

2008年度

1) 【研究成果の概要】

1. 状態図に関する研究

Ni-Co-Ga, Ni-Mn-Sn, Ni-Co-Sb の各3元系について実験を行い、等温状態図を決定した。また、Co-Ti-Mo系の熱力学解析を行った。拡散トリプル法によって決定したNi-Co-Ga系の1000°Cおよび700°Cにおける状態図を図1に示す。

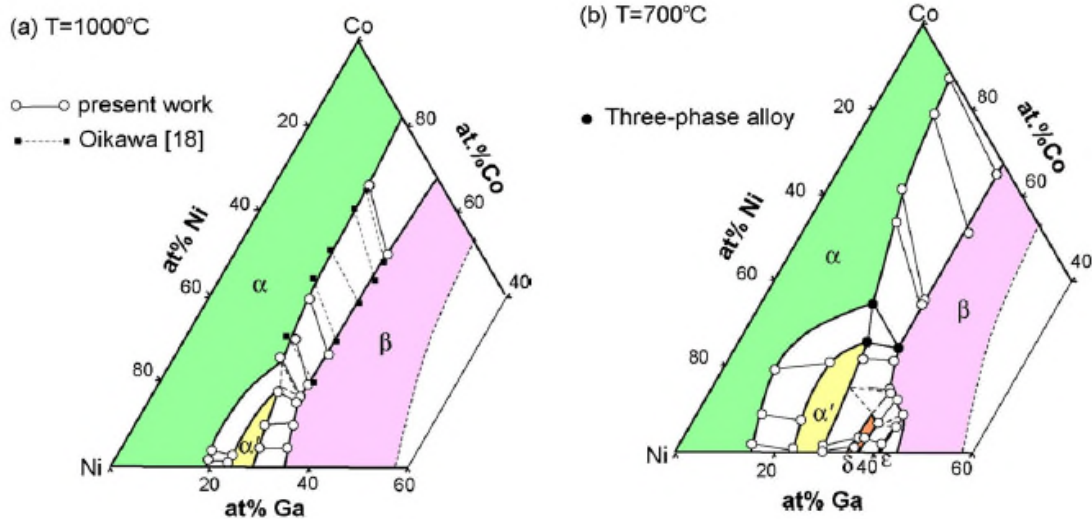


図1 拡散トリプル法により決定したCo-Ni-Ga系状態図[17]

2. メタ磁性形状記憶合金の研究

2008年はずでに我々が見出したNiMnInやNiMnSn系以外の合金系でメタ磁性形状記憶合金を探索した。その結果、図2(a)に示すようにNiCoMnAl系において初めて、強磁性母相から非磁性マルテンサイト相への変態が生じることを見出し、メタ磁性相転移を確認した。(図2(b)) NiCoMnAl系は、InやSn系と比して多結晶でもある程度の靱性を有することも判明したことから、実用的なメタ磁性形状記憶合金となる可能性がある。

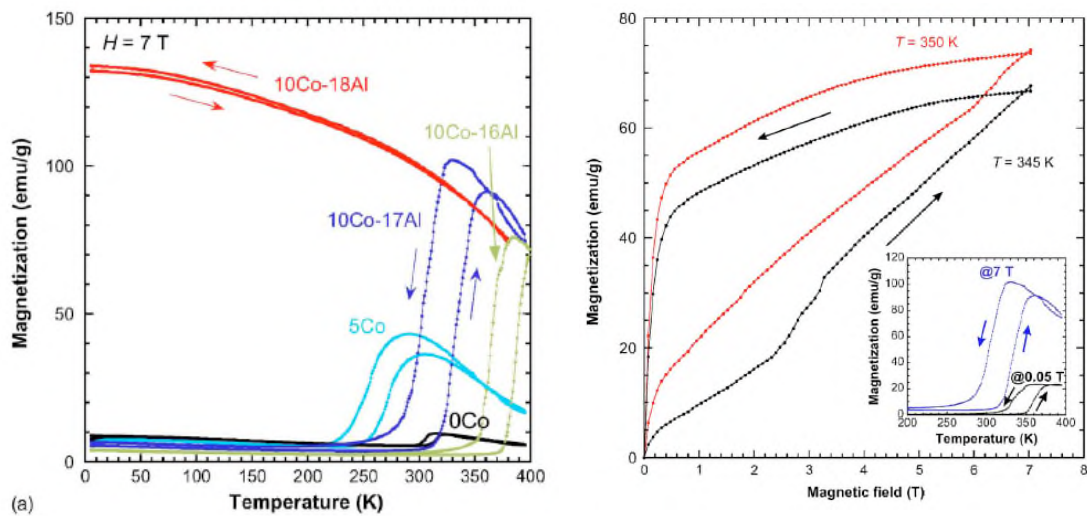


図2 Ni_{50-x}Co_xMn_{50-y}Al_y合金の(a)7 TにおけるM-T曲線と(b) Ni₄₀Co₁₀Mn₃₄Al₁₆合金において確認されたメタ磁性形状記憶効果[15]

また、NiMnSn の非磁性マルテンサイト相についてメスバウアー分光法により磁性状態を調査したところ、図3に示すように常磁性であることが判明した。構造相転移によるとは言え、冷却中に強磁性から常磁性に変態することは稀であり、興味深い。以上の成果は米国物理学会 Applied Physics Letters 誌に掲載された。

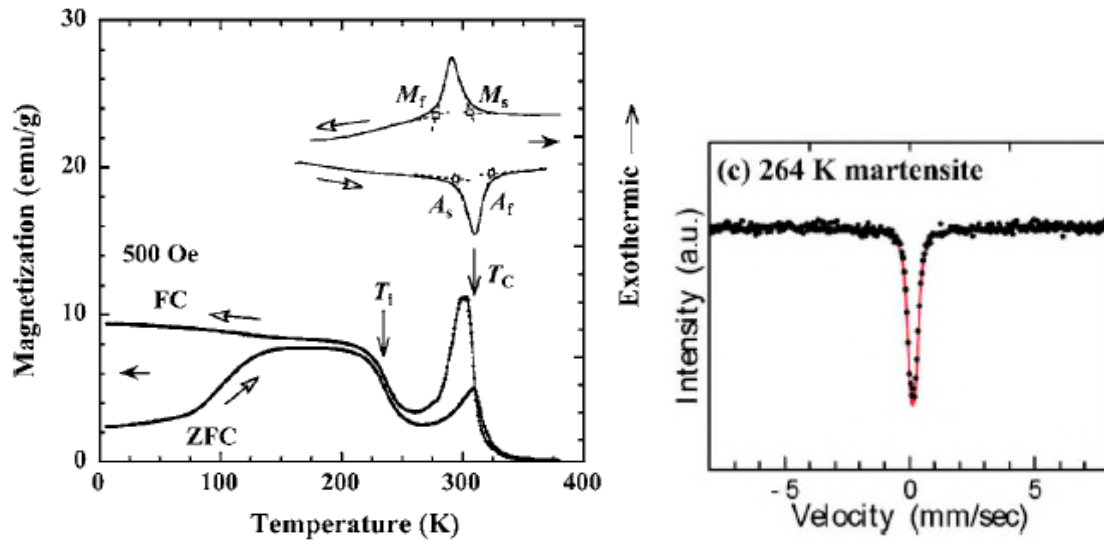


図3 Ni₅₀Mn_{36.5}⁵⁷Fe_{0.5}Sn₁₃ 合金の M-T 曲線と 264Kでのメスバウアー・スペクトル[14]

3. スピンエレクトロニクス材料に関する研究

次世代の不揮発性メモリとして注目されている MRAM において中心的な働きをするのがトンネル磁気抵抗 (TMR) 素子であり、そのネックとなる素材が、スピンの向きによってトンネル電流の抵抗を大きく変化させるハーフメタル (HM) 強磁性体である。我々は、Co 基ホイスラー系 HM 合金の相安定性、規則-不規則変態温度、キュリー温度、HM 性を総合的に評価し、実用的に有望な合金系を提案してきた。本年度は、図4に示すように Co₂(V,Mn)Ga や Co₂(Ti,Fe)Ga を中心に調査し、薄膜作製のための基礎となるバルク試料の物性を明らかにした。

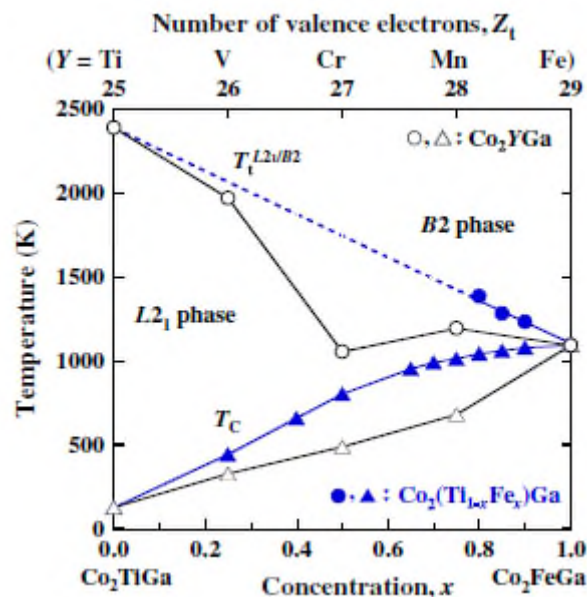


図4 Co₂(Ti,Fe)Ga ホイスラー合金の規則-不規則変態温度と磁気変態温度[6]

2) 【原著論文】

1. W. Ito, M. Nagasako, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata and K. Ishida, "Atomic ordering and magnetic properties in the $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.7}\text{In}_{13.3}$ metamagnetic shape memory alloy", *Appl. Phys. Lett.* 93, 232503 (2008).
2. R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, "Magnetic properties and stability of $L2_1$ and B2 phases in the Co_2MnAl Heusler alloy", *J. of Appl. Phys.* 103, 07D718-1-3 (2008).
3. H. Ishikawa, R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, "Atomic ordering and magnetic properties in $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})$ Heusler alloys", *Acta Materialia* Vol. 56 17, 4789-4797 (2008).
4. Y. W. Cui, M. Jiang, I. Ohnuma, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Computational Study of Atomic Mobility in Co-Fe-Ni Ternary Fcc Alloys", *J. of Phase Equilibria and Diffusion*, 29 No. 4, 312-321 (2008).
5. Kouhei Ito, Wataru Ito, Rie Y. Umetsu, Makoto Nagasako, Ryosuke Kainuma, Asaya Fujita, Katsunari Oikawa and Kiyohito Ishida, "Martensitic Transformation in NiCoMnSn Metamagnetic Shape Memory Alloy Powders", *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 8, 1915-1918(2008) .
6. Akinari Okubo, Rie Y. Umetsu, Makoto Nagasako, Asaya Fujita, Ryosuke Kainuma and Kiyohito Ishida, "Phase stability and magnetic properties of $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}$ Heusler alloys", *Scripta Materialia* 59, 830-833 (2008).
7. V. Khovaylo, R. Kainuma, K. Ishida, T. Omori, H. Miki, T. Takagi and A. Datesman, "New aspects of martensite stabilization in Ni-Mn-Ga high-temperature shape memory alloy", *Philosophical Magazine*, Vol. 88, 865-882 (2008).
8. T. Kanomata, K. Fukushima, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Itoh, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann and K.R.A. Ziebeck, "Magnetic and Crystallographic Properties of Shape Memory Alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{Sn}_{1-x}$ ", *Material Science Forum*, Vol. 583, 119-129(2008) .
9. R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase stability and magnetic properties of $L2_1$ phase in $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)$ Heusler alloys", *Scripta Materialia* 58, 723-726 (2008).
10. Y. Murakami, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa and K. Ishida, "Macroscopic pattern formation preceding martensitic transformation in a ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{51}\text{Fe}_{22}\text{Ga}_{27}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 102512 (2008).
11. R. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma and K. Ishida, "Magnetic properties, phase stability, electronic structure, and half-metallicity of $L2_1$ -type $\text{Co}_2(\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ga}$ Heusler alloys", *PHYSICAL REVIEW B* 77, 104422, (2008).
13. W. Ito, K. Ito; R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida and T. Kanomata, "Kinetic arrest of martensitic transformation in the NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy" , *Applied Physics Letters*, Vol. 92, No. 2, 021908 (2008).
14. R.Y. Umetsu, R. Kainuma, Y. Amako, Y. Taniguchi, T. Kanomata, K. Fukushima, A. Fujita, K. Oikawa and K. Ishida, "Mossbauer study on martensite phase in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36.5}^{57}\text{Fe}_{0.5}\text{Sn}_{13}$ metamagnetic shape memory alloy", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 4, 042509(2008).
15. R. Kainuma, W. Ito, R.Y. Umetsu, K. Oikawa and K. Ishida, "Title: Magnetic field-induced reverse transformation in B2-type NiCoMnAl shape memory alloys", *Applied Physics Letters*, Vol. 93, No. 9, 091906(2008).
16. Y. Yu, C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, "Experimental determination of phase equilibria in the Co-Ti-Mo ternary system", *Intermetallics*, Vol. 16, No. 10 ,1199-1205 (2008).
17. R. Ducher, R. Kainuma and K. shida, "Phase equilibria in the Ni-Co-Ga alloy system" *J. Alloys and Compounds*, Vol. 466, No. 2, 208-213(2008).

3) 【解説・総説】

1. 及川勝成、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、“合金状態図の研究と新材料開発”, 日本金属学会誌, 第 72 巻, 第 8 号, 545-556(2008) .
2. Ryosuke Kainuma, Katsunari Oikawa, Wataru Ito, Yuji Sutou, Takeshi Kanomatac and Kiyohito Ishida, “Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys”, J. Mater. Chem. , 18, 1837–1842 (2008) .
3. Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma and K. Ishida, “Ductile Cu–Al–Mn based shape memory alloys: general properties and applications”, Materials Science and Technology, VOL 24 NO 8 (2008)

4) 【特許申請】

申請件数 2 件 (うち国内 2 件、国外 0 件)

5) 【国内学会発表】

(一般講演)

1. 長迫実、伊東 航、貝沼亮介、石田清仁, “透過型電子顕微鏡法による Ni50Mn50-XSnX 合金における長周期マルテンサイト相の評価”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
2. 梅津理恵、伊東 航、伊藤恒平、小山佳一、藤田麻哉、及川勝成、鹿又 武、貝沼亮介、石田清仁, ” Ni50Mn34In16 合金の強磁場中磁化測定”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
3. 伊藤恒平、伊東 航、梅津理恵、田島 伸、川浦宏之、貝沼亮介、石田清仁”Ni-Co-Mn-Sn 放電プラズマ焼結材におけるメタ磁性形状記憶効果”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
4. 宮本隆史、伊東 航、長迫 実、貝沼亮介、石田清仁”コンビナトリアル法を用いた Ni-Mn-In 3 元系等温状態図の実験的決定”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
5. 大久保亮成、梅津理恵、小林恒誠、長迫 実、藤田麻哉、貝沼亮介、石田清仁”Co₂Mn(Ga_{1-x}Si_x) ホイスラー合金の相安定性と磁氣的性質”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
6. 石川博康、須藤祐司、大森俊洋、梅津理恵、貝沼亮介、石田清仁”Pd-In-Fe 合金のマルテンサイト変態と磁気特性”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
7. 安藤佳祐、大森俊洋、須藤祐司、及川勝成、貝沼亮介、石田清仁”Co-Al 合金の高温形状記憶特性に及ぼす Si 添加の影響”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
8. 大塚 誠、梅津理恵、貝沼亮介、石田清仁”Ni-Co-Mn-Sn メタ磁性形状記憶合金の薄膜化と磁気特性の評価”, 日本金属学会第 143 回秋期大会, 熊本, 9 月 (2008)
9. 伊東 航、長迫 実、梅津理恵、伊藤恒平、宮本隆史、藤田麻哉、貝沼亮介、鹿又 武、石田清仁”Ni50Mn(50-x)Snx 磁性形状記憶合金の結晶構造と相安定性”, 日本金属学会第 142 回春期大会, 東京, 3 月 (2008)
10. 大久保亮成、梅津理恵、長迫 実、小林恒誠、藤田麻哉、貝沼亮介、石田清仁”Co₂(Ti_{1-x}Fe_x)Z(Z=Al, Ga)ホイスラー合金の相安定性と磁氣的性質”, 日本金属学会第 142 回春期大会, 東京, 3 月 (2008)
11. 宮本隆史、伊東 航、長迫 実、貝沼亮介、石田清仁”Ni-Mn-In3 元系状態図の実験的決定”, 日本金属学会第 142 回春期大会, 東京, 3 月 (2008)
12. 村上恭和、進藤大輔、貝沼亮介、及川勝成、石田清仁”TEM による Ni₅₁Fe₂₂Ga₂₇ 合金の巨視的パターン形成の評価”, 日本金属学会第 142 回春期大会, 東京, 3 月 (2008)
13. 石川博康、須藤祐司、大森俊洋、貝沼亮介、山内 清、石田清仁”Pd-In 系形状記憶合金の開発”, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 横浜, 8 月 (2008)
14. 伊東 航、梅津理恵、伊藤恒平、小山佳一、藤田麻哉、及川勝成、渡辺和雄、貝沼亮介、鹿又 武、石田清仁”強磁場下における NiCoMnIn メタ磁性形状記憶合金のマルテンサイト変態挙動”, 日本物理学会 2008 年春季大会, 東大阪, 3 月 (2008)

6) 【国際学会発表】

(招待講演)

1. R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida, " Metamagnetic shape memory in the NiMnIn and NiMnSn based Heusler-type alloys", CIMITEC 2008 (The 3rd International Conference "Smart Materials, Structures and Systems"),Acireale, Sicily, 6 月, (2008)
2. R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa and K. Ishida, " The Ni-Mn-based metamagnetic shape memory alloys", ICOMAT 2008,Santa Fe, 6 月, (2008)
3. Ryosuke Kainuma, Wataru Ito, Rie Umetsu, Minoru Nagasako, Tekeshi Kanomata, Katunari Oikawa and Kiyohito Ishida, " Metamagnetic Phase Transition in the NiMn Based Heusler Alloys", Jim Krumhansl Symposium 2008,Osaka, 10 月, (2008)

(一般講演)

1. Y. Murakami, D. Shindo, R. Kainuma, K. Oikawa and K. Ishida, " CHANGE IN MAGNETIC MICROSTRUCTURE NEAR THE MARTENSITIC TRANSFORMATION IN A Ni-Fe-Ga ALLOY", ICOMAT 2008,Santa Fe, 6 月, (2008)
2. M. Nagasako, W. Ito, R. Umetsu, K. Ito, R. Kainuma, K. Ishida " The Ni-Mn-based metamagnetic shape memory alloys", ICOMAT 2008,Santa Fe, 6 月, (2008)
3. H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, and K. Ishida, " Stress-assisted magnetic-field-induced strain in the Co-Ni-Ga ferromagnetic shape memory alloy", ICOMAT 2008,Santa Fe, 6 月, (2008)
4. K. Ando, T. Omori, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, " High Temperature Shape Memory Effect in Co-Al Based Ternary Alloys with HCP Stabilizing Elements", ICOMAT 2008,Santa Fe, 6 月, (2008)