

2009年度

1) 【研究成果の概要】

1. 状態図に関する研究

平成20年度に引き続き、Co-Mn-Ga, Ni-Mn-Ga, Fe-Mn-Ga, Ni-Mn-Sb 等いまままでに報告の無い3元系状態図をコンビナトリアル法を用いて実験的に決定した。また、昨年度に引き続き本研究で実験的に決定された状態図に基づいて Co-W-Mo など3元系状態図の熱力学解析を行った。

2. 磁性形状記憶合金に関する研究

(1) 新規磁性形状記憶合金の探索

2009年はFeMn系に注目して新合金の探索を行ったところ、FeMnGa合金において常磁性母相から強磁性相へのマルテンサイト変態が存在することを見出した。この合金では、磁場の印加によりマルテンサイト変態温度を上昇させ、磁場誘起マルテンサイト変態を生じさせることが出来ることを見出し、さらに図2に示すように8Tにより約-0.6%の自発歪を生じさせることに成功した。これは、今までのNiMnGa系における双晶磁歪やNiMnIn系における磁場誘起逆変態とは異なる第3の磁気誘起歪である。以上の成果は米国物理学会 *Appl. Phys. Lett.* 誌に掲載された。

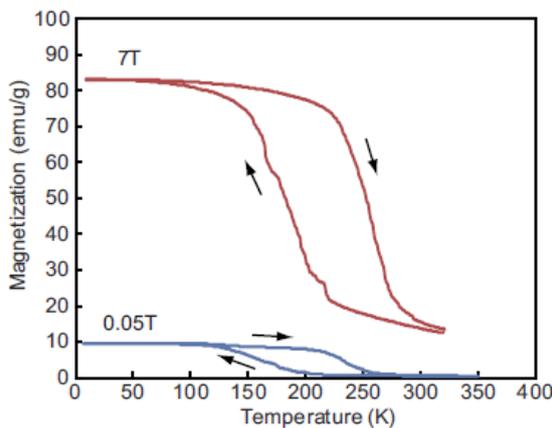


図1 FeMnGa系形状記憶合金の熱磁化曲線

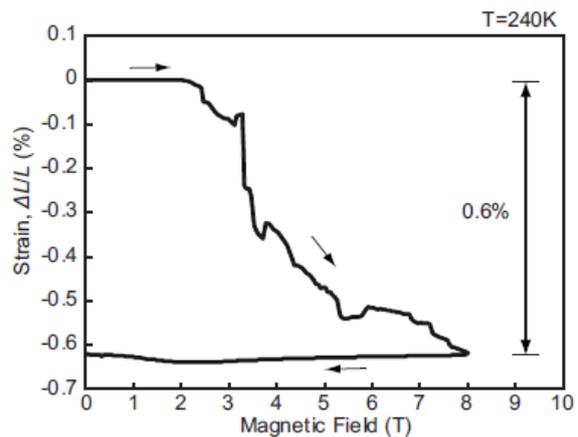


図2 FeMnGa系合金の磁気歪

FeMn系と同時にFeNiAl系の合金探索もおこなったところ、図3に示すようにFeNiCoAl系において弱磁性から強磁性へのマルテンサイト変態に伴い超弾性歪が13%以上にも及ぶ新形状記憶合金を見出した。この合金は低廉なFeを基本にし、加工性も高い多結晶合金なので医療用や建築用部材として大いに期待できる。本研究成果は、米国 *Science* 誌に掲載された。

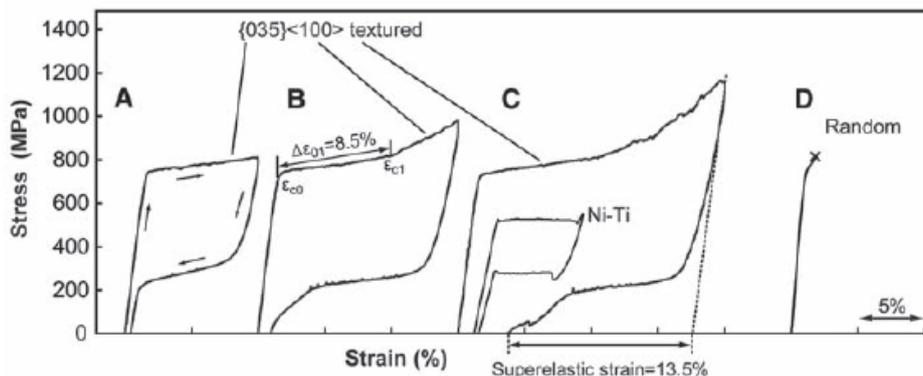


図3 FeNiCoAl多結晶合金の応力-歪線図。Ni-Tiに比して高い降伏応力と回復歪を示す

(2) メタ磁性形状記憶合金の研究

NiMnIn を始めとしたメタ磁性形状記憶合金は、磁場誘起逆マルテンサイト変態により記憶形状を回復させることが出来るため出力としての大きな力を得ることが出来るため広く研究がなされている。しかし、結晶粒界が非常に脆弱なため事実上単結晶での利用に制約され、実用を阻んでいる。そこで、放電プラズマ焼結を利用した粉末冶金を利用して多結晶材を作製し、その形状記憶および磁気特性を調査した。図4は、ガスアトマイズ法により作製したNiCoMnSn粉末を原料に、SPSを利用して得た焼結体の圧縮応力-歪線図である。形状記憶合金特有のS-S曲線におけるプラトーは示さないものの約7%の破断歪を示し、加熱による明確な形状記憶効果も確認された。また、室温で予め3.1%の圧縮歪を与えた試料に磁場を印加したところ、図5に示すように約0.6%の磁場誘起形状回復が確認された。この結果は、焼結法が本合金の実用におけるカギとなり得ることを示している。

以上の成果は *Scripta Mater.* 誌に掲載された。

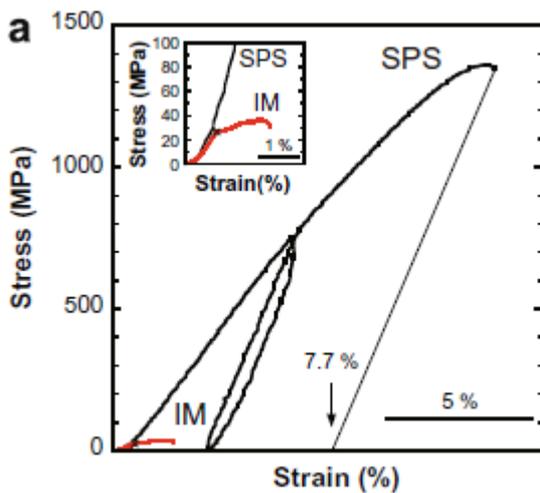


図4 NiCoMnSn 焼結材の圧縮応力-歪曲線

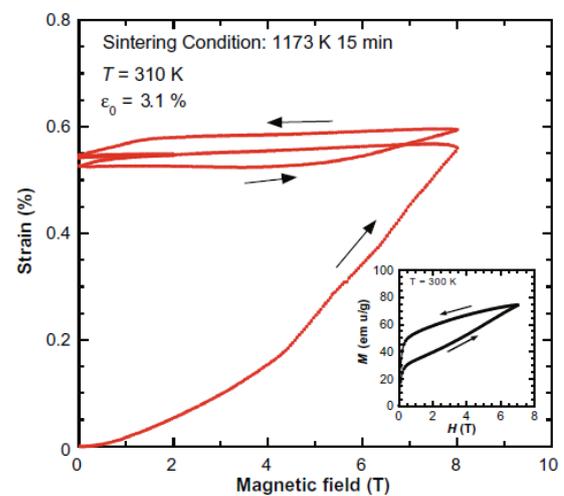


図5 NiCoMnSn 焼結材の磁気歪

3. 磁気冷凍材料に関する研究

メタ磁性相転移を生じるメタ磁性形状記憶合金は、磁場誘起変態に起因する変態潜熱を利用した磁気冷凍材料として有望である。特にメタ磁性形状記憶合金は磁場印加による逆変態（吸熱反応）が生じるので通常とは逆の逆磁気冷凍効果が生じる。本研究ではその基礎となる変態エントロピー変化を評価してきた。本年度は、NiCoMnSn系に対し従来同様磁場誘起変

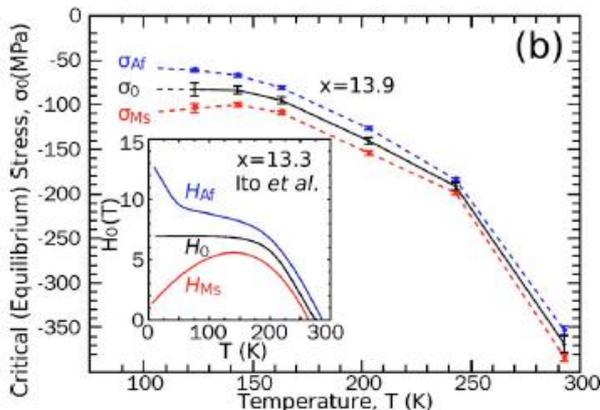


図6 NiCoMnIn 合金単結晶の応力誘起変態臨界応力の温度依存性変化

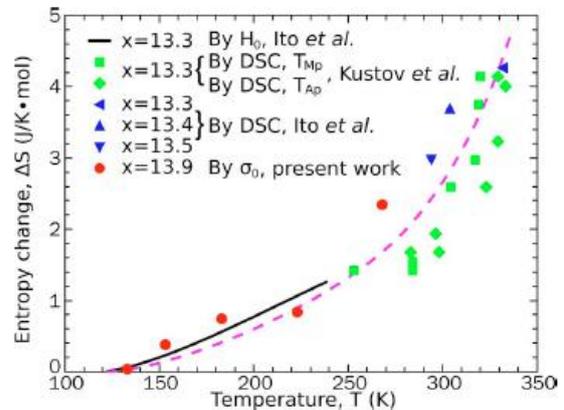


図7 図6の臨界応力の温度依存性から評価された変態エントロピー変化

態を利用した変態エントロピー変化評価と共に、NiCoMnIn 単結晶に対し一軸圧縮応力で応力誘起変態させ、磁場とは異なる外場を用いた変態エントロピー変化の調査も行った。図6は、核測定温度において決定した応力誘起変態の臨界応力を示している。通常は温度に対してほぼ直線関係になるプロットが、約 150K 以下ではほぼ平らになる。これは、内挿図に示す磁場誘起変態の臨界磁場と全く同様な挙動で有り、この関係から見積もった変態エントロピー変化は、130K 以下でおよそ零になることが判明した。以上の成果は米国物理学会 *Appl. Phys. Lett.* 誌に掲載された。

以上の結果から、変態エントロピー変化の温度依存性が大きいために、磁気冷凍材料としては制御が難しく、特に 130K 以下では熱的に変態が生じず使用に限界があることを確認した。ただし、外場として磁場以外に応力を利用する事が出来るので、磁場と応力を交互に印加する冷凍システムへの応用が考えられる。

4. 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8、9に示すようにホイスラー合金のホストサイトを置換した場合の影響を調べるために (Ni,Co)₂MnGa 合金や (Ni,Co)₂MnAl 合金を中心に調査した。その結果、Co₂MnGa の Co を Ni で置換し電子濃度を上げた場合、Ni がおよそ 1/3 ほど置換するまでは一般化されたスレーターポーリング曲線に乗り、これは第一原理計算による結果と一致することが分かった。

以上の成果は米国物理学会 *Phys. Rev. B* 誌に掲載された。

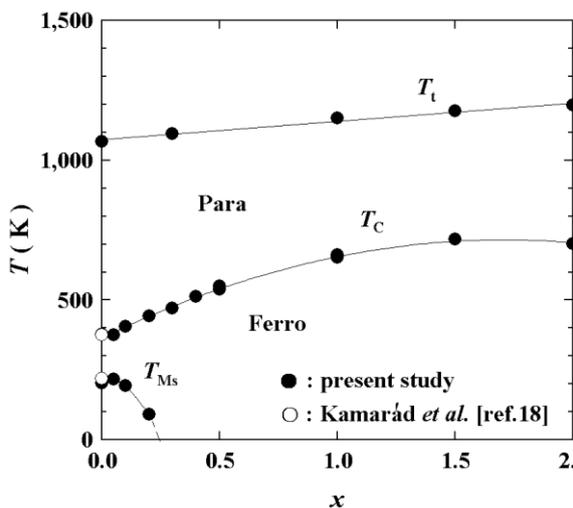


図8 (Ni,Co)₂MnGa 合金の規則変態点とキュリー点

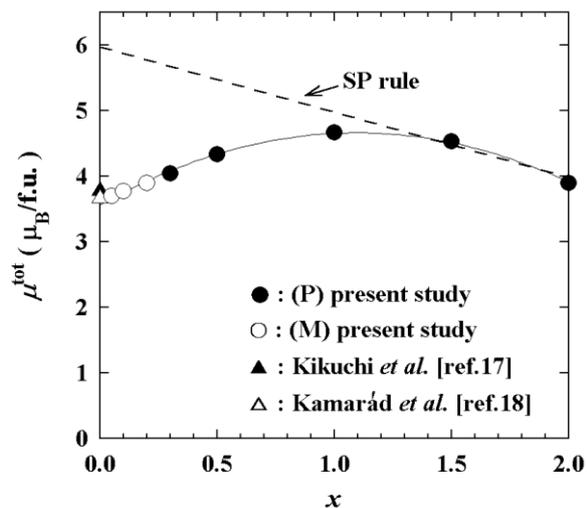


図9 (Ni,Co)₂MnGa 合金の自発磁化

2) 【原著論文】

1. K. Fukushima, K. Sano, T. Kanomata, H. Nishihara, Y. Furutani, T. Shishido, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, “Phase diagram of Fe-substituted Ni-Mn-Sn shape memory alloys”, *Scripta Mater.* 61, 813-816 (2009).
2. V. V.Khovaylo, T. Kanomata, T. Tanaka, M. Nakashima, Y. Amako, R. Kainuma, R.Y. Umetsu, H. Morito, H. Miki, “Magnetic properties of Ni₅₀Mn_{34.8}In_{15.2} probed by Mossbauer spectroscopy”, *Phys. Rev. B*, 80, 144409 (2009).

3. A. Sasaki, T. Tezuka, S. Sugimoto, A. Okubo, R.Y.T. Umetsu, R. Kainuma, “Magnetoresistance Effect of Magnetic Tunnel Junction with $\text{Co}_2\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Al}$ Full-Heusler Alloy Thin Film”, *J. Jpn. Inst. Metals*, 73, 670-673 (2009).
4. Xiao Xu, Wataru Ito, Rie Y. Umetsu, Ryosuke Kainuma, and Kiyohito Ishida, “Anomaly of critical stress in stress-induced transformation of NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy”, *Appl. Phys. Lett.* 95, 181905 (2009).
5. Chieda, T. Kanomata, K. Fukushima, K. Matsubayashi, Y. Uwatoko, R. Kainuma, K. Oikawa, K. Ishida, K. Obara, T. Shishido, “Magnetic properties of Mn-rich Ni_2MnSn Heusler alloys under pressure”, *J. Alloys Comp.* 486, 51–54 (2009).
6. T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida, “Martensitic transformation and magnetic field-induced strain in Fe–Mn–Ga shape memory alloy”, *Appl. Phys. Lett.* 95, 082508. (2009)
7. C.P. Wang, J. Wang, S.H. Guo, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, “Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Co–Mo–W system”, *Intermetallics*, 17, 642-650 (2009).
8. R.Y. Umetsu, W. Ito, K. Ito, K. Koyama, A. Fujita, K. Oikawa, T. Kanomata, R. Kainuma and K. Ishida, “Anomaly in entropy change between parent and martensite phases in the $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16}$ Heusler alloy”, *Scripta Mater.*, 60, 25-28 (2009),.
9. K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, "Ductility enhancement by boron addition in Co-Al-W high-temperature alloys", *Scripta Mater.* 61, 612-615 (2009).
10. V. A. Chernenko, K. Oikawa, M. Chmielus, S. Besseghini, E. Villa, F. Albertini, L. Righi, A. Paoluzi, P. Mullner, R. Kainuma and K. Ishida, “Properties of Co-alloyed Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape Memory Alloys”, *J. Mater. Eng. Perf.* 18 (5-6), 548-553 (2009).
11. K. Fukushima, K. Sano, T. Kanomata, H. Nishihara, Y. Furutani, T. Shishido, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Oikawa, and K. Ishida, “Phase diagram of Fe-substituted Ni-Mn-Sn shape memory alloys”, *Scripta Mater.*, 61, 813-816 (2009).
12. K. Ito, W. Ito, R.Y. Umetsu, S. Tajima, H. Kawaura, R. Kainuma, and K. Ishida, “Metamagnetic shape memory effect in polycrystalline NiCoMnSn alloy fabricated by spark plasma sintering”, *Scripta Mater.* 61, 504–507 (2009).
13. K. Oikawa, R. Saito, K. Anzai, H. Ishikawa, Y. Sutou, T. Omori, A. Yoshikawa, V. A. Chernenko, S. Besseghini, A. Gambardella, R. Kainuma and K. Ishida, “Elastic and Superelastic Properties of NiFeCoGa Fibers Grown by Micro-Pulling-Down Method”, *Mater. Tran.*, 50, No. 4 934-937 (2009).
14. H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma and K. Ishida, “Stress-assisted large magnetic-field- induced strain in single-variant Co–Ni–Ga ferromagnetic shape memory alloy”, *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 256002-256007 (2009).
15. H. Morito, a. Fujita, K. Oikawa, K. Fukamichi, R. Kainuma, T. Kanomata and K. Ishida, “Magnetic anisotropy in Ni-Fe-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloys in the single-variant state”, *J. Phys: Condens. Matter* 21, 076001 (2009)
16. R. Y. Umetsu, Y. Kusakari, T. Kanomata, K. Suga, Y. Sawai, K. Kindo, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida, “Metamagnetic behaviour under high magnetic fields in $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{In}_x$ ($x=14.0$ and 15.6) shape memory alloys”, *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 42, 075003 (2009)
17. T. Kanomata, T. Yasuda, S. Sasaki, H. Nishihara, R. Kainuma, W. Ito, K. Oikawa, K. Ishida, K.-U. Neumann and K.R.A. Ziebeck, “Magnetic properties on shape memory alloys $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ ”, *J. Mag. Mag. Mater.*, 321, 773–776 (2009).

3) 【特許申請】

申請件数 2 件（うち国内 2 件、国外 0 件）

4) 【国内学会発表】

(増分量賞受賞招待講演)

1. 貝沼亮介, "優れた特徴を有する新規形状記憶合金の開発", 日本金属学会第144回春期大会, 東京, 3月(2009)

(一般講演)

1. 田中優樹, 須藤祐司, 大森俊洋, 石田清仁, 貝沼亮介, "Fe-Ni-Co-Al-Ta 形状記憶合金の超弾性に及ぼす添加元素と集合組織の影響", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
2. 梅津理恵, 貝沼亮介, 石田清仁, "Co₂Fe(Z_{1-x}Si_x) (Z = Al, Ga) ホイスラー合金の規則-不規則変態温度とキュリー温度", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
3. 長迫 実, 伊東航, 貝沼亮介, 石田清仁, 山根久典, "Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x 合金における長周期マルテンサイト相の構造解析に及ぼす実験方法の影響", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
4. 伊東 航, Burak Basaran, 梅津理恵, Ibrahim Karaman, 貝沼亮介, 石田清仁, "多結晶 NiCoMnAl メタ磁性形状記憶合金の形状記憶特性", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
5. 水口知大, 伊藤恒平, 長迫 実, 梅津理恵, 貝沼亮介, 石田清仁, "Mn 過剰側における Mn-Ga 2 元系平衡状態図の実験的決定", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
6. 大塚 誠, 梅津理恵, 貝沼亮介, 三井好古, 小山佳一, 渡辺和雄, 石田清仁, "Ni-Mn-In 合金スパッタ膜の構造と磁気特性に及ぼす Co 添加の影響", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
7. 宮本隆史, 田村浩一, 伊東 航, 石田清仁, 貝沼亮介, "コンビナトリアル法を用いた Ni-Mn-Sn 3 元系 等温状態図の実験的決定", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
8. 許 晶, 伊東航, 梅津理恵, 小山佳一, 貝沼亮介, 石田清仁, "NiCoMnGa メタ磁性形状記憶合金におけるカイネティックアレスト現象", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
9. 大久保亮成, 許 晶, 伊東 航, 梅津理恵, 貝沼亮介, 石田清仁, "Co_{50-x}Ni_xMn₂₅Al₂₅ ホイスラー合金の磁氣的性質", 日本金属学会第145回秋期大会, 京都, 9月(2009)
10. 大森俊洋, 佐藤順, 及川勝成, 大沼郁雄, 貝沼亮介, 石田清仁, "Co-Al-W 基合金における添加元素の分配挙動と相変態温度に及ぼす影響", 日本金属学会第144回春期大会, 東京, 3月(2009)
11. 大塚誠, 梅津理恵, 貝沼亮介, 石田清仁, "Ni-Mn-In メタ磁性形状記憶合金スパッタ膜の磁気特性", 日本金属学会第144回春期大会, 東京, 3月(2009)
12. 梅津理恵, 小林恒誠, 貝沼亮介, 山口泰男, 大山研, 石田清仁, "Co₂YGa (Y = Ti, V, Cr, Mn, Fe) ホイスラー合金の中性子粉末回折測定による規則度の決定", 日本金属学会第144回春期大会, 東京, 3月(2009)
13. 長迫実, 伊東航, 貝沼亮介, 石田清仁, "Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x 合金におけるマルテンサイト相のマイクロツイン組織と長周期構造", 日本金属学会第144回春期大会, 東京, 3月(2009)
14. 伊東航, 長迫実, 梅津理恵, 貝沼亮介, 鹿又武, 石田清仁, "NiCoMnIn 合金のマルテンサイト変態挙動と磁気特性に及ぼす母相規則度の影響", 日本金属学会第144回春期大会, 東京, 3月(2009)

15. 大久保亮成, 梅津理恵, 小林恒誠, 貝沼亮介, 石田清仁, " $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Ga}_{1-x}\text{Z}_x)$ ($\text{Z}=\text{Ge}, \text{Sn}$) 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 144 回秋期大会, 東京, 3 月 (2009)
16. 宮本隆史, 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-Sb 3 元系等温状態図の実験的決定", 日本金属学会第 144 回春期大会, 東京, 3 月 (2009)

5) 【国際学会発表】

(招待講演)

1. R. Kainuma, " NiMn-Based Metamagnetic Shape Memory Alloys ", ICFSMA 2009 (The 2nd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys), Bilbao, Spain, 7 月, (2009)
2. R. Kainuma, W. Ito, R. Y. Umetsu, T. Kanomata and K. Ishida, " Phase Transformations in the Ni-Mn-based Metamagnetic Shape Memory Alloys", MRS 2009, Boston, 11 月, (2009)
(一般講演)
1. Yuuki Tanaka, Yoshiyuki Himuro, Yuji Sutou, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida " Enhancement of Superelasticity in Fe-Ni-Co-Al based Alloys by Texture Control ", ESOMAT2009 The 8th European Symposium on Martensitic Transformation, Prague, Czech Republic, 9 月, (2009)
2. Rie Y Umetsu, Naruki Endo, Asaya Fujita, Ryosuke Kainuma, Akimasa Sakuma, Kazuaki Fukamichi, Kiyohito Ishida " Electronic Specific Heat Coefficient and Magnetic Properties of $\text{Co}_2\text{Y Ga}$ ($\text{Y} = \text{Cr}, \text{Mn}$ and Fe) Heusler alloys ", The International Conference on Magnetism - ICM 2009, Karlsruhe, Germany, 7 月, (2009)
3. Akinari Okubo, Rie Umetsu, Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida " Magnetic properties and phase stability of $\text{Co}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{Ga}$ Heusler alloys ", The International Conference on Magnetism - ICM 2009, Karlsruhe, Germany, 7 月, (2009)
4. M. Nagasako, W. Ito, R. Kainuma and K. Ishida, " Microtwin and Long Period Stacking Structures of Martensite Phase in Ni-Mn-Sn Alloys", ICFSMA 2009 (The 2nd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys), **Bilbao**, Spain, 7 月, (2009)
5. T. Miyamoto, W. Ito, M. Nagasako, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Ishida " Determination of Ni-Mn-In Ternary Phase Diagrams by Diffusion Triple ", CALPHAD XXXVIII, Prague, Czech Republic, 5 月, (2009)