

## 第24回青葉工学研究奨励賞



## Co基ハーフメタル磁性合金における 異常マルテンサイト変態の発見とその解明

東北大学大学院工学研究科  
金属フロンティア工学専攻  
助教 許 晶

形状記憶合金は、形状記憶効果および超弾性効果の特性を有し、機能性材料として幅広く応用されている。これらの現象は、マルテンサイト変態と呼ばれる無拡散変態によって生じる。この時、一般に母相を冷却することでマルテンサイト相が得られるため、従って、通常形状記憶効果は、逆変態の生じる加熱過程で得られる。その一方、標題にあるCo基ハーフメタル磁性合金は、片側のスピンバンドが金属的でありながら、もう片側のスピンバンドが絶縁体的である、独特な電子構造を示す強磁性体であり、スピントロニクス分野では盛んに研究が行われている [1] が、安定な電子構造である故に、マルテンサイト変態を示す合金系は無かった。筆者らは $\text{Co}_2\text{Cr}$  (GaSi) 合金の研究中に、マルテンサイト組織を示す合金を偶然見出した。さらに詳細に調査を行ったところ、従来報告されてきたマルテンサイト変態や形状記憶効果と異なる挙動を示すことが浮かび上がってきた。

図1は $\text{Co}_{51.7}\text{Cr}_{26.3}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$  合金において、磁化の温度依存性を測定してマルテンサイト変態挙動を間接的に調査した結果である [2]。600 K以上の高温では通常マルテンサイト変態が生じているが、室温のマルテンサイト相をさらに低温まで冷却すると、200 K以下において大きなヒステリシスを伴う強磁性相への一次相転移が現れた。透過電子顕微鏡 [2] およびX線回折 [3] によるその場観察の結果、低温の強磁性相は高温母相と同じ結晶構造を示していることが判明し、すなわち、降温過程において母相→マルテンサイト相→母相のようなユニークな変態挙動を示していることが明らかとなった。そこで、図1 (b) のように、室温でマルテンサイト試料に対して変形を加えて温度変化したところ、図1 (c) の通常加熱誘起形状記憶効果に加え、図1 (a) の冷却誘起形状記憶効果を初めて実現した。

母相→マルテンサイト相→母相のように、一旦消えた相が再び現れる相変態現象のことをリエントラント変態と呼ぶ。リエントラント変態は純Feにおいて初めて発見され [4]、その後2000年前後で酸化物・化合物において数例の報告があるが、加工性を有するメタル系においては本研究が実に純Feに次ぐ約100年ぶりの報告例となった。

詳細は本稿において割愛するが、筆者らの研究により、Co-Cr-Ga-Si合金におけるリエントラント変態の出現はマルテンサイト変態と強磁性母相の絶妙なエネルギーバラン

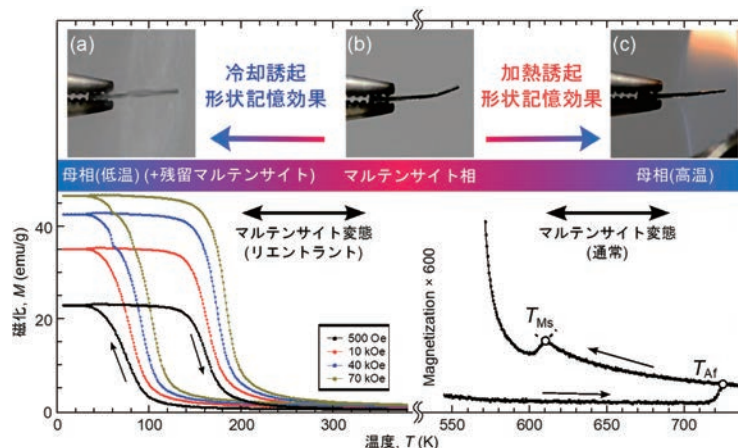


図1  $\text{Co}_{51.7}\text{Cr}_{26.3}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$  合金における熱磁化測定の結果 [2]。(b) 室温で変形した試料が (a) 冷却及び (c) 加熱でそれぞれの形状記憶効果を示している。

スによって現れる珍しい現象であることが分かった [5]。また、本現象の出現に伴い、極低温でも作動する高出力アクチュエータおよび広い温度範囲に安定した超弾性特性が得られる実用材料の可能性が見えてきた。しかし、現状のCo-Cr-Ga-Si合金においては、加工性が10%程度で低く、Gaを含有することでコストも高い。筆者らは現在Gaフリー合金系の開発に取り組んでおり [6, 7]、新しい機能性材料としての実用化を目指して研究していきたいと考える。

- [1] I. Galanakis, P.H. Dederichs and N. Papanikolaou: Phys. Rev. B, 66(2002), 174429.
- [2] X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, A. Okubo, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., 103 (2013), 164104.
- [3] X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, T. Kanomata and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., 107 (2015), 181904.
- [4] H.C.H.C., Nature, 109(1922) 817-818.
- [5] X. Xu, M. Nagasako, M. Kataoka, R.Y. Umetsu, T. Omori, T. Kanomata and R. Kainuma: Phys. Rev. B, 91 (2015), 104434.
- [6] K. Hirata, X. Xu, T. Omori, M. Nagasako and R. Kainuma: J. Alloys Compd., 642 (2015), 200-203.
- [7] T. Odaira, X. Xu, A. Miyake, T. Omori, M. Tokunaga and R. Kainuma: Scripta Mater., 153 (2018), 35-39.