

図 1: パルス磁場下における磁化曲線と組織観察結果[4]。マルテンサイト変態温度(127.4 K)より低い温度で測定した磁化曲線にヒステリシスが見られ、相変態の存在が示唆された。10 K におけるパルス磁場下での組織観察結果を図中に示す。磁場の印加に伴いマルテンサイト相を示す表面起伏が消失し、母相への逆変態が観察された。磁場が低下すると再び表面起伏が現れており、可逆的な磁場誘起マルテンサイト変態が生じていることが明らかとなった。 H_{Ms} および H_{Mf} はマルテンサイト変態開始・終了磁場を、 H_{As} および H_{Af} は逆マルテンサイト変態開始・終了磁場をそれぞれ示している。

今回測定した磁化測定の結果を、既存の Ni-Co-Mn-In[8] および Ni-Co-Mn-Ga[9] メタ磁性形状記憶合金と比較した結果を図 2(a)[4] に示す。いずれの結果も物性研のパルスマグネットを利用して測定されたものである。磁化曲線のヒステリシスの面積は相変態によるエネルギーロスに相当するが、Pd₂MnGa 合金の面積は他の Ni-Mn 基合金と比較して極めて小さいことが分かる。各温度のエネルギーロスの大きさを算出し、温度に対してプロットした結果を図 2(b) に示す[4]。本研究で発見された Pd₂MnGa 合金のエネルギーロスは 120 K において 0.3 J/mol 程度であり、既存のメタ磁性形状記憶合金と比較して極めて小さい。

Pd₂MnGa 合金のマルテンサイト変態のエネルギーロスが小さい要因の一つとして、母相/マルテンサイト相間の格子整合性の良さが挙げられる。マルテンサイト変態の格子整合性を表すパラメータとして、変形テンソルの中間固有値である λ_2 の値がしばしば用いられる[10]。この値が 1 に近いほどヒステリシスが小さくなると考えられている。得られた格子定数より λ_2 の値を計算したところ 1.0015 であり、既存の Ni-Mn 系合金と比較しても極めて 1 に近い値であることが分かった。従って、母相とマルテンサイト相の優れた格子整合性が小さなエネルギーロスに繋がったと考えられる。

最後に、磁気アクチュエーターとしての応用可能性を探るべく、PPMS の Dilatometer オプションを使用して磁場

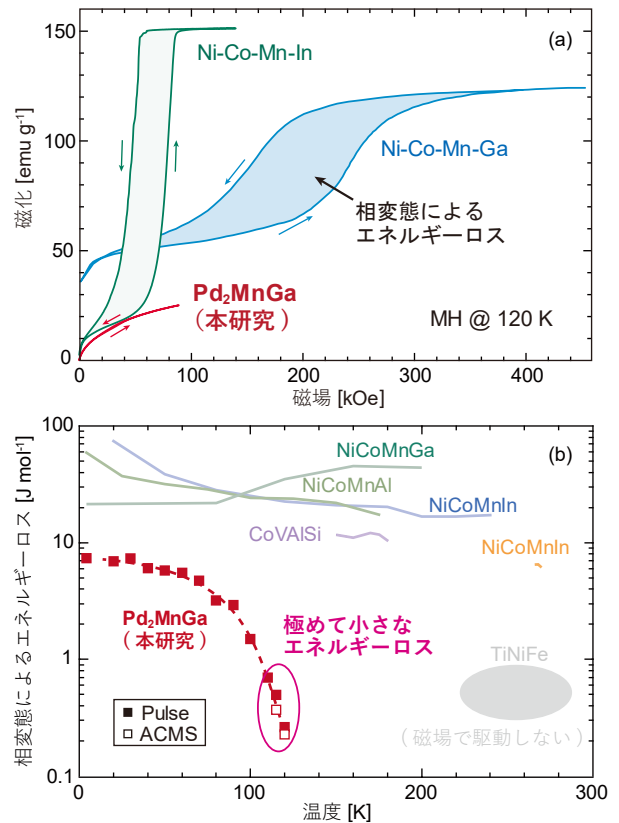


図 2: (a) 磁化曲線を代表的な Ni-Mn 基メタ磁性形状記憶合金と比較した結果[4]。ヒステリシスループの面積がエネルギーロスに相当するが、Pd₂MnGa 合金の面積は極めて小さい。(b) エネルギーロスを他のメタ磁性形状記憶合金と比較した結果[4]。磁場では駆動しないが、エネルギーロスの小さな形状記憶合金として知られる Ti-Ni-Fe の結果も合わせて示している。Pd₂MnGa 合金の相変態によるエネルギーロスは既存のメタ磁性形状記憶合金と比較して極めて小さい。

誘起ひずみの測定を行った。その結果を図 3 に示す[4]。印加磁場と平行方向の長さを測定した。その結果、磁場誘起マルテンサイト変態を利用することで 0.26% もの巨大な磁場誘起ひずみが得られた。この値は、巨大磁歪材料として知られる Terfenol-D に匹敵する大きさ[11]であり、アクチュエーターとしての応用が期待できる。温度によって得られる磁場誘起ひずみの大きさが変化したのは、マルテンサイト相の格子定数の温度依存性が大きいためであると考えられる。今回の測定は無応力下での測定だったため、図 1 の組織写真でも見られるように、マルテンサイト相がマルチバリエーションの状態であったと推察される。変態温度前後の格子定数を用いた計算より、変態ひずみは最大 0.76% と算出された。従って、応力下のシングルバリエーション状態では更に大きな磁場誘起ひずみを得ることが期待できる。

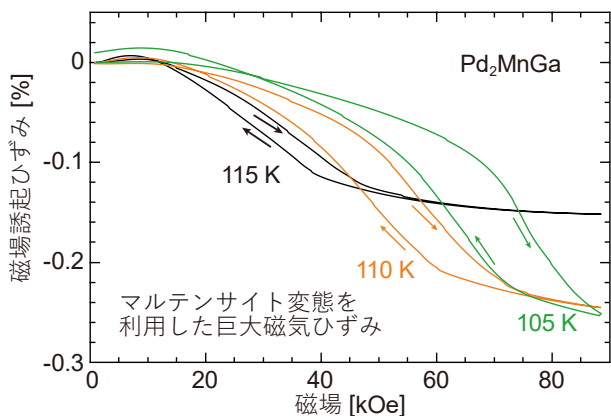


図 3: Pd₂MnGa 合金における磁場誘起ひずみ[4]。磁場誘起マルテンサイト変態に由来する最大 0.26%もの巨大なひずみが得られた。

まとめと展望

本研究では Pd₂MnGa 合金において、L₂₁構造から 10M 構造のマルテンサイト変態が初めて発見された。本合金は外部磁場により駆動できるメタ磁性形状記憶合金の一種であり、相変態によるエネルギーロスが既存材料と比較して極めて小さいことが明らかとなった。これは母相とマルテンサイト相の優れた格子整合性に由来すると考えられる。磁場誘起マルテンサイト変態を利用した 0.26%もの巨大磁場誘起ひずみが得られ、省エネルギーな機能性材料としての応用が期待できる。物性研の共同利用によるパルス磁場下での磁化測定および組織観察は、これらの現象を理解する大きな助けとなった。

しかし、なぜ Ni を Pd で置換することで格子整合性に優れたマルテンサイト変態が得られ、エネルギーロスが小さな合金が得られるのか、その詳細なメカニズムは明らかとなっていない。今後本合金に関する理解が更に進展し、新たな省エネルギー機能性材料の開発の足掛かりとなることを期待したい。

謝辞

本研究成果は、東京大学物性研究所 徳永将史 准教授、三宅厚志 助教(研究当時、現所属：東北大学金属材料研究所 准教授)、木下雄斗 特任助教、東北大学金属材料研究所 長迫実 助手、高橋弘紀 助教との共同研究によるものである。本研究は、JST 創発的研究支援事業(課題番号：JPMJFR203B)の一環として行われた。パルス磁場下での磁化測定および組織観察は東京大学物性研究所の共同利用課題として実施された。高磁場中その場 X線回折実験は東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センター

の共同利用課題(プロポーザル番号：20H0201)として実施された。SQUID による磁化測定は東北大学金属材料研究所極低温科学センターにて行われた。

参考文献

- [1] R. Kainuma *et al.*, *Nature*, **439** (2006) 957–960
- [2] X. M. Sun *et al.*, *Phys. Rev. Mater.*, **3** (2019) 034404
- [3] I. Aaltio *et al.*, *J. Alloy. Compd.*, **780** (2019) 930–936
- [4] T. Ito *et al.*, *Adv. Sci.*, **10** (2023) 2207779
- [5] <https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/06/press20230613-03-pd.html>
- [6] <https://www.issp.u-tokyo.ac.jp/maincontents/news2.html?pid=19179>
- [7] T. Ito *et al.*, *J. Alloys Compd.*, **805** (2019) 379–387
- [8] W. Ito *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 021908
- [9] T. Kihara *et al.*, *Scr. Mater.*, **181** (2020) 25–29
- [10] J. Cui *et al.*, *Nat. Mater.*, **5** (2006) 286–290
- [11] A. E. Clark, in *AIP Conf. Proc.*, **18** (1974) 1015–1029