強磁性形状記憶合金 Fe-31.2 mol%Pd の一軸結晶 磁気異方性定数ならびに双晶変形応力

阪本 辰顕* 福田 隆 掛下 知行

大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 649–653
Special Issue on Smart Materials
© 2005 The Japan Institute of Metals

Uniaxial Magnetocrystalline Anisotropy Constant and Twinning Stress of Fe-31.2 mol%Pd Ferromagnetic Shape Memory Alloy

Tatsuaki Sakamoto*, Takashi Fukuda and Tomoyuki Kakeshita

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565–0871

We have investigated the uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant K_u and the stress required for the rearrangement of martensite variants τ_{req} in a disordered Fe-31.2 mol%Pd ferromagnetic shape memory alloy. The value of $|K_u|$ is obtained from the area enclosed by two magnetization curves (along the easy and hard axes) to be 180 kJ/m³ at 77 K and 80 kJ/m³ at 200 K. The maximum of magnetic shear stress τ_{mag}^m acting across the twinning plane under the $[001]_P$ field is evaluated as the magnetocrystalline anisotropy constant $|K_u|$ divided by the twinning shear s ; it is 1.5 MPa at 77 K and 1.6 MPa at 200 K. The value of τ_{req} is evaluated by tensile tests to be about 0.9 MPa at 80 K and about 0.6 MPa at 200 K. Comparing τ_{mag}^m and τ_{req} , we can quantitatively explain the reason for the rearrangement of martensite variants by magnetic field in this alloy.

(Received February 24, 2005; Accepted April 12, 2005)

Keywords: ferromagnetic shape memory alloy, iron–palladium alloy, magnetic field–induced strain, rearrangement of variant, magnetocrystalline anisotropy, stress–strain curve

1. 緒 言

強磁性形状記憶合金の中には、マルテンサイト相に磁場を印加すると数%の歪を発生するものがある^{1–4)}。この歪は超磁歪材料 Terfenol-D⁵⁾ の磁歪の数倍から数十倍であるため注目され、歪の発生機構に関する基礎研究ならびに巨大歪を利用したアクチュエータ材料ならびにセンサー材料への応用研究が活発になされている。これまで行われた研究の結果、Ni–Mn–Ga¹⁾、Fe–Pd^{2,3)}、Fe₃Pt⁴⁾ において磁場による巨大歪の発生が確かめられている。

これらの合金が示す巨大磁場誘起歪は、磁場印加によるバリエーション間の双晶界面の移動に伴うバリエーション再配列のために生じる⁶⁾。その再配列の際、磁場下で結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリエーションが選択され、成長する。結晶磁気異方性エネルギーは磁場方位に依存するので、バリエーション再配列もその影響を受けることが推論される。そこで我々は以前、強磁性形状記憶合金 Fe-31.2 mol%Pd (以後、Fe-31.2Pd と呼ぶ) 単結晶を用いてバリエーション再配列の磁場方位の影響を調べた⁷⁾。Fig. 1 は $[001]_P$ 、 $[011]_P$ および $[111]_P$ 方向 (P は母相を示す) の磁場下で冷却しながら、歪をそれぞれ

Fig. 1 Strains due to thermal expansion in the field-cooling processes under the magnetic field applied along $[001]_P$, $[011]_P$ and $[111]_P$ in an Fe-31.2Pd single crystal.

$[001]_P$ 、 $[011]_P$ および $[001]_P$ 方向に測定した結果である。磁場を $[001]_P$ および $[011]_P$ 方向に印加したときは、変態点 (230 K) 近傍から膨張し始め、 $[111]_P$ 方向に印加したときは収縮し始める。得られた歪の値と格子定数とから、各温度における磁場下で結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリエーションの割合を求めた結果を Fig. 2 に示す。Fe-31.2Pd 合金においては、 c 軸が磁化困難軸であることより、結晶磁気異

* 現在：愛媛大学工学部機能材料工学科 (Present address: Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Ehime University)

方性エネルギーの最も低いバリエーションは、 $[001]_P$ 方向の磁場下では a 軸と磁場方向が平行な 2 つのバリエーション、 $[011]_P$ 方向の磁場下では c 軸と磁場方向が垂直な 1 つのバリエーションとなる。また、 $[111]_P$ 方向の磁場下では磁場方向が 3 つのバリエーションに対して等価な方向なので任意のバリエーションであるが本研究においては a 軸が $[001]_P$ 方向と平行な 2 つのバリエーションの割合を求めた。この図より、磁場を $[001]_P$ 方向に印加したときは変態点直下からすでに完全なバリエーション再配列(結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリエーションの割合が 100%になる)が起き、 $[011]_P$ 方向に印加したときは温度の低下とともに結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリエーションの割合が増加していくが 100%には達せず部分的なバリエーション再配列が起き、 $[111]_P$ 方向に印加したときはバリエーション再配列が起きないことを見出した。磁場を $[001]_P$ 方向に印加した場合は変態点直下ですでに完全に再配列しているの、無磁場下で冷却後磁場を印加したところ、Fig. 3 に示すように、77 K において明らかにバリエー

ン再配列が起き、この場合にも磁場方向が容易軸となるように完全な再配列が起きることを示した³⁾。

本論文では上述した Fe-31.2Pd 合金のバリエーション再配列に及ぼす磁場方位ならびに温度の影響をエネルギー論的観点から定量評価することを目的とする。この評価を行うにあたり、マルテンサイト変態点より少し低い 200 K ならびに変態点より十分低い 77 K において、結晶磁気異方性定数を磁化測定より求める。また、双晶せん断量を格子定数から求め、磁氣的せん断応力を導入する。さらに、上述した 2 点の温度において引張試験より双晶変形に必要な応力を求め、これと磁氣的せん断応力の大きさを比較する。

2. 実験方法

Fe-31.2 mol% Pd の試料を次のように作製した。まず、Fe 棒(純度 99.99%)と Pd 板(純度 99.97%)を Ar 雰囲気中でアーク溶解し、Fe-31.2 mol% Pd 合金のインゴットを作製した。このインゴットを用いて Ar 雰囲気中で浮遊帯域溶融法により単結晶を育成した。単結晶の方位を背面反射ラウエ法により調べ、2 種類の試料を切り出した。1 つは、直方体状の磁化測定用試料で、大きさが 3.7 mm ($[001]_P$) $\times$ 3.1 mm ($[110]_P$) $\times$ 3.1 mm ($[1\bar{1}0]_P$) である。もう一つは、引張試験用試料で大きさは厚さ 0.6 mm、幅 1.5 mm、標点間距離 5.0 mm であり、引張方向が $[001]_P$ となるように切り出した。これらの試料を石英管に真空封入し、1373 K で 24 時間の均一化熱処理を施したのち氷水中に焼き入れた。

一軸結晶磁気異方性定数 K_u の値は磁化容易軸方向の磁化曲線と磁化困難軸方向の磁化曲線とで囲まれる面積に等しい。そこで、マルテンサイト相の磁化容易軸方向の磁化曲線と磁化困難軸方向の磁化曲線を測定した。この測定において重要な点が 2 点ある。1 つは容易軸あるいは困難軸を磁場印加方向に完全に配向させることであり、もう 1 つは磁化過程に伴うバリエーション再配列を抑制することである。そこで、Fig. 4 に示した非磁性合金(ベリリウム銅およびりん青銅)で作製した治具を用いて試料を圧縮しながら磁化測定を行った。 c 軸方向の磁化測定の場合は約 4 MPa を $[001]_P$ 方向(磁場印加方向)に印加した。この応力は、後で述べる圧縮試験より

Fig. 2 The calculated fractions of the variant which has the lowest magnetocrystalline anisotropy energy under the magnetic field of 3.2 MA/m applied along $[001]_P$, $[011]_P$ and $[111]_P$ in Fe-31.2Pd. Broken lines are guides for eyes.

Fig. 3 Magnetic field-induced strain of an Fe-31.2Pd single crystal under the magnetic field applied along $[001]_P$ at 77 K.

Fig. 4 Illustration of the specimen settings for the measurements of magnetization along a axis and c axis.

明らかとなるが、単一バリエーションにするのに十分な応力である。一方、 a 軸方向の磁化測定の場合は、約 30 MPa の圧縮応力を $[110]_P$ 方向(磁場に垂直な方向)に印加した。この 30 MPa の圧縮応力により試料に蓄えられる弾性エネルギーは数 kJ/m^3 と見積もられ、後述する結晶磁気異方性エネルギーと比較して 2 桁小さい。したがって圧縮応力下でも正しい異方性定数が得られていると考える。

引張試験は、引張方向を $[001]_P$ とし、歪速度を $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ として行った。

3. 実験結果

Fig. 5 に反磁場補正(反磁場係数は 0.23)を施した Fe-31.2Pd 単結晶の a 軸方向ならびに c 軸方向の磁化曲線を示す。77 K および 200 K において a 軸が容易軸、 c 軸が困難軸であることがわかる。この結果は James と Wuttig による Fe-30 mol%Pd の結果²⁾ならびに Cui *et al.* の Fe-29.8 mol% Pd の結果⁸⁾と一致する。困難軸方向の磁化曲線にはバリエーション再配列に伴う磁化のトビは見られず、測定時の約 30 MPa の圧縮応力は、後述の応力-歪曲線からもわかるように、困難軸を磁場印加方向に完全に配向させ、かつバリエーション再配列を抑制するに十分であると考えられる。以上のように容易軸ならびに困難軸方向の磁化曲線が正しく測定された。そこで容易軸および困難軸方向の磁化曲線で囲まれる面積から $|K_u|$ を求めた。その値は 77 K で 180 kJ/m^3 、200 K で 80 kJ/m^3 となる(c 軸が困難軸であるので K_u は負である)。この 77 K の値は Stern *et al.* が第一原理計算により求めた Fe_3Pd の結果(300 kJ/m^3)⁹⁾の 2/3 程度である。

バリエーション再配列に必要なせん断応力 τ_{req} を求めるために 80 K および 200 K において引張試験を行った。その結果を Fig. 6 に示す。いずれの温度で引っ張った場合も応力値がほぼ一定の領域が現れ、この領域でバリエーション再配列が生じている。そのときの双晶変形応力 τ_{req} は Fig. 6 における一軸変形応力にシュミット因子を掛けることにより求められる。本合金の場合、双晶界面が $\{101\}_M$ ¹⁰⁾、せん断方向が $\langle 10\bar{1} \rangle_M$ 、引張方向が $[001]_M$ (M はマルテンサイト相を意味する)であるので、シュミット因子は 0.5 となり、 τ_{req} は 80 K で約 0.9 MPa、200 K で約 0.6 MPa となる。80 K での τ_{req} が 200 K での τ_{req} より大きいのは、次式で求められる双晶せん断量

$$s = \frac{1 - (c/a)^2}{c/a} \quad (1)$$

の上昇(77 K で 0.124, 200 K で 0.051¹¹⁾)、ならびに温度の低下に伴い一般に見られる弾性定数の上昇と対応していると思われる。

以上の結果を用いて、以前報告した磁場中冷却過程でのバリエーション再配列の磁場方位依存性⁷⁾ならびに無磁場下冷却後の磁場下でのバリエーション再配列³⁾、すなわち $[001]_P$ 方向の磁場下では完全なバリエーション再配列(結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリエーションの割合が 100%になる)が起き、 $[011]_P$ 方向の磁場下では部分的なバリエーション再配列が起き、 $[111]_P$ 方向の磁場下ではバリエーション再配列が起きないとい

Fig. 5 Magnetization curves along a axis and c axis of an Fe-31.2Pd single crystal at 77 and 200 K.

Fig. 6 Stress-strain curves along $[001]_P$ of an Fe-31.2Pd single crystal at 80 and 200 K.

う結果について以下に考察する。

4. 考 察

磁場印加によるバリエーション再配列は双晶変形であることより、磁場印加により双晶界面に磁氣的なせん断応力(τ_{mag})が働いていると考えられる。磁場下でバリエーション再配列が起きるためには、 τ_{mag} が双晶界面を移動させるために必要なせん断応力(τ_{req})より大きくなっていなければならない。Fig. 1 から Fig. 3 の結果より、磁場下でバリエーション再配列が完全に起きる場合は $\tau_{\text{mag}} > \tau_{\text{req}}$ 、バリエーション再配列の進行が停止する場合があり部分的な再配列が起きる場合は $\tau_{\text{mag}} \approx \tau_{\text{req}}$ 、バリエーション再配列が起きない場合は $\tau_{\text{mag}} < \tau_{\text{req}}$ であることが推論される。そこで、これらの関係が実際に成り立つことを確認するために、以下において τ_{mag} および τ_{req} を定量的に評価する。

磁氣的せん断応力 τ_{mag} のもとでせん断量 s の変形をするのに必要なエネルギーが、双晶界面を介したバリエーション間の単位体積あたりの磁氣的エネルギー差 ΔU_{mag} により供給されると考えると、

$$\tau_{\text{mag}} = \frac{\Delta U_{\text{mag}}}{s} \quad (2)$$

となる。磁氣的エネルギーとしては、ゼーマンエネルギーと結晶磁気異方性エネルギーのみを考慮し、磁気弾性エネルギーおよび磁壁エネルギーは、先の 2 つに比べて小さいた

め省略する.

磁場を $[001]_P$ 方向に印加した場合, 結晶磁気異方性エネルギーの低いバリエーションと高いバリエーション間の磁気的エネルギー差 ΔU_{mag} は,

$$\Delta U_{\text{mag}} = -M_s H + K_u - \{-M_s H \cos \theta + K_u \sin^2 \theta\} \quad (3)$$

となる. ここで M_s は自発磁化, K_u は一軸結晶磁気異方性定数(本合金の場合は負), θ は c 軸と自発磁化のなす角である. 磁気的エネルギーの高いバリエーションにおける磁気モーメントの向きはエネルギー極小条件,

$$\frac{\partial}{\partial \theta}(-M_s H \cos \theta + K_u \sin^2 \theta) = 0 \quad (4)$$

により求まるので, 結局式(3)は

$$\Delta U_{\text{mag}} = K_u (2 \cos \theta - \cos^2 \theta) \quad (5)$$

となる. したがって $|\Delta U_{\text{mag}}|$ の最大値は $|\Delta U_{\text{mag}}^{\text{m}}| = |K_u|$ となる.

$[011]_P$ 方向に磁場を印加した場合は,

$$\Delta U_{\text{mag}} = K_u \left(\frac{\cos 2\phi \sin \phi}{1 + \cos \phi} + \cos^2 \left(\phi + \frac{\pi}{4} \right) \right) \quad (6)$$

となる. ここで ϕ は $[011]_P$ 方向と磁気モーメントのなす角である. したがって $|\Delta U_{\text{mag}}|$ の最大値は $|\Delta U_{\text{mag}}^{\text{m}}| = |K_u|/2$ となる.

磁場を $[111]_P$ 方向に印加した場合は, 磁場方向が3種類のバリエーションに対して等価な方向なので,

$$\Delta U_{\text{mag}} = 0 \quad (7)$$

となる. したがって $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ の最大値 $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ は,

$$\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} = \frac{|\Delta U_{\text{mag}}^{\text{m}}|}{s} = \begin{cases} |K_u|/s & (H//[001]_P) \\ |K_u|/2s & (H//[011]_P) \\ 0 & (H//[111]_P) \end{cases} \quad (8)$$

となる. この式より $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ を求めると, $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ は磁場を $[001]_P$ 方向に印加した場合 77 K で 1.5 MPa ならびに 200 K で 1.6 MPa であり, $[011]_P$ 方向に印加した場合はその半分, $[111]_P$ 方向に印加した場合 0 MPa となる.

以上のように得られた $|K_u|$, s , $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ および τ_{req} を Table 1 に示す. 80 K および 200 K のいずれの場合も, 磁場を $[001]_P$ 方向に印加した場合 $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} > \tau_{\text{req}}$, $[011]_P$ 方向に印加した場合 $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} \approx \tau_{\text{req}}$, $[111]_P$ 方向に印加した場合 $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} < \tau_{\text{req}}$ となる. $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} > \tau_{\text{req}}$ の関係は, 磁場を $[001]_P$ 方向に印加した場合, 完全なバリエーション再配列が起きることを意味している. 一方, 磁場を $[011]_P$ 方向に印加した場合は $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} \approx \tau_{\text{req}}$ であるために, 再配列の進行が停止する場合があると考えられる. これは部分的に再配列が起こるが完全には進行しないことを示している. また, 磁場を $[111]_P$ 方向に印加した場合は $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} < \tau_{\text{req}}$ であるのでバリエーション再配列が起きないことを示している. これら $[001]_P$, $[011]_P$ 方向ならびに $[111]_P$ 方向の結果は, 磁場誘起歪測定ならびに光学顕微鏡観察^{3,7)}の結果とよく一致する.

果とよく一致する. 以上より, 磁場によるバリエーション再配列が起きるときに成立するエネルギー関係を定量的に評価することができた.

ところで, 80 K における $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ と τ_{req} との差は 200 K における差より小さく, このことは低温ほどバリエーション再配列が起きにくいことを示唆している. ところが Fig. 2 に示すように, $[011]_P$ 方向に磁場を印加したとき, 温度低下に伴い磁場下で結晶磁気異方性エネルギーの最も低いバリエーションの割合が増加しており, 温度低下によりバリエーション再配列が起きやすくなっている. この原因としておそらく磁場下でのバリエーション再配列に時間依存性が存在していることが考えられるが, これに関しては今後の課題である.

5. 結 論

Fe-31.2 mol%Pd 単結晶を用いて 80 K および 200 K における一軸結晶磁気異方性定数ならびに双晶変形応力を求めるとともに磁場下でのバリエーション再配列をエネルギー論的観点から考察し, 以下に示す結果を得た.

(1) Fe-31.2Pd は c 軸を困難軸とする一軸結晶磁気異方性を有している.

(2) 双晶界面を移動させるために必要なせん断応力は, 80 K において約 0.9 MPa, 200 K において約 0.6 MPa である.

(3) 双晶界面に働く最大の磁気的せん断応力は 80 K および 200 K において $[001]_P$ 方向の磁場下では約 1.5 MPa であり $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} > \tau_{\text{req}}$ が成り立ち, $[011]_P$ 方向の磁場下では約 0.7 MPa であり $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} \approx \tau_{\text{req}}$, $[111]_P$ 方向の磁場下では 0 MPa であり $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}} < \tau_{\text{req}}$ が成り立つ. これらは $[001]_P$ 方向の磁場下では完全なバリエーション再配列が起き, $[011]_P$ 方向の磁場下では部分的なバリエーション再配列が起き, $[111]_P$ 方向の磁場下ではバリエーション再配列が起きないという実験結果とよく対応しており, バリエーション再配列が起きるとき成立するエネルギー関係を定量的に評価することができた.

最後に, 本研究の費用の一部は, 文部科学省より科学研究費補助金—特定領域研究(2)(領域番号 767 課題番号 15085206), ならびに世界的研究教育拠点の形成のための重点的支援—21 世紀 COE プログラム(構造・機能先進材料デザイン研究拠点の形成)によった. ここに謝意を表します. また著者の一人(阪本)は特別研究員として援助を受けた日本学術振興会に感謝いたします.

Table 1 Uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant $|K_u|$, twinning shear s , the maximum of magnetic shear stress $\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}$ and twinning shear stress τ_{req} of an Fe-31.2Pd single crystal at 80 and 200 K.

T/K	$ K_u $ /kJ·m ⁻³	s	$\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}([001]_P)$ /MPa	$\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}([011]_P)$ /MPa	$\tau_{\text{mag}}^{\text{m}}([111]_P)$ /MPa	τ_{req} /MPa
80	180	0.124	1.5	0.75	0	0.9 ± 0.25
200	80	0.051	1.6	0.80	0	0.6 ± 0.25

文 献

- 1) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley and V. V. Kokorin: Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 1966–1968.
- 2) R. D. James and M. Wuttig: Philos. Mag. A **77** (1998) 1273–1299.
- 3) T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: J. Appl. Phys. **93** (2003) 8647–8649.
- 4) T. Kakeshita, T. Takeuchi, T. Fukuda, M. Tsujiguchi, T. Saburi, R. Oshima and S. Muto: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 1502–1504.
- 5) A. E. Clark, J. E. Cullen, O. D. McMasters and E. B. Callen: Am. Inst. Phys. Conf. Proc. **29** (1976) 192–193.
- 6) K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin and R. C. O'Handley: Scr. Mater. **36** (1997) 1133–1138.
- 7) T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: Mater. Trans. **44** (2003) 2495–2498.
- 8) J. Cui, T. W. Shield and R. D. James: Acta Mater. **52** (2004) 35–47.
- 9) R. A. Stern, S. D. Willoughby, A. Ramirez, J. M. MacLaren, J. Cui, Q. Pan and R. D. James: J. Appl. Phys. **91** (2002) 7818–7820.
- 10) M. Sugiyama, R. Oshima and F. E. Fujita: Trans. JIM **25** (1984) 585–592.
- 11) T. Fukuda, T. Sakamoto, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: Mater. Trans. **45** (2004) 188–192.