

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2010～2014

課題番号：22226011

研究課題名(和文) マルテンサイト変態の低温異常 その普遍性と起源の解明

研究課題名(英文) Anomalies of martensitic transformations appearing at very low temperatures-their origin and universality-

研究代表者

貝沼 亮介 (Kainuma, Ryosuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20202004

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 167,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、NiTi系形状記憶合金におけるストレイン・グラス、NiCoMnIn系の熱変態停止現象や加熱誘起マルテンサイト(M)変態といった低温のM変態に関係した異常な挙動が見出され注目を集めている。

本研究では、NiTi、NiCoMnIn、CuAlMnを始めとした幾つかの形状記憶合金を対象に10～200Kの低温度領域において、電気抵抗、磁気特性、変態潜熱などの基本物性や超弾性特性を調査し、これら異常現象の普遍性を確認し、その起源を解明した。また、本結果を通してCuAlMn系極低温用超弾性材料を開発した。

研究成果の概要(英文)：Recently, some anomalies of martensitic transformations (MTs), such as strain glass in the NiTi alloy, thermal-transformation arrest phenomenon and heating-induced MT in NiCoMnIn alloys, have been found at very low temperatures.

In this study, for the NiTi, NiCoMnIn, and CuAlMn alloys, basic physical and superelastic properties in the temperature region from 10 to 200 K were examined in order to clarify the origin and the universality of the abnormal properties. Through this project, the origins of them have almost been clarified and a candidate for superelastic materials, which can be operated at cryogenic temperatures, has been found in the CuAlMn alloy system.

研究分野：金属材料学

キーワード：マルテンサイト変態 超弾性効果 低温

1. 研究開始当初の背景

マルテンサイト (M) 変態は、NiTi 合金を始めとした多くの合金系で形状記憶効果や超弾性効果が得られることから、その基礎から応用に至るまで広く研究されてきた。NiTi 合金に要求される特性としては、100 以上の高温形状記憶が挙げられるが、150K 以下の低温で M 変態が得られない点も大きな問題である。この現象に関連して近年ストレーン・グラスと呼ばれる概念が提案されているが、不明な点が多く残されている。一方、申請者らは、最近 NiCoMnIn 系において、約 150K で M 変態が突如停止する熱変態停止 (TTA) 現象や加熱誘起 M 変態を見出した。以上は、明らかに相安定性だけでは説明できず、界面の動力学も含めた解析が必要であることを示している。実際、低温域における磁化測定の結果から、50K 以下の温度では変態ヒステリシスが異常に拡大し、4.2K では非熱弾性型に類似した変態挙動となることが分かっている。以上のように TiNi や NiCoMnIn では、M 変態における前駆現象の異常や突然の停止・消滅、ヒステリシスの異常等、ミクロ・マクロ両面で多くの未解決な現象が残されている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、NiTi 系、NiCoMnIn 系、CuAlMn 系等の代表的な形状記憶合金を対象に、主に液体窒素温度以下の低温域におけるマルテンサイト変態挙動を系統的に調査し、上記異常現象の普遍性と起源を明らかにする。また、それらの結果を用いて、低温でも安定して優れた超弾性効果を発現する合金を開発する。

3. 研究の方法

冷却ではマルテンサイト変態しない組成の NiTi、NiCoMnIn、CuAlMn 合金を溶解し、10K-200K における電気抵抗、磁気特性、超弾性特性を明らかにした。特に液体ヘリウム温度付近まで冷却できる機械試験機を利用し、形状記憶合金における応力誘起変態挙動を系統的に調査した。また、極温度にて応力を印加できる透過電子顕微鏡用低温ステージを作製して 30K-室温におけるその場観察を行い、温度変化だけでなく応力印加に伴うマルテンサイト組織を観察した。

4. 研究成果

(1) NiMnGa および NiMnIn 系の相図

TA 現象が出現しないとされている NiMnGa 系についての基本特性を評価し、Ni₅₀Mn_{50-x}Ga_x 系についての相図を決定した。(図 1 (a)) NiMnGa (赤線) と NiMnIn (紫線) を比較すると、M 変態温度線とキュリー温度線との交差の仕方により、M 変態温度の屈曲方向が逆転することから、TA 現象は磁化と M 変態の相互作用によることがわかった。また、主に M 相

中のキュリー温度や自発磁化の大きさは、NiMnIn 系と殆ど等しいことが判明した(図 1 (b)青線)。このことは、またメタ磁性形状記憶合金 NiMnIn と強磁性形状記憶合金 NiMnGa の違いは、本質的に M 変態温度の依存性のみであると言える。

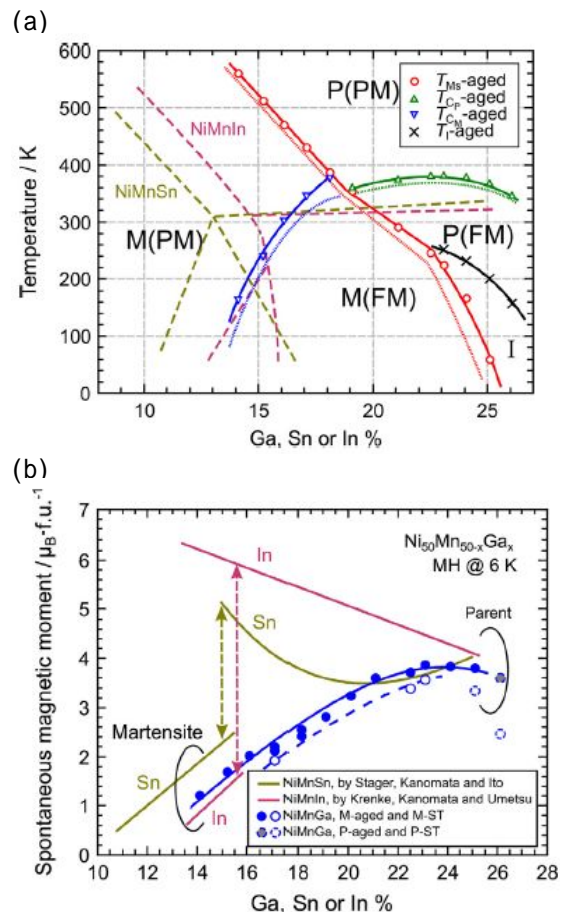


図 1 NiMnGa 系の (a) 相図および (b) 自発磁化の組成依存性

(2) 低温超弾性特性

Ni 過剰 TiNi および CuAlMn 合金の 200K 以下における超弾性特性を測定した。その結果、TiNi 合金では、図 2 (a,b) に示す様に応力誘起変態開始応力が一旦低下した後に上昇に転じることが判明した。また、応力ヒステリシスを温度に対してプロットすると、図 2 (c) に示す様におよそ 180K 以下からヒステリシスが次第に上昇してゆくことが確認できた。また、同様に NiCoMnIn 系でも温度の低下と共に応力および磁場ヒステリシスが次第に上昇していくことが確認できた。このような温度依存性は、bcc 金属に顕著に表れる臨界せん断分解応力 (CRSS) の温度依存性に類似しており、CRSS に関する現象論的理論曲線でうまく表現することができる。

一方、CuAlMn 合金では、図 3 に示す通り応力誘起変態応力は温度の低下に対して単調に低下し、応力ヒステリシスは、殆ど一定であった。

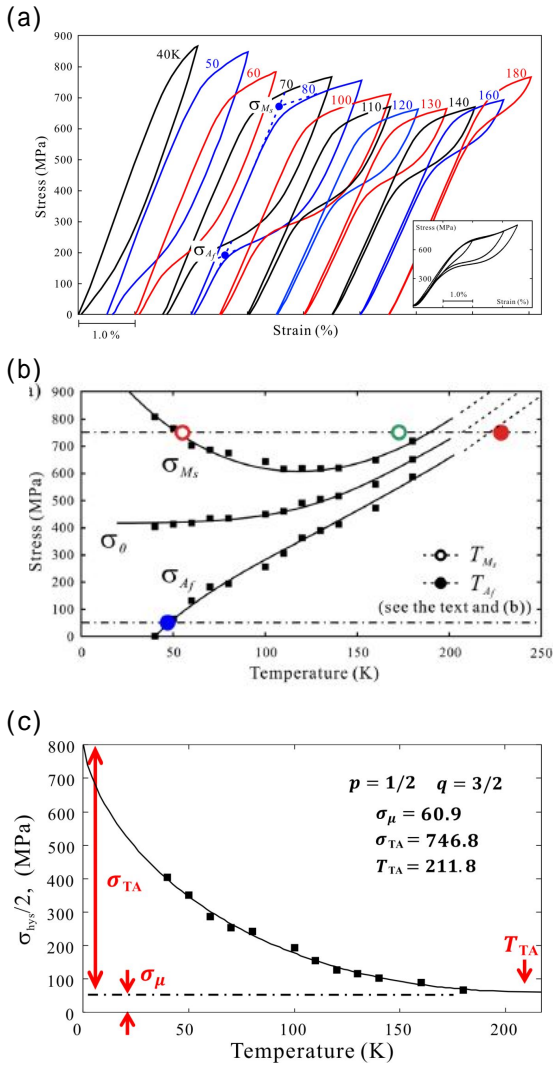


図2 Ti-51.8%Niの超弾性特性(a)、臨界応力の温度依存性(b)およびTi-51.8%Niの(応力ヒステリシス)/2の温度依存性(c)

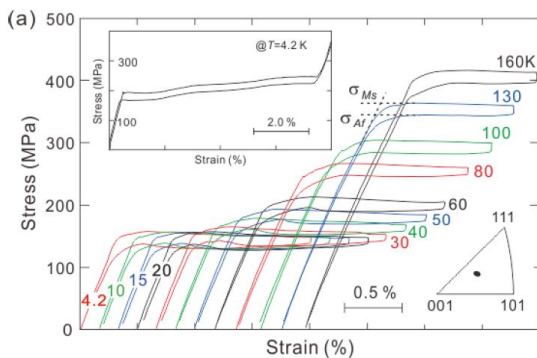


図3 CuAlMn合金の超弾性特性

また、本研究を通し、FeMnAlNi合金において、初めて bcc→fcc 熱弾性型マルテンサイト変態と超弾性効果を見出した。図4(a)は、その超弾性特性を示している。本合金系では、TiNi合金に比して応力誘起変態応力の温度依存性が極めて低いことが判明した。また、低温まで超弾性特性を調査した結果、応力ヒ

ステリシスは、図4(b)に示すように、絶対値そのものは大きいものの、CuAlMn系と同様に温度に対し殆ど一定であった。

以上の様に、NiMnIn系やTiNi系で現れる低温での異常現象は、マルテンサイト変態を示すどの合金系でも出現する普遍的な現象ではなく、変態停止現象を示す合金系にのみ現れる事が判明した。

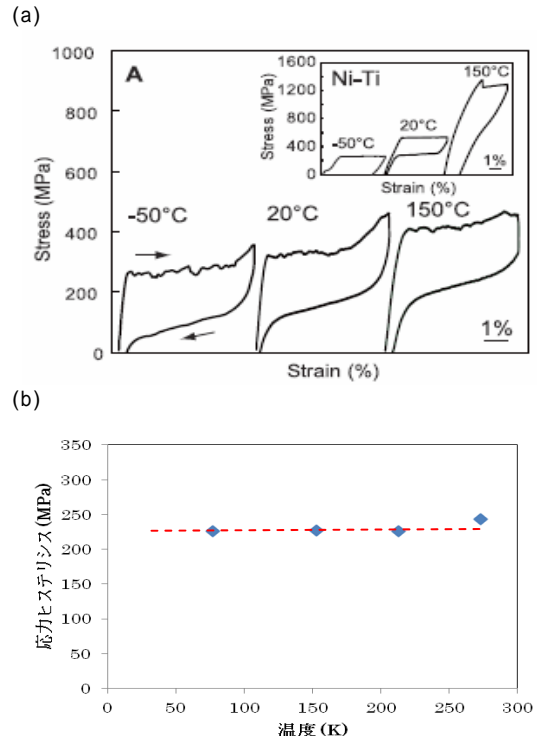


図4(a) FeMnAlNi合金の超弾性特性。NiTi合金に比べ、超弾性応力の温度依存性が著しく小さい。(b) 同合金の応力ヒステリシスの温度依存性。殆ど温度変化しない

(3) 変態停止現象の起源解明

NiCoMnIn系やTiNi合金に現れる変態停止現象をより詳細に考察するため、購入したPPMSを用いて精密な変態温度や比熱の測定を行った。

図5の170K以上のプロットは、TiNi合金の変態温度を示している。TiNi合金では、Ni濃度が51.2%を越えると突然マルテンサイト変態が消失することが知られている。クラウジウス-クラペイロンの式を拡張して、図2(b)の応力-温度相図を組成-温度相図へ変換することにより、低温域における変態臨界温度を見積もった。その結果、図5の170K以下に示すように、低温では変態ヒステリシスが異常に拡大する現象が生じるために、M変態開始温度は、約130K程度をノーズとするC曲線を描くことがわかった。この結果、M変態が51.2%Ni程度で突然消失し、150K以下の熱変態が見られなくなると説明できる。このような曲線となるのは、130K以下において母相/M相界面の易動度が著しく低下するためと考えられる。

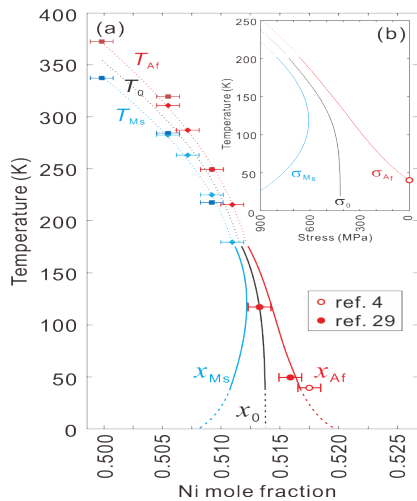


図5 TiNi系の相図

(4) ヒステリシス拡大現象の起源

TiNi合金における低温の変態異常は、ストレーンガラスに起因するとの説もある。そこで、ナノサイズの Ti_3Ni_4 クラスターを析出させることで変態ヒステリシスに変化があるかを調査した。しかし、変態ヒステリシスの挙動は、ナノクラスターの有無に殆ど影響されないことがわかった。

そこで、ヒステリシス拡大現象を起こさないCuAlMn合金に対し、組成を変えることでM相の構造を6Mから2Hへと変化させたところ、僅かなヒステリシス拡大現象が見られた。しかし、6M変態において原子サイズの異なる添加元素の影響等、様々な試みを行ったが、変態挙動は殆ど変化しなかった。

以上のように、今のところヒステリシス拡大現象の起源は異相界面の易動度の低下以上のことは不明であり、未解決のまま残された。

(5) 低温超弾性部材としての可能性

図3および図4に示すように、CuAlMnおよびFeMnAlNi系超弾性合金は、低温においてもヒステリシス拡大現象が見られない。従って、これら2合金系が極低温域での利用に適していると言える。特にFeMnAlNi系は、変態エントロピー変化がTiNi合金の1/10と非常に小さく、超弾性として利用可能な温度領域がTiNi合金の10倍広く取れる。ただし、多結晶試料では結晶粒界が弱いため、実用化のための延性改善が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計58件:すべて査読付き)

K. Niitsu, R. Kainuma, "Effect of annealing on stress-induced transformation behaviors at low temperatures in a Ti-51.8 at.% Ni shape memory alloy", *PHYS STATUS*

SOLIDI B., Vol.251, No.10, (2014) SI 2041-2047.

DOI: 10.1002/pssb.201350418

K. Niitsu, X. Xu, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, "Stress-induced transformations at low temperatures in a Ni45Co5Mn36In14 metamagnetic shape memory alloy", *APPL PHYS LETT.*, Vol.103, No.24, (2013) 242406.

DOI:10.1063/1.4840336

X. Xu, Xiao, M. Nagasako, W. Ito, R.Y. Umetsu, K. Kanomata, R. Kainuma, "Magnetic properties and phase diagram of Ni50Mn50-xGax ferromagnetic shape memory alloys", *ACTA MATER.*, Vol.61, No.18, (2013) 6712-6723.

DOI: 10.1016/j.actamat.2013.07.033

X. Xu, T. Kihara, M. Tokunaga, A. Matsuo, W. Ito, R.Y. Umetsu, K. Kindo, R. Kainuma, "Magnetic field hysteresis under various sweeping rates for Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys", *APPL PHYS LETT.*, Vol.103, No.12, (2013) 122406(1)-(3).

DOI:10.1063/1.4821184

K. Niitsu, T. Omori, R. Kainuma, "Stress-induced transformation behaviors at low temperatures in Ti-51.8Ni (at.%) shape memory alloy", *APPL PHYS LETT.*, Vol.102, No. 23, (2013) 231915.

DOI: 10.1063/1.4809935

Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, "Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline, Cu-Al-Mn-based shape memory sheets", *ACTA MATER.*, Vol.61, No.10, (2013) 3842-3850.

DOI: 10.1016/j.actamat.2013.03.022

Y. Murakami, Y. Nii, T. Arima, D. Shindo, K. Yanagisawa, A. Tonomura, "TEM studies of domain formation mechanisms in MnV2O4", *J ALLOY COMPD.*, Vol.577, Supplement-1, SI (2013) S731-S735.

DOI:10.1016/j.jallcom.2012.02.031

T. Maruyama, Y. Murakami, D. Shindo, N. Abe and T.Arima, "Observations of Charge-ordered and Magnetic Domains in LuFe2O4 using Transmission Electron Microscopy", *PHYS REV B.*, Vol.86, (2012) 054201(1)-(6).

DOI: 10.1103/PhysRevB.86.054202

Y. Araki, N. Maekawa, T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, "Rate-dependent response of superelastic Cu-Al-Mn alloy rods to tensile cyclic loads", *SMART MATER STRUCT.*, Vol.21, No.3, (2012) 032002.

DOI: 10.1088/0964-1726/21/3/032002

X. Xu, W. Ito, I. Katakura, M. Tokunaga, R. Kainuma, "In situ optical microscopic observation of NiCoMnIn metamagnetic

shape memory alloy under pulsed high magnetic field”, SCRIPTA MATER., Vol.65, No.11, (2011) 946-949.

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2011.08.016

K. Niitsu, T. Omori, R. Kainuma, “Superelasticity at Low Temperatures in Cu-17Al-15Mn (at%) Shape Memory Alloy”, MATER TRANS., Vol.52 No.8 SI (2011) 1713-1715.

DOI: 10.2320/matertrans.M2011128

T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, “Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys”, SCIENCE, Vol. 333, No. 6038 (2011) 68-71.

DOI: 10.1126/science.1202232

M. Kataoka, K. Endo, T. Kanomata, H. Nishihara, T. Shindo, R.Y. Umetsu, M. Nagasako, R. Kainuma, “Martensitic transition, ferromagnetic transition, and their interplay in the shape memory alloys Ni₂Mn(1-x)Cu(x)Ga”, PHYS REV B., Vol.82, No.21, (2010) 214423(1)- (14).

DOI: 10.1103/PhysRevB.82.214423

W. Ito, X. Xu, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma, “Concentration dependence of magnetic moment in Ni_{50-x}CoxMn_{50-y}Zy, (Z=In,Sn) Heusler alloys”, APPL PHYS LETT., Vol.97, No.4,(2010) 242512.

DOI: 10.1063/1.3525168

〔学会発表〕(主な発表17件、計63件)

木村雄太, 大森俊洋, 貝沼亮介, “Ti_{50-x}Ni_{40+x}Cu_{10.0}合金におけるマルテンサイト変態のNi濃度依存性”,(社)日本金属学会2015年(第156回)春季講演大会,2015年3月19日,東京大学(東京)

〔基調講演〕貝沼亮介, 新津甲大, 許焜, 梅津理恵, 大森俊洋, “形状記憶合金の極低温域における超弾性”,(社)日本金属学会2015年(第156回)春季講演大会,2015年3月18日,東京大学(東京)

〔基調講演〕R. Kainuma, “Martensitic Transformations and Superelasticity in Novel Fe- and Co-based Shape Memory”, ICOMAT 2014, July 7, 2015, Bilbao (Spain)

K. Niitsu, T. Omori, R. Kainuma, “Superelastic Properties at Cryogenic Temperatures in Ti-Ni, Ni-Co-Mn-In and Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys”, 2013 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for Materials Integration Center and Materials Science Center & International Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, March 10, 2014, Hotel Hana-no-yu (秋保, 宮城県・仙台市)

許焜, 木原工, 徳永将史, 松尾焜, 伊東航, 梅津理恵, 貝沼亮介, “Ni-Co-Mn-In

合金のマルテンサイト変態における磁場ヒステリシスの磁場掃引速度依存性の調査”,(社)日本金属学会2013年(第153回)秋季講演大会,2013年9月18日,金沢大学(石川県・金沢市)

K. Niitsu, T. Omori, R. Kainuma, “Stress-induced martensitic transformation at low temperature in some shape memory alloys”, IMRC-XXII, Aug. 12, 2013, Cancun (Mexico)

〔招待講演〕X. Xu, I. Katakura, T. Kihara, M. Tokunaga, W. Ito, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, “IN SITU OBSERVATION ON NiCoMnAl METAMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY IN PULSED HIGH MAGNETIC FIELD”, IMRC-XXII, Aug. 12, 2013, Cancun (Mexico)

〔招待講演〕R. Y. Umetsu, A. Sheikh, W. Ito, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, T. Kanomata, R. Kainuma, “Magnetic properties of martensite phase in Mn-rich region of the Ni₅₀Mn_{50-x}Sn_x alloys”, ICFSMA 2013, June 6, 2013, Boise (USA)

〔招待講演〕R. Kainuma, T. Omori, “Novel Ferrous Superelastic Alloys”, ICFSMA 2013, June 6, 2013, Boise (USA)

X. Xu, T. Kihara, M. Tokunaga, A. Matsuo, W. Ito, R. Y. Umetsu, K. Koyama, R. Kainuma, “Thermal Transformation Arrest Phenomenon in the Metamagnetic Shape Memory Alloys”, ICFSMA 2013, June 4, 2013, Boise (USA)

K. Niitsu, T. Omori, R. Kainuma, “Superelasticity in Cu-Al-Mn and Ni-Ti Shape Memory Alloys at Cryogenic Temperature”, CIMITEC2012, June 14, 2012, Montecatini Terme (Italy)

〔招待講演〕R. Kainuma, “Development of Magnetic and Meta-magnetic Shape Memory Alloys”, CIMITEC2012, June 10-14 2012, June 12, 2012, Montecatini Terme (Italy)

〔招待講演〕T. Omori, K. Ishida, R. Kainuma “Fe-and Ni-Based Magnetic Shape Memory Alloys”, Workshop “New Concepts for Active Materials, Actuators and Bioinspired Sensing-Actuation Control” April 19, 2012, Seattle (USA)

〔招待講演〕R. Kainuma, “Development of Fe-and Cu-based Novel Shape Memory Alloys”, 2011 ICOMAT, JIMIC-8, Sep. 6, 2011, Osaka (Japan)

〔招待講演〕R. Kainuma, W. Ito, R. Y. Umetsu, V. V. Khovaylo, T. Kanomata, “Phase Diagrams and Magnetic Properties of Ni-Mn-based Metamagnetic Shape Memory Alloys”, ICFSMA2011, July 19, 2011, Dresden (Germany)

〔招待講演〕R. Kainuma, “Characteristic Features of Ni- and Fe-Based Magnetic

Shape Memory Alloys” TMS2011 Annual Meeting, March 2, 2011, San Diego (USA)
【招待講演】R. Kainuma, W. Ito, M. Nagasako, R. Y. Umetsu, T. Kanomata and K. Ishida, “The NiMn-Based Metamagnetic Shape Memory Alloys” Special workshop on Shape Memory Alloys: Current Challenges and Future Prospect, June 20, 2010, Istanbul (Turkey)

〔図書〕(計1件)

貝沼亮介, 伊東航他10名, 内田老鶴圃,
“機能材料としてのホイスラー合金”,
2011年, 共著 p9-28.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigyolab.html>
1

6. 研究組織

(1)研究代表者

貝沼 亮介 (KAINUMA, Ryosuke)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20202004

(2)研究分担者

村上 恭和 (MURAKAMI, Yasukazu)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 30281992

大沼 郁雄 (OHNUMA, Ikuo)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 20250714

大森 俊洋 (OMORI, Toshihiro)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 60451530

(3)連携研究者

梅津 理恵 (UMETSU, Rie)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 60451530

寺田 賢二郎 (TERADA, Kenjiro)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 40282678