

平成 30 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06632

研究課題名(和文) 異常なマルテンサイト変態を示す新規CoV系形状記憶合金の開発

研究課題名(英文) Development of novel CoV-based shape memory alloys showing anomalous martensitic transformation behaviors

研究代表者

XU XIAO (XU, XIAO)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：20781389

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：最近、本研究グループはCo基ヘイスラー合金において冷却による形状記憶効果を見出した。しかし、Co基ヘイスラー合金では形状記憶効果に必要な熱弾性型マルテンサイト(M)変態はほとんど報告がない。本研究では新たにM変態を示す合金系を探索し、Co-V-Ga形状記憶合金を開発した。また、限られた合金組成において磁性がM変態時に大きく変化する、異常なマルテンサイト変態挙動を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, a cooling-induced shape memory effect was reported by our research group in a Co-based Heusler alloy system. However, within the Co-based Heusler alloys, there are few reports on the thermoelastic martensitic transformation behavior, which is a vital phenomenon for the realization of shape memory effect. In this research, we developed a novel Co-V-Ga shape memory alloy showing thermoelastic martensitic transformation. Furthermore, in a limited composition range, an anomalous martensitic transformation behavior was found, where the magnetism was observed greatly changes during the martensitic transformation.

研究分野：金属材料学

キーワード：形状記憶合金 磁気転移 マルテンサイト変態 リエントラント変態

1. 研究開始当初の背景

通常のマartenサイト変態では、冷却によって高温母相から低温マartenサイト相への正変態が起きる。形状記憶効果はその逆変態を利用するため、加熱時に形状回復が得られる。最近、本研究グループは CoCr 系合金において従来の形状記憶合金と異なる新たな現象を見出した。Co-Cr-Ga-Si ホイスラー合金において、600~700 K の高温において通常のマartenサイト変態が出現するが、マartenサイト相を 100 K 以下の低温まで冷却すると母相が強磁性相としてもう一度出現する、リエントラント変態が起きることを判明した。この現象によって、室温付近で変形を加えたマartenサイト相を冷却しても、加熱しても二通りの形状記憶効果が得られることが分かった。

しかし、このような異常なリエントラントマartenサイト変態を示す合金系は今のところ Co-Cr-Ga-Si 合金の 1 つしかなく、また、そもそもマartenサイト変態を示す Co 系ホイスラー合金は Co₂NbSn と Co-Cr-Ga-Si のみにとどまっている。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、新規マartenサイト変態を示す Co 系ホイスラー合金の探索および異常なマartenサイト変態挙動について研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 新規マartenサイト変態を示す Co 系ホイスラー合金の探索

Co-V-Ga 3 元系合金において試料を作製し、透過電子顕微鏡による組織観察および結晶構造の同定を行った。新規マartenサイト変態の出現を確認した合金において、熱分析および熱磁化測定による変態温度の測定を行い、マartenサイト変態温度を含む磁気相図の決定を行った。

(2) 平衡状態図の実験的決定

(1)より広い組成域の Co-V-Ga 3 元系の合金試料を作製し、1200°C および 1000°C において熱処理した後、走査電子顕微鏡を用いて組織を観察し、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて組成を分析し、等温平衡状態図を実験的に決定した。

(3) 異常なマartenサイト変態挙動を示す合金の特性調査

Co₅₀V_(50-x)Ga_x 断面において組成を細かく刻み、熱磁化測定および熱分析によってマartenサイト変態挙動を調査したところ、強磁性母相から常磁性マartenサイト相への相変態を示す合金が見つかった。この試料を用いて、東大物性研国際超強磁場科学研究施設にてパルス強磁場磁化測定を行い、母相が誘起されるメタ磁性相転移の有無について調査を行った。

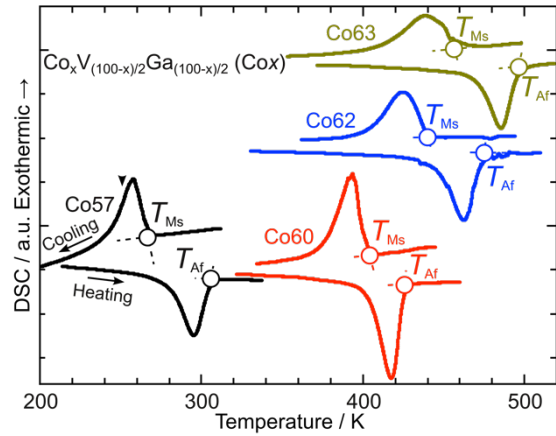


図 1. Co_xV_{(100-x)/2}Ga_{(100-x)/2} (Co_x) 合金における熱分析の結果。

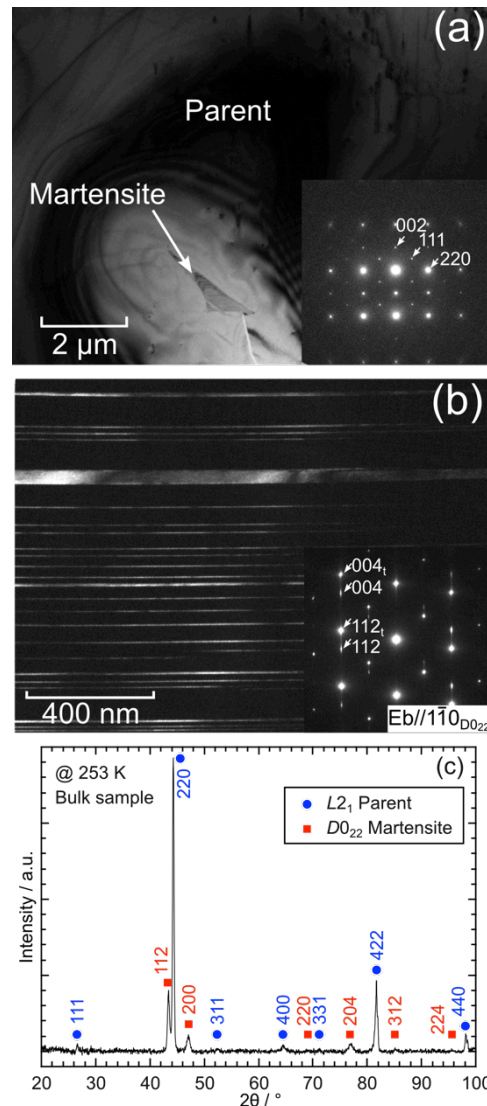


図 2. Co_{57.1}V_{21.6}Ga_{21.3} (Co57) 合金における組織観察と構造解析の結果。(a)室温における電子顕微鏡明視野像。(b)同試料におけるサブゼロ処理後室温における暗視野像。(c)253Kにおける XRD の測定結果。

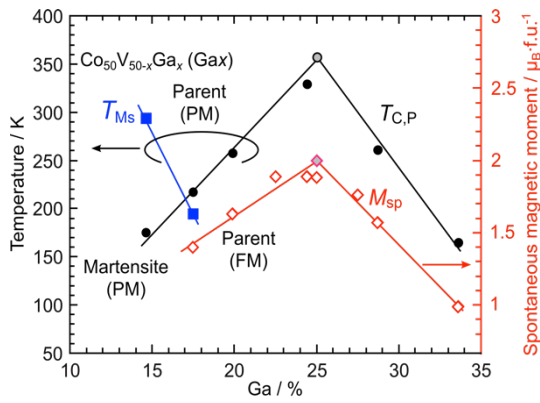


図 3. $\text{Co}_{50}\text{V}_{(50-x)}\text{Ga}_x$ (Ga_x) 合金における擬二元系磁気相図。

4. 研究成果

(1)新規マルテンサイト変態を示す Co 系ホイスラー合金の探索

$\text{Co}_{50}\text{V}_{(50-x)}\text{Ga}_x$ (以下 Ga_x 合金)および $\text{Co}_x\text{V}_{(100-x)/2}\text{Ga}_{(100-x)/2}$ (以下 Co_x 合金) 2つの断面の合金を作製した。一例として、図 1 に Co_x 合金の熱分析の結果を示す。すべての合金において、加熱中に吸熱ピーク、冷却中に発熱ピークが現れ、幅広い合金組成領域においてマルテンサイト変態が現れていることが分かった。また、 Co_{57} には室温付近の変態温度を示すが、Co 濃度の増加に伴い、変態温度が大幅に上昇し、 Co_{65} では 500K 近くまで上昇したことが分かった。

図 1 のように、 Co_{57} 試料では、室温のままでは母相であるが、一度冷却を行い、室温まで昇温を行っても、マルテンサイト変態のヒステリシスにより多くのマルテンサイト相が残留する。この特性を利用し、本試料による電子顕微鏡組織観察を行った。図 2(a) に室温における明視野像を示す。試料はほぼ母相状態であり、インセットの電子回折図形で示すように、母相がホイスラー (L_{21} 立方晶) 構造を示すことが分かった。透過電子顕微鏡試料をそのまま液体窒素によるサブゼロ処理を行い、再度室温で観察した結果が図 2(b) である。多くのマルテンサイト相が観察され、電子回折図形からマルテンサイト相は D0_{22} 正方晶構造を示すことが分かった。また、図 2(c) のように、母相とマルテンサイト相が共存する 253 K においてその場 X 線回折測定を行い、電子顕微鏡の回折図形と一致する結果が得られた。

図 3 に $\text{Co}_{50}\text{V}_{(50-x)}\text{Ga}_x$ (Ga_x) 断面における擬二元系磁気相図を示す。 Ga_x 断面においてもマルテンサイト変態は見られたが、 Ga_{15} と $\text{Ga}_{17.5}$ 2つの合金に留まった。実験の詳細は割愛するが、母相のキュリー温度 ($T_{c,P}$) および自発磁化 (M_{sp}) の組成依存性を実験的に決めることが出来た。図 3 のように、化学量論組成においてキュリー温度が最大値を示し、非化学量論にずれることにつれ低下することが分かった。また、興味深いことに、

自発磁化の組成依存も類似した組成依存を示し、僅かな組成変化によって、磁性原子が持つ磁気モーメントの大きさ等、磁気特性が大きく変化することが示唆された。

(2)平衡状態図の実験的決定

Co-V-Ga 3 元系合金において、種々の合金を用意し、 1200°C および 1000°C において平衡熱処理を行った。2 相・3 相平衡を示す合金を用い、電子線マイクロアナライザーによる相境界の組成分析を行い、等温断面平衡状態図を実験的に決定した。両断面ともに Co-Ga 2 元系からの B2 /ホイスラー相、純 Co からの fcc 相、 V_3Co からの A15 相および純 V からの bcc 相等の単相領域が存在することが分かった。また、この状態図を用いて、マルテンサイト変態を示す組成の全容が分かり、マルテンサイト変態温度が $200\sim 500\text{K}$ の幅広い温度範囲において出現することが分かった。

(3)異常なマルテンサイト変態挙動を示す合金の特性調査

図 1~3 に示す Co-V-Ga 系合金におけるマルテンサイト変態のほとんどは常磁性母相から常磁性マルテンサイト相への相変態である。また、緒言で述べたように、

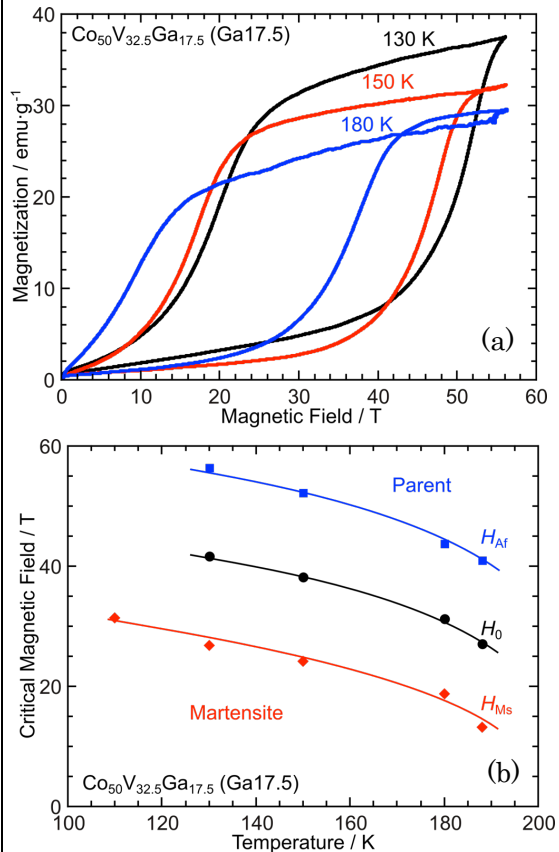


図 4. (a) $\text{Co}_{50}\text{V}_{32.5}\text{Ga}_{17.5}$ ($\text{Ga}_{17.5}$) 合金における強磁場中磁化測定の結果。(b) $\text{Ga}_{17.5}$ 合金における磁場-温度 (H-T) 相図。

Co-Cr-GaSi 合金において出現するマルテンサイト変態のりエンタラント挙動はCo-V-Ga 3 元系において見出すことが出来なかった。ただし、図3のGa17.5合金に注目すると、僅かながらマルテンサイト変態は母相のキュリー温度以下となっており、強磁性母相から常磁性マルテンサイト相への相変態を示すことが分かり、すなわち、磁気相転移に伴う異常なマルテンサイト変態挙動をCo系ホイスラー合金において初めて見出した。

Ga17.5合金を用いたパルス強磁場磁化測定の結果を図4に示す。図4(a)に130 K、150 Kおよび180 Kの結果を示すが、55 Tまでの磁場を印加することで、強磁性母相が誘起されることを初めて確認した。種々の測定温度において臨界転移磁場を決め、温度に対してプロットした結果が図4(b)である。低温マルテンサイト相から高温母相が誘起される臨界磁場は温度の低下に伴い、高磁場側へと上昇することが分かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件) (すべて査読有)

1. Odaira Takumi, Xu Xiao, Miyake Atsushi, Omori Toshihiro, Tokunaga Masashi, Kainuma Ryosuke
"Thermal, magnetic field- and stress-induced transformation in Heusler-type Co-Cr-Al-Si shape memory alloys". Scripta Materialia (2018) In Press.
doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.04.033.
2. Xu Xiao, Nagashima Akihhide, Nagasako Makoto, Omori Toshihiro, Kanomata Takeshi, Kainuma Ryosuke
"Martensitic transformation and phase diagram in ternary Co-V-Ga Heusler alloys". Applied Physics Letters 110(2017)121906.
doi: 10.1063/1.4978878.
3. Jiang Hengxing, Wang Cuiping, Xu Weiwei, Xu Xiao, Yang Shuiyuan, Kainuma Ryosuke, Liu Xingjun "Alloying effects of Ga on the Co-V-Si high-temperature shape memory alloys". Materials and Design 116(2017)300–308 . doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.021.

[学会発表] (計7件)

1. Xu Xiao, Nagashima Akihhide, Miyake Atsushi, Nagasako Makoto, Omori Toshihiro, Tokunaga Masashi, Kanomata Takeshi, Kainuma Ryosuke
"Martensitic and magnetic transitions in Co-V-Ga alloys". Moscow International Symposium on Magnetism (MISM) 2017
 2. Xu Xiao, Nagashima Akihhide, Nagasako Makoto, Omori Toshihiro, Kanomata Takeshi, Kainuma Ryosuke
"Martensitic transformation in Co-V-Ga Heusler alloys". International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT) 2017
 3. 許 焜, 鹿又 武, 貝沼 亮介
"CoCr 基および CoV 基ホイスラー合金におけるマルテンサイト変態と磁気相図". 日本金属学会 2017 年秋期(第 161 回)講演大会
 4. 許 焜, 長嶋 顕秀, 三宅 厚志, 長迫 実, 大森 俊洋, 徳永 将史, 鹿又 武, 貝沼 亮介
"Co-V-Ga ホイスラー合金におけるマルテンサイト変態と磁場誘起相転移". 日本物理学会 2017 年秋季大会
 5. 許 焜, 鹿又 武, 貝沼 亮介
"Co 系ホイスラー合金における異常なマルテンサイト変態と冷却誘起形状記憶効果". 一般社団法人 形状記憶合金協会 第 10 回 SMA シンポジウム 2017 in 松江
- 他 2 件
6. 研究組織
(1) 研究代表者
許 焜 (XU, Xiao)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20781389
(2) 研究分担者
該当なし

(3) 連携研究者
該当なし

(4) 研究協力者
該当なし