

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289230

研究課題名(和文) 著しい格子軟化を利用した弾性熱量効果 新しい冷凍材料としての可能性

研究課題名(英文) Elastocaloric effect using lattice softening &#8211; possibility as new refrigerant materials

研究代表者

福田 隆 (Fukuda, Takashi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50228912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：形状記憶合金が典型的な1次の応力誘起マルテンサイト変態ならびに逆変態するときに発生・吸収する変態潜熱にともない試料温度が大きく変化する。この効果は近年新たな冷凍方法として期待されている。しかしながら、多くの形状記憶合金では、ヒステリシス損失と繰り返しによる特性劣化が問題となっている。本研究では、弱い1次のマルテンサイト変態を示すFe-Pd系の形状記憶合金を用いることで、これらの問題が解決できることを示した。この合金では変態潜熱を利用するのではなく、弾性変形の温度依存性を利用することにより、顕著な弾性熱量効果があらわれる。

研究成果の概要(英文)：Stress-induced martensitic transformation and its reverse transformation are associated with a significant latent heat, which caused temperature change of the specimen. This effect has attracted considerable attention because it can be used as a new refrigeration system. However, the use of typical shape memory alloys as refrigerant material faces two important problems which should be solved. One is hysteresis loss, and the other is deterioration of the refrigerant properties by repetition. In this study, we demonstrated that these problems can be solved by using a weak-first order martensitic transformation in an Fe-Pd alloy. In this alloy we exploit temperature dependence of elastic strain of this alloy to obtain a significant elastocaloric effect instead of using latent heat of first order transformation.

研究分野：材料組織学, 金属物性

キーワード：マルテンサイト変態 格子軟化 磁気冷凍 冷凍材料

1. 研究開始当初の背景

物質に等温的に磁場・電場・静水圧・一軸応力などの外場を印加・除去すると、その物質のエントロピーが変化する(図1の ΔS_{iso})。また、断熱的に外場を印加・除去すると温度が変化する(図1の ΔT_{ad})。これらは、物質の有する熱量効果である。これらの熱量効果の中で特によく知られているのは磁性物質の磁場印加・除去にともなう等温エントロピー変化と、断熱温度変化であり、これらは磁気熱量効果として多くの熱力学の教科書で紹介されている。また、磁気熱量効果は、温室効果ガスを排出しない冷凍原理としても注目されている。

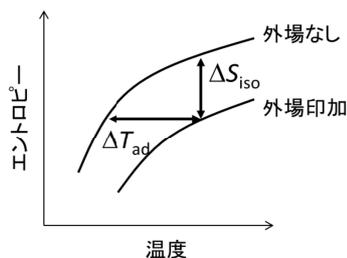


図1 外場の印加・除去にともなう等温エントロピー変化と断熱温度変化。

磁気熱量効果と比べて、比較的操作が簡単な一軸応力の印加・除去にともなう固体物質の等温エントロピー変化や断熱温度変化は従来殆ど注目されることがなかった。(磁気熱量効果との類似性から、これらを弾性熱量効果と呼ぶことにする)その理由は、通常の固体物質における弾性熱量効果が極めて小さいためと考えられる。一軸応力を付加・除荷した際の等温エントロピー変化ならびに断熱温度変化は、その物質の弾性定数の温度依存性と熱容量がわかっているならば、熱力学的な考察から容易に見積もることができる。たとえば、純鉄において報告されている弾性定数と熱容量を用いて、室温で[001]方向に100 MPaの応力を印加した場合の断熱温度変化を計算すると、その値は約1 mKと極めて小さい。

ところで、磁気熱量効果を研究している欧州のグループが、形状記憶合金における1次のマルテンサイト変態を利用することで、巨大な弾性熱量効果を実現できる可能性を見出し、2008年に報告した[E. Bonnet et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 125901]。その著者らは、およそ10K程度の断熱温度変化が一軸応力の付加・除荷により実現可能であると予想した。こののち、今日までの凡そ10年の間に形状記憶合金における弾性熱量効果の研究結果が数多く報告されてきた。

しかしながら、通常の1次のマルテンサイト変態を利用した場合には、冷凍材料としては好ましくないと考えられる問題が3つ指摘されている。ひとつは、弾性熱量効果を実現できる温度範囲が狭いことであり、2つ目

は、1次の相変態に伴うヒステリシス損失による発熱が大きいということである。3つ目は、欠陥の蓄積による冷凍効果の低下である。これらは、1次の磁気変態を利用した磁気冷凍材料においても指摘されている問題点である。申請者は、これらの問題を解決できる材料として著しい格子軟化を示す合金系に注目した。

2. 研究の目的

申請者は、著しい格子軟化を示すFe-31.2Pd合金単結晶を[001]方向から圧縮すると、6%を超える巨大弾性歪が実現可能であるとともに、弾性歪の温度依存性が広い温度・応力範囲において、純鉄の100倍以上となることを見出した[F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita: *Acta Mater.* **61** (2013) 4044]。このように、弾性歪の温度依存性が大きいと、大きな弾性熱量効果が期待できる。実際に、Fe-31.2Pd合金を用いて、室温から240 Kの温度範囲で100 MPaの応力を印加・除去したところ、約50 Kの広い温度範囲において、2K程度の温度変化が実現できることを見出し、その結果を速報として報告した[F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita: *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 16914]。このように広い温度範囲において大きな温度変化が実現できるということは、学術的な観点から興味深いだけでなく、弾性熱量効果を応用した冷凍材料への応用も期待できる。そこで、本研究では、この著しい格子軟化を示す合金系に関して、弾性熱量効果を系統的に調査することとした。以下では、主に発表論文[6]の内容について報告する。それ以外の成果については、発表論文[1]-[5]を参照して頂きたい。

3. 研究の方法

Fe-31.2Pd(at%)合金をアーク溶解法により作製し、その単結晶を浮遊帯域溶融法により育成した。この単結晶から圧縮方向が[001]となる圧縮試験片を切り出し、1373 Kで1時間溶体化熱処理した後、氷水中に焼き入れた。この試料を用いて、様々な温度に保持した状態での圧縮試験を行うとともに、擬断熱条件下での応力付加過程ならびに応力除荷過程での試料の温度変化を、試料表面に取り付けた熱電対を用いて計測した。また、試料の熱容量を緩和法により測定した。

4. 研究成果

図2はFe-31.2Pd合金における比熱 C_p の測定結果である。230K付近にあるピークはこの合金における弱い1次のマルテンサイト変態に由来するものである。このピークから変態潜熱の値は20.9J/molと見積もることができ、走査示差熱測定による測定値ともよく一致する。また、10K以下の温度においては、

$$C_p = \gamma T + \beta T^3$$

のように表すことができ、電子比熱係数 γ は $4.97 \times 10^{-3} \text{ J/molK}^2$ 、また格子比熱係数

$\beta = 8.88 \times 10^{-5} \text{ J/molK}^4$ からデバイ温度は 280K と求めた。このデバイ温度は、純鉄と比べると極めて低く、著しい格子軟化に由来するものと考えられる。

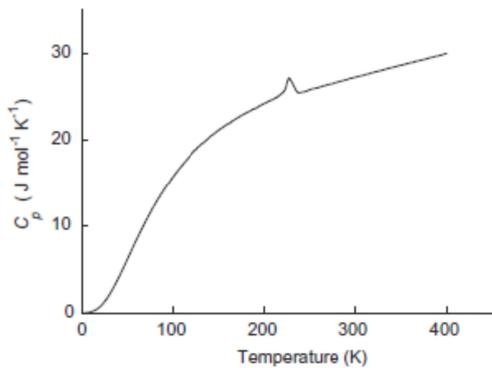


図 2 Fe-31.2Pd 合金の比熱[6] .

応力付加による弾性熱量効果（すなわち、等温エントロピー変化 ΔS_{iso} ならびに断熱温度変化 ΔT_{adi} ）は下記のように表すことができる。

$$\Delta S_{iso}(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^\sigma \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma, \quad (1)$$

$$\Delta T_{adi}(0 \rightarrow \sigma) = - \int_0^\sigma \frac{T}{c} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \quad (2)$$

積分の中身は一定応力下における歪の温度依存性である。単結晶の[001]方向に圧縮応力を付加した状態で歪の温度依存性を測定した結果を、図 3 (a)に示す。また、その温度微分を図 3 (b)に示す。この図より、広い温度範囲にわたって、歪の温度依存性が大きな値をとることがわかる。この結果は、Fe-31.2Pd 合金において大きな弾性熱量効果が期待できることを意味する。

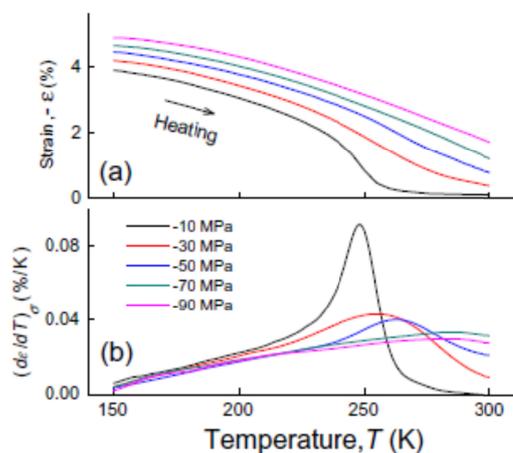


図 3 Fe-31.2Pd 合金における、[001]方向の一定圧縮応力下(10, 30, 50, 70, 90 MPa)での加熱過程における歪の温度依存性(a)ならびにその温度微分の温度依存性[6] .

次に図 4 は母相状態の 250K とマルテンサイト状態である 205K における一定温度下での応力 歪曲線である。応力付加過程と除荷

過程をともに示してある。この曲線より、母相・マルテンサイト相ともに、ヒステリシス損失の小さな弾性的変形を示すことがわかる。このように、ヒステリシス損失が小さいことも、冷凍材料として考えた場合には極めて重要な性質である。

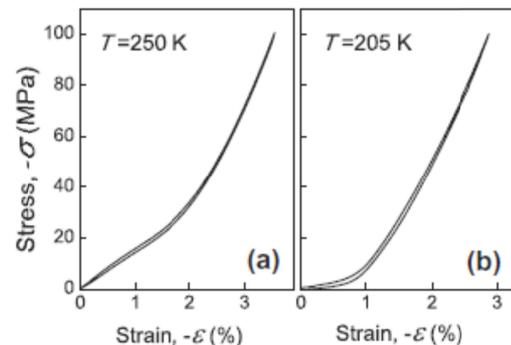


図 4 Fe-31.2Pd 合金における[001]圧縮応力下における応力 歪曲線[6] .

図 5 (a)-(d)は、試料周囲の温度を 250K あるいは 205K に固定しておいて、50MPa あるいは 200MPa の応力を断熱的に付加した際の試料の温度変化を示している。矢印で示した時間において応力を付加しており、その際に温度が急激に上昇していることが見て取れる。また、付加応力が高いほど温度変化が大きいことも見て取れる。温度が急上昇した後、試料温度が指数関数的に減少しているのは、ピストンとの熱伝導ならびに試料周囲との熱伝達の影響である。また図 5(a')-(d')は応力を除去した際の試料の温度変化を示している。2 重矢印で示した時間に応力を除去している。応力除去にともない試料温度が急激に低下していることが見て取れる。また、応力除荷時の温度変化の絶対値は、同じ温度で同じ応力を付加したさいの温度変化とほぼ一致している。これは、ヒステリシス損失が極めて小さいという図 4 の結果からの当然の帰結といえる。

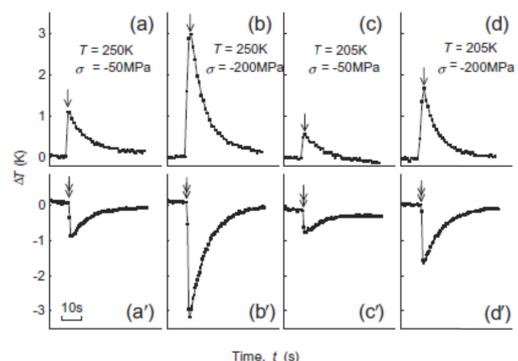


図 5 Fe-31.2Pd 合金における応力付加・除去にともなう試料温度変化の時間依存性。

図 6 は、図 5 の結果ならびに同様の実験結果をまとめたものであり、断熱的温度変化温度の関数として示してある。付加応力としては、(50MPa, 100MPa, 150MPa, 200MPa)をと

ってある．最大 280MPa まで掛けることができるが，今回は 200MPa までしか測定していない（操作ミスによる試料の破損を避けるため）．

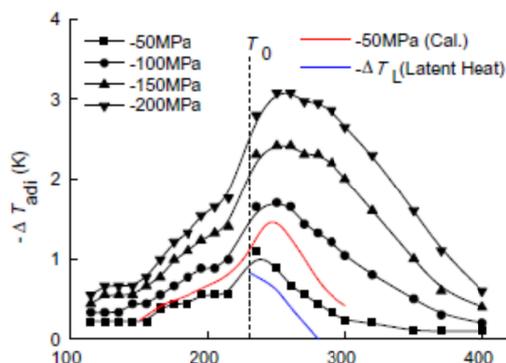


図6 Fe-31.2Pd 合金における断熱的温度変化の温度依存性．付加応力は，(50MPa, 100MPa, 150MPa, 200MPa)．赤線は図3の結果をもとにした50MPaにおける計算値．青線は潜熱の寄与を示す．

図6より，いずれの応力においても， ΔT_{adi} にピークが表れることがわかる．このピークはマルテンサイト変態温度 T_0 よりも少し高く，かつ応力の増加にともない高温側にシフトすることが見て取れる．この結果は図3(b)において，ピークが表れる温度の挙動と対応している．図6の赤の線は(2)式に図3の結果を当てはめて計算した50MPaにおける ΔT_{adi} の結果である．実験値は計算値より少し小さな値を示している．これは，実験における断熱条件が不十分であるための影響と考えられる．個の絶対値の不一致を除けば， ΔT_{adi} の温度以前性の実験値は(2)式を用いた計算値とよく合っていると考えることができる．

図5の青の青線は温度変化に及ぼす潜熱の影響であり，その値は付加応力に依存しない．付加応力が小さいときは，潜熱の影響は小さくないが，付加応力の上昇とともに，潜熱の影響は小さくなるのがわかる．すなわち，Fe-31.2Pd 合金における応力付加・除荷による温度変化 ΔT_{adi} は，主に弾性変形に由来することがわかる．ところで，280K 以上において潜熱が存在しないのはこの合金において1次変態の性質が温度上昇にともない消失し，280K を臨界温度として，それ以上の温度では，母相からマルテンサイト相へと連続的に構造が変わるためである．(この詳細については，発表論文[7]を参照していただきたい．) また，230K 以下において潜熱が存在しないのは，230K で熱誘起マルテンサイト変態をしており，応力付加にともなう変態がないためである．図6において ΔT_{adi} の値が T_0 付近で急激に変化しているのは，潜熱の影響と解釈できる．

図7は300K(母相状態)ならびに205K(マルテンサイト状態)において応力の付加・除

荷を500回以上繰り返した際の試料温度変化の推移を示している．500回以上繰り返しても，温度変化 ΔT_{adi} の値はほぼ一定値をとっていることがわかる．すなわち，Fe-31.2Pd 合金における弾性熱量効果は，極めて安定であることがわかる．これは，ヒステリシスが小さいという図4の結果と対応しており，応力付加・除荷を繰り返しても試料には殆ど欠陥が導入されていないと解釈することができる．

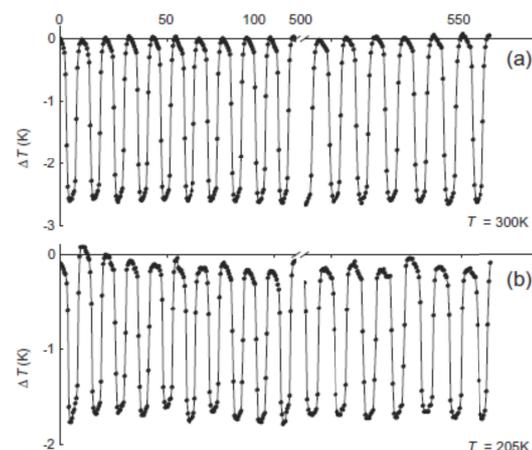


図7 断熱温度変化に及ぼす繰り返し応力付加の影響．付加応力は200MPa，試料周囲の温度は300K(a)，205K(b)．

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7件)

[1] T. Fukuda, T. Kakeshita, Lattice softening in Fe₃Pt exhibiting three types of martensitic transformations, *Metals*, **7** (2017), 156.

[2] T. Kakeshita, F. Xiao, T. Fukuda, Large elastocaloric effect caused by lattice softening in an iron-palladium alloy, *Philosophical Transactions of Royal Society A: Mathematical Physical Engineering Science*, **374** (2016) 2015312.

[3] F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Inverse elastocaloric effect in a Ti-Ni alloy containing aligned coherent particles of Ti₃Ni₄, *Scripta Materialia*, **124**(2016) 133-137.

[4] F. Xiao, X. Liang, X. Jin, Z. Nie, T. Kakesita, T. Fukuda, Stable elastocaloric effect under tensile stress of iron-palladium alloy and its in situ observation, *Acta Materialia*, **118** (2016) 88-94.

[5] F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, M. Jin, X.

Jin, Dynamic mechanical analysis of weak first-order martensitic transformation in an iron-palladium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **649** (2015) 211-215.

[6] F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, X. Jin, Elastocaloric effect by a weak first-order transformation associated with lattice softening in an Fe-31.2Pd (at.%) alloy, *Acta Materialia*, **87** (2015) 8-14.

[7] F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Critical point of martensitic transformation under stress in an Fe-31.2Pd (at.%) shape memory alloy, *Philosophical Magazine*, **95** (2015) 1390-1398.

〔学会発表〕(計 10 件)

T. Fukuda, T. Yamaguchi, T. Kakeshita, S. Harjo, T. Kawasaki, Neutron diffraction study on elastic deformation of an iron-palladium ferromagnetic shape memory alloy, ICFSMA'16 (Sendai, Japan September 5-9, 2016)

T. Fukuda, F. Xiao, T. Kakeshita, Elastocaloric effect caused by lattice softening in an iron-palladium shape memory alloy, (PRICM9, Kyoto, Japan, Aug 1-5, 2016)

T. Kakeshita, F. Xiao, T. Fukuda, Elastocaloric effect in an iron-palladium shape memory alloy, CIMTEC2016 (Perugia, Italy, June 5-9, 2016)

T. Fukuda, T. Kakeshita, A large elastic strain in Fe-Pd and Fe-Pt shape memory alloys, SMST2015(Chipping Norton, Oxfordshire, U.K., May 18-22, 2015).

T. Fukuda, M. Yamamoto, T. Yamaguchi, T. Kakeshita, Magnetocrystalline anisotropy in three martensites of Fe₃Pt, (ICOMAT2014, Bilbao, Spain, July 6-11, 2014)

福田隆, シャオフェイ, 掛下知行: Ti₃Ni₄ を配向析出させた Ti-Ni 合金における応力誘起逆変態にともなう熱量効果 (日本金属学会 2017 春期講演大会 2017 年 3 月 15-17)

福田隆, 掛下知行: 著しい格子軟化を示す Fe 基合金における弾性的巨大変形と熱量効果 (日本金属学会 2016 秋期講演大会 2016 年 9 月 21-23)

福田隆, シャオフェイ, 山口貴士, 佐藤和則, 掛下知行: Fe-Pd 合金に生成するマルテンサイト相ならびに母相の比熱 (日本金属学会 2016 春期講演大会 2016 年 3 月 23-25)

シャオフェイ, 福田隆, 掛下知行: 弱い 1 次のマルテンサイト変態を示す Fe-31.2Pd(at.%)

合金における弾性熱量効果 (日本金属学会 2015 春期講演大会 2015 年 3 月 18-20)

シャオフェイ, 福田隆, 掛下知行: FCC-FCT 変態を示す Fe-31.2Pd(at.%)合金の制振特性 (日本金属学会 2014 秋期講演大会 2014 年 9 月 24-26)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等
下記の URL において, 研究成果の一部を紹介している。
<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse1/achievement/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
福田 隆 (FUKUDA, Takashi)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50228912

(2) 研究分担者
()

研究者番号:

(3) 連携研究者
()

研究者番号:

(4) 研究協力者
()

