

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360304

研究課題名（和文）高成形性・高速巨大歪を示す NiMnGa 粒／空孔／樹脂複合超磁歪材料の微視力学創製

研究課題名（英文） Micromechanical Design and Development of NiMnGa-Particles / Pores / Polymer Giant Magnetostrain Composites with High Formability and High Response

研究代表者

稲邑朋也（INAMURA TOMONARI）

東京工業大学・精密工学研究所・准教授

研究者番号：60361771

研究成果の概要（和文）：

NiMnGa 粒子分散樹脂超磁歪アクチュエータ材料の開発に向けて、NiMnGa 粒子と空孔と見なせる発泡スチロールの体積率や分散状態の磁場駆動特性に及ぼす影響を検討した。その結果、多結晶から粉砕で作製した NiMnGa 粒子分散樹脂複合材料では磁場に不活性な粒子が存在し、その影響で本来活性な粒子も不活性化し、その連鎖反応により材料全体の磁場誘起ひずみが小さくなることがわかった。また、この解決に向けて、発泡スチロールを導入しマトリクス弾性率を下げることを有効であることを明らかにした。新規磁場駆動材料の探索も行った。

研究成果の概要（英文）：

In order to develop new NiMnGa-dispersed polymer based magnetodrive actuator materials, the volume fraction, the crystallographic orientation, the distribution of NiMnGa particles and the introduction of polystyrene foam particles were investigated using silicone and epoxy as matrix materials. Here, the polystyrene foam particles can be regarded as pores. As the results, in the NiMnGa particle dispersed polymer composites in which NiMnGa particles were fabricated by mechanical crush, non-active NiMnGa particles exist with inappropriate crystallographic orientations. The non-active particles play a role of obstacle for the motion of the other active particles. Due to the chain reaction, the magnetostriction of the composites is suppressed. It is also found that the introduction of polystyrene foam particles is effective to reduce the elastic restriction of matrix and thus the magnetic motion is enhanced. Besides, a survey of new magnetostriction materials was done.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	9,200,000	2,760,000	11,960,000
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料・物性

キーワード：複合材料、物性、複合効果

1. 研究開始当初の背景

アクチュエータ材料は、動作速度と仕事量(=歪み×力)により特徴づけられ、より高速で、より仕事量の大きな材料が求められている。形状記憶合金はその発生仕事は大きい、動作が遅い材料であり、圧電素子は、高速駆動できるが、仕事は小さい材料である。新しい機能性材料として、これらの両者の利点を併せ持つ材料が望まれている。

形状記憶効果は、応力負荷時にマルテンサイトバリエーションの再配列が起こり変形し、これを加熱し母相へ逆変態すると元の形状に戻る現象である。TiNiの場合、その発現歪みは10%にも達し、大変形・大回復力を発生するアクチュエータであり、バルブやパイプ締め具など色々の応用がある。しかし、駆動には、冷却→変形→除荷→加熱→冷却のサイクルが必要であり、特に冷却速度が動作を律速するため、バルクでは数ヘルツ程度の駆動速度が限界である。これが動作が遅い理由である。この限界を超えると期待される材料が、磁場駆動形状記憶合金(特にNiMnGa)である。1996年にマルテンサイトバリエーションの結晶磁気異方性により、磁場印加時にバリエーションの双晶変形で磁気容易軸方向のバリエーションに再配列し、巨大磁歪が発現する可能性のあることがUlakkoらにより報告され(Appl. Phys. Lett., 1996), 温度サイクルが不要なため、高速・大変形駆動が可能なアクチュエータとして現在、世界的に研究されている。しかし、まだ実用化には至っていない。その理由は、NiMnGaが、

- 単結晶でなければ動作しないこと、
- 脆性であること、
- 成形性に問題があること、
- 回復性の歪みではないこと、

などの問題点を有するためである。また、NiMnGaは磁場により単結晶で数%の磁場誘起ひずみを発生できるが、磁場の除去だけではそのひずみは回復しないことも課題である。これらの克服のため、我々は、NiMnGa多結晶を単結晶まで粉碎し、ポリマーとの複合化により実用化可能なアクチュエータ材料が作製できると考え、微視力学に基づく材料開発を行ってきた。しかし、マルテンサイト相が10M正方晶となるNiMnGa/ポリマーコンポジットの場合、機械的圧縮→加熱による形状回復を調べると2.2%の形状回復を示し、形状記憶効果を発現することは確認したが、その磁場誘起ひずみは15ppm程度と極めて小さく、その原因の解明と解決が望まれた。このため、その原因を解明するために、複合材料中のNiMnGa粒子の変形過程を調べる必要があった。特に、それまでの実験結果から、マトリックスの樹脂の弾性率が支配因子であることが示唆され、磁場駆動のためにはマトリク

スの弾性率をより低下させる必要があることが示唆された。

2. 研究の目的

これらの問題の解決のために、マトリクス樹脂に「空孔」を導入し、ポーラス化することで弾性率を下げることで磁場駆動のために効果的と考えた。このため、本研究では、NiMnGa粒子/空孔/樹脂を微視力学的設計し、高成形性、高靱性、大歪みで高速駆動できる複合材料アクチュエータを創製することを最終的なゴールとし、そのために複合材料設計の視点から、体積率や分散状態の最適化を行い、および、それらの因子がどのように本複合材料の磁場駆動特性に影響をあたえるかを実験的に検証することを目的とした。また、本複合材料の磁場駆動素子として適当な新材料の探索も併せて行うこととした。

3. 研究の方法

磁場で再配列するマルテンサイト相は正方晶以外に14M斜方晶の相もあり、最大ひずみは10Mで5.9%、14Mで10.6%と、14Mの方が大きいため、14MとなるNiMnGaの方が分散粒子として適している可能性もある。しかし、14Mの場合、低温では磁場動作しない正方晶2Mに変態し、室温まで加熱しても2Mのままという報告もある。そこで、まず、14Mとなり得るNiMnGa合金のマルテンサイト相の熱履歴依存性を調べることにした。次に、NiMnGa合金の単結晶を作成し、磁場、応力や熱による形状記憶動作やバリエーション再配列挙動を確認し、これを用いて複合材料を作製し、その磁場による動作挙動を調べることとした。また、空孔の導入のために、完全な空孔の代わりに、空孔を大量に含む発泡スチロールを分散させることとした。この発泡スチロール粒子の使用により、空孔の体積率や分散状態を系統的に変化させることができる。測定として、磁場によるマルテンサイトバリエーションの再配列は、主に、振動試料型磁力計VSMにより調べることにした。また、NiMnGa粒子の分散状態が磁場駆動に大きく影響を及ぼしていることが示唆されたため、X線マイクロCTを用い、複合材料内部のNiMnGa粒子の分散状態と変形挙動を直接観察することも試みることにした。

4. 研究成果

(1) NiMnGa粒子のマルテンサイトの結晶構造歪みの大きな14Mである $Ni_{54}Mn_{21}Ga_{25}$ を98°Cから室温まで冷却すると14Mと10Mの二種のマルテンサイト相が混在していた。しかし、-80°Cまで冷却した場合および-80°C以下から室温まで加熱した場合は、2Mとなることを明らかにした。よって、100°C付近で保持

後に室温に冷却した粒子が 14M となり磁場駆動に適していることを明らかにした。

(2) 多結晶から粉碎で作製した NiMnGa 粒子分散シリコン複合材料の磁場印可歪み

上記の 14M となる $\text{Ni}_{54}\text{Mn}_{21}\text{Ga}_{25}$ 多結晶体を粉碎し、熱処理後、シリコンと混練し、50vol% NiMnGa/シリコンゴムコンポジットを作製し、磁場誘起ひずみ測定を行った。その結果、今回の得られた磁場誘起歪みは最大 25ppm であった。これは過去の 10M コンポジットの報告値 15ppm より大きいといえる。よって、10M と 14M の NiMnGa 粒子分散樹脂複合材料では、それらの分散粒子が同じ割合で磁場による再配列が起きている可能性が指摘できた。磁場誘起ひずみが小さい理由としては、分散粒子の配向がランダムなため、印加磁場でバリエント再配列が起きるのは一部に限られることが原因と考えられた。大きな磁場誘起ひずみを観測するためには各粒子の方位をそろえる必要があり、このため単結晶が必要と考え、その作製を行うこととした。

(3) NiMnGa 単結晶粒子分散樹脂複合材料の磁場によるバリエント再配列

磁性形状記憶合金 NiMnGa をフローティングゾーン法で作製し、磁場による再配列挙動を確認した後に、ポリマーと複合化した。マルテンサイトバリエントの再配列を光学顕微鏡と振動試料型磁力計で測定すると共に、X線マイクロCTにより実際に複合材料内部の粒子の分散や変形挙動を測定することとした。その結果、作製した単結晶が磁場でバリエント再配列を起こすことを確認した。次に、同一の NiMnGa 粒子を用い、マトリクスシリコンの体積率を変化させ、VSMにより磁化挙動を測定した。その結果を図 1 に示す。NiMnGa の組成は 50mol%Ni-28mol%Mn-22mol%Ga であり、得られた単結晶の方位は $\langle 321 \rangle$ である。このように、13vol%程度より NiMnGa が多いと磁場によるバリエント再配列が出現し、当初の予想通り、マトリクスの弾性率が低くなると NiMnGa 粒子の磁場によるバリエント再配列挙動が起こることが明らかになった。

(4) NiMnGa 粒子の分散状態

NiMnGa 粒子がマトリクスポリマー中どのように分散しているかを明らかにするため、マイクロCTにより分散状態を調べた。多結晶からの粉碎で作製した 20vol%NiMnGa 粒子分散シリコン複合材料のマイクロCT像を図 2 に示す。また、次に、応力印可時に複合材料が均一に変形するかどうかを明らかにするために、より固く、圧縮変形が保持される 30vol%NiMnGa 粒子分散エポキシ複合材料

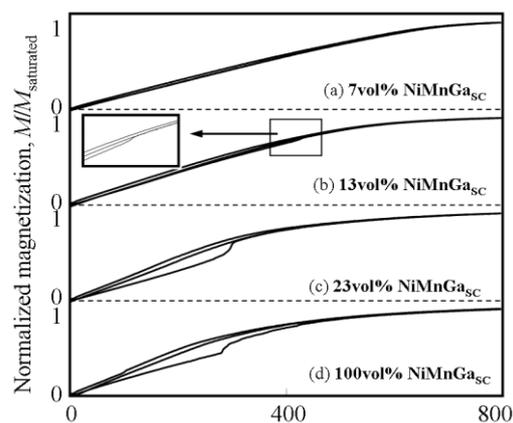


図 1 NiMnGa 単結晶粒子を埋入したシリコン複合材料の磁場によるバリエント再配列挙動。

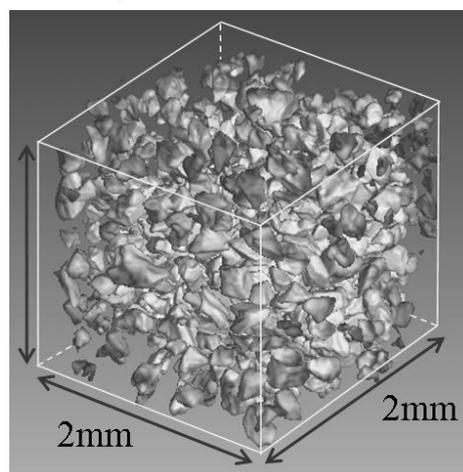


図 2 20%NiMnGa 粒子分散シリコン複合材料のマイクロCT像。

を用い、0~50%の圧縮変形を行い、マイクロCT観察を行った。その結果を図 3 に示す。このように、複合材料でも均一に変形していくことが明らかとなった。

(5) マトリクス樹脂の弾性率制御と磁場誘起ひずみ

マトリクスの弾性率を制御するために、発泡スチロール (ポリスチレン) 粒子を混入し、マトリクス樹脂の弾性率を機械試験で測定した。その結果を図 4 に示す。非弾性領域が多いため、ひずみ量 0.2%での接線から弾性率とした。その結果を発泡スチロールの体積率に対してプロットした結果を図 5 に示す。これらより、期待通り、空孔を大量に含み、空孔と見なせる発泡スチロール粒子の体積率が増加すると弾性率が低下することが明らかとなった。次に、磁場誘起ひずみが発生することを確認した $\langle 100 \rangle$ 方位からなる NiMnGa 単結晶粒子を用い、図 6 のようにシリコンと発泡スチロール粒子を配置し、VSMにより時価挙動を調べた。ここで、発泡スチロール粒子の数を換え、体積率の影響と、

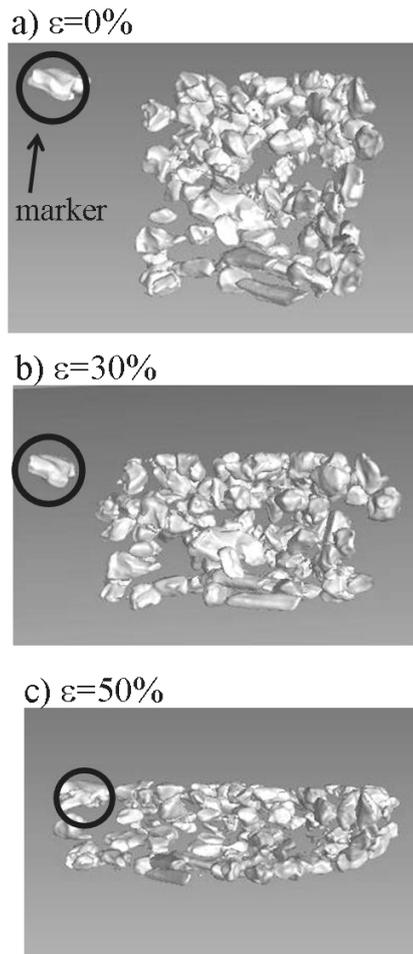


図3 40vol%NiMnGa 粒子分散シリコン複合材料の圧縮変形におけるその場マイクロ CT 観察結果：(a) 未変形、(b) 30%変形、(c) 50%変形、図中の○印はマーカーを示す。

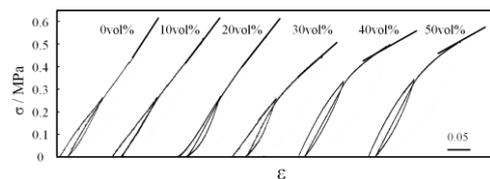


図4 種々の体積率の発泡スチロールを含むシリコンの引張試験結果。

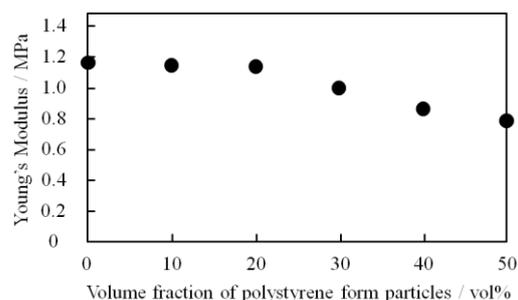


図5 上記機械試験より得られた弾性率。

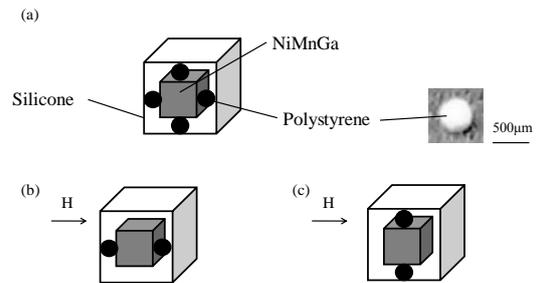


図6 NiMnGa 単結晶粒子/発泡スチロール/シリコン複合材料の配置と磁場方向。

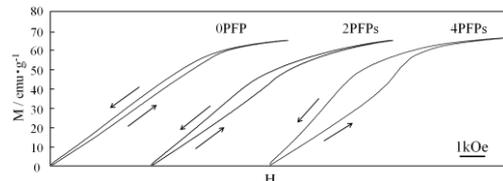


図7 図6で示した試料のVSM結果。

および、磁場印加方向と発泡スチロール粒子の影響を調べることとした。その結果、発泡スチロール粒子の配置の違いによる磁化挙動の差は認められないが、図7のように発泡スチロール粒子数が増えると磁化挙動が変化した。これより得られたバリエーション再配列時の磁場を発泡スチロール粒子数で整理すると、粒子の無いときは再配列が起こらず、2粒子では3.7kOe、4粒子では2.6kOeと明らかに発泡スチロールの体積率が増えるとNiMnGaのバリエーション再配列が起こりやすくなることが明らかとなった。これより、マトリクスの弾性率を、空孔と見なせる発泡スチロールの導入により制御し、それによりNiMnGa粒子の磁場印可によるマルテンサイトバリエーションの再配列挙動を制御できることが明らかになった。

(6) 複合材料中のNiMnGa粒子の磁場誘起バリエーション再配列挙動に及ぼす磁場印可方向の影響

複合材料中のNiMnGa粒子が磁場印加時に再配列し難く、発生ひずみが小さい原因として、複合材料中では粒子の方位がランダムであり、その結果、磁場によりバリエーション再配列しにくい粒子が存在することが考えられる。これを明らかにするために、磁場駆動することを確認した単結晶粒子を含む複合材料を作製し、VSM中で磁場印加方向を変化させ、バリエーション再配列挙動を調べた。その結果を図8に示す。ここでは、磁場方向を、もっとも磁場駆動し易い<100>から、し難い<110>方向に変化させた結果を示す。また、比較のために、単結晶自身と複合材料の両方を示した。このように、NiMnGa粒子では磁場印可方向が<100>から<110>にずれるにつれ、

マルテンサイトバリエーション再配列を起こすために必要な磁場強度は増加する。複合材料も同様の傾向を示すが、 $\langle 100 \rangle$ 方位の場合でも、再配列に必要な磁場強度は単結晶よりも大きく、再配列には、マトリクスの弾性拘束に打ち勝つだけの磁場を与える必要があることがわかる。また、磁場方向を変えると、単結晶同様に再配列に必要な磁場強度が上昇するが、 30° を超えると再配列しなくなることがわかる。これより、複合材料中では、粒子がランダムに配列しており、このため、磁場印加しても再配列しない NiMnGa 粒子が存在することが多くあることが推察できる。

さらに、複合材料中に磁場動作する NiMnGa 単結晶粒子と磁場動作しない粒子の両方を導入し、磁場誘起ひずみをマイクロ CT で測定した。これを図 8 に示す。磁場動作する NiMnGa 単結晶粒子も、しない粒子の弾性場により、動作しなくなることが明らかになった。

このように、多結晶から粉砕により作成した NiMnGa 単結晶粒子分散樹脂複合材料では、

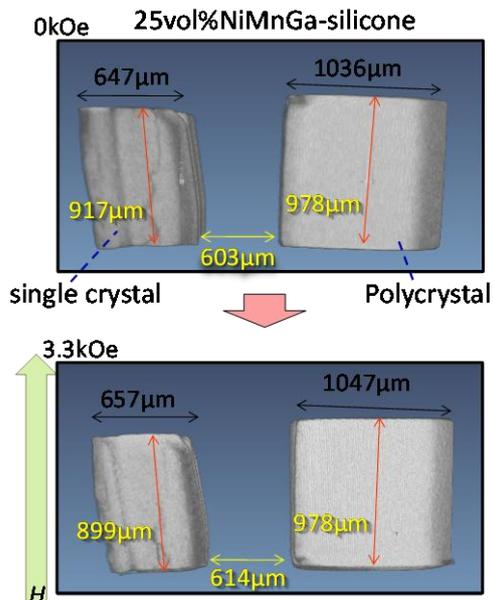


図 8 磁場動作する活性 NiMnGa 粒子 (左) と不活性粒子 (右) が混在した複合材料の磁場印加時のマイクロ CT 像。形状が変わらないことがわかる。

磁場により不活性な粒子が存在し、その影響で本来活性な粒子まで不活性化することが明らかになり、その連鎖反応により複合材料全体の磁場誘起ひずみがきわめて小さくなっていることが明らかになった。また、この解決に向けて、マトリクスの弾性率を下げるのが有効であり、さらに、粒子間距離の制御や粒子の方位制御が有益であることを示すことができた。また、さらに、 Au_2MnGa な

どを基調とした磁場駆動材料の探索を行い、拡散接合法により効率的に材料探索できることなども明らかにした。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Yui Watanabe, Motoki Okuno, Yoshinaka Shimizu, Hiroyasu Kanetaka, Tomonari Inamura and Hideki Hosoda: Martensite Variant Reorientation of NiMnGa/Silicone Composites Containing Polystyrene Foam Particles, Materials Science Forum, 2011, to be published (査読有).
- ② Hideki Hosoda and Tomonari Inamura: Development of NiMnGa/Polymer Composite Materials, Materials Science Forum, 2011, to be published (査読有).
- ③ Motoki Okuno, Tomonari Inamura, Hiroyasu Kanetaka and Hideki Hosoda: Compression Behavior and Texture Development of Polymer Matrix Composites Based on NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy Particles. Materials Science Forum, 654-656, 2103-2106, 2010, (査読有)
- ④ Satoshi Tsutsumi, Hideki Hosoda, Tomonari Inamura and Kenji Wakashima: Phase Equilibrium of the AuMn-Cu₂MnGa System, Advanced Materials Research, 89-91, 574-579, 2010, (査読有).

[学会発表] (計 14 件)

- ① 細田秀樹, 稲邑朋也, 若島健司, 奥野元貴, 後藤章仁, 金高弘恭, NiMnGa粒子分散樹脂複合材料磁場駆動型アクチュエータの粒子状態と変形挙動, 第35回複合材料シンポジウム, 2010/10/13, 広島県情報プラザ.
- ② 奥野元貴, 稲邑朋也, 細田秀樹, 清水良央, 金高弘恭, ポリマーと複合化されたNiMnGa単晶粒子のバリエーション再配列挙動に及ぼす粒子分散状態の影響, 日本金属学会2010年秋期大会, 2010/9/26, 北海道大学.
- ③ 渡邊結衣, 奥野元貴, 稲邑朋也, 細田秀樹, 清水良央, 金高弘恭, NiMnGa/Silicone/Polystyrene複合材の磁場によるバリエーション再配列挙動, 日本金属学会2010年秋期大会, 2010/9/25, 北海道大学.

- ④ Motoki Okuno, Tomonari Inamura, Hiroyasu Kanetaka, Hideki Hosoda: Compression Behavior and Texture Development of Polymer Matrix Composites Based on NiMnGa Ferromagnetic Shape Memory Alloy Particles, The 7th Pacific Rim International Conference on Advanced materials and Processing, 2010年8月3日, Carnes Convention Center, Australia.
- ⑤ 江崎憲太, 稲邑朋也, 細田秀樹, 形状記憶合金の動的熱機械測定における $\tan \delta$ の解析的検討, 日本金属学会2009年春期大会, 2010/3/30, 筑波大学.
- ⑥ 細田秀樹, 化合物系およびTi系形状記憶合金の材料設計, 日本金属学会2009年春期大会, 2010/3/29, 筑波大学.
- ⑦ 奥野元貴, 稲邑朋也, 細田秀樹, 清水良央, 金高弘恭, NiMnGa粒子分散ポリマーコンポジットの粒子分散状態と磁場誘起ひずみ, 日本金属学会2009年秋期大会, 2009/9/17, 京都大学.
- ⑧ 堤 聡, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一, TiPt-TiCoの拡散接合による拡散挙動と変態挙動, 日本金属学会2009年秋期大会, 2009/9/16, 京都大学.
- ⑨ 後藤章仁, 森田邦夫, 稲邑朋也, 細田秀樹, 若島健司, NiMnGa単結晶/ポリマー複合材料バリエーション再配列に及ぼす磁場方向とポリマー拘束の影響, 日本金属学会2009年秋期大会, 2009/9/15, 京都大学.
- ⑩ S. Tsutsumi, H. Hosoda, T. Inamura and K. Wakashima, Phase Equilibrium of the AuMn-Cu₂MnGa System, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec'2009), 2009/8/27, Berlin, Germany.
- ⑪ 若島健司, 稲邑朋也, 細田秀樹, Ni₂MnGa粒子分散ポリマーコンポジットの磁場誘起ひずみに及ぼす主要因子と最大ひずみ量の微視力学モデル推算, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008/9/23, 熊本大学.
- ⑫ 奥野元貴, 後藤章仁, 稲邑朋也, 細田秀樹, 若島健司, 磁性形状記憶合金NiMnGa粒子分散ポリマー複合材料の圧縮応力誘起集合組織, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008/9/23, 熊本大学.
- ⑬ 後藤章仁, 奥野元貴, 稲邑朋也, 細田秀樹, 若島健司, 強圧縮ファイバーテクスチャーを持つNiMnGa粒子分散ポリマー複合材料の異方性, 日本金属学会2008年秋期大会, 2008/9/23, 熊本大学.
- ⑭ 後藤章仁, 稲邑朋也, 細田秀樹, 若島健司, 強磁性形状記憶合金NiMnGa/ポリマーコンポジットの作製と評価, 日本機械学会2008年度年次大会, 2008/8/4, 横浜国立大学.

[その他]

<http://www.mater.pi.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

(2009年度～2010年度)

稲邑 朋也 (INAMURA TOMONARI)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授
研究者番号：60361771

(2008年度)

若島 健司 (WAKASHIMA KENJI)

東京工業大学・精密工学研究所・教授
研究者番号：70016799

(2) 研究分担者

細田 秀樹 (HOSODA HIDEKI)

東京工業大学・精密工学研究所・教授
研究者番号：10251620

(2008年度)

稲邑 朋也 (INAMURA TOMONARI)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授
研究者番号：60361771

(2009年度より研究代表者に変更)

(2008年度)

柴田 暁伸

東京工業大学・精密工学研究所・助教
研究者番号：60451994