

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14498

研究課題名（和文）極低温で利用できる巨大弾性バルク合金の開発 - 水素社会を支える金属シール材料 -

研究課題名（英文）Development of ultra-elastic bulk alloys usable at cryogenic temperatures: metal seal materials for hydrogen society

研究代表者

許勝 (Xu, Sheng)

東北大学・工学研究科・特任助教

研究者番号：10907033

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：サイクル熱処理によって作製した室温巨大弾性歪を示すCu-Al-Mn単結晶合金試料に対して、J-PARCでのその場中性子回折実験結果を解析したところ、母相の体心立方構造を保ったまま可逆的な格子歪みが生じる真の弾性変形であることが判明した。さらに、室温から4.2Kの極低温までの機械試験を行った結果、一定の応力以下では低ヤング率と比較的大きな弾性歪みを示すことが分かった。高応力下ではマルテンサイト変態が誘起されたが、除荷によって逆変態が起こり、極低温でも擬弾性による大きな可逆歪みが生じることが明らかとなった。以上の結果から、本合金は極低温シール材として有望であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素社会の実現に向け、安全で信頼性が高く、漏れのない液体水素の輸送・貯蔵技術の開発が求められている。その中でも、液体水素環境に対応できるシール材の開発が重要である。本研究により、極低温でもゴムのような弾性復元力および低ヤング率と高強度を備えたバルク金属材料の開発に成功した。この材料を使用することで、液体水素温度（-253℃）下でも高い信頼性を持ち、再利用可能な弾性変形金属シール材の製作が可能となる。将来的に、液体水素温度での弾性変形金属シール材を実装できれば、水素社会の発展に向けた多大な貢献が期待される。

研究成果の概要（英文）：We analyzed the in-situ neutron diffraction experiment results at J-PARC on a Cu-Al-Mn single crystal alloy sample prepared by cyclic heat treatments, which exhibited giant recoverable strain at room temperature. It was found that the origin of this strain is a true elastic deformation, characterized by reversible lattice strain while maintaining the body-centered cubic structure of the parent phase. Furthermore, mechanical tests conducted from room temperature down to an extremely low temperature of 4.2K revealed that under certain stress levels, the alloy exhibits a low Young's modulus and relatively large elastic strain. Under high stress, martensitic transformation was induced, but upon unloading, reverse transformation occurred, resulting in large reversible strain due to pseudoelasticity even at extremely low temperatures. Based on these results, it is inferred that this alloy is promising as a material for cryogenic seals.

研究分野：金属工学

キーワード：弾性変形 単結晶 格子安定性 低ヤング率 マルテンサイト変態 超弾性 形状記憶合金

1. 研究開始当初の背景

現在日本ではカーボンニュートラルを実現するために、水素社会の構築に向けて動いている。水素エネルギーシステムの普及、発展には、高いエネルギー密度を有する液体水素の輸送・貯蔵が欠かせない。液体水素は -253°C での極低温流体であり漏れると爆発する恐れがあることから、安全で信頼性が高く、漏れない液体水素の輸送・貯蔵技術の開発が求められている。その中でも、液体水素環境に対応できるシール材の開発が重要である。ゴムやプラスチック製のOリングは低温劣化・損傷による気密性低下の問題点があることから、メタルOリングに代表される金属シール材が注目されている。しかしながら、現用されているステンレス鋼や黄銅製金属シール材は以下の問題点がある。(1) 締付力が大きいために、フランジ構造が大きくなる、又はシール材が塑性変形によって再利用できない；(2) 弾性復元量が小さく、溝加工の寸法精度が厳しくなる(微小漏れ)；(3) フランジに対するダメージが大きく、フランジの再使用に限界がある。そこで、液体水素温度(-253°C)下での使用においても高い信頼性を有し、再利用が可能な弾性変形金属シール材を作製するためには、極低温でもゴムの様な弾性復元力及び低ヤング率かつ高強度を備えたバルク金属材料の開発が求められる。

しかし、一般に金属並びに合金は理想強度に達する前に、転位が運動し塑性変形が始まる。そのため、バルク金属材料において数%もの大きな弾性変形を実現させることは不可能と考えられてきた。例えば、シール材としてよく使用されている SUS316L ステンレス鋼はヤング率が190GPaを超え、弾性ひずみが0.2%未満である。最近、申請者は、規則bcc構造を有する β 相Cu-Al-Mn合金単結晶を $\langle 100 \rangle$ 方向で引張試験したところ、室温で600MPaを超える高強度かつ25GPa以下の著しく低いヤング率かつ4%を超える巨大な弾性変形が得られることを見出した。今回得られた巨大弾性歪みは、ステンレス鋼を含むほとんどの実用バルク金属材料を1桁超えているが、その起源は未だ不明である。また、広い温度範囲で優れた弾性特性を得るために、 β 相の安定性の調整は重要である。申請者らの研究チームは、従来からの研究により主にMn濃度を高めることより β 相を安定させるとの知見を得ている。以上により本研究では、室温における巨大弾性変形の起源を明らかにして、得られた材料設計指針に基づく合金設計と組織制御より低温でも巨大弾性変形を実現することが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、学術的に詳細な実験および計算によりCu-Al-Mn基合金の巨大弾性変形の起源を解明するとともに、極低温弾性合金の実用化に向けて、材料設計指針及び熱処理プロセスの指針を決定することを目的とする。

3. 研究の方法

具体的な研究内容と方法は以下の通りである。

(1) 弾性変形の物理的起源の解明：室温巨大弾性変形を示す既存Cu-Al-Mn単結晶合金試料に対して、その場SEM-EBSDとJ-PARCでその場中性子回折実験を行い、試料表面の組織的な変化及び試料内部の結晶学的な変化を調査する。また、物理特性測定システム(PPMS)の拡張オプションを用いて単結晶合金の弾性定数を極低温(-271°C)から室温まで測定し、格子安定性の観点から弾性変形の起源を考察する。

(2) 合金設計と試料作製：極低温巨大弾性変形を出すために、 β 相安定性(変態温度)の制御と諸特性に優れた単結晶の作製を両立する必要があると予想している。本研究では、Mn濃度を調整することともに、変態温度と異常粒成長の駆動力を調査し、極低温において β 相が安定で単結晶作製の容易な合金を開発する。このようにして得た組成に対して、サイクル熱処理法より単結晶試料を作製する。効率的に数cm長さの単結晶を得るために、温度、昇温/降温速度等の熱処理条件を最適化する。

(3) 極低温弾性変形特性の評価：作製した単結晶合金において、引張試験を用いて -269°C から室温までの弾性変形特性を評価する。

4. 研究成果

(1) 巨大弾性変形の物理的起源

大きなヒステリシスフリー可逆変形の発見当初は、応力誘起マルテンサイト相変態の寄与が考えられた。その起源を明らかにするため、まず走査電子顕微鏡(SEM)を用いて引張試験中の表面組織変化のその場観察を行った。図1aに示すSEMによる表面観察結果によれば、引張変形中の表面変化は均一であり、マルテンサイト相変態による表面起伏は見られなかった。図1bのその場EBSD観察結果から

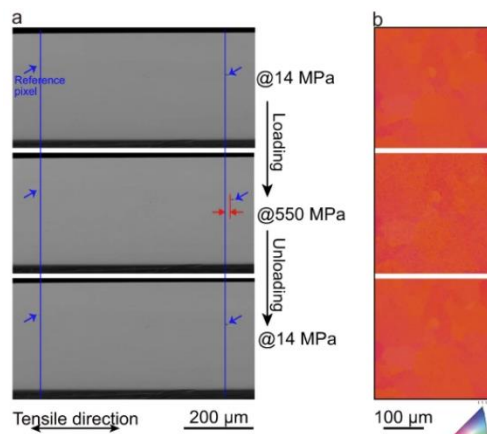


図1 SEM及びEBSDによる引張変形中のその場組織観察。

は、結晶方位が変形中に逸脱せず、BCC 構造を保持していることが確認された。これらのその場組織観察は、大きな可逆変形中にマルテンサイト相変態や双晶化が起こらないことを示している。この事実は、ナノスケールでのその場透過電子顕微鏡観察でも確認された。したがって、本バルク Cu-Al-Mn 合金における大きな可逆変形は、 β 単相における本質的な弾性特性であると推定される。さらに、引張変形中のその場中性子回折実験も行われた。その結果、図 2 に示すように、BCC 母相以外の回折パターンは変形中に観察されず、変形による格子歪みがマクロ的な可逆歪みと一致していたことから、Cu-Al-Mn 合金における大きな可逆歪みの本質は、形状記憶合金の「擬弾性変形」を引き起こすマルテンサイト変態と関係なく、母相の体心立方構造を保ったまま可逆的な格子歪みが生じた真の弾性変形であることがわかった。また、合金の弾性定数を測定したところ、非常に低い正方晶せん断弾性率と大きな弾性異方性が確認された (図 3)。これは $\langle 100 \rangle$ 方向での大きな弾性歪みと関連していると考えられる。

(2) $\langle 100 \rangle$ 単結晶の作製

バルク $\langle 100 \rangle$ 単結晶の作製には、一方向凝固とサイクル熱処理を組み合わせた方法を採用した。サイクル熱処理では、状態図上の β 相の温度域と ($\beta + \alpha$) 二相の温度域で熱サイクルを施すことで、異常粒成長現象が生じ、低コストで量産性の高い単結晶作製手法となる。一方向凝固による $\langle 100 \rangle$ ファイバー集合組織を持つ多結晶を出発材とし、サイクル熱処理を利用することで $\langle 100 \rangle$ 単結晶の作製が可能である。より効率的な単結晶化のために、サイクル熱処理条件の最適化を行った。高温側を 900°C 、低温側を 480°C とし、昇温・降温速度を $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下にすると、異常粒成長の駆動力が効果的に蓄積され、単結晶の作製が容易になる。図 4 に示すように、この方法により、数センチメートルの長さの $\langle 100 \rangle$ 単結晶板材を大量に作製することができた。

(3) 極低温での機械特性

極低温の 4.2K から室温までの引張試験を行ったところ、図 5 に示すように、ヤング率が 25GPa と低く、温度変化によってほぼ一定であることが分かった。一方で、低温になると母相の安定性が下がるため、応力誘起マルテンサイト変態が生じたが、依然として比較的大きな弾性歪み (約 $1.5\% @ 150\text{K}$) が得られていた。また、この応力誘起マルテンサイト変態が可逆的であるため、それによる擬弾性も極低温の 4.2K まで確認された。低ヤング率かつ高可逆歪みが確認されたため、高い信頼性を有し、再利用が可能な極低温用弾性変形金属シール材への応用が期待できると考えられる。

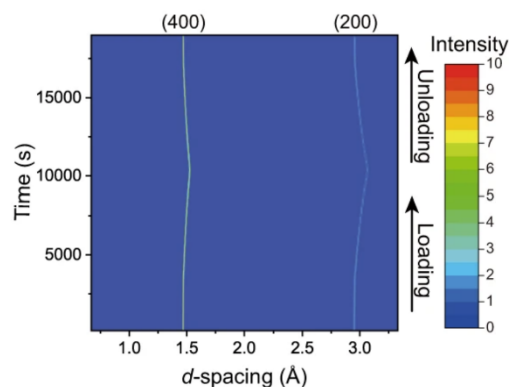


図 2 荷重方向における引張変形中のその場中性子回折パターン。

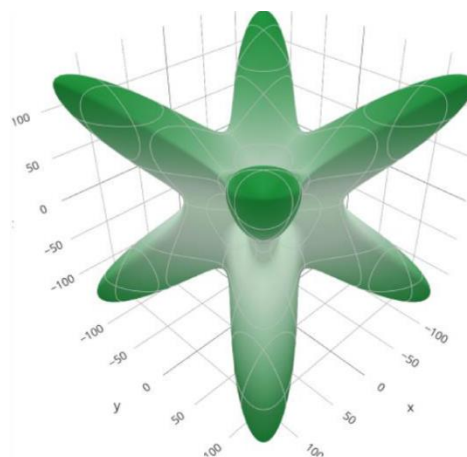


図 3 弾性定数を用いて計算したヤング率の結晶方位依存性。



図 4 サイクル熱処理による作製したバルク単結晶。

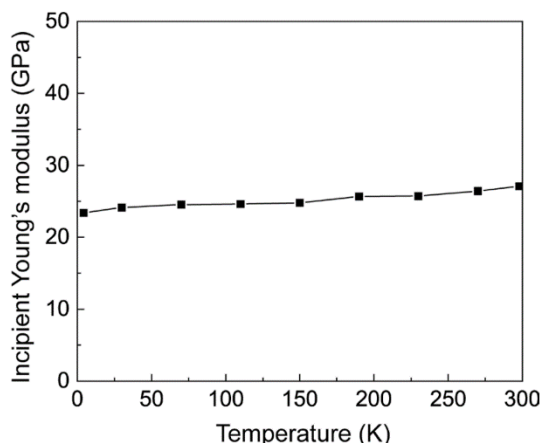


図 5 ヤング率の温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Xu Sheng, Odaira Takumi, Sato Shunsuke, Xu Xiao, Omori Toshihiro, Harjo Stefanus, Kawasaki Takuro, Seiner Hanus, Zoubkova Kristyna, Murakami Yasukazu, Kainuma Ryosuke	4. 巻 13
2. 論文標題 Non-Hookean large elastic deformation in bulk crystalline metals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5307
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-32930-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Odaira Takumi, Xu Sheng, Hirata Kenji, Xu Xiao, Omori Toshihiro, Ueki Kosuke, Ueda Kyosuke, Narushima Takayuki, Nagasako Makoto, Harjo Stefanus, Kawasaki Takuro, Bodnarova Lucie, Sedlak Petr, Seiner Hanus, Kainuma Ryosuke	4. 巻 34
2. 論文標題 Flexible and Tough Superelastic Co-Cr Alloys for Biomedical Applications	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 2202305 ~ 2202305
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/adma.202202305	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 許勝、許晶、大森俊洋、貝沼亮介、ハルヨステファヌス、川崎卓郎	4. 巻 58
2. 論文標題 その場中性子回折による金属材料における巨大弾性歪み現象の解明	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 中性子産業利用推進協議会 季報「四季」	6. 最初と最後の頁 1~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 S. Xu, T. Odaira, X. Xu, T. Omori, T. Kawasaki, S. Harjo, R. Kainuma	4. 巻 2
2. 論文標題 Study on Large Elastic Deformation in Bulk Metal by In Situ Neutron Diffraction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 J-PARC Annual Report 2022	6. 最初と最後の頁 4~6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 許勝, 大平拓実, 佐藤駿介, 許焜, 大森俊洋, ハルヨ ステファヌス, 川崎卓郎, Hanus Seiner, Kristyna Zoubkova, 村上恭和, 貝沼亮介
2. 発表標題 ホイスラー型バルクCu-Al-Mn合金における巨大弾性変形
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季（第172回）講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Song, S. Xu, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 A lightweight Ti-Al-based shape memory alloy with B2-ordered structure
3. 学会等名 2022 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Xu, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 Observation of non-Hookean huge elastic deformation in a bulk Heusler-type Cu-Al-Mn alloy
3. 学会等名 2022 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S. Mochimaru, T. Ito, S. Xu, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 Novel Co-Al-Si shape memory alloy with B2-structured parent phase
3. 学会等名 2022 Materials Research Society (MRS) Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許晶 , 大平拓実 , 許勝 , 平田研二 , 大森俊洋 , 植木洸輔 , 上田恭介 , 成島尚之 , 長迫実 , Stefanus Harjo , 川崎卓郎 , Lucie Bodnarova , Petr Sedlak , Hanus Seiner , 貝沼亮介
2. 発表標題 低ヤング率を有するCo-Cr-Al-Si 超弾性合金
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期 (第171回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 持丸駿哉 , 伊東達矢 , 許勝 , 許晶 , 大森俊洋 , 貝沼亮介
2. 発表標題 Co-Al-Si合金におけるB2/L10マルテンサイト変態と超弾性
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期 (第171回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李炯録 , 許勝 , 大森俊洋 , 貝沼亮介
2. 発表標題 Cu-Al-Mn 形状記憶合金の異常粒成長挙動に及ぼすマイクロ組織の影響
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期 (第171回) 講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宋雨キン , 許勝 , 許晶 , 大森俊洋 , 貝沼亮介
2. 発表標題 Ti-Al-Cr系合金における超弾性効果
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期 (第171回) 講演大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

4.3%を超える巨大弾性歪みを示す金属を開発
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2022/10/press20221013-01-metal.html>
New Bulk Metal Alloy Shows a Large Elastic Strain
https://www.tohoku.ac.jp/en/press/bulk_metal_alloy_elastic_limiting_strain_greater_than_4.3.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
チェコ	チェコ科学アカデミー	チェコ工科大学	