

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18877

研究課題名（和文）Mn基リエントラント形状記憶合金の創製

研究課題名（英文）Development of Mn-based reentrant shape memory alloys

研究代表者

XU XIAO (Xu, Xiao)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20781389

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：代表者らが開発したCoCrGaSi形状記憶合金は冷却時に無拡散的に母相-マルテンサイト(M)相-母相の挙動を示し、冷却による形状記憶効果および新規固体冷媒材料など、応用への期待もされているが、CoCrGaSi合金はコストが高いため、本研究は低コストであるMnZn合金に注目した。本研究によって、MnZn合金はbcc-hcpタイプの無拡散型相変態を示すことを見出し、低温ではbcc相とhcp相の相安定性の逆転現象も見つかっているが、非熱弾性型変態および部分的な拡散変態のため、リエントラントM変態とはならなかった。また、MnZn 2元系を系統的に調査したことで、平衡状態図を実験的に決めることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

代表者らは、冷却で母相-マルテンサイト(M)相-母相といった異常な変態挙動（リエントラントM変態挙動）を有するCoCrGaSi形状記憶合金を開発した。CoCrGaSi形状記憶合金は様々な応用の可能性が見込まれるが、コストが高いことがネックである。本研究は、MnZnという、CoCrGaSiの1/20のコストである合金系に注目して挑戦的研究を行った。最終的にリエントラントM変態を見出すことはできなかったが、部分的な拡散変態の形でリエントラント変態と同様の相安定性の逆転現象を見出し、今後リエントラントM変態挙動を有する形状記憶合金の開発指針に大きな意味を持つ研究成果が得られた。

研究成果の概要（英文）：The PI's group have developed CoCrGaSi shape memory alloys showing an abnormal parent->martensite(M)->parent diffusionless transformation. The CoCrGaSi alloys show cooling-induced shape memory effect and elastocaloric effect thus being candidates for applications, but they are expensive. In this research, we focused on an inexpensive MnZn system. We found a bcc-hcp-type diffusionless transformation, accompanied with a phase stability reversal at low temperatures for the bcc and hcp phases. However, the reentrant M transformation phenomenon was not observed because of the nonthermoelastic M transformation and the partial diffusion for this system. We also systematically examined the MnZn binary alloy system and experimentally determined the phase diagram.

研究分野：金属物性

キーワード：形状記憶合金 リエントラント・マルテンサイト変態

1. 研究開始当初の背景

NiTi を代表とする形状記憶合金は、加熱で形状回復が得られる形状記憶効果および、通常の金属で得られる 1% 以下の弾性変形を大きく超える超弾性効果を示し、アクチュエータや医療用ステント等、幅広く応用されている。これらの機能特性の発現には、マルテンサイト変態と呼ばれる、冷却時に母相→マルテンサイト相の無拡散変態がベースとなっている。

代表者らは、CoCrGaSi 合金において、冷却時に母相→マルテンサイト相→母相(bcc→fct→bcc)の挙動を示す異常な無拡散変態を報告し、CoCrGaSi 合金においても形状記憶効果を報告した¹。リエントラントマルテンサイト変態を示す CoCrGaSi 合金は、世界初の冷却による形状記憶効果実現し¹、室温付近で超弾性効果の臨界応力が極めて小さい温度依存性を示す²ことで、外気温が変化しても性能が影響されにくい制震ダンパーへの応用も見えている。さらに、周囲の温度に応じて吸熱・発熱反応が切り替わる新規固体冷媒材料³と宇宙空間での応用が見込まれる極低温用大出力アクチュエータ⁴も期待される。このように、リエントラントマルテンサイト変態を示す形状記憶合金は学術面でも応用面でも大きな意味を持つが、その実現条件が厳しく、その結果、今のところ、CoCrGaSi 合金でしか見つかっていない。

2. 研究の目的

図 1 に先行研究で報告された Mn-Zn 2 元系状態図⁵を示す。Zn 濃度が約 25~50 at% の領域において、高温の β 相と低温の β₁ 相はいずれも B2(bcc)構造を示すとされているが、β 相は常磁性であり、β₁ 相は強磁性である。このことから、リエントラント変態の可能性があると考えて本研究を考案した。MnZn 合金の素材コストは既存 CoCrGaSi 合金の 1/20 しかないため、本研究は MnZn 合金に注目し、より安価である第 2 のリエントラントマルテンサイト変態を示す形状記憶合金の創製に挑戦する。

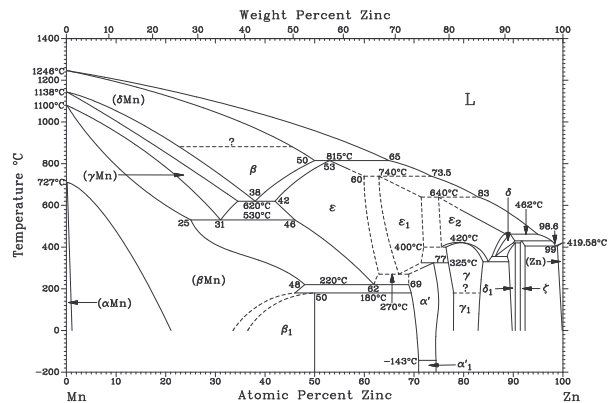


図 1 先行研究で報告された Mn-Zn 2 元系状態図⁵

3. 研究の方法

リエントラントマルテンサイト変態は磁気・構造相変態の絶妙なバランスによる現象である。MnZn 合金においてはまずマルテンサイト変態を実現する必要がある、その上、磁気変態の影響でリエントラント変態を実現する。そのために、Zn 濃度が約 25~50 at% の領域において、細かく組成を刻んで合金を作製し、組織観察による変位型相変態の有無を確認する。また、図 1 に示す状態図では、ε 相が不自然に 3 つの単相領域に分かれており、β 相の規則変態についても不確定の部分があり、疑問点が多いため、本研究は Mn-Zn 2 元系状態図も実験的に決定する。

4. 研究成果

(1) Mn-Zn 2 元系状態図の実験的に決定
平衡組成分析、結晶構造解析および熱分析などの手法を用いて、全組成域における Mn-Zn 2 元系状態図を実験的に決定した (図 2)⁶。今まで bcc δMn 相内に B2 構造として出現するとされる β 相 (図 1) は、透過電子顕微鏡などによる結晶構造解析の結果から存在しないことが分かった。さらに、ε 相は ε, ε₁ と ε₂、三つの相に別れるかどうかの論争があったが、本研究は拡散対法および X 線回折によって ε 相は三相に別れず広い単相域を有することが明らかとなった。さらに、αMn、βMn および γMn など、Mn 由来の固溶体相間の相平衡も過去の研究と大きく異なることが分かった。

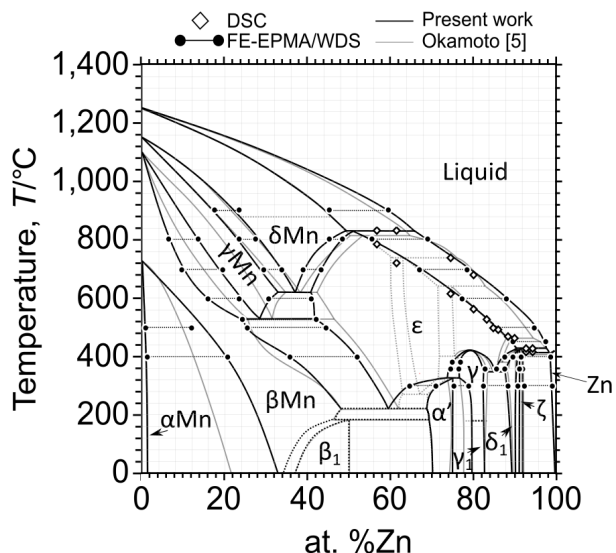


図 2 本研究で決定した MnZn 2 元系状態図⁶。

(2) Mn-Zn 基合金におけるリエントラントマルテンサイト変態の調査

Zn 濃度が約 25~50 at% の領域において

数多くの合金を作製し、その代表的な組織を図 3(a)と図 3(b)に示す。Mn-41Zn 合金は bcc と思われる母相状態が保たれているが (図 3(a))、Mn-46Zn 合金は図 3(b)のように、変位型相変態が部分的に起きていることが判明した。さらに、図 3(c)の X 線回折測定の結果から、変位型相変態の結晶構造が hcp であることがわかり、すなわち冷却中に bcc→hcp 変態が起きていることが明らかとなった。これらの合金を用いて、変位型相変態の逆変態を捉えようとしたが、光学顕微鏡による温度変化中のその場組織観察を行い、さらに、DSC による熱分析および熱分析後の試料の X 線回折測定を行った。その結果、加熱途中 hcp 相が逆変態を起こす前に安定相である β Mn 相へ分解することが分かった。

β Mn 相への分解を抑制するために、Cu を添加した。その結果、 β Mn 相への分解が抑制され、さらに、図 4(a)と図 4(b)のように、350°C の低温熱処理中に変位型相変態が進行する様子が見られた。これはリエントラントマルテンサイト変態のリエントラント母相に見られる加熱誘起マルテンサイト正変態と似たような挙動であるため、詳細の調査を行った。まず、図 4(c)のように、350°C 低温熱処理前後の試料を用いて、X 線回折測定を行った。その結果、hcp 相が増えていることが分かり、すなわち、確かに変位型相変態が加熱中に進行することが確かめられた。しかし、図 4(b)のように、加熱中に得られた組織が細かくて針状であり、溶体化熱処理後の焼入れ中に生成するプレート状組織と大きく異なる。EPMA を用いて、組成マッピングを行ったところ、加熱中に得られた針状の組織は母相と僅かな組成差が見られ、加熱中にベイナイト変態のような一部拡散を伴う相変態が起きていることが分かった。しかし、通常ベイナイト変態では発熱反応であることに対して、DSC の結果からこの温度付近では吸熱反応が見られた。

以上の結果をまとめると、Cu 添加 MnZn 合金は、研究当初目指していたリエントラントマルテンサイト変態を得ることができなかったが、溶体化熱処理後の焼入れによって、非熱弾性型マルテンサイト変態が起きた可能性が高いと推測される。さらに、この時の強磁性 bcc 残留母相と hcp マルテンサイト相は、リエントラント変態と同様に相安定性が逆転しており、加熱中に bcc から hcp へベイナイト変態らしき変位型相変態が生じていることが分かった。

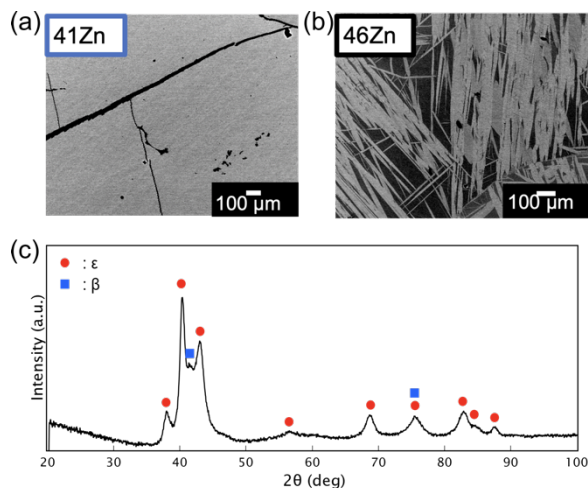


図 3 (a)母相を示す Mn-41Zn 合金および(b) マルテンサイト相を示す Mn-46Zn 合金の反射電子像。(c) Mn-46Zn 合金における X 線回折測定の結果。

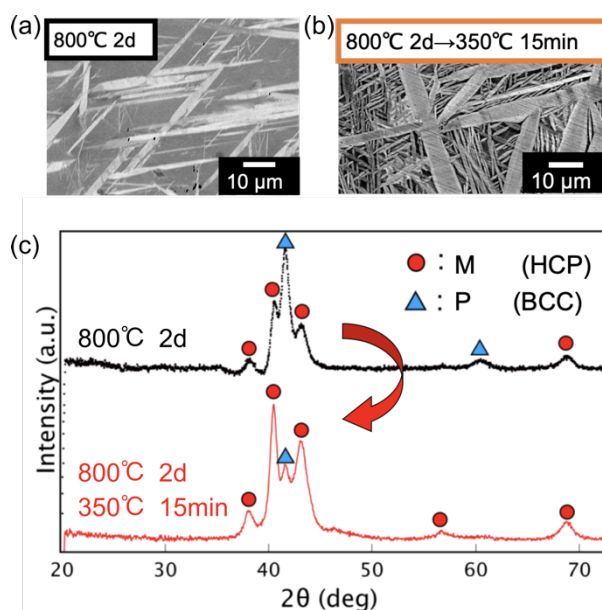


図 4 Cu を添加した Mn-Zn 合金において、(a)高温溶体化から焼入れを行うことで変位型相変態のような組織が見られる。(b)低温時効を行う小さな針状組織が現れる。(c)溶体化材と低温時効材の X 線回折測定から HCP 相が増えていることが分かった。

1. X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, A. Okubo, R. Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R. Kainuma, *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **103**, 164104.
2. T. Odaira, X. Xu, A. Miyake, T. Omori, M. Tokunaga and R. Kainuma, *Scripta Mater.*, 2018, **153**, 35-39.
3. T. Odaira, S. Xu, X. Xu, T. Omori and R. Kainuma, *Appl. Phys. Rev.*, 2020, **7**, 031406.
4. X. Xu, M. Nagasako, M. Kataoka, R. Y. Umetsu, T. Omori, T. Kanomata and R. Kainuma, *Phys. Rev. B*, 2015, **91**, 104434.
5. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition*, ASM International, 1996.
6. D. Imatomi, R. Ishikawa, A. Nakata, T. Ito, K. Han, M. Nagasako, X. Xu, T. Omori and R. Kainuma, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2024, **45**, 3-17.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Imatomi Daisuke, Ishikawa Ryosuke, Nakata Akira, Ito Tatsuya, Han Kwangsik, Nagasako Makoto, Xu Xiao, Omori Toshihiro, Kainuma Ryosuke	4. 巻 45
2. 論文標題 Experimental Determination of Phase Equilibria in the Mn-Zn Binary System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Phase Equilibria and Diffusion	6. 最初と最後の頁 3~17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11669-023-01068-6	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Daisuke Imatom, Ryosuke Ishikawa, Akira Nakata, Tatsuya Ito, Kwangsik Han, Makoto Nagasako, Xiao Xu, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma
2. 発表標題 Phase equilibria in the Mn-Zn binary system
3. 学会等名 50th International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry (CALPHAD)（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 今富 大介, 石川 遼典, 仲田 玲, 伊東 達矢, 韓 光植, 長迫 実, 許 晶, 大森 俊洋, 貝沼 亮介
2. 発表標題 Mn-Zn二元系状態図の全組成域における実験的決定
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期(第173回)講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Daisuke Imatomi, Ryosuke Ishikawa, Akira Nakata, Xiao Xu, Kwangsik Han, Ryosuke Kainuma
2. 発表標題 Experimental determination of phase equilibria in Mn-Zn system
3. 学会等名 The 6th Symposium for the Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, and the 5th Symposium on International Joint Graduate Program in Materials Science（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今富 大介, 石川 遼典, 仲田玲, 許 晶, 韓 光植, 貝沼 亮介
2. 発表標題 Mn-Zn二元系状態図の実験的決定及びFCC/FCTマルテンサイト変態の調査
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季(第178回)講演大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------