

マルテンサイト変態の低温異常 —その普遍性と起源の解明—

Anomalies of martensitic transformations appearing at very low temperatures: their origin and universality

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOSUKE)

東北大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

近年、TiNi 系におけるストレイン・ガラス相、NiMnIn 系における熱変態停止現象など、200K 以下の低温域を中心に興味ある現象が報告されている。しかし、マルテンサイト変態に関する極低温域での研究は殆ど報告が無い。本研究は、ヘリウム温度域まで冷却可能な機械試験機や TEM ホルダーを導入して、これらの異常現象の普遍性や起源の解明を試みた。

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：マルテンサイト変態、超弾性効果、低温

1. 研究開始当初の背景

近年、Ni 過剰 TiNi 合金の溶体化材の低温域において、プレ・マルテンサイトが凍結した状態としてストレイン・ガラスの存在が提案されている。また、NiMnIn 系磁性形状記憶合金では、低温への冷却中に変態が突然停止する熱変態停止 (TA) 現象が報告されている。

以上のように近年マルテンサイト (M) 変態では、低温域で数多くの興味深い現象が報告されているが、実験装置の制約から液体窒素温度以下の研究は磁性以外殆どなされていない。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、TiNi や NiMnIn 系で見られる、低温域の変態挙動異常が、他の合金系においても普遍的なものか否か？これらの現象の起源はなにか？さらに、これらの現象を利用して応用に役立つ道は無いか？といった3点に焦点を当て、TiNi や NiMnIn も含めそれ以外の幾つかの合金系について M 変態に伴う組織や機械特性の詳細を調査する。

3. 研究の方法

TiNi 系、NiMn 系、Cu 系、Fe 系といった合金系を対象に、10K-200K における電気抵抗測定、熱分析、磁化測定、機械試験を行い、熱誘起 M 変態や応力誘起変態挙動を系統的に調査する。また、応力と磁場を同時に印加できる透過電子顕微鏡用低温ステージを作製して 30K-室温におけるその場観察を行い、温度変化だけでなく応力や磁場印加に伴うプレ M 組織や磁区構造変化等の詳細を観察する。

4. これまでの成果

1) NiMnGa 系の相図決定

TA 現象が出現しないとされている NiMnGa 系についての基本特性を評価し、 $Ni_{50}Mn_{50-x}Ga_x$ 系についての相図を決定した。NiMnGa と NiMnIn を比較すると、M 変態温度線とキュリー温度線との交差の仕方により、M 変態温度の屈曲方向が逆転することから、TA 現象は磁化と M 変態の相互作用によることがわかった。
(*JMMM* 誌掲載)

2) TA 現象の起源解明

NiCoMnIn 系合金に現れる TA 現象をより詳細に考察するため、購入した PPMS を用いて精密な比熱測定を行った。その結果、自由エネルギー変化や変態エントロピー変化の温度依存性を明らかにし、熱力学的な観点から TA 現象の起源を解明することができた。(投稿準備中)

3) TiNi、CuAlMn 合金の低温超弾性特性

Ni 過剰 TiNi および CuAlMn 合金の 200K 以下における超弾性特性を測定した。その結果、TiNi 合金では、図 1 に示す様に応力誘起変態応力が一旦低下した後に上昇に転じることが判明した。また、応力ヒステリシスを温度に対してプロットすると、図 2 に示す様におよそ 180K 以下からヒステリシスが次第に上昇してゆくことが確認できた。このような温度依存性は、bcc 金属に顕著に表れる臨界せん断分解応力 (CRSS) の温度依存性に類似しており、CRSS に関する現象論的理論曲線であまりよく表現することができた。(投稿中)

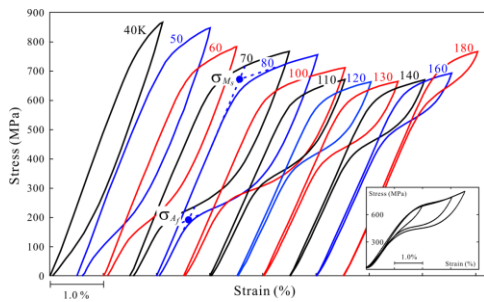


図1 Ti-51.8%Niの超弾性特性

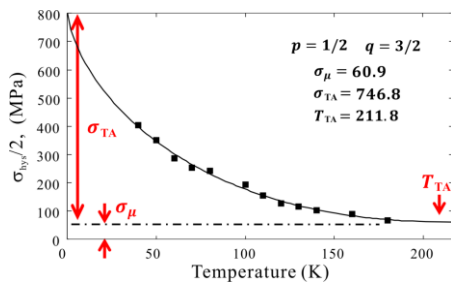


図2 Ti-51.8%Niの(応力ヒステリシス)/2の温度依存性

一方、CuAlMn合金では、応力誘起変態応力は温度の低下に対して単調に低下し、応力ヒステリシスは、殆ど一定であった。

4) FeMnAlNi合金における超弾性効果

FeMnAlNi合金において、初めて bcc→fcc 熱弾性型マルテンサイト変態と超弾性効果を見出した。(Science誌掲載) 図3は、その超弾性特性を示している。本合金系では、TiNi合金に比して、応力誘起変態応力の温度依存性が極めて低いことが判明した。また、低温まで超弾性特性を調査した結果、応力ヒステリシスは、CuAlMn系と同様に温度に対し殆ど一定であった。

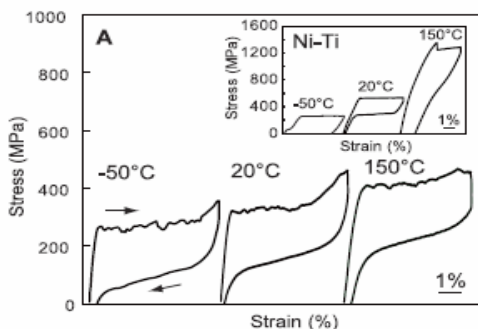


図3 FeMnAlNi合金の超弾性特性

以上の様に、NiMnIn系やTiNi系で現れる低温での異常現象は、マルテンサイト変態においてどの合金系でも出現する様な普遍的な現象ではない事が判明した。

5. 今後の計画

本研究の目的は、低温異常現象の(1)普遍性確認、(2)起源解明、および(3)低温超弾性材料の開発、の3点に集約される。今までの研究により、(1)について明確になり、(2)もNiMn合金の熱変態停止現象に関しては大きく解明が進んだ。そこで、残された2年間は、(2)に関しては開発された透過電子顕微鏡用低温ステージを用いてTiNi合金における低温域の異常なヒステリシス増加の組織学的な起源の解明を行い、(3)に関しては、温度依存性が極めて小さく実用的に有利なFeMn系を中心に加工性や超弾性特性改善を通して、実用的な極低温用超弾性材料の開発を目指す。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

- [1] M.Kataoka and R.Kainuma et al., "Repulsive magneto-structural interaction in the ferromagnetic shape memory alloys $Ni_2Mn_{1+x}In_{1-x}$ ", *J. Mag. Mag. Mater.*, 327 (2013) 125-131.
- [2] T. Omori and R.Kainuma et al., "Microstructure and martensitic transformation in the Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy with B2-type coherent fine particles", *App. Phys. Letters.*, 101(2012) 231907.
- [3] T. Omori and R.Kainuma et al., "Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys", *SCIENCE* 333 (2011) 68-71
- [4] K. Niitsu, T. Omori, R.Kainuma, "Superelasticity at Low Temperatures in Cu-17Al-15Mn (at%) Shape Memory Alloy", *Mater. Trans.*, 52 (2011) 1713-1715.
- [5] RY. Umetsu and R.Kainuma et al., "Kinetic arrest behavior in martensitic transformation of NiCoMnSn metamagnetic shape memory alloy", *J. Alloys & Comp.*, 509, (2011) 1389-1393
- [6] W. Ito, R.Y. Umetsu, R.Kainuma et al., "Heat-induced and isothermal martensitic transformations from kinetically arrested parent phase in NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy", *Scripta Mater.*, 63 (2010) 73-76.
- [7] 文部科学大臣表彰「科学技術賞(研究部門)」「新規形状記憶合金の開発とその応用に関する研究」2012年

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigyolab.html> kainuma@material.tohoku.ac.jp