

# 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

研究費名：日本学術振興会・基盤研究（S）、 期間：2010～2014 年度

## 2013 年度 中間成果報告

### I. NiMn 系（成果のポイント：熱変態停止（TA）現象の熱力学的起源を解明しました）

NiMnIn 合金に現れる TA 現象を考察するために、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<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Ga<sub>x</sub> 系についての相図（図 1）を決定した上で、NiMnIn 系相図との比較を行った。（2013 *Acta Mater.* 誌 掲載）その結果、マルテンサイト（M）変態温度と母相や M 相のキュリー温度との交差温度の違いにより、M 変態温度の屈折方向が逆転することがわかった。以上より、TA 現象の出現は、母相が強磁性かつ M 相が常磁性という条件が必要であることが判明した。また、NiCoMnAl や NiCoMnSn 系において系統的な実験を行い、これらにおいて TA 温度を 200K 以上に高めることがわかった。さらに、ランダウ理論による NiMnIn 系相図の現象論的な解析に成功した。

（2013 *J. Mag. Mag. Mater.* 誌掲載）

NiCoMnIn 合金については、購入した PPMS を用いて精密な比熱測定を行った。驚くべきことに、M 相のデバイ温度は母相よりも低いこと、すなわち M 相の格子振動エントロピーは母相より大きいという、通常とは全く逆となっていることが判明した。さらに高温域の磁気比熱も測定した上で、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、TA 現象の起源を熱力学的な観点から解明した。すなわち、TA 現象は、変態エントロピーが負となる領域で出現すること。また、変態エントロピーの符号の逆転は、低温域における格子系の異常な負の変態エントロピーが母相の磁気エントロピーの寄与により正に変化したことによる、と判明した。

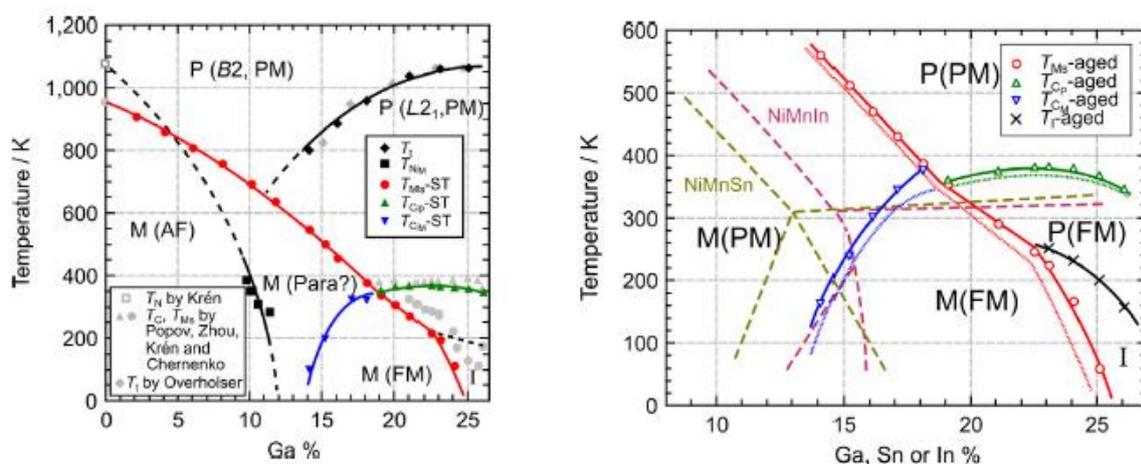


図 1（左）溶体化材 50%Ni 断面におけるキュリー点、ネール点、Ms 点、規則-不規則変態点の相図。（右）50Ni-Mn-X(X: Ga, In, Sn)の相図の比較。マルテンサイト変態温度は X 濃度の上昇により低下するが、In 系はキュリー温度との交点で下向きに曲がるのに対し、Ga 系は上向きになる。高 Ga 側では中間相が出るために折れ曲がるが、TA 現象は見られない。

また、本プロジェクトで導入した極低温用機械試験機を利用して液体窒素温度以下での超弾性特性を評価したところ、低温で応力ヒステリシスが拡大することが判明した（図2）。図3左は応力ヒステリシスを温度に対してプロットした結果である。この傾向は、図3左の内挿図にある磁場誘起変態で見られる磁場ヒステリシスの温度依存性と非常に類似している。実際、ヒステリシスから見積もられる変態散逸エネルギーの温度依存性は、温度、応力、磁場すべてに関して同一の曲線上に乗った。

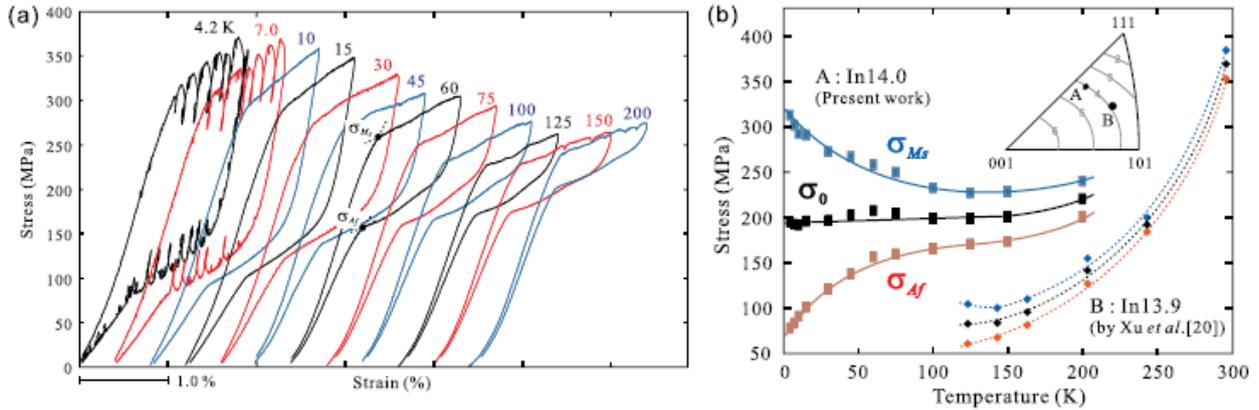


図2 (左) NiCoMnIn 単結晶の低温超弾性特性。(右) 応力誘起変態および逆変態の臨界応力と平衡応力の温度依存性。応力ヒステリシスが 100K以下で急激に拡大することが判明した。

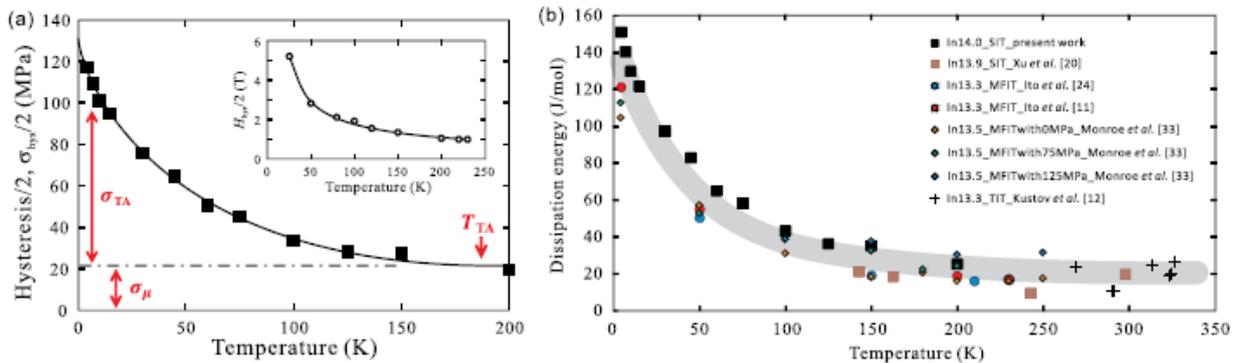


図3 (左) 応力ヒステリシス×1/2の温度依存性。内挿図は磁場誘起変態におけるヒステリシスの温度依存性。(右) ヒステリシスを散逸エネルギーとして表示すると応力、磁場、温度によるヒステリシスはほぼ一致した。

## II. FeMn系 (成果のポイント：新しいFe系形状記憶合金系を見出し、低温特性を評価しました)

FeMn 基合金の基礎研究を行っていた最中に、偶然 FeMnAlNi 合金において熱弾性型変態が生じることを確認した。(2011 Science 誌掲載、プレス発表 I) 新合金についての磁化特性、結晶構造、変態潜熱などについて詳細を実験的に明らかにした。図4 (左) は、購入した極低温用機械試験機を用いて測定した FeMnAlNi 合金の応力-歪曲線である。本合金は、200°Cの温度変化に対し、約 150MPa 程度しか超弾性応力が変化しないことを確認した。さらに、図4 (右) に示す様に、変態応力ヒステリシスも殆ど温度依存性が存在しないため、宇宙空間など温度変化の激しい環境における超弾性としての使用が期待できる。

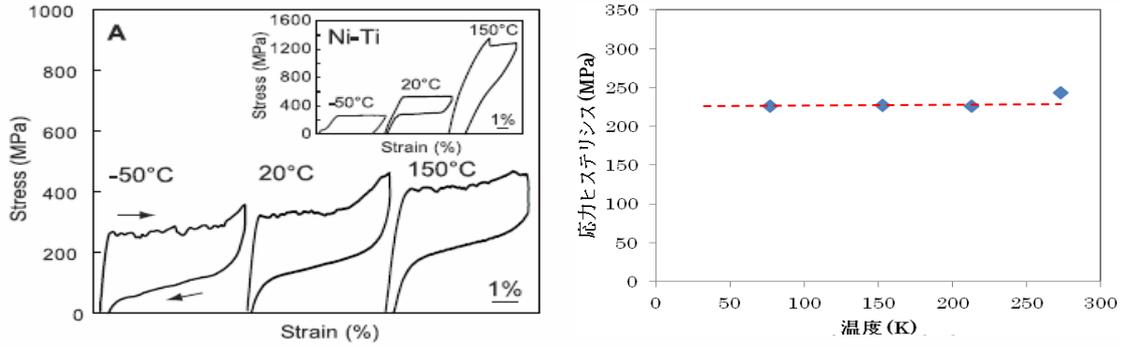


図4 (左) FeMnAlNi 合金の超弾性特性。NiTi 合金に比べ、超弾性応力の温度依存性が著しく小さい。(右) 同合金の応力ヒステリシスの温度依存性。殆ど温度変化しない。

### III. TiNi 系および CuAlMn 系 (成果のポイント: TiNi と CuAlMn 合金の低温特性を評価しました)

図5 (左) に Ti-51.8%Ni 合金の圧縮応力における応力-歪線図を示す。Ni 過剰 TiNi 合金は、50K 程度まで完全な超弾性特性を示すが、変態応力ヒステリシスは NiCoMnIn 系と同様に低温で急激に拡大することが判明した。図5 (右) は、図5 (左) にしめす応力ヒステリシスの 1/2 の値を温度に対しプロットした図である。ヒステリシスは 150K 以下から加速度的に大きくなり、室温付近で得られる値の 10 倍以上に拡大することがわかった。 (2013 *Appl. Phys. Lett.* 誌掲載)

CuAlMn 系についても低温における超弾性特性を調査した、その結果、変態応力ヒステリシスは、FeMn 系と同様に温度に対し殆ど変わらないことが判明した。 (投稿準備中)

以上より、200K 以下の低温域における変態応力ヒステリシスは、合金系により挙動が大きく異なることが判明した。その差異を与える起源解明は、今後の課題であるが、TiNi 合金や NiCoMnIn 合金におけるヒステリシスの拡大は、母相におけるストレインガラスが関与している可能性がある。また、極低温での超弾性利用を考えた場合、応力ヒステリシスに大きな変化が無い CuAlMn や FeMnAlNi 合金の使用が適していると結論できる。 (2014 プレス発表 II)

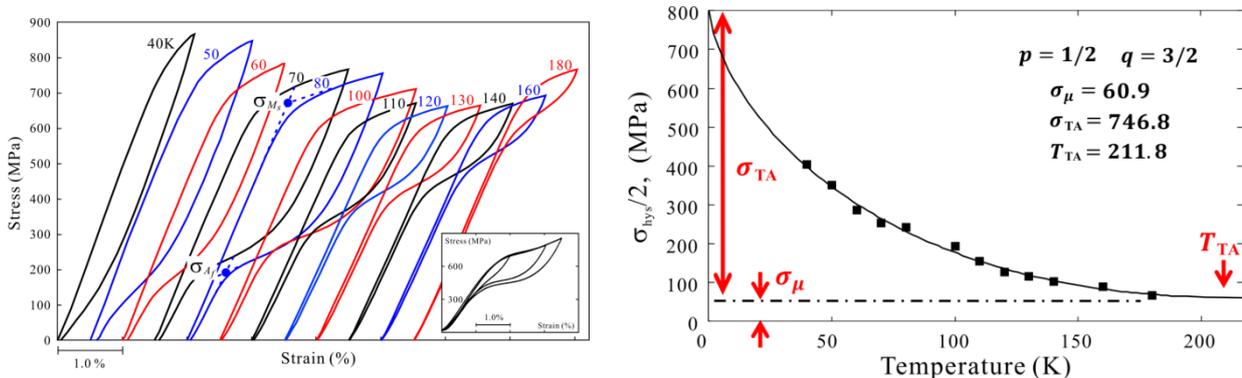


図5 (左) TiNi 合金の超弾性特性。(右) 応力ヒステリシス×1/2 の温度依存性。

#### IV. 極低温組織観察（成果のポイント：極低温域+応力印加状態でのマルテンサイト組織解析技術を完成させました）

導入された極低温用ホルダーを利用して NiCoMnIn や NiMnAlGa 合金の TEM 観察を実施した（2013 *Acta Mater.* 誌掲載）。また、極低温で引張試験を行うための装置開発は、当初計画した方法ではうまくいかなかったため、異種物質の熱膨張係数の差を利用した機構へと変更して完成させた。セラミックス系  $MnV_2O_4$  のマルテンサイト変態について、試験的観察を試みた結果、図6に示すとおり応力下と非応力下とは異なる組織であり、応力が印加されていることが確認できた。（2013 *J. Alloys and Comp.* 誌掲載） 今後は、低温での異常なヒステリシス増大を示した TiNi 合金を中心に低温応力下での組織観察を行い、ストレインガラスの影響を解明する。

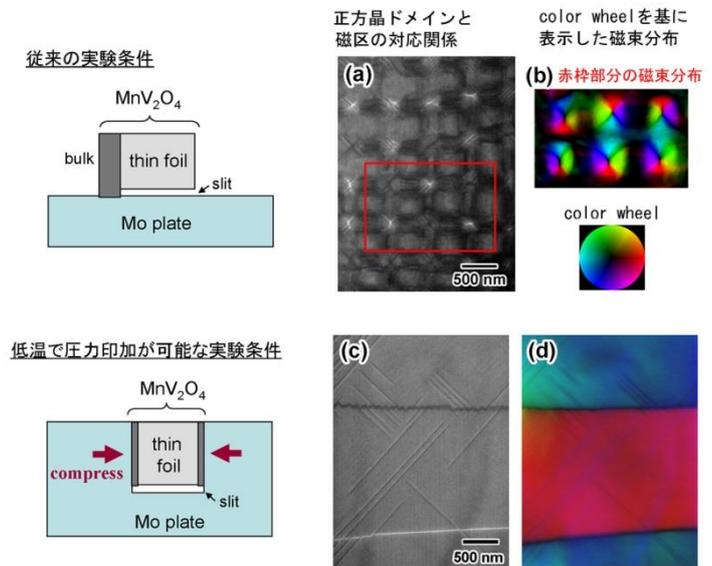


図6 低温域での TEM 内応力印加実験に関わる模式図（左側）と、予備実験の結果（右側）。(a),(b)応力負荷のない条件で観察された正方晶ドメインと磁束分布。(c),(d)応力を負荷した状態で観察された正方晶ドメインと磁束分布。

#### 掲載論文リスト

1. Y. Murakami, Y. Nii, T. Arima, D. Shindo, K. Yanagisawa and A. Tonomura, “TEM Studies of Domain Formation Mechanisms in  $MnV_2O_4$ ”, *J. Alloys and Compounds*, 577(2013) S731-S735
2. M. Kataoka, R. Y. Umetsu, W. Ito, T. Kanomata, R. Kainuma, “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.
3. Y. Murakami, K. Yanagisawa, K. Niitsu, H. S. Park, T. Matsuda, R. Kainuma, D. Shindo, and A. Tonomura “Determination of Magnetic Flux Density at Nanometer-scale Antiphase Boundary in Heusler Alloy  $Ni_{50}Mn_{25}Al_{12.5}Ga_{12.5}$ ” *Acta Mater.*, **61** (2013) 2095-2101.
4. K. Niitsu, X. Xu, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, “Stress-induced transformations at low temperatures in a  $Ni_{45}Co_5Mn_{36}In_{14}$  metamagnetic shape memory alloy”, *Appl. Phys. Lett.*, 103 (2013) 242406
5. R. Y. Umetsu, H. Ando, S. Yamashita, K. Endo, H. Nishihara, R. Kainuma, T. Kanomata, K. R. A. Ziebeck, “Phase diagram and magnetic moment of  $Ni_{50+x}Mn_{27-x}Ga_{23}$  ferromagnetic shape memory alloys”, *J. Alloy. Compd.*, 579 (2013) 521-528.
6. T. Kihara, I. Katakura, M. Tokunaga, A. Matsuo, K. Kawaguchi, A. Kondo, K. Kindo, W. Ito, X. Xu, R. Kainuma “Optical imaging and magnetocaloric effect measurements in pulsed high magnetic fields and their application to Ni-Co-Mn-In Heusler alloy”, *J. Alloy. Compd.*, 577 (2013) S722-S725.
7. H. Morito, K. Oikawa, A. Fujita, K. Fukamichi, R. Kainuma, K. Ishida, “A large magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Mn-Ga-Co ferromagnetic shape memory alloy”, *J. Alloy. Compd.*, 577, (2013)

S372-S375.

8. X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, A. Okubo, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida, R.Kainuma, “Cooling-induced shape memory effect and inverse temperature dependence of superelastic stress in Co<sub>2</sub>Cr(Ga,Si) ferromagnetic Heusler alloys”, *App. Phys. Letters.*, 103, No.16 (2013), 164104
9. X. Xu, Xiao, M. Nagasako, W. Ito, R. Y. Umetsu, K. Kanomata, R.Kainuma, “Magnetic properties and phase diagram of Ni<sub>50</sub>Mn<sub>50-x</sub>Gax ferromagnetic shape memory alloys”, *Acta Mater.*, 61, (2013) 6712- 6723.
10. X. Xu, T. Kihara, M. Tokunaga, A. Matsuo, W. Ito, R. Y. Umetsu, K. Kindo, R.Kainuma, “Magnetic field hysteresis under various sweeping rates for Ni-Co-Mn-In metamagnetic shape memory alloys”, *App. Phys. Letters.*, 103, (2013) 122406
11. H.E. Karaca, I.Kaya, H.Tobe, B. Basaran, M.Nagasako, R.Kainuma, Y.Chumlyakov, “Shape memory behavior of high strength Ni<sub>54</sub>Ti<sub>46</sub> alloys”, *Mater. Sci. Eng. A*, 580, (2013) 66-70.
12. T. Omori, M. Okano, R.Kainuma, “Effect of grain size on superelasticity in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy wire”, *APL Mater.*, 1 (2013), 032103
13. K. Niitsu, T. Omori, R.Kainuma, “Stress-induced transformation behaviors at low temperatures in Ti-51.8Ni (at.%) shape memory alloy”, *App. Phys. Lett.*, 102, (2013) 231915
14. Y. Sutou, T. Omori, R.Kainuma, K. Ishida, “Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline, Cu-Al- Mn- based shape memory sheets”, *Acta. Mater.*, 61, (2013) 3842-3850
15. T. Miyamoto, M. Nagasako, R.Kainuma, “Phase equilibria in the Ni-Mn-In alloy system”, *J. Alloys & Comp.*, 549 (2013) 57-63.
16. K.C. Shrestha, Y. Araki, T. Nagae, Y. Koetaka, Y. Suzuki, T. Omori, Y. Sutou, R.Kainuma, K. Ishida, “Feasibility of Cu-Al-Mn superelastic alloy bars as reinforcement elements in concrete beams”, *Smart Mater. Struct.*, Vol.22, (2013) 025025.
17. R.Y. Umetsu, K. Endo, A. Kondo, Koichi Kindo, W. Ito, X. Xu, T. Kanomata, and R.Kainuma, “Magnetoresistance and Transformation Hysteresis in the Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34.4</sub>In<sub>15.6</sub> Metamagnetic Shape Memory Alloy”, *Mater.Trans.*, 54, (2013) 291-296.
18. T. Omori, M. Nagasako, M. OTano, K. Endo, and R.Kainuma, “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.
19. T. Kanomata, S. Nunoki, K. Endo, M. Kataoka, H. Nishihara, V.V. Khovaylo, R.Y. Umetsu, T. Shishido, M. Nagasako, R.Kainuma, K.R.A. Ziebeck, “Phase diagram of the ferromagnetic shape memory alloys Ni<sub>2</sub>MnGa<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>”, *Phys. Rev. B*, Vol. 85 (2012) 13
20. Y. Araki, N. MaeTawa, T. Omori, Y. Sutou, R.Kainuma, K. Ishida, “Rate-dependent response of superelastic Cu-Al-Mn alloy rods to tensile cyclic loads”, *Smart Mater. Str.*, 21 (2012) 032002
21. H. Yako, T. Kanomata, K. Endo, R.Y. Umetsu, A. Fujita, R.Kainuma, H. Nishihara, K.R.A. Ziebeck, “Magnetic properties of Mn-rich Rh<sub>2</sub>Mn<sub>1+x</sub>Sn<sub>1-x</sub> Heusler alloys”, *Physica B-Condens. Matter*, 407, (2012) 311-315.
22. C.A. Jenkins, A. Scholl, R.Kainuma, H. J. Elmers, and T. Omori, “Temperature-induced martensite in

- magnetic shape memory Fe<sub>2</sub>MnGa observed by photoemission electron microscopy”, *App. Phys. Letters*. 100 (2012) 032401
23. T. Maruyama, Y. Murakami, D. Shindo, N. Abe and T. Arima, “Observations of Charge-ordered and Magnetic Domains in LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> using Transmission Electron Microscopy”, *Phys. Rev. B*, **86** (2012) 054202(1)-054202(6).
  24. H. S. Park, Y. Murakami, K. Yanagisawa, T. Matsuda, R. Kainuma, D. Shindo and A. Tonomura, “Electron Holography Studies on Narrow Magnetic Domain Walls in a Heusler Alloy Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25</sub>Al<sub>12.5</sub>Ga<sub>12.5</sub>”, *Adv. Funct. Mater.*, **22** (2012) 3434-3437.
  25. R. Kuramae, H. Ono, Y. FujiTAWa, Y. Murakami and D. Shindo, “Observation of Electric Potential Distribution in BaTiO<sub>3</sub> using Electron Holography”, *Mater. Trans.*, **53** (2012) 696-699.
  26. T. Omori, TAndo, M. OTAno, X. Xu, Y. TanaTA, I. Ohnuma, R.Kainuma, K. Ishida, “Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloys”, *Science* 333 (2011) 68-71
  27. P. J. Brown, A. P. Gandy, R.Kainuma, T. Kanomata, K. U. Neumann, K. Oikawa, B. Ouladdiaf, A. Sheikh, K. R. A. Ziebeck, “The field and temperature dependence of the magnetic and structural properties of the shape memory compound Ni<sub>1.84</sub>Mn<sub>1.64</sub>In<sub>0.52</sub>”, *J. Phys. Condens. Matter* 23, 45 (2011) 456004
  28. K. Niitsu, T. Omori, R.Kainuma, “Superelasticity at Low Temperatures in Cu-17Al-15Mn (at%) Shape Memory Alloy”, *Mater. Trans.*, 52 (2011) 1713-1715.
  29. K. Ito, W. Ito, R. Y. Umetsu, I. TArAman, K. Ishida, R.Kainuma, “Metamagnetic Shape Memory Effect in Porous Ni<sub>43</sub>Co<sub>7</sub>Mn<sub>39</sub>Sn<sub>11</sub> Alloy Compacts Fabricated by Pressureless Sintering”, *Mater. Trans.*, 52 (2011) 2270-2273
  30. X. Xu, W. Ito, I. TAtakura, M.Tokunaga, R.Kainuma, “In situ optical microscopic observation of NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy under pulsed high magnetic field”, *Spcripta Mater.* 65, (2011) 946-949 .
  31. YH. Lee, M. Todai, T. Okuyama, T. Fukuda, T. Kakeshita, R.Kainuma, “Isothermal nature of martensitic transformation in an Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub> magnetic shape memory alloy”, *Spcripta Mater.*, 64 (2011) 927-930
  32. T. Omori, K. Watanabe, X. Xu, R. Y. Umetsu, R.Kainuma and K. Ishida, “Magnetocrystalline Anisotropy in Fe-Mn-Ga Magnetic Shape Memory Alloy” *Spcripta Mater.*, 64 (2011) 669-672
  33. RY. Umetsu, K. Ito, W. Ito, K. Koyama, T. Kanomata, K. Ishida, R.Kainuma, “Kinetic arrest behavior in martensitic transformation of NiCoMnSn metamagnetic shape memory alloy”, *J. Alloys & Comp.*, 509 (2011) 1389-1393
  34. Y. Araki, T. Endo, T. Omori, Y. Sutou, Y. KoetaTA, R.Kainuma and K. Ishida, “Potential of Superelastic Cu-Al-Mn Alloy Bars for Seismic Applications”, *Earthquake Eng. Struct. Dynam.*, 40 (2011) 107-115.
  35. K. C. Shrestha, Y. Araki, T. Nagae, T. Omori, Y. Sutou, R.Kainuma and . Ishida, “Applicability of Cu-Al-Mn shape meory alloy bars to retrofitting of historical masonry constructions”, *Earthquakes and structures*, 2, (2011) 233-256.
  36. Y. Murakami, T. Yano, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, D. Shindo, “Suppression of Ferromagnetism within

- Antiphase Boundaries in  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$  Alloy”, *Scripta Mater.*, **65** (2011) 895-898.
37. Y. Murakami, Y. Nii, T. Arima, D. Shindo, K. Yanagisawa and A. Tonomura, “Magnetic Domain Structure in the Orbital-Spin-Coupled System  $\text{MnV}_2\text{O}_4$ ”, *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 054421(1)-054421(5).
  38. 村上恭和 “電子顕微鏡法による固体の相変態現象に関する研究” *顕微鏡*, **46** (2011) 30-36. 【学会賞受賞記念論文】
  39. T. Yano, Y. Murakami, D. Shindo, Y. Hayasaka and S. Kuramoto, “Transmission Electron Microscopy Studies on Nanometer-sized  $\omega$  Phase in Gum Metal”, *Scripta Mater.*, **63** (2010) 536-539.
  40. M. Kataoka, K. Endo, T. Kanomata, H. Nishihara, T. Shindo, R.Y. Umetsu, M. Nagasako and R.Kainuma, “Martensitic transition, ferromagnetic transition, and their interplay in the shape memory alloys  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ga}$ ”, *Phys. Rev. B*, **82**, (2010) 214423
  41. W. Ito, X. Xu, R.Y. Umetsu, T. Kanomata, K. Ishida and R.Kainuma, “Concentration dependence of magnetic moment in  $\text{Ni}_{50-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{50-y}\text{Z}_y$ , (Z=In,Sn) Heusler alloys”, *App. Phys. Letters.*, **97** (2010) 242512
  42. Y. Mitsui, K. Koyama, W. Ito, R.Y. Umetsu, R.Kainuma, K. Watanabe, “Observation of Reverse Transformation in Metamagnetic Shape Memory Alloy  $\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{34}\text{Al}_{16}$  by High-Field X-Ray Diffraction Measurements”, *Mater. Trans.*, **51**, (2010) 1648-1650.
  43. V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, R.Kainuma, T. Kanomata, “Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field”, *App. Phys. Letters.*, **97**, (2010) 052503
  44. X. Xu, , W. Ito, M. Tokunaga, R.Y. Umetsu, R.Kainuma, K. Ishida, “Kinetic Arrest of Martensitic Transformation in NiCoMnAl Metamagnetic Shape Memory Alloy”, *Mater. Trans.*, **51** (2010)1357-1360.
  45. W. Ito, R.Y. Umetsu, R.Kainuma, T. Kakeshita and K. Ishida, “Heat-induced and isothermal martensitic transformations from kinetically arrested parent phase in NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloy”, *Scripta Mater.*, **63** (2010) 73-76.
  46. M. Ye, A. Kimura, M Shirai, Y.T.Cui, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S.Ueda, K. Kobayashi, R.Kainuma, T.Shishido, K. Fukushima and T. Kanomata, “Role of Electronic Structure in the Martensitic Phase Transition of  $\text{Ni}_2\text{Mn}_{(1+x)}\text{Sn}_{(1-x)}$  Studied by Hard-X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Ab Initio Calculation”, *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 176401.

## プレス発表リスト

### I . FeMnAlNi 合金の開発

- 「宇宙でも使える形状記憶合金 東北大グループが開発」(2011 年)  
平成 23 年 7 月 6 日 asahi.com(朝日新聞社)
- 「超低温でも形状記憶—新合金東北大開発—制振材料に応用も」(2011 年)  
平成 23 年 7 月 1 日 (4 面)河北新報
- 「低コストの記憶合金を開発＝地震に強い資材実用化に期待—東北大」(2011 年)

- 平成 23 年 7 月 1 日 (時事通信)YAHOO JAPAN ニュース
- 「新合金、超低温でも形状記憶 制振構造物に期待」(2011 年)  
平成 23 年 7 月 1 日 TOKYO web (東京新聞)  
ほか、同様記事が地方新聞14紙に掲載
  - 「新型超弾性合金可用于抗震建筑」(2011 年)  
平成 23 年 7 月 2 日 中国九尾网 Web【PDF】([中国の新聞](#))

## II. 低温用 CuAlMn 合金の開発

- 「極低温でも超弾性 東北大、銅合金を開発-東北大、銅合金を開発」(2014 年)平成 26 年 2 月 13 日(日刊工業新聞 25 面)