

極低温超弾性の発現とその弾性熱量効果

新津 甲大^{*,**} 許 勝^{*} 木村 雄太^{*,***}
 大森 俊洋¹⁾ 貝 沼亮介²⁾

1. はじめに

熱弾性型マルテンサイト変態に伴い形状記憶効果および超弾性(擬弾性)を示す形状記憶合金は、従来その特異な機械的特性を活かした構造部材・機能性部材としての応用が図られてきた。しかし、いずれも室温以上での応用を見据えた研究がほとんどであり、低温での諸物性については十分に研究されてこなかった。実用材である TiNi 基合金では、低温でのマルテンサイト変態の発現がそもそも困難である⁽¹⁾ことから、その低温応用の実現には合金の選定・設計段階から抜本的な検討が必要とされる。また一方で、近年マルテンサイト変態に伴う大きな潜熱を利用した熱量効果の観点で、応用の可能性が大きな注目を集めている⁽²⁾。形状記憶合金の熱量効果は、主に磁場誘起変態すなわちメタ磁性転移に伴う磁気熱量効果(Magnetocaloric effect)と応力誘起変態すなわち超弾性に伴う弾性熱量効果(Elastocaloric effect)が研究されている。TiNi 基合金は、室温における変態潜熱(変態エントロピー変化 ΔS)は大きいものの、常磁性であることや(B19'相への変態の場合)変態ヒステリシスが大きいことなどから、熱量効果の観点で実用的優位性は必ずしも盤石ではない。

筆者らは、最近の研究の中で、CuAlMn 合金が低温環境下、特に 4.2 K という極低温域でも優れた超弾性を有すること、またそれに伴い比較的低温域まで弾性熱量効果が得られることを明らかにした⁽³⁾。本稿では TiNi 基合金や NiCoMnIn メタ磁性合金と比較しつつ、CuAlMn 合金が示す低温環境下での超弾性挙動と、それに伴う弾性熱量効果について紹介する。

2. 極低温超弾性

Cu-17Al-15Mn(at%)合金単結晶の超弾性挙動の温度依存性を図 1 に示す⁽³⁾。温度の低下に伴い平衡応力 σ_0 ($\approx (\sigma_M +$

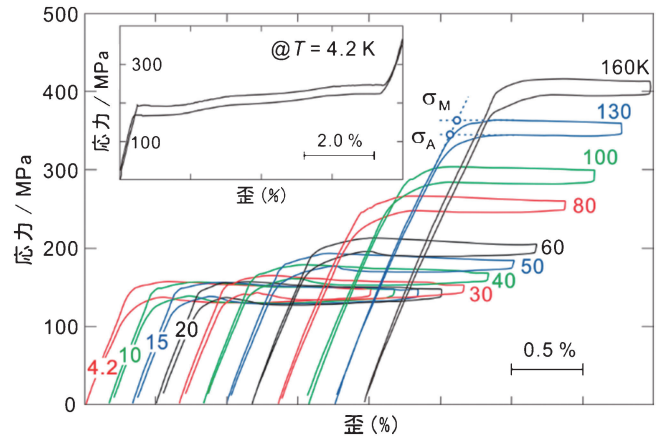


図 1 CuAlMn 合金単結晶の応力-歪曲線の温度依存性。 σ_M , σ_A はそれぞれ応力誘起正変態開始応力および逆変態終了応力⁽³⁾。(オンラインカラー)

σ_A)/2)は低くなる一方、応力ヒステリシス σ_{hys} ($\equiv \sigma_M - \sigma_A$) は 4.2 K までほぼ一定であることが分かる。図 1 の挿図は、同合金の 4.2 K におけるマルテンサイト変態完了までの応力-歪曲線であり、現象論解析で見積もられる値とはほぼ同等な 7.1% の超弾性歪が得られた。ステンレス鋼をはじめとする多くの金属材料が極低温環境では発熱による塑性不安定のため間欠的な変形挙動(セレーション)を示すのに対し、本合金は超弾性による「しなやかさ」を失っておらず、極低温環境での変形に対し特筆すべき優位性を有することが分かる。

母相とマルテンサイト相が平衡する応力状態におけるエネルギー平衡の関係から、以下の Clausius-Clapeyron の関係式⁽⁴⁾が導かれる。

$$\partial\sigma_0/\partial T = -\Delta S/\varepsilon V_m$$

ここで ΔS はマルテンサイト変態に伴うエントロピー変化、 ε は変態歪、 V_m はモル体積である。この関係式より、 σ_0 の温度依存性(図 1)から ΔS を導出することができる。 σ_{hys} および ΔS の温度依存性をそれぞれ図 2 (a), (b) に示す⁽³⁾。な

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻; 1) 准教授 2) 教授

** 現: 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻; 助教(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

*** 現: 東北大学金属材料研究所; 助教

Cryogenic Superelasticity and Concomitant Elastocaloric Effect; Kodai Niitsu^{*,**}, Sheng Xu^{*}, Yuta Kimura^{*,***}, Toshihiro Omori^{*} and Ryosuke Kainuma^{*} (*Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. **Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto. ***Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: cryogenic, superelasticity, elastocaloric effect, shape memory alloy, Cu-Al-Mn, entropy

2018年10月1日受理[doi:10.2320/materia.58.44]

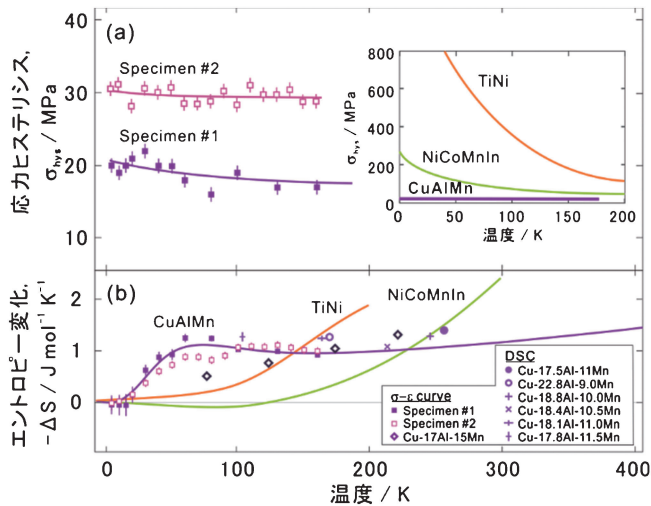


図2 CuAlMn, TiNi, NiCoMnIn 合金における(a)応力ヒステリシス σ_{hys} および(b)変態エントロピー変化 ΔS の温度依存性⁽³⁾. (オンラインカラー)

お、同図中には比較のため TiNi⁽⁵⁾ および NiCoMnIn⁽⁶⁾ のデータも記載している。最近の研究から、多くの形状記憶合金において TiNi や NiCoMnIn と同様、低温で σ_{hys} が大きくなる傾向を示すことが明らかとなっている。これはマルテンサイト相の核生成・成長過程が、転位の運動と同様熱活性化機構を有しているためと考えられる。一方、CuAlMn の σ_{hys} は温度に依らずほぼ一定であることから、熱活性化機構の寄与が非常に小さい合金であると推測できる。また、 ΔS の温度依存性については合金系に依らず極低温で 0 に収束する傾向が見取れるが、中でも CuAlMn 合金は 60 K 程度まで室温と同程度の ΔS を保持しており、TiNi や NiCoMnIn に比べて低温域で大きな変態潜熱を得ることが可能であることが伺える。CuAlMn 合金の超弾性に伴う熱量効果について、次節でより詳細に紹介する。

3. 弾性熱量効果による断熱冷却

熱量効果の大きさを評価する指標としては、変態潜熱 $Q (= T\Delta S)$ とヒステリシス分の仕事 W の 2 つが挙げられる。母相からマルテンサイト相への変態において合金の温度変化 ΔT は、 Q に対応する冷却効果と W に対応する発熱効果の和で表され、定圧比熱 c_p を用いて $\Delta T \approx T\Delta S/c_p + W/c_p$ となる。従って、変態エントロピー変化 ΔS が負に大きく、ヒステリシスが小さい材料ほど優れた弾性熱量効果を得られることが分かる。図 3(a) に各合金の Q および W の温度依存性を示す⁽³⁾。約 150 K 以下の低温域においては、CuAlMn の Q が最も負に大きくなり、他の合金に比べ大きな熱量効果が期待できることがわかる。さらに特筆すべきは非常に小さい W であり、摩擦による温度変化 W/c_p は例えば $T=10$ K において 28 K と計算され、NiCoMnIn では 635 K、TiNi では 1482 K もの値になることと比べると、CuAlMn では如何に小さい値であるかがよくわかる。また、NiCoMnIn や

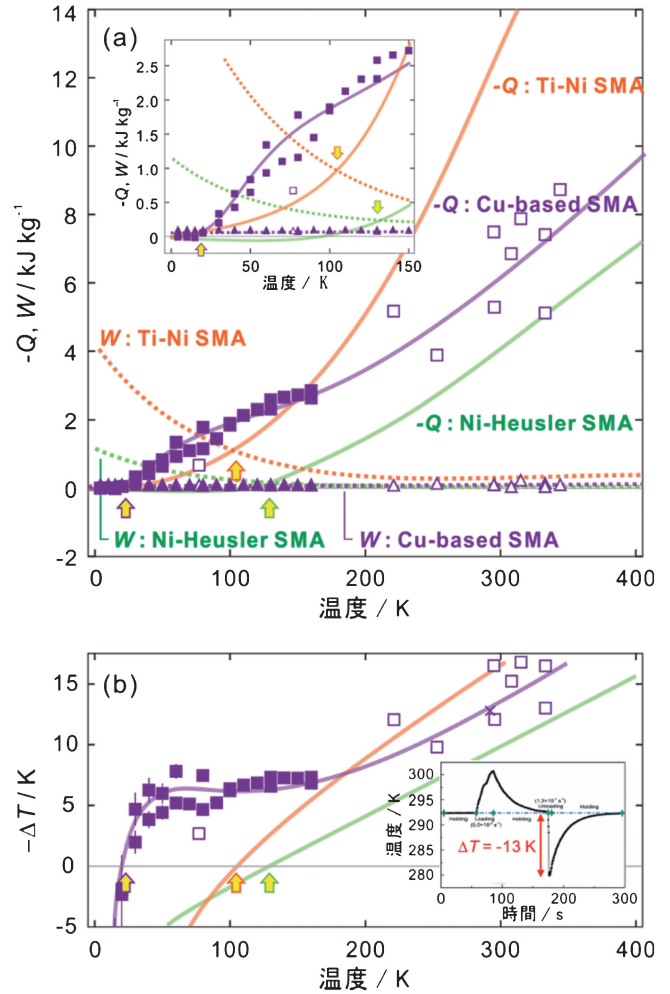


図3 CuAlMn, TiNi, NiCoMnIn 合金における(a) Q および W の温度依存性、(b) ΔT の温度依存性⁽³⁾。(b) 図中挿図は室温での実測結果⁽⁷⁾。(オンラインカラー)

TiNi では、このような晶癖面の移動に伴う大きな局所加熱により超弾性時にセレーションが生じる⁽⁶⁾⁽⁸⁾ことが分かっているが、CuAlMn ではそのような不連続な界面移動は 4.2 K でも観測されておらず、超弾性のスムーズな発現が可能な合金であることが分かる。図中矢印の $-Q$ と W が交差する点は、冷却効果が得られなくなる ($\Delta T=0$ となる) 温度を意味するが、TiNi や NiCoMnIn が 100 K ~ 130 K であるのに対し、CuAlMn は約 22 K と低温である。より詳細な ΔT の温度依存性を図 3(b) に示す⁽³⁾。計算によって予測された ΔT は、挿図に示した室温付近における実測値 $\Delta T = -13$ K⁽⁷⁾ とよく一致した。また、比較的大きい $-Q$ と小さい W のため、約 50 K 程度まで $\Delta T = -6$ K 程度の大きな冷却能を保持していることが分かる。なお、 $T \rightarrow 0$ となるに従い $c_p \rightarrow 0$ と収束することから、最終的には $\Delta T \rightarrow \infty$ となり冷却効果は得られなくなる。一般に、室温以上では W による摩擦熱の影響は Q による冷却効果の約 1 割程度であることからしばしば無視されてきたが、低温では c_p が小さくなるため摩擦熱 W/c_p の影響は相対的に大きくなる。CuAlMn との比較

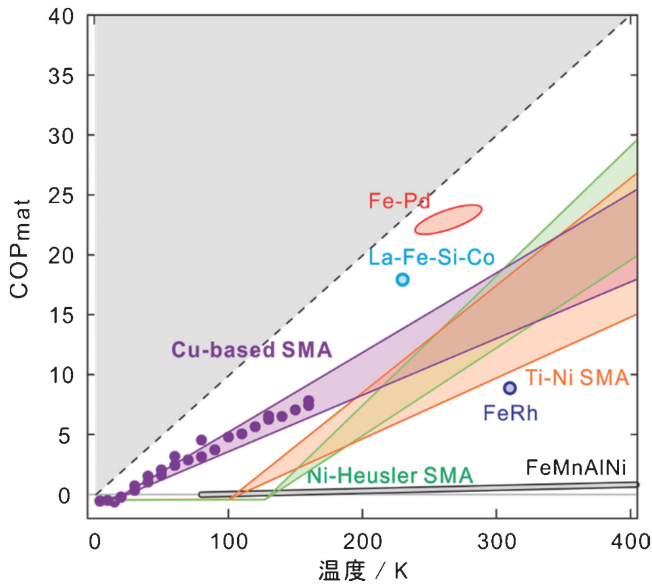


図4 様々な冷却効果を示す材料の COP_{mat} の温度依存性⁽³⁾。図中点線は $W=0$ ，すなわち理論カルノーサイクル COP に相当。(オンラインカラー)

から，従来 Q が大きいことため応用面で有利と考えられてきた TiNi も，この影響のため低温環境ではその優位性を保持できていないことが見て取れる。

種々の冷却効果に対し，材料の冷却能を定量的に評価する性能指数の策定が盛んに試みられている。ここでは， W の寄与を加味した性能指数として COP_{mat} (Material-based coefficient of performance)⁽⁹⁾ を用いて，CuAlMn 合金の弾性熱効果の冷却能力を他の材料の熱効果と比較する。 COP_{mat} は以下の式で表される。

$$COP_{mat} = (-T\Delta S - W) / (-\Delta T_{lift}\Delta S + 2W)$$

ここで ΔT_{lift} は系の温度変化の目標値である。このパラメータは， $W=0$ の理想状態(カルノーサイクル)で使用温度に比例する $COP_{mat} = T/\Delta T_{lift}$ の関係となり， W が大きくなるほど -0.5 を最低値とする低い値となる。種々の冷却効果を示す材料について， $\Delta T_{lift} = 10$ K と設定したときの COP_{mat} の温度依存性を図4にまとめた⁽³⁾。大きな磁気熱効果を示す La(Fe,Si)₁₃ 基化合物⁽¹⁰⁾ やヒステリシスの小さい一次相変態を示す FePd 合金⁽¹¹⁾ は，室温近傍で理論カルノーサイクルに近い優れた性能を有することが分かる。本稿で取り上げた

CuAlMn 合金は，室温以上では他の形状記憶合金と同程度の性能であるものの，低温では他を大きく凌駕する性能指標を有しており，熱効果の側面からも低温应用到に長けた材料であることが数値的に明らかとなった。

4. おわりに

本稿では，形状記憶合金の新たな応用として期待される低温環境での超弾性の発現とそれに伴う弾性熱効果について，CuAlMn 合金を例に取り上げた。極低温環境では，フォノンの影響が相対的に小さくなるために基礎学理としての現象の本質が垣間見ることがままあるが，今回も低温環境下での基礎研究の中で CuAlMn 合金の工学応用上の優位性が浮き彫りとなった。極低温環境でのマルテンサイト変態挙動から，熱力学・動力学の両面にわたり，まだまだ基礎学理上面白い現象を見出す余地がある。今後，基礎・応用の両面から低温域での形状記憶合金の研究が活性化されることを期待する。

文 献

- (1) S. Sarkar, X. Ren and K. Otsuka: Phys. Rev. Lett., **95** (2005), 205702.
- (2) L. Manosa, A. Planes and M. Acet: J. Mater. Chem. A, **1** (2013), 4925-4936.
- (3) K. Niitsu, Y. Kimura, T. Omori and R. Kainuma: NPG Asia Mater., **10** (2018), e457.
- (4) P. Wollants, M. De Bonte and J. R. Roos: Z. Metallk., **70** (1979), 113-117.
- (5) K. Niitsu, T. Omori and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., **102** (2013), 231915.
- (6) K. Niitsu, X. Xu, R. Y. Umetsu and R. Kainuma: Appl. Phys. Lett., **103** (2013), 242406.
- (7) S. Xu, H.-Y. Huang, J. Xie, S. Takekawa, X. Xu, T. Omori and R. Kainuma: APL Mater., **4** (2016), 106106.
- (8) K. Niitsu, Y. Kimura and R. Kainuma: J. Mater. Res., **32** (2017), 3822-3830.
- (9) S. Qian, D. Nasuta, A. Rhoads, Y. Wang, Y. Geng, Y. Hwang, R. Radermacher and I. Takeuchi: Int. J. Refrigeration, **62** (2016), 177-192.
- (10) L. Manosa, D. Gozalez-Alonso, A. Planes, M. Barrio, J.-L. Tamarit, I. S. Titov, M. Acet, A. Bhattacharyya and S. Majumdar: Nat. Commun., **2** (2011), 595.
- (11) F. Xiao, T. Fukuda and T. Kakeshita: Appl. Phys. Lett., **102** (2013), 161914.