

パルス強磁場における形状記憶合金の磁場誘起歪みの研究

秋田大・工資 左近 拓男 大阪大・工 福田 隆, 掛下 知行
東北大・金研 野尻 浩之

1. はじめに

現在、高機能材料として Ni-Ti 合金などの形状記憶合金の利用が盛んになされている。これらの物質は、応力や温度変化による変形/歪み効果を利用して、各種バネやワイヤーなどの電気/機械部品として広範囲に使用されている。これらの機器の小型化、省エネルギー化に伴い、より小さく高機能な材料の開発が求められている。いくつかの形状記憶合金は応力や熱のみならず磁場を印加することによっても磁場誘起歪みが発生する。最近では金属や合金でも Ni_2MnGa , Fe-Pt , Fe-Pd 系でマルテンサイト変態を起こす物質が多数見つかり、これらは数%もの巨大な磁場誘起歪みを生じる。 Fe-Pt 系形状記憶合金の磁化/磁歪の高速磁場応答性の実験的研究を行い、磁性材料、機械材料として高機能な物質を探索することを目的とする。

2. 研究経過

本研究では磁気物理学研究部門（野尻研究室）のパルス磁石を用いて磁化/磁歪の高速磁場応答性の実験的研究を行なった。パルス磁石は最高 30T を発生し、発生磁場の周波数は 160Hz である。実験に用いた試料は、阪大掛下グループにより作成された Fe_3Pt 単結晶を用いた。この物質は 100K 以下でマルテンサイト変態を起こすので、ヘリウム 4 冷凍機を用いて、転移温度より充分低い 4.2 K から 70K の範囲で磁場誘起歪みと磁化の観測を行なった。磁場誘起歪みは三端子静電容量法（キャパシタンス法）で測定し、磁化は誘導法で行なった。

3. 研究成果

まず、磁場を加えない状態で室温（300K）から 4.2K まで冷却し、パルス磁場を印加した（図 1）。0.5T 以上の磁場で磁場と平行に縮む方向 1.6% の歪みが発生した。さらに同じ温度で磁場を加えると 0.6% 程度の歪みが圧縮方向に繰り返し現れた。1 回目の初期歪みと 2 回目以降の可逆歪みの大きさは、定常磁場とほぼ同等であった。磁場印加時の転移磁場は定常磁場よりも若干高磁場側で発生したが、その差は 0.2T 程度と小さいので、160Hz の交流磁場でも磁場誘起歪みが得られると結論できた。さらに、70K までの複数の温度で可逆歪みの測定を行なった（図 2）。歪みの大きさは 20K 付近で最大の約 0.9% となる結果が得られた。この傾向も定常磁場と同様であった。磁化は 4.2K と 70K で測定した。4.2K では磁場の上昇とともにほぼ直線的に磁化が増加し、0.5T で折れ曲がりが生じた。これは磁場誘起歪みに対応するものと思われる。また、ヒステリシスも観測されたが、これは磁場印加によるバリエーション変換によるものであると考えられる。パルス磁場の発生後の残留磁化が生じないことから、磁場掃引による磁化は磁場誘起によるものであると考えられる。

4. ま と め

形状記憶合金 Fe_3Pt 単結晶の磁場誘起歪みをパルス磁石を用いて測定したところ、1% を超える巨大歪みが観測された。可逆歪みも 1% 程度発生した。160Hz での歪みが観測されたことから、交流磁場でも歪みが発生することが分かった。この結果を、他の Fe-Pd 系や Ni-Mn-Ga 系と比較することで、磁場誘起歪みの物性や磁性がさらに詳細に明確になると考える。

5. 発表（投稿）論文

"Investigation of the field-induced strain of shape memory alloy in a pulsed magnetic field"
T. Sakon, A. Takaha, T. Fukuda, M. Motokawa, T. Kakeshita, International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics 2006, in press (4 pages)

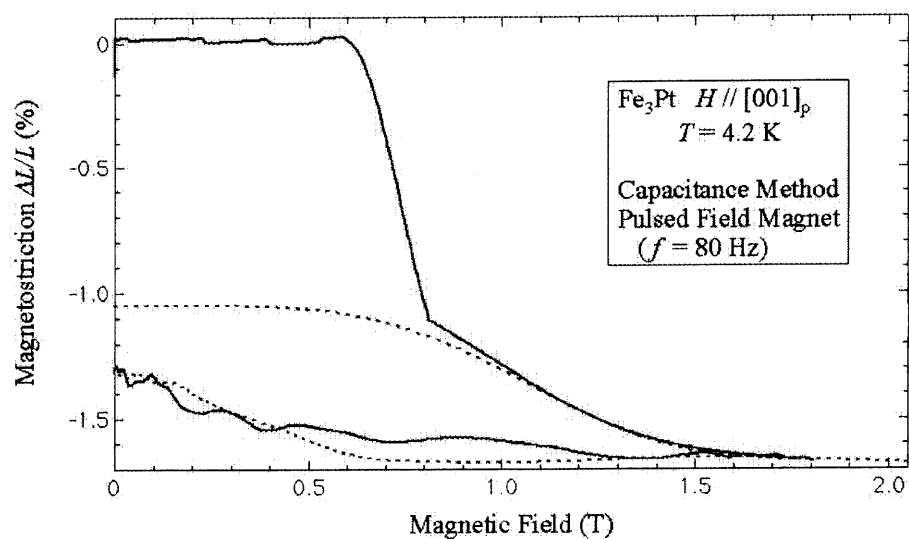


図1 形状記憶合金 Fe_3Pt の磁場誘起歪みの磁場依存性。
実線は1回目の磁歪。破線は2回目の磁歪である。

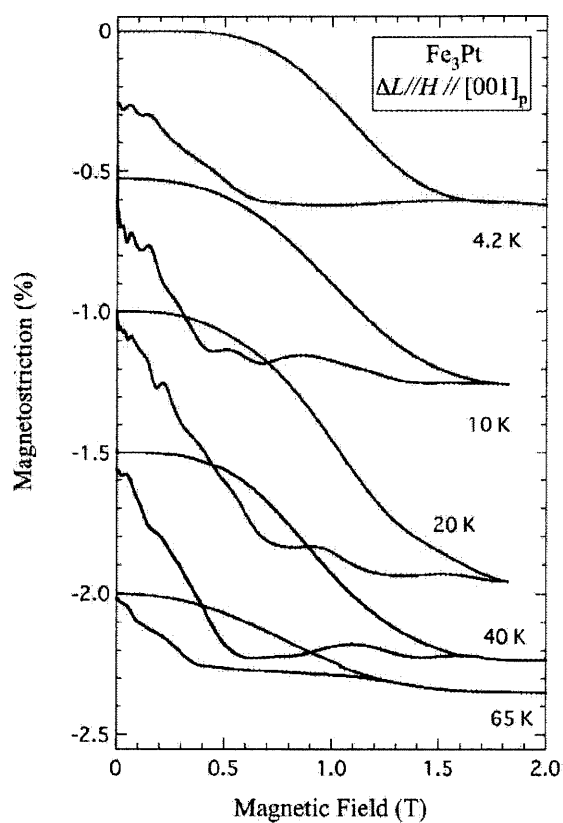


図2 各温度での Fe_3Pt の磁場誘起歪み
温度は4.2 K から 65 K までの数点で測定した。
可逆的な磁歪が観測された。20 K で歪みの大きさは最大となる。

マルチフェロイクスの材料科学と設計

弘前大・理工 古屋泰文 東北大・金研 井上明久

1. はじめに

状況検知（センサ）→情報処理・判断（プロセッサ）→応答・駆動（アクチュエータ）機能を有する知的構造では、構成材料自体もしくは構造システム全体として、環境（情報）変化などに対応した形態をとる能動応答型の機能発現が求められる。

このような次世代的な機械構造物を実現させるためには、リアルタイムで機械部品や構造物に加わる環境要素（外部応力・温度など）の変化を検知し、かつその内部で進む構造変化や損傷劣化状態を外部に知らせることが出来る、さらには構造物の形状変化や損傷・き裂の修復機能を有するようなセンサ・アクチュエータ機能を併せ持つインテリジェント/スマート機能素子の開発が必要であり盛んに進められている。

センサ・アクチュエータ材料の要素材料に期待されているキーテクノロジーの一例として TiNi などに代表される変形後にある一定の温度以上に加熱すると元の形状に回復する性質をもつ形状記憶合金(Shape Memory Alloy)がある。

TiNi 系形状記憶合金の高性能化に関する研究において、Kajiwara(NIMS:2002 年)らは、スパッタ蒸着 Ti 過剰 TiNiCu アモルファス薄膜を低温熱処理することで、TiNiCu 薄膜内に bct 板析出物を生成し、機械的特性および形状記憶特性に優れた形状記憶合金薄膜を作製できることを報告した[1]。

これまでに本研究室では医療などになどへの応用を考え、同様の金属組織形態を有するアモルファス急凝固薄帯を作製した。アクチュエータ材料の高性能化を目的とした場合、急凝固法を用いた工業材料は薄膜よりも大きな出力が取り出せるので非常に魅力的である。

2. 研究経過

これまでに単ロール型急凝固法を用い、スパッタ法とほぼ同じ程度の引張り強度が得ることが可能な Ti 過剰な TiNiCu 系合金アモルファス薄帯の作製に成功している[2]。

Ti₅₄Ni₄₀Cu₆ [at.%]の組成の薄帯を作成し、諸特性を調べたところ、アモルファス化を確認できたが、低温熱処理後の試料は非常に脆かった。X線構造解析結果より、脆さの原因と考えられる結晶Ti₂Niの結晶ピークを確認した。この結晶の発生を制御するためには、合金組成のTi濃度を減少させることにより可能である。よって今回の研究では、Cu添加率を一定にした状態でTi組成を 1.0 at.%ずつ添加量を変化させ、Ti過剰形状記憶合金の組成依存について調査することを目的としている。

3. 研究成果

Ti₅₁-Ni₄₃-Cu₆[at.%]、Ti₅₂-Ni₄₂-Cu₆[at.%]と Ti₅₃-Ni₄₁-Cu₆[at.%]の組成になるよう 3 種類の試料を秤量し、アルゴン雰囲気中でプラズマアーク溶解装置〔東栄科学産業社製：TIG400F〕を用いて合金インゴットを作製した。これを、石英管内に入れ、アルゴンガス雰囲気中で液体急凝固装置を用いて、試料を高周波溶解し、アルゴンガス圧力でロールの回転数 5000rpm の回転銅ロール上に吹き付けて、各組成の急凝固薄帯試料（厚さ=13μm~15μm, 幅=1mm, 長さ=数m）を作製した。その後 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)により定性・定量分析を行い組成を確認した。

結晶構造については、粉末 X 線回折装置〔マック・サイエンス社製：M18XHF-SRA〕を用いて、作製した薄帯試料のアモルファス化と熱処理後の薄帯の結晶化について検証した。

示差走査型熱量計〔セイコーインスツルメンツ社製：DSC6200〕（以下 DSC と記す）を用いて、試料の結晶化温度(Tc)と、熱処理後の薄帯の変態点について調べ、比較した。DSC の変態点の測定温度範囲は 423[K]→203[K]（冷却）→423[K]（加熱）で測定し、温度上昇率=10K/min とした。熱処理は、Tc-40[K]の温度で 2.5h をおこなった。

また一定温度下（Af+10[K]）において、小型引張試験機〔米倉製作所社製：高温小型引張試験装置〕を用いて引張破断試験を行い、機械的特性について評価した。

Fig.1 に熱処理前の急凝固薄帯の X 線構造解析結果を示す。全ての試料で一部結晶化が見られた。しかし Ti 濃度が上昇するにつれ結晶ピークは減少していき、アモルファス化が進行していることがわかる。

次に Fig.2 に DSC による結晶化温度の測定結果を示す。Ti₅₁Ni₄₃Cu₆[at.%]で 784[K]、Ti₅₂Ni₄₂Cu₆[at.%]では 758[K]、Ti₅₃Ni₄₁Cu₆[at.%]では 741[K]となり、Ti 過剰になるにつれて、結晶化温度の低温化傾向が見られた。

Table 1 に各試料の変態点を示す。それぞれに吸発熱ピークが見られることにより形状記憶特性を確認した。Ti 量増加に伴い、温度ヒステリシスの減少が見られた。

Fig.2 に各試料の一定温度下 (Af+15K) での引張試験結果を示す。グラフは破断強度および破断伸びをプロットしている。3 つすべての試料が約 1000MPa を越える強度を示し、Ti52Ni42Cu6[at.%] と Ti53Ni41Cu6[at.%] では 1400MPa を超えた。特に Ti53Ni41Cu6[at.%] では、歪が 10% を超え、高強度を示した。去年の研究データより、Ti54Ni40Cu6[at.%] では 5% で約 1000MPa であり、低くなっている。これは、脆さの原因になっている Ti₂Ni の析出によるものと考えられる。

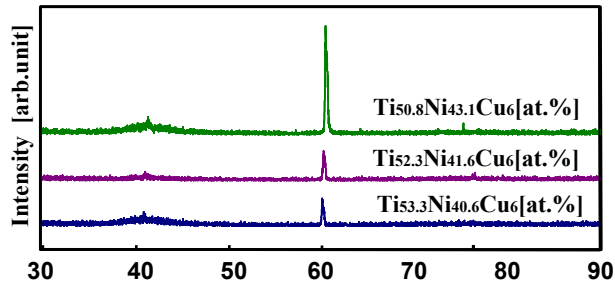


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of as-spun samples.

Table 1: DSC measurement of samples.

	As[K]	Af[K]	Ms[K]	Mf[K]	Δt[K]
Ti50.8Ni43.1Cu6[at.%]	262	285	260	244	41
Ti52.3Ni41.6Cu6[at.%]	292	299	285	268	31
Ti53.3Ni40.6Cu6[at.%]	280	288	269	260	28

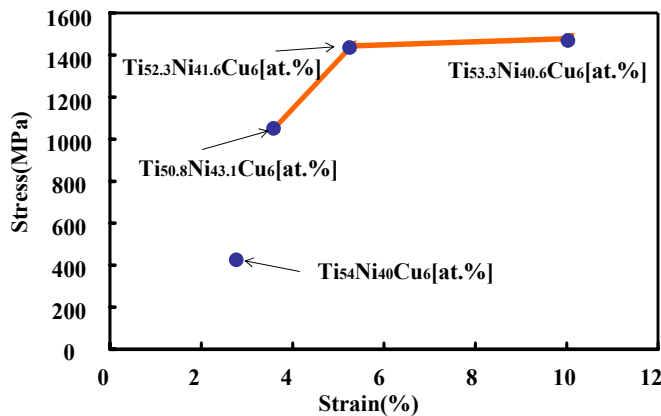


Fig.2: Tensile stress and elongation of annealed samples, experiment temperature is Af+15[K],

4. まとめ

Ti 過剰形状記憶合金の研究において、Ti,Ni 含有量が異なる 3 種類の合金 (Ti51-Ni43-Cu6[at.%], Ti52-Ni42-Cu6[at.%], Ti53-Ni41-Cu6[at.%]) で液体急凝固法を用いて薄帯を作製し、諸特性を調査した。以下にまとめを示す。

- (1) Ti 濃度が上昇するにつれ結晶ピークは減少していき、アモルファス化が進行していることを確認したが、Ti 濃度が 51~53 [at.%] では完全なアモルファス薄帯を得ることはできなかった。完全にアモルファス化するには Ti 濃度が 54 [at.%] 以上必要となる。
- (2) 各試料とも 1000MPa 以上の高い破断強度を確認した。特に Ti53-Ni41-Cu6[at.%] に関しては破断強度が 1400MPa、破断伸びが約 10% と非常に高い機械的特性を確認した。

5. 参考文献

- [1] K. Yamazaki, S. Kajiwara, T. Kikuchi, Kogawa and S. Miyazaki: ICOMAT-2002, Jun
- [2] 横山雅則: 平成 16 年度弘前大学大学院理工学研究科知能機械システム工学専攻課程修士論文, 2004.

6. 発表 (投稿) 論文

未発表 (日本金属学会 2006 年秋期大会発表予定)

水素吸脱蔵特性に及ぼす巨大ひずみの影響

九州大・工 草留裕一郎 東北大・金研 池田 一貴、中森 裕子、折茂 慎一
九州大・工 堀田善治

1. はじめに

近年、断面形状が変化せずに大量にひずみが導入できる巨大ひずみ加工プロセスが考案され、既存材料の力学特性が向上できることが示されている。このような形状不変加工プロセス法としてECAP (Equal-Channel Angular Pressing) 法やHPT (High Pressure Torsion)法がある。いずれも、バルク状でひずみが導入できること、また導入ひずみ量が厳密に制御できることが特徴として挙げられる。本研究では、代表的な水素貯蔵合金として知られるMg-Ni系合金にこれら形状不変加工プロセス法を適用して巨大ひずみを付与し、水素貯蔵性に及ぼす巨大ひずみの影響を調べる。本年度は、MgNi₂合金の水素貯蔵性に対する巨大ひずみの効果について調べた。

2. 研究経過

約 0.35 gのMgNi₂合金粉末を直径 10 mm、深さ 0.5 mmの凹型アンビルに盛り、図 1 に示す要領でHPT加工を施した。ねじり加工は室温大気中で行い、2.8 GPaのもとに 30 s加圧しそのまま 1 rpmの速度で行った。これより、2, 5, 10 回転のHPT加工を施した 3 種類の円盤状試料を作製した。未加工粉末も含めてX線回折装置で調べた結果を図 2 に示す。回転数に伴ってピーク幅が広がり、合金内にひずみが生じていることが知られる。なお、HPT試料は中心部にひずみが入りにくい状態にあることから中心部近傍を除いて測定を行った。

水素化処理はいずれの試料も 1.0 MPaの水素雰囲気のもと、373 Kの温度で 10 h 行った。図 3 に水素分析装置で水素含有量を調べた結果をまとめる。いずれの試料も水素化処理をしない場合と比較した。回転数の増加に伴って水素含有量が増大し、5 回転で約 0.1 mass%の飽和状態に達することが知られる。

本研究では、MgNi₂合金粉末を純アルミニウムで作ったカプセルに封入し、ECAP加工でひずみを付与し、さらにHPT加工を施して巨大ひずみ試料を作製したが、試料切断時の切削水の影響で再現性のある結果が得られず、今後の検討課題とした。

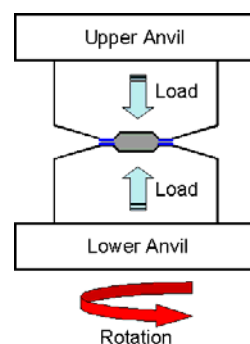


図1 HPT加工の模式図

3. 研究成果・まとめ

Mg-Ni系合金の中でMgNi₂は水素貯蔵性を示さないことが示されている。本研究では、このMgNi₂合金に巨大ひずみを付与することで、一定の水素貯蔵性が出現することを確認できたことは重要なことと言える。今後はHPTによる加工条件や水素化処理の条件の最適化が必要である。

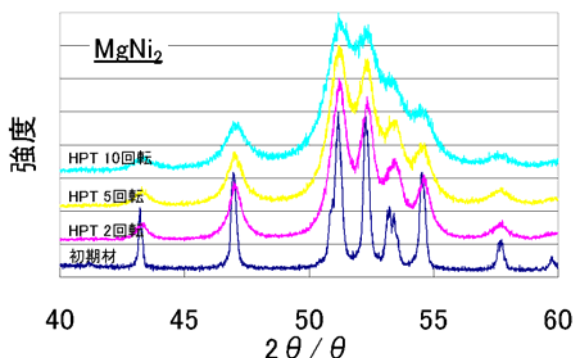


図2 HPT加工したMgNi₂のX線回折結果

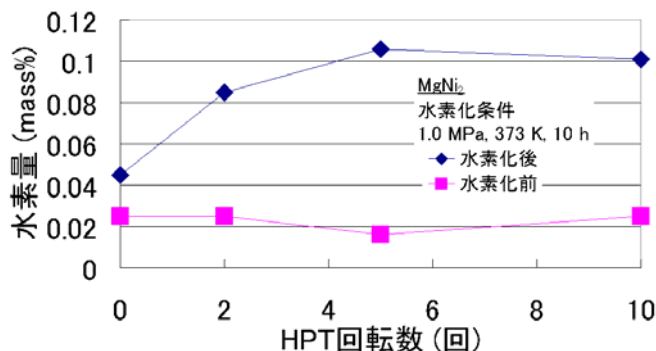


図3 HPT加工したMgNi₂の水素貯蔵量に及ぼすHPT回転数の影響

4. 発表（投稿）論文（現在作成中）