

解 説

超弾性とその弾性熱量効果

新津 甲大

物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

(受取日：2023年1月25日，受理日：2023年3月3日)

Superelasticity and Associated Elastocaloric Effect

Kodai Niitsu

Research Center for Advanced Measurement and Characterization,
National Institute for Materials Science

(Received Jan. 25, 2023; Accepted Mar. 3, 2023)

As an alternative to conventional gas-compression cyclic cooling, caloric effects through solid-solid phase transformations/transitions offer an innovative platform as an environmentally friendly cooling technique. Among the various types of caloric effects, the elastocaloric effect has garnered significant attention. This technique exploits the large latent heat associated with ferroelastic transformations, typically superelasticity, which refers to the stress-induced reversible thermoelastic martensitic transformations that exhibit a large recoverable strain. In this review, the fundamental mechanism of elastocaloric cooling is reviewed with addressing the fundamental phenomenology of superelasticity in shape-memory alloys. To evaluate the elastocaloric cooling performance associated with superelasticity, a phase diagram in the stress-induced martensitic transforming systems is informative. This review guides the way to quantitatively evaluate the two factors that primarily determine the performance as an elastocaloric cooling material: the entropy change and dissipation heat. This demonstration is done for the prototypical shape-memory alloys of Ti-Ni and Cu-Al-Mn alloys. More specifically, the low-temperature operation of superelasticity and the potential of associated elastocaloric cooling effect are discussed in terms of the balance between the entropy change and dissipation heat. Finally, the cooling performance of various kinds of caloric materials is compared and the challenges, and prospects of shape-memory materials as solid-state cooling materials are addressed.

Keywords: elastocaloric effect, martensitic transformation, superelasticity, entropy, dissipation heat

1. はじめに

エアコンや冷蔵・冷凍機等の民生品から液化ガスの貯蔵、デバイス冷却素子等のインフラ・工業製品にわたり、冷却技術のニーズは極めて大きい。この技術においてはフロンを代表とする冷媒ガスの気液相変態に伴う熱移動をヒートポンプの要領で活用する冷却技術が最も一般的であるが、省エネルギー・対地球温暖化といった観点から代替となる冷凍技術の研究が盛んにおこなわれている。なかでも固体内の構造相変態・秩序相転移におけるエントロピー変化を利用する冷凍技術はその有力候補と考えられており、秩序因子の種類に応じて磁気熱量効果 (Magnetocaloric effect),¹⁻³⁾ 電気熱量効果 (Electrocaloric effect),⁴⁻⁶⁾ 弾性熱量効果 (Elastocaloric effect),⁷⁻⁹⁾ 等が知られている。熱量効果を引き出すための外場には一般に磁場、電場、応力場等が用いられるが、『外場を印加した前後での系のエントロピー変化を利用する』という基本原理は同一であり、これにジュール熱や摩擦熱等の散逸成分とのバランスで冷凍材料としての性能が評価される。

筆者の知る限り、弾性熱量効果の概念は1962年に Kobayashi によって提唱された。¹⁰⁾ Ge 結晶のドナー準位の応力誘起分裂¹¹⁾による電子のエントロピー変化に着目し、断熱的応力除荷によって試料を冷却させるというものであり、後述する通り基本的には現在認知されている概念とまったく同じである。その後 FeRh 合金における強磁性一反強磁性一次相転移に伴う磁気・弾性熱量効果が報告され、^{12,13)} 本稿で紹介する形状記憶合金におけるマルテンサイト変態に伴う弾性熱量効果が2008年に報告されるに至った。¹⁴⁾ 以降、形状記憶合金の研究コミュニティでは大きな研究興味の一つとなっており盛んに研究されている。その潜在能力は他の熱量効果と比べても大きく、断熱温度変化にして31.5 K,¹⁵⁾ 等温エントロピー変化にして70.7 J kg⁻¹ K⁻¹¹⁶⁾もの巨大熱量効果が報告されている。最近の報告では固体冷却法としての実装可能性の高さも評価されており、⁹⁾ 注目度は益々高まっている。

以上のような背景から、大きな弾性熱量効果を示す物質群として、熱弾性型マルテンサイト変態という一次構造相変態を示す形状記憶合金が注目されている。この材料にお

いては、母相からマルテンサイト相への構造相変態に伴い大きな可逆的変形を惹起することで超弾性効果・形状記憶効果を示すことが知られている¹⁷⁾が、この構造相変態に伴うエントロピー変化が大きいことが弾性熱効果の観点から注目された経緯がある。一方で、変態ヒステリシスに相当する散逸熱が大きいこともマルテンサイト変態の特徴であり、両者のバランスを最適化することが引き出し得る冷却性能を最大化する上で重要であるといえる。

形状記憶合金における弾性熱効果のアウトラインを理解する上でマルテンサイト変態の基本を理解することは不可欠である。金属分野以外の読者には馴染みの薄い現象と思われるので、本稿ではまずマルテンサイト変態の基本について相平衡をベースとして紹介し、超弾性による弾性熱効果の基本原理解説するとともにその冷凍材料としての性能や応用可能性、課題等について触れる。具体的な合金系として、形状記憶合金のプロトタイプでもあるTi-Ni合金とCu-Al-Mn合金を例に紹介する。そして特にCu-Al-Mn合金では、極低温超弾性の実現により優れた弾性熱効果が極低温域でも得られることが近年明らかとなった。¹⁸⁾これは弾性熱効果の特異例ではあるが、冷凍材料としての性能や材料設計指針を理解する上で象徴的な好例であるので紹介したい。

マルテンサイト変態の相平衡を俯瞰することで冷凍材料としての性能やその温度・応力・組成依存性をおおよそ把握することができる。世界的な注目度の高まりに反し、本邦での研究例は少ない。本稿をきっかけとし弾性熱効果に関する研究が認知・活発化され、ひいては冷凍材料開発の進展の一助となれば幸いである。

2. 超弾性と弾性熱効果

マルテンサイト変態とは拡散を伴わずに協働的に原子が変位することで結晶構造が変化する一次の構造相変態である。非熱弾性型と熱弾性型があり、前者では積層欠陥を主とする欠陥導入を伴うために不可逆な変態様式となるのに対し、後者ではマルテンサイト相 (M相) と母相 (P相) の界面 (晶癖面) が容易に動くことができるために可逆性を示す。そのため熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金では、応力によって変態 (変形) した試料が除荷によって母相に逆変態することで形状回復する超弾性効果、昇温によって母相に逆変態することで形状回復する形状記憶効果を示すことが知られている。

本稿で紹介する弾性熱効果は、超弾性発現時の変態潜熱 Q と晶癖面移動による摩擦熱 (散逸熱) W に相当する熱量

が入り出す効果である。**Fig.1** にその概略を示す。超弾性発現時の応力-歪線図は下段のようになり、まず応力印加に伴い母相の弾性変形が進展するが、ある臨界応力を境にマルテンサイト変態が進行しプラトーが現れる。この間M相の進展に伴い形状変化に相当する歪が生じ、完全にM相に変態した段階でM相の弾性変形へと移行する。除荷時はこれと逆のプロセスを経るが一次相変態の特徴であるヒステリシス σ_{hys} が2相共存領域で観測される。結果的に通常の弾性変形で得られる歪よりもはるかに大きい可逆歪 (超弾性歪 ϵ_{SE}) が得られる。超弾性の過程での結晶構造変化、 Q 、 W の変化を上段に示す。変態の方向に応じて Q は符号が逆転するのに対し、摩擦熱 W は常に発熱として寄与する。なお Q は試料内部の状態変化を反映した量であるため、例えばこれが負の時はその分の熱が試料外に排され発熱反応として観測される。すなわち正変態では $-Q$ と W の和に相当する熱量が発熱され試料が昇温する。一方で逆変態では $Q > W$ のときに、その差の熱量 $Q - W$ だけ吸熱され冷却効果が得られる。一般に自由エネルギー差が大きい相間のM変態であれば絶対値として大きな Q を見込めるが、それとは別に界面の動力学的な相互作用によって記述される W が冷却効果を得るうえで常に負の寄与となることが理解できる。**Fig.2** に示すように、冷やしたい系外で正変態を起こし試料を発熱させた後に系内で断熱的に逆変態を起こせば吸熱量 $Q - W$ だけ系内の熱量を奪うことができる。これが弾性熱効果による冷却の基本図式である。

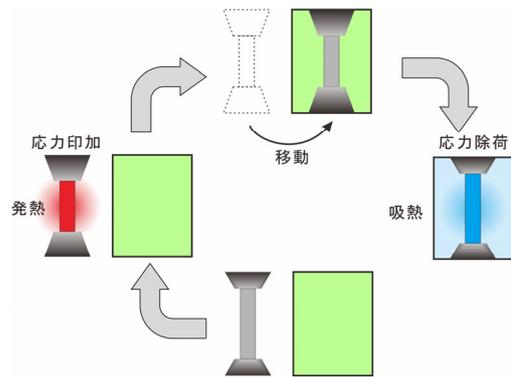


Fig.2 Basic scheme of elastocaloric cooling.

本章では Q と W をマルテンサイト変態相図から定量評価する方法について2つの合金系を例に説明する。

3. マルテンサイト変態の相平衡と弾性熱効果

形状記憶材料の弾性熱効果を見積もるうえで相平衡は非常に **informative** である。代表的な形状記憶合金として知られるTi-Ni合金とCu-Al-Mn合金を例に、P/M相間の相平衡と弾性熱効果の評価法について紹介する。はじめに**Fig.3**に両合金の超弾性挙動の温度依存性を示す。両合金とも応力誘起マルテンサイト変態に伴う超弾性効果が全温度域で確認できるが、その温度依存性は大きく異なる。正変態が開始する臨界応力を σ_M 、逆変態が完了する臨界応力を σ_A と定義し両者の温度依存性を**Fig.4(a)**に示す。また図中にはP/M両相がエネルギー的に平衡する応力を平衡応力 σ_0 としその温度依存性を破線で示す。一般にこれは σ_M と σ_A の平均として近似される。²⁰⁾この温度-応力相図からマルテンサイト変態挙動について、いずれの合金でも σ_0 は温度とともに単調に増加する傾向を示す一方で、変態ヒステリシス $\sigma_{hys} (= \sigma_M - \sigma_A)$ (**Fig.1** 参照) はTi-Ni合金では温度の低下とともに増大し、Cu-Al-Mn合金では温度によらずほぼ

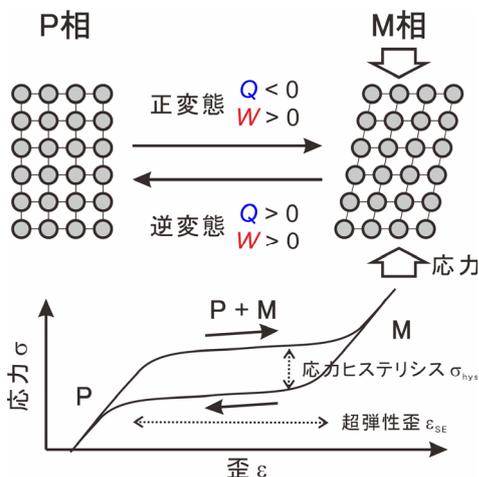


Fig.1 Schematics of superelasticity and associated heat transfer.

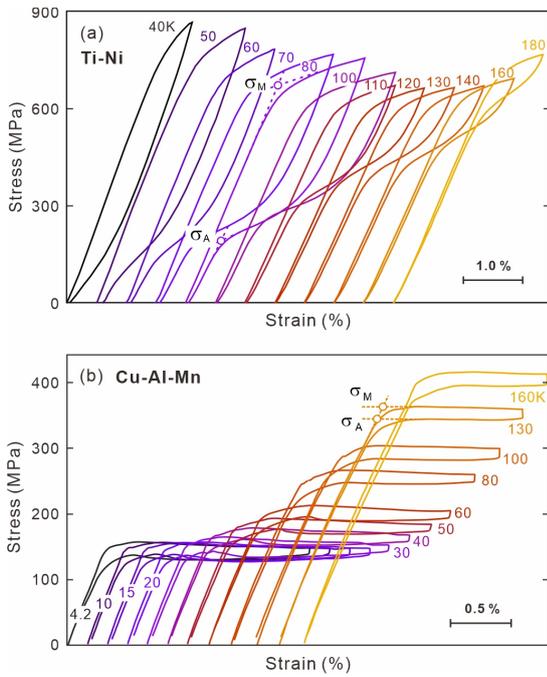


Fig.3 Temperature dependence of superelastic stress-strain curves for (a) Ti-51.8Ni polycrystalline sample¹⁹⁾ and (b) Cu-17Al-15Mn single-crystalline sample.¹⁸⁾

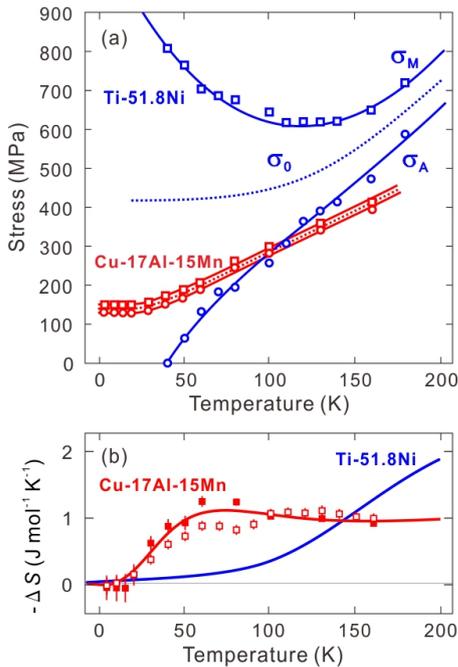


Fig.4 (a) Temperature dependence of critical stresses, σ_M , σ_A , and σ_0 for Ti-51.8Ni and Cu-17Al-15Mn alloys. (b) Entropy change ΔS as a function of environmental temperature T . In (b), the data plots for a Ti-51.8Ni are omitted and for two Cu-17Al-15Mn specimens are presented.

一定であり、大きく異なる傾向を示す。この σ_0 と σ_{hys} の振舞いこそが弾性熱量効果の大きさを評価するうえで重要なパラメータとなる。以下、それぞれについて説明する。

まず σ_0 については相平衡を記述する示強変数であることから次の Clausius–Clapeyron の関係式が成立する。²¹⁾

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial T} = - \frac{\Delta S}{\epsilon_{SE} V_M} \quad (1)$$

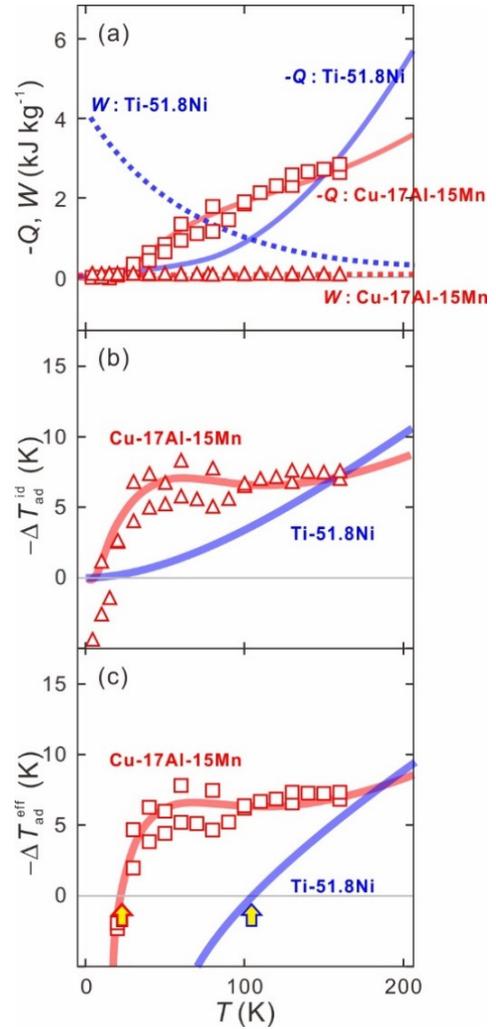


Fig.5 (a) Temperature dependence of (a) Q and W , (b) ΔT_{ad}^{id} , and (c) T_{ad}^{eff} . The data plots for Ti-51.8Ni are omitted for clarity. Arrows in (c) indicate the crossover temperatures of $-Q$ and W , which are identical to the temperatures at which $-\Delta T_{ad}^{eff}$ crosses zero.

ここで T , ΔS , ϵ_{SE} , V_M はそれぞれ環境温度、1 モル当たりの正変態時のエントロピー変化、全変態時の超弾性歪 (Fig.1 参照)、モル体積である。この式から σ_0 の温度依存性が分かれば ΔS が求まり (Fig.4(b))、さらに Q が

$$Q = T\Delta S \quad (2)$$

として求まる。

次に σ_{hys} は散逸成分である W を記述するパラメータであり、応力–歪曲線で囲われた領域の面積についての近似から、

$$W = \oint \sigma d\epsilon / 2\rho \approx \sigma_{hys} \epsilon_{SE} / 2\rho \quad (3)$$

が成り立つ。ここで ρ は密度である。

Fig.5(a)に両合金の Q と W の温度依存性を示す。 σ_0 の温度依存性と同様、 Q については合金間で大きな差は見られないが、 W についてはCu-Al-Mn合金では全温度域にわたってほぼ横ばいであるのに対し、Ti-Ni合金では温度低下に従って顕著に増大する傾向が見られる。

Q と W に相当する温度変化は、これらを比熱で除すことで得られることから、定圧比熱を c_p として

$$\Delta T_{ad}^{id} = Q / c_p, \Delta T_{fi} = W / c_p \quad (4)$$

と求まる。 ΔT_{ad}^{id} は摩擦による散逸を考慮せずに断熱的 (adiabatic) に除荷した場合のいわば理想的な温度変化で

あり、 ΔT_{fri} は摩擦熱である。ここから実効的な断熱温度変化は

$$\Delta T_{\text{ad}}^{\text{eff}} = \Delta T_{\text{ad}}^{\text{id}} + \Delta T_{\text{fri}} \quad (5)$$

と求まる。 $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{id}}$ と ΔT_{fri} の温度依存性をそれぞれ Fig.5(b),(c)に示す。これらが負であれば冷却効果を示しうることを意味する。 $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{id}}$ については式(2)から $T\Delta S/c_p$ と展開され、熱力学第3法則 ($T \rightarrow 0\text{ K}$ のとき $S \rightarrow 0$) に従い $\Delta S \rightarrow 0$ となり²²⁾ c_p も同様の温度依存性で近似されることから、 $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{id}}$ は T の一乗に近似的に比例する形で 0 K で 0 に収束する(なお、これはあくまで格子系の比熱およびエントロピー変化の温度依存性についての近似であり、電子系や磁気系の比熱およびエントロピー変化が顕著なマルテンサイト変態ではこの近似から外れる可能性がある)。一方、正の値 W を分母に持つ ΔT_{fri} は温度低下に伴い正に発散する。したがって両者の和である $\Delta T_{\text{ad}}^{\text{eff}}$ は必ず有限温度で正の値に転じることになる。この温度はTi-Ni合金では 105 K 、Cu-Al-Mn合金では 22 K となり (Fig.5(c)矢印)、後者では極めて低い温度環境まで冷却効果を示すことが分かる。室温以上の環境温度での弾性熱量効果に関する報告では多くの場合 W の影響を考慮せずに考察が行われるが、 c_p が小さくなる極低温環境ではむしろ W の寄与が実効的な熱量効果を評価するうえで支配因子となる。そのため σ_{hys} が極低温域まで小さいCu-Al-Mn合金は低温環境下での冷凍材料として有望であるといえる。

4. 冷凍材料としての性能評価

1章にて述べた通り、様々な状態変化を活用した熱量効果・固体冷凍材料がこれまで報告されている。特に応用を見据える便宜上、これらの材料の冷凍材料としての性能を定量的に比較するための指標の導入は重要である。 W の影響を取り入れた材料性能指数 COP_{mat} (coefficient of performance) の一つとして、本稿では以下の指標を紹介する。²³⁾

$$\text{COP}_{\text{mat}} = \frac{-T\Delta S - W}{-\Delta T_{\text{lift}}\Delta S + 2W} \quad (6)$$

ΔT_{lift} は環境温度 T と廃熱温度の差である。この指標は等温条件下での冷却効果を想定した性能指数であり、 W が 0 となる理想条件(カルノーサイクル)では $T/\Delta T_{\text{lift}}$ となり、逆に W が大きくなるにつれ -0.5 に漸近していく。 $\Delta T_{\text{lift}} = 10\text{ K}$ とした際の COP_{mat} を様々な冷凍材料について計算した結果を Fig.6に示す。図中のLa-Fe-Si-Coは磁気熱量効果を示す合金であり、^{24,25)}FeRh、^{12,13)}Ni基ホイスラー合金²⁶⁻³¹⁾は弾性熱量効果と磁気熱量効果両方を示す (Multicaloric effect)。Cu-Al-Mn合金を含むCu基合金、^{17,18,32-36)}Ti-Ni基合金、^{19,37-40)}FePd、⁴¹⁾Fe-Mn-Al-Ni⁴²⁾は弾性熱量効果を示す形状記憶合金である。本稿で紹介したCu-Al-Mn形状記憶合金は、 200 K 以上の温度域では他の形状記憶合金系と同程度の性能指数であるものの、低温になるほど相対的に優れた性能を示すことが分かる。また弾性熱量効果を示す材料に共通して言える特長として、他の熱量効果に比べて広い環境温度にわたって効果が得られることが挙げられる。これは塑性変形が生じる降伏応力以下の幅広い応力域にわたって超弾性が得られることに起因しており、例えば組成を適切に調整したCu-Al-Mn合金であれば 24 K から $\sim 340\text{ K}$ までの環境温度範囲で弾性熱量効果を得ることができる。磁気熱量効果や電気熱量効果の場合、一般に操作する外場はそれぞれ磁場と電場になるが、(一般的な実験設備で印加できる範囲では) 応力ほどドラスティックに変態点は変化

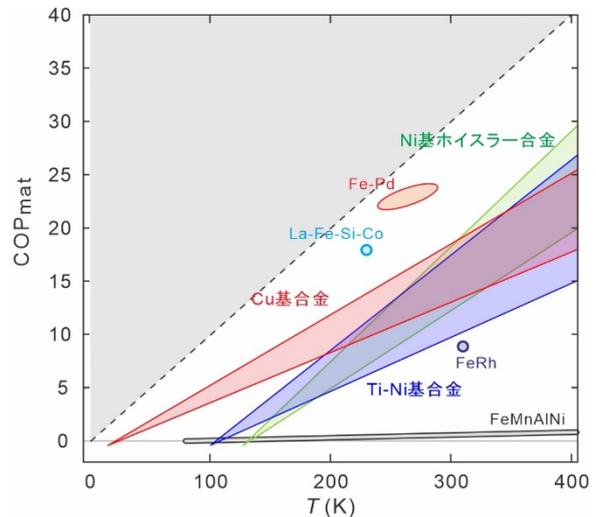


Fig.6 COP_{mat} of various caloric materials.

しないため、一つの試料で熱量効果が得られる環境温度範囲は比較的狭い。また低温環境での冷却用途の場合、磁気冷凍材料としてHo, Ce, Eu等の希土類元素を含む化合物が知られている⁴³⁾が、より卑近な金属で構成される形状記憶合金は元素戦略の観点から優位性があるといえよう。

5. 社会実装に向けた課題と展望

形状記憶合金の(特に低温環境での)応用においてはその機能を問わず、すなわち超弾性効果・弾性熱量効果いずれの観点からも W を小さく抑えることが肝要であることが分かった。式(3)中で ϵ_{SE} と ρ は結晶格子に関連する定数で大きく変化させ難いことから σ_{hys} を抑えることが材料設計上の課題となる。今回紹介したCu-Al-Mn合金では σ_{hys} がほとんど温度依存性を示さず、 0 K 外挿でTi-Ni合金の σ_{hys} に比べ実に $1/100$ 以下である。これが極低温環境での超弾性の発現と、それに付随しての優れた弾性熱量効果の主要因となる。ゴム等の高分子を含めあらゆる材料が脆化する低温環境下でも 10% 近い可逆歪を示すこの合金は、航空・宇宙技術や低温技術用途において替えの利かない材料になると期待される。

一方で、弾性熱量効果を実際に利活用する上での課題は少なくない。最たる課題としてサイクル疲労が挙げられる。これは弾性熱量効果に限らず結晶構造の変化を伴う一次相変態の多くに共通する課題であるともいえるが、特にマルテンサイト変態のサイクル疲労は重大であり、(合金系や試験・評価条件によってばらつきはあるものの)概ね 10^3 回程度変態をサイクルさせると明確な超弾性能の低下が現れる。この低下の原因は様々であるが、最も本質的な原因としては変態時に導入される転位等の格子欠陥が挙げられる。熱弾性型といえども P/M 相間の格子対応や整合性は完璧ではなく、このミスフィットを補償するために転位が導入され、サイクルに伴い蓄積することで塑性歪の導入やクラックの発生、 σ_{hys} の増大などを引き起こし超弾性特性ひいては弾性熱量効果を低減させる。冷却材料として用いる場合、少なくとも 10^6 回程度のサイクルに耐える必要があると推定される。サイクル特性を飛躍的に改善させるため、合金設計からプロセス、デバイス設計に至るまで多様な研究が為されており、例えば P/M 格子整合性の最適化による極めてヒステリシスの小さい形状記憶合金 (Super-compatible shape-memory alloy) の設計⁴⁴⁻⁴⁶⁾や薄膜化による 10^6 回を超えるサイクル耐性の獲得、⁴⁷⁾積層造形法による超低疲労形状記憶合金の作製⁴⁸⁾など、近年革新的な成果が出ている。さらに冷却器としての実用機も販売され始めて

おり、⁴⁹⁾ 今後社会実装に向けてより一層の進展が期待される。

6. まとめ

本稿では新しい固体冷却法の一つとして近年注目されつつある弾性熱量効果について、密接に関連する現象である超弾性と併せて紹介した。状態図は『合金設計の地図』とも称されるが、弾性熱量効果についても例外ではなく、その性能を俯瞰する上で状態図を読み解くことが重要である。Cu-Al-Mn 合金における極低温超弾性とそれに付随する弾性熱量効果は、そのデモンストレーションとして好例であったと考えている。ただし、本稿では分かり易さと簡潔さを重視する中で、相変態ダイナミクスや熱の移動について厳密な振舞いには言及しなかった。特に極低温環境に近づくほど、熱と熱源の空間的・時間的変化に伴う種々のパラメータの変化が顕著になるため、 Q と W のバランスという単純な描像での理解だけでは実際の挙動・観測を精度よく説明できないことを申し添えたい。また σ_{Hys} の温度依存性が合金系によって大きく異なることについても、その本質の起源は明らかとなっていない。マルテンサイト変態は、初めて発見されてから 100 年以上が経過した今なお金属分野の主たる研究興味の一つであり、いまだに広大な研究余地が残されているといえよう。

弾性熱量効果は形状記憶合金のコミュニティでは大きな研究トレンドとなっており近年盛んに研究されている。しかしコミュニティが限定されていることで、とくに材料設計における研究の多様性は十分でないようにも感じる。熱の出入りと相変態が切っても切れない関係であることはマルテンサイト変態に限ったことではない。本稿が金属分野以外の読者にも読まれることで、マルテンサイト変態に限定されない革新的な弾性熱量効果を持つ材料や、新しいメカニズムの熱量効果が発見されることを期待したい。

謝 辞

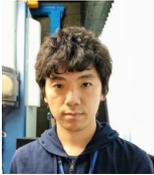
本稿で紹介した研究は、科学研究費補助金（基盤研究(B) 19H02418）およびみずほ学術振興財団研究助成の支援を受けて行われました。また共同研究者である東北大学大学院工学研究科・貝沼亮介教授にこの場を借りて深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) 和田裕文, 志賀正幸, まてりあ **39**, 909–915 (2000).
- 2) 和田裕文, 熱測定 **33**, 98–103 (2006).
- 3) K. A. Gschneidner Jr, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, *Rep. Prog. Phys.* **68**, 1479–1539 (2005).
- 4) 佐藤航, 日本機械学会論文集 **79**, 1027–1037 (2013).
- 5) M. Lines and A. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press. (1977).
- 6) A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, *Science* **311**, 1270–1271 (2006).
- 7) J. Tušek, K. Engelbrecht, R. Millán-Solsona, L. Mañosa, E. Vives, L. P. Mikkelsen, and N. Pryds, *Adv. Ener. Mater.* **5**, 1500361 (2015).
- 8) S. Qian, Y. Geng, Y. Wang, J. Ling, Y. Hwang, R. Radermacher, I. Takeuchi, and J. Cui, *Int. J. Refrigeration* **64**, 1–19 (2016).
- 9) H. Hou, S. Qian, and I. Takeuchi, *Nat. Rev. Mater.* **7**, 633–652 (2022).
- 10) A. Kobayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**, 1518 (1962).
- 11) P. J. Price, *Phys. Rev.* **104**, 1223 (1956).

- 12) S. A. Nikitin, G. Myalikgulyev, M. P. Annaorazov, A. L. Tyurin, R. W. Myndyev, and S. A. Akopyan, *Phys. Lett. A* **171**, 234–236 (1992).
- 13) M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, *J. Appl. Phys.* **79**, 1689–1695 (1996).
- 14) E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 125901 (2008).
- 15) D. Cong, W. Xiong, A. Planes, Y. Ren, L. Mañosa, P. Cao, Z. Nie, X. Sun, Z. Yang, X. Hong, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 255703 (2019).
- 16) G. J. Pataky, E. Ertekin, and H. Sehitoglu, *Acta Mater.* **96**, 420–427 (2015).
- 17) K. Otsuka, and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1998).
- 18) K. Niitsu, Y. Kimura, T. Omori, and R. Kainuma, *NPG Asia Mater.* **10**, e457 (2018).
- 19) K. Niitsu, T. Omori, and R. Kainuma, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 231915 (2013).
- 20) H. C. Tong and C. M. Wayman, *Acta Metall.* **22**, 887–896 (1974).
- 21) P. Wollants, M. De Bonte, and J. R. Roos, *Z. Metallk.* **70**, 113–117 (1979).
- 22) K. Niitsu, Y. Kimura, X. Xu, and R. Kainuma, *Shap. Mem. Superelasticity* **1**, 124–131 (2015).
- 23) S. Qian, D. Nasuta, A. Rhoads, Y. Wang, Y. Geng, Y. Hwang, R. Radermacher, and I. Takeuchi, *Int. J. Refrigeration* **62**, 177–192 (2016).
- 24) A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Phys. Rev. B* **67**, 104416 (2003).
- 25) S. Fujieda, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1276 (2002).
- 26) K. Niitsu, X. Xu, R. Y. Umetsu, and R. Kainuma, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 242406 (2013).
- 27) X. Xu, W. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, and K. Ishida, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 181905 (2009).
- 28) T. Kihara, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, and M. Tokunaga, *Phys. Rev. B* **90**, 214409 (2014).
- 29) W. Ito, K. Ito, R. Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Koyama, K. Watanabe, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, and T. Kanomata, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 021908 (2008).
- 30) B. Lu, F. Xiao, A. Yan, and J. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 161905 (2014).
- 31) J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, *Nat. Mater.* **11**, 620–626 (2012).
- 32) K. Niitsu, T. Omori, and R. Kainuma, *Mater. Trans.* **52**, 1713–1715 (2011).
- 33) S. Xu, H. Y. Huang, J. Xie, S. Takekawa, X. Xu, T. Omori, and R. Kainuma, *APL Mater.* **4**, 106106 (2016).
- 34) L. Mañosa, S. Jarque-Farnos, E. Vives, and A. Planes, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 211904 (2013).
- 35) L. C. Brown, *Metall. Trans. A* **12**, 1491–1494 (1981).
- 36) C. Rodriguez and L. C. Brown, *Metall. Mater. Trans. A* **11**, 147–150 (1980).
- 37) K. Niitsu, Y. Kimura, and R. Kainuma, *J. Mater. Res.* **32**, 3822–3830 (2017).
- 38) J. Cui, Y. Wu, J. Muehlbauer, Y. Hwang, R. Radermacher, S. Fackler, M. Wuttig, and I. Takeuchi, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 073904 (2012).
- 39) C. Bechtold, C. Chluba, R. L. Miranda, and E. Quandt, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 091903 (2012).
- 40) H. Ossmer, C. Chluba, M. Guelitig, E. Quandt, and M. Kohl, *Shap. Mem. Superelasticity* **1**, 142–152 (2015).
- 41) F. Xiao, T. Fukuda, and T. Kakeshita, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 161914 (2013).
- 42) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, and R. Kainuma, *Science* **333**, 68–71 (2011).
- 43) 間宮広明, 寺田典樹, 田村亮, 熱測定 **49**, 79–85 (2022).
- 44) Y. Song, X. Chen, V. Dabade, T. W. Shield, and R. D. James, *Nature* **502**, 85–88 (2013).

- 45) R. D. James, Design of Supercompatible Shape Memory Alloys. Presented at the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST2017) (ASM International, San Diego, CA, 2017).
- 46) H. Gu, L. Bumke, C. Chluba, E. Quandt, and R. D. James, *Mater. Today* **21**, 265–277 (2018).
- 47) C. Chluba, W. Ge, R. L. de Miranda, J. Strobel, L. Kienle, E. Quandt, and M. Wuttig, *Science* **348**, 1004–1007 (2015).
- 48) H. Hou, E. Simsek, T. Ma, N. S. Johnson, S. Qian, C. Cissé, D. Stasak, N. Al Hasan, L. Zhou, Y. Hwang, R. Radermacher, V. I. Levitas, M. J. Kramer, M. A. Zaem, A. P. Stebner, R. T. Ott, J. Cui, and I. Takeuchi, *Science* **366**, 1116–1121 (2019).
- 49) Exergyn 社 HP: <https://www.exergyn.com/>



新津 甲大
Kodai Niitsu
E-mail: NIITSU.Kodai@nims.go.jp