

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656426

研究課題名(和文) 巨大擬似単結晶超弾性合金の作製と結晶粒成長機構の解明

研究課題名(英文) Preparation of Giant Pseudo-Single Crystals of Superelastic Alloys and the Mechanism of Grain Growth

研究代表者

石田 清仁 (Ishida, Kiyohito)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：20151368

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：Cu-Al-Mn形状記憶合金の(bcc)相の粒成長を測定するとともに、その超弾性特性を向上させるための巨大擬似単結晶の作成を試みた。その結果、900℃で溶体化後に500℃まで徐冷し、(fcc)相を析出させた後、800℃以上に加熱、再溶体化する熱処理を繰り返す事によって巨大結晶粒を得る事ができた。これは、単相状態から冷却し、 $\alpha$ 相を析出させる事により結晶粒間に亜結晶粒組織が形成され、この亜結晶粒界エネルギーが駆動力となって異常粒成長が生じたと考えられる。この巨大結晶粒を有する合金は超弾性特性に優れ、防振材料として期待される。

研究成果の概要(英文)：The grain growth of beta(bcc) phase in Cu-Al-Mn base shape memory alloys has been studied. The abnormal grain growth was realized when the Cu-Al-Mn alloys were first quenched from the beta single-phase region at high temperature round 1173K and then was slowly cooled at about 773K, and subsequent heating to the beta single-region. The pseudo-single crystals due to abnormal grain growth were obtained by thermally cycling where beta phase leads to a precipitation and subsequent dissolution of the alpha phase. This abnormal grain growth phenomenon results from the formation of subgrain structure introduced through phase transformation, where the subgrain-boundary energy might be one of the driving force. These findings provide a method of fabricating a single-crystal or large-grain structure important for superelastic properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工、処理

キーワード：結晶粒成長 Cu基形状記憶合金 熱処理 異常粒成長 繰り返し熱処理 亜結晶粒

1. 研究開始当初の背景

結晶粒径は材料組織を制御する重要な因子であり、多くの研究が行われている。微細化方法だけでなく結晶粒粗大化も有効な場合も多く、例えば磁性、クリープ特性などが挙げられるが形状記憶合金における超弾性特性もその一つである。申請者らは Cu-Mn-Al 合金線の超弾性特性に及ぶ結晶粒径の影響を調べ、相対粒径  $d/D$  ( $d$  は結晶粒径、 $D$  は試料のサイズ) が重要因子である事を示し、優れた超弾性を得るには相対粒径が十分大きくなければならない事を明らかにした。(Y. Sutou, K. Ishida et al. : Acta Mater., 53 (2005) 311.)

この様に超弾性特性を有する重要な組織因子の一つである結晶粒径は相対粒径という新しいパラメータで制御する事が可能となったが、実用に供するためには如何に粗大な結晶粒を低コストで実現するかにかかっている。

2. 研究の目的

結晶粒径は材料の特性を支配する重要因子であり、微細化の手法とともに、粗大化させて特性向上を行う場合も多い。本研究は Cu 基形状記憶合金の超弾性特性を大幅に向上させるために、工業レベルの加工・熱処理法によって如何に巨大擬似単結晶を作製するかに挑戦するものである。新しい組織パラメータである相対粒径 (結晶粒径と試料サイズとの比  $d/D$ 、ここで  $d$  は結晶粒の平均直径、 $D$  は棒材の直径もしくは板材の厚さ) を大きくするための加工・熱処理条件を把握するとともにその結晶粒成長機構を明らかにする。

3. 研究の方法

1. 最終試料サイズの製造履歴、特に冷間加工度及び焼鈍温度とその処理時間を調査する。
2. Cu-Mn-Al 合金の母相  $\beta$  相は bcc の規則構造であるが、 $600^\circ\text{C}$  近傍に fcc  $\alpha$  相の析出のノーズを有する。従って  $\beta$  相からの冷却速度によって  $\beta$  単相や  $\beta + \alpha$  2 相組織を得ることが出来る。この析出した  $\alpha$  相の量の影響や冷却速度の定量的効果を把握する必要がある。さらに等温的に  $600^\circ\text{C}$  近傍で焼鈍して  $\alpha$  相を析出させた場合についての影響も 調査する。
3. 溶体化温度とその保持時間  
溶体化—冷却を繰り返し行うと結晶粒が粗大化しやすい傾向があるので、その繰り返し回数の影響を明らかにする。

4. 研究成果

(1) Cu-Al-Mn 形状記憶合金の正常粒成長

Cu-Al-Mn 形状記憶合金の  $750^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  における正常粒成長を実験的に決定したが、その結果を図 1 に示す。いずれの温度で 120 時間程度の保持時間でもおよそ 400 ミクロン以下の結晶粒径であり、巨大結晶粒は得られない事が分かった。また各温度において 3 次元的な粒成長が支配的であると考えられる熱処理時間においては図 2 に示す様に、粒成長指数はおよそ 6~18 であり、種々の合金系と比べて比較的大きい値をとる事が分かった。

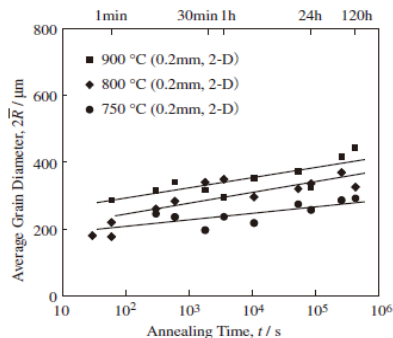


図 1 0.2 mm厚板材の  $900^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  および  $750^\circ\text{C}$  における結晶粒と時間との関係

(2) Cu-Al-Mn 形状記憶合金の異常粒成長

① 繰り返し熱処理の影響

図 1 に示す様に通常の高い温度で保持しても結晶粒の粗大化速度は遅い。しかしながら溶体化と冷却を繰り返す事によって極めて大きい結晶粒が得られる事を半経験的に得ていたので、その溶体化温度、冷却速度、冷却温度などの諸因子と結晶粒径の関係を系統的に調査した。図 3 は繰り返し溶体化熱処理の冷却最終温度による結晶粒径の変化を示す。 $550^\circ\text{C}$  まで冷却した後、再度加熱して溶体化を施しても 1 mm ~ 2 mm 程度までしか成長しないが、 $500^\circ\text{C}$  以下に冷却すると粒径が著しく大きくなり、最大のものでは試料の長さ方向に 20mm 程度の巨大結晶粒が観察される。これらの結果により、本合金系で巨大結晶粒を得るための繰り返し熱処理のパターンの一例を図 4 に示す。

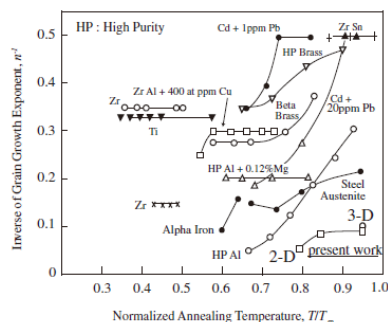


図 2 Cu-Al-Mn 合金および他の合金の粒成長指数の逆数と融点で規格化した温度との関係

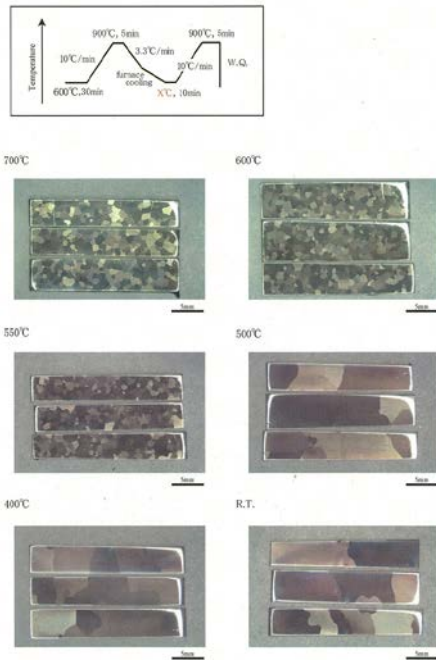


図3 繰り返し溶体化熱処理後の冷却最終温度による結晶粒径の変化

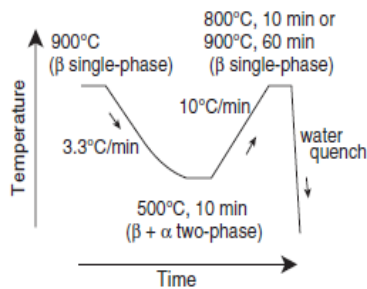


図4 繰り返し熱処理パターンの例

## ② 異常粒成長のメカニズム

巨大結晶粒を得るためには 500°C以下に冷却した際の  $\alpha$  相の析出が重要であることを示唆している。そこで、 $\alpha$  相の結晶学的性質について EBSD により調査した。図5は730°Cで焼き入れた試料の EBSD (A 図) 及び粒内の各測定点における基準方位とのずれを示す GROD (B 図) である。GROD 図より、500°Cから加熱しさらに  $\alpha$  相が消失した後も冷却過程で形成された亜結晶粒組織が保持されている事が確認される。図6Aは  $\beta$  相と  $\alpha$  相の EBSD 像であり、5°C以下の方位差を保っている。また、図6Bに示す極点図より、 $\alpha$  相と  $\beta$  相は K-S の関係 ( $\{110\}_{\beta} // \{111\}_{\alpha}$ ,  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\beta} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\alpha}$ ), Bain ( $\{010\}_{\beta} // \{010\}_{\alpha}$ ,  $\langle 101 \rangle_{\beta} // \langle 001 \rangle_{\alpha}$ ) や Pitsch ( $\{110\}_{\beta} // \{100\}_{\alpha}$ ,  $\langle \bar{1}11 \rangle_{\beta} // \langle 011 \rangle_{\alpha}$ ) の結晶学的関係を有している。図6Cより  $\beta$  結晶粒内に亜結晶粒組織が形成される事がわかる。この様に冷却中に  $\alpha$  相が成長するに従って  $\alpha/\beta$  界面の整合性

が低下し、亜結晶粒界が形成されると考えられる。この状態から加熱すると  $\alpha$  相が消失してから異常粒成長が開始するまで時間差があるため、 $\alpha$  相が粒成長のインヒビターとして振舞う事が異常粒成長の大きな要因と考えられる。図7に異常粒成長が生じるメカニズムを模式的に示すが、 $\beta$  単相において、亜結晶粒組織が元の  $\beta$  結晶粒内に保持されていた事より、亜結晶粒界エネルギーが駆動力となって異常粒成長が開始される。亜結晶粒の粒径は時間によってあまり変化しないため、 $\beta$  結晶粒は常に粒成長の駆動力を与えられ続け、巨大結晶粒へ成長すると考えられる。

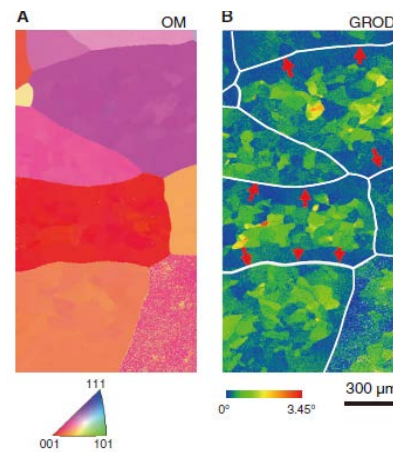


図5 繰り返し溶体化熱処理の加熱過程の730°Cで焼入れた試料の EBSD によるマップ

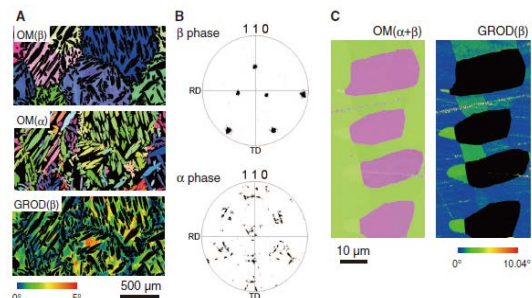


図6  $\beta$  相中に析出した  $\alpha$  相の組織の (A)EBSD 図 (B)極点図 (C)OM および GROD 図

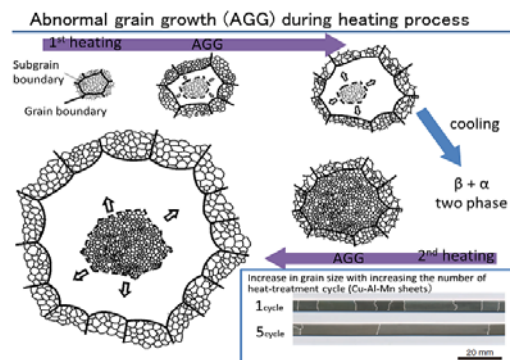


図7 異常粒成長が生じる模式図

(3) 結晶粒界と超弾性特性

結晶粒界と超弾性特性との関連を調査するため、種々の粒径を有する板厚のシートを作成し超弾性歪みを測定した。その結果を図8に示す。ここで、 $d$ は結晶粒径、 $t$ は板厚、 $\sigma_y$ は降伏応力、 $\epsilon_{PE}$ は超弾性歪み、 $d\sigma_{PE}/d\epsilon$ は加工硬化係数、 $\Delta\sigma$ は図8(a)に示す様に2%の歪みを与えた後徐加し、更に再度応力を付加した際の1%における応力差を示している。これらの結果を粒径と板厚の比である相対粒径  $d/t$  で整理した結果を図9に示す。この様に各特性は  $d/t=1$  と  $d/t=2$  を境界とした3つの領域に依存する事が判明した。すなわち、 $d/t < 1$  の粒径の微細な領域、 $1 < d/t < 2$  の準コラムラー領域、そして  $2 < d/t$  の完全なコラムラー領域である。 $d/t$  が2以上の大きな結晶粒では6%以上の超弾性が得られる。

以上の結果を基に、企業の熱処理炉で繰り返し処理を行う事により、巨大結晶粒が得られ、6%以上の超弾性を示す事が確認された。本合金を制震材料へ応用すべく開発を進めている。今回の研究で得られた繰り返し熱処理法を用いた巨大疑似単結晶を得る手法は形状記憶合金だけでなく、磁性材料、耐クリープ材料を始め多くの材料への適用が期待できる。

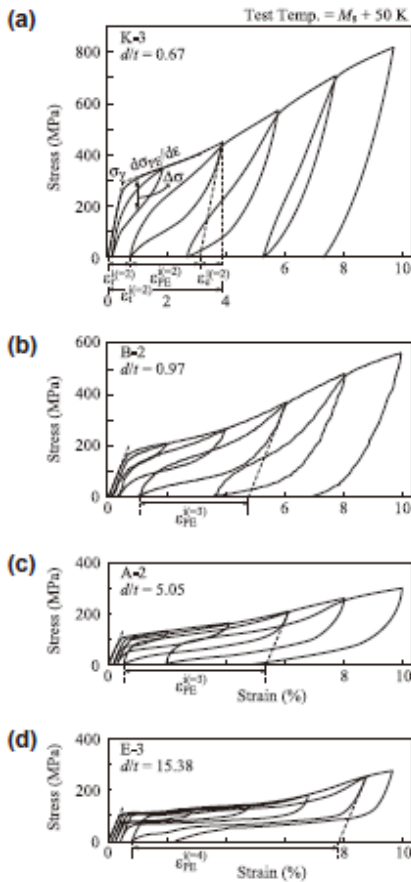


図8 相対粒径( $d/t$ )と応力-歪み曲線

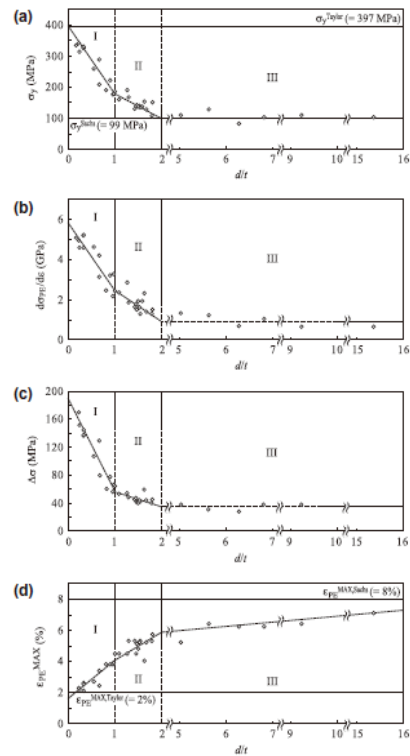


図9 相対粒径( $d/t$ )と(a)  $\sigma_y$  (b)  $d\sigma_{PE}/d\epsilon$  (c)  $\Delta\sigma$  (d)  $\epsilon_{PE}^{MAX}$  との関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3件)

- ① 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; <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.03.022>. (査読有)
- ② Tomoe Kusama, Toshihiro Omori, Takashi Saito, Ikuo Ohnuma, Kiyohito Ishida and Ryosuke Kainuma, “Two- and Three-Dimensional Grain Growth in the CuAlMn Shape Memory Alloy”, *Materials Transactions*, 54, (2013) 2044 -2048, DOI:10.2320/matertrans.M2013167. (査読有)
- ③ Toshihiro Omori, Tomoe Kusama, Shingo Kawata, Ikuo Ohnuma, Yuji Sutou, Yoshikazu Araki, Kiyohito Ishida and Ryosuke Kainuma, “Abnormal Grain Growth Induced by Cyclic Heat Treatment”, *Science*, 341, (2013) 1500-1502; DOI: 10.1126/science.1238017. (査読有)

[学会発表] (計 4件)

- ① 草間知枝、川田紳悟、大森俊洋、大沼郁雄、須藤祐司、石田清仁、貝沼亮介,

“Cu-Al-Mn 形状記憶合金における相変態を利用した異常粒成長”, 日本金属学会 2014 年(第 154 回)春期講演大会, 2014 年 3 月 22 日, 東京工業大学.

- ② T. Kusama, T. Omori, T. Saito, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma, “Normal grain growth behavior in two- and three- dimensional modes of Cu-Al-Mn shape memory alloy”, Joint Symposium on Materials Science and engineering for the 21<sup>st</sup> Century, 2013 年 6 月 23 日, Hsinchu, Taiwan.
- ③ T. Kusama, T. Omori, T. Saito, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma, “Grain Growth Behavior of Cu-Al-Mn Shape Memory Alloys with BCC Structure”, 5<sup>th</sup> International Conference on Recrystallization & Grain Growth, 2013 年 5 月 6 日, Sedney Australia.
- ④ 石田清仁, “合金の相安定性と材料開発” 日本金属学会 2013 年(第 152 回)春期講演大会 2013 年 3 月 28 日, 東京理科大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

出願番号: 特願 2013-099996 出願日: 平成 25 年 5 月 10 日

名称: 「安定した超弾性を示す Cu-Al-Mn 系棒材及び板材、その製造方法、それを用いた制震部材、並びに制震部材を用いた制震構造体」

発明者: 大森俊洋、草間知枝、貝沼亮介、石田清仁、田中豊延、喜瀬純男、中溝賢治、石川浩司、中野美里、勅使河原 聡

権利者: 株式会社古河テクノマテリアル、国立大学法人東北大学、古河電気工業株式会社

種類: 特許

番号: 出願 2013-099996

出願年月日: 2013 年 5 月 10 日

国内外の別: 国内

○取得状況(計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

- ・石田 清仁 (ISHIDA, KIYOHITO)  
東北大学・大学院工学研究科・名誉教授  
研究者番号: 20151368

### (2)研究分担者

- ・大沼 郁雄 (OHNUMA, IKUO)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 20250714
- ・大森 俊洋 (OMORI, TOSHIHIRO)  
東北大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 60451530