

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289226

研究課題名(和文) 相変態による新しい異常粒成長現象の解明

研究課題名(英文) Clarification of new abnormal grain growth phenomenon induced by phase transformation

研究代表者

大森 俊洋 (Omori, Toshihiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60451530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：Cu-Al-Mn及びFe-Mn-Al-Ni合金において、 $\alpha$  +  $\beta$  相変態を伴う温度域をサイクリック熱処理することにより生じる異常粒成長現象について研究を行った。単相から冷却すると、第二相の析出に伴って亜結晶粒が形成されることがわかった。加熱後の単相においても、微細な亜結晶粒組織が残存し、さらに高温まで加熱することで異常粒成長が起こることがわかった。また、移動した粒界の後には亜結晶フリーゾーンとなっていることもわかった。以上より、亜結晶粒界における粒界エネルギーを粒成長の駆動力として考慮することで、本異常粒成長現象をよく説明することができた。

研究成果の概要(英文)：Abnormal grain growth phenomenon induced by cyclic heat treatment through  $\alpha$  +  $\beta$  phase transformations was investigated in Cu-Al-Mn and Fe-Mn-Al-Ni alloys. It was found that the subgrain structure forms associated with precipitation of the second phase and that it exists after solution treatment. Annealing at higher temperatures resulted in abnormal grain growth, and the subgrain free zone was observed after migration of the high-angle boundary. The abnormal grain growth can be explained by considering the sub-boundary energy as a driving pressure.

研究分野：金属材料科学

キーワード：結晶粒成長 異常粒成長 形状記憶合金 超弾性

### 1. 研究開始当初の背景

材料特性を制御する上で、結晶粒径は最も基本的かつ重要な組織因子のひとつである。例えば、多くの構造材料において、高強度・高靱性を得るために結晶粒の微細化が図られる。一方、結晶粒成長も有効に利用されている。トランスやモーターに利用される Fe-Si 電磁鋼板では、鉄損を低減させるために <100>磁化容易軸を配向させることが重要である。そのため、異常粒成長(二次再結晶)により <100>を鋼板長手方向に配向させるための技術が利用されている。さらに、単結晶において機能性が著しく高まる材料も多く存在し、ニッケル基超合金、シリコン単結晶、化合物半導体、圧電材料、シンチレーターなど、多くの材料で単結晶化技術は重要である。形状記憶合金においても、結晶粒成長が重要であることがわかってきた。例えば線材においては、結晶粒が線の直径方向を貫通するバンブー構造にすることで、単結晶材料に匹敵する形状回復歪が得られる。

われわれは、Cu-Al-Mn 形状記憶合金において結晶粒成長の研究を行った結果、固相内において冷却・加熱の熱サイクルを行うことで異常粒成長が生じることを見出した。

### 2. 研究の目的

本研究では、「 $\alpha$  +  $\beta$ 」のような相変態を含む温度領域で、冷却・加熱の熱サイクルを行うことで生じる異常粒成長現象についての研究を行う。本異常粒成長現象を組織学的・結晶学的・熱力学的に解析し、新しい粒成長現象を解明することを第一の目的とする。さらに、試料サイズと結晶粒径を変化させ、材料特性(形状記憶特性など)の結晶粒径依存性を系統的に明らかにすることを第二の目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究は、主に Cu-Al-Mn, Fe-Mn-Al-Ni 合金を用いて実施する。各試料を高周波溶解にて作製し、熱間圧延、冷間圧延により板材を作製する。また、必要に応じて線材を作製する。それぞれの溶体化温度 900 または 1200 から各種条件で冷却・加熱し、光学顕微鏡, SEM, EBSD, TEM などを用いて組織調査を行う。また、引張試験機を用いて超弾性特性を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1) 異常粒成長の組織観察

Cu-Al-Mn 合金を用い、 $\alpha$  +  $\beta$  相変態が生じる加熱過程の組織を、種々熱処理条件を変えたサンプルについて、EBSD を用いて組織解析を行った。

$\alpha$  +  $\beta$  相組織中には  $\alpha$  相周りに亜結晶粒が形成されており、加熱中も亜結晶粒はそのまま存在していた。単相になった状態においても、元の大角粒界内部には微細な亜結晶粒組織となっており、さらに高温まで加熱する

ことで異常粒成長が起こることも確認できた。

さらに、Fe-Mn-Al-Ni 合金についても同様の調査を行い、異常粒成長が生じる際に同様の組織的特徴を見出した(図 1)。すなわち、異常粒成長を生じる組織内には微細な亜粒界組織が形成されていた。さらに、異常粒内部には亜粒界フリーゾーンが存在することがわかった。このことは、大角粒界が亜結晶粒を掃いて移動していることを示唆しており、本異常粒成長現象の主たる駆動力は亜結晶粒界エネルギーであることを示している。

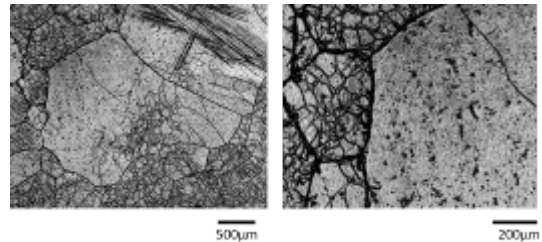


図 1. Fe-Mn-Al-Ni 合金における異常粒成長が生じる際の組織。

#### (2) 亜結晶粒組織の形成と粒成長評価

Cu-Al-Mn や Fe-Mn-Al-Ni 合金で生じるサイクル熱処理による相変態誘起異常粒成長現象は、冷却中の第二相析出に伴い形成される亜結晶粒組織に起因することが明らかになった。そこで、母相内に析出する第二相の組織解析を行い、亜結晶粒組織形成についての考察を行った。

Cu-Al-Mn および Fe-Mn-Al-Ni 合金を用い、BCC 単相から各温度まで冷却して第二相を析出させ、EBSD を用いて亜結晶粒の形成挙動を調査した。析出温度が低いほど顕著に亜結晶粒が形成されることが判明した(図 2)。また、冷却速度が遅いほど亜結晶粒が形成された。これは析出物のサイズに関係していると考えられ、粗大な相が形成されるほど、亜結晶粒が形成されることがわかった。このことは両相の整合性に関係していると考えられる。

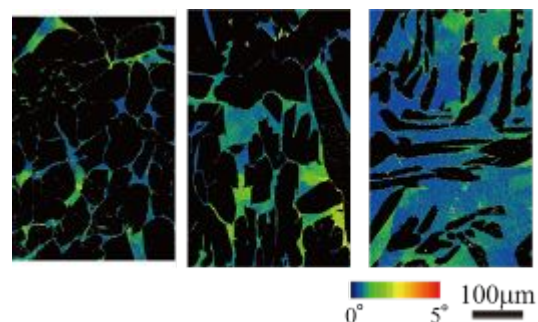


図 2. Fe-Mn-Al-Ni 合金を 1200 から各温度に冷却した時の母相の GROD(Grain Reference Orientation Deviation) マップ。左から、600、900、1100。

そこで、 $\alpha$  /  $\beta$  相の方位関係を調査したと

ころ、いずれの合金系においても、K-S の関係、P の関係、N-W の関係などの方位関係が確認された(図3)。両相は半整合であり、高分解能透過型電子顕微鏡観察によりミスフィット転位が観察できた。緩和転位の観察も試みたが、適切な場所の観察を行うことができず、今後の課題である。しかし、両相の結晶構造・格子整合性を考慮すると緩和転位が存在すると考えられ、析出に伴い形成される亜結晶粒界はこれらの転位のポリゴニゼーションに起因するものと考えられる。以上のことから、効果的に亜結晶粒組織を形成するための冷却熱処理(析出熱処理)プロセスの指針を立てることができた。

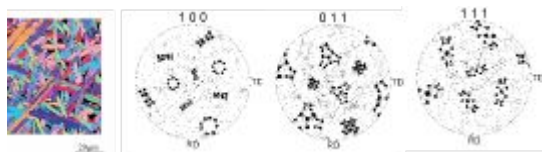


図3. Fe-Mn-Al-Ni を 900 時効したときの相の IPF マップと正極点図。

さらに、Cu-Al-Mn 合金を用い、亜結晶粒の粒成長挙動について調査を行った。亜結晶粒の成長速度は通常の大角粒界に比べて非常に遅く、異常粒成長の駆動力の時間に伴う低下は少ないことがわかった。また、900 における成長指数  $n$  はおよそ 12 であった。これら亜結晶粒の遅い成長速度は、低いモビリティと粒界エネルギーに起因していると考えられる。

### (3) 異常粒成長速度の定量評価

異常粒成長速度を実験的に評価した。Cu-Al-Mn 合金においては、およそ  $17 \mu\text{m}/\text{sec}$ 、Fe-Mn-Al-Ni 合金ではおよそ  $2.5 \mu\text{m}/\text{sec}$  であった。これらの成長速度を基に、異常粒成長の機構を次に考察する。なお、成長速度は組織に依存し、適切な組織制御を行うことで、成長速度を高めることが可能である。

### (4) 異常粒成長の熱力学解析と機構解明

Cu-Al-Mn 合金および Fe-Mn-Al-Ni 合金における異常粒成長の機構をミクロ組織観察・解析の結果から考察した。

はじめに、冷却・加熱のサイクル熱処理条件を変化させて亜粒界組織を変化させた。この組織を EBSD により解析し、亜結晶粒界における粒界エネルギーを決定した。さらに、異常粒成長を生じたときの粒成長速度の決定を行った。その結果、亜結晶粒の粒界エネルギーの高い試料において異常粒成長速度が速くなることがわかった。このことは、亜粒界エネルギーが異常粒成長の駆動力として働いていることを意味する。

一方、上記の EBSD 解析の結果から決定した亜結晶粒界における粒界エネルギーを用いて、異常粒成長の駆動力を見積もった。大

角粒界からなる結晶粒間の結晶粒径差から得られる Gibbs-Thomson 効果による駆動力に比較し、亜結晶粒界の駆動力は大きいことがわかり、本異常粒成長現象の主たる駆動力が亜結晶粒界エネルギーであることが判明した。さらに、モビリティを文献値あるいはモデル式より算出した。以上の駆動力とモビリティより粒成長速度の見積もりを行った。その結果、亜結晶粒界エネルギーの違いにより異常粒成長速度の違いを説明することができた。以上より、亜結晶粒界エネルギーを駆動力とする新しい異常粒成長現象の機構を解明することができた。

### (5) 異常粒成長による巨大結晶粒作製

Cu-Al-Mn 合金において、冷却速度を変化させて第二相の析出状態と異常粒成長速度を調査したところ、冷却速度が遅い方が、異常粒成長が顕著に生じることが分かった。また、加熱速度を変化させて異常粒成長粒のサイズを測定したところ、一定以下の速度で加熱することにより、効果的に異常粒成長が起こる確率が高いことが判明した。異常粒成長が効果的に生じるための条件を特定することができた。Cu-Al-Mn では数十センチレベル、Fe-Mn-Al-Ni 合金では 3cm 程度の単結晶を作製することができた(図4)。



図4. Fe-Mn-Al-Mn 合金単結晶の写真

### (6) 超弾性特性評価

異常粒成長を利用して結晶粒径を変化させた Fe-Mn-Al-Ni 形状記憶合金の線材および板材を用いて超弾性特性を評価した。結晶粒径/試料断面サイズ比を変化させて超弾性特性を測定したところ、線材および板材において、強い比結晶粒径依存性が見られた。変態ひずみの方位依存性やテイラー因子を計算により求めたところ、Fe-Mn-Al-Ni 合金の結晶粒間の拘束力は Cu-Al-Mn 合金と同程度に強いことがわかった。このことから、異常粒成長を利用して結晶粒を粗大化させることが極めて重要であることが判明した。また、Cu-Al-Mn 16mm 棒材の単結晶においても超弾性は比結晶粒系に依存し、単結晶において優れた超弾性が得られることが判明した。

## 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 6 件)

T. Omori, H. Iwaizako, R. Kainuma, Abnormal Grain Growth Induced by Cyclic Heat Treatment in Fe-Mn-Al-Ni Superelastic Alloy, *Materials and Design* 101 (2016) 263-269. (査読有)

DOI: 10.1016/j.matdes.2016.04.011

J.P. Oliveira, Z. Zeng, T. Omori, N. Zhou, R.M.Miranda, F.M. Braz Fernandes, Improvement of damping properties in laser processed superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloys, *Materials and Design* 98 (2016) 280-284. (査読有)

DOI: 10.1016/j.matdes.2016.03.032

Yoshikazu Araki, Kshitij C. Shrestha, Nao Maekawa, Yuji Koetaka, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma, Shaking Table Tests of Steel Frame With Superelastic Cu-Al-Mn SMA Tension Braces, *Earthquake Engineering & Structural Dynamics* 45 (2016) 297-314. (査読有)

DOI: 10.1002/eqe.2659

J.P. Oliveira, B. Panton, Z. Zeng, T. Omori, Y. Zhou, R.M.Miranda, F.M. Braz Fernandes, Laser Welded Superelastic Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy Wires, *Materials and Design* 90 (2016) 122-128. (査読有)

DOI: 10.1016/j.matdes.2015.10.125

K. Shrestha, Y. Araki, T. Kusama, T. Omori, R. Kainuma, Functional Fatigue of Polycrystalline Cu-Al-Mn Superelastic Alloy Bars under Cyclic Tension, *Journal of Materials in Civil Engineering* 28 (2016) 04015194-1-10. (査読有)

DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001417

Yoshikazu Araki, Kosuke Kimura, Takehiko Asai, Takeshi Masui, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma, Integrated mechanical and material design of quasi-zero-stiffness vibration isolator with superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy bars, *Journal of Sound and Vibration* 357 (2015) 74-83. (査読有)

DOI: 10.1016/j.jsv.2015.08.018

〔学会発表〕(計 12 件)

野口侑紀, 許焜, 大森俊洋, 貝沼亮介, Fe-Mn-Al-Ni 合金におけるマルテンサイト変態と超弾性に及ぼす Cr 添加の影響, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会, 2016 年 9 月 21 日~9 月 23 日, 大阪大学 (大阪)

V. V. Khovaylo, I. S. Golovin, A. A. Komissarov, M. V. Lyange, T. Omori, R. Kainuma, Giant Internal Friction and Impact Toughness in Superelastic FeMnAl(Ni), ICFSMA2016, 2016 年 9 月 5 日~2016 年 9 月 9 日, ホテルメトロポリタン仙台 (仙台)

J. Xia, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma,

Low-Temperature Specific Heat of Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy, ICFSMA2016, 2016 年 9 月 5 日~2016 年 9 月 9 日, ホテルメトロポリタン仙台 (仙台)

T. Omori, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma, Thermodynamic analysis of BCC/FCC martensitic transformation in the Fe-Mn-Al system, CALPHAD XLV, 2016 年 05 月 29 日~2016 年 06 月 03 日, 淡路夢舞台国際会議場 (淡路)

大森俊洋, Cu-Al-Mn 超弾性合金の制震部材としての利用に向けたミクロ組織制御, 日本金属学会 2016 年(第 158 回)春期講演大会, 2016 年 03 月 23 日~2016 年 03 月 25 日, 東京理科大学 (東京)

喜瀬純男, 田中豊延, 藤井美里, 大森俊洋, 貝沼亮介, Cu-Al-Mn 超弾性合金の粒界性格制御による応力腐食割れの抑制について, 日本金属学会 2016 年(第 158 回)春期講演大会, 2016 年 03 月 23 日~2016 年 03 月 25 日, 東京理科大学 (東京)

夏季, 許焜, 大森俊洋, 貝沼亮介, 相析出による Fe-Mn-Al-Ni 超弾性合金の高延性化, 日本金属学会東北支部第 14 回研究発表大会, 2015 年 12 月 05 日~2015 年 12 月 05 日, 弘前大学 (弘前)

大森俊洋, 夏季, 許焜, 貝沼亮介, Fe-Mn-Al-Ni 超弾性合金の組織制御と高延性化, 形状記憶合金協会 SMA シンポジウム 2015, 2015 年 11 月 12 日~2015 年 11 月 13 日, 金沢歌舞伎座 (金沢)

夏季, 許焜, 大森俊洋, 貝沼亮介, 相析出による Fe-Mn-Al-Ni 形状記憶合金の高延性化, 日本金属学会 2015 年(第 157 回)秋期講演大会, 2015 年 09 月 16 日~2015 年 09 月 18 日, 九州大学 (福岡)

大森俊洋, 川田紳悟, 貝沼亮介, Cu-Al-Mn 3 元系形状記憶合金の集合組織形成における組織変化, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 2015 年 03 月 18 日~2015 年 03 月 20 日, 東京大学 (東京)

草間知枝, 大森俊洋, 貝沼亮介, Cu-Al-Mn 系形状記憶合金におけるサイクル熱処理中の組織変化と異常粒成長, 日本金属学会 2015 年春期講演大会, 2015 年 03 月 18 日~2015 年 03 月 20 日, 東京大学 (東京)

大森俊洋, 祝迫ひとみ, 貝沼亮介, 相変態誘起による Fe-Mn-Al-Ni 合金の異常粒成長, 日本鉄鋼協会第 168 回秋期講演大会, 2014 年 09 月 24 日~2014 年 09 月 26 日, 名古屋大学 (名古屋)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigyolab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大森 俊洋 (OMORI, Toshihiro)

東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：60451530

(2)研究分担者

貝沼 亮介 (KAINUMA, Ryosuke)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：20202004

大沼 郁雄 (OHNUMA, Ikuo)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・理  
論計算科学ユニット・主席研究員  
研究者番号 20250714