

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03405

研究課題名(和文) 高易動度界面を有するマルテンサイト合金の開発

研究課題名(英文) Development of Martensitic Alloys with High Interface Mobility

研究代表者

大森 俊洋 (Omori, Toshihiro)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60451530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、タイプの異なる2つの合金系(単相型合金：Cu-Al-Mnとナノ析出型合金：Fe-Mn-Al-Ni)を比較検討しながら、組成とマルテンサイト相の構造や母相/マルテンサイト相の格子整合性、易動度を調査した。また、高易動度界面形成と変態様式(熱弾性型・非熱弾性型変態)の変化について考察を行った。さらに、高易動度界面を得て、耐疲労形状記憶合金や高減衰能制振合金の開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu-Al-Mn合金では、集合組織の制御により結晶粒間の拘束力を低減させることで、減衰特性が大幅に向上した。このときの減衰能は、Ti-NiやM2052よりも高い優れた特性である。強度を上昇させるため、第二相をピン止め粒子として用いることで結晶粒の微細化を図った。集合組織制御と結晶粒微細化の組み合わせにより、減衰能を大きく低下させることなく強度を上昇させることができた。Fe-Mn-Al-Ni合金では、高温領域まで比較的高い減衰能を示すことが明らかになった。また、Cu-Al-Mn合金の繰り返し疲労の改善を試み、Al濃度の上昇により、特に低サイクル数における残留歪が減少した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the effects of the alloy composition on the crystal structure, lattice coherency and mobility of the parent and martensite phases were investigated in single phase Cu-Al-Mn and Fe-Mn-Al-Ni with nano-precipitates. The mobile interface and transformation manner (thermoelastic, non-thermoelastic) were discussed. Furthermore, fatigue resistant and high damping materials were developed.

研究分野：金属材料学

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶合金 超弾性 制振合金 易動度

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マルテンサイト相/母相の晶癖面は、マルテンサイト相内に双晶などの欠陥(格子不変変形)を導入することなどにより“無歪面”となっている、とされている。しかし実際は、晶癖面における格子非整合性が存在する。このような格子整合性(Lattice Compatibility)は、晶癖面の易動度(あるいは摩擦抵抗)に直接的に関係しており、マルテンサイト変態に関係する諸現象に大きな影響を及ぼしている。

マルテンサイト変態は界面の摩擦抵抗に起因してヒステリシスが存在し、形状記憶合金の性能を左右している。変態ヒステリシスは、形状記憶効果を利用した熱的駆動(アクチュエータ)やセンサーにおいて、冷却時と加熱時での熱ヒステリシスになり、超弾性においては応力ヒステリシスになる。また、形状記憶効果や超弾性の繰り返しによりその特性は劣化し、繰り返しの利用が求められる用途では大きな問題となる。最近、整合性の高いZnAuCu合金において変態熱ヒステリシスが小さくなり、繰り返しに対するマルテンサイト変態の可逆性が著しく向上することが報告されている。

また、形状記憶合金は高い制振特性を示し、その減衰能はマルテンサイト界面移動に起因している。そのため、形状記憶合金や制振合金の高機能化には、マルテンサイト界面の制御が極めて重要である。

マルテンサイト変態は結晶粒径に依存した挙動を示す。特に、異方性の大きな合金系では、変形時の結晶粒間の拘束が大きくなる傾向にあり、単結晶で最も優れた形状記憶特性を示す。しかし、ブリッジマン法やチョクラルスキー法などの結晶育成法は製造コストが高い。近年、本研究者らは、単純なプロセスにより単結晶を作製するサイクル熱処理法を提案した。サイクル熱処理法は、高温の単相域(ex. BCC 単相)と低温の二相域(eg. BCC+FCC 二相)を適切な条件で冷却・加熱することにより異常粒成長を生じさせる方法である。BCC 単相から冷却して FCC 相が析出する際に析出物周囲にサブグレインが形成され、BCC 単相に加熱してもサブグレイン組織が残留する。このサブバウンダリーを駆動力にして異常粒成長が生じ、このサイクル熱処理を繰り返すことで何度でも異常粒成長が生じるため、大きな単結晶を作製することが可能である。固相内の熱処理を繰り返すだけで単結晶が製造できるため量産性が高いと考えられる。これまでに Cu-Al-Mn 合金で 70cm 長さの単結晶が作製できており、Fe-Mn-Al-Ni 合金でも単結晶化が可能であることがわかっている。そのため、超弾性合金の構造部材としての応用展開が可能な状況になってきている。その一例が、超弾性合金の原点復元力を利用した、巨大地震に対する建造物の変形を抑制する制震システムである。超弾性部材を制震ブレースとして利用することで、建造物の損傷を大幅に抑制できることが明らかになっている。その一方、超弾性の繰り返し疲労の問題が顕在化し、超弾性部材の長寿命化が重要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、タイプの異なる 2 つの合金系(単相型合金: Cu-Al-Mn とナノ析出型合金: Fe-Mn-Al-Ni)を比較検討しながら以下のことを実施する。組成(及び規則構造、析出物の有無)を変化させたときのマルテンサイト相の構造や母相/マルテンサイト相の格子整合性、易動度を調査し、高易動度界面形成と変態様式(熱弾性型・非熱弾性型変態)を理解する。さらに、高易動度界面を得て、耐疲労長寿命形状記憶合金や高減衰能制振合金を開発する。

3. 研究の方法

種々組成の Cu-Al-Mn 合金及び Fe-Mn-Al-Ni 合金を高周波誘導溶解により作製し、熱間圧延をして板材とした。小片を切り出し、適切な熱処理をして試料とした。単結晶試料はサイクル熱処理法により作製した。

マルテンサイト変態温度は DSC や熱磁化測定により決定した。母相及びマルテンサイト相の結晶構造は X 線回折及び TEM により決定した。さらに、ナノ構造を詳細に調査するために HAADF-STEM を用いた。超弾性は温度可変の万能試験機を用いた引張試験または圧縮試験により評価した。減衰能(制振特性)は粘弾性測定装置を用いて評価した。

4. 研究成果

(1) マルテンサイト相の構造と格子整合性の組成依存性

マルテンサイト相界面の易動度は、マルテンサイト相界面の格子整合性に強く関係していると考えられる。そこで、マルテンサイト相の構造と格子整合性の組成依存性の調査を行った。

Cu-Al-Mn 合金の母相は、特に Al 濃度に依存して A2 不規則相から L2₁ 規則相まで変化する。これら構造を変化させたときの母相とマルテンサイト相の X 線回折を行ったところ、A2/2M, L2₁/6M, L2₁/20 のタイプの変態が確認でき、境界組成領域においてはマルテンサイト相が混在していることがわかった。

Fe-Mn-Al-Ni 合金は、A2 母相中に NiAl の B2 相がナノ析出する。Ni 量を 0 から 10%まで変化させ、結晶構造やナノ析出物、マルテンサイト相の構造を調査した。Ni 量が約 5%未満では B2 相は析出せず、マルテンサイト相は 2M 構造であった。Ni 量が 5%以上で B2 相が析出し、Ni 量の増加と共にそのサイズが増大していた。マルテンサイト相中にナノ双晶が含まれるようになり、同時に、B2 析出物が、おそらく弾性的な、シア変形を受けることが確認できた。ナノ双晶の周期性を HAADF-STEM を用いて詳細に調査したところ、Ni 量との関係性があることが判明した。図

1 上は Fe-36Mn-15Al における TEM 明視野像と制限視野回折図形である。明視野像には母相中にマルテンサイト相が存在している。母相は A2 構造である。マルテンサイト相は FCC (2M) 構造である。一方、Fe-36Mn-15Al-6.5Ni 合金では、A2 母相中に 10nm 程度の B2 析出物の存在が確認できた。図 1 下は Fe-36Mn-15Al-6.5Ni 合金の HAADF-STEM 像である。マルテンサイト相は FCC 構造であるが、ナノ双晶が導入されている。

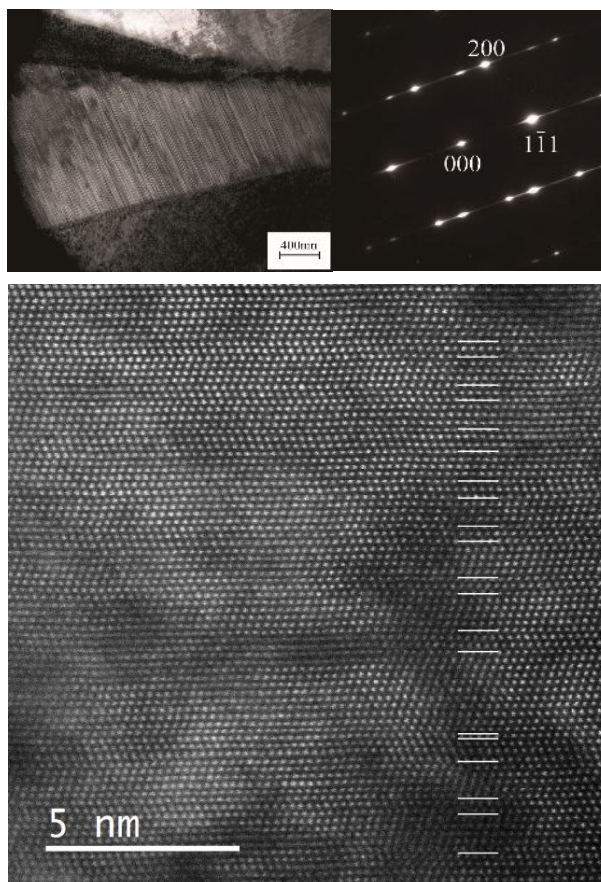


図 1 (上)Fe-36Mn-15Al 合金の TEM 明視野像とマルテンサイト相の制限視野回折図形。(下)Fe-36Mn-15Al-6.5Ni 合金マルテンサイト相の HAADF-STEM 像。

Cu-Al-Mn では、母相が $L2_1$ 規則構造となっており、比較的周期的な 6M 構造などを取る。Ni-Mn-Ga などでも類似した周期的な積層構造が知られている。積層構造は、monoclinic の角を 90° に近づけて格子歪を弾性的に緩和することに寄与していると考えられ、これが熱弾性型変態となる一因と考えられる。一方、A2 不規則構造の Fe-36Mn-15Al ではナノ双晶が導入されず、格子歪の局所的な緩和ができずに転位などの欠陥が導入されていると考えられ、これが非熱弾性型変態に繋がっていると考えられる。Fe-36Mn-15Al-6.5Ni 合金では A2 不規則相中に B2 ナノ析出が存在しており、ナノ析出物はマルテンサイト相のシアア方向と同じ方向にシアアをしている。マルテンサイト相は B2 ナノ析出物との整合性を保ち、弾性的な拘束を受けていると考えられ、その結果として歪緩和のためのナノ双晶が導入されている。母相と B2 相は整合であるため、マルテンサイト相と B2 相が整合であることはマルテンサイト相と母相も整合性を有していると考えられる。そのため、熱弾性型変態となっていると言える。なお、双晶の周期性はかなり乱れており、特定の周期構造を取っていないことは、Cu-Al-Mn 合金と異なっている。母相が基本的に不規則相であること関係している可能性がある。いずれにしても、Cu-Al-Mn 合金と Fe-Mn-Al-Ni 合金では規則構造あるいはナノ析出によりナノ双晶が密に導入され、母相との晶癖面の整合性を高めていると考えられる。これにより、マルテンサイト変態は弾性的に歪緩和されて熱弾性型になり、変態の可逆性や高い界面易動度に繋がっていると言える。

(2) 界面易動度と変態ヒステリシスの調査と熱力学解析

晶癖面の界面易動度は変態ヒステリシスに直接的に影響を及ぼし、形状記憶特性や制振特性を左右する。界面易動度は変態ヒステリシスにより評価することができる。そこで、Cu-Al-Mn と Fe-Mn-Al-Ni の両合金において、熱誘起あるいは応力誘起マルテンサイト変態挙動を調査し、組成・結晶構造・格子整合性と変態ヒステリシスの関係を明らかにした。さらに、マルテンサイト変態の駆動力(変態の非化学的自由エネルギー)について熱力学解析を行った。

Cu-Al-Mn 合金のマルテンサイト変態は DSC により検出することができ、図 2(上)はその結果

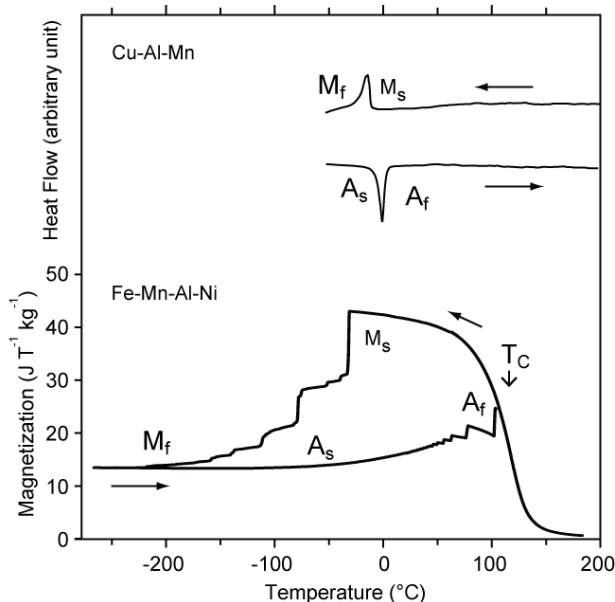


図 2 (上)Cu-Al-Mn 合金の DSC 曲線。(下)Fe-Mn-Al-Ni 合金の熱磁化曲線。

である。変態ヒステリシス (Af-Ms、As-Mf) は約 20 である。一方、Fe-Mn-Al-Ni 合金の低 Ni 組成では正変態後に加熱しても逆変態は観察されず、変態は不可逆であった。高 Ni 組成では可逆的な変態が得られた。図 2(下)は Fe-Mn-Al-Ni (Ni 濃度 7.5%) の熱磁化曲線である。母相は強磁性で、100 近傍での磁化の急激な低下は常磁性への磁気変態である。なお、マルテンサイト相は反強磁性であり、低温での比較的高い磁化は残留母相によるものである。変態ヒステリシスはおおよそ 150 である。

一般に、熱弾性型変態では変態ヒステリシスが約 50 以下と言われている。Cu-Al-Mn 合金の変態ヒステリシスは十分に小さく、熱弾性型変態と言える。しかし、Fe-Mn-Al-Ni (高 Ni 組成) は一般的な熱弾性型変態よりもヒステリシスが大きい。本来、熱弾性型・非熱弾性型変態はヒステリシスでは評価できず、変態の駆動力を考える必要がある。変態の駆動力は SdT で求めることができる (S : 母相とマルテンサイト相のエントロピーの差)。そのため、 S を求める必要がある。ここで、変態エントロピー変化を Clausius-Clapeyron の関係を用いて推定した。外場として、一軸応力や磁場を用いて、極低温から室温までの変態誘起エネルギーを測定した。これにより求めた変態エントロピー変化と温度ヒステリシスから算出される変態駆動力は、Cu-Al-Mn における熱弾性型変態の駆動力と同程度であった。温度ヒステリシスが大きいのは、変態エントロピー変化が小さいためである。そのため、Fe-Mn-Al-Ni の界面易動度は比較的高いと考えられる。

(3) 制振特性の評価と制振合金の開発

Mn-Cu 系実用制振合金に比較し、Cu-Al-Mn 合金は同等以上の制振特性を示しているため、工業的な魅力が高い。本研究では、Cu-Al-Mn 及び Fe-Mn-Al-Ni 合金の格子整合性・界面易動度と減衰能の関係を調査し、最も優れた合金組成とマイクロ組織の探索を行った。

Cu-Al-Mn 合金を用い、制振特性の評価と特性向上に関する研究を実施した。マルテンサイト相内における高い減衰能は何が担っているのかを明らかにした。マルテンサイト相中に存在する高減衰能を担い得る界面として、マルテンサイトバリエーション界面とバリエーション内の格子不変変形として導入されるナノ双晶がある。そこで、バリエーション界面の分率を変化させた試料を作製して減衰特性の評価を行ったところ、バリエーション界面が減少すると減衰特性が低下した。このことから、バリエーション界面が高減衰能を担っていると考えられる。

そこで、バリエーション界面の異動度を高めるため、歪歪により優先バリエーションを生成させることを試みた。その結果、適度な加工は減衰能が上昇することがわかった。過度の加工は転位などの欠陥によりバリエーションの異動度が低下して減衰能が低下すると考えられる。

さらに、集合組織の制御により結晶粒間の拘束力を低減させ、減衰特性の向上を試みた。その結果、変態歪量が大きな方位に対して減衰能が高くなる傾向があることがわかった。この減衰能は Ti-Ni や M2052 よりも高い優れた特性である (図 3)。機械的性質を評価したところ、引っ張り強さと減衰能にはトレードオフの関係があった。そこで、強度を上昇させるために第二相をピン止め粒子として用いることで結晶粒の微細化を行った。集合組織制御と結晶粒微細化の組み合わせにより、減衰能を大きく低下させることなく強度を上昇させることができた。

Fe-Mn-Al-Ni 合金において、粘弾性測定装置により減衰能を評価し

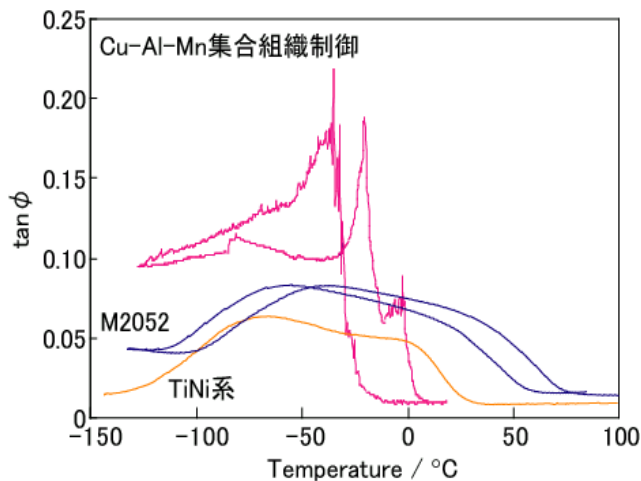


図 3 集合組織が形成された Cu-Al-Mn 合金の制振特性と他の合金の比較。

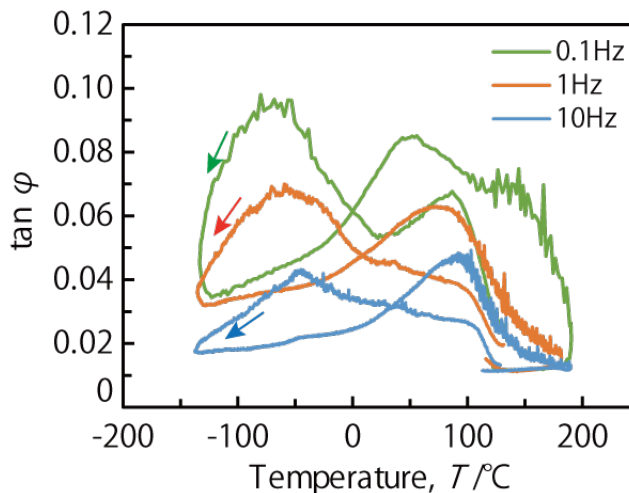


図 4 Fe-Mn-Al-Ni 合金の制振特性。

た。tan δ は Cu-Al-Mn 合金よりも低いものの、高温領域まで比較的高い減衰能を示すことが明らかになった。周波数依存性や歪振幅依存性などの基礎的性質を明らかにした。

(4) 超弾性の疲労特性

超弾性は繰り返しにより特性の劣化が生じるため、使用用途に制限が生じ得る。超弾性疲労は、応力誘起マルテンサイト変態時に不可逆欠陥が導入されることで生じ、界面の整合性の欠如や強度の低さが要因の一つと考えられる。そこで、Cu-Al-Mn 合金において整合性や強度の点から疲労特性の改善を行った。

制振特性の評価結果より、Al 濃度の上昇は整合性の向上が期待でき、さらに、規則度の上昇により臨界すべり応力の上昇も期待できる。そこで、Al 濃度を 17%から 19%まで上昇させた合金における繰り返し超弾性疲労特性の評価を行った。試料は単結晶を用いた。Al 濃度の上昇により、特に低サイクル数における残留歪が減少した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Omori Toshihiro, Kawata Shingo, Kainuma Ryosuke	4. 巻 61
2. 論文標題 Orientation Dependence of Superelasticity and Stress Hysteresis in Cu?Al?Mn Alloy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 55 ~ 60
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MJ2019008	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ryosuke Kainuma, Yohei Yoshinaka, Toshihiro Omori	4. 巻 4
2. 論文標題 Cyclic Properties of Superelasticity in Cu-Al-Mn Single-Crystalline Sheets with Bainite Precipitates	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Shape Memory and Superelasticity	6. 最初と最後の頁 428-434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40830-018-0188-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 大森俊洋、草間知枝、喜瀬純男、田中豊延、荒木慶一、貝沼亮介	4. 巻 58
2. 論文標題 サイクル熱処理による異常粒成長と銅系形状記憶合金単結晶の作製	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 まてりあ	6. 最初と最後の頁 137-143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/materia.58.137	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 大森俊洋、貝沼亮介	4. 巻 88
2. 論文標題 Fe-Mn-Al-Ni超弾性合金のミクロ組織制御	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 金属	6. 最初と最後の頁 621-628
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoe Kusama, Toshihiro Omori, Takashi Saito, Sumio Kise, Toyonobu Tanaka, Yoshikazu Araki, Ryosuke Kainuma	4. 巻 8
2. 論文標題 Ultra-large single crystals by abnormal grain growth	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 354
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-017-00383-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ji Xia, Xiao Xu, Atsushi Miyake, Yuta Kimura, Toshihiro Omori, Masashi Tokunaga, Ryosuke Kainuma	4. 巻 3
2. 論文標題 Stress- and Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation at Cryogenic Temperatures in Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloys	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Shape Memory and Superelasticity	6. 最初と最後の頁 467-475
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40830-017-0132-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma	4. 巻 3
2. 論文標題 Martensitic Transformation and Superelasticity in Fe-Mn-Al-Based Shape Memory Alloys	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Shape Memory and Superelasticity	6. 最初と最後の頁 322-334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s40830-017-0129-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 大森俊洋
2. 発表標題 Fe-Mn-Al基合金におけるマルテンサイト変態の熱力学解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会第179回春季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma
2. 発表標題 Abnormal grain growth induced by phase transformation
3. 学会等名 日本金属学会2020年春季講演大会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Omori, T. Kusama, S. Kise, Y. Araki, R. Kainuma
2. 発表標題 Large Single Crystals by Abnormal Grain Growth and Superelasticity in Cu- and Fe-Based Alloys
3. 学会等名 ESOMAT 2018(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 J. Xia, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 Temperature dependence of critical stress and entropy change for martensitic transformation in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy
3. 学会等名 ESOMAT 2018(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松本暢康, 許焜, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Ni添加Cu-Al-Mn合金の超弾性サイクル特性
3. 学会等名 日本金属学会2018年(第163回)秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 夏季, 許焜, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Fe-Mn-Al-Ni系形状記憶合金における超弾性効果の温度依存性とエントロピー変化
3. 学会等名 日本金属学会2018年(第163回)秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大森俊洋, 草間知枝, 喜瀬純男, 田中豊延, 荒木慶一, 貝沼亮介
2. 発表標題 サイクル熱処理誘起異常粒成長によるCu-Al-Mn大型部材の単結晶化と超弾性
3. 学会等名 日本金属学会2018年春期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Omori, M. Nagasako, R. Kainuma
2. 発表標題 Role of nano-precipitates in thermoelastic martensitic transformation in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys
3. 学会等名 DPG Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 野口侑紀, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Cr添加Fe-Mn-Al-Ni超弾性合金におけるサイクル熱処理による異常粒成長
3. 学会等名 日本金属学会2017年(第161回)秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松本暢康, 許晶, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Cu-Al-Mn合金の超弾性サイクル特性
3. 学会等名 日本金属学会2017年(第161回)秋期講演大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Noguchi, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 Effect of Cr on martensitic transformation and oxidation resistance in Fe-Mn-Al-Ni alloys
3. 学会等名 ICOMAT 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	貝沼 亮介 (Kainuma Ryosuke) (20202004)	東北大学・工学研究科・教授 (11301)	