

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18802

研究課題名（和文）銅合金における巨大弾性歪現象の解明とその応用

研究課題名（英文）Evaluation and application of giant elastic strain in Cu-based beta alloys

研究代表者

貝沼 亮介（Kainuma, Ryosuke）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20202004

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：Cu-Al-Mn単結晶に出現する巨大弾性歪について研究を行った。サイクル熱処理を用いた異常粒成長を利用して、 $\langle 100 \rangle$ に近い方位を有する単結晶短冊状試料を作製し引張試験を行った。その結果、ヤング率の温度依存性は極めて小さく、良好な繰返し特性が得られることを確認した。また、その場中性子回折測定を行い、およそ4%歪まで母相が弾性変形しマルテンサイト相は出現しないことが判明した。加振法により得られた弾性率を用い、ヤング率の異常は主に $C'$ の値に関係することを解明し、この軟化現象は原子間ポテンシャルの非対称性に起因することが分かった。導電率の高いCu-Zn-Al系についても同様の現象を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Cu-Al-Mn系合金の $\langle 100 \rangle$ 方向の低ヤング率は、規則bcc相の $C'$ の値が小さい点、すなわち弾性異方性定数の大きいことに起因することが分かった。従って、他の合金系であっても弾性異方性定数の大きなbcc規則合金において同様の現象が生じると推測される。実際、弾性異方性が高いことが知られていたCu-Zn-Al系合金でも同様の現象が得られた。 $\langle 100 \rangle$ 方位の最大弾性歪を他の主な材料と比較すると、Alや鉄鋼材料では0.5%程度であるのに対し最大3%以上であり、特にCu-Zn-Al系は導電率が高いため、高弾性が求められるコネクタやバネを始めとした電子部品への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We studied the huge elastic strain that appears in Cu-Al-Mn single crystals. Using abnormal grain growth using cyclic heat treatment, Cu-Al-Mn single crystal sheets having an orientation close to  $\langle 100 \rangle$  were prepared and tensile tested. As a result, it was confirmed that the temperature dependence of Young's modulus was extremely small, and good repeatability characteristics could be obtained. In addition, in situ neutron diffraction measurements were performed, and it was found that the parent phase was elastically deformed up to about 4% strain and no martensitic phase appeared. Using the elastic modulus obtained by the vibration method, it was clarified that the abnormality of Young's modulus is mainly related to the value of  $C'$ , and it was found that this softening phenomenon is due to the asymmetry of the interatomic potential. The same phenomenon was confirmed for the Cu-Zn-Al system with high electric conductivity.

研究分野：構造材料

キーワード：Cu-Al-Mn 単結晶 巨大弾性歪 低弾性率 異常粒成長

### 1. 研究開始当初の背景

鋼を始めとした多くの金属材料では、弾性定数が大きく転位の導入により塑性変形が生じるため、降伏までの弾性歪は 0.5%程度に留まることが知られている。一方、マルテンサイト変態を利用して 8%もの印加歪を回復させることが出来る (TiNi 系) 超弾性材料が普及し、眼鏡フレーム、生体矯正具、ステントや歯列矯正ワイヤー等の分野で利用されている。しかし、その最大の問題点は繰り返しによる特性劣化であり、数%以上の大きな超弾性歪を利用する場合には概ね 100~1000 回程度で降伏応力の著しい低下が生じる。

その様な中で、最近我々は規則 bcc(L2<sub>1</sub>)構造を有する CuAlMn 合金の基礎物性を調査する目的で様々な結晶方位について引張試験を行った結果、 $\langle 100 \rangle$ 方位の単結晶において約 4%もの巨大な弾性歪と 25GPa 以下の著しく低い弾性(ヤング)率を見出した。しかも、その弾性特性は非線形であり、ひずみが大きくなるほど弾性率の低下が見られた。発見当初は、応力誘起マルテンサイト(無拡散)変態の寄与も考えられたため応力下でのその場 X 線回折を行ったところ、母相以外の回折ピークは出現しないことを確認した。しかし、XRD はあくまで試料表面の情報であり、内部の状態が反映されている保証はなく、真相は不明である。

一方、本現象を実用に結び付けるためには、安価な単結晶製造プロセスが不可欠である。近年、申請者らは CuAlMn 合金においてサイクル熱処理のみで異常粒成長現象が発現することを見出し、通常が多結晶棒材から巨大な単結晶棒を作製することに成功した。また、一方向凝固により得た集合組織に対してもその方向性を維持したまま単結晶化できることを確認している。従って、単結晶とは言え、用途さえあれば実用に供しうる可能性はあると考えられる。ただし、Mn を多量に含む CuAlMn 自体は銅合金とは言え導電率が低く、電子部品への適用は有望とは言えないため、Mn フリーの銅合金系を新たに探索する必要がある。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では、Cu-Al-Mn 合金単結晶を主な対象として弾性応力印加により生じる異常現象について詳細を実験および計算により調査し、その起源を明らかにする。また、その情報を元に同様な現象が見込まれる他の銅合金系を探索する。

### 3. 研究の方法

具体的な研究内容は以下の通りである。

- (1) Cu-Al-Mn 合金単結晶に対し、室温から 4.2K まで温度を下げながら、一定温度下で引張試験を行い、弾性特性の温度依存性を明らかにする。また、疲労試験機を用い応力を変えて繰り返し試験を行い、疲労特性を評価する。
- (2) 応力を変えながら SEM-EBSD 測定やその場 TEM 観察、中性子回折測定 (J-parc を利用) を行い、試料内部の結晶学的な変化や微細組織変化を調査し、本異常現象に付随する結晶学および組織学的変化を明確にする。
- (3) 第一原理計算を利用して、Cu-Al-Mn の  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  といった主要方位に歪を付与し

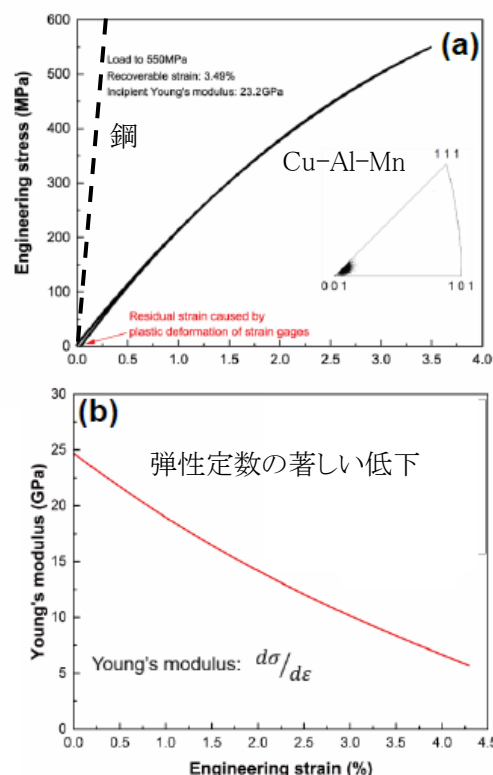


図1. Cu-Al-Mn 単結晶の引張弾性挙動。

た時のエネルギー変化を調査し、(2)の実験結果と合わせて弾性率低下と非線形性の起源を解明する。

(4)以上の結果を参考に、電子部品をターゲットとして高い導電性が見込める Cu-Zn、Cu-Sn を始めとした他銅合金系で類似の巨大弾性歪と低弾性率を実現できるか調査する。そのために、これらの系についても Cu-Al-Mn 系と同様サイクル熱処理の有効性を確認する。

#### 4. 研究成果

(1)サイクル熱処理を用いた異常粒成長を利用して、 $\langle 100 \rangle$ に近い方位を有する 50mm 長以上の Cu-Al-Mn 合金単結晶短冊状試料を作製した。単結晶からドッグボーン状に試験片を切り出し、室温から 4.2K まで温度を下げながら、一定温度下で引張試験を行い弾性特性の温度依存性を明らかにした。その結果、図2に示す様にヤング率の温度依存性は極めて小さいことが判明した。また、室温における疲労特性を評価するため、疲労試験機を用い応力を変えて繰り返し試験を行った結果、良好な繰返し特性が得られることを確認した。

(2)試料に印加する応力を変えながら SEM-EBSD 測定やその場 TEM 観察、中性子回折測定 (J-parc を利用) を行い、試料内部の結晶学的な変化や微細組織変化を調査した。その結果、既に X 線回折で明らかにされている結果と同様に、引張応力の印加に従い結晶 $\langle 100 \rangle$ 方位の伸長が単調に現れ、一定以上の応力を越えなければマルテンサイト相は出現しないことが判明した。図 3 は、Cu-Al-Mn 単結晶の引張応力中のその場中性子実験の結果を示している。単結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向に応力を印加した時、試料は連続的に正方晶となり、格子定数変化によるひずみは引張試験結果と一致した。

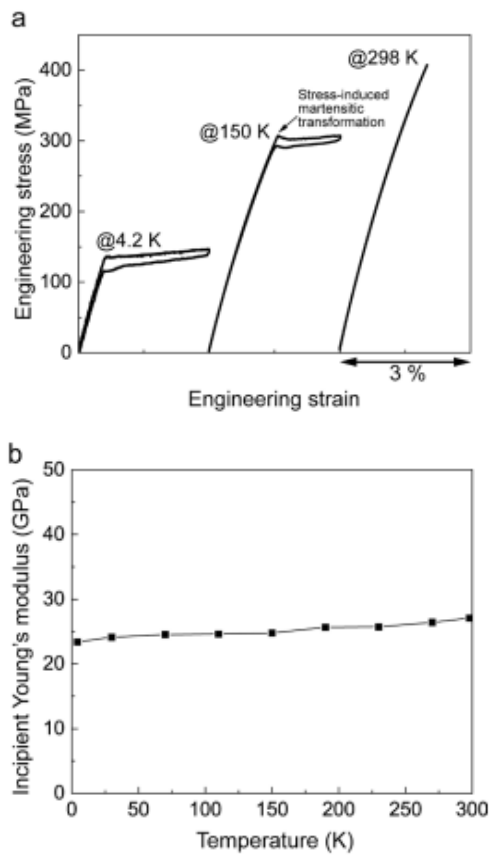


図 2. Cu-Al-Mn 単結晶の低温引張応力-ひずみ曲線とヤング率の温度依存性。

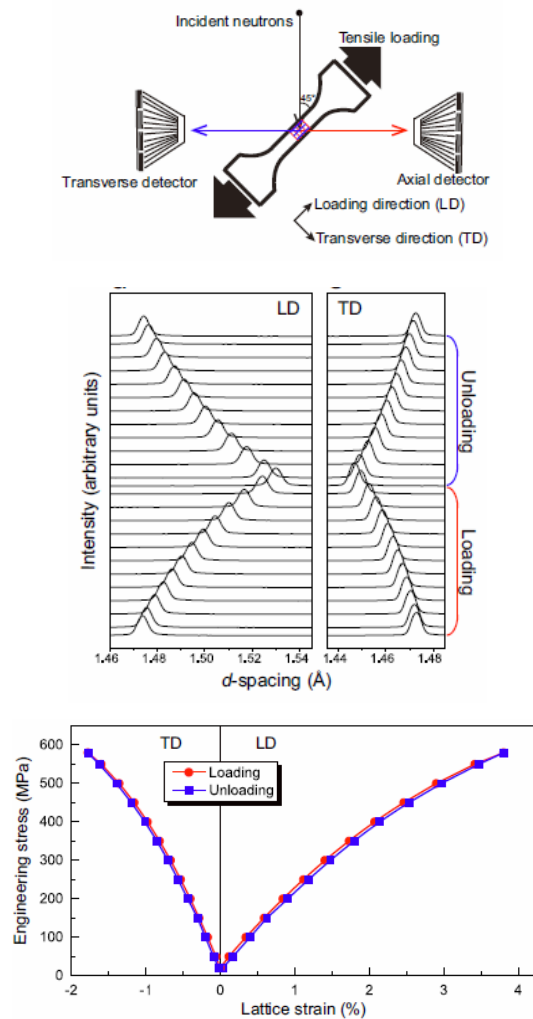


図 3. Cu-Al-Mn 単結晶の引張応力中のその場中性子実験。

(3)加振法により得られた弾性率を用い、弾性変形理論を用いた解析を行った。その結果、Cu-Al-Mn の<100>, <110>, <111>といった主要方位のヤング率の大きな違いは、CuAlMn 合金においてC'の値が小さい点に起因することを解明した。また、Cu-Al-Mn 合金の基本系となるCu-Al 合金に対し、第一原理計算(VASP)を利用して、<100>方位に正方晶歪を付与した場合の全エネルギー変化について計算した。その結果、実際の弾性歪より小さな歪で弾性率の低下が生じること、またこの軟化現象は原子間ポテンシャルの非対称性に起因することが判明した。合金が2元系であり定量的な比較はできないが、定性的な一致が見られることから現象解明の手掛かりをつかんだ。

(4)Cu-Zn および Cu-Zn-Al 系についてマルテンサイト変態の組成依存性を調査し、低温まで変態が生じない合金組成領域を決定した。その後、単結晶作製に必要なサイクル熱処理の利用可否について広い組成範囲で調査した。その結果、マルテンサイト変態が抑制されるためには高Zn, Al濃度を必要とするがfcc+bcc二相組織を利用するサイクル熱処理のためには低Zn, Alが好ましいことが判明した。その様な2律背反した条件の中で比較的マルテンサイト変態温度が低くサイクル熱処理による粗大粒形成の可能な組成域を見出すことが出来た。これらの合金の<100>方向の弾性定数はCu-Al-Mn系と同様に低く、電気抵抗値は約1桁小さかった。今後は、企業パートナーを見つけ用途探索をしていく予定である。

## 5. 主な発表論文

### 雑誌論文

1. Sheng Xu, Takumi Odaira, Shunsuke Sato, XiaoXu, Toshihiro Omori, Stefanus Harjo, Takuro Kawasaki, Hanus Seiner, Kristyna Zoubkova, Yasukazu Murakami, Ryosuke Kainuma, “Non-Hookean large elastic deformation in bulk crystalline metals”, nature communications, Vol. 13, No. 5307, (2022) 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32930-9>

### 学会発表

1. 許 勝, 大平 拓実, 佐藤 駿介, 許 晶, 大森 俊洋, ハルヨ ステファヌス, 川崎 卓郎, Hanus Seiner, Kristyna Zoubkova, 村上 恭和, 貝沼亮介, “ホイスラー型バルクCu-Al-Mn合金における巨大弾性変形”, (公社)日本金属学会2023年春期(第178回)講演大会, 東京大学. 2023年3月7日~10日, 3/9発表
2. Sheng Xu, Xiao Xu, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma, “ Observation of Non-Hookean Huge Elastic Deformation in A Bulk Heusler-type Cu-Al-Mn alloy”, 2022 MRS(Materials Research Society) Fall Meeting &Exhibit, Boston, USA, Nov.27- Dec.2, 2022 11/29
3. 李 炯録(Hyoungrok Lee), 許勝, 大森俊洋, 貝沼亮介, “Cu-Al-Mn 形状記憶合金の異常粒成長挙動に及ぼすマイクロ組織の影響”, (公社)日本金属学会2022年秋期(第177回)講演大会, 福岡工業大学. 2022年9月20日~23日, 9/22発表
4. R. Kainuma, “Abnormal Grain Growth and Superelasticity in CuMnAl and FeMnAlNi Shape Memory Alloys”, *ICOMAT 2022 (the 16th International Conference on Martensitic Transformation)*, (Virtual), March 13-March 18, 2022
5. Sheng Xu, Xiao Xu, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma, “Auxetic Behavior in Single-crystalline and Texture-controlled Poly-crystalline Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys”, *ICOMAT 2022 (the 16th International Conference on Martensitic Transformation)*, (Virtual),

図書

1. 許勝, 許晶, 大森俊洋, 貝沼亮介, ハルヨステファヌス, 川崎卓郎, “その場中性子回析による金属材料における巨大弾性歪み現象の解明”, 四季(中性子産業利用推進協議会季報 Industrial Users Society for Neutron Application), Vol.58, (2023) 1-6. 2023.3.17 発行

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sumio Kise, Yoshikazu Araki, Toshihiro Omori, and Ryosuke Kainuma	4. 巻 33
2. 論文標題 Orientation Dependence of Plasticity and Fracture in Single-Crystal Superelastic Cu-Al-Mn SMA Bars	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Mater. Civ. Eng.	6. 最初と最後の頁 04021027.1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003568.	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 Xu Sheng, Odaira Takumi, Sato Shunsuke, Xu Xiao, Omori Toshihiro, Harjo Stefanus, Kawasaki Takuro, Seiner Hanus, Zoubkova Kristyna, Murakami Yasukazu, Kainuma Ryosuke	4. 巻 13
2. 論文標題 Non-Hookean large elastic deformation in bulk crystalline metals	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41467-022-32930-9	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 該当する

1. 著者名 許勝, 許晶, 大森俊洋, 貝沼亮介, ハルヨステファヌス, 川崎卓郎	4. 巻 58
2. 論文標題 その場中性子回析による金属材料における巨大弾性歪み現象の解明	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 四季（中性子産業利用推進協議会季報）	6. 最初と最後の頁 1-6
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 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 佐藤駿介, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Cu-Al-Mn 合金における低温形状記憶効果
3. 学会等名 （公社）日本金属学会2021年秋期（第169回）講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sheng Xu, Xiao Xu, Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma
2. 発表標題 Auxetic Behavior in Single-crystalline and Texture-controlled Poly-crystalline Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys
3. 学会等名 ICOMAT 2022(Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 R. Kainuma
2. 発表標題 Abnormal Grain Growth and Superelasticity in CuMnAl and FeMnAlNi Shape Memory Alloys
3. 学会等名 ICOMAT 2022(Virtual) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Xu, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 Orientation-designed large single-crystal Cu-Al-Mn alloys by abnormal grain growth and their enhanced functional properties
3. 学会等名 TMS 2021 Annual Meeting & Exhibition (Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Lee Hyongrok, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 A combinatorial approach to investigate abnormal grain growth behavior in Cu-Al-Mn shape memory alloys
3. 学会等名 TMS 2022 Annual Meeting & Exhibition (Virtual) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許 勝, 大平 拓実, 佐藤 駿介, 許 晶, 大森 俊洋, ハルヨ ステファヌス, 川崎 卓郎, Hanus Seiner, Kristyna Zoubkova, 村上 恭和, 貝沼亮介
2. 発表標題 ホイスラー型バルクCu-Al-Mn合金における巨大弾性変形
3. 学会等名 ( 公 社 ) 日 本 金 属 学 会 2023 年 春 期 ( 第 178 回 ) 講 演 大
4. 発表年 2023年

〔 図 書 〕 計 0 件

〔 産 業 財 産 権 〕

〔 その他 〕

東北大学工学研究科貝沼・大森研究室ホームページ <a href="http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigy/">http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigy/</a>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔 国際研究集会 〕 計 0 件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
チェコ	Institute of Thermomechanics	Czech Academy of Sciences	