

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

大森俊洋¹⁾ 草間知枝²⁾ 喜瀬純男¹⁾
田中豊延²⁾ 荒木慶一^{***} 貝沼亮介³⁾

1. はじめに

超弾性は形状記憶合金が有する機能のひとつで、弾性域以上の変形を与えても除荷すれば元の形状に戻る性質である。応力の負荷・除荷に対して応力誘起マルテンサイト変態と逆変態が可逆的に生じることに起因して超弾性歪が得られる。通常、その歪量は数%~10%程度である。この性質を利用し、医療デバイス(ステント、ガイドワイヤー、歯列矯正ワイヤー)や眼鏡フレームなどに利用されているが⁽¹⁾、近年は建築・土木分野での利用が検討されている⁽²⁾。1994年ノースリッジ地震(カリフォルニア)、1995年兵庫県南部地震(阪神・淡路大震災)、2011年東北地方太平洋沖地震(東日本大震災)など、巨大地震により甚大な被害が生じたことは記憶に新しい。そこで、超弾性合金の大きな歪に対する原点復元能力や応力-歪線図に現れるヒステリシスループに対応するエネルギー吸収能を利用し、超弾性合金部材を橋梁や建物の一部に用いることで、地震による建築・土木構造物の損傷を抑制するための研究が世界的に行われている⁽³⁾⁽⁴⁾。実際、イタリアの歴史的建造物⁽²⁾やアメリカの高速道路橋⁽⁵⁾でTi-Ni超弾性合金を使った試みがなされている。建築・土木分野での超弾性合金の適用における障害のひとつは材料コストである。超弾性合金は鋼材に比べて高価であり、安価な超弾性合金の開発が望まれる。また、従来の超弾性合金の適用例に比

べて部材を大型化する必要がある。多くの場合、Ti-Niは直径3mm以下の線や管で利用されてきたが、建築・土木分野では、おおよそ直径10mm以上が必要と考えられる。施工においては、Ti-Ni合金は塑性加工、切削加工や溶接が困難なため、他の部材との接合が問題となる。さらに、超弾性合金は温度が上昇すると見かけ上の降伏応力(マルテンサイト変態誘起応力)が上昇するため、環境温度の変化や歪速度の上昇により機械的性質が変動してしまう点も懸念される。

著者らは、Cu-Al-Mn超弾性合金の開発を行ってきた⁽⁶⁾。図1にCu-Al-10at%Mn縦断面状態図を示す⁽⁷⁾。 β 相はBCC構造であるが、A2/B2/L2₁の規則変態を生じる。一般に、特定の格子サイトに入る原子種が決まっている規則合金は、パーガースベクトルが大きくなることや特定方向の共有結合性が高くなることなどにより、延性に乏しい。形状記憶合金・超弾性合金の多くが規則合金であり、延性の改善は共通課題の一つである。Mnを10at%程度、Al濃度を17at%程度のCu-Al-Mn合金はL2₁構造であるが、低規則度、すなわち、決められた格子サイト以外に特定の原子種が配置される割合が高く、比較的、不規則構造に近いために冷間加工性や切削加工性に優れる⁽⁸⁾。さらに β 相は6-layered monoclinic (6M)構造などのマルテンサイト相に変態し、超弾性を示す。優れた加工性と超弾性を活かし、薄板を曲げ加工した形状から成る巻き爪矯正器具を実用化した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。また、Cu-Al-Mn合金の大きな特徴は、変態誘起応力の温度

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻; 1)准教授 2)大学院生(現: 東芝) 3)教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)

** 株式会社古河テクノマテリアル特殊金属事業部; 1)技術開発課課長 2)技術開発課担当課長

*** 名古屋大学大学院環境科学研究科都市環境学専攻 教授

Abnormal Grain Growth Induced by Cyclic Heat Treatment and Fabrication of Cu-Based Shape Memory Alloy Single Crystal; Toshihiro Omori*, Tomoe Kusama*, Sumio Kise**, Toyonobu Tanaka**, Yoshikazu Araki*** and Ryosuke Kainuma* (*Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. **Special Metals Division, Furukawa Techno Material Co., Ltd., Hiratsuka. ***Department of Environmental Engineering and Architecture, Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya)

Keywords: *abnormal grain growth, precipitation, shape memory alloy, superelasticity*

2019年1月15日受理[doi:10.2320/materia.58.137]

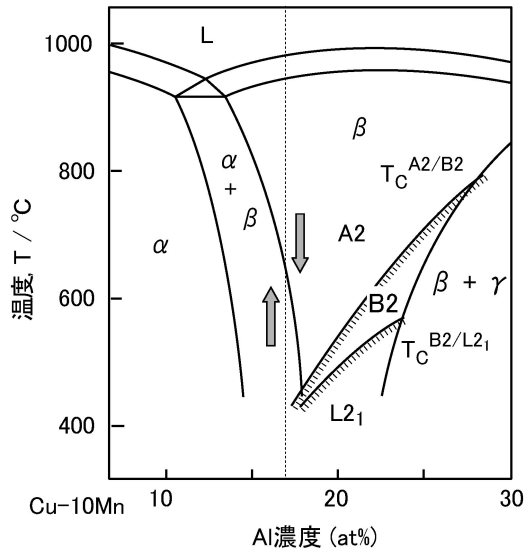


図1 Cu-Al-Mnの10 at%Mn一定での縦断面状態図。

依存性がTi-Ni合金の約1/3程度と非常に小さい点である⁽¹¹⁾。

Cu-Al-Mn合金で良好な超弾性を得るには、試料断面に対する結晶粒径を大きくする必要がある⁽¹²⁾。単結晶において最も理想的な超弾性挙動を示し、結晶粒が試料断面を貫通したバンパー構造においても単結晶に準ずる超弾性が得られるが、繰り返し疲労や粒界破壊の可能性を考慮すると単結晶が望ましい。しかし、ブリッジマン法やチョクラスキー法による単結晶製造は著しいコスト上昇を招く。薄板や細線では、正常粒成長した結晶粒が板厚や線径を貫通させることも可能であるが、大型部材でバンパー構造や単結晶を得ることは不可能である。本研究では、“サイクル熱処理による異常粒成長”という新しい現象を利用し、Cu-Al-Mn合金の大型単結晶部材の作製を行った。異常粒成長が生じる時の組織変化を、EBSD(Electron Backscatter Diffraction)などを用いて観察し、異常粒成長の駆動力を明らかにした。その上で異常粒成長により単結晶化する熱処理を考案し、長さ70cmの超弾性棒材を作製することに成功した。このことにより、Cu-Al-Mn超弾性合金を建築・土木用部材として利用可能となった。これらの研究成果について紹介する。

2. サイクル熱処理による異常粒成長

本稿で紹介する実験に用いた試料の組成はCu-17Al-11.4Mn(at%)である。図1に示す通り、17 at%Al付近のCu-Al-Mn合金は高温では β 単相、低温では $\alpha+\beta$ の二相となる。 α 相はFCC構造である。 β 単相域から冷却して α 相を析出させ、再び β 単相とすると異常粒成長が生じる⁽¹³⁾。図2にサイクル熱処理と異常粒成長組織を示す⁽¹⁴⁾。図2(a)にサイクル熱処理の履歴を示した。サイクル熱処理を含まない900°C24時間の等温保持をすると、 β 相結晶粒径が最大でおおよそ2mmの均質な組織となる(図2(b))。しかし、

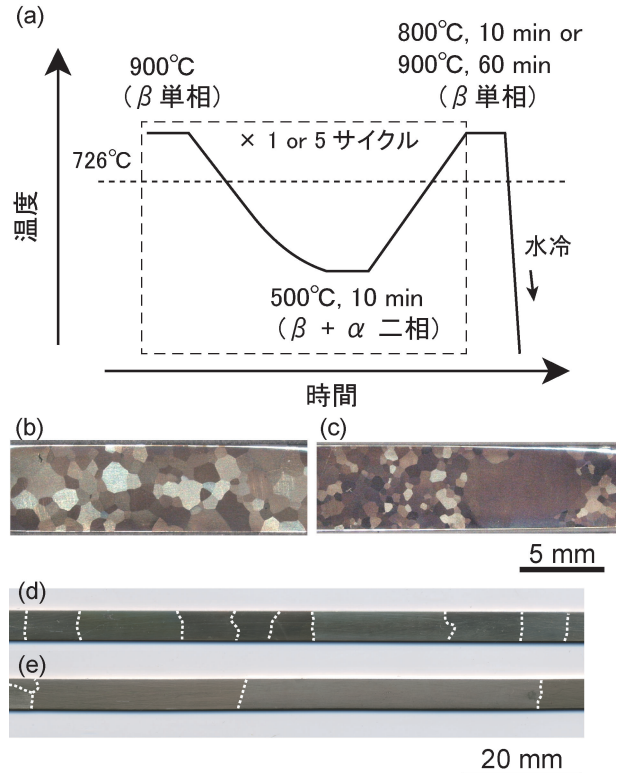


図2 (a) サイクル熱処理の履歴。冷却速度、加熱速度はそれぞれ3.3°C/min, 10°C/min. (b) 900°C24時間等温熱処理後のマイクロ組織。(c) 900°C→500°C→900°Cサイクル熱処理後のマイクロ組織。(d) 900°C→500°C→900°Cサイクル熱処理後のマイクロ組織。(e) 900°C→500°C→900°Cのサイクル熱処理を5回繰り返した後のマイクロ組織。(オンラインカラー)

900°Cから $\alpha+\beta$ 二相となる500°Cに徐冷し、 β 単相域である800°Cに徐加熱すると、1つの結晶粒が約7mmまで粗大化することがわかる(図2(c))。これは異常粒成長が生じたことを示している。最終加熱温度を900°Cにすると5mm~22mmの大きな結晶粒組織となる(図2(d))。さらに900°Cと500°C間のサイクル熱処理を5回繰り返すと、さらに大きな約50mmの結晶粒が得られた(図2(e))。

少数の結晶粒が他の結晶粒に比べて高速で成長する異常粒成長は、歪焼きなまし法や電磁鋼板などにおけるインヒビターを利用した手法が知られている。歪焼きなまし法は板や線などの単純形状の製品には適用できるが複雑形状の場合は適用が難しい。今回のサイクル熱処理法は形状の制約が無い点に利点を有する。また、インヒビターを利用した方法と異なり、サイクル熱処理を繰り返せば何度でも異常粒成長が生じるため、原理的には作製できる結晶粒サイズに制限がない。このようなサイクル熱処理法はこれまでにあまり知られていないが、Cu-Zn合金⁽¹⁵⁾やFe-Co-Cr-Mo合金⁽¹⁶⁾においても類似の現象が報告されている。インヒビターの固溶により異常粒成長が生じるなどと説明されているが、そのメカニズムはよくわかっていない。また、建築・土木用の単結晶部材と

して利用するには、少なくとも数百 mm 以上の長さが必要と想定されるため、結晶粒サイズを格段に大きくする必要があります。そこで、サイクル熱処理法による異常粒成長のメカニズムを明らかにし、その上で大型単結晶を作製する手法を検討した。

3. 異常粒成長の駆動力

粒界の移動速度は駆動力と粒界の易動度の積で近似することができる。サイクル熱処理により生じる異常粒成長のメカニズムを駆動力の観点から調査した結果を以下に紹介する。異常粒成長が生じているときのマイクロ組織を調査するため、

900°C→500°C→900°C(図3(a))の熱処理を行い、光学顕微鏡とEBSDで観察・解析した。図3(b)は光学顕微鏡写真、図3(c)と図3(d)は、それぞれ、EBSDにより得たIPF(Inverse Pole Figure)マップ、GROD(Grain Reference Orientation Deviation)マップである⁽¹⁷⁾。異常粒成長(AGG)している結晶粒が観察されており、GRODマップでは、約3°以下の方位差を有する微細な亜結晶粒が異常粒の右上領域と周囲の結晶粒内に見られる。光学顕微鏡やIPFマップにも亜結晶粒組織を認めることができる。一方、異常粒内部には亜結晶粒が存在しない領域が広がっている。この結果により、この異常粒現象では、結晶粒界が亜結晶粒組織を掃いて移動していると推測され、亜結晶粒界エネルギーが異常粒成長の駆

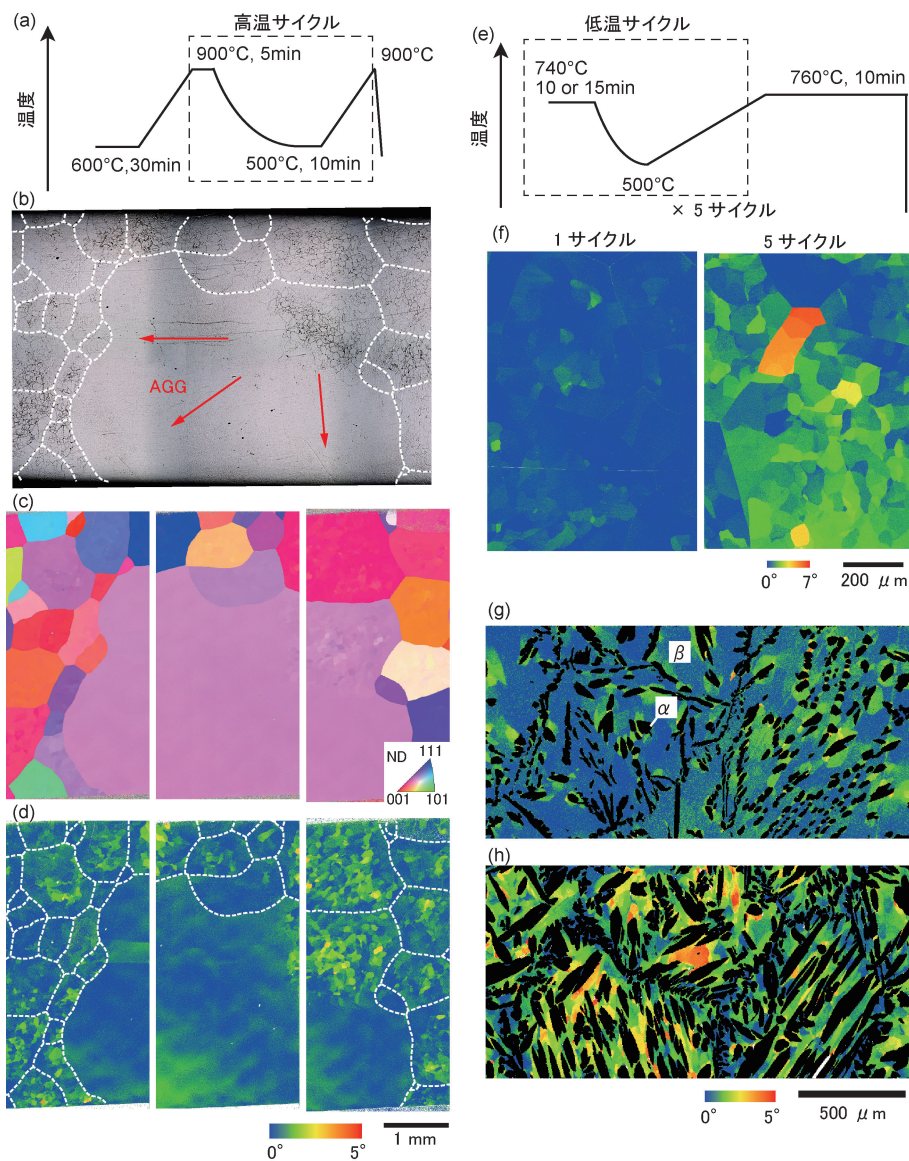


図3 (a) 高温サイクルの熱処理履歴。冷却速度、加熱速度はそれぞれ3.3°C/min, 10°C/min. (b) (a)の熱処理後の光学顕微鏡写真, (c) (a)の熱処理後のIPF(Inverse Pole)マップ。カラーはNDの方位を表している。(d) (a)の熱処理後のGROD(Grain Reference Orientation Deviation)マップ。(e) 低温サイクルの熱処理履歴。冷却速度、加熱速度はそれぞれ3.3°C/min, 10°C/min. (f) (e)の低温サイクル1サイクル後と5サイクル後のGRODマップ。(g) 900°Cからそれぞれ650°C, 500°Cに冷却した時のβ相のGRODマップ。冷却速度は3.3°C/min.

動力になっていると考えられる。

従って、駆動力は以下により表すことができる。

$$\Delta G_{\text{total}} = \frac{C_s \sigma_s V_m}{R_s} + \sigma_h V_m \left(\frac{C_n}{R_n} - \frac{C_a}{R_a} \right) \quad (1)$$

σ_s , σ_h は亜結晶粒と正常粒の粒界エネルギー、 V_m はモル体積、 R_s , R_n , R_a は亜結晶粒、正常粒、異常粒の結晶粒半径である。 C_s , C_n , C_a は定数で、結晶粒が2次元、3次元などにより異なり、0.5~1.5の値をとる⁽¹⁷⁾。第1項は正常粒組織内に蓄積された亜結晶粒界エネルギーによる駆動力である。第2項は亜結晶粒以外の通常の結晶粒に働く駆動力であり、すなわち、再結晶された単相組織の粒成長と同様である。 σ_s は以下の Read-Schockley の式により算出することができる。

$$\sigma_s = \sigma_h \frac{\theta}{\theta_h} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_h} \right) \quad (2)$$

θ は方位差、 θ_h は大角粒界となる方位差で15°とする。小角粒界の粒界エネルギー σ_s は方位差 θ が大きいほど大きくなる。1サイクルの熱処理をした Cu-Al-Mn 合金では θ の平均値が0.46°であった⁽¹⁷⁾。その他の各パラメータ ($C_s = 1.5$, $C_n = 1.5$, $\sigma_h = 0.595 \text{ J m}^{-2}$, $V_m = 7.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $R_s = 30 \text{ }\mu\text{m}$, $R_n = 400 \text{ }\mu\text{m}$, $R_a = \infty$) を式(1)に代入すると、 $\Delta G_{\text{total}} = 4.8 \times 10^{-2} \text{ J mol}^{-1}$ となる。このとき、式(1)において第1項は第2項の約2倍のエネルギーを有しており、亜結晶粒界のエネルギーが本異常粒成長現象において重要な役割を果たしていることが見積もられた。結晶粒は時間と共に粗大化するが、亜結晶粒の成長は極めて遅い⁽¹⁷⁾。そのため、 R_s はほとんど大きくなり、亜結晶粒界エネルギーに起因する駆動力が時間と共に低下しにくいことも巨大結晶粒を得ることに有利に働いている。

異常粒成長の駆動力を増大させ、より大きな結晶粒を得るためには、式(1)、(2)より、方位差 θ を大きくすることや R_s を小さくすることが有効である。これまでの研究により、低温サイクルを繰り返すことにより、 R_s をほとんど変えずに方位差 θ を大きくできることがわかっている。低温サイクルとは、図3(e)の点線内の740°C/500°C間の冷却加熱を指す。これに対し、図3(a)の900°C/500°Cのサイクルを高温サイクルと呼ぶことにする。 $\alpha + \beta$ 二相の500°Cから加熱をしていくと、約726°Cで α 相は固溶し β 単相になり、ピン止め力が無くなりことから β 相の粒成長が容易になる。しかし、異常粒成長が顕著に生じるのはおおよそ800°C以上であることがわかっている。高温サイクルでは1サイクル毎に異常粒成長が生じ易い一方、低温サイクルでは異常粒成長がほとんど起こらずに α 相の析出と固溶が繰り返されることになる。低温サイクル1サイクル後と5サイクル後のGRODマップを図3(f)に示す⁽¹⁷⁾。それぞれの方位差 θ の平均値は0.46°, 1.12°であり、低温サイクルを繰り返すことで異常粒成長の駆動力を増大させることができる。5サイクル後の駆動力 ΔG_{total} は式(1)より $9.3 \times 10^{-2} \text{ J mol}^{-1}$ と計算できる。1サイクル後の駆動力 $\Delta G_{\text{total}} = 4.8 \times 10^{-2} \text{ J mol}^{-1}$ から約2倍に増大したことになり、粒界移動速度も上昇する

ことを意味する。実験的にも5サイクルでより速い粒界移動速度となることが確認できている⁽¹⁷⁾。なお、正確に粒界移動速度を決定するには至っていないが、現時点で、5サイクル後に $8.7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ($= 31 \text{ cm h}^{-1}$) の値が得られている。亜結晶粒の方位差の増大に伴い粒界移動速度が速くなったことは、亜結晶粒界の粒界エネルギーが異常粒成長の駆動力となっていることを支持する結果である。

ここで、亜結晶粒組織はなぜ形成されたのか、という点に触れておきたい。 α 相の析出を経ずに β 相を水冷した試料には亜結晶粒組織は観察されなかった。図3(g), 3(h)は、900°Cからそれぞれ650°C, 500°Cに冷却した時の β 相のGRODマップである⁽¹⁷⁾。 α 相周囲に方位差(あるいは亜結晶粒)が確認でき、 α 相が粗大で体積分率の高い500°Cの方が顕著である。これにより、 α 相析出に伴い β 相内に亜結晶粒が形成されたことが示唆される。FCC/BCCのような異相界面の構造は、K-S関係を有するNi-Cr合金⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾などで調査されている。母相/析出相間の変態歪は、体積分成分を緩和するsessileな転位とせん断成分を緩和するglissileな転位により緩和されることが知られている。Cu-Al-Mn合金では、 α 相と β 相の間にK-S, Pitsch, Bainの関係があることがわかっており⁽¹⁴⁾、類似した界面構造を有することが予想される。図3(g), 3(h)のように α 相が析出・成長すると歪エネルギーが蓄積されるため、変態歪を緩和する機構として上述のような転位が導入され、界面移動に際してglissileな転位のすべり運動が生じた結果、 β マトリックス相に転位が生成したものと予想される。そのような転位の再配列により亜結晶粒界が形成され、加熱した後の β 単相組織にも残存していると考えられる。本合金では α/β 相界面における緩和転位や β 相中を移動する転位はまだ確認できておらず、今後の調査が必要である。しかし、BCC構造のマトリックス中にFCC構造の第二相がK-Sなどの方位関係を持って半整合に析出するFe-Mn-Al系などの合金において、同様の亜結晶粒生成現象が観察されており⁽²⁰⁾、このことも、上述のような界面構造が亜結晶粒形成の起源となっていることを示唆している。

サイクル熱処理による異常粒成長のミクロ組織変化の模式図を図4に示した。高温の β 単相組織に冷却により α 相を析出させると亜結晶粒界が形成され、亜結晶粒組織は、再加熱後の β 単相組織でも引き継がれる。元の結晶粒界(大角粒界)が、通常の粒成長と同様にしてどちらかの方向へ移動を起こすと、粒内に存在する微細な亜結晶粒界のエネルギーも駆動力として働くため、より大きな粒界移動の駆動力を獲得することになる。その結果、異常粒成長が生じる。高温サイクルでは、サイクル熱処理毎に異常粒成長が生じ、粒界が移動した領域では亜結晶粒組織が消失するが、低温サイクルを繰り返すと、異常粒成長が生じずに亜結晶粒の生成が繰り返される。その結果、より大きな方位差を有する亜結晶粒組織が得られ、異常粒成長速度を高めることができる。本異常粒成長現象では、熱処理サイクル毎に析出に伴う亜結晶粒が形成され、その都度新たに粒成長の駆動力が付加される。従って、繰り返し回数を増やせば異常粒成長は継続的に進行し続

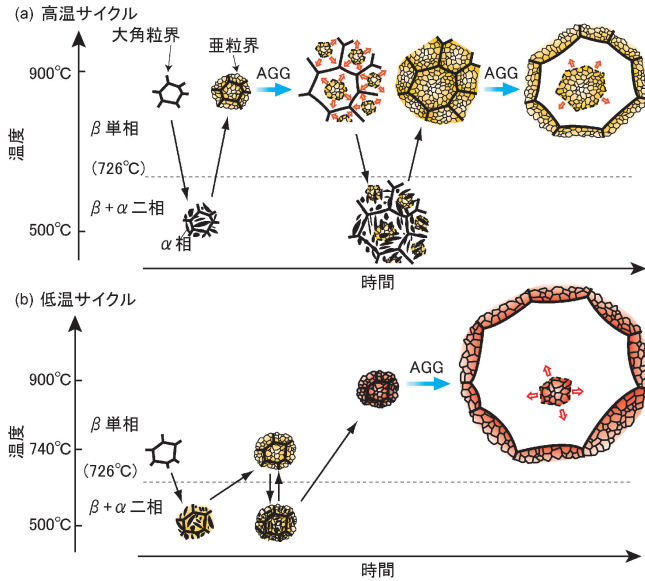


図4 サイクル熱処理により生じる異常粒成長の組織変化の模式図。(a) 高温サイクル, (b) 低温サイクル。(オンラインカラー)

け, 原理的にはどんな大きなサイズの単結晶でも得ることが可能である. ただし, 表面の粒界グルーピングは粒成長をピン止めする力として作用するため, 薄板や細線などでは異常粒成長速度が著しく低下する点に注意が必要である.

4. Cu-Al-Mn 合金の単結晶化

異常粒成長により, より大きな結晶粒を得るためには, 駆動力を大きくすることに加え, 異常粒成長する結晶粒の生成頻度を低くすることも重要である. なぜなら, 異常粒成長を起こした結晶粒同士がぶつかり合えば, その粒界の両側には, もはや駆動力として働く亜結晶粒界が存在しないからである. ちなみに, 異常粒の生成頻度には, α 相の析出形態や β 相の粒界性格などが関係している. より短時間で効率的に大きな単結晶を得るため, これらの点や高温サイクル, 低温サイクルの組み合わせを考慮して, 図5(a)のような熱処理を行った. 試料は $\phi 15$ mm, 長さ 700 mm の棒材であり, 全長にわたって粒界は確認されず, かつ, 両端の方位が一致し, 単結晶が作製されたと判断できる(図5(b)). なお, こ

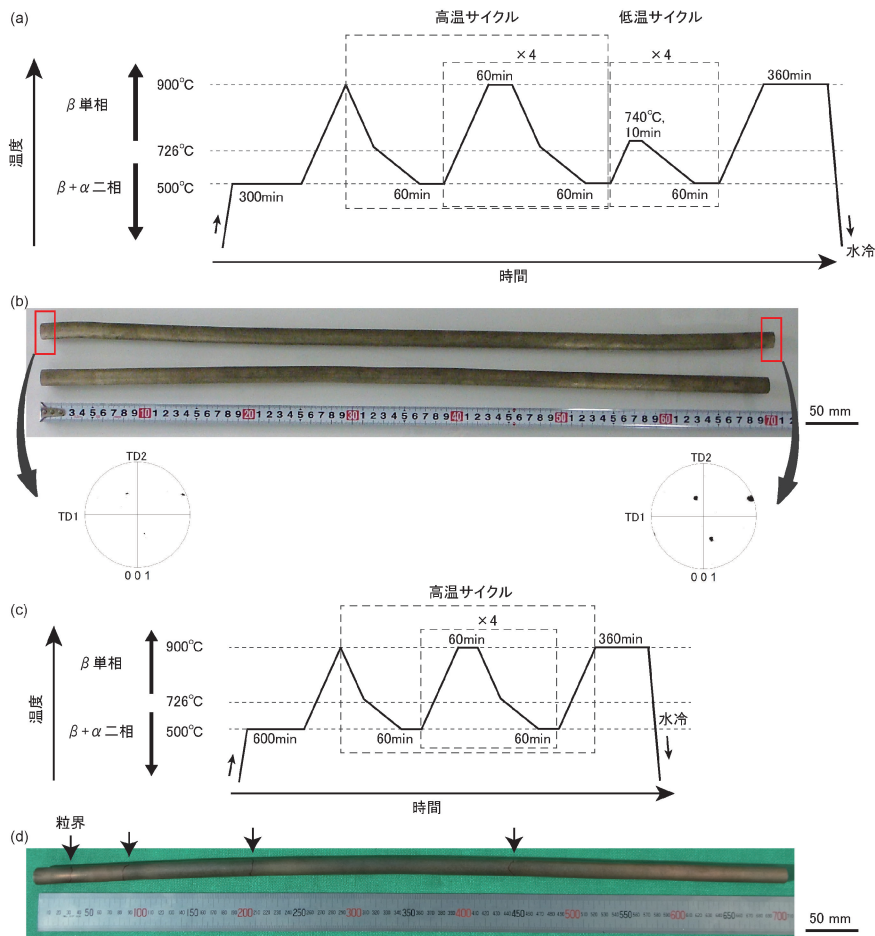


図5 (a) 高温サイクルと低温サイクルを組み合わせた熱処理履歴. 加熱速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 冷却速度は, 高温側で $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 低温側で $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (b) (a)の熱処理を施した直径 15 mm, 長さ 700 mm の Cu-Al-Mn 合金単結晶棒材の写真. (c) 高温サイクルによる熱処理履歴. 加熱・冷却速度は (a)と同じ. (d) (c)の熱処理を施した Cu-Al-Mn 合金多結晶(バンブー構造)棒材の写真. 矢印は粒界の位置を示す。(オンラインカラー)

ここで言う単結晶は、サイクル熱処理で導入される亜結晶粒界を無視している。一方、高温サイクルのみを繰り返す図5(c)の熱処理では、図5(d)のように4つの粒界が確認された。このことから、巨大粒を効率的に得るためには低温サイクルが有効であることがわかる。

5. Cu-Al-Mn 合金単結晶棒材の超弾性

作製した Cu-Al-Mn 単結晶棒材の超弾性試験の結果を図6に示す⁽¹⁷⁾。5%歪に対して残留歪が0.5%以下と良好な超弾性を示している。著者らは Cu-Al-Mn 合金を制震用建築部材として利用する研究を進めている。図7は実大鉄鋼造の振動台実験後の写真であり、通常の鋼材プレースを用いた場合(図7(a))とその一部に Cu-Al-Mn 超弾性合金を用いた場合(図7(b))を示している⁽²¹⁾。鋼材プレースのみを用いた場合、地震動によりプレースが塑性変形を受けて骨組が大きく傾いているが(実験では倒壊を防ぐために両側から支えている)、Cu-Al-Mn 合金を用いた場合には、1995年兵庫県南部地震の1.5倍の地震動を与えても超弾性合金の原点復元能力が作用して骨組の変形が抑制され、優れた耐震性を示すことが確認できた。このような制震プレースの利用により、巨大地震による建物の変形と損傷を抑制し、無補修もしくは軽微な補修のみで建物を継続利用できることが期待される。さらに、インフラとして重要な橋梁・高速道路橋などの土木建造物で超弾性合金を利用できれば、巨大地震後における救助活動の開始や被災者の日常生活への復帰を早めることができるため、その波及効果は大きいと言える。

6. おわりに

結晶粒径は材料特性に大きな影響を及ぼすことが多く、最も重要なマイクロ組織制御因子のひとつである。特に構造材料では結晶粒微細化が求められることも多いが、クリープ特性や磁歪など、単結晶において優れた特性を示すものもある。多くの形状記憶合金もそのひとつで、多結晶体では良好な超弾性や形状記憶効果が得られないことも多い。形状記憶合金は、これまで、医療材料をはじめとして、比較的小型で高価な機能材料としての活用が主であった。本研究では、直径10 mm以上の棒材などの大型の部材を、熱処理で単結晶化することを可能にしたため、建築や土木分野などにおける大型部材としての利用が可能になってきた。

本稿で紹介したサイクル熱処理法は、冷却と加熱の熱処理という単純なプロセスで単結晶が製造でき、量産性も高いことから工業的な価値があると考えられる。この手法は、温度により単相と複相間の相変態があることが不可欠であり、冷却あるいは加熱により析出が半整合的に起こり、析出相の体積分率が十分高い(例えば50%)、などの条件が揃えば、ある程度、普遍的に生じる現象であると思われる。これまで、そのよう条件を満たす Cu-Zn 合金(黄銅)⁽¹⁵⁾、Fe-Co-Cr-Mo 合金⁽¹⁶⁾、Fe-Mn-Al-Ni 合金⁽²⁰⁾、Co-Cr-Al-Si 合金⁽²²⁾

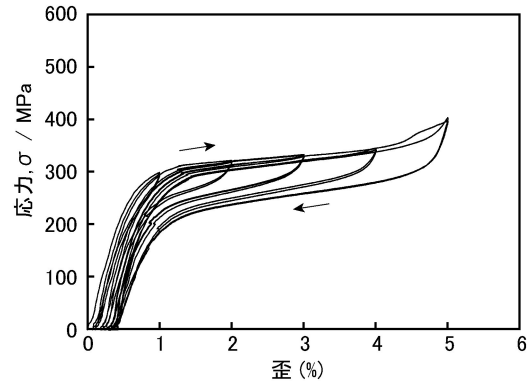


図6 Cu-Al-Mn 合金単結晶棒材(直径 15.4 mm, 長さ 682 mm)の超弾性特性。特定の歪量まで引張り、除荷するサイクルを行う試験で、2回サイクル毎に1%ずつ歪を増加させた。

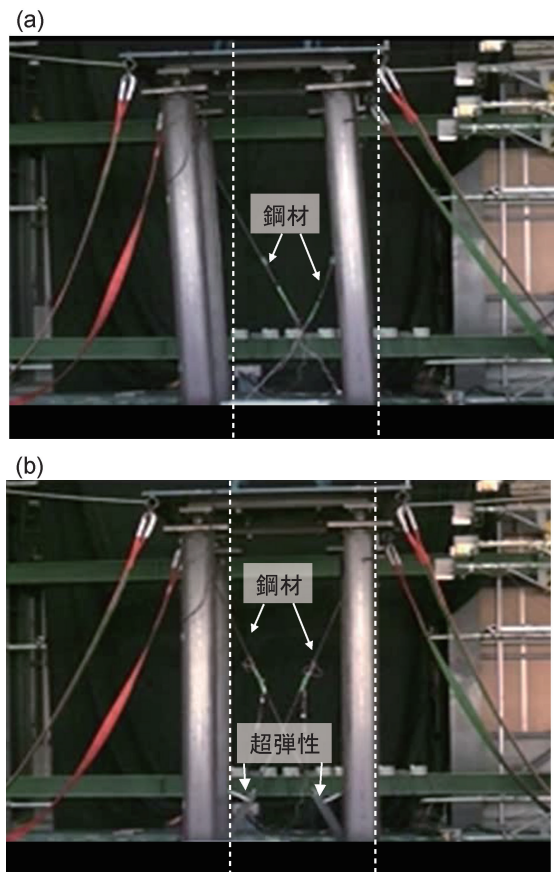


図7 実大鉄鋼造の振動台実験後の写真。(a) 鋼材プレースを使用。(b) 鋼材プレースの一部を Cu-Al-Mn 超弾性合金棒材で置き換えた。1995年兵庫県南部地震の1.5倍の地震動でも変形が抑制されている。(オンラインカラー)

のほか、いくつかの合金でサイクル熱処理誘起の異常粒成長が起こることが確認できている。ブリッジマン法などの単結晶育成プロセスではコストの点から実用的に利用困難と考えられてきた材料も、この手法により低コストで粗大粒や単結

