

# 単結晶 Cu-Al-Mn 超弾性合金の開発と耐震分野への応用

喜瀬純男<sup>1)</sup> 荒木慶一<sup>1)</sup>\* 片岡奈々美<sup>1)</sup>\*\*\* 横山重和<sup>2)</sup>\*\*\*  
東田豊彦<sup>3)</sup>\*\*\* 石川浩司<sup>2)</sup> 大森俊洋<sup>1)</sup>\*\*\* 貝沼亮介<sup>2)</sup>\*\*\*\*

## 1. 開発の背景

1995年の兵庫県南部地震、2011年の東北地方太平洋沖地震、2016年の熊本地震など、全国各地で震度7の極めて強い揺れの地震が発生している。特に熊本地震では、震度7の揺れが立て続けに2回も発生した。これらの地震では、損傷や地震後の傾きが酷く復旧に多大な時間を要する例や、修復が困難で取り壊される例が多くみられた。そのため、震度7の地震が複数回起きても損傷や残留変形が残らず、地震直後に利用を再開できる建造物へのニーズが高まっている。

大きな変形を与えても、除荷すると直ぐに元の形に戻る超弾性合金を、地震時に変形が集中する部位で鋼材の代わりに使おうとする試みが、米国を中心に研究されている<sup>(1)</sup>。

超弾性合金の中ではほぼ唯一実用化されているNi-Ti合金は、建築部材として実用化するには以下に示す複数の課題がある。①原料コスト：コストの高いチタンを多く含む。②製造技術：通常の金属材料と比べると加工性は乏しく、特性を出すために用いられる加工熱処理法では、建造物の耐震性向上に用いる直径10 mm以上の棒材の製造に対し現実的ではない。③建造物設計上の信頼性：見掛け上の降伏応力を示す変態臨界応力の温度依存性は5.87 MPa/°C<sup>(2)</sup>であり、季節毎の気温変化に伴い剛性が大きく変わる。

著者らが開発に取り組んでいるCu-Al-Mn合金は、銅が主原料であることから原料コストがチタン合金よりも安価だけでなく、加工性も良好であるため大量生産が可能になれば総合的にコスト低減が期待でき、太径部材の製造も可能である。また、変態臨界応力の温度依存性は2.87 MPa/°C<sup>(2)</sup>とNi-Ti合金の約半分であり、季節毎の気温の変化に伴う応力

変化が低減され、設計上も有利である。しかし、他の銅系形状記憶合金と同様に粒界破壊のリスクがあり、多結晶では単結晶に比べて超弾性特性が劣る<sup>(3)</sup>。

著者らはCu-Al-Mn合金を特定の温度域で冷却・加熱のサイクル熱処理を施すだけで、大型単結晶に成長させる組織制御技術と、塑性変形から破壊までの結晶方位依存性について研究し、将来実現が期待できるコストで耐震構造設計が可能な単結晶超弾性材料を開発した。

## 2. サイクル熱処理による異常粒成長を利用した巨大単結晶

通常の金属材料は結晶方位の異なる多結晶であるが、結晶粒界はエネルギーが高く、高温では粒界面積を減少させようと結晶粒成長が起きる。結晶粒径の分布が一定範囲内で進行するのが正常粒成長である。一方、特定の条件において、いくつかの結晶粒が周囲の結晶粒よりも早く粗大化する異常粒成長が生じることがある。Cu-Al-Mn合金は、高温で $\beta$ (BCC構造)単相、低温で $\beta+\alpha$ (FCC構造)二相となり、この単相と二相の温度域を冷却・加熱することで、少数の結晶粒が高速で成長する異常粒成長が生じることが明らかになった<sup>(4)</sup>。

図1(a)は900°C( $\beta$ )→500°C( $\beta+\alpha$ )→900°C( $\beta$ )のサイクル熱処理を施したCu-17Al-11.4Mn(at%)合金の光学顕微鏡写真である。正常粒成長をしている1 mm程度の $\beta$ 相結晶粒の中に、約5 mmの巨大な結晶粒(異常粒)が観察でき、EBSD(電子線後方散乱回折)法により組織解析を行ったところ、図1(b)のGROD(結晶粒内平均方位に対する方位差)マップから判るように、異常粒周囲の正常成長粒内および異常粒成長した結晶粒界近傍に約1~2°(図中カラーコードの黄緑~黄色)の方位差を有する50  $\mu$ m程度の亜結晶粒が観察される。この亜結晶粒は、 $\alpha$ 相析出により導入されることがわかっている。亜結晶粒界は方位差に応じた高いエネルギーを有しており、これが異常粒成長の駆動力になっている。試料の異なる場所でこのような異常粒成長が生じるため、異常粒同士の衝突により、やがて一旦正常粒成長モードとなる。しかし、再度サイクル熱処理を施すことで異常粒成長の駆動力が蓄積されるため、再び異常粒成長が生じる。そのため、サ

\* 株式会社古河テクノマテリアル：1)課長 2)事業部長

\*\* 名古屋大学大学院環境学研究所：1)教授

\*\*\* 積水ハウス株式会社：1)社員 2)部長 3)部長

\*\*\*\* 東北大学大学院工学研究科：1)准教授 2)教授

Development of Single Crystal Cu-Al-Mn Superelastic Alloy and Its Application to Seismic Resistance Engineering; Sumio Kise\*, Yoshikazu Araki\*\*, Nanami Kataoka\*\*\*, Shigekazu Yokoyama\*\*\*, Toyihiko Higashida\*\*\*, Kouji Ishikawa\*, Toshihiro Omori\*\*\*\* and Ryosuke Kainuma\*\*\*\* (\*Furukawa Techno material Co., LTD.. \*\*Nagoya University. \*\*\*Sekisui House LTD.. \*\*\*\*Tohoku University)

2020年10月27日受理[doi:10.2320/materia.60.54]

サイクル熱処理を繰り返すことで、何度でも異常粒成長を利用することができ、巨大な結晶を作製することが可能となる。

直径15 mm、長さ700 mmの長さの引抜加工した棒材に対し電気炉大気雰囲気中で本異常粒成長を試みたところ、巨大結晶粒の形成が確認された。図2(a)に示す900°Cと500°C間の高温サイクル熱処理を繰り返すことで、図2(b)のように700 mmの棒材中に、最大250 mmもの大きな結晶粒が得られた。

また500°Cの $\alpha+\beta$ 二相から740°Cの $\beta$ 単相との冷却・加熱の低温サイクルを繰り返すと、サイクル1回(図2(d))およびサイクル4回(図2(e))のGRODマップからも解るように、 $\beta$ 相中の亜結晶粒との方位差がより大きくなり、異常粒成長のための駆動力と粒界移動速度を大きくする効果が期待できる。図2(c)に、高温サイクルで図2(b)の様な大きな結晶粒を作った上で、さらに低温サイクルでその粒界の駆動力を蓄積し、最後の高温保持により強力に異常粒成長させる熱処理方法のヒートパターンを示す。この熱処理により図2(f)に示す様な長さ700 mmの巨大な単結晶棒材が得られた<sup>(4)</sup>。

このサイクル熱処理技術を駆使すれば、特殊な単結晶製造設備を使用しなくても、ヒートパターンを組める熱処理炉

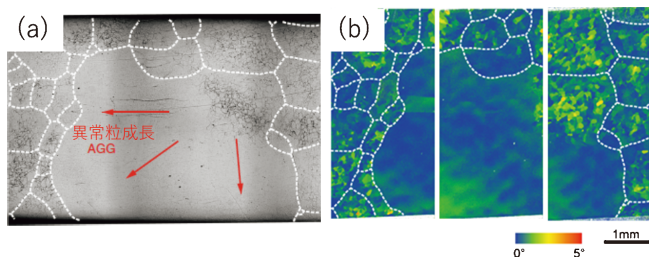


図1 900°C→500°C→900°Cのサイクル熱処理を施したCu-17Al-11.4Mn合金の異常粒成長(AGG)の様子<sup>(4)</sup>。

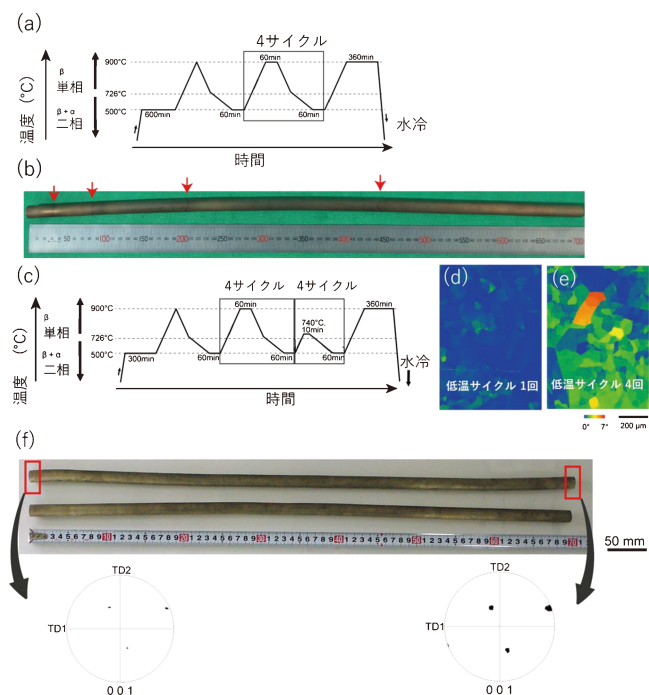


図2 サイクル熱処理により作製された直径15 mm、長さ700 mmのCu-Al-Mn合金単結晶棒材<sup>(4)</sup>。

で、大きな単結晶部材を製造することが可能である。

### 3. 結晶方位依存性が寄与する耐震設計技術

超弾性部材を耐震部材に使用する利点は、地震により建造物に大きな揺れが生じて、超弾性合金が変形することで他の部材の損傷を抑制し、建造物全体の残留変形を抑制する点にある。また、想定を超える地震に超弾性合金が破断するのをさけるため超弾性部材の設計では、超弾性だけではなく塑性変形から破断までの特性の把握が必要になる。

サイクル熱処理により作製した直径13 mm、長さ300 mmのCu-17Al-11.4Mn(at%)単結晶棒材をEBSDで結晶方位を測定し、JIS 14号試験片に加工してから、130°C、30分の時効処理を施した。試験片にひずみを1%ずつ10%まで増加する引張サイクルし、その後破断まで単純引張りする試験を行い、結晶方位別の超弾性と塑性変形から破壊までの挙動を調べた。

図3は引張方向の代表的な方位に対する、ひずみ10%までの応力ひずみ線図で示す超弾性挙動で、逆極点図の内の黒点(方位)近くの数値は変態臨界応力である。どの試験片の方位においても良好な超弾性が見られ、変態ひずみ量( $\epsilon_t$ )は形状ひずみの計算値<sup>(5)</sup>と比較的良く一致し、[001]付近で大きい。また、Clausius-Clapeyronの関係から予想される通り、変態ひずみ量が小さいほど変態臨界応力( $\sigma_t$ )が高くなる傾向を示す<sup>(6)</sup>。

次に、プラトー領域後の塑性変形挙動について説明する。図4(a)および図4(b)に、それぞれ図3の結晶方位[101]および[001]付近の試験片について、破断までの応力ひずみ線図と破断した試験片の写真を示す。

結晶方位[101]付近はプラトー領域終了後に急激に加工硬化し、破断ひずみ10.6%と延性は乏しく、引張強さ930 MPaでせん断破壊している。

一方、結晶方位[001]付近は、プラトー領域終了後の加工硬化も限定的で引張強さは250 MPaと低く、破断ひずみが約80%と延性が高い。破断した試験片を見ると、試験片平行部全体に渡って、すべり線(図4(c))が確認され、応力ひ

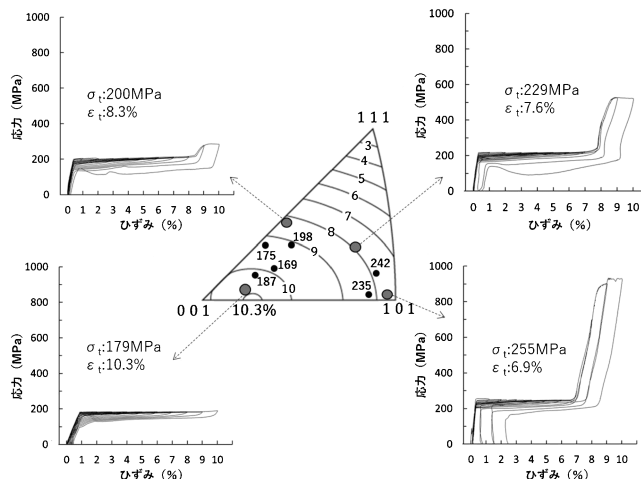


図3 Cu-Al-Mn超弾性合金超弾性特性の結晶方位依存性<sup>(6)</sup>。

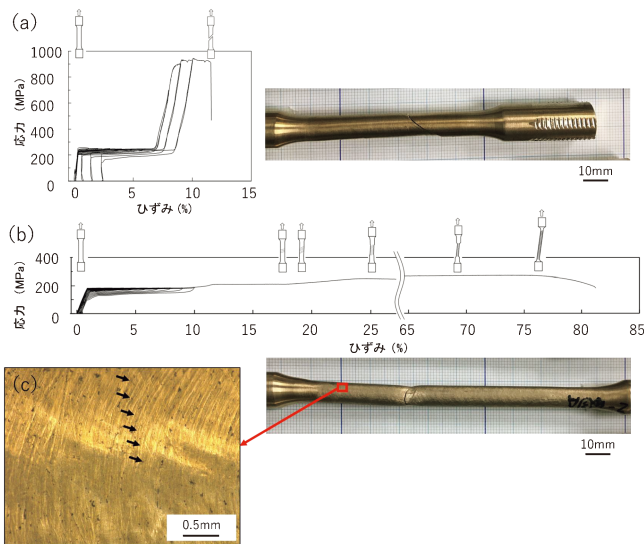


図4 Cu-Al-Mn 超弾性合金の結晶方位別の破断までの特性と試験片<sup>(6)</sup>。

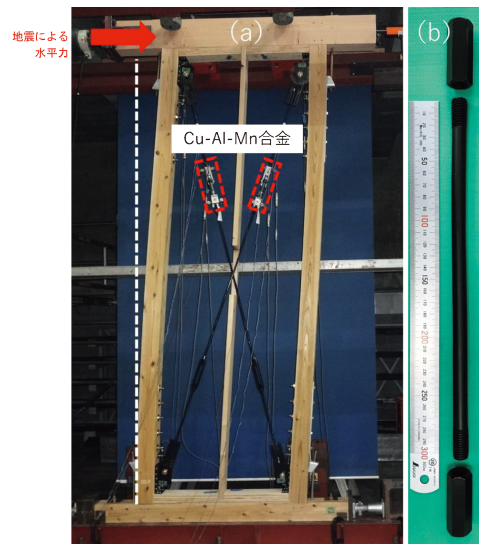


図5 単結晶 Cu-Al-Mn 超弾性合金を使用した耐力壁。(大臣認定は塗装した仕様で取得)

ずみ線図の上に描いたイラストのように、大きな結晶の回転を起こしながら塑性変形して破断に至っていると考えられる。

これらの結果から判るように、塑性変形から破壊挙動においても、大きな結晶方位依存性が確認できる<sup>(6)</sup>。

結晶方位[101]付近(図4(a))のような、超弾性変態ひずみ(プラトー領域)が小さく、超弾性域を超えた変形時に急激な加工硬化が起こる材料は、極めて大きな揺れを伴う巨大地震による変形が付与されると、超弾性変態ひずみを超えて、応力が急上昇し、超弾性合金部材と接続している部材に急激な引張応力が付与され、結果的に建造物が損傷するリスクがある。

一方、結晶方位[001]付近(図4(b))のような超弾性変態ひずみが大きく、塑性変形領域に入っても加工硬化が小さく、破断までの変形量が大きい材料であれば、巨大地震においても超弾性により建造物に大きなダメージを与えずに、本震から短期間で来る可能性の有る大きな余震にも対応することが出来る。仮に超弾性域を超えるような想定外の変形が起こっても、超弾性合金部材のみが形状回復後に僅かな残留塑性ひずみを残し接続部材の損傷を抑えることで、建造物の倒壊を抑制することが出来る。

これらのことから解るように、Cu-Al-Mn 合金について結晶方位別の塑性変形から破壊までの挙動が判ったことで、より理想的な耐震製品の設計が可能になる。

#### 4. 開発の意義と将来展望

建築基準法で使用が認められている金属材料は鋼材、鋳鋼及びアルミ合金のみである。このため、Cu-Al-Mn 合金を国内で建築物に建築材料として実用的に使用することは極めて難しい。使用を図るには、使用方法を明確にした要素としての、或いは、その特性を評価した建築物1棟としての構造安全性を評価する国土交通大臣認定を取得する方法がある。

著者らは、図5(a)に示す木造住宅用の鋼製の筋交い(たすき掛けの斜材)の一部に図5(b)の単結晶 Cu-Al-Mn 超弾性

合金を配置した耐力壁を開発した。耐力壁とは地震等の水平方向の力に抵抗する壁(要素)のことで、耐震壁とも呼ばれる。

超弾性合金を利用しない場合、強い揺れにより鋼材が塑性化すると筋交いが緩んでしまい、その後、耐力壁の抵抗力は低下する。一方、超弾性合金を利用すれば、強い揺れで大変形が生じてでも変形は回復するので筋交いが緩むことはなく、大地震が繰り返し発生しても耐力壁は抵抗力を発揮し続ける。

建築材料として前例の無い銅合金、同じく前例の無い超弾性合金のため、性能の安定性及びその保証等への審査に対し、製造方法及び品質管理の妥当性を示し、2019年10月に国土交通大臣認定を取得した。

これにて、木造用耐力壁として、銅系の本超弾性合金を建築物の主要構造部へ使用することが可能となった。

単結晶の構造部材という金属の常識を打ち破る製品が、近い将来に市場での普及を期待できる状況に到達することができた。

#### 5. 特許

本技術の材料について特許第5567093号、特許第5912094号、特許第6109329号を取得し、関連する技術についても複数の特許を取得している。さらに、新たに開発した技術についても継続して特許出願している。

#### 文献

- (1) WS Chang and Y. Araki: Proceeding of ICE-Civil Eng., **169** (2016), 87-95.
- (2) J. Xia, Y. Noguchi, X. Xu, T. Odaira, Y. Kimura, T. Omori and R. Kainuma: Science, **369** (2020), 855-858.
- (3) 喜瀬純男, 荒木慶一, 鹿島大雄, 大森俊洋, 貝沼亮介: 銅と銅合金, **58** (2019), 258-262.
- (4) T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki and R. Kainuma: Nature Com., **8** (2017), 354.
- (5) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **33A** (2002), 2817-2824.
- (6) S. Kise, Y. Araki, T. Omori and R. Kainuma: Journal of Materials in Civil Engineering, in press.