

連携記事

温度依存性の小さい鉄系超弾性合金と組織制御による単結晶化

Fe-based Superelastic Alloy with Small Temperature Dependence and Single Crystallization by Microstructural Control

東北大学大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻
准教授 大森俊洋
Toshihiro Omori

東北大学大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻
教授 貝沼亮介
Ryosuke Kainuma

東北大学大学院工学研究科
金属フロンティア工学専攻
博士研究員 夏季
Ji Xia

熱弾性型マルテンサイト変態と形状記憶特性

形状記憶合金は、1961年に発見されたTi-Ni合金が、実用材料としてほぼ唯一の選択肢となっている。これは、優れた形状記憶特性に加え、多くの形状記憶合金が加工性に乏しいのに対してTi-Ni合金は冷間伸線加工が可能であること、耐食性に優れて医療用途に应用が可能であること、などが理由として挙げられる。一方、応用展開を拡大させる上での問題点は、応力の温度依存性と利用温度範囲の制限（おおよそ $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度に限定される）、繰り返し利用回数の制限、板などへの加工や切削加工の困難さ、比較的高価であること、などが挙げられる。そのため、より安価に製造できる可能性のある鉄系形状記憶合金の研究が古くから取り組まれている。

形状記憶合金の示す性質に、大別して、形状記憶効果と超弾性効果の2つがあり、いずれも可逆的マルテンサイト変態が関係している。形状記憶効果は、マルテンサイト逆変態温度以下で変形した材料を、逆変態温度以上に加熱することで元の形状に戻る現象であり、超弾性は、逆変態温度以上の温度で、変形した材料を除荷することで元の形状に戻る現象である。いずれも、おおよそ、数%から10%程度の大きな可逆歪が得られる。図1は、Fe-Mn-Al-Ni合金における超弾性の応力-歪曲線である¹⁾。約10%の変形に対して、除荷により、ほぼ元の形状に戻っている。この可逆歪は、応力誘起マルテンサイト正変態と除荷時の逆変態に起因するものである。超弾性が得られる機構については文献^{2,4)}に詳しく説明されているが、要点は次の通りである。Fe-Mn-Al-Ni合金のマルテンサ

イト変態は、後述する通り、一般的な鉄合金におけるFCC (γ) \rightarrow BCC (α') 変態とは逆のBCC (α) \rightarrow FCC (γ') 変態であるが、Bainの変形により格子変形を考えることができる。図2 (a) に示す通り、FCC- γ' マルテンサイト相は、BCC- α 母相内に内在するFCT ($c/a < 1$) をc軸方向に伸ばしたもの ($c/a = 1$ でFCC) と捉えることができる。また、マルテンサイト変態は、面内の変形に加え、(011) α (グレーで示した面) の[011] α 方向へのシアーによって生成するが、(100) α 面と、それに対応する(110) γ' 面を見ると(図2 (b))、FCC- γ' マルテンサイトではc軸方向に伸長していることが見て取れる。この歪が引張変形の超弾性で得られる最大歪に対応して

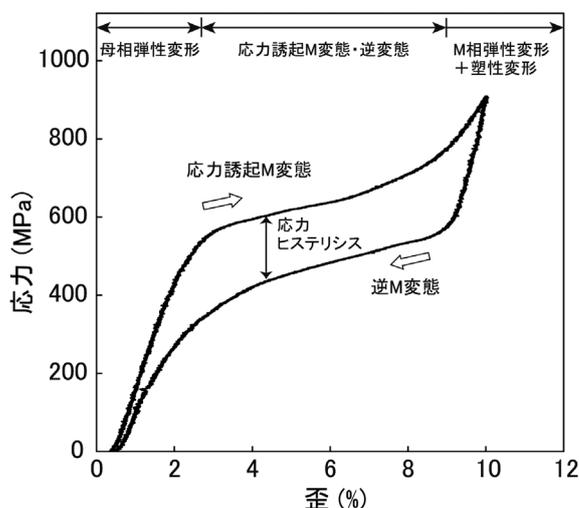


図1 Fe-34Mn-17Al-7.5Ni合金単結晶の室温圧縮試験による超弾性。応力誘起マルテンサイト(M)変態と逆M変態により超弾性が得られる

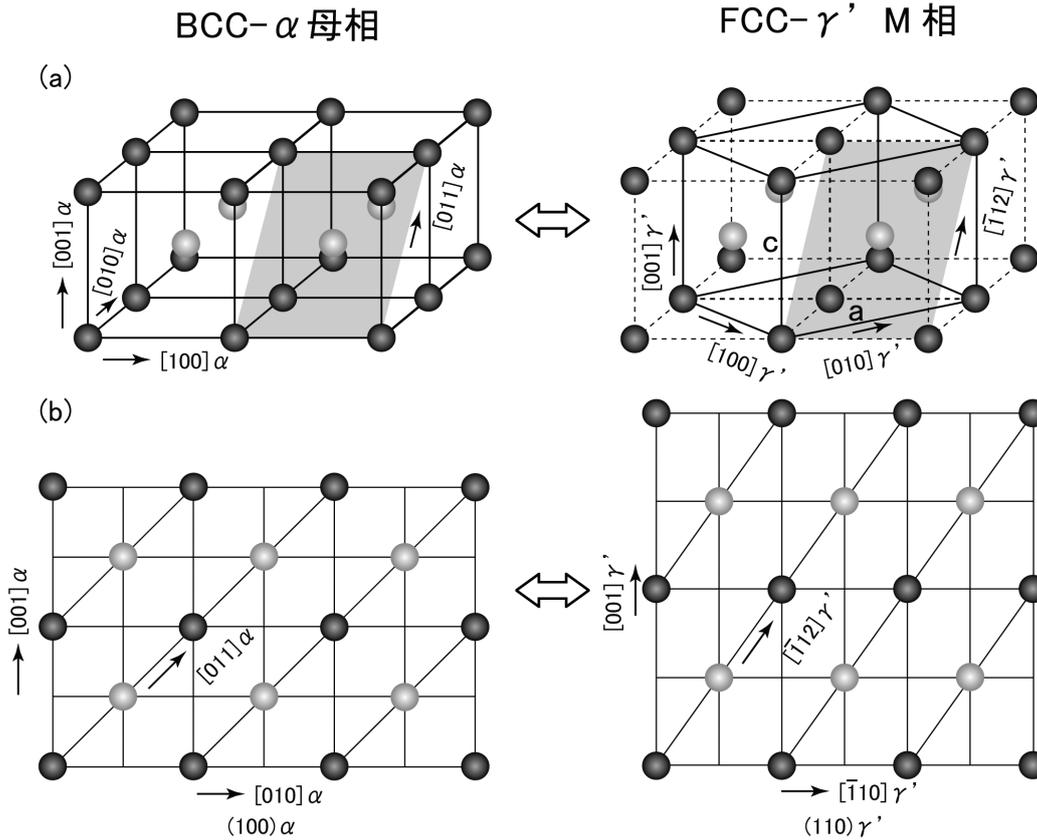


図2 BCC- α 母相とFCC- γ' マルテンサイト(M)相間の格子変形の説明図。黒とグレーの格子点を異なる原子が占める場合は規則構造(B2母相、L1₀マルテンサイト相)

いる。これは、c軸方向で約26%歪の大きな格子変形(均一変形)である。マルテンサイト変態は母相/マルテンサイト相の共存状態を経るため、相界面における格子変形での大きな歪は、構造を変えない不均一変形として導入される格子不変変形により緩和される。格子不変変形はすべり変形や双晶変形であるが、超弾性合金では高密度の双晶が入る。逆変態において、FCC- γ' マルテンサイトが全く逆の経路でBCC- α 母相に変態すれば、材料の形状は元に戻ることになるが、例えば、規則構造においてその可逆性が保証される⁵⁾。

鉄系形状記憶合金では、Fe-Ni系合金やFe-Mn-Si合金などで形状記憶効果は得られるものの、超弾性を得るのは困難だった。超弾性を得るには応力印加・除荷ですべり変形が起こらず結晶学的可逆性のあるマルテンサイト変態が起こる必要があり、そのためには、臨界すべり応力以下で応力誘起マルテンサイト変態が進行し、マルテンサイト変態においても、マルテンサイト内部と周囲の母相にすべり変形が生じない必要がある。この種のマルテンサイト変態は熱弾性型マルテンサイト変態であるが、鉄系合金では熱弾性型マルテンサイト変態が得られにくいことが、超弾性が得られにくい原因の一つである。熱弾性型マルテンサイト変態とは、熱誘起変態の場合、正変態では冷却による化学的駆動力が弾性エネルギー

と平衡し、逆変態では蓄積された弾性エネルギーが解放されながら変態が進行する様式のマルテンサイト変態⁶⁾で、形状歪が弾性的に緩和される⁷⁾。ラスやレンズ状マルテンサイトが生成する非熱弾性型マルテンサイト変態では、形状歪が塑性変形により緩和されて周囲の母相に転位が多量に導入され、また、マルテンサイトの内部組織に転位を含む。一般の、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を示す鉄系合金では、薄板状マルテンサイトが熱弾性型になる可能性を有する。熱弾性型マルテンサイト変態では、弾性緩和のために母相/マルテンサイト晶癖面の易動度が高く、変態に必要な駆動力も小さい。そのため、変態応力ヒステリシスが小さく、臨界すべり応力以下の十分低い応力でマルテンサイト変態を誘起させ得ることも、超弾性を得るのに都合が良い。熱弾性型マルテンサイト変態は、体積変化が小さい、形状歪が小さい(BCT- α' マルテンサイトのc/aが大きい、高密度に変態双晶が導入される)、母相強度が高い時に得られやすく⁸⁾、規則構造において実現されることが多い(例えばFe-Pt合金⁹⁾)。

しかし、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態を示すFe-Ni-Co-Ti合金において、不規則FCC構造の母相にL1₂構造のNi₃Tiをナノサイズに整合析出させることで、上記条件を満たして熱弾性型マルテンサイト変態と形状記憶効果が得られることが1980年頃に報告

された^{10,11)}。Fe-Ni-Co-Ti合金では低温での曲げ変形での超弾性も確認されているが、粒界析出による脆化の問題があり、室温における明瞭な超弾性は、2010年、同様の設計思想によるFe-Ni-Co-Al系合金で実現された¹²⁾。ただし、Fe-Ni-Co-Al系合金では、粒界析出を抑制するために加工熱処理による粒界性格制御が不可欠であり¹³⁾、現在のところ、超弾性が得られるのは薄板に限定されている¹⁴⁾。

さらに、結晶構造は異なるものの、 $\alpha \rightarrow \gamma'$ マルテンサイト変態を示すFe-Mn-Al-Ni合金において、不規則BCC母相中にB2構造のNiAl- β 相を10nm程度の粒子として整合析出させることで(図3(a)¹⁵⁾、熱弾性型マルテンサイト変態と超弾性(図1)が得られることがわかった¹⁶⁾。析出強化による塑性緩和の抑制はFe-Ni系合金と同様だが、マルテンサイト相は格子歪の大きいFCC¹⁶⁾(またはFCCに近い正方晶¹⁷⁾)であり、恐らく β 相ナノ粒子の存在で導入されるナノ変態双晶(図3(b)¹⁵⁾)により形状歪が緩和されている。マルテンサイト相は平均して正順に5層積層して逆順に3層積層する(53)となっており、そのときの角度は約95°である。 β 相ナノ粒子も、対応する角度が90°から約95°に傾いており、マルテンサイト相に整合してナノ双晶の導入による歪緩和を促していることを示唆している。マルテンサイトが大きく正方晶化(BCTの $c/a > 1$)することで格子変形が小さくなるFe-Ni系とは異なる点が興味深い。本稿では、Fe-Mn-Al-Ni合金における超弾性について解説する。

2 BCC \rightarrow FCC マルテンサイト変態の熱力学

鉄のマルテンサイト変態と言えば、通常、 γ オーステナイトから α' マルテンサイトへの変態が思い浮かぶ。Feは、低温からBCC(α) \rightarrow FCC(γ) \rightarrow BCC(δ)の同素変態を示すので、 γ 相を急冷して拡散変態を抑制することができ

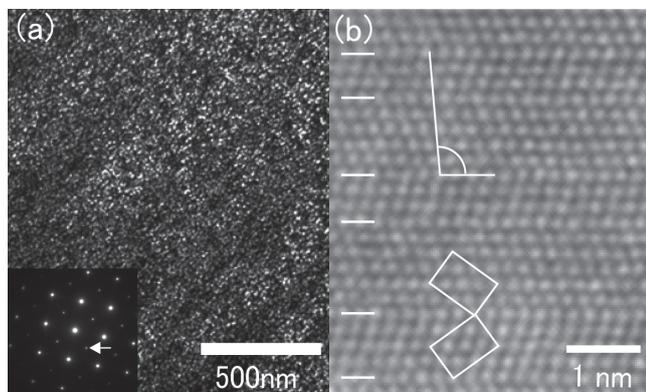


図3 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金における(a) NiAl- β 析出物を含む α 相の制限視野回折図形(入射方位 $[100]_{\alpha, \beta}$)と $(001)_{\beta}$ からの暗視野像、(b) γ' マルテンサイト相のHAADF-STEM像($[110]_{\gamma}$)。マルテンサイト中には平均して(53)の周期でナノ双晶が入っている。図中の角度は約95°

ば、 $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態が起こり得る。一方、2段階の同素変態の出現は、以下の様に説明できる。 α 相は強磁性の効果により0Kにおいて最安定構造となるが、反強磁性を持つ γ 相が、低温(80K以下)で生じる反強磁性-常磁性変態による磁気エントロピーの寄与(Gibbsエネルギーの $-T \cdot S$ の項)を受けて高温側で一旦安定化する。しかし、 α 相は更なる高温域で強磁性-常磁性変態(1043K)を生じ、同様の磁気エントロピーの寄与で再安定化する¹⁸⁾。すなわち、両相の磁気効果が相変態に重要な役割を果たしていると考えられる。図4(a)は、Fe-Al2元系状態図であり、 α 相は高いキュリー温度 T_c^{α} を有し、 γ ループを描いている。しかし、熱力学パラメータ¹⁹⁾を用いたCALPHAD法による計算で、磁気の寄与を除いて α 、 γ 相から成る状態図を描かせると、図4(b)のように、低Al濃度で γ 相が低温まで安定となる。その結果、10at%Al近傍の組成では、 α 相が冷却により比較的低温で T_0 温度を通過し、 $\alpha \rightarrow \gamma'$ マルテンサイト変態の可能性を示唆する。このことを図4(c)に示すGibbsエネルギー-温度の模式図で説明する。 γ 相のGibbsエネルギーに対し、 α 相は磁気の寄与 ΔG_{mag}^{α} により G_{total}^{α} となって低温で再度安定になるが、磁気の寄与を含めないことで G_{nonmag}^{α} はエネルギーが高いままとなる。すなわち γ ループを描かなくなる。しかし、磁気の寄与を除いた計算は仮想的なものである。そこで、現実の材料で α 相の磁気の影響を抑制するため、 α 相のキュリー温度を低下させるMnの添加を考える。Fe-40at%Mn-Al系縦断面状態図(図4(d))を見ると、磁性の影響を考慮しても、 T_c^{α} は室温近傍まで低下しているため、比較的低温で $\alpha \rightarrow \gamma'$ マルテンサイト変態が起こり得る。なお、 α 相は室温近傍にキュリー温度があるため、低温で再度安定になる可能性がある。しかし、Mn添加により γ 相のネール温度も室温以上に上昇している。図4(e)に模式的に示す通り、 γ 相にも磁性の寄与 ΔG_{mag}^{γ} が生じ、 α 相、 γ 相の磁性の寄与が同程度であれば、相殺することで α 相が低温で最安定構造にならない。このことは、後述する、超弾性の温度依存性に重要な役割を果たしている。

図5(a)(b)は、Fe-40at%Mn-15at%Al(以降、全てat%で表示する)を、それぞれ、1323K、1623Kで熱処理して水冷した時の光学顕微鏡写真である²⁰⁾。図4(d)の状態図から予想される通り、1323Kでは $\alpha + \gamma$ 二相であるが、 α 単相である1623Kから急冷することで $\alpha \rightarrow \gamma'$ マルテンサイト変態が起こっていることがわかる。このように、 α 相の磁性の影響を合金元素で抑制し、さらに α 、 γ 相の相安定性が近くなる組成を選択することで、 α フェライトもマルテンサイト変態をすることができる。熱力学解析の詳細については文献^{16,21,22)}を参照されたい。また、Fe-Mn-Al3元系のマルテンサイト変態は非熱弾性型であるが、NiAlを整合析出させたFe-Mn-Al-

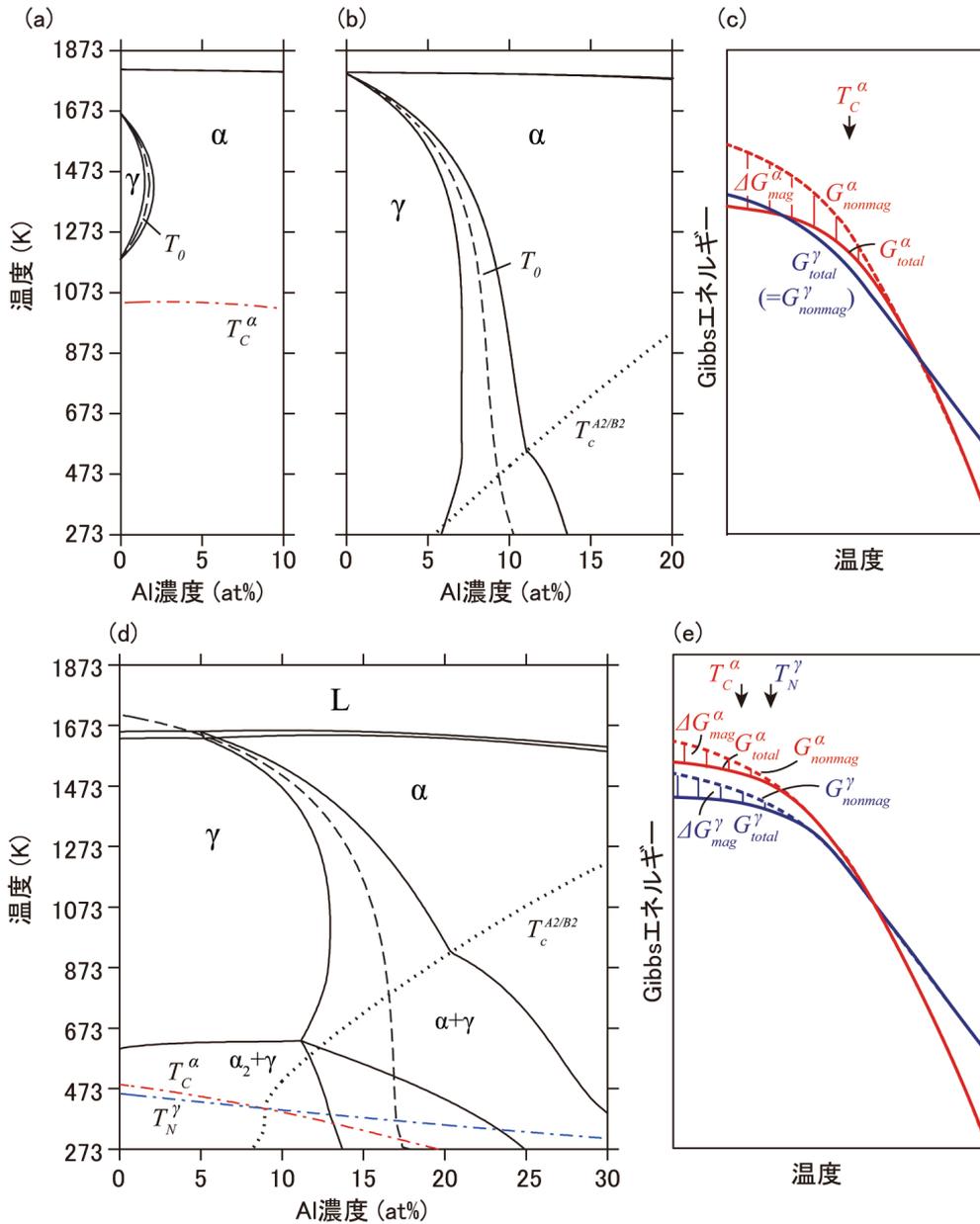


図4 CALPHAD法による α 相、 γ 相、液相に対する計算状態図(熱力学パラメータ¹⁹⁾を利用)。(a) 磁性の寄与も含めたFe-Al系状態図、(b) 磁性の寄与を除いたFe-Al系状態図、(c) Fe-Al系のGibbsエネルギー-温度曲線の模式図で、 $G^{\alpha}_{total} = G^{\alpha}_{nonmag} + \Delta G^{\alpha}_{mag}$ 、(d) 磁性の寄与も含めたFe-40Mn-15Al系状態図、(e) Fe-Mn-Al系のGibbsエネルギー-温度曲線の模式図 (Online version in color.)

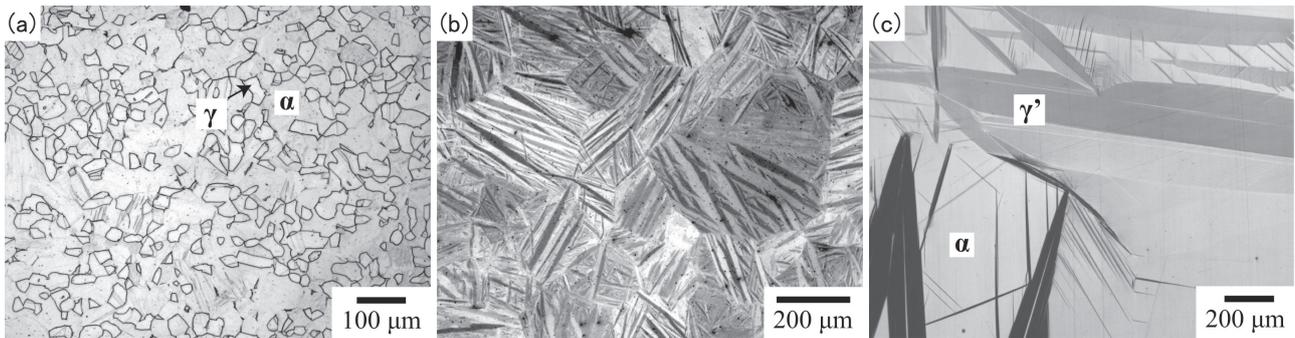


図5 Fe-40Mn-15Alを (a) 1323K、(b) 1623Kから水冷した後の光学顕微鏡写真。(c) Fe-34Mn-15Al-7.5Niを183Kに冷却した時のその場光学顕微鏡写真

Ni4元系では熱弾性型変態となる。この時のマルテンサイト組織は図5(c)に示す通りである。

3 超弾性の温度依存性

超弾性は、高温ほどマルテンサイト変態誘起応力が高くなり、やがて臨界すべり応力に達して塑性変形を生じるようになる。図6に示す、実用材料であるTi-Ni合金の応力-歪曲線では、223Kでは除荷後もマルテンサイト相が残留し、300Kでは良好な超弾性が示されているが、温度が高くなると応力が高くなり、完全に原点復元せずに歪が残留する²³⁾。力学的特性が温度により変動し、超弾性が得られる温度範囲が限定されることは、温度変化のある環境での超弾性合金の利用を制限することがある。通常、エントロピーがより大きな高温相である母相は、温度が高くなるほどエントロピーの小さい低温相であるマルテンサイト相に対して、おおよそ $\Delta T \cdot \Delta$

Sのエネルギー分だけ安定になるため、マルテンサイト変態を応力誘起させる臨界応力が高温ほど高くなることは不可避であるように思える。しかし、図6に示す通り、Fe-Mn-Al-Ni-Cr合金では、10Kから300Kでマルテンサイト変態誘起応力がほとんど変化せず、超弾性が10Kから473Kの広い温度範囲で得られることがわかった²³⁾。各種超弾性合金におけるマルテンサイト変態誘起応力の温度依存性をまとめたのが図7である^{16,23)}。Ti-Niにおけるマルテンサイト誘起応力の温度依存性は5.7MPa/K、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金で3.1MPa/K、Cu-Al-Mn合金で2.4MPa/K、Ti-Nb合金で4.4MPa/Kである。一方、10K~300Kの平均値で、Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金で0.51MPa/K、Fe-34Mn-13.5Al-7.5Ni-3Cr合金で0.085MPa/Kと、ゼロに近い小さい温度依存性を有している。

マルテンサイト変態誘起応力 σ_c の温度依存性は、Clausius-Clapeyronの関係で表すことができる。一軸応力に対する式は以下である。

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon_{TS} \cdot V_m} \dots\dots\dots (1)$$

ΔS はモルエントロピー差 ($S^{\gamma'} - S^{\alpha}$)、 ϵ_{TS} は変態歪量、 V_m はモル体積である。図7に示す合金における ϵ_{TS} は0.02~0.13の範囲にあり、Fe-Mn-Al-Ni系の桁違いに小さな温度依存性の主たる原因は ΔS にあると推測される。

そこで、 ΔS を求めるために各相の比熱の測定を行った。図8(a)に、Fe-34Mn-15Al-7.5Niの α 母相と γ' マルテンサイト相の比熱測定結果を示す²³⁾。Mnを添加しているために γ' 相のネール温度は純Feに比べて大幅に上昇しており、320Kに γ' マルテンサイト相の磁気比熱が見られる。 α 母相のキュリー温度417Kにおける磁気比熱も見られる。Cr濃度を変えたFe-Mn-Al-Ni-Cr合金で同様に比熱を測定し、 $S = S_0 + \int_0^T (C_p/T) dT$ の関係から ΔS を求めた結果が図8(b)である。300K以下の温度において、Cr濃度が増加するほど、 $\Delta S (=S^{\gamma'} - S^{\alpha})$ が0に近づくことがわかる。これは、Cr添加により γ' 相の比熱が高くなることによるものである²³⁾。室温近傍における ΔS が、Ti-Niで-4.4 ($J mol^{-1} K^{-1}$)、Fe-Niで-6.3 ($J mol^{-1} K^{-1}$)程度であることを考えると、Fe-Mn-Al-Ni4元系合金の $\Delta S = -0.5 (J mol^{-1} K^{-1})$ 以下は一桁小さく、さらにCr添加により、ほぼ0にまで近づく。なお、200Kから300Kにかけて ΔS が上昇するのは γ' マルテンサイト相の磁気比熱による影響で、さらに高温で ΔS が低下するのは α 相の磁気比熱による影響である。このことは、図7でFe-Mn-Al-Ni-Crの応力の温度依存性の変化に表れている。図4(e)で説明したように、Fe-Mn-Al-Ni系合金においては、 α 相、 γ' 相の磁気変態温度が近く、比較的大きさの等しい磁気エントロピーを有することで、 ΔS における磁気の影響を相殺していることも、 ΔS が0に近いことに寄与してい

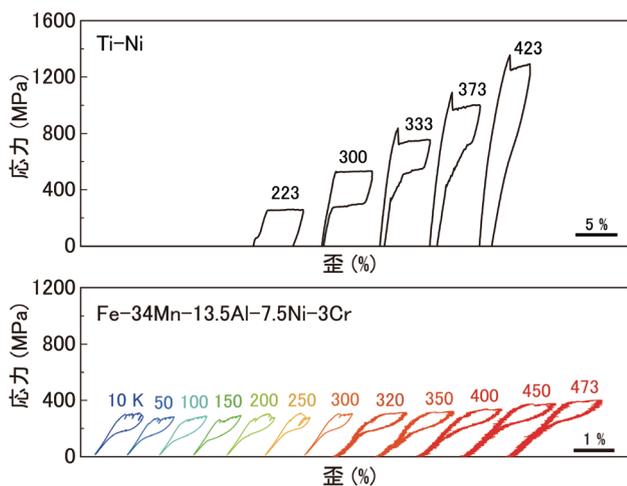


図6 Ti-Ni合金とFe-Mn-Al-Ni-Cr合金単結晶の各温度における超弾性特性。図中の数字は試験温度(K) (Online version in color.)

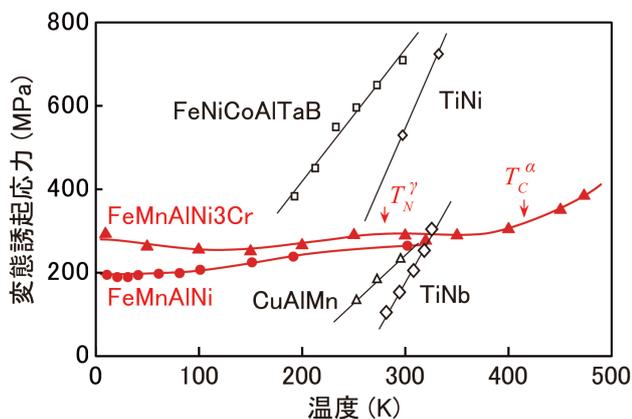


図7 各種超弾性合金のマルテンサイト変態誘起応力の温度依存性 (Online version in color.)

る。このように、Fe-Mn-Al-Ni-Cr合金では ΔS が0に近く、式(1)から、マルテンサイト変態誘起応力の温度依存性が極めて小さくなったと説明できる。ただし、誘起応力の温度依存性は、実験的には3~4at%Cr付近において最も小さくなるのに対し、比熱から求めた ΔS からは7.5Crで最小となることから(図8(b))、解析の定量性に課題が残されている。

4 異常粒成長と単結晶化

Fe-Mn-Al-Ni合金の変態歪の異方性は強く、超弾性は結晶粒径に大きく影響される。材料の断面サイズに対して結晶粒径が小さい場合、結晶粒間の拘束によりマルテンサイト変態誘起が強く抑制され、塑性変形が生じて超弾性を示さなくなる^{21,24}。そのため、良好な超弾性を得るには、結晶粒が材料断面を貫通するか、単結晶にする必要がある。そのような粗大粒・単結晶を低コストで工業的に製造する問題が生じる。そこで、著者らは、異常粒成長を利用する結晶粒粗大化の組織

制御に取り組んでいる。

図4(d)において、例えば15Alでは1473Kで α 単相、1173Kで $\alpha + \gamma$ 二相になる。この相変態が生じる温度範囲を1473K \rightarrow 1173K \rightarrow 1473Kのように冷却・加熱(サイクル熱処理)を行うと、いくつかの結晶粒が粗大化を起こす異常粒成長が生じる(図9(a))^{25,26}。結果として粗大粒組織が得られ、再びサイクル熱処理を行うことで異常粒成長が繰り返し生じ、単結晶を作製することが可能である。現在までに、著者らのプロジェクトで17cm長さの結晶が得られており(図9(b))²⁷、ドイツの研究グループでは22cm長さの結晶が得られたことを報告している²⁸。また、同じ原理を利用し、サイクル熱処理によりCu-Al-Mn合金で70cm長さの棒材が単結晶化できている²⁹。この手法は、熱処理炉があれば部材の単結晶化が可能であり、溶解・铸造、熱間加工、冷間加工、熱処理の通常のプロセスルートにより鉄系超弾性合金単結晶が作製できる。

サイクル熱処理による異常粒成長が生じるときの組織変化は図10のようになる。 α 単相域から $\alpha + \gamma$ 二相まで冷却すると、EBSDにより取得した α 相のIPF (Inverse Pole Figure) マップとGROD (Grain Reference Orientation Deviation)¹からわかる通り、黒色で示されている γ 析出物周囲の α マトリックスに1°前後の方位差が生じる。これは、異相界面転位が基になっているものと推測される。さらに、これを α 単相域まで再び加熱すると異常粒成長が生じる。正常粒の粒内には、GRODマップ¹からもわかるように、1°程度の方位差を有する亜結晶粒が存在する。これは、 $\alpha + \gamma$ 二相で得られた α 相中に見られる方位差に起因するものである。この亜結晶粒界は粒界移動の駆動力になる。粒成長の駆動力は、次式第

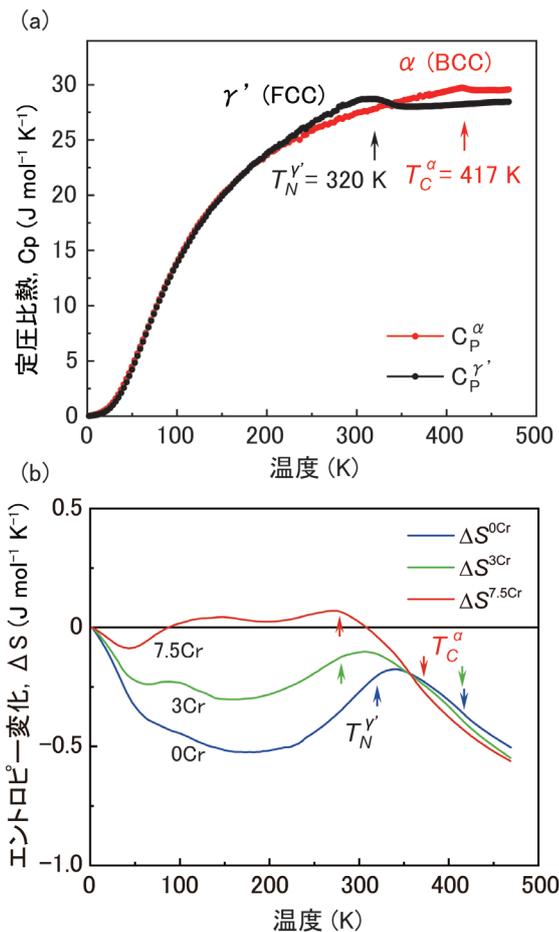


図8 (a) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金の母相とマルテンサイト相の比熱。測定温度範囲では α 母相が安定であり、 γ' マルテンサイト相は冷間圧延により強制的に誘起させている。(b) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni, Fe-34Mn-13.5Al-7.5Ni-3Cr, Fe-36Mn-11Al-7.5Ni-7.5Crのエントロピー変化 $\Delta S = S^{\gamma'} - S^{\alpha}$ (Online version in color.)

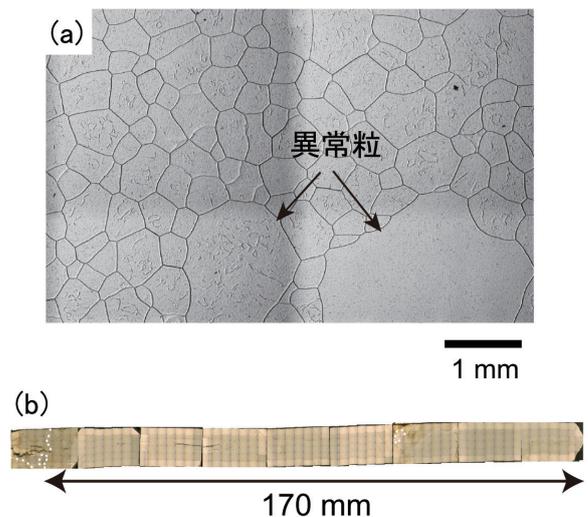


図9 (a) Fe-Mn-Al-Ni合金を1473Kと1173Kの間でサイクル熱処理を行った時に生じた異常粒成長を示す光学顕微鏡写真、(b) サイクル熱処理により得られたFe-Mn-Al-Ni合金の粗大粒組織。結晶粒界を白点線で示した(光学顕微鏡写真を貼り合わせて作成した棒材の断面写真) (Online version in color.)

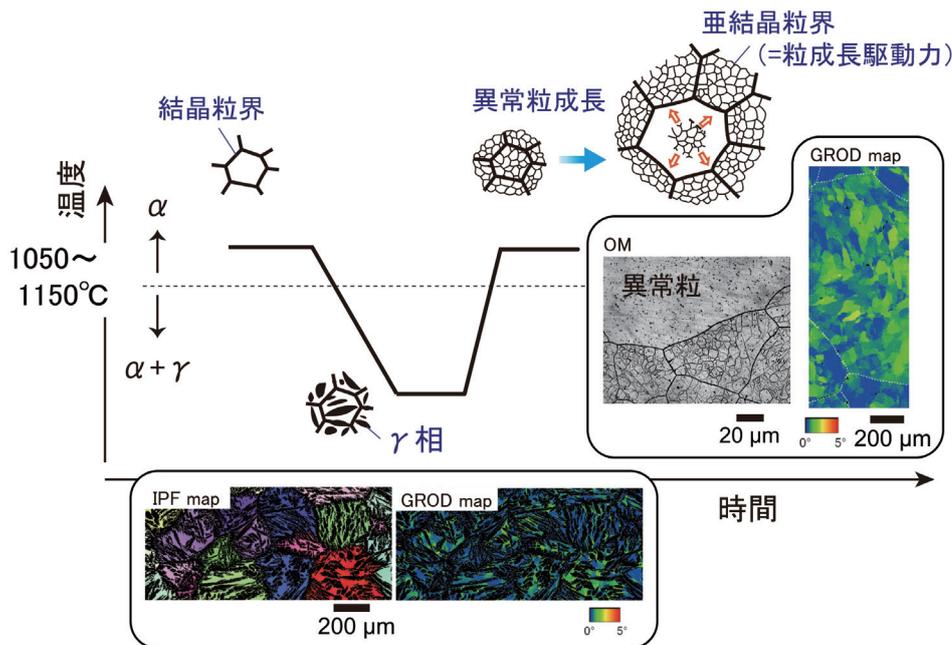


図10 Fe-Mn-Al-Niにおけるサイクル熱処理誘起異常粒成長の模式図と実験で得られた組織 (Online version in color.)

一項の大角粒界による通常の正常粒成長の駆動力と、第二項の亜結晶粒界による駆動力の和で見積もることができる。

$$\Delta G_{total} = \sigma_h V_m \left(\frac{C_n}{R_n} - \frac{C_a}{R_a} \right) + \frac{C_s \sigma_s V_m}{R_s}, \dots (2)$$

σ_h , σ_s は正常粒と亜結晶粒の粒界エネルギー、 R_n , R_a , R_s は正常粒、異常粒、亜結晶粒の結晶粒半径である。 C_n , C_a , C_s は定数で、結晶粒が2次元、3次元により0.5~1.5の値をとる²⁹⁾。第一項の大角粒界による正常粒の粒界エネルギーに起因する駆動力の最大値を、実験値を含む各種パラメータ ($\sigma_h=0.617 \text{ J m}^{-2}$, $V_m=7.366 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C_n=1.5$, $R_n=254 \mu\text{m}$, $R_a=\infty$) を用いて計算すると、 $0.027 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ と算出される。正常粒組織内に蓄積された亜結晶粒界エネルギーに起因する駆動力である第二項は、次のパラメータ ($C_s=1.5$, $\sigma_s=0.118 \text{ J m}^{-2}$, $R_s=15.6 \mu\text{m}$) を用いて $0.084 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ と計算される。亜結晶粒界のエネルギーにより異常粒成長の駆動力が約4倍になっていることになり、サイクル熱処理誘起異常粒成長において、亜結晶粒界が重要な役割を果たしていると言える。以上をまとめると、冷却での γ 相析出に伴い α 相中に方位差が生じ、加熱後の α 単相内に亜結晶粒を形成する。この亜結晶粒界が粒成長の駆動力として大きく働き、材料内の少数の結晶粒が優先的にこの駆動力を得れば、他の結晶粒に対して高速で結晶粒成長を起こす(異常粒成長)。異常粒同士がぶつかり合うと、粒界が移動した領域では亜結晶粒は存在しないため正常粒成長モードになる。これは、通常の異常粒成長と同様である。しかし、サイクル熱処理法では、駆動力となる亜結晶粒界をサイクル熱処理で再び導入することができるため、

異常粒成長がサイクル熱処理毎に生じ、継続的な異常粒成長により巨大な結晶粒を得ることができる。効率的に大きな単結晶を得るには、駆動力を高める(σ_s を大きくする、 R_s を小さくする) ことに加え、異常粒成長する結晶粒の発生頻度を低減することが重要である。上述の、優先的に粒成長の駆動力を獲得する過程が重要になり、大角粒界付近の亜結晶粒低密度領域の利用が考えられている²⁹⁾。

5 今後の展望

近年、建築・土木分野における形状記憶合金の応用展開が進んでいる。特に耐震性を高める部材としての研究開発が国内外で行われている。超弾性合金は大きな変形に対しても原点復元力が働くため、建物や高速道路の橋脚などで地震により変形が集中する部位の鋼材の一部に超弾性合金を利用することで、強い地震動に対して建造物の残留変形を抑制し、損傷を低減することが期待できる。このことは、人命を守ることだけでなく、地震後の早期復旧にも繋がる。米国シアトルでは、橋脚の一部にTi-Ni超弾性合金を用いた高速道路が建設された³⁰⁾。著者らは、鉄系に先行してCu-Al-Mn超弾性合金で異常粒成長による単結晶化に取り組んでおり、木造住宅用の鋼材ブレースの一部に単結晶Cu-Al-Mn合金を配置した耐力壁を開発している³¹⁾。しかし、Ti-Ni合金は鋼材との接合に難点があり、Ti-Ni、Cu-Al-Mn共に応力の温度依存性の問題もある。そのため、汎用的な利用を可能にする鉄系超弾性合金に対するニーズは高い。建築や土木部材では、棒材であれば $\phi 10\text{mm}$ 以上、長さ数十cm~1m程度のサイズが利用さ

れることが多いようである。Fe-Mn-Al-Ni合金で優れた超弾性を得るには、結晶粒が最低でも断面サイズ以上、特に単結晶であることが望ましく、建築・土木部材での利用には数cm以上の単結晶を作製する必要がある。そこで、著者らは、異常粒成長を利用した単結晶化の研究に取り組んでいる。これまで、超弾性合金は医療機器などでの小型部材として利用されてきたが、鉄系超弾性合金では、建築・土木用途をはじめとする大型部材としての利用可能性があり、超弾性合金の新しい分野での利用拡大が期待できる。極低温からの幅広い温度範囲で超弾性が得られる特徴を活かした用途、例えば、宇宙空間での利用などの可能性も有している。

謝辞

本研究は、科学研究費補助金(15H05766、21K18179)、JST研究成果最速展開支援プログラム・シーズ育成タイプFS(JPMJTR1932)、及び、産学共同(本格型)(JPMJTR213D)の支援を受けました。また、東北大学・石田清仁名誉教授、物質・材料研究機構・大沼郁雄博士、東北大学・長迫実助手、東北大学・許晶助教、東北大学・許勝特任助教、及び、安藤佳祐氏、祝迫ひとみ氏、野口侑紀氏をはじめとする卒業生の皆様に感謝いたします。

参考文献

- 1) J. Xia, T. Omori and R. Kainuma : *Scr. Mater.*, 187 (2020), 355.
- 2) 貝沼亮介 : ふえらむ, 4 (1999), 230.
- 3) 大塚和弘 : 合金のマルテンサイト変態と形状記憶効果, 内田老鶴圃, (2012).
- 4) 形状記憶合金協会 : トコトンやさしい形状記憶合金の本, 日刊工業新聞社, (2016).
- 5) K. Otsuka and K. Shimizu : *Scr. Metall.*, 11 (1977), 757.
- 6) G. V. Kurdjumov : *J. Met.*, 11 (1959), 449.
- 7) G. B. Olson and M. Cohen : *Scr. Metall.*, 11 (1977), 345.
- 8) D. Dunne : 4 - Shape Memory in Ferrous Alloys, ed. by E. Pereloma and David V. Edmonds, Phase Transformations in Steels, Woodhead Publishing, (2012), 83.
- 9) D. P. Dunne and C. M. Wayman : *Metall. Trans.*, 4 (1973), 137.
- 10) Y. N. Koval, V. V. Kokorin and L. G. Khandros : *Phys. Met. Metallogr.*, 48 (1981), 162.
- 11) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura : *Scr. Metall.*, 18 (1984), 1105.
- 12) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida : *Science*, 327 (2010), 1488.
- 13) 貝沼亮介, 大森俊洋, 田中優樹, 石田清仁 : ふえらむ, 16 (2011), 613.
- 14) D. Lee, T. Omori, K. Han, Y. Hayakawa and R. Kainuma : *ISIJ Int.*, 60 (2020), 2973.
- 15) T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo and R. Kainuma : *Appl. Phys. Lett.*, 101 (2012), 231907.
- 16) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, 他 : *Science*, 333 (2011), 68.
- 17) P. D. B. Fischer, S. Martin, A. Wainisch, M. Thümmeler, M. J. Kriegel and A. Leineweber : *J. Appl. Crystallogr.*, 54 (2021), 54.
- 18) L. Kaufman, E. V. Clougherty and R. J. Weiss : *Acta Metall.*, 11 (1963), 323.
- 19) R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : *J. Phase Equilibria Diffus.*, 27 (2006), 54.
- 20) 安藤佳祐 : 東北大学博士論文, (2009).
- 21) 大森俊洋, 貝沼亮介 : まてりあ, 54 (2015), 398.
- 22) 大森俊洋 : ふえらむ, 23 (2018), 85.
- 23) J. Xia, Y. Noguchi, X. Xu, T. Odaira, Y. Kimura, M. Nagasako, T. Omori and R. Kainuma : *Science*, 369 (2020), 855.
- 24) T. Omori, M. Okano and R. Kainuma : *APL Mater.*, 1 (2013), 8.
- 25) T. Omori, H. Iwaizako and R. Kainuma : *Mater. Des.*, 101 (2016), 263.
- 26) 大森俊洋, 貝沼亮介 : *金属*, 88 (2018), 621.
- 27) https://www.jst.go.jp/a-step/hyoka/seeds-fs_202110.html
- 28) M. Vollmer, T. Arold, M. J. Kriegel, V. Klemm, S. Degener, J. Freudenberger and T. Niendorf : *Nat. Commun.*, 10 (2019), 2337.
- 29) T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki and R. Kainuma : *Nat. Commun.*, 8 (2017), 354.
- 30) J. Ge, M. S. Saiidi and S. Varela : *Front. Struct. Civ. Eng.*, 13 (2018), 149.
- 31) 喜瀬純男, 荒木慶一, 片岡奈々美, 横山重和, 東田豊彦, 石川浩司, 大森俊洋, 貝沼亮介 : まてりあ, 60 (2021), 54.

(2021年12月14日受付)