

平成 16 年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

ふりがな		いしだ きよひと					
研究代表者氏名		石田 清仁		所属研究機関・部局・職		東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授	
研究課題名	和文	応力誘起変態制御によるインバー合金の開発と工業材料への展開					
	英文	Development of new Inver-type alloys by controlling stress-induced transformation of thermoelastic martensite and its industrial application					
研究経費		平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計
16年度以降は内約額 金額単位：千円		29,400	15,400	16,100	14,700	9,000	84,600
研究組織（研究代表者及び研究分担者）							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）				
石田 清仁	東北大学・未来科学技術共同研究センター・教授	金属組織学	研究総括及び合金設計				
貝沼 亮介	東北大学・大学院工学研究科・助教授	金属組織学	変態組織及びその熱的安定性の調査				
大沼 郁雄	東北大学・大学院工学研究科・助手	金属組織学	熱膨張係数及び機械的性質の調査				
山内 清	NEC トーキョー(株)・技術開発本部・技師長（研究職）	機能性材料	電子・精密等工業材料への適用				
当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>合金の熱膨張係数は、一般に融点に反比例するので材料固有のものであり、その制御は極めて困難であると考えられている。本研究はこれら従来の常識を越え、相変態を利用して熱膨張係数を制御する方法を確立することを目的とするものである。すなわち、単相あるいは2相合金の適度の歪みを与え、応力誘起変態をおこさせることによって、熱膨張係数を自由にコントロールできる手法を確立する。このためには、多くの実験と低熱膨張出現の機構解明を行なう必要がある。本研究では、これらの点を明らかにすることを主眼とするが、精密機械をはじめ、本研究で得られる成果の応用についても視野に入れた研究を行う。</p>							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

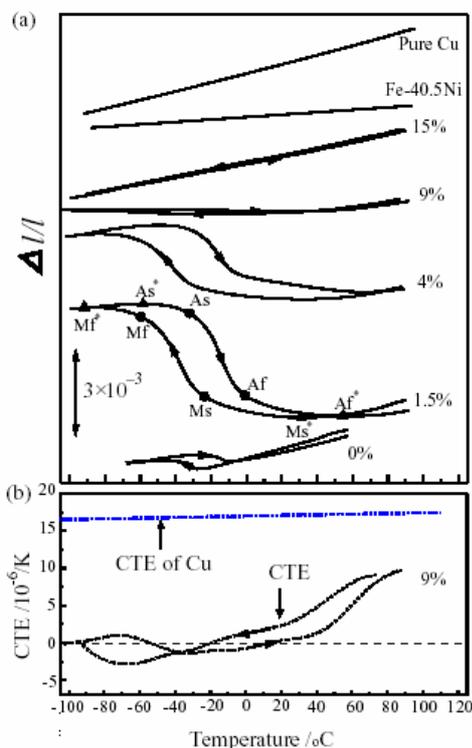


図1 Cu-Zn-Al 合金のRD方向における熱膨張曲線(a)と9%加工試料の熱膨張係数。

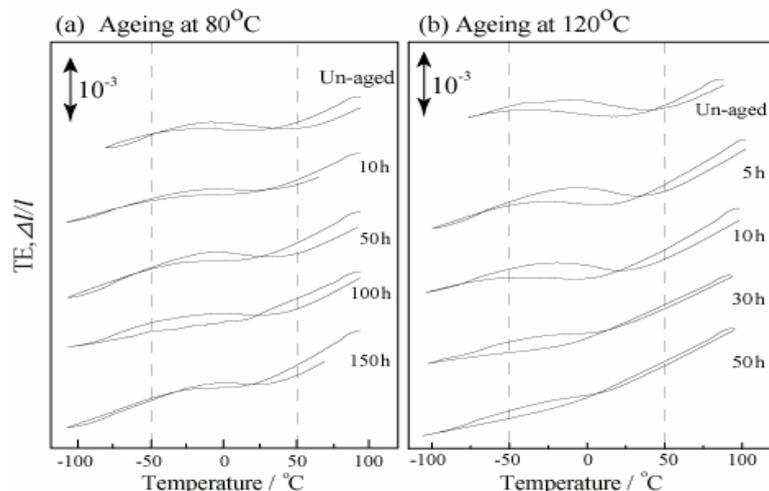
熱弾性型マルテンサイト変態を生ずる合金では、大きな歪みを与えると加熱・冷却で可逆的に形状が変化する二方向性形状記憶効果が得られる。この効果が加工によってどのように変化するかを定量的に調査した。図1(a)に典型的な熱弾性型マルテンサイト変態を生ずる Cu-Zn-Al 合金の圧延方向における熱膨張曲線を示す。Cu-Zn-Al 合金のマルテンサイト変態温度幅は、無加工の場合には約 20 であるが、冷間圧延を行なうことにより広がり、1%以上の冷間圧延で 100 以上となった。1.5%の冷間圧延を行うと圧延方向に 0.49%の二方向形状記憶効果が得られるが、さらに加工度を増すと逆に小さくなり、9%以上の圧延では二方向形状記憶による歪みがほぼ 0%となった。図1(b)は、9%の圧延をおこなった試料の熱膨張係数を示している。9%の歪みを予め材料に与えておくことにより、140 の温度幅（-100 ~ 40）で熱膨張係数がほぼゼロ ($0 \pm 3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) となる材料を得ることができた。

この様な変態に起因した熱膨張特性は、冷間圧延に対する方向に依存していた。すなわち、圧延方向(RD)では負の熱膨張変化を示すが、圧延法線方向(ND)では通常の熱膨張係数以上の大きな熱膨張を示した。また、圧延幅方向(TD)では、RDとNDの中間の挙動を示した。これは、本現象が、通常のインバー効果とは異なりマルテンサイト変態の変態歪異方性に起因するためであると考えられる。この点を解明するために、圧延された試料について X 線回折による実験を行った。その結果、RD, ND, TD では、それぞれ異なる方位のマルテンサイト兄弟晶が優先的に出現していることが判明し、この現象のメカニズムが明らかとなった。また、クロス圧延によって面内の膨張係数を低減できることを見出した。(P3 参照)

象のメカニズムが明らかとなった。また、クロス圧延によって面内の膨張係数を低減できることを見出した。(P3 参照)

同様の研究を Cu-Al-Mn 合金及び TiNi 合金においても行った。その結果、Cu-Al-Mn でも TiNi 合金でも、圧延により同様の現象が現れることが判明した。ただし、TiNi において低熱膨張特性を得るためには、Cu 系よりおよそ 3 倍の加工を加える必要があることがわかった。

得られた合金の低熱膨張の熱安定性を評価するために、80 ~ 150 の温度範囲で時効を行った。図2は、



時効試料の熱膨張曲線を示している。図2示すように、80 においては 100 時間程度まで低熱膨張特性は安定だが、120 では 10 時間ですでに低熱膨張を示す温度域が低温側へ低下していく様子が見られる。この様に、100 以上の温度域では長時間その温度に置くことは難しいが、150 以下で短時間ならば特性に大きな低下は無いことがわかった。また、熱サイクル特性については良好な結果が得られた。

特記事項（これまでの研究において得られた、獨創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。）

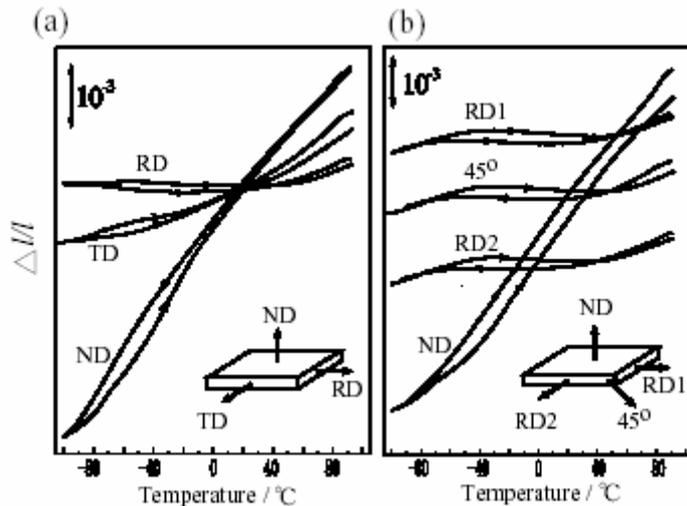


図3 Cu-Zn-Al 合金のRD, ND, TD各方向の熱膨張曲線(a)とクロス圧延を行った場合の曲線(b)。

Cu-Zn-Al 合金は、導電性も高く低熱膨張特性も得られることから、電子材料の候補として期待できるが、加工性が悪い点が問題である。この問題を解決するためには、低熱膨張を示す相中に加工性に富む相（fcc 固溶体）を分散させる組織制御が有効である。本研究では + 2 相組織化した Cu-Zn-Al 合金に対し、同様の加工処理を行った結果、2 相組織においても相の体積分率が 50% 以内であれば、単相試料と殆ど遜色ない良好な低熱膨張特性が得られることを確認した。この結果は、2 相 Cu-Zn-Al が電子部品へ適用しうることを示している。

さて、図 3(a)に示すとおり圧延した形状記憶合金の熱膨張曲線は、切り出し方向によって大きく異なる。この結果は、本低熱膨張特性が 1 次元的な特性にしか過ぎず、層状に重ね合わせるなどの 2 次元的な用途に向かないことを意味している。そこで、互いに垂直な 2 方向の圧延を交互に行うクロス圧延によって面内で均一な低熱膨張特性を得ることを試みた結果、**図 3 に示す通り一方向のみならず圧延面のどの方向に対しても熱膨張係数がほぼゼロとなる材料を作製できた。**この結果は、熱膨張の小さな基板と層状に複合化することが可能であることを意味している。また、ND 方向の試料では、見かけ上極めて大きな熱膨張を広い温度幅で得ることができ、バimetall の様な高熱膨張材料の用途が期待できる。また、実用的に重要なサイクル特性については、図 4 に示すとおり約 200 にわたる広い温度サイクルでも 400 回までは、殆ど特性変化が生じないことが確認された。

本材料についてプレス発表（P4、新聞発表(1)）を行ったところ、多くの企業からの問い合わせがあった。その中から共同研究を実施する企業も現れ、**機械部品関連で用途特許の共同出願（P5、特許(1)）を行った。**この実用化研究は現在も継続中であり、本材料を用いた具体的な用途が幾つか見えてきている。

（派生的に得られた知見）

形状記憶合金は形状記憶効果以外にも、通常超弾性効果や制振効果を具備している。そこで、低熱膨張特性と合わせて加工試料について制振特性について調査した。その結果、わずかな冷間圧延によって広い温度幅および周波数帯において約 10% 以上も制振特性が上昇した。このような冷間加工による制振特性向上については今まで全く報告が無く、学術的にも実用的に興味深い。この結果に関しては、現在特許を準備中である。

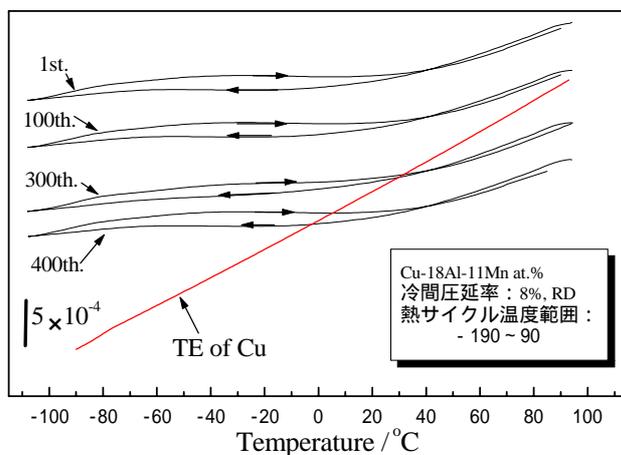


図4 Cu-Zn-Al 熱膨張材料のサイクル特性。

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

(学術論文)

- (1) J. J. Wang, .T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, " Microstructure and Thermal Expansion Properties of Invar-type Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", *J. Electronic Materials*, (2004) 印刷中.
- (2) Y. Sutou, .T. Omori, J. J. Wang , R. Kainuma and K. Ishida, " Characteristics of Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys and Their Applications", *Materials Science and Engineering A*, (2004) 印刷中.
- (3) Y. Sutou, N. Koeda, T. Omori, J. J. Wang , R. Kainuma and K. Ishida, " Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys and their applications", *Metals Materials and Processes*, 15 (2004) 印刷中.
- (4) 貝沼亮介,須藤祐司,大森俊洋,石田清仁, "高性能 Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の開発 ",*金属*,74 (2004) 2, 26-32.
- (5) T. Omori, Y. Sutou, J. J. Wang, R. Kainuma and K. Ishida, "Effect of Microstructure on Two-way Shape Memory Effect in Cu-Al-Mn Alloys", *J. Phys. IV, France*, 112, (2003) pr507-510. (3)
- (6) R. Kainuma, J. J. Wang, T. Omori, Y. Sutou and K. Ishida, "Invar-type Effect induced by Cold-rolling Deformation in Shape Memory Alloys ", *Applied Physics Letters*, **80** (2002) 4348-4350.

(国際会議)

- (1) J. J. Wang, .T. Omori, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, " Microstructure and Thermal Expansion Properties of Invar-type Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys", *TMS Annual Meeting*, Charlotte, USA, (2004). (招待講演)
- (2) Y. Sutou, .T. Omori, J. J. Wang , R. Kainuma and K. Ishida, " Characteristics of Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys and Their Applications ", *ESOMAT 03*, Cirencester, UK, (2003).
- (3) T. Omori, J. J. Wang, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida, "Two-way Shape Memory Effect Induced by Bending Deformation in Ductile Cu-Al-Mn Alloys", *ICOMAT*, Finland, (2002).

(国内学会)

- (1) 貝沼亮介,須藤祐司,石田清仁"Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の組織制御",日本金属学会,春期大会,札幌 (2003)
- (2) 貝沼亮介,王継傑,須藤祐司,大森俊洋,石田清仁, "新しい Cu 基低熱膨張材料の開発 ",日本金属学会,秋期大会,大阪 (2002)

(新聞発表)

- (1) 「合金の熱膨張係数,冷間加工で任意に制御」,平成 14 年 6 月 10 日 日刊工業新聞