

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応用

Development of new Invar-type Alloys by controlling stress-induced transformation of thermoelastic martensite and its industrial application



石田 清仁 (Ishida Kiyohito)
東北大学・大学院工学研究科・教授

研究の概要

本研究は、形状記憶合金に適度の加工を与える事によって誘起されるマルテンサイト変態を利用した新しい手法による低熱膨張合金の開発に関するものである。熱膨張係数を制御する手法を確立し、低熱膨張係数の発現機構を明らかにした上で、高導電性を有する Cu-Zn-Al 低熱膨張材料の機械部品への応用に関する研究を行った。

研究分野／科研費の分科・細目／キーワード

工学／材料工学・構造・機能材料／インテリジェント材料

1. 研究開始当初の背景・動機

合金の熱膨張係数は一般に融点に比例する材料固有の物性であり、その制御は極めて困難である。

2. 研究の目的

本研究は従来の常識を超え、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相合金に適度の歪を与え応力誘起変態を起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する手法を確立する。

3. 研究の方法

Cu-Al-Mn、Cu-Zn-Al、Ni-Ti 合金などの合金を準備し、雰囲気縦型管状熱処理炉（購入設備品）などを用いて単相あるいは2相組織を有する試料を作製する。この試料に冷間圧延を与えて熱膨張計により熱膨張係数を測定し、圧延率と熱膨張係数との関係を明らかにする。

また、単結晶製造装置（購入設備品）を用いて単結晶を準備し、低熱膨張特性の基礎的性質を理解して発現機構を明らかにする。

得られた知見を基に、高導電性材料を用いた低熱膨張材料を試作し、機械部品などへの応用を検討する。

4. 研究の主な成果

(1) Cu 基合金におけるマルテンサイト変態と低熱膨張特性の定量的評価

熱弾性型マルテンサイト変態を生じる合金では、過度の歪を与えると加熱・冷却で可逆的に形状が変化する二方向形状記憶効果が得られる。この効果が加工によりどのように変化するかを定量的に調査し、Cu-Zn-Al 合金に9%の冷間圧延を与えることで140°Cの温度幅(-100°C~40°C)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。また、冷間圧延をクロス圧延とすることにより、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ことが明らかになった。

以上の低熱膨張係数は、Cu-Al-Mn 合金や Ti-Ni 合金でも得られており、低熱膨張を得るための加工率は変態エントロピー変化、変態歪量及び体積変化から見積もることができる。

(2) 低熱膨張特性の熱安定性

高導電性の Cu-Zn-Al 合金の低熱膨張特性の熱的安定性を調査したところ、80°Cでは100時間程度まで低熱膨張特性は安定だが、120°Cでは10時間ですでに低熱膨張を示す温度域が低温側へとシフトしていく。また、150°C以下で短時間であれば、低熱膨張特性が損なわれることがないこともわかった。

〔4. 研究の主な成果 (続き)〕

(3) 単結晶を用いた低熱膨張特性の基本特性の評価

低熱膨張特性に及ぼす単結晶の方位依存性は極めて大きく、RD、TD、ND 各方向が母相結晶のどの方位になるかにより低熱膨張特性の得られる圧延率は大きく変化することがわかった。これらの熱膨張挙動はマルテンサイト変態の変態歪量と深い関係があり、低熱膨張特性がマルテンサイト制御によるものであることを示している。また、RD 方向を<001>と近い方位に一致させた場合には、1%の冷間圧延で5%もの二方向形状記憶効果が得られることが判明し、この二方向形状記憶効果は100回の熱サイクルに対しても大変安定であった。

(4) 高導電性を有する低熱膨張合金の作製と応用展開

電子材料への応用を考え、導電性や熱伝導性の高い低熱膨張合金の開発を検討した。具体的には、今まで報告されている Ni-Ti 系、Cu 系各合金について導電率を評価し、これらの合金系の中では Cu-Zn-Al 系と Cu-Al-Ni 系が際立って高い導電性を有することを確認してその最適組成域を明らかにした。さらに、テストサンプルを作製して機械部品への応用を検討している。

(5) マルテンサイトバリエーション制御と制振特性 (派生的展開)

冷間圧延をいった Cu-Zn-Al 合金における組織のその場観察を行い、低熱膨張特性、二方向形状記憶効果発現の組織的解明を行ったところ、冷間圧延により優先的マルテンサイトバリエーションが熱的に生成・成長することが確認された。これにより、応力方向に対して優先的なマルテンサイトバリエーションが多く存在するようになることから、通常の自己調整組織に比して界面移動に対する易動度が高くなると考えられ、この組織的特徴を利用して Cu-Zn-Al、Cu-Al-Mn の両合金において高い制振特性が得られるという派生的な知見も得られた。

(6) 時効処理による超弾性特性の改善 (派生的展開)

Cu-Al-Mn 合金の熱的安定性を系統的に調査する中で、200°C~300°C程度の温度に短時間保持すると超弾性特性が劇的に変化することが判明した。組織観察を行ったところベイナイト組織が観察され、適切に制御することで1000MPaもの高い降伏応力と大きな応力ヒステリシスを示す優れた超弾性特性が得られ、疲労強度も大きく向上していた。

5. 得られた成果の世界・日本における位置づけとインパクト

本課題はこれまでにない新しい手法による低熱膨張合金の開発であり、この導電性レベルにおける熱膨張係数ゼロは世界的に見ても初めてである。これらの成果は銅及び銅合金研究会や国際会議 Copper06などで論文賞受賞し、国内外で高い評価を得ることができた。

6. 主な発表論文

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

- (1) J. J. Wang, T. Omori, Y. Sutou, **R. Kainuma** and **K. Ishida**: "Two-Way Shape Memory Effect Induced by Cold-Rolling in Ti-Ni and Ti-Ni-Fe Alloys" Scripta Materialia 52 (2005) 311-316.
- (2) 大森俊洋、王継傑、須藤祐司、貝沼亮介、石田清仁: "マルテンサイト変態制御による新しいタイプのCu基インバー合金の開発" 44 巻 1 号 (2005) 149-154.
- (3) Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma and **K. Ishida**: "Effect of Grain Size and Texture on Pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Wire" Acta Mater. 53 (2005) 4121-4133.
- (4) **R. Kainuma**, X. J. Liu, I. Ohnuma, S. M. Hao and **K. Ishida**: "Miscibility gap of B2 phase in NiAl to Cu₃Al section of the Cu-Al-Ni system", Intermetallics 13 (2005) 655-661.
- (5) 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" Journal of Electronic Materials 33 (2004) 1098-1102.
- (6) Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, **R. Kainuma** and **K. Ishida**: "Characteristics of Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys and Their Applications" Mater. Sci. Eng. A 278 (2004) 278-282.
- (7) Y. Sutou, N. Koeda, T. Omori, J. J. Wang, **R. Kainuma** and **K. Ishida**: "Cu-Al-Mn-Based Shape Memory Alloys and Their Applications" Metal. Mater. Proc. 15 (2003) 131-148.

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigy/>