

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成30年度研究進捗評価用〕

平成27年度採択分
平成30年2月28日現在

構造用鉄系超弾性合金 –形状記憶材料の新展開–

Ferrous Structural Superelastic Alloys–New Stage of Shape Memory Materials–

課題番号：15H05766

貝沼 亮介 (KAINUMA RYOSUKE)

東北大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

NiTi を始めとした既存形状記憶（超弾性）合金は、典型的な機能性材料として線材等小型部材として広く利用されている。一方、構造材料としては、低廉な FeMnSi 基合金を用いたビル用制震ダンパーが実用されたが、鉄系で超弾性の報告は無い。近年、申請者らは、FeNiCoAlTaB（2010年）および FeMnAlNi（2011年）合金系で特徴ある超弾性を実現し、世界的注目を集めている。そこで本研究では、超弾性合金を柔軟性や制震性の要求される新しい構造用材料として利用する道を開拓するため、FeNiCoAl 基系および FeMnAl 基系合金の持つ材料学的な問題点や不明点を明確にしつつ克服し、高性能で大型かつ低廉な超弾性部材の材料開発を目的とする。

研究分野：構造・機能材料

キーワード：超弾性、形状記憶合金、マルテンサイト変態、鉄合金、組織制御

1. 研究開始当初の背景

NiTi を始めとした既存形状記憶（超弾性）合金は、典型的な機能性材料として広く利用されている。一方、鉄系構造材料としては、極最近 FeMnSi 基形状記憶合金がビル用制震ダンパーとして実用されたが超弾性の報告は無い。近年、申請者らは、FeNiCoAlTaB および FeMnAlNi 合金系において、Fe 系で初めて優れた超弾性を見出した。注目すべきは、これらが共に規則相析出物を微細に整合析出させることで超弾性特性を得ていること、また、母相とマルテンサイト (M) 相の結晶構造の関係が全く逆であるという点である。しかし、これら両合金系とも、異相の粒界析出による粒界脆化が容易に起こるので薄肉板材でしか良好な特性が得られず、殆ど実用化が進んでいないのが実情である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、超弾性合金を柔軟性や制震性の要求される新しい構造用材料として利用する道を開拓するため、FeNiCoAl 基系および FeMnAl 基系合金の持つ材料学的な問題点や不明点を明確にしつつ克服し、高性能で大型かつ低廉な超弾性部材の材料開発を目的とする。

3. 研究の方法

粒界析出の抑制：粒界析出を抑制するため、計算状態図を整備・利用することで粒界析出相の安定性が低い合金組成を探索する。

整合析出制御：規則析出物と母相との整合性やミスフィット量が、超弾性特性にどのような影響を示すか系統的に調査することで、繰り返し特性の向上を図る。

結晶粒径および集合組織制御：異常粒成長法や集合組織制御を利用して、大型部材でも良好な超弾性特性を示す超粗大結晶粒組織を実現する。

建築・機械部材への適用可能性評価：建築・土木および機械・自動車部材への応用に必要な特性を調査し、用途を検討する。

4. これまでの成果

粒界析出の抑制 熱力学データベースの検討のため、FeNiCoAlTiB 合金の γ 相と γ' 相、脆性析出相 (β および $\eta(D0_{24})$) の相安定性の実験を実施した。既存の熱力学データベース (TCNI5) を使用してこれらの相平衡を計算したところ、 β 相の安定性を過大評価していることが判明した。そこで、 β 相の安定性を修正することで、固溶温度を正しく計算できるようになった。計算の結果、Al/Ti 組成比に

関わらず脆性析出相を抑制することは困難であることが判明した。今後は、 β 相の存在は不可避であることを前提に、その安定性を考慮しながら粒界脆化の低減を検討していく。

整合析出制御

FeNiCoAlTiB合金において析出組織と超弾性特性との関係を明らかにするため、600°Cの異なる時効時間で熱処理した試料の超弾性試験を行った。その結果、3hでは500回以上のサイクルでも殆ど超弾性が劣化しないことを明らかにした。TEM観察の結果、整合 γ' 析出相のサイズは直径約7nm程度であった。FeNiCoAlTiB系では、ナノ組織制御が超弾性特性に重要であることが判明した。

結晶粒径および集合組織制御

FeNiCoAlTiB合金に対し、加工集合組織、再結晶集合組織について加熱速度や加熱温度の依存性を系統的に調査した。その結果、超弾性に最も有利な $\{120\}<001\}$ 集合組織は、低温で粒界析出する β (B2)相が異常粒成長のインヒビターとして有効に作用することが判明した。また、これらの研究成果を利用して集合組織を強めるために最適な加工熱処理条件を検討することで、従来98%もの大きな圧下率が不可欠だった冷間圧延加工を90%に低減できることを示した。この成果により、0.2mm厚程度の薄板に限定されていた試料厚を1mm程度まで厚く出来る目途が立った。

異常粒成長現象をFeMnAlNi合金に適用し、本現象を利用できることを証明するとともに、当初の目標4mmを大きく超える30mmの単結晶の作製に成功した。また、異常粒成長の発現機構を明らかにし、低温サイクル熱処理を利用することで銅系では70cmもの巨大な単結晶棒材を得られることを示した。

建築・機械部材への適用可能性評価

FeMnAlNi合金の制振特性の評価を行ったところ、150°C程度まで高い減衰能を示すことが判明した。広いマルテンサイト変態ヒステリシスが有効に働いていると考えられる。制振材料としての用途が見込まれる。

FeMnAlNi合金の製造性を検証するため、超弾性合金製造メーカーにて棒材の試作を実施した。高周波誘導溶解したインゴットを熱間鍛造、冷間伸線し、 $\phi 11\text{mm}$ の棒材を作製することができた。また、FeNiCoAlTiB系でも問題なく溶解・鍛造が可能であることを確認した。

5. 今後の計画

粒界析出の抑制：特にFeNiCoAlTiBにおける β 相の存在は不可避であることが判明した

ので、さらに強力な集合組織の付与や異常粒成長による単結晶化で脆化を防ぐ。

整合析出制御：FeNiCoAlTiB合金については、最適な時効条件が判明したが、FeMnAlNi合金では母相が拡散容易なbcc構造を有するため室温時効が現れ、超弾性応力に経時変化が生じる。そこで、FeMnAlNi合金の室温時効を抑制する方法を検討する。

結晶粒径および集合組織制御：FeMnAlNi合金ではさらに大きな単結晶化を図る。また、FeNiCoAlXB系に対しても異常粒成長による単結晶化を試みる。

建築・機械部材への適用可能性評価：素材メーカーと協力し、大型試験片の作製を行い、大型部材の超弾性特性を評価する。実用への用途を検討する。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む) 発表論文

- ・ R. Kainuma et al., "Stress- and Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation at Cryogenic Temperatures in Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloys", Shape Memory and Superelasticity, 3, 467-475 (2017)
- ・ T. Omori, R. Kainuma et al., "Martensitic Transformation and Superelasticity in Fe-Mn-Al-Based Shape Memory Alloys", Shape Memory and Superelasticity, 3, 322-334 (2017)
- ・ T. Omori, R. Kainuma et al., "Ultra-large single crystals by abnormal grain growth", Nature Communications, 8, pp1-9 (2017)
- ・ T. Omori, R. Kainuma et al., "Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy", Materials and Design, 10, 263-269 (2016)
- ・ 大森俊洋, 貝沼亮介, "鉄合金のBCC/FCCマルテンサイト変態と超弾性", まてりあ, 54, 398-404 (2015)

特許

- ・ 「Fe基形状記憶合金及びその製造方法」
特願2016-174142 (出願日：平成28年9月6日) 公開番号：PCT/JP2017/31855

受賞

- 【学術功績賞】貝沼亮介, (一社)日本鉄鋼協会
2016年3/23
- 【谷川・ハリス賞】貝沼亮介, (公社)日本金属学会
2017年3/15
- 【本多フロンティア賞】貝沼亮介, 本多記念会
2017年5/29

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigyoi/kainuma@material.tohoku.ac.jp>