

産経新聞社賞

大型単結晶超弾性合金の開発と
制震構造への応用展開

¹ 東北大学大学院 工学研究科 金属フロンティア工学専攻

² 株式会社古河テクノマテリアル 特殊金属事業部

³ 京都大学大学院 工学研究科 建築学専攻

大森 俊洋¹ 喜瀬 純男² 荒木 慶一³ 貝沼 亮介¹

1. 緒言

超弾性合金はその大きな可逆歪を利用してガイドワイヤーやステントなどに利用されているが、実用材料の選択肢はほぼTi-Ni合金のみで、加工性、性能、コストなどの点から、線・小型部材としての利用がほとんどである。本研究では、新しい銅(Cu)系超弾性合金大型部材の開発を行った[1]。

Cu系超弾性合金は単結晶において優れた性能を示す。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ことにより、結晶粒が異常粒成長することを見出した。この現象を利用し、微細結晶粒から成る多結晶体を大型単結晶に成長させるマイクロ組織制御技術を開発した。現在までに、長さ70cmの単結晶棒材が得られている。このプロセスは極めて単純で、特殊な設備も必要ないことから、低コストで大型単結晶を製造できる。

この技術を利用することにより、従来、小型部材でしか利用されてこなかった超弾性合金を、建築・土木用などの大型構造部材で利用できる。大きな変形に対しても形状が回復する超弾性合金を制震部材として適用することで、地震動に対する建物の変形・損傷を防止する効果を実証した。地震による強い揺れに対して変形・損傷が残らず、地震直後に利用を再開できる建物や高速道路橋の実現に向けた応用展開を行っている。

2. 背景

2.1 新型Cu系超弾性合金と小型デバイスでの応用

形状記憶合金には、変形させた材料を温めると変形前の形状に戻る“形状記憶効果”と、ゴムのようになやかで弾性歪が大きい“超弾性”の性質がある。通常の金属材料ではおおよそ0.5%以上の歪を加えると変形が残留してしまうが(図1左)、超弾性合金は数%~10%程度の歪を与えても力を除けば元の形状に戻ることができる(図1右)。そのため、超弾性合金は、メガネフレーム、歯列矯正ワイヤー、ステント、ガイドワイヤー等、広い分野で利用されている。

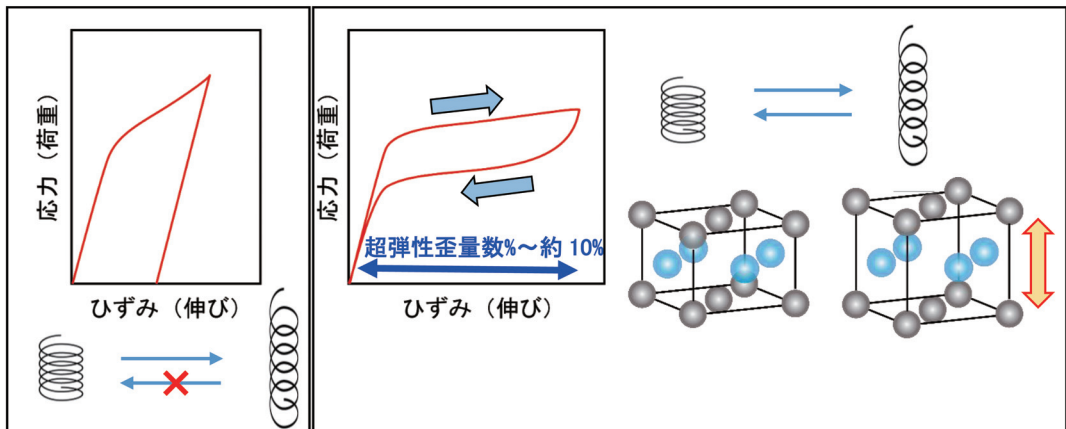


図1. 通常の金属(左)と形状記憶合金の超弾性効果(右)。

1963年にTi-Ni合金が発見されて以来、超弾性合金の実用化が大きく進展したが、数々の新規超弾性合金の開発は成功せず、現在も市場で利用されている超弾性合金のほとんどがTi-Ni合金である。しかし、Ti-Ni合金は冷間加工が困難で、単純な形状である線や管などの形状でしか利用されていない。そこで、著者らは、超弾性合金の用途拡大のため、加工性に優れる銅系超弾性合金Cu-Al-Mnの研究開発に取り組んできた。

図2に、Cu-Al-MnにおけるAl濃度と最大冷間加工率及び形状記憶効果の関係を示した[2]。Al濃度を低下させることで冷間加工性が飛躍的に向上し、形状記憶効果が優れる17at%Alにおいて、実用Ni-Ti合金の2倍である約60%の冷間加工が可能である。さらに、線径 D に対する結晶粒径 d の比 d/D の異なる線における超弾性の結果を図3に示した[3]。 d/D を大きくすることで、8%の歪を与えてもほぼ完全に形状が回復する良好な超弾性を得ることができる。

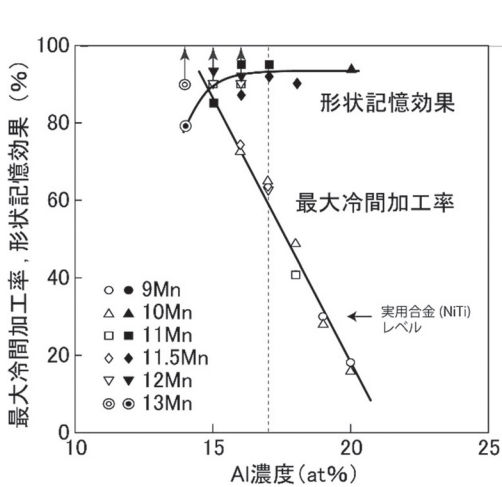


図2. Cu-Al-Mn合金における冷間加工率、形状記憶効果のAl濃度依存性。

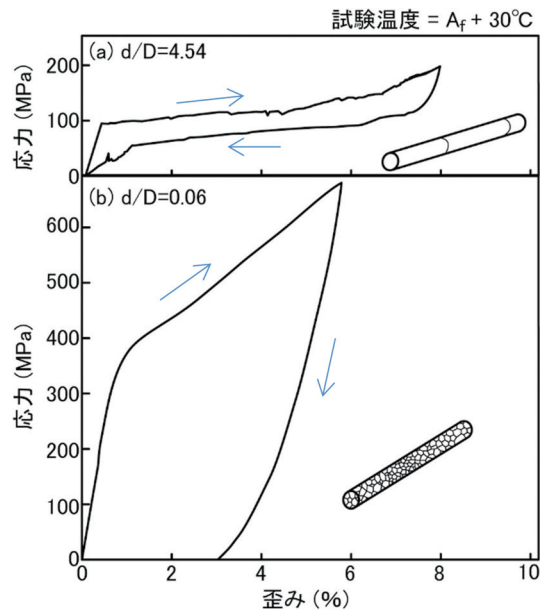


図3. 線径(D)に対する結晶粒径(d)の比の異なる線における超弾性特性。(a) $d/D=4.54$ 、(b) $d/D=0.06$ 。

高加工性と良好な超弾性の特徴を利用し、医療機関との連携により、Cu-Al-Mn合金板材から成る巻き爪矯正デバイスを開発した[4, 5]。本デバイスは、図4(a)(b)のような薄板を曲げ加工した形状であり、爪先にクリップし、超弾性により真っすぐに爪を矯正する力が働く。爪の大きな変形に対しても柔軟で効果的な矯正力を発揮すると共に、着脱が容易で、患者の生活様式に合わせて利用できる利便性が画期的であるとの評価を受けている。2011年から医療機関での販売が開始され、2018年よりドラッグストアでの販売が開始された。Cu-Al-Mn合金は加工性に優れるため、このような複雑形状のデバイスにも超弾性合金を利用することが可能になった。

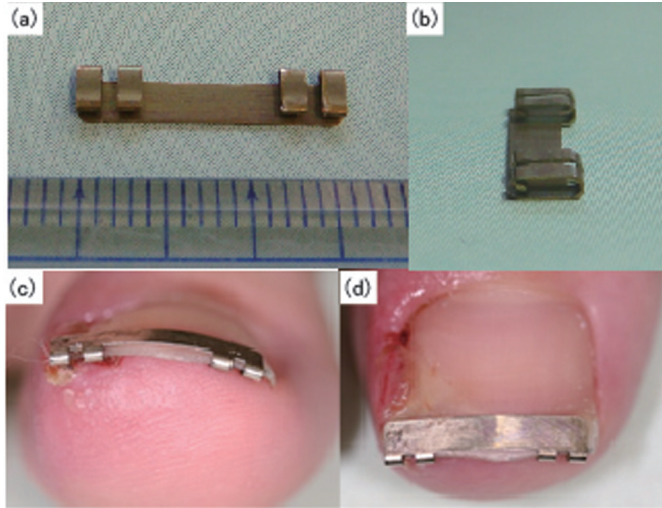


図4. Cu-Al-Mn 製巻き爪矯正器具の外観写真と爪矯正の様子。

2. 2 制震技術

阪神・淡路大震災、東日本大震災などを引き起こした巨大地震や米国ノースリッジ地震などの経験から、近年、建築・土木の分野において構造物の耐震性向上の重要性が高まっている。超弾性合金は変形回復機能を有するため、これを制震部材として利用することで、建物や橋などが地震により大きな変形を受けても、元の形状に戻す働きが機能することが期待できる。さらに、応力-ひずみ曲線がループを描くことで、振動エネルギーを吸収する機能も併せ持つ。イタリアでは世界遺産建築物の耐震補強で超弾性合金が利用された他、米国で、鉄筋コンクリート橋脚の頭部や脚部の主筋を形状記憶合金で代替するとともに外側のコンクリートを繊維で補強することで、巨大地震が起きても補修を必要とせず継続して利用できる高速道路の建設が進められている[6]。

このような魅力的な機能にもかかわらず、超弾性合金が建築・土木分野で普及しない最も大きな理由の一つに、材料の高コストが挙げられる。Ti-Ni 合金は超弾性に優れる一方、材料コストが高い上、切削が困難で他の部材と接合するための加工コストが高いという問題を抱えている。

Cu-Al-Mn は切削加工も容易でコストの低減が期待できる。しかし、図3に示す通り、結晶粒径を線・棒の直径以上に粗大化させることが必要である。医療デバイスでは板厚0.2mm程度であったのに対し、建築・土木分野では、直径10mm以上の部材が求められる。通常の結晶粒成長では1mm程度以下の結晶粒径に留まるため、特別な粒成長技術が必要であった。特に単結晶において最も良好な超弾性を示すが、一般に、単結晶はブリッジマン法などの凝固を利用した方法により作製され、多結晶材に比べてコストが極めて高い。そのため、単結晶が工業的に利用される材料は半導体や航空機エンジン部材用の超合金など、一部に限られている。

2. 3 開発目標

本研究では、建築・土木用などに利用できる大型の超弾性部材を実現するため、新しい手法による異常粒成長現象を利用し、量産性の高いプロセスにより製造できる直径10mm以上のCu-Al-Mn合金大断面単結晶部材の開発を行った。さらに、この超弾性合金単結晶を建物の制震ブレースの一部に利用し、巨大地震による変形や損傷を防ぐ制震構造(図5)への応用展開を行った。本研究は、従来、小型デバイスで利用されてきた超弾性合金を、構造部材の要素を併せ持つ大型部材としての利用可能性を切り開くものである。

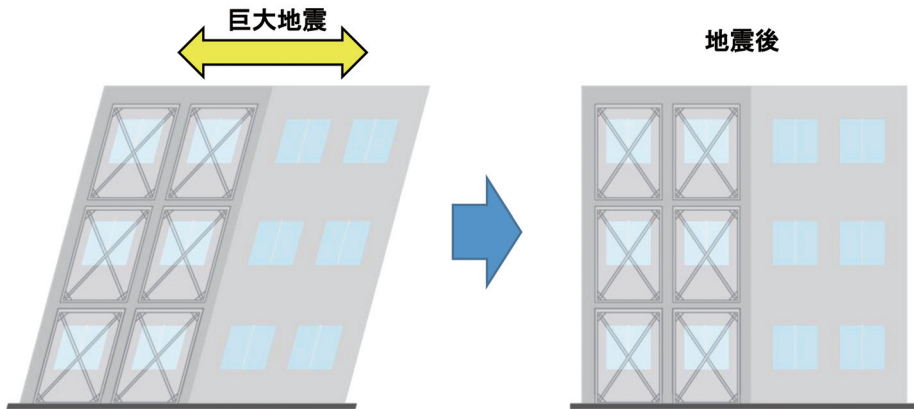


図5. 超弾性合金を制震ブレースの一部に用いることで、巨大地震から建物の変形・損傷を防止する概念図。

3. 異常粒成長と単結晶超弾性合金の開発

金属材料は、通常、結晶方位の異なる結晶の集合体である多結晶であるが、結晶粒界はエネルギーが高く、十分な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。その際、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が、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。

著者らは、Cu-Al-Mn合金において、サイクル熱処理により異常粒成長が生じることを発見し、粗大結晶粒組織を得ることができることを示してScience誌に掲載された[7]。図6(a)にCu-Al-10at%Mn縦断面状態図を示す。高加工性超弾性合金となる17at%Alでは、高温で β (bcc 構造)単相、低温で $\beta + \alpha$ (fcc 構造)二相となる。この相変態温度を含む温度域を、図6(b)のように冷却・加熱することで、異常粒成長が生じる。通常の異常粒成長と大きく異なる点は、サイクル熱処理を繰り返すことで何度でも異常粒成長が生じる点である。

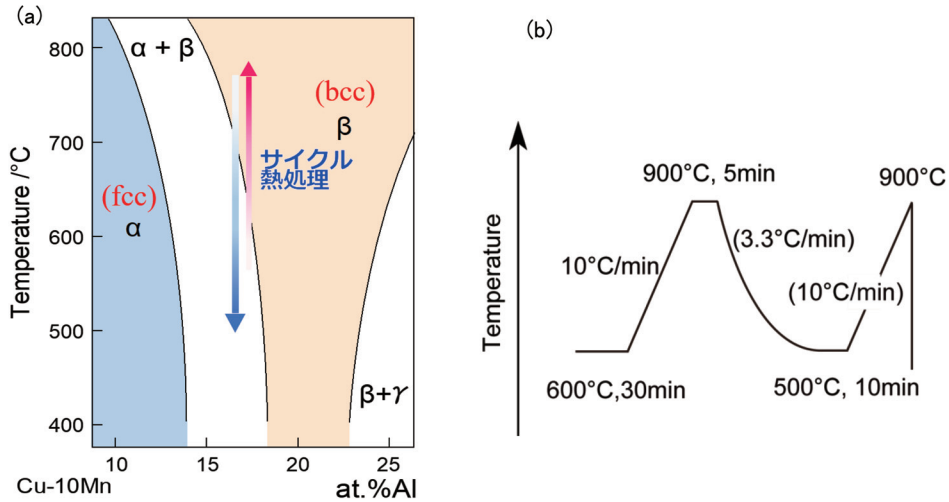


図6. (a) Cu-Al-10at%Mn 縦断面図と (b) サイクル熱処理履歴。

図7 (a) は900℃→500℃→800℃のサイクル熱処理を施し、800℃で10分間保持した Cu-17Al-11.4Mn 合金 (at%) の組織写真である。この組成では、726℃以下で $\alpha + \beta$ 二相、これ以上の温度で β 単相である。正常粒成長をしている1mm 程度の結晶粒の中に、約7mm の巨大な結晶粒(異常粒)が観察できる。さらに、900℃→500℃→900℃のサイクル熱処理の後、60分間保持して異常粒成長を進行させた結果、図7 (b) に示すような、最大約20mm の粗大結晶粒組織が得られた。これは、通常の結晶粒径に比較し、1桁大きいサイズである。

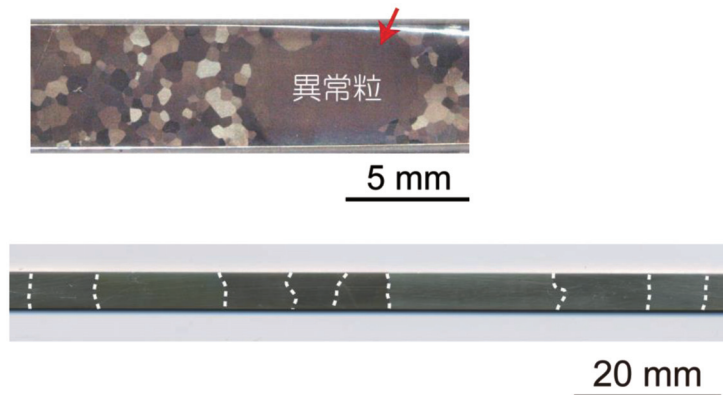


図7. (a) 900℃→500℃→800℃のサイクル熱処理により生じた異常粒成長 (矢印で示したのが異常粒)、(b) 900℃→500℃→900℃のサイクル熱処理により生じた粗大結晶粒組織 [7]。

このような異常粒成長現象がなぜ生じたのかを明らかにするため、EBSD(Electron Backscatter Diffraction：電子線後方散乱回折)法により組織解析を行った。図8(a)は、900℃から500℃に冷却した $\alpha + \beta$ 二相状態におけるGROD(Grain Reference Orientation Deviation)マップ、すなわち、各結晶粒内の平均方位からのずれ角を示した図である。 β マトリックスに方位差に応じて色付けしており、最大5°近い方位差が表れている。さらに730℃の β 単相にした状態でも、数°程度の方位差が見られる。このような小さな方位差を持つ結晶粒は亜結晶粒と呼ばれており、 $\beta \rightarrow \alpha + \beta \rightarrow \beta$ のような相変態により亜結晶組織が形成されることは新たな発見である。このような亜結晶粒界も、方位差に応じて高いエネルギーを有しているはずであり、著者らは、これが異常粒成長の駆動力になっていると考えた。

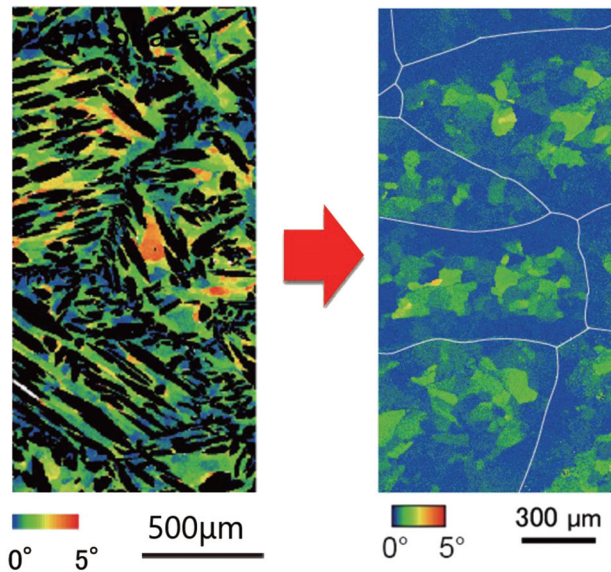


図8. (a) 900℃→500℃熱処理後の $\alpha + \beta$ 二相における β 相のGROD(Grain Reference Orientation Deviation)マップ、(b) 900℃→500℃→730℃サイクル熱処理後の β 単相のGRODマップ[7]。

そこで、亜粒界方位差の異なる組織を得ることを試みた。異常粒成長は800℃や900℃の高温で生じやすいのに対し、比較的低温(740℃など)では β 単相でも異常粒成長がほとんど生じない。図9のような低温サイクル熱処理(740℃ \leftrightarrow 500℃)を1回及び5回繰り返した。そ

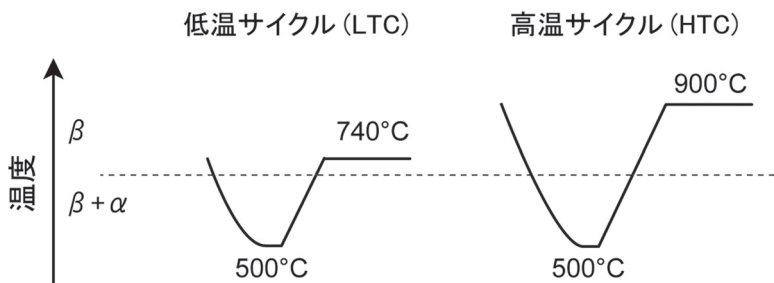


図9. 低温サイクルと高温サイクルの温度履歴。

それぞれのGRODマップを図10(a)、(b)に示した。平均の亜粒界方位差は、1サイクルで 0.46° 、5サイクルで 1.12° と、低温サイクル熱処理を施すことで、亜粒界方位差を増大させることができた。亜結晶粒界の方位差から粒界エネルギーをRead-Shockleyの式により見積もると、1サイクル、5サイクル材の亜結晶粒界エネルギーはそれぞれ $8.18 \times 10^{-2} (\text{J}/\text{m}^2)$ 、 $1.60 \times 10^{-1} (\text{J}/\text{m}^2)$ であった。これを基に粒成長速度を計算すると、1サイクルに比較し、5サイクルでは粒成長速度が2.1～2.9倍に増大することが計算により見積もられた。計算の詳細は文献[8]を参照いただきたい。

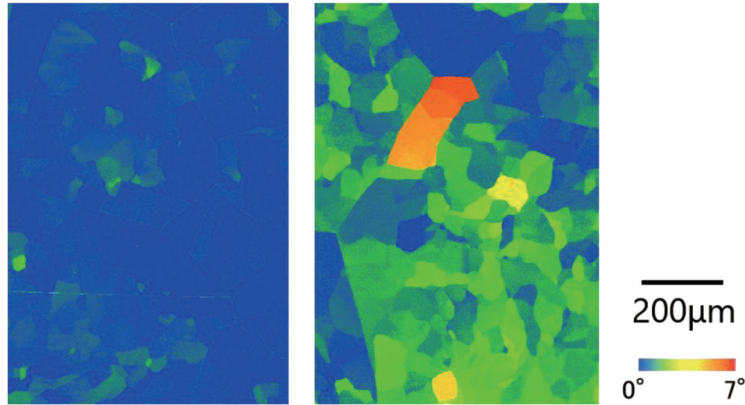


図10. $740^\circ\text{C} \Leftrightarrow 500^\circ\text{C}$ の低温サイクル熱処理を(a)1回及び(b)5回繰り返した時のGRODマップ[8]。

亜粒界方位差の異なる、すなわち、亜粒界エネルギーの異なる1サイクル、5サイクル低温サイクル熱処理材における粒界移動距離の実験値を図11に示した。5サイクル材で移動距離がより長く、移動速度が2.3～5.5倍くらい速いことが実験からも判明した。以上から、亜結晶粒の粒界エネルギーが大きいほど粒成長が早く、これが異常粒成長の主たる駆動力であると結論付けられた。

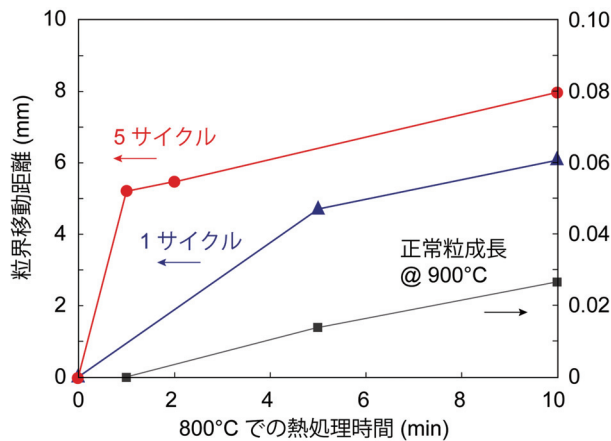


図11. 1サイクル、5サイクル低温熱処理材の粒界移動距離@ 800°C と正常粒成長速度(比較)[8]。

異常粒成長が生じる機構を図12に模式的に示した。β相からα相が半整合に析出し、α相周囲のβ相に方位差(亜粒界)が生じる。低温サイクルを繰り返すことでその方位差は増大し、異常粒成長の駆動力が蓄積される。この状態でβ単相に加熱すると、亜粒界の粒界エネルギーを主たる駆動力として異常粒成長が生じる。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、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。

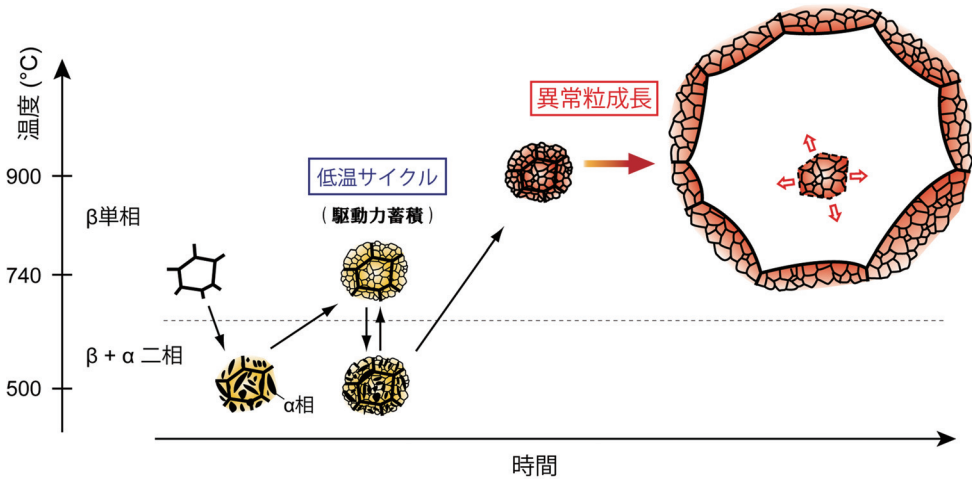


図12. サイクル熱処理による異常粒成長機構の模式図[8]。

このような異常粒成長現象を利用し、Cu-Al-Mn 巨大単結晶の作製を行った。高温サイクル熱処理を繰り返し行ったところ、Cu-Al-Mn 合金棒材(φ15mm、長さ700mm)の結晶粒は巨大化し、最大25cm 程度の結晶粒が得られたが、粒界はいくつか残存してしまった(図13)。一方、高温サイクル熱処理の後に低温サイクル熱処理を4回繰り返して粒成長の駆動力を増大させ、異常粒成長をさせた場合には、φ15mm、長さ700mm の棒材が単結晶となった(図14)。通常、1mm 程度の結晶粒である金属材料において、700mm(70cm) もの長さの単結晶が熱処理のみで作製できることは研究開始当初の予想を超える結果であり、2017年に Nature Communications に掲載された[8]。

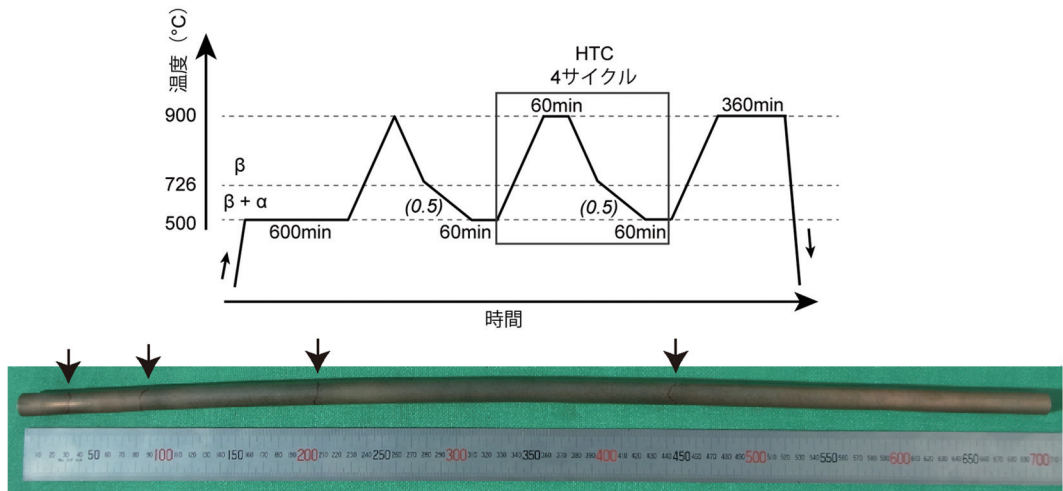


図13. 高温サイクル(HTC)による異常粒成長させた Cu-Al-Mn 棒材(φ15mm、長さ700mm)。矢印は粒界の位置を示している。

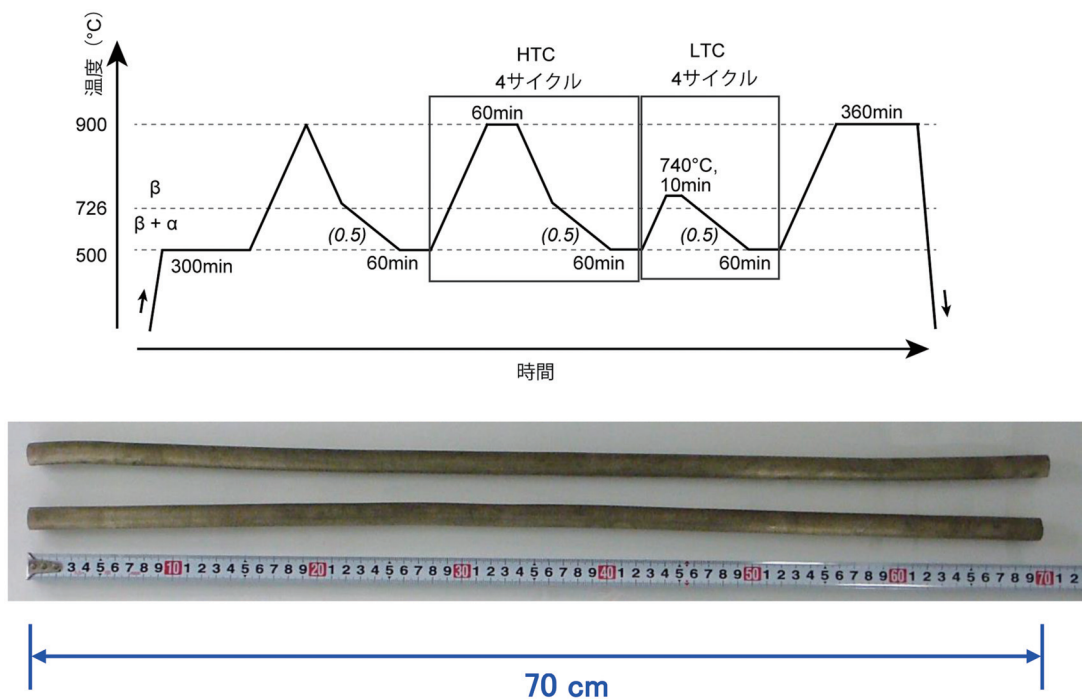


図14. 低温サイクル(LTC)による異常粒成長させた Cu-Al-Mn 棒材単結晶(φ15mm、長さ700mm)。

得られた Cu-Al-Mn 単結晶棒材は、**図 15** に示す通り、良好な超弾性を示した。5% の歪に対して良好な形状回復を示しており、大型部材において超弾性を得ることに成功した。

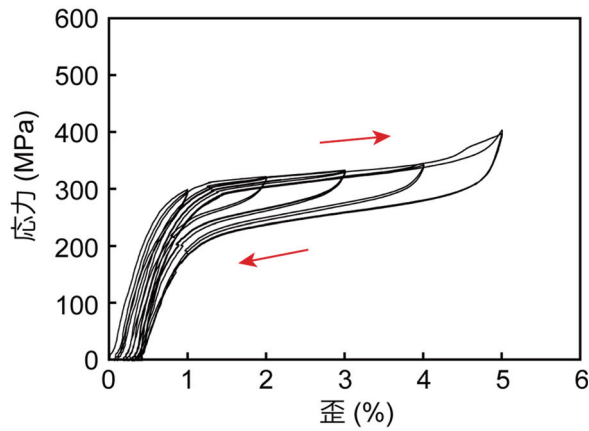


図 15. 直径 15.4mm、長さ 682mm の Cu-Al-Mn 単結晶棒材の超弾性 [8]

Cu-Al-Mn 合金の単結晶材と多結晶材の引張試験時の歪分布を測定した。**図 16** 左の単結晶では歪が棒材全体に、マクロ的には一様に分布しているのに対し、**図 16** 右の多結晶材では、歪が局所的に大きくなっていることがわかる。そのため、局所的に繰り返し疲労が起こりやすく、数十回で破断に至る。一方、単結晶は超弾性疲労特性に優れており、1000 回以上の破断寿命を達成した。

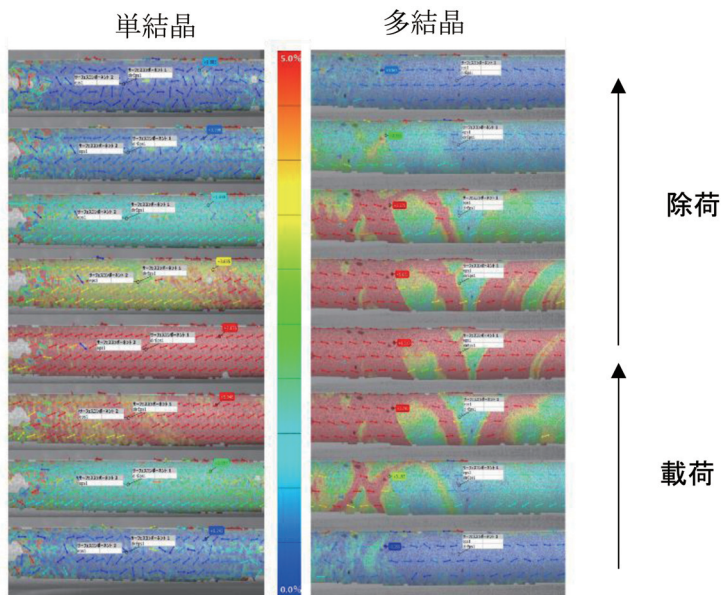


図 16. 5%歪制御の引張試験における Cu-Al-Mn の単結晶(左)と多結晶バンブー(竹節)構造(右)の経時ひずみ分布変化。青から赤への変化は歪の大きさを表す。

4. Cu系超弾性合金制震部材

サイクル熱処理により得られたCu-Al-Mn合金大型超弾性部材の制震性能を実証するため、実大鉄骨造の振動台実験を行った(図17)。鋼材制振ブレースを用いた場合、揺れに対して大きく傾き、ブレースが塑性変形を受けて伸びていることがわかる。一方、Cu-Al-Mn超弾性合金棒材をブレース一部に用いた場合、1995年兵庫県南部地震の1.5倍の地震動でも変形が回復し、優れた制震性を示すことが検証できた[9]。このような制震ブレースの利用により、巨大地震による建物や土木建造物の変形や損傷を抑制し、無補修もしくは軽微な補修のみで継続して利用できる構造物が期待できる。

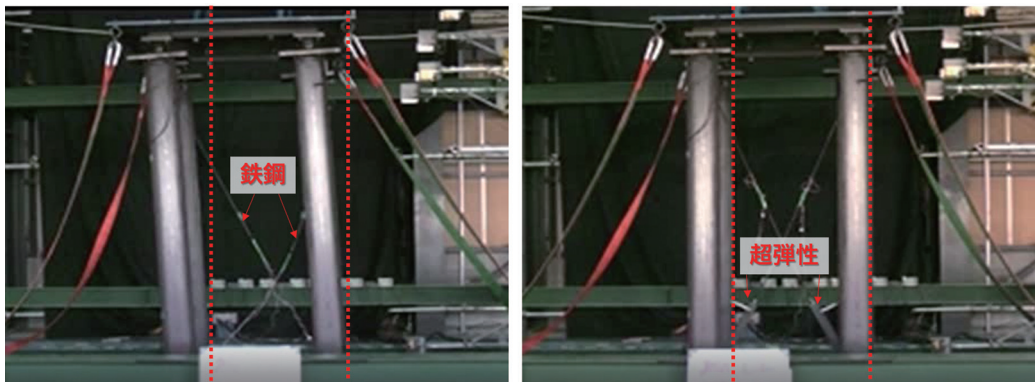


図17. 鉄鋼(左写真)及びCu-Al-Mn超弾性合金(右写真)を制震ブレースに用いた実大鉄骨造の振動台実験後の外観。鋼材ブレースが塑性変形で伸びて骨組が傾いているのに対し、Cu-Al-Mnを用いたブレースはほとんど残留変形が見られない。

本研究は建築業界でも注目を浴びつつある。例えば、建築業界誌の日経アーキテクチャにおいて、2020年東京オリンピック後の建築を変える新技術・ビジネス100に、著者らの研究成果が取り上げられた[10]。また、国際的な共同研究も実施している。米国で展開されている高速道路橋のプロジェクト(2.2節参照)を実施するネバダ大学サイーディ教授による評価では、Cu系超弾性合金を橋脚の一部に利用することで大きな振動に対する変形を抑制でき、巨大地震後にも利用できる高速道路の実現に効果的であることが振動台実験(図18[11, 12])で実証された。

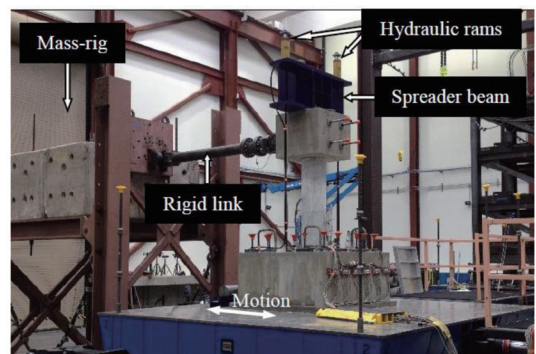


図18. 耐震橋への応用を目指して米国で実施されたCu-Al-Mn棒材を組み込んだ振動台実験。

5. まとめと今後の展望

本研究では、新しいCu系超弾性合金大型部材の開発を行った。熱処理のみで1mm以下の結晶粒を700nm長さの大型単結晶に粗大化させるマイクロ組織制御技術を開発し、単結晶超弾性合金の大型部材としての利用を実現可能にした。加工性が高いことや応力の温度依存性が低いことなどの利点も有する。

さらに、制震ブレースとしての性能を評価し、高い制震効果が得られることを実証した。2016年の熊本地震では、短期間に震度7の強い揺れが連続して建物を襲ったため、最初の強い揺れで耐震性が低下したところに続けて強い揺れがくることで、建物が大きな被害を被った。本研究で開発された超弾性合金を制震部材として用いれば、連続した強い揺れでも変形や損傷が残らず、耐震性が劣化しない建物の実現が期待できる。また、中層建築物にCu系超弾性合金を適用した場合の建設コストを試算したところ、鋼材ダンパーを用いた制振構造と同程度の建設コストであることが確認できた。本技術に関し8つの特許を出願し、国内外で権利化されている。現在、実用化に向けた具体的な試験を行い、早期の応用を目指している。

また、更なる低コスト化が見込める鉄系超弾性合金の研究も進めている。従来、加熱による回復を示す鉄系形状記憶合金は存在したが、超弾性を得ることは極めて困難と考えられていた。筆者らは、2つの鉄系合金で、世界で初めて超弾性を得ることに成功した。1つはTi-Niの2倍の超弾性歪を示し[13]、もう1つは応力の温度依存性が極めて小さく、広い温度範囲で利用可能[14]という特徴を有している。超弾性合金の構造部材へのより広範囲な利用を目指している。

超弾性合金の大型部材単結晶技術は、従来の超弾性合金の枠(=小型部材)を超え、構造物での利用という新たな展開を可能にする。また、建築・土木分野以外では、より大型の医療デバイスである外反母趾矯正器具の開発も展開している。材料の革新により高い機能を持つ構造物を実現し、安全で安心して暮らせる社会の実現に貢献したいと考えている。

謝 辞

本研究の一部は、JST「研究成果最適展開支援プログラム」により実施されました。

参考文献

1. 東北大学、京都大学、古河テクノマテリアル。金属分野の常識を打ち破る、単結晶成長メカニズムを解明 -形状記憶合金の量産プロセス開発で耐震分野の実用化に道筋- (<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2017/08/press20170824-01.html>);2017.
2. 須藤 祐司、大森 俊洋、貝沼 亮介、石田 清仁、山内 清。高加工性 Cu-Al-Mn 基形状記憶合金の開発、*まてりあ*、2003;42(11):813-821.
3. Sutou Y., Omori T., Yamauchi K., Ono N., Kainuma R., Ishida K.. Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu-Al-Mn-based shape memory wire. *Acta Materialia*. 2005;53(15):4121-4133.
4. Ishibashi M., Tabata N., Suetake T., Omori T., Sutou Y., Kainuma R., Yamauchi K., Ishida K.. A

- simple method to treat an ingrowing toenail with a shape-memory alloy device. *J Dermatolog Treat.* 2008;19(5):291-292.
5. 田畑 伸子、石橋 昌也、末武 茂樹、大森 俊洋、須藤 祐司、貝沼 亮介、山内 清、石田 清仁。新しい形状記憶合金製矯正器具による陥入爪の治療、皮膚科の臨床、2008;50(13):491-496.
 6. 真鍋 政彦。新材料 形状記憶合金で「壊れない」橋：引張部材に適用した世界初の橋梁工事が米国で始動、日経コンストラクション、2015;621:50-54.
 7. Omori T., Kusama T., Kawata S., Ohnuma I., Sutou Y., Araki Y., Ishida K., Kainuma R.. Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment. *Science.* 2013;341(6153):1500-1502.
 8. Kusama T., Omori T., Saito T., Kise S., Tanaka T., Araki Y., Kainuma R.. Ultra-large single crystals by abnormal grain growth. *Nat Commun.* 2017;8(1):354.
 9. Araki Yoshikazu, Shrestha Kshitij C., Maekawa Nao, Koetaka Yuji, Omori Toshihiro, Kainuma Ryosuke. Shaking table tests of steel frame with superelastic Cu-Al-Mn SMA tension braces. *Earthquake Engineering & Structural Dynamics.* 2016;45(2):297-314.
 10. 菅原 由依子。建築×新素材 ハイテク素材で高まる自由度 (Special Feature 建築を変える新技術・ビジネス 100 : 「五輪後」を生き抜くためのキーワードを先取り解説) -- (技術・デザインが変わる)、日経アーキテクチュア、2018(1111):62-67.
 11. Varela S., Saiidi M.. Resilient deconstructible columns for accelerated bridge construction in seismically active areas. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures.* 2017;28(13):1751-1774.
 12. Varela S., 'Saiid' Saiidi M.. Dynamic performance of novel bridge columns with superelastic CuAlMn shape memory alloy and ECC. *International Journal of Bridge Engineering.* 2014;2(3):29-58.
 13. Tanaka Y., Himuro Y., Kainuma R., Sutou Y., Omori T., Ishida K.. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity. *Science.* 2010;327(5972):1488-1490.
 14. Omori T., Ando K., Okano M., Xu X., Tanaka Y., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K.. Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys. *Science.* 2011;333(6038):68-71.