Cu-Al-Mn 系形状記憶合金の圧延加工集合組織形成により方位制御した単結晶素材の創成*

宇宙航空研究開発機構　宇宙科学研究所
教授　佐藤　英一
（2022 年度　一般研究開発助成 AF-2022029-B3）

キーワード：銅-アルミニウム-マンガン系合金，形状記憶合金，単結晶，異常粒性長，集合組織

1．研究の目的と背景

宇宙機では，大気がほぼ存在しない中で，太陽など外部から来る熱や宇宙機内部で発生する熱を効率良く宇宙へ排出し，各機器を求められる温度に保つ熱制御が必要となる．しかし，月面では，赤道付近で昼の温度が 110℃，夜の温度が-170℃にもなる．JAXA を含め世界各国の宇宙機関が月面探査のため月面ローバを開発しているが，ローバが受ける熱の影響を効率よく制御する技術の開発が重要課題になっている．そこで開発されているのがヒートスイッチ（図 1）と呼ばれる装置である [1,2]．ヒートスイッチの機構図にあるように二枚の板の接触と非接触で熱伝導度が切り替わることによる放熱及び保温機構である．

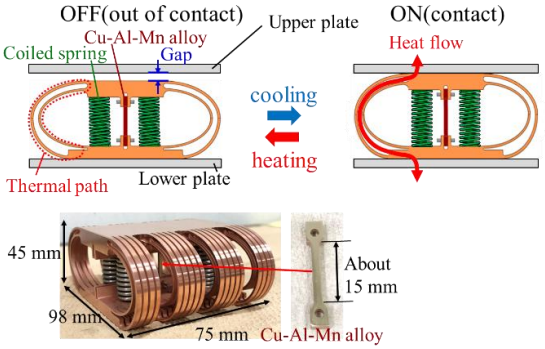


図 1　ヒートスイッチの模式図と写真

形状記憶合金は，合金自体が温度変化により形状変化を示すために，小型・軽量な機構を設計できるうえ，形状変化量が大きく（5～10%程度），発生力も大きいなど，ヒートスイッチのアクチュエータに適した材料といえる．特に，日本で開発された Cu-Al-Mn（銅-アルミニウム-マンガン）形状記憶合金単結晶 [3]は，合金組成によって駆動温度を室温から極低温にまで調整できる優れた特性を有する上に，β 単相温度と α＋β 二相温度とを行き来させるサイクル熱処理による異常粒成長により大きな単結晶を得ることができる．一方で，成長する粒の方位にばらつきがあり，変態ひずみに方位依存性があるため機械特性が安定しないという課題がある．RD//<510>近傍で最大の 10%の変態歪みが，RD//<111>近傍で最小の 5%の変態歪みが得られることが知られており [4]，集合組織を用いた解決策が検討されている [5,6]．ここで RD および ND は Rolling Direction，Normal Direction の略で，それぞれ圧延方向および圧延面法線方向を表している．

そこで本研究では，単結晶化する前に集合組織を形成することで，得られる単結晶の方位を RD//<510>近傍の方位範囲内で安定させることを目的として加工熱処理条件を検討した．

2．研究方法

本研究では，㈱古河テクノマテリアル製の単結晶 Cu-16.9Al-11.4Mn(at%)合金角棒（以後，受取材と呼称する）を用いた．本合金の状態図を図 2 に示す [7]．本合金は規則化処理後，室温で β 相で母相(L21)→マルテンサイト相(6M(18R))の応力誘起マルテンサイト変態による超弾性（形状記憶特性の一種で，応力による相変態で生じた数%超の大きなひずみが応力を除くだけで回復する特性）を示す．また，熱処理により，アクチュエータで使用する形状記憶効果を発現させることもできる．受取材から厚さ 2 mm の板材に切り出した後，4 種類の加工熱処理を行って，それぞれ比較した．

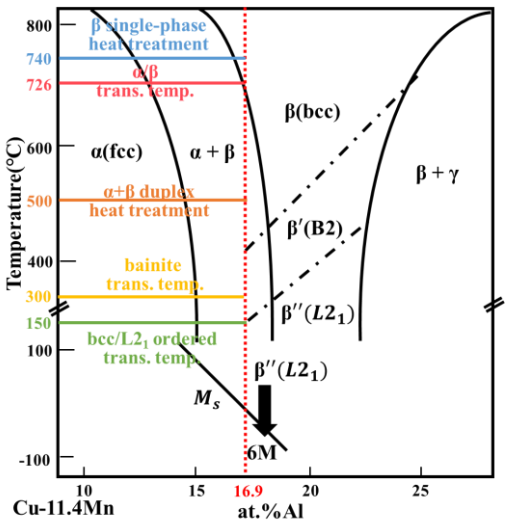


図 2　(Cu-11.4Mn)-Al 系の状態図

各熱処理の詳細を図 3 に示す．プロセス①では，受取材に対して等軸 α＋β 二相となる 500℃ 1 h の熱処理を行

* 本報告は銅と銅合金 63(2024)に論文発表を行った．

い，50%圧延した後に，250℃/min でβ単相温度である740℃まで昇温し1時間保持した．プロセス②は，プロセス①のうち，圧延後の 740℃までの昇温速度を 1℃/min としたものである．プロセス③では，受取材に対して740℃で 15 min 保持することでβ単相化させたのちに，300℃で 1 h 保持することでベイナイト変態を起こさせ，そのまま 500℃まで昇温することでベイナイト由来の針状αとβの二相化させた．その後 45%圧延した後に，1℃/min でβ単相温度である 740℃まで昇温し 1 h 保持した．プロセス④では，まずプロセス③の針状α＋β二相化熱処理と 45%圧延を行った後に，再度針状α＋β二相化熱処理と 40%圧延を行い，1℃/min でβ単相温度である 740℃まで昇温した．その後，単結晶熱処理として740℃と500℃を行き来させることでひずみを蓄積させるサイクル熱処理を 5 回行い，最後に 900℃まで昇温し 1 h 保持し異常粒成長させた．

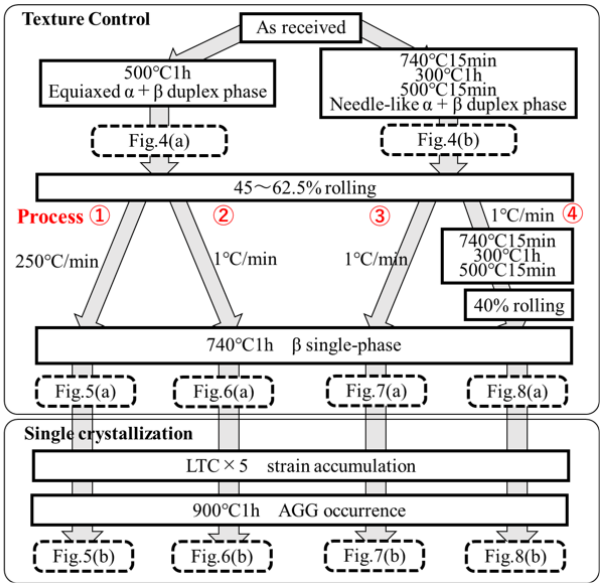


図 3　実験手順の概要

計 4 種類の熱処理材に対し単結晶化前後でのβ相の結晶方位を走査型電子顕微鏡(SEM)の電子線後方散乱回折(EBSD)法により ND 面における逆極点図(IPF)を得た．IPF の等高線は結晶粒の特定方位への密度分布を示しており，赤に近いほど密度が高く，青に近いほど低いことを表す．

なお，超弾性特性を調べるために，単結晶熱処理後に150℃ 2 h の規則化熱処理を行い，bcc 構造が L21 構造に規則変態することでマルテンサイト変態温度を上昇させ，室温で超弾性を発現させた．引張試験片は板厚 1 mm，ゲージ長さ 16 mm，ゲージ幅 4 mm，R 3 mm のドックボーン形状に切り出した．引張速度 1.125 mm/min で 4, 6, 8%まで繰り返し変形させた．

3．研究結果

3.1　圧延前熱処理

ここで圧延前の逆極点図方位マップ(IPF map)として，図 4(a) に等軸α＋β二相の IPF map を，図 4(b) にベイナイト利用針状α＋β二相の IPF map を示す．両者ともに，圧延前はランダムな方位を持っている．それぞれの図の下部にある拡大図からわかるように，等軸α＋β二相では粒径 5～10 μm 程度の塊状のα相とβ相が隣り合っているのに対し，ベイナイト利用針状α＋β二相ではβ相の粒径が 500 μm と大きく，その粒界および粒内をベイナイト由来の微細な針状のα相が埋め尽くすような形態であることが分かった．

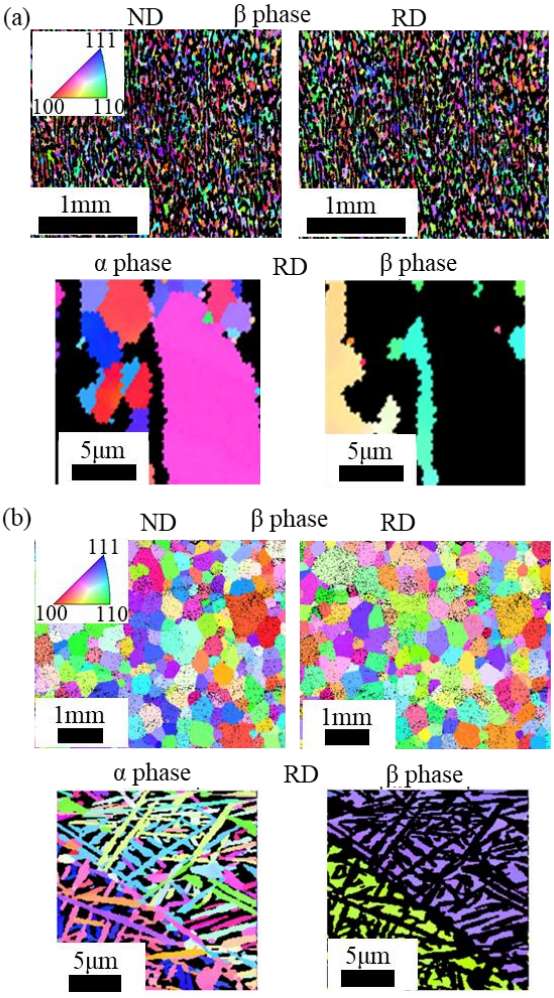


図 4　等軸(a)と針状(b)α＋β二相組織の IPF マップ

3.2　等軸二相圧延材に対する圧延後昇温速度の影響

プロセス①で加工熱処理を行った試料について図 5 に示す．図 5(a) は，等軸α＋β二相で 50%圧延後，250℃/min で 740℃まで加熱し，1 h 保持した試料の IPF 及び IPF map，図 5(b) は，そこから得られた 10 個の試料の単結晶方位に対するβ相の IPF である．10 個の点の内の

■で示した1点は，図5(a)の試料のものである．目標の方位範囲は，変態ひずみの大きなRD//<510>から25°以内かつひずみの小さなRD//<111>から25°以上の領域（赤い領域）と設定した．単結晶化前の集合組織に関し，目標方位範囲内の割合を評価した．その後に，10個の試料を単結晶化させ，所望方位範囲内（赤い領域）の単結晶が得られる確率を算出した．

図5(a)から，多結晶状態で所望方位を有する粒の個数は全体のうち42%であった．しかし，単結晶化させると図5(b)にあるように所望方位が得られる確率はおよそ20%であることが分かった．Cu-Al-Mn合金で，得られるひずみが5%と最も小さい方位であるRD//<111>近傍方位の単結晶も得られてしまうため，圧延後高速昇温材はアクチュエータとしての使用に適していないといえる．

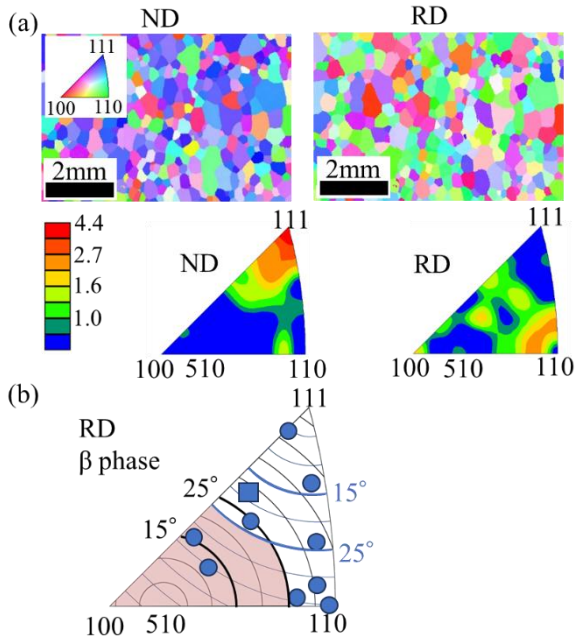


図5　プロセス①の単結晶化前後のIPFマップ

プロセス②で加工熱処理を行った試料について図6に示す．図6(a)は，等軸α＋β二相で50%圧延後，1℃/minで740℃まで加熱し，1 h保持した試料のIPF及びIPF map，図6(b)はそこから得られた10個の試料の単結晶方位に対するβ相のIPFである．10個の点の内の■で示した1点は，図6(a)の試料のものである．

図6(a)から，多結晶の状態で，{001}<110>から{111}<110>にかけての方位や，{111}<110>から{111}<112>にかけての方位で集合組織が強くなっていることが分かる（図6(a)緑楕円）．これはbcc合金で典型的な加工集合組織で，それぞれα-fiber，γ-fiber集合組織に対応している．多結晶状態で所望方位を有する粒の個数は全体のうち31%であった．250℃/minで昇温させたFig.4(a)のIPF mapと比較すると，1℃/minでβ単相温度である740℃まで昇温したことで昇温時間が長くなり，加工集合組織が維持されたと考えられる．また，回復温度を900℃とした条件も試みたが，粒径が大きくなっただけで再結晶することはなかった．比較的圧下率が小さいため，板材厚さ方向でひずみが異なり集合組織が変化する可能性があるため，圧延率を90%まで上げた条件も試みたが，集合組織に大きな変化はなかった．

図6(b)からわかるように，多結晶での集合組織を引き継いだ方位範囲から単結晶が得られ，所望の方位範囲内の単結晶が30%の確率で得られた．このことから，強い集合組織を引き継ぐことで所望方位範囲内の単結晶が得られる確率が上がったと考えられる．

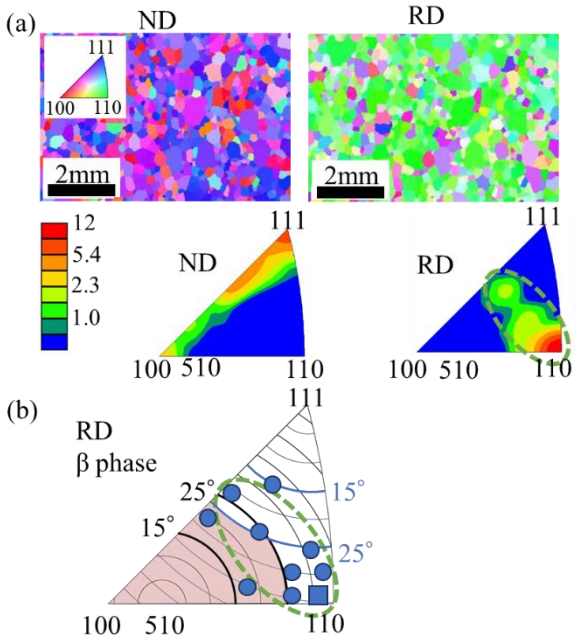


図6　プロセス②の単結晶化前後のIPFマップ

3.3　針状α＋β二相圧延材

プロセス③で加工熱処理を行った試料について図7に示す．図7(a)はベイナイト利用針状α＋β二相で50%圧延後，1℃/minで740℃まで加熱し，1 h保持した試料のIPF及びIPF map，図7(b)は，そこから得られた10個の試料の単結晶方位に対するβ相のIPFである．10個の点の内の■で示した1点は，図7(a)の試料のものである．

図7(a)から，多結晶の状態でベイナイト変態を利用した方が回復処理後の粒径が大きかった．これはベイナイト変態を起こす際に740℃と500℃を一度行き来させるため，単結晶化のプロセスを1サイクル行うのと同じためだと考えられる．また，集合組織としては{001}<110>から{111}<110>にかけての方位や，{114}<110>から{114}<114>にかけての方位で集合組織が強くなっていることが分かる（図(a)緑楕円）．図6の等軸α＋β二相の時の集合組織とは異なり，RDで最もひずみの大きい<510>に傾いた集合組織が形成された．多結晶状態で所望方位を有する粒の個数は全体のうち47%であった．また，ベイナイト利用針状α

＋β二相でも回復温度を 900℃としてみたが，粒径が大きくなっただけで再結晶することはなかった．

図 7(b) からわかるように，多結晶での集合組織を引き継いだ方位範囲から単結晶が得られた．また，この加工熱処理では所望の方位範囲内の単結晶が 60%の確率で得られた．圧延前相をベイナイト利用針状α＋β二相にすることで，集合組織の優先方位が変わり，その方位を引き継ぐことで所望の方位範囲内の単結晶が得られやすくなることが分かった。

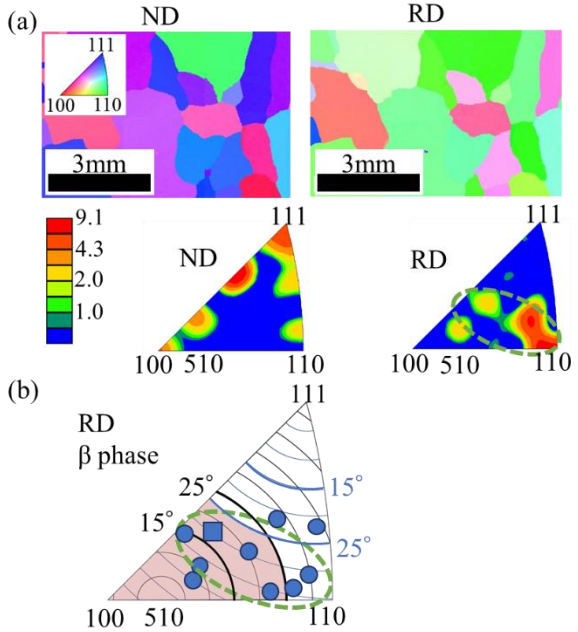


図 7　プロセス③の単結晶化前後の IPF マップ

3.4　二段階針状α＋β二相圧延材

プロセス④で加工熱処理を行った試料について図 8 に示す．図 8(a) は，ベイナイト利用針状α＋β二相で 45%圧延後，再度ベイナイト利用針状α＋β二相にして 40%圧延したのち，1℃/min で 740℃まで加熱し，1 h 保持した試料の IPF 及び IPF map，図 8(b) は，そこから得られた 10 個の試料の単結晶方位に対するβ相の IPF である．10 個の点の内の ■ で示した 1 点は，図 8(a) の試料のものである．

図 8(a) から，多結晶の状態で{001}<110>から{111}<110>にかけての方位や，{114}<110>から{114}<114>にかけての方位で集合組織が強くなっていることが分かる（図 8(a) 緑楕円）．一段階針状α＋β二相圧延材と同じような集合組織を形成していた．多結晶状態で所望方位を有する粒の個数は全体のうち 66%で，このことから二段階加工熱処理により圧延率を上げることで RD//<510>近傍方位を有する粒が得られやすくなったことがわかった．

図 8(b) からわかるように，多結晶での集合組織を引き継いだ方位範囲から単結晶が得られた．また，この加工熱処理では所望の方位範囲内の単結晶が 80%の確率で得られた．二段階圧延することで，集合組織の強度が上がり，所望の方位範囲内の単結晶が得られやすくなることが分かった．

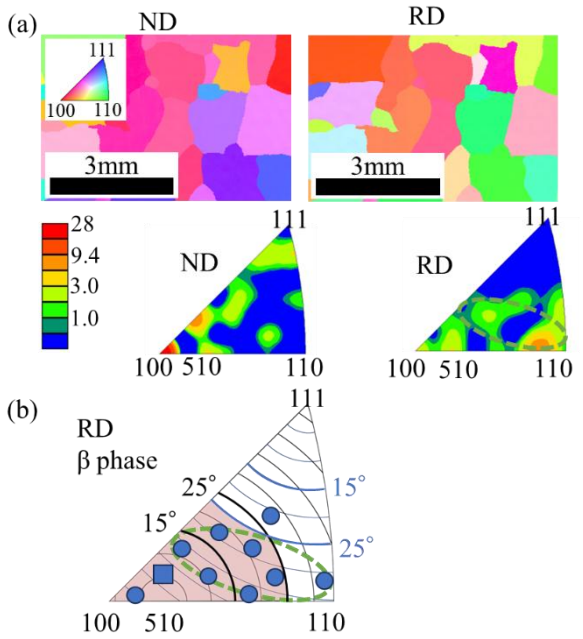


図 8　プロセス④の単結晶化前後の IPF マップ

プロセス①から④までの加工熱処理の中で，RD//<510>近傍の所望方位を有する単結晶を得るための最適条件は，受取材に対して針状α＋β二相化熱処理を行い，45%圧延した後に再度針状α＋β二相化熱処理を行って再度 40%圧延し 1℃/min でβ単相温度である 740℃まで昇温し単結晶熱処理を行う，プロセス④であるといえた．

3.5　代表方位での変態ひずみの比較

図 9 にプロセス③（図 9 (a)）とプロセス④（図 9 (b)）の加工熱処理から得られた単結晶に対して，繰り返し引っ張り試験の結果を示す．変形応力が，プラトー応力から増加し出す点で，超弾性ひずみを評価した．

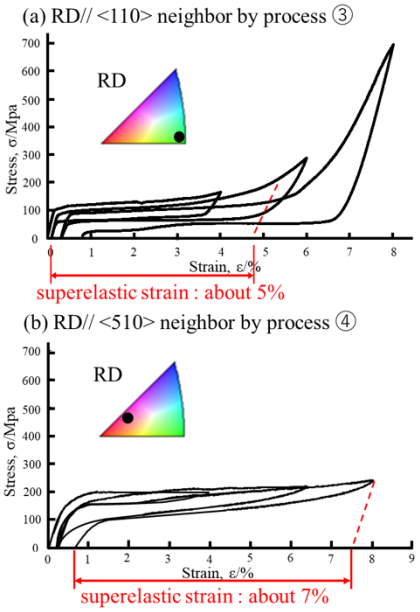


図 9　RD//<510>近傍方位と RD//<110>近傍方位の単結晶の応力ひずみ曲線

プロセス③の加工熱処理で引張試験片のサイズの単結晶を作製すると RD//<110>に近い方位の単結晶が得られた．この試験片を引っ張ると応力誘起マルテンサイト変態応力が約 150MPa，超弾性ひずみが約 5%であることが分かった．一方でプロセス④で作成した RD//<510>に近い方位の単結晶試料では応力誘起マルテンサイト変態応力が約 200MPa，超弾性ひずみが約 7%であることが分かった．これらの値は，先行研究で報告された値とおおむね一致している [4]．このことから，プロセス④の加工熱処理によって良好な超弾性を持つ単結晶が得られることが分かった．

４．結言

Cu-16.9Al-11.4Mn 合金に対して，単結晶化する前に集合組織を形成することで，得られる単結晶の方位を RD//<510>近傍の方位範囲内で安定させることを目的として加工熱処理条件を検討した．

1) 受取材に対して 500℃ 1 h の熱処理をしてから圧延した後，250℃/min でβ単相温度である 740℃まで昇温すると，集合組織と単結晶方位ともにランダムに近づいた。所望方位の単結晶も 20%の確率でしか得られなかった．
2) 受取材に 500℃ 1 h の熱処理をして等軸α＋β二相にした試料と，740℃ 15 min で保持したのち 300℃から 500℃まで昇温することで針状α＋β二相にした試料では，圧延したのちに所望方位を有する単結晶が得られる確率が前者で 30%，後者で 60%に上がった．
3) 受取材に 740℃ 15 min で保持したのち 300℃から 500℃まで昇温してから圧延し，再度同じ熱処理を繰り返す二段階針状α＋β熱処理によって，80%の確率で RD//<510>近傍方位を有する単結晶が得られた．

謝　辞

本研究は JSPS 科学研究費補助金基盤研究(C) JP20K05175 および天田財団一般研究開発助成 AF-2022029-B3 を受け，実施しました．ご支援いただきました，公益財団法人天田財団に深く感謝いたします．

参考文献

1) K. Shinozaki, T. Nohara, M. Ando, A. Okamoto, M. Maeda, H. Sugita and S. Takada : Trans. JSASS Aerospace Tech. Japan, 12 (2014), Po_4_7-11.
2) H. Tobe, K. Ishikawa, K. Sawada, C. Tokoku, N. Takao and E. Sato : J. Japan Inst. Copper, 61-1 (2022) 334-338.
3) T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki and R. Kainuma：Nat. Commun., 8 (2017) 1-9.
4) S. Kise, Y. Araki, T. Omori and R. Kainuma : J. Japan Mater. Civ. Eng., 33 (2021), 04021027.
5) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida : Mater. Trans., 33 (2002), 2817- 2824.
6) S. Kise, H. Akamine, A. Heima, K. Shigematsu, R. Takamatsu, M. Nishida, Y. Araki, T. Omori and R. Kainuma : J. Japan Inst. Copper, 61-1 (2022) 334-338.
7) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida : Mater. Trans., 27 (1996), 2187-2195.