高加工性 Cu-Al-Mn 基 形状記憶合金の開発

須藤 祐司* 大森 俊洋** 貝 沼 亮 介***
石田 清仁**** 山 内 清*****

1. はじめに

形状記憶合金は、形状記憶効果以外にも可逆(2方向)形状記憶効果、超弾性効果、制振特性などといった付随する優れた機能を有するため、古くから多くの研究が行われている。今まで実用に供された形状記憶合金としては、Ni-Ti 基合金、Cu-Zn-Al 基合金、Fe-Mn-Si 基合金などが挙げられるが、形状記憶特性や種々の材料特性に関して極めて優れているため、Ni-Ti 基合金が実用材の殆どを占めており、Ni-Ti 基合金が形状記憶の代名詞とさえ言える状況にある。しかし、Ni-Ti 基合金も冷間加工性が不十分であり、素材や製造コストが比較的高くつくことなど、いくつか欠点を持っている。一方、Cu 系形状記憶合金は、素材的に低コストが期待されることから歴史的に多くの研究がされてきたが、加工性に乏しいことが最後まで問題とされてきた。加工性の改善には結晶粒微細化が有効とされ、Ti や B などの添加元素による結晶粒微細化が図られたが、加工性も形状記憶特性も今なお十分なレベルには至っていない⁽¹⁾⁽²⁾。

著者らは、近年 Cu-Al 合金に 10 at% 以上の Mn を添加した 3 元合金が、優れた加工性と形状記憶特性を示すことを見出し、組織制御を駆使することにより Ni-Ti 基合金に匹敵するほどの優れた形状記憶特性が得られることを報告した⁽³⁾⁻⁽¹¹⁾。本報は、Cu-Al-Mn 合金の全体像と組織制御に関する概略を述べ、実用への試みについて紹介する。

2. 状態図と機械特性

図 1(a)および(b)は、800°Cにおける Cu-Al-Mn 系の等温断面図および Cu-Al-10 at%Mn の縦断面状態図を示している⁽¹²⁾。β 単相領域は、Mn の添加により特に低 Al 濃度側に大きく拡大することがわかる。また、図 1(b)に見られるように、Cu-Al 2 元系では高温域のみに存在していた β 単相領域が、400°C以下の低温域でも安定になり、高温から不規則 A2~規則 B2~規則 L2₁ ホイスラー相への逐次規則-不規則変態が出現する。A2/B2 および B2/L2₁ 規則化温度は、Al 濃度に敏感であり、Al 濃度が 18%以下になると共に 500°C を下回る。このような規則変態温度の低下は、必然的に L2₁ 相の規則度の低下を伴うと予想される。実際、約 16 at%Al を境にして、高 Al 側では水焼入れしても L2₁ 規則化を阻止できないが、16 at%Al 以下の組成では焼入れにより不規則 A2 構造が凍結される。L2₁ 相および A2 相から生じるマルテンサイトは、それぞれ 6 M 長周期積層構造と fcc-A1 構造であることがわかっている⁽⁴⁾。

図 2 は、Cu-Al-Mn β 単相合金の冷間加工性、引張破断伸び、形状記憶特性について Al 濃度の影響を示したものである。ここで、冷間加工性は、途中焼鈍せずにクラックが出現する直前まで冷間圧延した場合の最大圧下率と定義している。また、形状記憶特性は、液体窒素温度で約 0.2 mm 厚の板材に表面歪で 2%の曲げ変形を加え、200°Cまで加熱した場合の回復率を示している。図からわかるように、冷間加工

* 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻；日本学術振興会特別研究員

** 東北大学大学院生；大学院工学研究科材料物性学専攻

*** 東北大学助教授；大学院工学研究科材料物性学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区青葉山02)

**** 東北大学教授；大学院工学研究科材料物性学専攻

***** NEC トーキン株式会社技師長

Development of Cu-Al-Mn-based Shape Memory Alloys with Enhanced Ductility; Yuji Sutou*, Toshihiro Omori**, Ryosuke Kainuma***, Kiyohito Ishida****, Kiyoshi Yamauchi***** (*-*****Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai. *****NEC TOKIN Co., Sendai)

Keywords: Cu-based shape memory alloy, texture, grain size, martensitic transformation, microstructural control, guidewire

2003年9月5日受理

性、引張破断伸び、形状記憶特性のいずれについても 9Mn ~ 13Mn の範囲内では Mn 濃度にあまり依存していない。一方、Al 濃度には大きく依存し、特に冷間加工性は Al 濃度が 21 at% 以下の領域から急激に上昇し、不規則構造となる 16

at% に至っては 80% 程度の冷間加工性が得られる。Ti-Ni 合金や Cu-Zn-Al 合金では、同様の手法により評価される冷間加工率は高々 20~30% 止まりであることから、形状記憶効果もさほど低下せず良好な加工性および機械特性が得られる 17~18% Al 合金が、新しいタイプの高加工性 Cu 基合金の候補として有望であることが見出された。

3. マルテンサイト変態温度と形状記憶特性

Cu-Al-Mn 合金のマルテンサイト変態温度は、以前から報告があり⁽¹³⁾⁻⁽¹⁶⁾、マルテンサイト変態開始 (M_s) 温度については、Al および Mn 濃度との関係で次式が提案されている。

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1856 - 63.2[\text{at}\% \text{Al}] - 63.9[\text{at}\% \text{Mn}] \quad (1)$$

しかしながら、以前の研究で対象とされた合金の Mn 濃度はおおむね 5 at% 以下であり、規則度の高い 20 at% Al 以上の合金に限られていた。著者らは、母相 L2₁ 相の規則度が著しく低下する 20 at% 以下の Al 濃度領域の合金について詳細に調査したところ、図 3(a) に示すように合金の M_s 温度

図 1 800°C における Cu-Al-Mn 系状態図と (b) Cu-Al-10 at% Mn の縦断面状態図。

図 2 Cu-Al-(9-13) at% Mn β 単相試料の形状回復率、冷間加工性および破断伸び。

図 3 Cu-Al-Mn β 単相試料における等 M_s 線図と (b) Cu-Al-10Mn 合金における焼入材および 150°C (15 分) 時効材の M_s 温度。

図4 Cu-Al-Mn β 単相試料における M_s 温度の添加元素依存性. (a) 完全固溶タイプ, (b) 部分固溶タイプ.

は、式(1)の関係から大きく偏倚することを見出した。図3(b)は、10%Mn合金における M_s 温度のAl濃度依存性を示している。16%Al周辺では150°C時効による M_s 温度の上昇は顕著であり、 M_s 温度は約100°Cも上昇することがわかる。電子顕微鏡を用いた解析により、16%Al合金の母相は低温時効によりA2から規則L2₁相へと変化し、それ以外の規則合金でも規則度が上昇する傾向が確認された。このことより、図3(a)に見られた式(1)からの偏倚は、母相の規則度の低下に起因すると考えられる。

M_s 温度に及ぼすTi, Cr, Fe, Co, Ni, Ag, Au, Zn, Si, Sn等の微量添加元素の影響について調査するため、母合金Cu₇₃Al₁₇Mn₁₀に対し分鋳法を用いて2%程度までの合金元素を数回に分けて添加した試料を作製した。すなわち、(Cu₇₃Al₁₇Mn₁₀)_{100-x}-X_x (x: 0-2.0) で示される組成の合金を用意した⁽⁵⁾。図4(a)および(b)にDSCで測定した M_s 温度の結果を示す。ここで、合金は全て900°Cから焼入れした後、200°C-15 minの安定化処理を施行している。図からわかる

図5 曲げ試験による形状回復率の M_s 温度依存性。ここで、変形は液体窒素温度で、形状回復は200°Cへの加熱後に評価した。

ように、Zn, Au, Siを除く全ての元素は M_s 温度を低下させている。一方、Siは著しく M_s 温度を上昇させることがわかる。これらの添加元素と M_s との関係は、次式によって示される。

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 62 - 40[\text{at}\% \text{Ni}] + 5[\text{at}\% \text{Zn}] - 30[\text{at}\% \text{Ag}] - 92[\text{at}\% \text{Sn}] + 23[\text{at}\% \text{Au}] - 143[\text{at}\% \text{Ti}] - 4[\text{at}\% \text{Cr}] - 41[\text{at}\% \text{Fe}] - 117[\text{at}\% \text{Co}] + 74[\text{at}\% \text{Si}] \quad (2)$$

ここで、アンダーラインを付した元素は、図4(b)に示すように0.5%程度までしか固溶しない。

図5に合金の M_s 温度と形状記憶特性の関係を示している。ここで、形状記憶特性は、前述した曲げ試験(液体窒素温度で2%の表面歪みを印加後、200°Cに加熱)による簡便な手法で評価した。図に示すように、3元系より4元系合金の方が特性は良好であり、 M_s 温度が0°C以上では、 M_s 温度が高いほど特性の低下が著しい。この形状記憶特性の低下は、マルテンサイトが安定化し200°Cでも残留してしまうためであるが、その原因は明らかにマルテンサイト変態時における転位の導入であると考えられる。添加元素により特性向上が得られたのは、Co, Ni, Ti等の添加元素が固溶強化や析出強化に寄与して転位の導入を抑制するためであると説明できる。

4. 超弾性

(1) 結晶粒径による特性制御

Cu系形状記憶合金においては、その形状記憶特性が結晶粒径(平均直径) d もしくは板厚 t で規格化した比粒径 d/t に依存し、 d や d/t が大きいほど良好な特性を示すことは古くから知られていた⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。しかし、既存のCu-Al-NiやCu-Zn-Al合金では、結晶粒を粗大化させると粒界破壊や疲労破

壊が顕著になるために2%程度の限られた変形歪みしか与えることは出来ない。塑性変形能と形状記憶特性が結晶粒径に関してトレード・オフの関係になっているため、粒径を用いた形状記憶特性の制御には大きな制約が存在しているのである。一方、Cu-Al-Mn 合金では、図2に示したように比較的低いAl濃度を有する合金においては高い延性を示すため、加工熱処理によって得られる種々の粒径範囲で形状記憶特性を調査することが出来た。

図6は、様々な結晶粒径のワイヤーを用いて行った引張サイクル試験の結果を示している⁽⁴⁾⁽⁵⁾。ここで、歪み速度は0.5 mm/min, ゲージ長は50 mmの条件で測定した。いずれも逆変態終了温度 A_f より30°C高い温度で行ったもので、超弾性特性が見られる。ここでは、粒径のかわりに比粒径 d/D (粒径をワイヤー直径 D で割った値)を用いているが、比粒径が1よりも大きい場合には図6(a)のように単結晶に近い特性が得られ、1よりかなり小さい場合には図6(c)のように超弾性の特性が著しく劣化することがわかった。これらの応力-歪み線図から i サイクル目の賞味の超弾性歪み ϵ_{SE}^i と見かけ上の塑性変形歪み $\epsilon_t^i - \epsilon_e^i$ との関係をプロットしたのが

図6 超弾性合金の応力-歪みサイクル線図。ここで、各試料の比粒径は(a) $d/D=4.72$, (b) $d/D=0.42$ および(c) $d/D=0.06$ であり、試験温度は $A_f+30^\circ\text{C}$ とした。

が図7である。ここで、 $\epsilon_{SE}^i = \epsilon_t^i - \epsilon_e^i$ の関係を示す破線上にプロットが乗れば、完全な超弾性であることを意味している。図からわかるように、比粒径が大きいほど、大きな超弾性歪みが見られる事がわかる。特に $d/D=4.72$ は、Cu系では今までに報告が無い7%以上の形状回復が得られる。ちなみに、この試料は完全に竹節組織(bamboo structure)を呈している。図7に示されているような定義によって得られた最大超弾性歪み $\epsilon_{SE}^{\text{MAX}}$ を比粒径で対数プロットしたのが図8である。このプロットから、本超弾性合金は比粒径に関して3つの領域に分類できることがわかる。まず、ほぼ $d/D < 0.2$ に対応する領域Iでは、最大超弾性歪みは2%以下であり、微細結晶粒を有する他のCu系形状記憶合金で報告されている性能に対応している。次に $d/D > 1.0$ に対応する領域IIIでは、最大超弾性歪みはいずれも6%を越えている。また、領域IIは、領域IとIIIの遷移領域にあると見られ、比粒径に大きく依存している。領域Iで殆ど定常的に特性が低いのは、この領域では各結晶粒が3次元的に周辺の結晶粒から拘束を受けるからであり、領域IIからIIIで特性が向上するのは、この領域では試料表面に面する結晶粒の割合が増加して、周

図7 見かけ上の塑性変形歪み $\epsilon_t^i - \epsilon_e^i$ に対する超弾性歪み ϵ_{SE}^i のプロット。

図8 比粒径 d/D に対する最大超弾性歪み $\epsilon_{SE}^{\text{MAX}}$ のプロット。

りからの拘束が減少するからであると説明できる。実際に超弾性特性がきわめて良好になるのは、ちょうど組織が竹節状になると予想される $d/D=1.0$ 以上である⁽⁹⁾。竹節状組織のワイヤーを曲げると不自然な折れ曲がりが出るため、実用的には $d/D>1.0$ とすることはなるべく避け、 $0.2<d/D<1.0$ の領域をうまく利用する必要が有ると考えられる。

(2) 集合組織による特性制御

集合組織は、形状記憶特性を向上させるために最も有効な手法の一つである。集合組織を得るためには、加工熱処理法^{(19)–(21)}、急凝固法^{(21)–(22)}、スパッタ法⁽²³⁾等の手法があるが、バルク材料に対し実用的に最も利用しやすいのが加工熱処理であり、実際に Ni-Ti 基合金では集合組織が広く利用されている。先にも述べたように、従来の Cu 基合金は加工性に乏しく、集合組織を得るに十分な加工ができないため、加工熱処理による集合組織の利用は殆ど報告されていない。そこで、加工性に富む Cu-Al-Mn 基合金を利用して、加工熱処理による集合組織の形成を試みその形状記憶特性への影響を調査した。

図9は、fcc(α 相) + bcc(β 相)の2相状態で約88%冷間加工した後950°Cで溶体化した $(\text{Cu}_{73.5}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{9.5})_{97}\text{-Ni}_3$ 試料について、SEM-EBSD法を用いて得られた(100)正極点図である⁽⁷⁾⁽⁹⁾。図から、この試料は $\{112\}\langle 110\rangle$ 、 $\{111\}\langle 112\rangle$ および $\{001\}\langle 110\rangle$ の3種の集合組織が混在しているが、特に $\{112\}\langle 110\rangle$ が非常に強力に発達していることがわかる。この集合組織は、Cu-Al-Mn 3元系ではさほど強力に形成されないが、Niを添加した場合に顕著であった⁽⁷⁾。Ni添加で

図9 88%の冷間圧延後950°C(5分)の溶体化を行った $(\text{Cu}_{73.5}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{9.5})_{97}\text{-Ni}_3$ 板試料の(100)正極点図。強い $\{112\}\langle 110\rangle$ 集合組織を示す。

集合組織が発達した理由としては、Ni添加により加工焼鈍時の α 相の分率が高まり、組織が微細化していたことが関与していると考えられる。すなわち、(1) α 相の分率が高いので3元系より冷間加工率を高めることが出来たこと、(2) α 相がマトリックスになっている状態で、しかも組織が非常に微細だったため β 相に集合組織が形成され易い、などといった理由が考えられる。

図9のような強力な $\{112\}\langle 110\rangle$ 集合組織が存在するとすれば、そこから異なる方向に試料を切り出せば、超弾性特性は大きく異なるはずである。そこで、冷間圧延加工時の圧延方向(RD)、幅方向(TD)そしてその中間方向(45° from RD)

図10 集合組織を持った $(\text{Cu}_{73.5}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{9.5})_{97}\text{-Ni}_3$ 試料の応力-歪みサイクル線図。ここで、各試料の引張試験方位は(a) RD: 圧延方向、(b) 45° from RD: RDとTDの中間方向および(c) TD: 幅方向であり、試験温度は $A_f+30^\circ\text{C}$ とした。

図11 異なる比粒径を有する集合組織($\text{Cu}_{73.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{9.0}$) $_{97}$ - Ni_3 試料の最大超弾性歪み $\epsilon_{\text{SE}}^{\text{MAX}}$ の試験方位依存性. {112}<110>方位の単結晶について現象論から計算された値も比較として示す.

の代表的な3方向を引張軸とするように切り出して試験を行った結果が図10である. ここで, 試料サイズは, 20 mm × 4.5 mm × 0.25 mm, 試料厚みを t とした場合の比粒径が $d/t=3.2$ の柱状晶組織試料を用いた. 図中には, それぞれの引張軸方向における集合組織の逆極点図と応力-歪み線図を示している⁽⁷⁾. ここに示すように, 引張方位の違いにより, 超弾性曲線は大きく異なり, 応力誘起変態の臨界応力 σ_t や最大超弾性歪みにも違いが見られた. 図11は, 圧延方向から幅方向へ少しずつ方位を変えながら切り出した場合の最大超弾性歪みを示している. 超弾性歪みは, RD から45°までの間で増加し, そこから TD までは減少する連続的な変化を示した. 単結晶の最大超弾性歪みは, 母相とマルテンサイト相の格子対応で決められるが, 集合組織における方位依存性は, 図11に示す単結晶の計算により予測される結果⁽⁷⁾と良い対応を示している. 一方, 集合組織を持たせながら比粒径を変化させた場合には, その切出方位による依存性は殆ど変化せず, 図に示すように互いに平行移動した関係が得られた. 以上のように, 粒径と集合組織を制御することにより, 板材において7%以上の大きな超弾性歪みを得ることが可能である.

線材においても冷間線引加工した場合, 図12に示すような強力な<110>ファイバー集合組織となる. この場合, 集合組織を持つ試料の超弾性特性は, 集合組織を持たない試料と殆ど同程度の回復特性しか示さなかった⁽²⁴⁾. 小野らは Taylor モデルを用いて, Cu-Al-Mn と類似した構造を持つ Cu-Zn-Al 合金の<110>ファイバー集合組織の回復歪み量を予測し, ランダム組織よりむしろファイバー組織の方が回復歪みは減少することを報告している⁽²⁵⁾. 本実験結果は, この予測に

図12 約77%の冷間引抜加工を行った後, 900℃で溶体化した($\text{Cu}_{73}\text{Al}_{17}\text{Mn}_{10}$) $_{97.8}$ - $\text{Ni}_2\text{B}_{0.2}$ ワイヤ試料の(100)正極点図.

対し定性的に一致する. このように板材と線材で同じ<110>方向の集合組織が異なる傾向を示したのは, 板材では圧延方向ばかりでなく板幅や法線方向も方位がそろっているのに対し, 線材の引張軸以外の方向では結晶方位が完全にランダムであり, 応力印加時における結晶粒間の拘束は依然大きく働くためであると考えられる.

5. 時効によるベイナイト変態

Cu-Al-Mn 基合金は, 上記形状記憶特性の他に, 300℃~400℃程度の温度にて時効することにより著しく硬化する. 図13(a)は, $\text{Cu}_{71}\text{Al}_{18}\text{Mn}_{11}$ 合金のマイクロビッカース硬度に及ぼす時効温度の影響を示している. ここで, 試料は, 900℃-15 min の溶体化処理後, 各温度にて15分間時効した. 時効温度の上昇に伴い, 硬さは約250℃の280HV程度から急激に上昇し, 300℃付近にて約390HVの最大値に達した後, 低下している. 図13(b)-(d)は, 200, 300, 350℃各温度で時効した後の組織を示している. 200℃時効試料は β 単相であるが, 300℃以上の温度では, β マトリクス中に微細な板状析出物が観察され, そのサイズは温度の上昇に伴い大きくなる. X線回折およびTEM観察より, この板状析出物は, 規則B2相より生成するマルテンサイトと等価な長周期積層(9R)構造を有していることがわかった⁽²⁴⁾. また, TEM-EDX分析より板状析出物とマトリクスの組成が異なることから, この変態には拡散が伴っていることも確認された. さらに, この板状析出物は, 長時間の時効により, 9R構造から積層欠陥の消滅した α 相(不規則fcc構造)へと変化する. 以上のことから時効により生成した板状析出物は, ベイナイト変態により生成した板状ベイナイトであると結論できる. このようなベイナイト変態は, Cu-Zn-Al合金等でも観察されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾. また, X線回折より, 時効に伴う β

図13 時効温度とマイクロビッカース硬度, および(b) 200, (c) 300, (d) 350°C各時効試料の顕微鏡組織.

図14 超弾性材(a)と時効材(b)の曲げ荷重-たわみ特性.

マトリクスの規則度の上昇も観察された. 従って, 時効に伴う硬さの上昇は, 微細な板状ペイナイトを含んだ緻密な組織の形成および β マトリクスの規則度の上昇により生じると考えられる.

図14は, 3点曲げ試験により得られた(a)200°C時効材および(b)300°C時効材における荷重-たわみ線図を示している. ここで, 試験は室温にて, 歪み速度2 mm/minで行われた. 200°C時効材は, 超弾性特性を示し非常に柔軟であるのに対し, 300°C時効材は, 高い剛性および強度を有していること

がわかる. このように, Cu-Al-Mn 基合金では, 時効温度を変化させることにより, 機械的特性を大きく変化させることが出来る.

6. 応 用 例

(1) 医療用ガイドワイヤーの試作

医療用ガイドワイヤーは, 心筋梗塞などに対し, 太ももの大静脈からカテーテルを挿入する医療法に利用される医療器具である. 枝分かれする血管にダメージを与えることなく目的の血管部位へワイヤー先端を移動させるために, ガイドワイヤー先端は低い剛性と大きな弾性歪み量が要求されると共に, 中間から手元部にかけては医者がワイヤーにかかる突き出し力に負けない腰の強さや良好なトルク伝達性(すなわち高い剛性)が要求される. なお, 医療用ガイドワイヤーについては, 文献(28)に解説されているように, 現在使用されている材料としては, 主にステンレスとNi-Ti 基合金が挙げられる. しかし, これら既存材料では, ワイヤー先端部と手元部に要求される剛性の違いを同一の材料において満足させるのは困難である.

Cu-Al-Mn 基合金は, Ni-Ti 基合金に匹敵する大きな超弾性歪みを示すばかりでなく, ペイナイト変態により剛性を著しく高めることができることからガイドワイヤーへの適用が検討された. 図15は試作された太さ $\phi 0.5$ mm, 長さ1500 mmのガイドワイヤーである. ここで, このガイドワイヤー

図15 試作された特性傾斜ガイドワイヤーの概観，および(b) その幾つかの部分における曲げ荷重-たわみ特性⁽²⁹⁾。

は，温度傾斜をつけた特殊な電気炉により熱処理を行い場所により特性の変化を付与している．先端から様々な距離に位置する部分の3点曲げ試験により得られた荷重-たわみ線図を図15(b)に示している．先端部では典型的な超弾性曲線を示しているが，先端から150 mm位からは降伏応力が上昇すると同時に超弾性特性が消滅する様子が伺われる．このガイドワイヤーは優れた押し出し性とトルク伝達性を有することも確認された．図16は，図中に示すように2巻きしたウレタン性のチューブ中にワイヤーを入れ，手元部を回転させたときに先端部がどのように追従するかを評価した結果を示している．手元部の回転に先端部が理想的に追従する場合は，プロットは中央の一点鎖線で示した直線に乗る．図からわかるように，Ni-Ti 基合金では十分な追従が困難であるが，中間部から手元部の剛性を高めた Cu-Al-Mn 基合金では非常に良好な特性が得られた⁽²⁹⁾．このように Cu-Al-Mn 基合金は，単に Ni-Ti と同程度の特性を持つに留まらず，ベイナイト変態を利用することにより Ni-Ti 基合金には無い優れた特徴を持つことがわかる．

(2) マイクロチューブの試作

外形が 1.0 mm を切る形状記憶合金チューブは，Ni-Ti 基合金においても実用されているが，加工に多くの手間がかかるためコストの点が問題である．Cu-Al-Mn 基合金はその高い加工性から，Ni-Ti に比して遥かに容易にマイクロチューブを作製することが可能である．図17(a)は，外形 $\phi 1.0$ mm $\times$ 内径 $\phi 0.85$ mm および外形 $\phi 0.6$ mm $\times$ 内径 $\phi 0.5$ mm

図16 Cu-Al-Mn 基および Ni-Ti ガイドワイヤーのトルク追従性試験の方法と結果．ここで，評価には内径 3 mm のテフロン製チューブを利用した．

図17 試作された外形 1.0 mm $\times$ 内径 0.85 mm および外形 0.6 mm $\times$ 内径 0.5 mm チューブの (a) 概観 および (b) 引張特性，(c) 曲げ特性．

のチューブの SEM 像である．図17(b)および(c)は，それぞれ引張および曲げ試験により得られた荷重-歪みおよび荷重-たわみ線図であるが，適正な加工熱処理で結晶粒径を制御することにより，良好な超弾性特性を得ることができる．チューブは医療用カテーテルとしての用途が考えられるが，本合金は高い制振特性も有するので制振性を具備したパイプという興味ある応用も考えられ，医療用に留まらず産業分野での応用も期待される．

7. 終わりに

Cu-Al-Mn 合金が他の Cu 系形状記憶合金と異なる点を1つだけ挙げるとすれば，それは高い加工性であると言えよう．“加工性”は，材料の持つ多くの特性の中のほんの1つ

表1 Cu-Al-Mn-based, Ni-Ti, Cu-Zn-Al and Cu-Al-Ni 形状記憶合金の特性比較⁽³⁾⁻⁽¹¹⁾⁽³⁰⁾⁻⁽³³⁾.

	変態温度 M_s (°C)	冷間圧延率 (%)	SE (%)	OWME (%)	TWME (%)	$\tan \phi^{***}$	参考文献
Cu-Al-Mn-based	-200 to 150	>60	7.5	~10*	~2.2(3)**	0.37	(3)-(11)
Ni-Ti	-40 to 100	~30	8	8	5	0.1	(30)-(33)
Cu-Zn-Al	-200 to 120	~30	2	5	2	0.12	(30)-(33)
Cu-Al-Ni	-200 to 170	~10	2	5	2	—	(30)-(33)

* 曲げ試験により得られた1方向形状記憶表面歪みを示す。

** 引張変形を与えることにより誘起された2方向形状記憶歪みを示す。尚、括弧内の数値は曲げ変形を与えることにより誘起された2方向形状記憶表面歪みを示す。

*** 本研究において、粘弾性測定装置を用いて得られた数値であり、 $\tan \phi$ vs. 温度曲線のピークの値を示す。

にしかすぎないが、製造コストの低減だけでなく、結晶粒径や集合組織の制御が可能となり、ひいては形状記憶特性の飛躍的な向上が導き出された。形状記憶特性が粒径や集合組織などの組織因子によって、これ程大きく影響を受ける事は当初予想されなかったが、この高加工性によってその定量的効果を評価する事が出来た。表1に、Cu-Al-Mn基合金とNi-Tiおよび他のCu系形状記憶合金との間の諸特性に関する比較を示す^{(3)-(11),(30)-(33)}。本稿では割愛したが、Cu-Al-Mn基合金は可逆形状記憶効果や制振特性においても優れた性質を有していることを強調したい。

最後に、本Cu-Al-Mn合金が真の実用に至る為には、疲労強度や耐熱性向上など具体的に改善すべき材料学的問題は少なくない。また、いわゆる新素材に共通した悩みとして、その材料に適した用途の開発が不可欠である。読者からのご指導、ご助言を頂ければ幸いである。

本研究を遂行するに当たり多大なご協力を頂いた、東北大学大学院、佐藤直也氏、高橋 心氏、王継傑氏に心から御礼申し上げます。また、本研究は、文部科学省、科学研究費補助金により遂行された。

文 献

- (1) S. Miyazaki and K. Otsuka: ISIJ. Int., **29**(1989), 353-377.
- (2) T. Tadaki: *Shape memory materials*, ed. by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1998), 97-116.
- (3) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida: J. Phys. IV., **5**(C8) (1995), 961-966.
- (4) R. Kainuma, S. Takahashi and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **27A**(1996), 2187-2195.
- (5) Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida: Mater. Sci. Eng. A, **273-275**(1999), 375-379.
- (6) T. Omori, Y. Sutou, T. Okamoto, R. Kainuma and K. Ishida: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **26**(2001), 227-230.
- (7) Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, N. Ono and K. Ishida: Metall. Mater. Trans. A, **33A**(2002), 2817-2824.
- (8) T. Omori, J. J. Wang, Y. Sutou, R. Kainuma and K. Ishida: Mater. Trans., **43**(2002), 1676-1683.
- (9) Y. Sutou, T. Omori, J. J. Wang, R. Kainuma and K. Ishida: J. Phys. IV. (ICOMAT'02), in press.
- (10) T. Omori, Y. Sutou, J. J. Wang, R. Kainuma and K. Ishida: J. Phys. IV. (ICOMAT'02), in press.
- (11) 大森俊洋, 肥田直樹, 須藤祐司, 鈴木秀和, 脇田将見, 貝沼亮介, 石田清仁: 銅と銅合金, **42**(2003), 198-201.
- (12) R. Kainuma, N. Satoh, X. J. Liu, I. Ohnuma and K. Ishida: J. Alloys Comp., **266**(1998), 191-200.
- (13) C. Lopez del Castillo, B. G. Mellor, M. L. Blazquez and C. Gomez: Scr. Metall., **21**(1987), 1711-1716.
- (14) S. J. L. Kang, M. Stasi and P. Azou: Mem. Etud. Sci. Rev. Metall., **79**(1982), 229-234.
- (15) K. Matsushita, T. Okamoto and T. Okamoto: J. Mater. Sci., **20**(1985), 689-699.
- (16) J. M. Guilemany and F. Peregrin: J. Mater. Sci., **27**(1992), 863-868.
- (17) Dvorak and E. B. Hawbolt: Metall. Trans. A, **6A**(1975), 95-99.
- (18) G. N. Sure and L. C. Brown: Metall. Trans. A, **15**(1984), 1613-1621.
- (19) H. Inoue, N. Miwa and N. Inakazu: Acta Mater., **44**(1996), 4825-4834.
- (20) L. Zhao, P. F. Willemse, J. H. Mulder, J. Beyer and W. Wei: Scr. Mater., **39**(1998), 1317-1323.
- (21) S. Eucken and J. Hirsch: Mater. Sci. Forum, **56-58**(1990), 487-492.
- (22) P. Donner and S. Eucken: Mater. Sci. Forum, **56-58**(1990), 723-728.
- (23) S. Miyazaki, V. H. No, K. Kitamura, A. Khantachawana and H. Hosoda: Int. J. Plasticity, **16**(2000), 1135-1154.
- (24) 須藤祐司: 博士論文, 東北大学, (2001).
- (25) N. Ono, A. Sato and H. Ohta: Mater. Trans., JIM, **30**(1989), 756-764.
- (26) K. Takezawa and S. Sato: Metall. Trans. A, **21**(1990), 1541-1545.
- (27) K. Takezawa and S. Sato: Mater. Trans. JIM, **33**(1992), 102-109.
- (28) 金子 隆: 金属系バイオマテリアルの基礎と応用 角田方衛, 浅 義人, 立石哲也編, 株式会社アイピーシ, (2000), 485-499.
- (29) Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita and K. Ishida: J. Bio. Mater. Res. Part B (Applied Biomaterials), in press.
- (30) T. Suzuki: *Shape memory materials*, ed. by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1998), 133-148.
- (31) J. Van Humbeeck and R. Stalmans: *Shape memory materials*, ed. by K. Otsuka and C. M. Wayman, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1998), 149-183.
- (32) J. Van Humbeeck and L. Delaey: *The martensitic transformation in science and technology*, ed. by E. Hornbogen and N. Jost, DGM, Informationsgesellschaft, (1989), 15-25.
- (33) P. Tautzenberger: *The martensitic transformation in science and technology*, ed. by E. Hornbogen and N. Jost, DGM, Informationsgesellschaft, (1989), 213-218.