

構造用鉄系超弾性合金—形状記憶材料の新展開—

研究費名：日本学術振興会・基盤研究（S）、 期間：2015～2019 年度

研究の背景と目的

形状記憶合金は、マルテンサイト変態に起因して、形状記憶効果や超弾性効果が得られる典型的な機能性材料であり、感温駆動バネ、メガネフレーム、カテーテル用ガイドワイヤーなどとして実用に供されている。現在までに実用されている形状記憶合金は、NiTi 合金に事実上限られているが、加工性が不十分のため線材しか得られず製造コストも高いため、主な適用が医療などの高付加価値な製品分野に限定されている。

低廉な合金を目指した研究は、1980 年代から盛んになされてきた。その中でも鉄系は究極の低コスト合金であり、歴史的に Fe-Ni-Co-Ti 系 ($\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態) や Fe-Mn-Si 系 ($\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態) 形状記憶合金が盛んに研究されてきたが、室温での超弾性実現には至っていない。その様な中、最近我々は、従来から用いられていた合金設計手法 (γ' 整合析出) に加え、B 添加と圧延加工再結晶集合組織を利用することで、鉄合金としては世界で初めて室温超弾性を示す Fe-Ni-Co-Al-Ta-B (FNCATaB) 合金を開発した[1]。FNCATaB では、実用材 TiNi 合金の約 2 倍もの巨大な室温超弾性ひずみが得られ、ヒステリシスループ面積に対応するエネルギー吸収能は、NiTi より数倍大きい。一方、我々は Fe-Mn-Al 系状態図の研究中に鉄系としては珍しい $\alpha \rightarrow \gamma$ マルテンサイト変態を見出し、さらに NiAl-B2 を整合析出させた Fe-Mn-Al-Ni (FMAN) 合金においても室温超弾性を得ることに成功した[2]。FMAN 合金の超弾性応力の温度依存性は極めて小さく、宇宙空間や自動車内部など温度変化の激しい環境での使用が期待される。この様に、FNCATaB 及び FMAN 合金は、従来の TiNi 合金には無い際立った特徴を持つ非常に魅力的な超弾性材料である。しかし、これら両合金系とも、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。

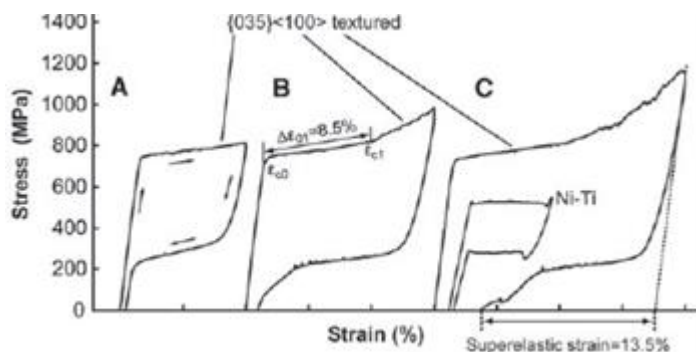


図1 FeNiCoAlTaB 合金の超弾性曲線

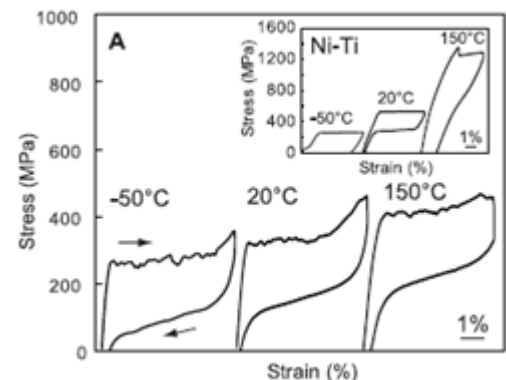


図2 FeMnAlNi 合金の超弾性曲線

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、FeNiCoAlXB (FNCAXB) 系および FeMnAlNi 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。

研究内容

目的を実現するために、以下の4項目に関する研究を行う。

(1) 粒界析出の抑制 (相平衡の検討)

γ -fcc 母相の FNCAXB 系では β 相(B2)が、 α -bcc 母相の FMAN 系では β -Mn が粒界析出して脆化を引き起こすと考えられ、それぞれの合金系で各相の熱力学安定性を調査する必要がある。そこで、既存の熱力学データベースの精度を評価し、必要であれば再解析することで高合金用 Fe 基熱力学データベースを整備し、整合析出相を減らすことなく粒界析出相を不安定化する合金設計を行う。

(2) 整合析出組織制御 (最適熱処理条件の検討)

本研究で対象とする鉄系超弾性合金は、規則相の整合析出を利用して熱弾性型変態を実現している。従って、従来から実用に供されている規則合金とは全く異なる組織制御が求められる。そこで、本研究では、状態図の情報等を利用して整合析出物のモル分率を予測しつつ、種々の熱処理で析出物の平均サイズを変化させて電子顕微鏡 (STEM-HAADF) を利用して整合析出組織と超弾性特性との関連性を系統的に調査する。また、電気抵抗や DSC 測定により、析出過程やマルテンサイト転変温度を調査する。

(3) 結晶粒組織制御と超弾性評価 (異常粒成長による単結晶化と集合組織制御)

一般にマルテンサイト変態は、変態ひずみに大きな異方性があり竹状組織の様な試料断面に対して十分粗大な結晶粒組織で優れた特性が実現できることが知られている。そこで、本研究では、結晶粒径の粗大化や集合組織を得るために最も適した加工熱処理条件を系統的に調査する。超粗大結晶粒を実現するために、単相域と2相域を往復させる連続熱処理による異常粒成長法を利用し、最適な熱処理条件を見出すことで4 mm以上の粒径を実現する。以上の組織制御により得られた試験片の機械特性を万能機械試験機で調査する。

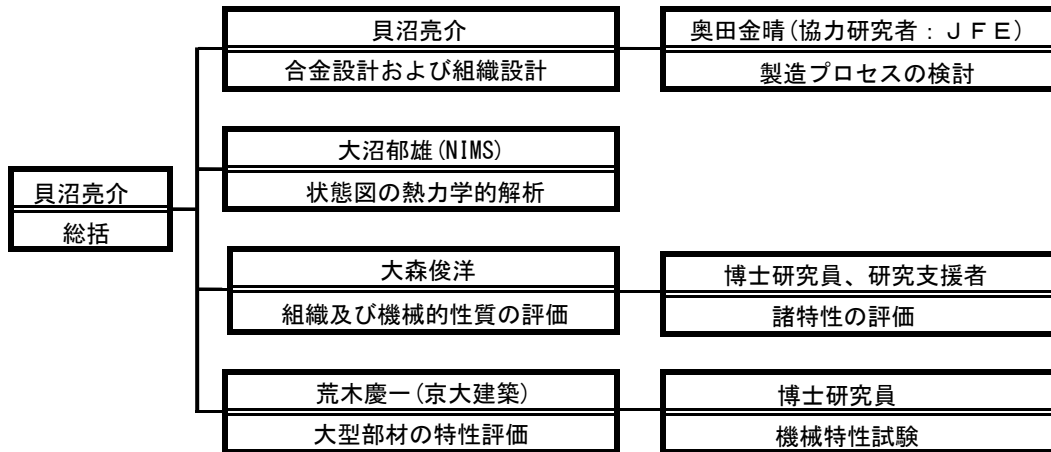
(4) 諸特性評価と実用化検討

(1) ~ (3) の成果に基づき、センチメートル・スケール断面を有する大型部材として適用可能な Fe 系形状記憶合金・超弾性合金の開発を目指す。また、この様な機械的特性が得られた場合には、制振特性、インバー効果、磁歪特性等の評価も行う。また、制震部材、ファスナー、自動車用制振部材、高強度インバー材など、より実用条件に近いモードでの機械試験や物性試験を行うと共に、製造プロセスについても検討する。

引用文献

- [1] Tanaka, Kainuma et al., **Science** 327(2010)1488
- [2] Omori, Kainuma et al., **Science** 333(2011)68
- [3] Omori, Kainuma et al., **Science** 341(2013)1500

研究体制



2018 年度 中間成果報告

I. 粒界析出の抑制 (成果のポイント: β 相の安定性を確認し、FMAN 系の熱力学量を評価しました)

●熱力学 DB の修正と相安定性の評価

熱力学データベースの検討のため、FNCATi 合金の γ 相と γ' 相、脆性析出相 (β および η ($D0_{24}$)) 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 相の安定性を過剰に高く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、図 3 に示す通り固溶温度を正しく計算することができるようになった[1]。また、計算の結果、如何なる Al/Ti 組成比であっても脆性析出相を抑制することは困難であることがわかった。一方、III. 集合組織制御の研究から強い集合組織を得るためには β 相の存在が不可欠であることが判明した。以上より、今後の延性改善のため、 β 相の安定性を考慮しながら更なる組織制御を実施する指針が得られた。

●Fe-Al 系状態図の実験的決定と第 3 世代 CALPHAD による解析

最近、世界的な取り組みが始まっている第 3 世代 CALPHAD 法では、低温域の比熱を考慮することで室温以下のマルテンサイト変態を扱えるため、本研究で対象とすべきであると考えられる。そこで、本プロジェクトでは、(粒界析出物の抑制ではなく) マルテンサイト変態の制御を目的とした第 3 世代 CALPHAD 法に基づく Fe-Mn-Al-Ni 系データベース構築を始めることとした。さしあたり、Fe-Al 系を対象に、図 4 に示す状態図の実験的決定 (J. Alloy & Comp. 2016, [1], Proceedings of Galvatech 2017,[2]) および、幾つかの合金組成について低温域から高温域までの比熱や磁気変態を実験的に決定し、熱力学解析を行う基盤を構築した。

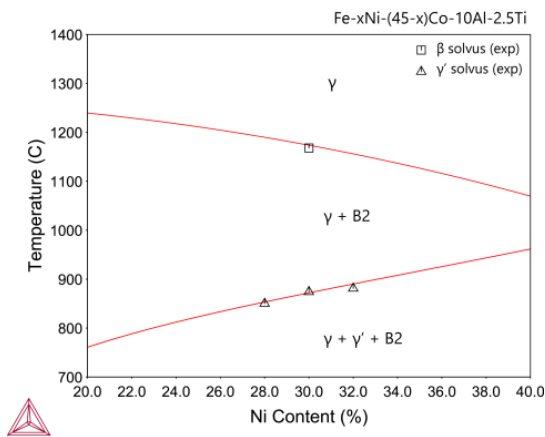


図 3 修正した熱力学 DB による Fe-Ni-Co-Al-Ti 系相平衡の計算結果。記号は実験結果。修正版の計算結果は実験値を良く再現しています。

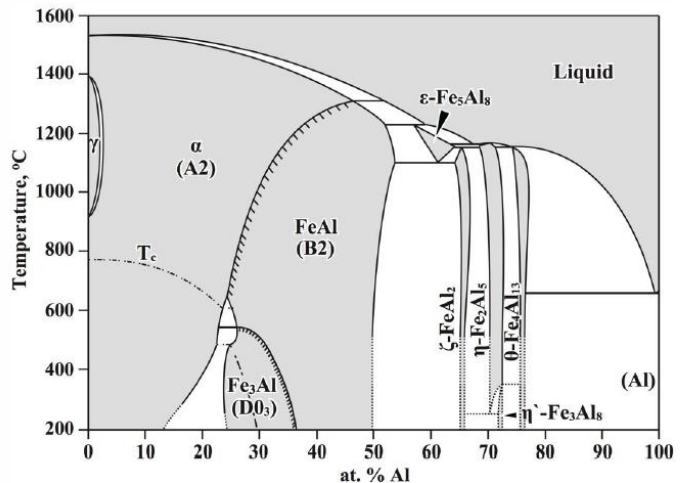


図 4 本研究で決定した Fe-Al 系状態図[2]。特に Al 過剰側の相平衡を精密に決定しました。

●FMAN 系における低温域の熱力学量を評価

一般に、超弾性合金は温度が高くなるとマルテンサイト変態誘起及び逆変態誘起応力が高くなる。超弾性を得るには一定の応力範囲内で変形されることが必要のため、応力の温度依存性は超弾性合金の作動温度範囲を狭くする原因となる。FMAN 系の超弾性特性は温度依存性が小さいことを特徴としている。これまで、本研究グループなどにより液体窒素温度（77K）以上の超弾性特性は調査されているが、さらに低温域での超弾性は未調査であった。本研究では、液体ヘリウム温度から室温まで超弾性特性を調査した。図 5 は、FMAN 合金単結晶の 10K から 300K の各温度における圧縮試験の結果である。極低温域でも殆ど超弾性応力が変化せずに超弾性を示し、室温でも超弾性が得られており、作動温度範囲が極めて広いことが判明した。Ti-Ni、Cu 基、Ni 基など他の超弾性合金では極低温域で応力ヒステリシスが増大する現象が見られるが、FMAN ではヒステリシスがほとんど変化しないことも広い温度範囲で超弾性が得られる一因となっている。また、FMAN 合金の母相は強磁性、マルテンサイト相は反強磁性である。そこで、熱誘起マルテンサイト変態を示した試料（母相+マルテンサイト相二相状態）において強磁場を印加したところ、磁場誘起マルテンサイト逆変態が得られた（図 6）。比熱測定や変態誘起応力・磁場の温度依存性から変態エントロピー変化を決定し、超弾性の温度依存性が小さくなる原因を熱力学的に明らかにした。（Shape Memory & Superelasticity 2017, [3]）

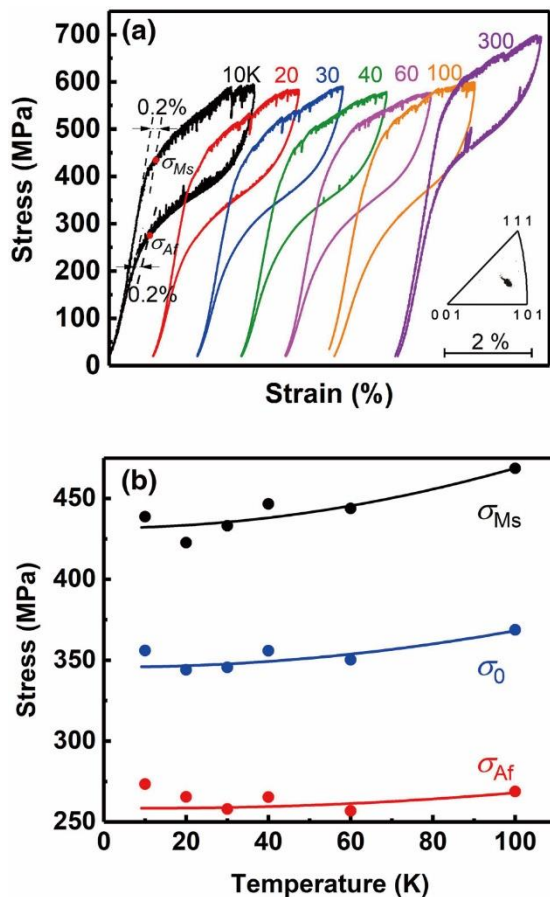


図 5 Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性曲線と臨界応力の温度依存性[3]。100K 以下では変態応力が殆ど変化しません。

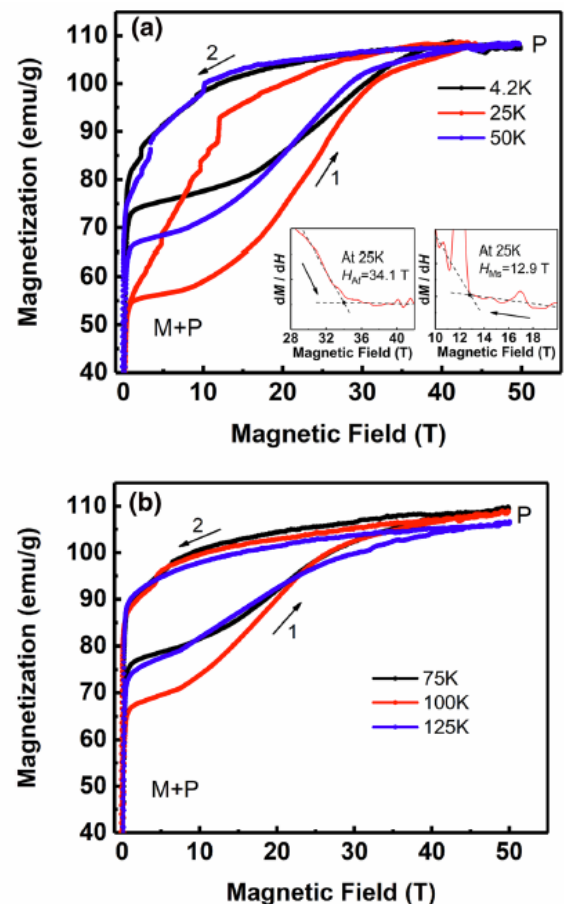


図 6 Fe-Mn-Al-Ni 合金の M-H 曲線[3]。磁場誘起変態を示唆する磁場ヒステリシスが得られています。

II. 整合析出組織制御（成果のポイント：析出型合金で 500 回以上の安定した繰返し超弾性を達成しました）

●FNCATaB 系、FNCATiB 系におけるマルテンサイト変態の組成および時効条件依存性を評価

計算状態図によると、 γ' 形成元素である Al や Ta を増やすことで γ' 相の存在分率が高まり、時効による硬度の上昇が期待できる。そこで、Fe-Ni-Co-Al 合金に対して種々の合金元素を添加し、 γ' 相固溶温度や硬さを測定した。Ta、Ti、Nb を添加した合金で γ' 相固溶温度が上昇し、硬さも上昇していた。そのため、これらの添加元素が熱弾性型マルテンサイト変態を得るのに有効であると考えられる。図 7 は、FNCATaB 合金における硬度の組成や時効条件の依存性を示している。（**Materials Today** 2015, [4]）図にあるように、Ta の添加により著しい硬度の上昇が得られた。また、硬さの上昇は、時効温度が高いほど急激に生じ、変態温度も高くなる傾向が見られた。以上の研究により、FNCATaB 合金の最適組成及び最適熱処理が確定できた。

低コストを考慮し、Ta を Ti で置換した FNCATiB 合金についても FNCATaB 系と同様の研究を行い、マルテンサイト変態温度の組成依存性も決定し、超弾性を示す最適合金組成を確定した。

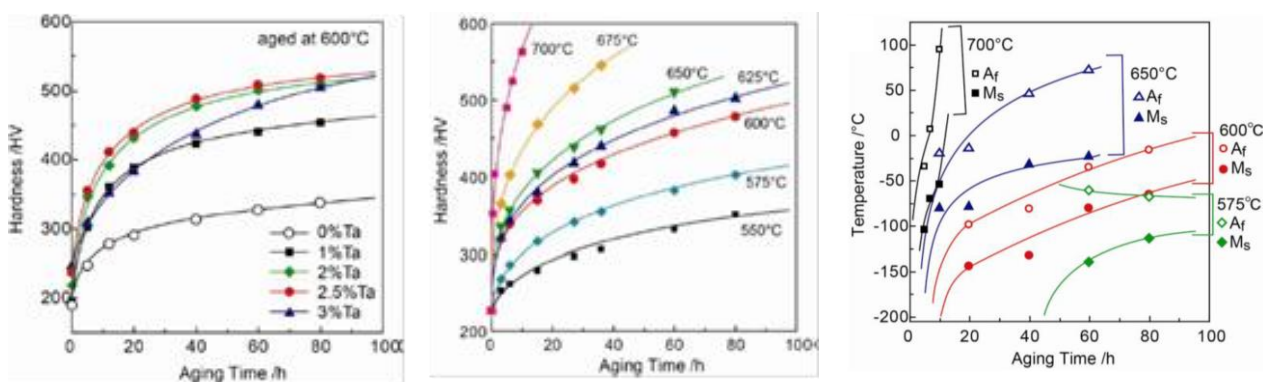


図7 Fe-28Ni-17Co-11.5Al-Taの硬さのTa濃度依存性（左図）、Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Taの硬さの温度依存性（中央図）、Fe-28Ni-13.5Co-11.5Al-2.5Taの変態温度の時効依存性[4]。硬さは時効条件により大きく変化することが分かりました。

●FNCATiB 系における析出組織と超弾性を評価

FNCATiB 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、先に決定された最適合金組成の合金を用いて 600°C の異なる時効熱処理を行った試料の超弾性試験を行った。その結果、ある条件では 500 回以上のサイクルでも殆ど超弾性が劣化しない特性が得られることを初めて明らかにした。また、その組織と硬さとの関連を明らかにした。

III. 結晶粒組織制御と超弾性評価（成果のポイント：異常粒成長の発現機構を解明し、FMAN 系にて熱処理のみで 30mm の単結晶作製に成功しました）

●FNCATiB 系集合組織形成の起源を解明、厚板化へ道筋

FNCATiB 合金について、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。80%以上の冷間圧延により γ 相の $\{110\}<112>$ 加工集合組織が形成され、一次再結晶集合組織も同様であった。その後の加熱において、第二相として存在する β (B2) 相の固溶温度近傍 (1100°C) で二次再結晶が生じ、 $\{210\}<001>$ 集合組織が形成されることがわかった。その結果、超弾性に最も有利な $\{210\}<001>$ 集合組織（変態歪量は $<001>$ で最大になる）は、低温で粒界析出する β 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（図 8）。（**Shape Memory & Superelasticity 2018, [5]**）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（図 9）。

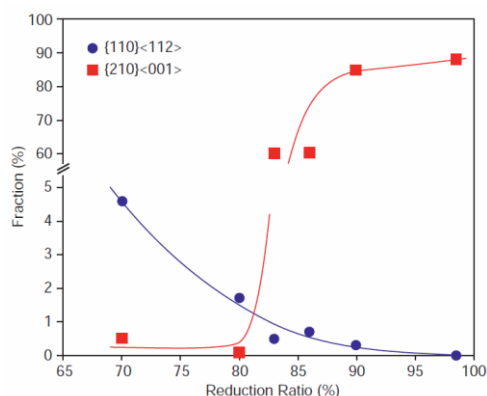


図 8 FNCATiB の集合組織強度に及ぼす圧延率の影響[5]。90%圧延材でも十分に優れた集合組織を得ることができます。

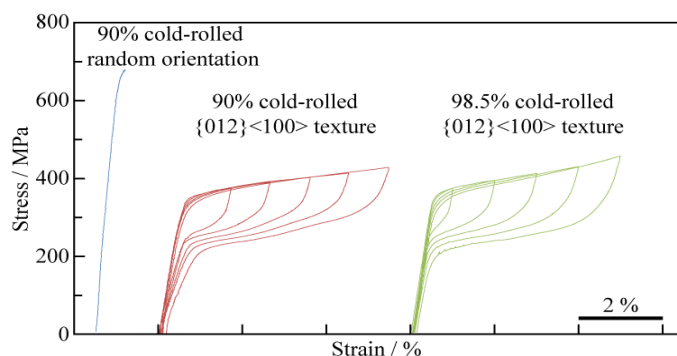


図 9 FNCATiB の 90%圧延材と 98.5%圧延材の超弾性特性[5]。90%圧延でも優れた特性が得られることから、大型化への可能性が広がりました。

●FMAN 系における異常粒成長現象の起源を解明

過去の研究で、高温 β 単相、低温 $\alpha + \beta$ 二相となる Cu 系合金において、 $\beta / \alpha + \beta$ 相変態を生じる温度域を冷却・加熱のサイクル熱処理を行うことで、 β 相の異常粒成長が生じることがわかっている。FMAN 合金は高温で α 単相、低温で $\alpha + \gamma$ 二相となるため、同様のサイクル熱処理法を FMAN 合金に適用し、本現象を利用できることを証明した。二相温度が 1000℃以下で γ 相分率が約 80%になり、このとき、 α 相の異常粒成長が顕著になることや、析出した γ 相の周囲に亜粒界が観察されたことから、 γ 相の存在が重要であることがわかった。サイクル熱処理の最適化により、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（図 10）。（**Materials Design 2016, [6]**）また、Cu-Al-Mn 合金を用い、異常粒成長の生じない温度域でサイクル熱処理をする、いわゆる、低温域サイクル熱処理でサブグレインの傾斜角を増大させることが可能であることがわかった。このとき著しく粒成長が早まることから、駆動力がサブグレインエネルギーであることを初めて明らかにした（図 11）。（**Nature Communications 2017, [7]**）さらに、低温サイクル熱処理を利用することで 70cm もの巨大な単結晶棒材を得られることを示した（図 12）。粒成長させたバンブー組織材において γ 相の粒界析出を利用することで、FMAN 合金の延性が向上することもわかった。

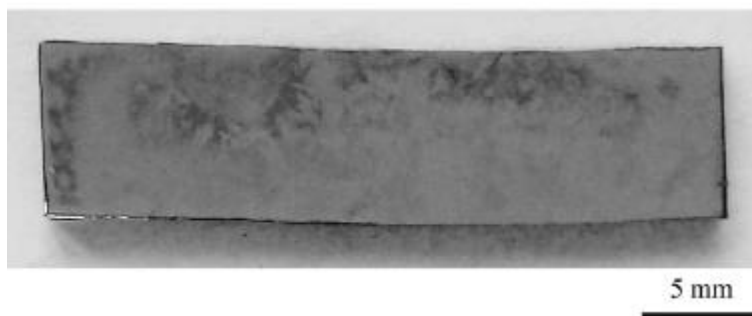
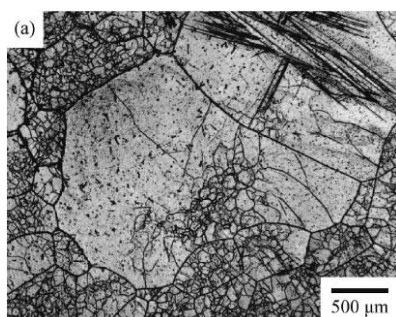


図 10 Fe-Mn-Al-Ni 合金の異常粒成長開始直後の組織写真と最終的に得られた単結晶(30mm 長) [6]

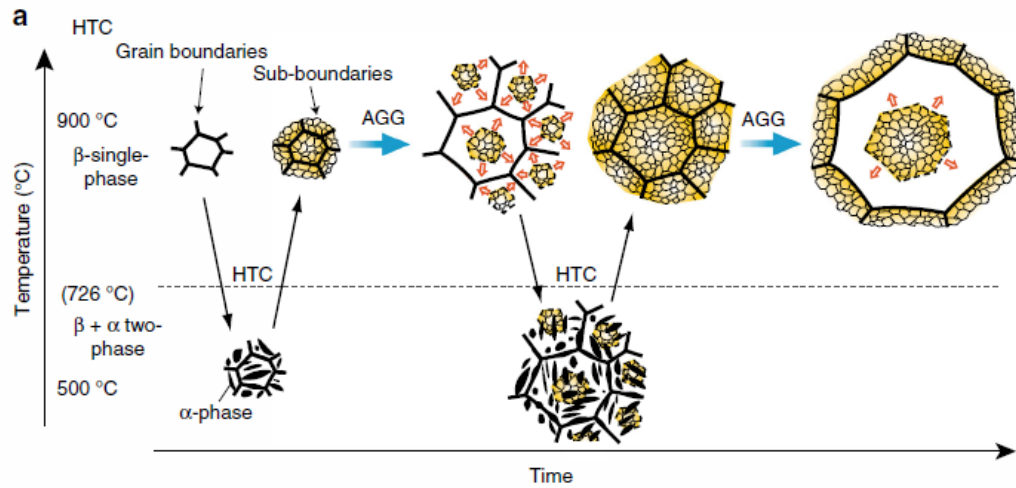


図 1 1 異常粒成長の生成メカニズム[7]。bcc 相への fcc 相の析出に誘起されて bcc 相内に亜粒界が形成されます。その後の加熱で fcc 析出相は消滅しますが、亜粒界は残留し異常粒成長の駆動力となります。



図 1 2 異常粒成長により得られた 70cm 長の Cu-Al-Mn 単結晶ロッド[7]。熱処理さえ工夫すれば、Fe 系でもこのサイズの単結晶を得られる可能性が示されました。

VI. 諸特性評価と実用化検討（**成果のポイント**：高い制震特性を見出し、実用化に向けて製造性の検証を行いました）

●制振特性の評価

FMAN 合金の制振特性の評価を行ったところ、図 1 3 に示す通り 150℃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。（**Shape Memory & Superelasticity** 2017, [8]）

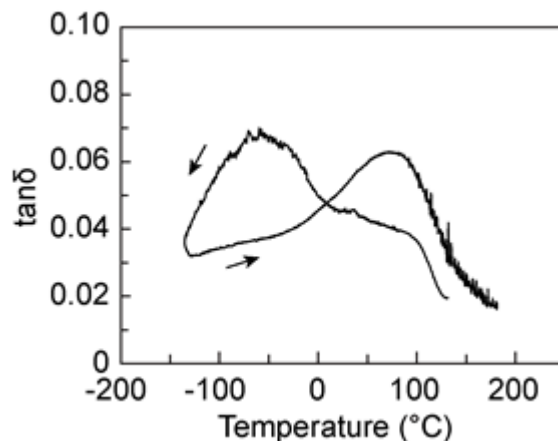


図 1 3 FMAN 合金 $\phi 11 \sim \phi 20\text{mm}$ の棒材[8]。母相と M 相との共存温度域が広いいため、広い温度幅で優れた制振特性が得られます。

●製造性の検証

FMAN 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(7kg)した中型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(図 1 4)。
FNCATaB 及び FNCATiB でも問題なく溶解・鍛造が可能であることを確認した。



図 1 4 FMAN 合金 $\phi 11 \sim \phi 20\text{mm}$ の棒材

●Fe 系以外での成果

要素技術の現象解明や特性向上には他合金系との比較が重要である。そこで、本研究は Fe 系超弾性を直接の対象とはしているが、超弾性合金に対する析出、集合組織、異常粒成長、変態エントロピー変化、磁性の影響や建築部材への応用等をより多角的に検討する目的で、銅基, Ni 基, Co 基, TiNi 基超弾性合金や鉄鋼材料を用いた関連研究も並行して実施した。それぞれの系において、下記論文リストに示す通り異常粒成長や集合組織形成機構の解明や、変態エントロピーへ及ぼす磁性の影響を明らかにすることができた。

引用文献

1. K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma, **J. Alloy Compd.**, Vol. 668, pp97-106. (2016)
2. R. Kainuma, K. Han, I. Ohnuma, **Proceeding of 11th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets (Galvatech) 2017**, pp80-82. (2017)
3. J.Xia, X. Xu, A. Miyake, Y. Kimura, T. Omori, M. Tokunaga, R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, Vol. 3, No. 4, 467-475. (2017)
4. Y. Tanaka, R. Kainuma, T. Omori, K. Ishida, **Materials Today: Proceedings** 2S, S485 – S492. (2015)
5. D. Lee, *T. Omori, K. Han, Y. Hayakawa, R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, in press. (2018)
6. T. Omori, H. Iwaizako, R. Kainuma, **Materials & Design**, Vol. 10, pp263-269. (2016)
7. T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, R. Kainuma, **Nature Communications**, Vol. 8, No. 354, pp1-9. (2017)
8. T. Omori, R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, Vol. 3, No. 4, 3:322-334. (2017)

発表成果

掲載論文:

1. 【Invited Paper】“Effect of Thermomechanical Processing on Texture and Superelasticity in Fe-Ni-Co-Al-Ti-B Alloy”, D. Lee, *T. Omori, K. Han, Y. Hayakawa, R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, 査読有, accepted.
2. 【Invited Paper】“Stress- and Magnetic Field-Induced Martensitic Transformation at Cryogenic Temperatures in Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloys”, J. Xia, X. Xu, A. Miyake, Y. Kimura, T. Omori, M. Tokunaga, *R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, 査読有, Vol. 3, No. 4, 467-475. (2017)
3. 【Invited Paper】“Martensitic Transformation and Superelasticity in Fe-Mn-Al-Based Shape Memory Alloys”, *T. Omori, R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, 査読有, Vol. 3, No. 4, 3:322-334. (2017)
4. “Temperature Dependences of the Electrical Resistivity on the Heusler Alloy System $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Fe}_x$ ”, *Y. Adachi, Y. Ogi, N. Kobayashi, Y. Hayasaka, T. Kanomata, R. Y. Umetsu, X. Xu, R. Kainuma, **Metals**, 査読有, Vol.7, No. 10, pp413.
5. “Evidence of Change in the Density of States during the Martensitic Phase Transformation of Ni-Mn-In Metamagnetic Shape Memory Alloys”, *R. Y. Umetsu, X. Xu, W. Ito, R. Kainuma, **Metals**, 査読有, Vol. 7, No. 10, pp414. (2017)
6. “High Field X-ray Diffraction Study for $\text{Ni}_{46.4}\text{Mn}_{38.8}\text{In}_{12.8}\text{Co}_{2.0}$ Metamagnetic Shape Memory Film”, *Y. Mitsui, K. Koyama, M. Ohtsuka, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, K. Watanabe, **Metals**, 査読有, Vol.7, No. 9, pp364. (2017)
7. “Ultra-large single crystals by abnormal grain growth”, T. Kusama, *T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, R. Kainuma, **Nature Communications**, 査読有, Vol. 8, No. 354, pp1-9. (2017)
8. “Dynamic Recovery and Superelasticity of Columnar-Grained Cu-Al-Mn Shape Memory Alloy”, S. Xu, H. Huang, J. Xie, Y. Kimura, X. Xu, T. Omori, *R. Kainuma, **Metals**, 査読有, Vol. 7, No. 141, pp1-8. (2017)
9. “Martensitic transformation and phase diagram in ternary Co-V-Ga Heusler alloys”, *X. Xu, A. Nagashima, M. Nagasako, T. Omori, T. Kanomata, R. Kainuma, **Appl. Phys. Lett.**, 査読有, Vol. 110, No. 12, pp121906. (2017)
10. “Magnetic Properties and Phase Diagram of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Ga}_{x/2}\text{In}_{x/2}$ Magnetic Shape Memory Alloys”, X. Xu, Xiao, Y. Yoshida, T. Omori, T. Kanomata, *R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, 査読有, Vol.2, No. 4, pp371-379. (2016)
11. “Alloying effects of Ga on the Co-V-Si high-temperature shape memory alloys”, H. Jiang, C. P. Wang, W. Xu, X. Xu, S. Yang, R. Kainuma, *X.J. Liu, **Materials & Design**, 査読有, Vol. 116, pp300-308. (2017)
12. “Giant elastocaloric effect covering wide temperature range in columnar-grained $\text{Cu}_{71.5}\text{Al}_{17.5}\text{Mn}_{11}$ shape memory alloy”, S. Xu, H-Y. Huang, *J. Xie, S. Takekawa, X. Xu, T. Omori, *R. Kainuma, **APL Mater.**, 査読有, Vol. 4, No. 10, pp106106 (8p) (2016)
13. “Effects of aging on the shape memory and superelasticity behavior of ultra-high strength $\text{Ni}_{54}\text{Ti}_{46}$ alloys under compression”, *I. Kaya, H. Tobe, H. E. Karaca, B. Basaran, M. Nagasako, R. Kainuma, Y. Chumlyakov, **Mat. Sci. Eng. A-Struct.**, 査読有, Vol. 678, pp93-100. (2016)
14. “Martensitic transformation and shape memory effect at high temperatures in off-stoichiometric Co_2VSi Heusler alloys”, H. Jiang, X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, J. Ruan, S. Yang, C.P. Wang, *X.J. Liu, *R. Kainuma, **Mat. Sci. Eng. A-Struct.**, 査読有, Vol. 676, pp191-196. (2016)
15. “Nb 添加極低炭素鋼板の再結晶核の成長挙動”, *奥田金晴, 山光一央, 貝沼亮介, **鉄と鋼**, 査読有, Vol.102, No.8, pp465-474. (2016)

16. “Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy”, *T. Omori, H. Iwaizako, R. Kainuma, **Materials & Design**, 査読有, Vol. 10, pp263-269. (2016)
17. “NiMn-based metamagnetic shape memory alloys”, R. Y. Umetsu, X. Xu, *R. Kainuma, **Scripta Mater.**, 査読有, Vol. 116, pp1-6. (2016)
18. “Martensitic Transformations and Superelastic Behavior at Low Temperatures in $\text{Ti}_{50-x}\text{Ni}_{40+x}\text{Cu}_{10}$ Shape Memory Alloys”, Y. Kimura, X. Xu, K. Niitsu, T. Omori, *R. Kainuma, **Mater. Trans.**, 査読有, Vol. 57, No. 3, pp269-277. (2016)
19. “Shaking table tests of steel frame with superelastic Cu-Al-Mn SMA tension braces”, *Y. Araki, K. C. Shrestha, N. Maekawa, Y. Koetaka, T. Omori, R. Kainuma, **Earthq. Eng. Struct. D.**, 査読有, Vol. 45, No. 2, pp297-314. (2016)
20. “A jumping shape memory alloy under heat”, S. Yang, T. Omori, C.P. Wang, Y. Liu, M. Nagasako, J. Ruan, R. Kainuma, K. Ishida, *X.J. Liu, **Scientific Reports**, 査読有, Vol. 6:21754, pp1-6. (2016)
21. “Experimental determination of phase equilibria of Al-rich portion in the Al-Fe binary system”, *K. Han, I. Ohnuma, R. Kainuma, **J. Alloy Compd.**, 査読有, Vol. 668, pp97-106. (2016)
22. “Laser welded superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy wires”, *JP. Oliveira, B. Panton, Z. Zeng, T. Omori, Y. Zhou, R.M. Miranda, FMB. Fernandes, **Materials & Design**, 査読有, Vol. 90 pp122-128. (2016)
23. “Characterization of Deformation Behavior of Individual Grains in Polycrystalline Cu-Al-Mn Superelastic Alloy Using White X-ray Microbeam Diffraction”, *EP. Kwon, S. Sato, S. Fujieda, K. Shinoda, R. Kainuma, K. Kajiwarra, M. Sato, *S. Suzuki, **Metals**, 査読有, Vol. 5, No. 4, pp1845-1856. (2015)
24. “Integrated mechanical and material design of quasi-zero-stiffness vibration isolator with superelastic Cu-Al-Mn shape memory alloy bars”, *Y. Araki, K. Kimura, T. Asai, T. Masui, T. Omori, R. Kainuma, **J Sound. Vib.**, 査読有, Vol. 358, pp74-83. (2015)
25. “Multiple ferroic glasses via ordering”, J. A. Monroe, J. E. Raymond, X. Xu, M. Nagasako, R. Kainuma, Y. I. Chumlyakov, R. Arroyave, *I. Karaman, **Acta. Mater.**, 査読有, Vol.101, pp107-115. (2015)
26. “Functional Fatigue of Polycrystalline Cu-Al-Mn Superelastic Alloy Bars under Cyclic Tension”, *K. C. Shrestha, Y. Araki, T. Kusama, T. Omori, R. Kainuma, **J Mater. Civil. Eng.**, 査読有, Vol. 04015194, pp1-10 (2015)
27. “Sign reversal of transformation entropy change in $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga},\text{Si})$ shape memory alloys”, *X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, T. Kanomata, R. Kainuma, **Appl. Phys. Lett.**, 査読有, Vol. 107, pp 181904. (2015)
28. “Drastic change in density of states upon martensitic phase transition for metamagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_2\text{Mn}_{1+x}\text{In}_{1-x}$ ”, S. Zhu, M. Ye, K. Shirai, M. Taniguchi, S. Ueda, Y. Miura, M. Shirai, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Kanomata, *A. Kimura, **J Phys-Condens. Mat.**, 査読有, Vol. 27, No.36, pp362201. (2015)
29. “Martensitic transformation and superelasticity in off-stoichiometric $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{AlSi})$ Heusler alloys”, K. Hirata, *X. Xu, T. Omori, M. Nagasako, R. Kainuma, **J. Alloy Compd.**, 査読有, Vol. 642, pp200-203. (2015)
30. “Composition dependences of entropy change and transformation temperatures in Ni-rich Ti-Ni system”, *K. Niitsu, Y. Kimura, X. Xu, R. Kainuma, **Shape Memory & Superelasticity**, 査読有, ASM International, Vol. 1, pp124-131. (2015)
31. “The effect of pressure on the magnetic and structural transition temperatures of the shape memory alloys $\text{Ni}_{50+x}(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{25}\text{Ga}_{25-x}$ ”, *Y. Adachi, M. Kato, T. Kanomata, D. Kikuchi, X. Xu, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, KRA. Ziebeck, **PHYSICA B.**, 査読有, Vol. 464, pp83-87. (2015)
32. “Coherency of ordered γ' precipitates and thermoelastic martensitic transformation in FeNiCoAlTaB alloys”, Y.H. Geng, D.Y. Lee, X. Xu, M. Nagasako, *M.J Jin, X. Jin, T. Omori, *R. Kainuma, **J. Alloy Compd.**, 査読有, Vol. 628, No.15 pp287–292. (2015)

33. Y. Tanaka, R. Kainuma, T. Omori, K. Ishida, “Alloy design for Fe-Ni-Co-Al-based superelastic alloys”, **Materials Today: Proceedings** 2S, 査読有, (2015) S485 – S492

解説論文:

1. “形状記憶合金・住宅のブレース材にも利用、建築を変える新技術 100”, *荒木慶一, 日経アーキテクチュア, 査読無, Vol. 1-11 号, pp 66. (2018)
2. “構造材料の現在と未来をつなぐ : 自己修復・形状記憶材料”, 荒木慶一, サンジェイ パリーク, 大森 俊洋, 貝沼亮介, **建築雑誌 (日本建築学会会誌)**, 第 1685 巻, pp34-35. (2016)
3. “鉄合金の BCC/FCC マルテンサイト変態と超弾性”, 大森俊洋, 貝沼亮介, まてりあ, Vol.54, No.8, pp398-404. (2015)

産業財産権:

1. 「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
発明者: 大森俊洋, 貝沼亮介, 野口侑紀, 喜瀬純男, 田中豊延
出願人: 国立大学法人東北大学、株式会社古河テクノマテリアル、古河電気工業株式会社

招待講演:

1. 【Invited lecture】“Physical Properties and Functionality of NiMn-Based Metamagnetic Shape Memory Alloys”, R. Kainuma, X. Xu, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto International Conference Center, Kyoto, August 1-5, (2016)
2. 【Invited lecture】“Martensitic transformations at low temperatures in Ni-based magnetic shape memory alloys”, R. Kainuma, 10th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT) Antwerp Belgium, September 14-18, (2015)

国際会議:

1. “Effect of Cr on martensitic transformation and oxidation resistance in Fe-Mn-Al-Ni alloys”, Y. Noguchi, T. Omori, R. Kainuma, INTERNATIONAL CONFERENCE ON MARTENSITIC TRANSFORMATIONS (ICOMAT 2017), Chicago IL, USA, July 9 -14, (2017)
2. (ポスター) “Entropy change during bcc/fcc martensitic transformation in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy”, J. Xi, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma, INTERNATIONAL CONFERENCE ON MARTENSITIC TRANSFORMATIONS (ICOMAT 2017), Chicago IL, USA, July 9 -14, (2017)
3. “Role of nano-precipitates in thermoelastic martensitic transformation in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys”, T. Omori, M. Nagasako, R. Kainuma, The Deutsche Physikalische Gesellschaft e. V. (DPG) Spring Meeting Spring Meeting, (The German annual meeting of the Physical Society), Dresden, Germany, March 6-11, (2017)
4. (ポスター) “Magnetic Field-Induced Reverse Martensitic Transformation in Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy”, X. Xu, J. Xia, A. Miyake, M. Tokunaga, T. Omori, K. Okuda, R. Kainuma, The Fifth International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (ICFSMA'16), Hotel Metropolitan Sendai, Japan, September 5-9, (2016)
5. (ポスター) “Low-temperature specific heat of Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy”, J. Xia, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma, The Fifth International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (ICFSMA'16), Hotel Metropolitan Sendai, Japan, September 5-9, (2016)
6. “Determination of phase equilibria in the Al-rich portion of Al-Fe binary system”, K. Han, I. Ohnuma, K. Okuda, R. Kainuma, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto, Japan, August 1-5, (2016)
7. “Grain Growth of Dual-phase Structure Dispersed by Liquid Particles in the Fe-Mn-Al-Bi Alloys”, T. Hagiwara, T. Saegusa, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, The International Society of Offshore and Polar Engineers (ISOPE-2016), Rhodes, Greece, June 26-July 2, (2016)
8. (ポスター) “Thermodynamic analysis of BCC/FCC martensitic transformation in the Fe-Mn-Al system”, T. Omori, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma, The 45th International Computer Coupling of Phase diagrams and Thermochemistry (CALPHAD XLV), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island,

Hyogo, Japan, May 29-June 3, (2016)

9. (ポスター) “Diffusion behavior and Kirkendall void in interfacial region of Fe/Ni-based alloy”, S. Takekawa, I. Ohnuma, S. Tachibana, K. Okuda., T. Omori, R. Kainuma, The 45th International Computer Coupling of Phase diagrams and Thermochemistry (CALPHAD XLV), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji Island, Hyogo, Japan, May 29-June 3, (2016)
10. (ポスター) “Texture formation in cold-rolled and recrystallized Fe-Ni-Co-Al-Ti-B shape memory alloys sheets”, D.Y. Lee, T. Omori, R. Kainuma, J Japan-Russia Joint Seminar “Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure” in conjunction with 2015 Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for “Materials Integration Center” and “Materials Science Center”, Hotel Hananoyu, Akiu, Sendai, Japan, March 18-19, (2016)

その他

I. プレス発表

2017 年 (H29 年)

「古河テクノマテリアルなど、形状記憶合金 新製造プロセス開発」

平成 29 年 8 月 29 日 (火) 鉄鋼新聞 第 4 面

II. 公開行事 (国際会議の主催)

磁性形状記憶合金に関する国際会議(ICFSMA 2016)を主催し、本事業の研究成果を国内外の研究者へ情報発信した。

名称 : **International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (ICFSMA 2016)**

主催者 : 貝沼亮介

日時 : 2016 年 9 月 5-9 日

場所 : 仙台メトロポリタンホテル (仙台市)

参加人数 : 112 名 (内、国外参加者 73 名、国内参加者 39 名)