最近の研究

巨大超弾性を示す鉄系形状記憶合金の開発

田 中 優 樹^{*}₁ 大 森 俊 洋^{*}₂ 檜 室 義 幸^{**} 須 藤 祐 司^{*}₃ 貝 沼 亮 介^{*}₄ 石 田 清 仁^{*}₅

1. はじめに

形状記憶合金は,加熱により元の形状に戻る現象(すなわち「形状記憶効果」)を示す合金であるが,多くの形状記憶合金が有する他の特性の1つに「超弾性(擬弾性)」がある. 通常の金属材料では,弾性歪量はたかだか1%以下であるのに対し,形状記憶合金の超弾性では,数%もの可逆的弾性歪が得られる.本現象は,応力誘起したマルテンサイトが除荷時に逆変態することにより起こり,通常,変態ヒステリシスの小さな熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金に顕著に出現する.Ni-Ti 基形状記憶合金は,多結晶でも7%以上の超弾性回復歪が得られるため,眼鏡フレームや医療用ガイドワイヤーなど,様々な分野で利用されている.しかしながら,金属間化合物であるNi-Ti 基合金は,冷間加工性が悪く原料素材も高価なため,製造性やコストの面からその応用範囲に制約が大きい⁽¹⁾.

一方,安価な形状記憶合金の代表として銅系合金と共に知られている,Fe-Mn-Si⁽²⁾⁽³⁾,Fe-Ni-C⁽⁴⁾,Fe-Ni-Co-Ti⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾等の鉄系形状記憶合金は,不規則fcc相(y相)を母相とするため高い加工性を有している.実際, y/ε (hcp)変態を利用したFe-Mn-Si基合金は,その低コストと優れた形状記憶効果特性を売りにして,クレーンのレール継ぎ目板として実用に供されている.しかしながら,従来の鉄系形状記憶合金の最大の欠点は,いずれの合金系においても形状記憶効果は示すが超弾性が殆ど得られない点であり,これが実用化における大きな障害となってきた.超弾性が得られないのは, $y/\varepsilon \approx y/\alpha'$ (bcc または bct)変態といった鉄系合金のマ

ルテンサイト変態が、基本的に変態ヒステリシスの大きな非 熱弾性型だからである. 牧らは、Fe-32 Ni-10Co-5Ti(at%) 合金において、L1₂構造のy'-Ni₃Ti 相を母相中に整合析出 させると、熱弾性型の y/α' (bct)変態が現れることを見出し たが⁽⁷⁾、この合金系において報告されている超弾性歪量は、 低温曲げ試験で得られた0.7%に留まり、室温では全く得ら れていない⁽⁸⁾. また、Fe-貴金属(Pd, Pt)系合金⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は、 ヒステリシスが非常に小さな熱弾性型 fcc/fct 変態を示し、 それに起因する形状記憶効果は確認されているものの、超弾 性については報告が無い.

さて, Fe-Ni-Al3 元系においては, y/α'変態が起きるよう な Fe-rich 側において y'-Ni₃Al 相が準安定的に析出するこ とが古くから知られていた.また、 γ/α' 変態に及ぼす析出の 影響についても幾つか報告されている⁽¹²⁾⁽¹³⁾.しかし、この 3元系合金における γ/α′変態は非熱弾性であり、形状記憶効 果や超弾性についての報告は無い. 最近, 著者らは, 牧らが Fe-Ni-Co-Ti 合金に対し熱弾性型変態を得るために提示し た合金設計手法⁽⁶⁾⁽⁷⁾を基に,Ni基超合金における合金設 計⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾等も参考にして、非熱弾性型のFe-Ni-Al系合金を 熱弾性型へ変える試みを行った. すなわち, γ/α'変態の変態 体積変化を減少させる効果のある Co を加えると共に, y'相 による析出強化向上に有効な合金元素を添加した Fe-Ni-Co-Al 基合金において,熱弾性型 γ/α' 変態を達成した. さ らに集合組織や結晶粒径制御を駆使することで、Ni-Ti 基合 金実用材の約2倍に相当する13%もの大きな超弾性が室温 で得られることを報告した⁽¹⁶⁾.本稿では,Fe-Ni-Co-Al基 合金において超弾性を得るために行った基本的な合金設計と 組織制御に関する概略、さらにこの合金の磁気特性について

** 東北大学大学院生;大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻(現在;古河スカイ株式会社) Development of Ferrous Shape Memory Alloy Showing Huge Superelasticity; Yuuki Tanaka, Toshihiro Omori, Yoshiyuki Himuro, Yuji Sutou, Ryosuke Kainuma and Kiyohito Ishida (Department of Metallurgy, Tohoku University, Sendai) Keywords; *shape memory alloy, shape memory effect, superelasticity, martensitic transformation, y/a' transformation, y'-L1₂ phase, Fe-Ni-Co-Al-based alloy, alloy design, microstructural controlling 2011年3月9日受理*

^{*} 東北大学;大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻

¹⁾博士研究員(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02)

²⁾ 助教 3) 准教授 4) 教授 5) 名誉教授





2. Fe-Ni-Co-Al 基合金の合金設計と組織制御

(1) Fe-Ni-Co-Al 基合金における準安定 y'相の相安定性 と第5元素添加の影響

図1にFe-30Ni-9Co-A1(以下 at%)の縦断面状態図を示 $f^{(17)}$. Fe-Ni-Co-Al4 元系合金の場合,マルテンサイト変 態温度は,Ni 濃度の増加に伴い低下していくが,室温で超 弾性を得るために適した変態温度が得られるのが,Ni 濃度 30 at%付近の合金である.このようなNi 濃度を有する Fe-Ni-Co-Al系においては,高温域では y単相域が14%Al 程度 まで広がっており,750℃以下の低温域においては y+y'-Ni₃Al2 相域が準安定的に存在する.従って,比較的高いAl 濃度を有する合金に対し,高温 y単相域からの焼入れと 600℃程度での時効を行うことで,多量の微細 y'相を整合析 出させることが出来る.

さて、Ni 基耐熱合金においては、Ti, Nb, Ta 等の合金元 素は y'-Ni₃Al 相を安定化し、その析出量を増加させること が良く知られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. 図 2 は、Fe-28Ni-17Co-11.5Al 合金に、これらの元素を含めた様々な元素を添加した時の、 準安定 y'相の固溶温度の変化を示したものである.ここ で、合金元素は Fe に置換する形で添加した.本合金系にお いても、Ti, Nb, Ta は y'相の固溶温度を大きく上昇させ、 y'相を安定化させる.中でも、その効果が最も大きいのが Ta である.図3に600℃で40時間時効した Fe-28Ni-17Co-11.5Al 合金および 2 at%Ta 添加合金の母相から得られた電 子回折図形と〈100〉_{y'} 超格子反射による暗視野像を示す.白 く見える微細粒子が y'相であるが、Ta を添加することで y'相がより微細かつ多量に析出することが分かる.



図2 Fe-28Ni-17Co-11.5Al 合金の準安定 y'相固溶温 度における添加元素依存性.



図3 溶体化処理後(1300℃×30分),600℃で40時間の 時効を行った試料の母相(y相)内部組織 (a) Fe-28Ni-17Co-11.5Al 合金,(b) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2Ta 合金.

以上の結果を踏まえ, Ta 添加合金の変態特性についてさ らに詳しく見ていきたい.

(2) Fe-Ni-Co-Al 基合金の γ/α′変態に及ぼす Ta 添加の 影響

図4にFe-28Ni-17Co-11.5Al 合金およびこれに Ta を2.5 at%添加した合金を1300℃で溶体化後,600℃で時効した試 料のマルテンサイト変態付近における電気抵抗曲線を示す. *M*_s, *M*_f, *A*_s, *A*_f はそれぞれマルテンサイト変態開始温度,マ ルテンサイト変態終了温度,マルテンサイト逆変態開始温 度,マルテンサイト逆変態終了温度である.また,**表1**に は,これらの合金と共に牧らにより報告されたFe-32Ni-10Co-5Ti 合金⁽⁷⁾⁽⁹⁾について,母相の強度とマルテンサイト の正方晶性を示した.従来,Fe-Ni-Co-Ti 合金において熱 弾性型変態が得られるのは,y'相の析出に起因した高い母相 強度と α'相の大きな正方晶性(*c/a*>1.1),さらに基地相に整 合な規則析出相による部分的な規則配列の導入によると考え られている.すなわち,母相の高強度化によって変態時の転 位導入が抑制され,さらに,正方晶性の増大と部分的規則化 により,晶壁面の移動度が上昇したためと説明されている⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽¹⁸⁾.Fe-Ni-Co-Al4元系合金の場合, y単相状態では,転位を含んだ"レンズ状マルテンサイト"が生成するが, y'相を析出させると,Fe-Ni-Co-Ti合金で見られると同様 な完全双晶から成る"薄板状マルテンサイト"が生成するようになる.また, y'相を析出させた Fe-Ni-Co-Al4 元系合金 では,形状記憶効果は得られるものの非熱弾性型変態であり,その変態温度ヒステリシスは,図4(a)に示すように少



図4 600℃で時効した後の試料におけるマルテンサイト変態付近の電気抵抗曲線.
(a) Fe-28Ni-17Co-11.5Al 合金(1300℃×30分→600℃×60時間),(b) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 合金(1300℃×30分→600℃×60時間),(c) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金(1300℃×16時間→600℃×72時間)ここでの電気抵抗比は室温における値を1としている.

なくとも500℃以上である.このため、4元系合金で超弾性 を得ることは明らかに困難である.表1を見ても分かるよ うに、4元系合金において変態が非熱弾性型となるのは、母 相強度やマルテンサイトの正方晶性が低いことが原因である と考えられるが、Taを添加することでその変態挙動は劇的 に変化し、2%程度の添加によって完全な熱弾性型に変えら れることが分かった.ちなみに、熱弾性型変態を示すTa合 金における変態ヒステリシスは、図4(b)に示す通り40℃以 下である.本合金が熱弾性型になったのは、表1に見られ るように、Ta添加により変態 y'相の析出量が増加して、母 相強度や正方晶性が大幅に上昇し、Fe-32Ni-10Co-5Ti 合金 とほぼ同程度のレベルまで達したためであることは明らかで ある.

(3) β相の粒界反応析出に及ぼす B添加と集合組織形成の効果

図5(a)にFe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 合金の時効後の 組織写真を示す.多量のB相が粒界に析出しているのが分 かる. Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金では、熱弾性型変態が得られた ものの時効中にこの様なβ-NiAl(B2)相の析出が起こり脆化 してしまうため,形状記憶効果や超弾性は殆ど得られない. さて、Ni 基や Fe 基合金に B を添加することで、粒界にお ける有害相の析出が抑制され、粒界が強化されることは古く から知られている.これは、Bが粒界に偏析することで、粒 界エネルギーが低下して不均一核生成が起こりにくくなると 共に、粒界における空孔濃度や粒界拡散係数の低下が生じる ためであると考えられている⁽¹⁴⁾.そこで、本合金において Bの添加を試みたところ、微量の添加によりβ相の出現を 抑制できることが判明した.図5(b)は、同図(a)の合金に 0.05 at%のBを添加した合金の時効後の組織(母相の結晶方 位はランダム)である. B添加により粒界のβ相析出量は大 幅に減少していることがわかる. ただし, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金の場合, 粒界エネルギーの低い小角粒界(方位差 ≤15°)や対応粒界(Σ3~29)ではβ相析出が完全に抑制され るが、粒界エネルギーの高い大角粒界(方位差>15°)におい ては析出を抑制することはできず、図5(b)のように、全体 の約半数以上の粒界にβ相が析出してしまう.

そこで、さらなるβ相析出の抑制を図るために、集合組

表1 Fe-Ni-Co-Al 基合金と Fe-Ni-Co-Ti 合金との特性比較.

合金組成(at%)	γ′相固溶温度 /℃	ビッカース硬さ /HV	熱弾性/ 非熱弾性	$M_{ m s}/{ m ^{\circ}C}$	$A_{\rm s}$	A_{f}	変態ヒステリ シス(A _f -M _s) /℃	マルテンサイト の正方晶性
Fe-28Ni-17Co-11.5Al	687	330	非熱弾性	-130	$>\!400$	>400	>500	1.01^{*}
Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta	924	450	熱弾性	-44	-55	-5	39	1.11**
Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B	932	402	熱弾性	-86	-143	-62	24	1.11*
Fe-31.9Ni-9.6Co-4.7Ti ⁽⁷⁾⁽⁹⁾	_	445	熱弾性	-146	- 155	-114	22	1.14^{*}

* X 線回折により決定

** TEM により決定



図5 非集合組織材,および{035}{100/集合組織材の 600℃で時効後の光学顕微鏡組織写真.
(a) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 非集合組織材 (90%冷間圧延→1300℃×30分→600℃×60時間)
(b) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 非集合 組織材(90%冷間圧延→1300℃×30分→600℃× 72時間)
(c) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B{035}

<100〉集合組織材(98.6%冷間圧延→1300℃×16 時間→600℃×72時間)

織を利用した.集合組織の形成は、特定の優先方位を与える だけでなく、粒界性格も変化させることが知られてい る⁽¹⁹⁾. すなわち, 集合組織により粒界性格を制御すること で、粒界エネルギーの低い小角粒界を増やし有害なβ相を さらに低減することを試みた. Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金を途中焼鈍なしで98.6%の冷間圧延をした 後,1300℃で再結晶させた時の背面反射電子回折(EBSD)法 による方位カラーマップと(100)極点図を図6に示す. RD, TD, ND は圧延方向, 圧延面内の圧延直角方向, 圧延面法線 方向である.図から、この板材では、強烈な{035}<100〉再 結晶集合組織が形成されているのが分かる.なお、この集合 組織材では、全粒界の60%が小角粒界から成り、対応粒界 (Σ3~29)を除いた大角粒界の割合はわずか30%である. こ のような集合組織は、98%以上の強冷間圧延と1250℃以上 の高温再結晶を施すことで形成されることが分かった. ま た、図5(c)は本集合組織材を時効した後の組織写真である が,集合組織材では,非集合組織材(図5(b))と比べて,粒 界を覆うβ相の量はさらに減少し、析出はほぼ完全に抑制 されていること分かる.尚,BフリーのFe-Ni-Co-Al-Ta5 元系合金でも、同様の加工熱処理により同等の集合組織を形 成できるが,β相の析出は全く抑制されない.本合金におい てβ相の析出を抑制するためには, B添加と集合組織形成 の両手法を併用することが必要である.



RD



図7 Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 板材におい て得られた室温における引張りサイクル試験結果.
(a)~(c) {035}<100>集合組織材(98.6%冷間圧延 →1300℃×16時間→600℃×72時間),(d)非集 合組織材(90%冷間圧延→1300℃×30分→600℃ ×72時間).(c)中には,Ni-Ti 超弾性合金ワイヤ ー(Ni-49.4 at%Ti, φ0.48 mm)を示す.

3. Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金の超弾性特性

β相析出が十分に抑制された Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 集合組織材と、抑制が不十分な非集合組織材の 室温における引張りサイクル試験の結果を図7に示す.これ らの試料のマルテンサイト変態温度は、図4(c)からわかる ように M_s = -86°C, A_f = -62°Cであり、結晶粒径はいずれ も約400 µmに揃えた.また、試験片は20 mm×1 mm×0.22 mmの板材であり、引張り軸方向は、圧延方向と平行とし た. {035}<100>集合組織を有する本試料の場合、引張り軸

500µm

2.884

1.698

1.000

0.589



図8 Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 集合組織材に対し、応力を付加、さらに除加した時の表面組織.

は母相の〈100〉方向に対応する.図7に示すように,非集合 組織材では、 β 相の存在に起因する粒界破壊により非常に脆 く超弾性は殆ど得られないのに対し,集合組織材では20% 以上もの伸びが得られ,さらに単結晶で得られる様なほぼ水 平な応力プラトーと良好な超弾性が現われる.図8には本集 合組織材に応力を印加・除加した時の表面組織を示すが,歪 と共にマルテンサイトが可逆的に出現・消失しており,確か に応力誘起変態を生じていること分かる.なお,図7(c)に 示すように,本集合組織材では多結晶でありながら最大 13.5%もの非常に大きな超弾性歪が確認された.この超弾性 歪量は,実用 Ni-Ti 超弾性合金ワイヤー(Ni-49.4 at%Ni, ϕ 0.48 mm,図7(c)中参照)の約2倍に相当する.

形状記憶合金の超弾性歪量は、現象論を基に予測すること が可能であり、母相とマルテンサイトの結晶構造と格子定数 が分かれば、容易に算出することができる⁽¹⁾. Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金単結晶に対し, Wechsler-Lieberman-Read 理論⁽²⁰⁾を基に計算した超弾性歪量を逆極 点図上に示したのが、図9である.計算には、X線回折に より実験的に決定した母相(y相)とマルテンサイト相の格子 定数(それぞれ, $a_p = 0.3604 \text{ nm}, a_M = 0.2771 \text{ nm}, c_M =$ 0.3069 nm)を用いた.尚、マルテンサイト相では、引張り 変形により応力誘起させた状態でX線回折を行い、その結 果を格子定数とした. この計算によると, Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B単結晶では、〈100〉方向に最大で8.7% の超弾性歪が予測される.幸いなことに、今回得られた集合 組織材では、圧延方向が最大超弾性歪を生み出す〈100〉方向 に一致しており、大きな超弾性を得るに最適な条件を持って いる. 多結晶でありながら, まるで単結晶の様なきれいな応 力変態挙動と大きな超弾性歪が得られたのはそのためであ る.しかし、今回実験で得られた集合組織材の超弾性歪量 は、この単結晶に対する計算結果よりもはるかに大きく、計 算値と一致しない. この原因は今のところ不明であるが, つの可能性として fcc→bct(c/a = 1.11)→bcc なる二段階的 な変態の発現が考えられる. 例えば, bct-α'マルテンサイト (c/a=1.11)を経由して、最終的に同じモル体積の bcc-α'マ



図 9 Wechsler-Lieberman-Read 理論⁽²⁰⁾を基に計算さ れた Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金単 結晶における超弾性歪量.

ルテンサイト(a=0.2867 nm)が生成するとすれば、fcc→bcc 変態により現れる超弾性歪の計算値は12.5%であり、実験結 果をうまく説明できる.また、図7(b)の応力歪曲線におけ る、印加時の応力プラトー域の歪量(=8.5%)が、bct- α '相 (c/a=1.11)の〈100〉方向で得られる歪量(=8.7%)とほぼ一 致することも、この二段階的な変態モデルの可能性を支持し ている.ただ、図8の写真4($\epsilon=10.3\%$)と写真5($\epsilon=11\%$) を比較すると、Cu系形状記憶合金等で度々見られる二段変 態とは異なり、二段階目の新たなマルテンサイト(bcc- α '相) の生成は観察されない.おそらく、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合 金における bct(c/a=1.11)→bcc 変態は、bct- α '相の正方晶 性が連続的に低下することで徐々に bcc に変化していくの ではないかと推測される.ただ、この変態モデルは推測の域 を脱しておらず、その解明は今後の課題である.

4. Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金の磁気特性

鉄系形状記憶合金の長所は、その原料の安さと高い加工性 にあるが、Ni-Tiや銅系合金と比べた時のもう一つの魅力的



図10 Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 集合組織材の磁気特性.

(a) 印加磁場, H=79.6~3981 kA/m の時の熱磁化曲線

(b) 室温で引張り応力を付加し, 歪を与えている状態で得られた磁化曲線

(c) 超弾性サイクル中の試料の磁化(H=398 kA/mの時)を歪に対してプロットした図

な点は、磁性を有することである.ここでは、図7(a)~(c) で示した Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 超弾性合金の基本的な磁気特 性とこの合金の持つ特異な磁気特性の一つを紹介する.

図10(a)に Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 集合組織 材から得られた熱磁化曲線(磁場, H=79.6, 796, 3981 kA/ m)を示す. 室温付近で見られる常磁性/強磁性変態は, 母相 における磁気変態であり、この図から母相のキュリー温度は 約45℃と決定できる.一方,-150℃近傍の低温域において はマルテンサイト変態によるヒステリシスが見られるが、比 較的飽和磁化に近いと考えられる H=3981 kA/m の加熱曲 線を見てみると、逆変態に伴って熱磁化曲線の折れ曲がりが 見られることから、母相とマルテンサイト相の磁気特性に何 らかの差異があることが示唆される.そこで、Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 集合組織材に引張り応力を加 え, 室温でマルテンサイト相を強制的に出現させた状態で磁 化を測定した.図10(b)は、その様にして得た磁化曲線であ る.ここで、図中実線は、応力印加過程の所定の歪量におい て得られたものであり、点線は、12.3%の歪を与えた後の除 加過程で得られた結果である. なお, 印加した磁場の方向 は、引張り方向に対して垂直とした.図に示すように、歪を かけていない状態の試料の磁化は40 Am²/kg 程度の低い状 態にあり、図10(a)の結果と一致するが、歪を加えていくと 磁化は上昇し、12.3%の歪を与えた状態では無歪時の約3倍 の140 Am²/kg に達する. この状態から応力を除去していく と、超弾性によって歪は回復していくが、それに伴い磁化は 低下していき、除加後はほぼ変形前の状態に戻っている。こ のような磁化の上昇と低下は、マルテンサイト相の応力誘起 と消失によるものと考えられるが、この結果から、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金では、母相とマルテンサイトの磁性が室温 においては大きく異なり、マルテンサイト相の方が高い磁化 とキュリー温度を有していることが分かる.また,超弾性サ イクル中の試料の磁化(H=398 kA/m)を歪に対してプロッ トすると、図10(c)に示す様な関係が得られ、概ね磁化が歪

に比例する.このような磁気特性は、材料の変形を磁化の変 化により検出する磁気-歪センサーへの応用が考えられる.

5. 終わりに

Fe-Ni-Co-Al 基合金を超弾性材料としてみた場合,その 優れている点は大きな超弾性歪であるが、もう一つは高い見 掛け上の降伏強度(厳密には応力誘起変態の変態開始臨界応 力)である.本鉄基合金の臨界応力は,750~800 MPa に設 定でき,実用に使われている Ni-Ti 超弾性合金の臨界応力 (室温ではおおよそ500 MPa)のおよそ1.5倍である.従って, Ni-Ti 基合金では適用できなかったより大きな超弾性歪,あ るいは、高い強度レベルが要求される新しい用途の創出が期 待できると共に、眼鏡フレームや医療用ガイドワイヤー、ス テントといった従来の用途に適用することで、その小型化や 高性能化も期待できる. また, Fe-Ni-Co-Al 基合金は, 図 7の応力歪曲線からも分かるように、非常に大きな応力ヒス テリシスを示す.応力ヒステリシスに囲まれた面積は,1回 の超弾性サイクルによって応力印加時に蓄えられた機械的エ ネルギーが除加中に熱エネルギーに変えられ散逸するエネル ギーに対応しており, 合金が超弾性サイクルによって吸収す る機械(制振)エネルギーとも言い換えることが出来る.現在 Ni-Ti 超弾性合金は、そのエネルギー吸収能により、復元機 能を持った新しい制震材料として応用が検討されている が⁽²¹⁾, Fe-Ni-Co-Al 基合金は, Ni-Ti 合金よりもさらに大 きなエネルギー吸収能を有するので、制震材料としても大い に期待できる.ただし、本合金を実用化させるには、耐食性 や耐熱性、疲労特性の向上など、具体的に改善すべき問題も 数多く残されており、その実現にはまだ多くの研究が必要で ある.

鉄系形状記憶合金は、Ni-Tiや銅系合金と並んで古くから 研究が行われてきた合金系であるが、鉄系に関する研究は Ni-Tiや銅系と比べるとはるかに少なく、その合金設計や組 織制御は十分に洗練されたレベルまで達していない.これ は、鉄系合金のマルテンサイト変態が基本的に非熱弾性であ り、応用上魅力的な超弾性を得ることが絶望的だったことが 一因と考えられる.しかし、非鉄合金に匹敵する程の優れた 超弾性特性が得られた本 Fe-Ni-Co-Al 基合金の出現を契機 に、今後は鉄系形状記憶合金の研究がより活発化して行くも のと予想される.将来、さらに優れた特性を有する鉄系形状 記憶合金が開発され、様々な分野で実用に供されることを期 待する.

本研究は、科学技術振興機構、日本学術振興会、科学研究 費補助金、グローバル COE、新エネルギー・産業技術総合 開発機構(NEDO)の支援の下に行われたものである.

文 献

- (1) K. Otsuka and C. M. Wayman, Eds.,: Shape Memory Materials, Cambridge University Press, (1998).
- (2) A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori: Acta Metall., **30**(1982), 1177–1183.
- (3) S. Kajiwara, A. Baruj, T. Kikuchi and N. Shinya: Proc. of SPIE. 5053, (2003), 250–261.
- (4) S. Kajiwara and T. Kikuchi: Acta Metall., **38**(1990), 847–855.
- (5) N. N. Ganzula, Y. N. Koval and V. V. Kokorin: Phys. Met. Metall., 47 (N4) (1979), 186–189.
- $(\,6\,)\,$ T. Maki, K. Kobayashi and I. Tamura: J. Phy. IV., $\mathbf{5}(C4)$ (1982), 541–546.
- (7) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minayo and I. Tamura: Scr. Metall., 18(1984), 1105–1109.
- (8) V. V. Kokorin, Yu. I. Samsonov, V. A. Chernenko and O. M. Shevchenko: Phys. Met. Metall., 67 (N4) (1989), 202–204.
- (9) T. Kakeshita, K. Shimizu, T. Maki, I. Tamura, S. Kijima and M. Date: Scr. Metall., 19(1985), 973–976.
- (10) T. Sohmura, R. Oshim and F. E. Fujita: Scr. Metall., 14(1980), 855–856.
- (11) D. P. Dunne and C. M. Wayman: Metall. Trans., 4(1973), 137–145.
- (12) E. Hornborgen and W. M. Mayer: Acta Metall., **15**(1967), 584–586.

- (13) E. Hornborgen and W. M. Mayer: Z. Metallk., 58(1967), 372–380.
- (14) C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, Eds.,: Superalloys *II*, John Willy & Sons, New York, (1987).
- (15) C. C. Jia, K. Ishida and T. Nishizawa: Metall. Mater. Trans., 25A(1994), 473–485.
- (16) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida: Science, **327** (2010), 1488–1490.
- (17) 檜室義幸:博士論文,東北大学(2002).
- (18) S. Kajiwara: Mater. Sci. Eng. A, 273–275 (1999), 67–88.
- (19) T. Watanabe, H. Fujii, H. Oikawa and K. I. Arai: Acta Metall., **37** (1989), 941–952.
- (20) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans. AIME, 197 (1953), 1503–1515.
- (21) L. Di Sarno and A. S. Elnashai: Prog. Struct. Eng. Mater., 5(2003), 60–76.

- 2004年3月 東北大学大学院工学研究科修士課程修了 2007年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
- 2007年4月より現職
- 専門分野:金属材料学

◎状態図と組織制御を用いた新規材料の開発に従事.





大森俊洋

檜室義幸



須藤祐司

貝沼亮介

石田清仁