

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**

1. はじめに

鉄合金のマルテンサイト変態は古くから多くの研究がされており、特に鉄鋼材料の強化法として広く利用されている。鉄合金のマルテンサイト変態には、 γ (FCC) $\rightarrow\epsilon$ (HCP)変態(Fe-Mn系)や $\gamma\rightarrow$ FCT変態(Fe-Pd系)もあるが、実用的に最も重要なのは $\gamma\rightarrow\alpha'$ (BCTまたはBCC)変態である。 $\gamma\rightarrow\alpha'$ 変態は、高温が密な構造(FCC)で低温が粗な構造(BCC)であり、他の金属で一般的な粗 \rightarrow 密変態(BCC \rightarrow FCCやBCC \rightarrow HCP)とは逆の特殊な変態であると言える⁽¹⁾。しかし近年、Fe-Mn-Alなどの一部の鉄合金において α 相(BCC)が γ 相へマルテンサイト変態することが報告され⁽²⁾、他の金属同様、鉄合金においても粗 \rightarrow 密変態が生じることが判明した。

マルテンサイト変態を利用した機能性材料として形状記憶合金が挙げられる。形状記憶合金では、加熱や磁場の印加により、変形した材料が元の形状に戻る形状記憶効果や、弾性的な変形量が数%から10%程度にも及ぶ超弾性が得られることから、センサー・アクチュエーター部品やガイドワイヤー、ステントなどの医療機器などとして利用されている⁽³⁾。実用的に利用されている形状記憶合金のほとんどは優れた形状記憶特性を示すTi-Ni系合金であるが、低廉な鉄合金で形状記憶特性を得ることができれば、形状記憶合金の利用用途は拡大することが期待できる。Fe-Mn-Si合金では $\gamma\rightleftharpoons\epsilon$ マルテンサイト変態を利用して形状記憶効果が得られ⁽⁴⁾、クレーンレール用継ぎ目板などに利用されている⁽³⁾。一方、鉄合金で明確な超弾性を得ることは、長年、実現されなかった。しかし、最近、Fe-Ni-Co-Al系多結晶合金で $\gamma\rightleftharpoons\alpha'$ マルテンサイト変態を利用して約13%にも及ぶ超弾性が得られるようになり⁽⁵⁾⁽⁶⁾、Fe-Pd単結晶合金でもFCC \rightleftharpoons FCTマルテンサイト変態に関係して超弾性を含む大きな弾性変形挙動が得られている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。また、Fe-Mn-Al-Ni系では、 $\alpha\rightleftharpoons\gamma$ マ

ルテンサイト変態を利用して超弾性が得られることがわかった⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。この合金における超弾性は、マルテンサイト誘起応力の温度依存性が極めて小さく温度変化による影響を受けにくい、といった特徴を有する。これらの鉄系超弾性合金は、既存のTi-Ni合金に対し低コストであること以外にも、このように特徴的な材料特性を有するので、超弾性材料として新たな展開が期待される。

本稿では、Fe-Mn-Al系合金を中心とした鉄合金の $\alpha\rightarrow\gamma$ マルテンサイト変態について、これまでの研究報告について紹介し、さらに、著者らの取り組んでいるFe-Mn-Al-Ni合金の組織制御と超弾性の研究を含めた国内外の研究状況を紹介する。

2. Fe-Mn-Al 3元系合金における $\alpha\rightarrow\gamma'$ マルテンサイト変態

Fe合金のマルテンサイト変態の中で、 α 相から γ 相への変態に関する報告は数少ない。富田らは、Fe-Cr-Ni急冷凝固箔帯において $\alpha\rightarrow\gamma$ マルテンサイト変態が生じることを報告している⁽¹¹⁾。さらに、Fe-Mn-Al-C合金バルク材においてもこの種の変態が起こり、マルテンサイト変態の結晶構造は18層周期であることが報告されている⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾。著者らも、Fe-Mn-Al 3元系において $\alpha\rightarrow\gamma$ マルテンサイト変態が起こることを確認している⁽²⁾。図1(a)(b)にFe-Mn-Al 3元系の光学顕微鏡写真を示す。図1(a)のFe-36at%Mn-15at%Al合金(以降、組成はat%で示す)では、一部にマルテンサイトのような組織が見られ、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察では、明視野像において多量の欠陥が観察されている(図1(c))。マトリックスの領域から得た制限視野回折図形(図1(d))はBCC(A2)構造を示しており、マルテンサイト(図1(e))は双晶を含むFCC(2M)構造を示している。このことから、この材料では $\alpha\rightarrow\gamma$ マルテンサイト変態が起きた

* 東北大学助教；大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)

** 東北大学教授；大学院工学研究科 金属フロンティア工学専攻
BCC/FCC Martensitic Transformation and Superelasticity in Fe-Based Alloys; Toshihiro Omori, Ryosuke Kainuma (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)Keywords: *martensitic transformation, shape memory alloy, superelasticity, CALPHAD, microstructural control, iron-based alloy*

2015年5月18日受理[doi:10.2320/materia.54.398]

ことがわかる．これに冷間圧延を加えると，さらに多量のマルテンサイト相が誘起することも確認されている⁽²⁾．図1(b)はFe-40Mn-15Al合金の光学顕微鏡写真である．Mn量を増加させることでマルテンサイト相分率が高くなっている．Mnは γ 相を安定化させる元素なので，この結果は鉄合金の相安定性から考えても妥当と言える．本3元系においてマルテンサイト変態を起こす組成域は，30~40 at% Mn-15 at% Al付近であり，状態図において γ 相との二相域⁽¹⁵⁾に近い領域である．

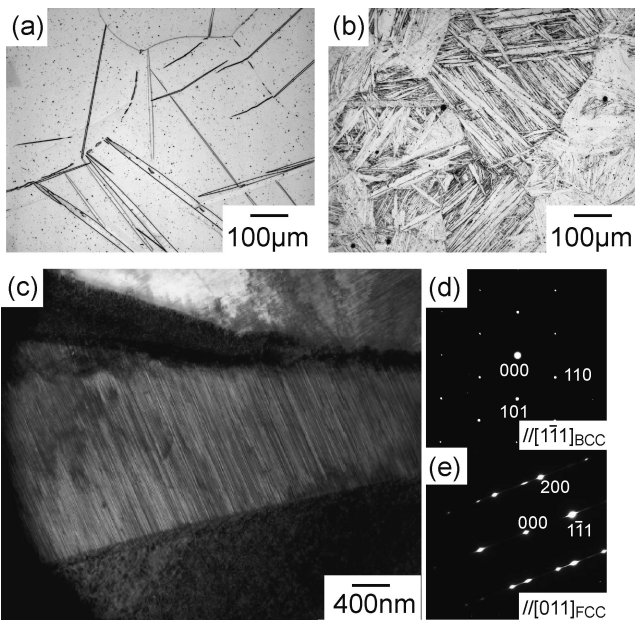


図1 (a) 1473 K, 30分間熱処理したFe-36Mn-15Alの光学顕微鏡写真, (b) 1473 K, 30分間熱処理したFe-40Mn-15Alの光学顕微鏡写真, (c) Fe-36Mn-15AlのTEM明視野像と(d)母相及び(e)マルテンサイト相の制限視野回折図形．

Fe-Mn-Al合金における $\alpha \rightarrow \gamma$ マルテンサイト変態は熱力学的に次のように説明できる⁽⁹⁾．図2は文献(15)の熱力学パラメータを用いてThermo-Calcにより計算した純FeとFe-Mn-Alのエントロピー変化($\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma} = \Delta S_{total}^{\gamma} - \Delta S_{total}^{\alpha}$, 上段)とGibbs自由エネルギー変化($\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} = \Delta G_{total}^{\gamma} - \Delta G_{total}^{\alpha}$, 下段)である．さらに, $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma} = (S_{nonmag}^{\gamma} + S_{mag}^{\gamma}) - (S_{nonmag}^{\alpha} + S_{mag}^{\alpha}) = \Delta S_{nonmag}^{\alpha/\gamma} + \Delta S_{mag}^{\alpha/\gamma}$, $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} = (G_{nonmag}^{\gamma} + G_{mag}^{\gamma}) - (G_{nonmag}^{\alpha} + G_{mag}^{\alpha}) = \Delta G_{nonmag}^{\alpha/\gamma} + \Delta G_{mag}^{\alpha/\gamma}$ のように, 磁気の寄与を考慮しない $\Delta S_{nonmag}^{\alpha/\gamma}$ や $\Delta G_{nonmag}^{\alpha/\gamma}$ をベースに磁性項 $\Delta S_{mag}^{\alpha/\gamma}$, $\Delta G_{mag}^{\alpha/\gamma}$ を加える形式で解析した．その結果について, 磁気項を除いた $\Delta S_{nonmag}^{\alpha/\gamma}$, $\Delta G_{nonmag}^{\alpha/\gamma}$ を点線で, 磁気を考慮した $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma}$, $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma}$ を実線で図2に示す．ここで, α 相のキュリー温度 T_C^{α} と γ 相のネール温度 T_N^{γ} も合わせて示した．純Fe(図2(a))では基本は $\Delta S_{nonmag}^{\alpha/\gamma} < 0$ だが, 磁気の寄与⁽¹⁶⁾により, α 相のキュリー温度よりやや高い温度から $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma} > 0$ と符号が逆転する．このとき, $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma}$ は α 相(高温) $\rightarrow \gamma$ (低温)に加え, さらに低温で γ 相 $\rightarrow \alpha$ 相となる．すなわち, α 相は強磁性となることにより, 中間温度の γ 相を挟み, 低温と高温で存在し得るのである．さて, Fe-Mn系は $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma}$ の温度依存性がMn濃度により著しく変化することが知られている⁽¹⁷⁾．実際, 図2(b)に示すFe-20Mn-10Alでは, Mn添加により α 相のキュリー温度は著しく低下し, より低温で $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma} > 0$ となり, $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma}$ も低温で正となる．さらにFe-36Mn-15Al(図2(c))では, α 相のキュリー温度が室温近傍まで低下するため, $\Delta S_{nonmag}^{\alpha/\gamma}$ と $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma}$ の差はほとんど見られない．すなわち, 磁性の寄与が顕著に小さく, $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma} > 0$ とならず, 低温でも $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} < 0$ のままである．また, 高温側で $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} = 0$ となる温度(T_0 温度)も低下している．Fe-Mn-Al系の T_0 温度をAl濃度に対して描くと図3の様になる．ここで, α 相のキュリー温度についても合わせて示した．この図からもキュリー温度近傍で α 相が安定化され, その結果20Mnまでは γ ループを形成できるが, 36Mnでは室温付

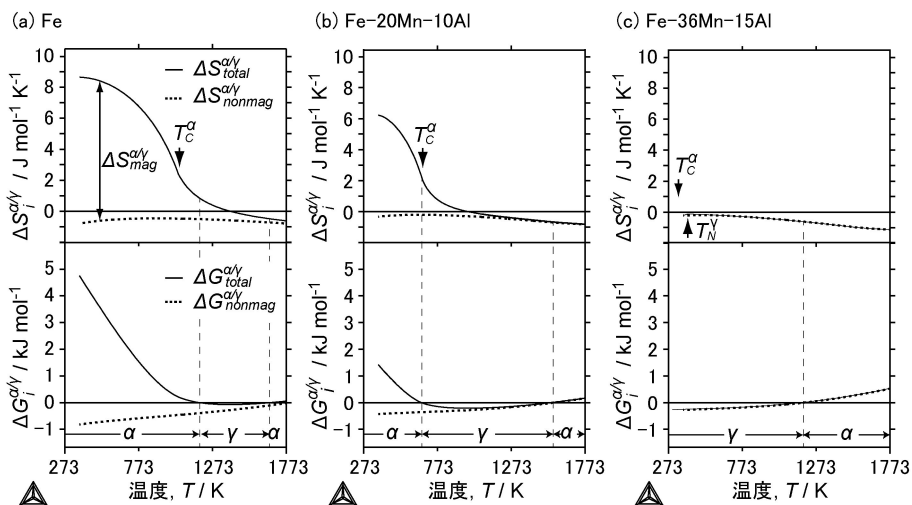


図2 Thermo-Calcで計算したエントロピー変化, $\Delta S_{total}^{\alpha/\gamma} = S_{total}^{\gamma} - S_{total}^{\alpha}$, $\Delta S_{nonmag}^{\alpha/\gamma} = S_{nonmag}^{\gamma} - S_{nonmag}^{\alpha}$ (上段)と自由エネルギー変化 $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} = G_{total}^{\gamma} - G_{total}^{\alpha}$, $\Delta G_{nonmag}^{\alpha/\gamma} = G_{nonmag}^{\gamma} - G_{nonmag}^{\alpha}$ (下段)．(a)Fe, (b)Fe-20Mn-10Al, (c)Fe-36Mn-15Al.

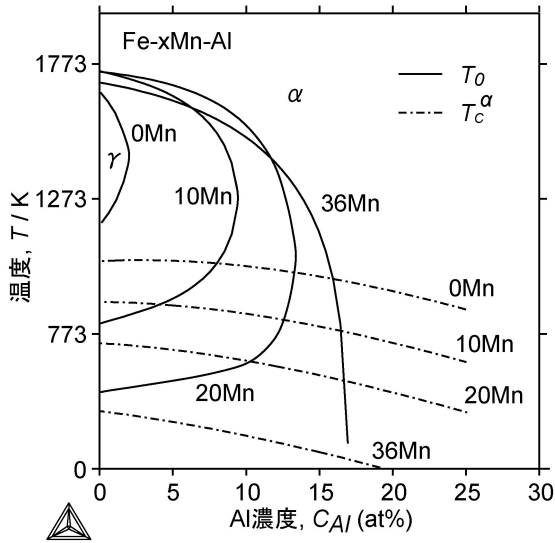


図3 Fe-Al, Fe-Mn-AlのMn濃度一定における計算縦断面状態図。 T_0 線と α 相のキュリー温度 T_c^α を示している。

近まで γ ループを形成せず、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が比較的低温で起こり得ることがわかる。本状態図から、Fe-36Mn-15Al 近傍の組成では高温の α 相から冷却すると γ 相に変態すること、また Fe 合金としては特異な α/γ マルテンサイト変態が生じることが理解できる。なお、低温に存在するとされる γ 相の反強磁性も相安定性に寄与しているが、その定量的な評価は今後の課題である。以上のように、Fe-Mn-X 系 (X: α 安定化元素) において、Mn, X (今回は Al) を添加して α 相の磁気の影響を抑制すれば、高温の α 相 (すなわち δ 相) から γ 相へ、他の金属でよく見られる粗 \rightarrow 密変態が得られる。

3. Fe-Mn-Al-Ni 合金における熱弾性型マルテンサイト変態

通常、超弾性は熱弾性型マルテンサイト変態において得られるが、Fe-Mn-Al 3 元系合金のマルテンサイト変態は非熱弾性型である⁽²⁾。しかし、Ni の添加により熱弾性型マルテンサイト変態が得られる。図4(a)は Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金 1473 K 溶体化材の熱磁化曲線である⁽⁹⁾。母相は強磁性 (キュリー温度 390 K) であり、マルテンサイト相は反強磁性と予想されている。マルテンサイト変態開始温度 $M_s =$ 約 243 K で磁化の強さが減少し始め、加熱すると逆変態により磁化が徐々に増加する。その熱ヒステリシスは約 150 K である。熱弾性型変態のヒステリシスは一般に 50 K 程度以下とされているが、それに比較して本合金のヒステリシスは異常に大きい。一方、図中に示した光学顕微鏡その場観察写真では、変態に伴うマルテンサイトプレートの可逆的な成長・収縮が確認できた。これは熱弾性型変態に見られる特徴のひとつである。応力に対してもマルテンサイトプレートの可逆的な移動は確認されている⁽⁹⁾。さらに、 ΔG が直線に近似できる温度範囲内であれば変態が生じるときの駆動力 $\Delta G^{\alpha/\gamma} \approx$

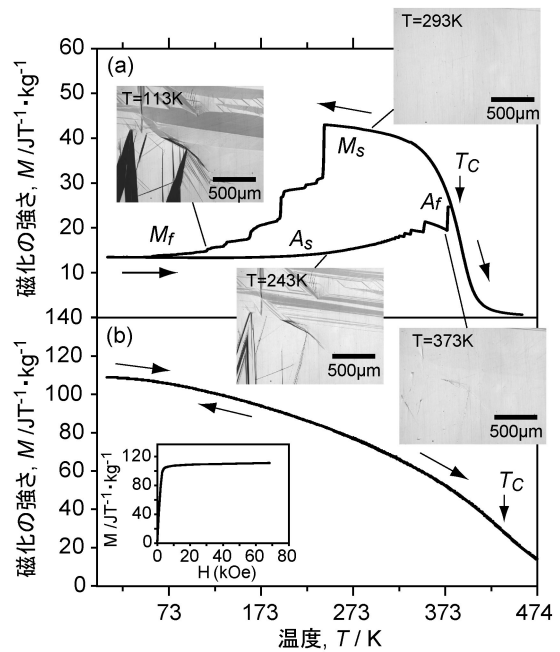


図4 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金の(a)1473 K, 30分間の溶体化材と(b)溶体化後 473 K, 6時間時効した試料の M-T 曲線及び光学顕微鏡その場観察写真。

$\Delta S^{\alpha/\gamma} \cdot \Delta T$ (ΔT : T_0 からの過冷度) の関係が成り立ち、本合金系の場合、 $\Delta G^{\alpha/\gamma}$ は $-32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ と見積もられる (表 1)。これは Fe-Ni などの非熱弾性型変態⁽¹⁸⁾ より 1~2 桁小さく、Ti-Ni の熱弾性型 B2 \leftrightarrow B1' 変態の 1/4 程度である。以上のことから、この変態は熱弾性型であると結論付けられる。またこの関係式から、熱弾性型にも関わらず変態ヒステリシスが広いのは、図2(c)で予想される通り、変態エントロピー変化が極めて小さいことに起因している。同様の理由で、低温まで冷却しても母相は一部残留すると考えられるので、低温での比較的大きな磁化は残留母相を反映したものであろう。なお、473 K で時効すると M_s 温度は低下し、6 時間時効材では熱的にマルテンサイト変態は誘起しなくなる (図4(b))。内挿図は 4.2 K での母相の磁化曲線であり、自発磁化は $108 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ である。

Ni 添加によりマルテンサイト変態が熱弾性型になる理由は、 β 相 (NiAl, B2 構造) のナノ析出に関係している。Fe-Ni-Al 系では、いわゆる規則化に基づく相分離 ($A_2 \rightarrow A_2$ (Fe-rich) + B2 (NiAl-rich)) が起こることが知られており⁽¹⁹⁾、Fe-Mn-Al-Ni でも同様な相分離が生じる。図5はマルテンサイト相中に 10 nm 程度の β -NiAl 相が析出した領域の HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark Field Scanning TEM) 像である⁽²⁰⁾。この観察手法では、結晶格子のカラム内における原子量が大きいほど明るいコントラスト (Z コントラスト) が得られる。図5の β 粒子内における輝点の配列は、強い輝点が Ni サイトを、弱い輝点が Al サイトを示しており、その規則配列から β 粒子は B2 構造に規則化していることが確認できる。マルテンサイト相は FCC 構造であ

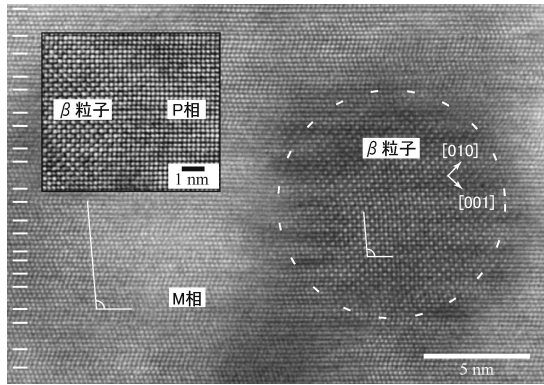


図5 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金のマルテンサイト(M)相中に β 相が析出した領域のHAADF-STEM像. 内挿図は加熱により逆変態させた後の界面付近の像([110]_{FCC}, [100]_{B2}入射). 内挿図は加熱により逆変態させた後の界面付近の像.

り、図中に白い線で示す位置に双晶欠陥が導入されている。明確な周期性は見られないが、少なくとも観察した領域では平均的に(5 $\bar{3}$)の積層周期を有している。これは、8倍周期(8M構造)の報告⁽⁹⁾⁽²¹⁾と矛盾しない。この組織を monoclinic として見たとき、 β 角(図5の白線で示した角度)は95°である。 β 相析出物が存在しないFe-Mn-Al 3元系合金のマルテンサイト相は2M構造であり、 $\beta=109.5^\circ$ である。すなわち、 β 相-NiAl粒子の存在により β 角が90°に近づいている。一方、本来、 β 相は立方晶だが、図5では明らかに95°ほど傾いている(これは制限視野回折図形⁽²⁰⁾からも確認できる)。内挿図はマルテンサイト逆変態後の母相と β 粒子のHAADF-STEM像である。界面にミスフィット転位が全く観察されないことから、逆変態前のマルテンサイト相と β 粒子も整合性を維持していたと考えられる。このことから、A2母相中に整合析出した β 粒子はマルテンサイト変態に伴うシアアを受けて弾性的にひずみ、同時に、マルテンサイト相もナノ双晶を導入して β 角を90°に近づけ、析出粒子との整合性を維持したと考えられる。このとき、マルテンサイト相と母相との晶癖面における格子整合性も保たれるはずである。よって、変態に必要な非化学的自由エネルギーも小さくなり、また、変態に伴う原子移動の可逆性も維持され、熱弾性型変態が得られたものと考えられる。 β 相が粗大になると、やがてマトリックスとの整合性を維持できなくなり、Fe-Mn-Al 3元系と同様に、非熱弾性型変態になるものと予想されるが、組織と変態の詳細な関連性については、今後の研究が必要である。

熱弾性型マルテンサイト変態を示す多くの既存合金は規則合金だが、Fe-Ni-Co-Ti系やFe-Ni-Co-Al系では、不規則FCC相(A1構造)中に γ' 規則相(L1₂構造)をナノ析出させることで熱弾性型変態を得ている⁽⁵⁾⁽²²⁾。Fe-Ni-Ti-C合金では、 γ' 相が微細な時は、変態後もマルテンサイト相と整合であり、粗大な時は非整合になるとされており、その臨界サイズは4-5 nm であると言われている⁽²³⁾⁽²⁴⁾。Fe-Ni-Co-Al-

Ta-B合金では、 γ' 相が5 nmのときに整合、22 nmのときはミスフィット転位が観察され、変態は非熱弾性型に変化する⁽²⁵⁾。Fe-Mn-Al-Niでは図5に示す通り、 β 相が少なくとも10 nmのときはマルテンサイト相と整合だと考えられる。以上のように、変態による結晶構造の変化が全く逆ではあるものの、不規則マトリックス中に整合ナノ析出させることで熱弾性型マルテンサイト変態を得ている点で、両合金は類似性がある。ただし、母相と整合析出物との組み合わせ(すなわち、BCC+B2とFCC+L1₂)の違いが超弾性特性にどのような影響を与えるかについては、今後の課題である。

4. Fe-Mn-Al-Ni合金の組織制御と超弾性

多結晶合金における超弾性は結晶粒径や集合組織などのミクロ組織に影響を受ける。図6はFe-34Mn-15Al-7.5Ni合金線(ϕ 1 mm)の超弾性挙動⁽²⁶⁾である。この線材は<110>再結晶集合組織が形成されている。 d は平均結晶粒径、 D は線直径で、 d/D は比結晶粒径を表している。 $d/D=0.41$ では図中のEBSD(Electron Back Scatter Diffraction)法で得たIPF(Inverse Pole Figure)マップのように直径方向に複数の結晶粒が存在している。このとき、超弾性はほとんど得られない。一方、 $d/D=2.19$ では結晶粒が線直径を貫通するバンパー構造であり、優れた超弾性特性が得られている。 d/D と超弾性による超弾性ひずみ量 ϵ_{SE} とマルテンサイト変態誘起の臨界応力 σ_c の関係をまとめたのが図7である⁽²⁶⁾。 ϵ_{SE} は d/D に強く依存しており、明瞭な超弾性を得るにはバンパー構造とする必要があることがわかる。バンパー構造では5%程度の超弾性ひずみ量が得られる。一方、マルテンサイト変態誘起臨界応力 σ_c は d/D が小さくなると高くなる。このことは、変形時の結晶粒間の拘束力が強いことを示している。多結晶体が外力を受けて変形する際、全体に渡ってひずみが均一で境界での連続性を維持されると仮定するTaylorモデルでは、変態誘起臨界応力 σ_c^{Taylor} と変態ひずみ量(=最大の超弾性ひずみ量) ϵ_{TS}^{Taylor} は

$$\sigma_c^{Taylor} = \frac{4S}{\eta} \bar{M} (T - M_s) \quad (1)$$

$$\epsilon_{TS}^{Taylor} = \frac{\eta}{\bar{M}} \quad (2)$$

となり(\bar{M} :修正Taylor因子⁽²⁷⁾, η :せん断の大きさ)、このモデルでは結晶粒間の拘束力は強く見積られることになる。<110>繊維集合組織なので $M^{<110>}$ を計算すると本合金は11.29と高く、Ti-Ni超弾性合金と異なり、また、Cu系超弾性合金と同様、強く粒間拘束の影響を受ける合金系である⁽²⁶⁾。そのため、図6の組織のように、結晶粒が線断面内に複数存在して粒間拘束を受ける場合は塑性変形がされやすく、断面を貫通する場合は各結晶粒が単結晶のように応力誘起変態・逆変態することで優れた超弾性が得られると考えられる。

以上より、結晶粒成長は優れた超弾性の鍵となる重要な組織制御因子であると言える。しかし、線形が太くなるほど大

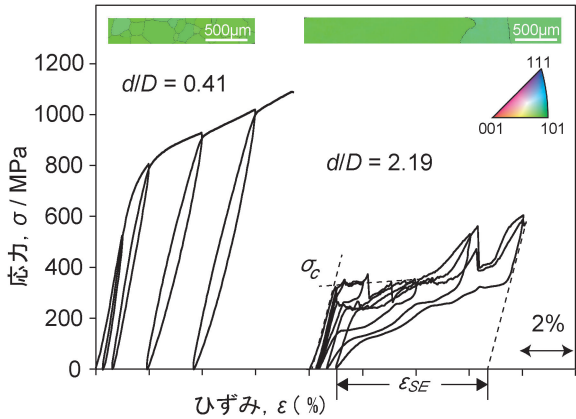


図6 冷間伸線後、1473 K 溶体化処理、473 K、3 時間時効処理を施した $\phi 1$ mm の Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金線における比結晶粒径 d/D と超弾性挙動の関係。EBSD で得た IPF (Inverse Pole Figure) マップは伸線方向の方位を示している。

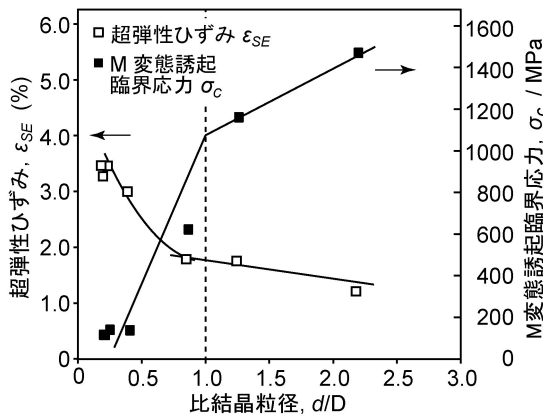


図7 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金線 ($\phi 1$ mm) の比結晶粒径 d/D と超弾性ひずみ量 ϵ_{SE} 、マルテンサイト (M) 変態誘起臨界応力 σ_c の関係。

きな粒径にする必要性があり、バンパー構造は得られにくくなるため、超弾性部材としての形状が制約されてしまう。そこで、異常粒成長等を利用して結晶粒を粗大化することが重要となる。Cu-Al-Mn 形状記憶合金では、 $\beta \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 変態を示す温度域で冷却・加熱のサイクル熱処理をすることで異常粒成長を得ている⁽²⁸⁾。本手法は、通常の熱処理プロセスで容易に巨大結晶粒が得られることから、量産プロセスにも適している。著者らは、Fe-Mn-Al-Ni 合金でも、高温で α 単相、低温で γ 相が析出するため、同様の冷却・加熱サイクル手法を試み、本手法の有効性を明らかにした。図8は、Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金を α 単相である 1473 K から冷却して $\alpha + \gamma$ 二相とし、再度、1473 K に加熱した時の異常粒成長開始時の組織である。異常粒の周囲の結晶粒内には多数の微細な結晶粒界が観察されるが、EBSD による解析の結果、これらは亜粒界であることがわかった。一方、異常粒内部にはほとんど亜結晶粒は存在していない。この異常粒成長現象

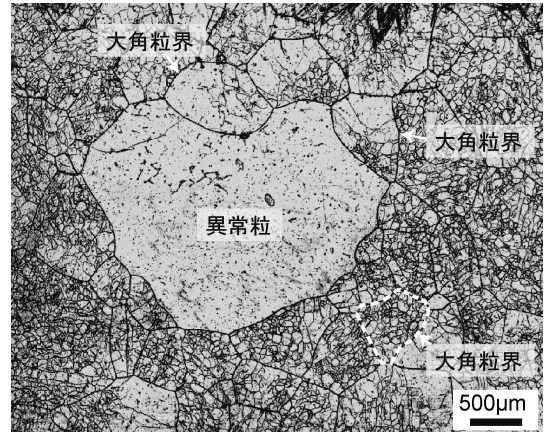


図8 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金の異常粒成長開始時の光学顕微鏡写真。周囲の結晶粒内には亜結晶粒が観察されている。

は、 γ 相が半整合的に析出した時に母相中に導入された亜粒界が、その後溶体化しても α 母相中に残留し、特定の結晶粒がそれら亜粒界の界面エネルギーを駆動力として急速に粒成長するため生じる、と説明できる。このサイクル熱処理を繰り返し実施することで、異常粒成長は何度でも累積的に生じ、最終的に単結晶を作製することが可能である。図9はゲージ長 8 mm で実施した単結晶試料の超弾性特性である⁽⁹⁾。繰り返し熱処理により数センチメートルの単結晶も容易に得られている。

Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金における超弾性の温度依存性を図10(a)に示す⁽⁹⁾。約6%変形に対して形状回復を示しており、さらに、各温度における応力があまり変動していない。通常、超弾性合金の応力は温度に強く依存し、例えば図中の Ti-Ni では、室温で超弾性を示すが、低温では熱的にマルテンサイト変態するため超弾性を示さず、高温ではすべりが導入されて変形が残留する。各種の多結晶超弾性合金の変態誘起臨界応力を図10(b)にまとめた⁽⁹⁾。応力の温度依存性は、Ti-Ni で $5.7 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ 、比較的小さい Cu-Al-Mn で $2.4 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ であるが、Fe-Mn-Al-Ni では 473 K 6 時間時効材で $0.74 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ 、24 時間時効材で $0.53 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ と一桁小さい。単結晶に対する温度依存性も調査されており⁽⁹⁾、[100] に対して引張で $0.54 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ 、圧縮で $0.41 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ が報告されている⁽²¹⁾。マルテンサイト変態誘起臨界応力 σ_c の温度依存性は次の Clausius-Clapeyron の関係で表される。

$$\frac{d\sigma_c}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon_{TS} \cdot V_m} \quad (3)$$

ここで、 V_m はモル体積である。 ϵ_{TS} 、 V_m は他の合金系と大きな違いはないが、変態エントロピー変化 ΔS は表1の通り $-0.43 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と非常に小さい。よって式(3)より、Fe-Mn-Al-Ni 合金における応力の温度依存性が小さいのは、明らかに ΔS が小さいことに因る。このような特徴により、Fe-Mn-Al-Ni 合金では環境温度にあまり影響されずに

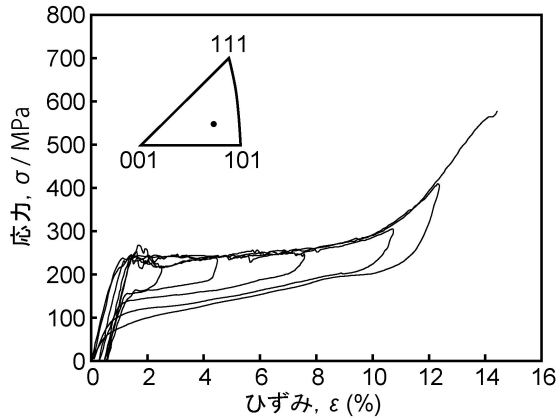


図9 サイクル熱処理により得た Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金単結晶 (473 K, 3 時間時効材) の室温での超弾性挙動. 引張方位は内挿図に示している.

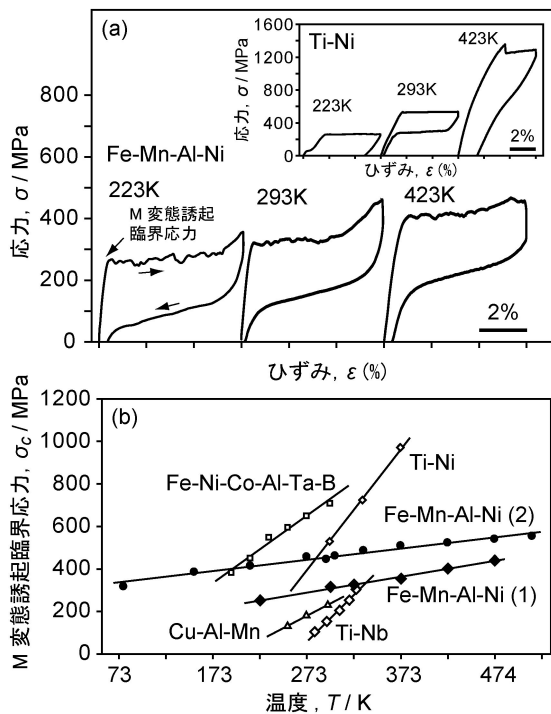


図10 (a) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金 (473 K, 6 時間時効) と Ti-Ni 合金の各温度における超弾性挙動. (b) 各種多結晶超弾性合金のマルテンサイト (M) 変態誘起臨界応力 σ_c の温度依存性. Fe-Mn-Al-Ni の (1) は 473 K, 6 時間時効材, (2) は 473 K, 24 時間時効材.

安定した力学的性質が期待できる. さらに, 応力の上昇はすべり変形を起こして超弾性発現温度を制限するが, Fe-Mn-Al-Ni 合金の温度に対する鈍感性は, 部材として使用温度範囲が極めて広いことも意味する.

5. おわりに

本稿では, Fe-Mn-Al 系合金で生じる $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ マルテンサイ

表 1 各種合金の変態自由エネルギー変化 $\Delta G^{\alpha/\gamma}$, 変態エントロピー変化 $\Delta S^{\alpha/\gamma}$, 変態ヒステリシス ($\approx 2\Delta T$).

合金系	$\Delta G^{\alpha/\gamma}/\text{J mol}^{-1}$	$\Delta S^{\alpha/\gamma}/\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$2\Delta T/\text{K}$
Fe-Mn-Al-Ni	-32	-0.43	150
Fe-Ni	-1000~-2000	-6.28	400
Ti-Ni	-131	-4.37	60
Cu-Al-Mn	-17	-1.15	30

ト変態とそれに付随して得られる超弾性に関し, 著者らの成果を含む国内外の研究を紹介した. 鉄合金のマルテンサイト変態は $\gamma \rightarrow \alpha'$ 変態がよく知られているが, 合金元素により相安定性を制御することで, 他の金属で見られる BCC 構造 α 相 (高温: 粗な構造) \rightarrow FCC 構造 γ 相 (低温: 密な構造) の変態が得られることが示された. その中で, 磁性が相安定性に及ぼす影響が大きいことが再確認された. なお, 他の Fe 合金では, 規則相ではあるが Fe-Mn-Ga 系でも類似した変態 ($L2_1$ (規則 BCC) \rightleftharpoons $D0_{22}$ (規則 FCT)) が報告されている⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾.

Fe-Mn-Al-Ni 合金は, 近年になり実現されるようになった鉄系超弾性合金のひとつであり, 比較的低廉な原料からなり, 熱間・冷間加工性も良好なので, 低コストでの製造が見込める. さらに, 応力の温度依存性が極めて小さく力学特性が環境温度に鈍感なので, 使用温度範囲が少なくとも 77 K から 423 K 程度までは可能である. このような鉄系超弾性合金は, 比較的小型の機能性部材として利用されてきた形状記憶合金を大型の構造部材へと用途拡大できる可能性を有する. 例えば, 巨大地震で建築物や橋梁などの土木構造物が変形を受ける際, 超弾性合金の自己復元力を利用した残留変形の抑制やエネルギー吸収による振動抑制を目的とした研究が国内外で行われている⁽³¹⁾⁻⁽³³⁾. この分野では, 超弾性特性に加え大型化とコスト, 加工性などが問題となっており, Fe-Mn-Al-Ni 合金は候補材のひとつとして大いに期待できる. なお, 本合金は粒界破壊など, 解決すべき問題点も見つかっており, 今後, 高延性化, 結晶粒成長を含む大型化, 疲労特性などに関する研究が必要である.

最後に, 本稿では, 東北大学名誉教授 石田清仁先生, 物質・材料研究機構 大沼郁雄先生, 東北大学 長迫実先生, 大学院生 安藤佳祐氏 (現 JFE スチール株式会社) との共同研究の成果を多数紹介させていただきました. 心から御礼申し上げます.

文 献

- (1) 西澤泰二: ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会, (2005) (第二章).
- (2) K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: Appl. Phys. Lett., **95** (2009), 212504.
- (3) K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya and S. Miyazaki: Shape

