

## 連携記事

# Fe-Mn-Si形状記憶合金の相変態挙動と変形挙動

## Transformation and Deformation of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy

澤口孝宏 (独)物質・材料研究機構 材料ラボ  
主任研究員  
Takahiro Sawaguchi

### 1 はじめに

Fe-Mn-Si合金における形状記憶効果が初めて報告<sup>1)</sup>されて以来、約四半世紀が経過した。この合金に関する論文数について、例えば、トムソン・サイエンス社の文献検索サイトWeb of scienceを利用して、“Fe-Mn-Si”、“shape memory”などをキーワードに検索すると、400件程の論文を見出すことができる。国際会議のプロシーディングス集や一部の和文誌など、同検索サイトの対象に含まれない出版物の中にも、当該分野でしばしば引用される重要文献が多数存在するから、実際にはこれよりさらに多くの論文が発表されていると考えられるが、リストを発表年度順にながめていくと、この合金が研究されてきた経緯が推測できて興味深い。発見後最初の10年間には、Fe-Mn-Si合金の形状記憶特性、相変態挙動や変形挙動と内部組織の関係、最適組成探索、部材製造など、基礎から応用の幅広い範囲の取り組みがなされており、現在も研究対象となっている項目の多くについて、そのエッセンスをこの時期の文献に見出すことができる。一方、上記検索結果のほぼ半数近くは2000年以降に発表された論文であり、研究活動は今なお世界中で活発に行われている。研究内容は多岐に渡るが、形状記憶特性のさらなる改善、相変態挙動や変形挙動の未解決課題などが関心の中心となっているようである。解説記事<sup>2-6)</sup>も種々発表されており、新たに参入する研究者・技術者の道標となっているが、本報では、以下の構成で解説を試みたい。第2章では、被引用度が高い初期の重要文献を引用しながらFe-Mn-Si形状記憶合金の全体像を概説する。第3章および第4章では、それぞれ、内部組織制御による形状記憶特性改善、および非熱弾性の性質と擬弾性について、著者等の研究グループが議論に参加した比較的最近の話題を紹介し、Fe-Mn-Si合金の相変態挙動と変形挙動を論じる。第5章では、最近の応用展開に簡単にふれながら、今後の展望を述べる。

### 2 Fe-Mn-Si形状記憶合金研究 最初の10年

1982年、SatoらはFe-30Mn-1Si合金単結晶を用いた実験により、同合金が形状記憶効果を示すことについて初めて発表した<sup>1)</sup>。この合金の形状記憶効果はfcc構造のオーステナイト( $\gamma$ )相から、変形により生じたhcp構造のマルテンサイト( $\epsilon$ )相が、加熱により逆変態する過程で生じる。 $\epsilon$ 相と残留 $\gamma$ 相の間には、図1に示すような、いわゆる庄司-西山の方位関係(S-N関係)

$$(111)_\gamma // (0001)_\epsilon, [\bar{1}12]_\gamma // [\bar{1}100]_\epsilon$$

が成立することはよく知られており、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 相変態はShokley部分転位 $\langle 112 \rangle / 6$ が運動することにより進行すると考えられている。この結果、4種類の $\{111\}$ 晶癖面と各面上3種類の $\langle 112 \rangle$ シアア方位に対応した、合計12種類のマルテンサイト・バリエーションが存在する。変形により誘起される $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態では、外力に優位な方位のシアアが選択される。特定の $\langle 112 \rangle \{111\}$ せん断に対するシュミット因子を最大とする引張方位は $[\sqrt{2}+1, -\sqrt{2}+2, \sqrt{2}+1]$ (ほぼ $[414]$ に等しい)であり、この方位で変形すると最大の形状記憶効果が得られる。一方、複数のシアア系が活動しうる $[001]$ 方位な

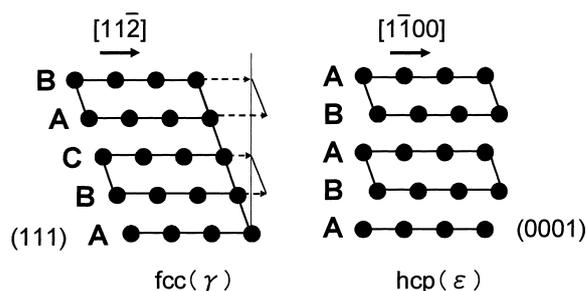


図1  $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態のシアア変形機構

どに対しては、形状記憶特性は極めて小さくなる<sup>7)</sup>。

その後、形状記憶効果は多結晶合金でも確認され、形状記憶特性を得るための必須添加元素であるMnやSiの役割や最適組成も調べられた<sup>8-10)</sup>。形状記憶特性の組成による変化はマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ ) とネール点 ( $T_N$ ) の関係で説明できる<sup>9,11)</sup>。形状記憶特性が得られるMn濃度範囲において、 $M_s$ はMn含有量の増加とともに低下し、 $T_N$ は逆に上昇していく。一方、 $T_N$ はSi添加により低下するが、 $M_s$ はSiの影響はほとんど受けない。 $T_N$ が $M_s$ より上に位置すると、 $\gamma$ の安定化が起こり $M_s$ 点は観測されなくなる。Mn量が低くなると、 $M_s$ が室温以上になってしまうため、室温で変形する場合すでに $\epsilon$ マルテンサイトが存在し、これが応力誘起変態を抑制し、形状記憶特性の低下に繋がる。こうしてMn量とSi量の最適バランスを調査した結果、Fe-(28-32)Mn-6Si付近が形状記憶効果を得るための最適組成であることがわかっている。Siの役割としては、この他、母相の固溶強化によるすべり変形の抑制、積層欠陥エネルギーの低下、短範囲規則化による $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ 変態の可逆性向上も寄与していると考えられる<sup>9,12,13)</sup>。

多結晶合金の形状記憶効果は、溶体化処理条件下ではたかだか回復ひずみが2%程度と非常に小さいことが欠点であったが、この合金に、数%の変形と加熱による回復を繰り返すと、形状回復率が大幅に向上することが発見された<sup>8,14)</sup>。さらに、CrやNiの添加による耐食性の改善についても取り組まれ<sup>15)</sup>、形状記憶特性と耐食性を兼ねたFe-28Mn-6Si-5CrやFe-16Mn-5Si-12Cr-5Niなどの組成が開発され、実用化に供されている。以降の記述では、これら、CrやNiを含む合金や含まない合金、微量添加元素を含む合金の結果が混在しているが、特別な場合を除きFe-Mn-Si合金の総称を用いて共通の性質について述べている。

応用化のターゲットは一方向形状記憶効果を利用したパイプ締結材である。形状記憶効果を利用したパイプ締結技術は、NbやFeを添加することにより相変態の温度ヒステリシスを意図的に大きく設計したNi-Ti基合金を用いて、米軍戦闘機の燃料パイプに用いられたのが始めである。低コスト鉄系形状記憶合金では一般配管用継手への適用が期待された。こうした締結技術のさきがけとして、自転車のフレーム締結部品として用いられた例もある<sup>4)</sup>。その後、実用化の対象は、形状回復ひずみを有効に活用できる大口径のものが中心となっている<sup>5)</sup>。

## 3 内部組織制御による形状記憶特性改善の試み

### 3.1 トレーニング処理

村上らは、変形と加熱を繰り返すことにより、形状記憶特性を改善できる可能性について報告している<sup>8,16)</sup>。その後の実験により、変形量を2.5%程度、加熱温度を600°C前後とすれば、変形・加熱の繰り返しの従い、形状回復率が向上することが見出され、トレーニング処理と名付けられている<sup>14)</sup>。この効果は、繰り返し変形によって母相が加工硬化される一方、変形・加熱過程で導入された積層欠陥がその後の変形の核となることにより、マルテンサイト誘起応力が低下することで説明される<sup>14,17,18)</sup>。変形量がこれより大きく加熱温度が低い場合(例えば、6%、470°C)<sup>19)</sup>、加工熱処理により反対に形状記憶特性が低下する場合もある。これは、前段の変形組織が、すべり変形のみならず、応力誘起マルテンサイト変態に対しても障害となっていることを示唆するものである。トレーニング処理により回復ひずみは最大約4%となり、実用化を達成する上で不可欠なプロセス技術となった。

Si添加が形状記憶特性発現に及ぼす役割やトレーニング処理の効果についての考察から、良好な形状記憶特性を示す試料に共通の特徴がいくつか指摘されている<sup>1,12,13,15)</sup>。総合すると以下の通りである。

- (1) すべり変形が抑制され、変形が応力誘起 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態のみで行われる。
- (2) Shockley部分転位の運動が可逆的である。
- (3) 多くの粒内でシングル・バリエーションである。
- (4)  $\epsilon$ が微細である。
- (5) 生成する $\epsilon$ 量が多い。

(1)の観点からは、固溶強化や析出強化によるすべり変形の抑制が試みられているが<sup>20-22)</sup>、母相の強化のみでは形状記憶特性の改善効果は小さく、(2)の可逆的相変態・変形挙動を達成することが鍵となる<sup>13,23)</sup>。Shockley部分転位の運動の可逆性を向上させるためには、(3)と(4)の組織学的特徴が重要な役割を果たしている。Liuらは、原子間力顕微鏡を用いた組織観察により、トレーニング処理によって応力誘起される $\epsilon$ 板が微細かつシングル・バリエーション化する過程を詳細に調べている<sup>24)</sup>。図2に微細均一なマルテンサイトの観察例を示す。また、トレーニング処理したFe-Mn-Si合金において、引張変形により $\epsilon$ 相が生成する様子を光学顕微鏡で観察すると、まず、0.2~0.6 $\mu\text{m}$ の薄板が均一に生成し、それらが合体して3~8 $\mu\text{m}$ の板状に成長すること(図3)<sup>25)</sup>、および、0.2 $\mu\text{m}$ の $\epsilon$ 板を電子顕微鏡や高分解能電子顕微鏡で観察すると、1~10nmの極めて薄い $\epsilon$ 相と $\gamma$ 相とのラメ

ラ状組織からなっていること(図4)<sup>26)</sup>も報告されている。ラメラ状組織は非トレーニング処理材でも見られるが板厚がトレーニング処理材よりも大きい<sup>27)</sup>。また、冷却により生成する $\epsilon$ 相には、こうしたラメラ構造は見つかっていない<sup>28)</sup>。微細なシングル・バリエーションが形状回復に有利である理由として、応力誘起 $\epsilon$ 板の先端に堆積した単一シアアの

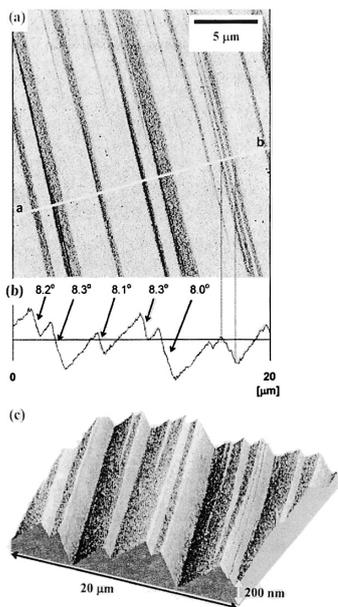


図2 加工熱処理を施したFe-28Mn-6Si-5Cr-0.5NbC合金中に応力誘起された均一微細な $\epsilon$ 板を示す原子間力顕微鏡像(a)、およびその断面プロファイル(b)と三次元像(c)

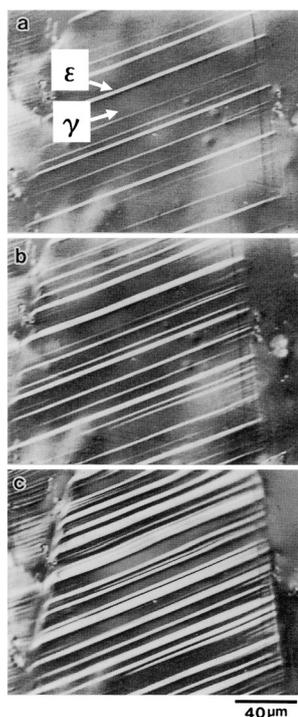


図3 加工熱処理したFe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni合金における応力誘起 $\epsilon$ 相の形成過程を連続的に撮影した光学顕微鏡像<sup>25)</sup>

Shockley半転位が、弾性ひずみ場によるバックストレスを生じ、回復時、 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 正変態と同じ結晶学的経路を通して $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態が生じうるためと考えられている。こうした $\epsilon$ 先端の弾性ひずみ場については高分解能電子顕微鏡による観察例もある<sup>27)</sup>。

トレーニング処理を施した試料の形状記憶特性は方位依存性を示すことも報告されている<sup>23, 29)</sup>。これは、トレーニング処理時の変形と同じ方向で変形した場合、トレーニング処理時に導入された積層欠陥が $\epsilon$ 相の核生成サイトとなるのに対し、これと90°の角度をなす方向の変形では、積層欠陥が $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態の障害として作用するためである。

### 3.2 非トレーニング型加工熱処理

Rongらは室温変形後、上記トレーニング処理よりは高い800°Cで加熱することにより、1回の加工熱処理で3.8%もの回復ひずみが得られることについて報告している<sup>30)</sup>。比較的高温での加熱を用いる加工熱処理の効果は以前から知られていたが、変形・加熱を繰り返してもそれ以上の特性向上は見られず、回復率はトレーニング処理(2.5%、600°C)よりは低いと考えられてきた。しかし、最近、StanfordとDunne<sup>31)</sup>は、15%の冷間圧延と800°Cの時効処理により、4.5%もの回復ひずみが得られることを報告している。また、Matsumuraら<sup>32)</sup>は、熱間圧延の仕上げ温度を800°C以下と低くした場合に、やはりトレーニング処理なしで4%近い回復ひずみが得られることを報告している。これらの効果は、1回の加工熱処理であるため、トレーニングの名称は用いられないことが多いが、文献31)および32)では、トレーニング処理と類似の特性改善メカニズムで説明されている。

ただし、詳細に調べると、トレーニング処理や室温変形を用いた1回の加工熱処理と高温変形の間には異なった特徴もある。Wangら<sup>33)</sup>は、形状記憶特性改善を目的とした熱間

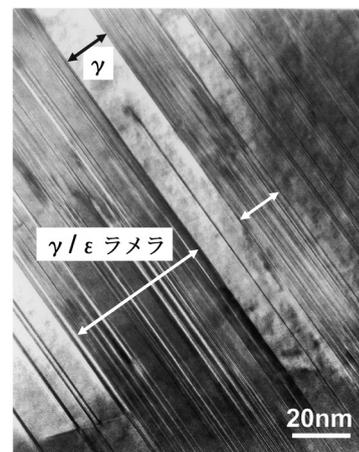


図4 加工熱処理したFe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni合金中の応力誘起 $\epsilon$ 相が示す $\gamma/\epsilon$ 微細ラメラ構造の高分解能電子顕微鏡像<sup>26)</sup>

圧延について、「オースフォーミング」という表現を用いている。報告されている形状記憶特性は高くないが、高温変形の影響を考える上で示唆的な考え方である。オーステナイトが塑性変形を受けると、残留応力と格子欠陥が入り、マルテンサイト変態が容易になった部分と困難になった部分とが生じる<sup>34)</sup>。このため、オースフォーミングすると、 $A_f$ 点は高く、マルテンサイト変態温度範囲は広がる。著者らの最近の実験結果でも、熱間圧延を用いた形状記憶特性改善プロセスの場合、室温変形した試料よりも $A_s$ 点は低く、 $A_f$ 点は高くなる特徴が確認されている。熱間圧延の影響については、さらに、3.4節で述べる集合組織の効果も重複しうるので注意が必要である。

### 3.3 微細析出物

Kajiwaraらは、トレーニング処理材に生成する応力誘起 $\epsilon$ 相が微細なシングル・バリエーションからなることをヒントに、Fe-Mn-Si合金に微小な整合析出物を形成させれば、これがマルテンサイトの核生成サイトとして働いて $\epsilon$ を微細化させ、トレーニング処理なしで良好な形状記憶特性が得られると予測した<sup>27)</sup>。この設計指針に基づき、NbおよびCを微量添加し、時効によりナノサイズのNbC析出物を形成させたFe-Mn-Si合金では、トレーニング処理なしで良好な形状記憶特性を得ることに成功している<sup>35)</sup>。さらに、時効処理前に熱間圧延、冷間圧延、室温引張による前加工を施すと、形状記憶効果はトレーニング処理なしでトレーニング材レベルまで改善する<sup>36-39)</sup>。この処理を施したNbC添加合金中に応力誘起される $\epsilon$ 相は、トレーニング処理したNbC無添加の合金と同様に、ナノレベルの微細 $\gamma/\epsilon$ ラメラ構造を示し、かつ、シングル・バリエーションであることも確認された<sup>39,40)</sup>。

微細整合析出物による形状記憶特性改善はVN窒化物でも報告されている<sup>41-44)</sup>。NbCとVNなどの析出物 (prep) はいずれも母相 ( $\gamma$ ) とキューブ・キューブの方位関係

$$(001)_\gamma \parallel (001)_{\text{prep}}, [100]_\gamma \parallel [100]_{\text{prep}}$$

を示す。また、FarjamiらはVN析出物が正八面体形状を示すことや、母相の8層毎に母相とVN析出物の格子定数差を緩和するミスフィット転位が存在することも観察している<sup>41)</sup>。こうした微細析出物が形状記憶特性を改善させる原因として、Kajiwaraらは、(1)母相の強化、(2)微細析出物が $\epsilon$ 相の核生成サイトあるいは $\epsilon$ 成長の障壁となることによる $\epsilon$ 板の微細化、(3)整合ひずみ場による $\epsilon$ 相へのバックストレスの増加、などを挙げている<sup>35)</sup>。一方、Kuboらは、正変態時、析出物を取り囲むように残された変態転位が逆変態時に活動するために、相変態の可逆性が得られると説明して

いる<sup>42)</sup>。

最近、Stanfordらは、NbC添加合金の形状記憶特性向上が、時効前の熱間圧延や室温引張によってなされていることについて、こうした加工熱処理そのものが特性改善に寄与していることを指摘している<sup>45)</sup>。トレーニング処理によらずとも、1回の加工熱処理が形状記憶特性改善に寄与しうることについては前節で述べたとおりであり、著者らの最近の研究でもこのことを確認しているが、これとは別にNbC析出物特有の効果も明らかに存在することを示す内部組織や相変態挙動も見つかっている。また、析出物添加型のFe-Mn-Si合金の場合、回復応力が300 MPa以上と高いことや、耐力が400 MPa程度と高い事も特徴である。これらの点については、別の機会に整理して報告する予定である。

Yamaguchiら<sup>46)</sup>は、VN添加型Fe-Mn-Si合金に“beating and heating”による高速変形を施すと、体積で数%の微細結晶粒がbcc構造の規則相に相変態することを見出している。規則相の構造は $\alpha$ -Mn型 $\chi$ 相と特定されている。VN析出物に加えて、難加工性結晶粒が分散したこの材料では、回復応力が400 MPaにも達する。この現象は、析出物や規則相結晶粒がShockley部分転位運動の障壁として働くという視点から説明されている。

### 3.4 集合組織制御

ここまで述べてきたとおり、形状記憶特性の改善方法としては、広く知られたトレーニング処理以外にも種々の方法が提案されてきている。しかしながら、こと形状回復ひずみに着目する限り、得られる値はたかだか4%を少し超える程度であり、単結晶で最初に報告された回復ひずみ(文献1)のグラフからは最高約9%の値が読み取れる)の半分以下と小さい。ランダム配向した多結晶試料では、性能改善の限界に達しているかに見えるが、この問題を集合組織制御によって解決しようとする試みもなされている。

Matsumuraらは、仕上げ温度850°Cで熱間圧延したFe-Mn-Si合金の圧延面直下に、圧延集合組織 $\{001\}\langle 110\rangle$ が発達して、形状記憶特性に異方性が生じることを報告した<sup>47)</sup>。熱間伸線加工の後、様々な温度で熱処理して集合組織の発達と形状記憶特性を調べた実験では、700°Cで熱処理した線材が $\langle 001\rangle$ 繊維集合組織を示し、他の条件よりも高い形状回復率を示すことが見出されている<sup>48)</sup>。

以上のように、Fe-Mn-Si合金における集合組織の報告例は、熱間加工した場合に限り、冷間加工と焼鈍の繰り返しによる再結晶集合組織はあまり発達しないようである。また、熱間加工の条件は、3.2節で述べた非トレーニング型加工熱処理と類似している。特に、加工熱処理の効果を論じた文献<sup>32)</sup>と、集合組織の観点からまとめた文献<sup>47)</sup>は、同一著者

による一連の研究である。熱間圧延集合組織が形状記憶特性に及ぼす影響については否定的な意見<sup>49)</sup>もあり、熱間圧延の効果が集合組織の発達によるものであるか、その他の内部組織変化に起因するものであるかについては、集合組織解析の報告例が少ないこともあり、議論が未決着である。しかし、文献<sup>47)</sup>のグラフから読み取れる圧延方向 (RD) の形状回復ひずみは5%近く、これまで報告されてきた回復ひずみとしては最高の値であり、集合組織の影響に関する今後のさらなる研究が期待される。

## 4 非熱弾性的性質と変態擬弾性

### 4.1 非熱弾性的性質

Ti-Ni合金やCu系合金などの形状記憶合金は、一般に熱弾性型マルテンサイト変態を示すことが知られている<sup>50)</sup>。熱弾性型マルテンサイト変態とは、変態による化学自由エネルギーの変化と変態に伴う弾性ひずみエネルギーの変化とが、平衡を保ちながら起きるようなマルテンサイト変態をいう。この種の変態では、マルテンサイトとオーステナイトの界面が温度の変化に応じて可逆的に前進・後退することにより、マルテンサイトが成長・縮小する。すなわち、逆変態においては界面が正変態と逆の経路をたどって運動することが、形状記憶効果の発現にも重要な役割を担っている。このタイプのマルテンサイト変態は温度ヒステリシスが小さいことも特徴である。これに対し、非熱弾性型マルテンサイト変態では、変態の進行はいったん生成したマルテンサイト晶がさらに成長するのではなく、残りの母相の中に新たなマルテンサイト晶を生成するという形で進行し、逆変態もマルテンサイト相中にオーステナイト晶が核生成する形で生じる。

一般に、Fe-Mn-Si合金の $\gamma \rightarrow \epsilon$ マルテンサイト変態は非熱弾性型として扱われる<sup>2)</sup>。マルテンサイト変態の進行は、界面の垂直方向への移動ではなく、Shockley半転位の界面に平行な方向への運動によってなされ、先に生成した板状 $\epsilon$ 晶が厚みを増すのではなく、順次新たに核生成した薄板状 $\epsilon$ 晶が合体することによって変態量を増加させる<sup>25,34)</sup>。また、熱弾性型マルテンサイト変態に見られる温度とマルテンサイト誘起応力の関係 (Clausius - Clapeyronの関係) も成立しないことが指摘されており<sup>2)</sup>、温度ヒステリシスも100℃以上と非常に大きい。にもかかわらず、形状記憶効果を示す理由は、 $\epsilon$ 板先端に存在するShockley半転位へのバックストレスによって説明される<sup>11,13,27,51)</sup>。Satoらは、Fe-Mn-Si合金の形状記憶効果は、従来の熱弾性的平衡では厳密に説明できず、熱活性化された転位が短範囲の障害物や長範囲の内部応力を克服しながら運動する過程によって記述すべきであることを説いている<sup>11)</sup>。

一方、 $\epsilon \rightarrow \gamma$ 逆変態は、正変態時最後に生成した $\epsilon$ 晶から順に、Shockley半転位が正変態と逆方向に運動することによって進行する<sup>25)</sup>など、部分的に熱弾性的特徴も有している。HsuとZuyao<sup>52)</sup>は、Fe-Mn-Si合金が、マルテンサイト変態の温度ヒステリシスが大きいにも関わらず、ある条件下では完全な形状記憶効果を示すことを指して、「半熱弾性型マルテンサイト変態 (semi-thermoelastic martensitic transformation)」と呼んでいる。こうした熱弾性的平衡を仮定した議論は次節の変態擬弾性を論じる場合には必要となる。

### 4.2 変態擬弾性

非熱弾性的性質が強いFe-Mn-Si合金は、熱弾性型形状記憶合金において共通に見られる性質である変態擬弾性 (transformation pseudoelasticity)、いわゆる超弾性効果を顕著には示さないと考えられてきたが、最近、いくつか擬弾性現象が報告されている<sup>46,53-59)</sup>。報告されている現象は、変態擬弾性で説明できるもの<sup>53-56)</sup>と、変態擬弾性とは異なる機構と考えられる擬弾性<sup>46,56-59)</sup>に分けられる。いずれも擬弾性は部分的であり、スプリングバックの非線形成分によって記述される。著者らがNbC添加型合金を用いて調査した変態擬弾性の例として、0.2%ずつ1.0%まで段階的な負荷と除荷を繰り返して測定した同合金の応力-ひずみ曲線を図5に示す。図中、PE<sub>0.2</sub>~PE<sub>1.0</sub>は、0.2%~1.0%の各負荷ひずみにおいて、スプリングバックの非弾性変形成分として現れる変態擬弾性ひずみである。これを変態擬弾性と考えた根拠は、A<sub>s</sub>点以上で除荷曲線の非線形性が出現し、非線形ひずみ成分 (PE) が温度上昇に伴い増加すること、および変形支配因子が応力誘起変態からすべり変形にシフトするM<sub>d</sub>点 (またはM<sub>s</sub><sup>σ</sup>の記号が用いられる) からPEが急激に低下して消失することである。同様の議論が文献<sup>53-55)</sup>でもなされている。しかし、こうした除荷曲線の非線形性は室温以下の温度でも報告されている<sup>56-58)</sup>。A<sub>s</sub>点以下の広い温度範囲で現れるこの非線形弾性挙動は、熱弾性的平衡の観点から

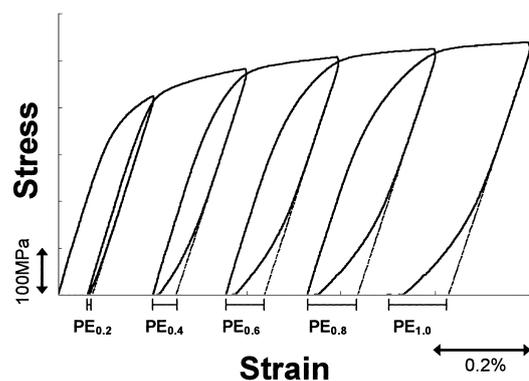


図5 Fe-28Mn-6Si-5Cr-0.5NbC合金の擬弾性挙動<sup>56)</sup>

説明することはできず、従来の変態擬弾性とは異なる特有の現象と考えられる。また、一定ひずみを負荷し続けたときの応力緩和現象<sup>59)</sup>や、除荷後の時間に依存した変形の進行、いわゆるひずみ時効現象<sup>56)</sup>など、時間に依存する擬弾性(この場合、英訳はanelasticityである)も報告されている。以上の各現象が、同じ機構に基づく現象の違う側面を見ているのか、複数の機構が混在するののかについてはまだよくわかっていない。このように、Fe-Mn-Si合金のマルテンサイト変態を熱弾性的に取り扱うと、あるところまではうまくいくが、おそらくはShockley半転位の運動が関与しているため<sup>11, 13, 27, 51, 56)</sup>に説明しきれない部分が出てくる。熱的に励起されたShockley半転位の運動に及ぼす温度と時間の影響についての系統的な研究が必要であると考えられる。

#### 4.3 応力誘起逆マルテンサイト変態

最後に、半熱弾性の性質に関連する現象の例として、著者らが発見した応力誘起逆マルテンサイト変態<sup>60)</sup>について述べる。Fe-Mn-Si合金を±0.2%以上の大きなひずみ振幅で引張圧縮塑性変形すると $\gamma/\epsilon$ 界面の可逆運動に伴う制振効果が得られる。塑性変形を利用した振動吸収は、近年、建築構造物を地震の被害から守る制震ダンパーとして活用されている。実用制震ダンパー材は低炭素鋼の製造プロセスを工夫することにより100~200 MPa程度まで低降伏点化させた低降伏点鋼(LYP)であるが、Fe-Mn-Si合金を低降伏点化させることができれば、可逆的塑性変形メカニズムを利用した新しい制震ダンパーが開発できると期待される。可逆的塑性変形メカニズムでは応力誘起された $\epsilon$ マルテンサイトが反対方向の応力によって逆変態すること、いわば、応力誘起マルテンサイト“逆”変態が生じることを暗黙裏に仮定しているが、これは、従来の熱力学モデルには含まれない考え方であり、現象の証明とともに新しい機構モデルの構築が必要であった。著者らは、原子間力顕微鏡や定量X線解析などを用いて、引張誘起された $\epsilon$ 板がその後の圧縮により逆変態する様子の直接観察に成功している(図6)。

応力誘起逆マルテンサイト変態の発生は熱弾性平衡を仮定することにより次の様に説明できる。マルテンサイト相とオーステナイト相の自由エネルギー差が相変態の駆動力に達した温度( $M_s$ 点)においてマルテンサイト変態が開始するが、外力により系がなされた仕事によって駆動力が与えられれば、これより高い温度でもマルテンサイト変態が生じる。これが従来の応力誘起マルテンサイト変態である。一方、引張変形によって $\gamma$ 、 $\epsilon$ の二相状態となったFe-Mn-Si合金に圧縮変形を施すと、残留する $\gamma$ 相から、圧縮方位に有利な $\epsilon$ 相バリエーションが応力誘起しうると同時に、圧縮変形が逆変態に有利な方向のシア変形を生じ、逆変態の駆動力を与え

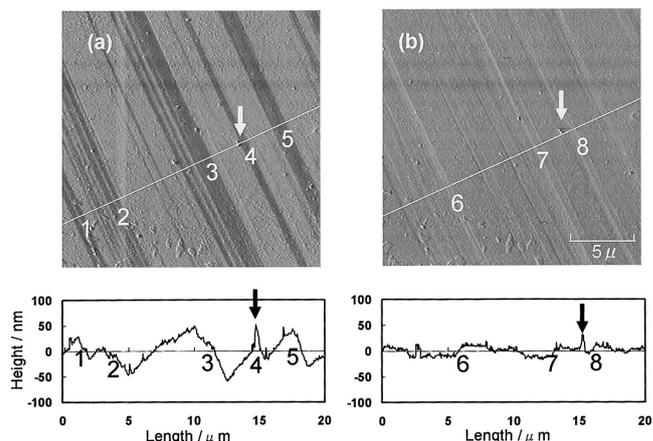


図6 Fe-28Mn-6Si-5Cr-0.5NbC合金を3%引張変形(a)、および引き続き3%圧縮(b)したときの变化を示す原子間力顕微鏡像。1-5は引張誘起 $\epsilon$ 相、6-8は圧縮誘起 $\epsilon$ 相である<sup>60)</sup>

ることにより、引張で生成した $\epsilon$ の $\gamma$ への逆変態も生じる。正変態と逆変態のどちらが生じるかは、粒の方位と $M_s$ 点、 $A_s$ 点の値や結晶方位によって決まるようである。

## 5 おわりに —応用新展開と今後の展望

低コストが魅力のFe-Mn-Si合金であるが、低コストを期待されるがゆえの厳しい開発課題を宿命的に抱えている。応用対象は建築土木分野など、一般鋼材レベルのコスト性に近づけることを期待される場合が多い。本報で列挙した各種特性改善プロセスのうち、製造コスト上昇に繋がりうるものは敬遠され、性能とコストのバランスを考慮した選択がなされる。パイプ締結用の実用化部材に対しては遠心鋳造法<sup>61, 62)</sup>が採用されている。遠心鋳造法の場合、円筒形状の部材を比較的小ロットで生産する目的に適しており、工程数が少なく、直径方向に粒が配向した特有の鋳造組織も特性に寄与することが期待される。Mnを高濃度に含むことも溶解プロセスの制約因子としてコスト上の根本課題の一つとなっている。この観点からは低Mn濃度で従来合金並みの性能を報告している文献<sup>63)</sup>が注目される。

比較的小さな回復ひずみを有効活用するためには大口徑の鋼管締結が有望な実用化ターゲットであり、形状記憶合金による曲線状鋼管の締結技術を利用した特殊なトンネル工法が実際のトンネル工事に採用されている<sup>64)</sup>。また、最近、クレーンレールの締結部分にFe-Mn-Si合金継ぎ目板が使用され、実用化進展の気配である<sup>3)</sup>。まだ開発途上ではあるが、セメント系材料の強化技術<sup>65, 66)</sup>など回復力の応用や制振(制震)合金<sup>46, 60)</sup>としての利用などの新用途についても今後の研究が期待される。Fe-Mn-Si合金がオーステナイト鋼として備えている優れた機械的性質に着目して、機能材料に分類

されてきたFe-Mn-Si形状記憶合金を、機能性を兼備した構造材料として捉え直すことも提案されている<sup>3)</sup>。Al添加により形状記憶特性を損なうことなく、延性を大幅に向上できることについても報告している<sup>67)</sup>。しかし、何より、単結晶では示された大きな回復ひずみを多結晶材料で実現することについては、この合金に関わる研究者、技術者が等しく目指すところである。

なお、本報で紹介した組織観察結果は、元金属材料技術研究所の故梶原節夫博士、元物質・材料研究機構の菊池武丕見博士、および物質・材料研究機構の小川一行博士によるものである。また、制震ダンパー開発研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)産業技術研究助成事業の支援のもと株式会社竹中工務店との共同研究により行われたものである。Fe-Mn-Si合金研究の歴史については、芝浦工業大学村上雅人教授、株式会社淡路マテリア丸山忠克氏および物質・材料研究機構津崎兼彰博士から、共同研究を通じて頂戴した貴重な情報を参考にさせて頂きました。

#### 参考文献

- 1) A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori : *Acta Metall.*, 30 (1982), 1177.
- 2) 佐藤彰一 : までりあ, 44 (2005) 4.
- 3) A. Sato, H. Kubo and T. Maruyama : *Mater. Trans.*, 47 (2006), 571.
- 4) 大塚広明 : 金属, (1990) 3, 29.
- 5) 丸山忠克, 大塚広明 : 金属, 66 (1996), 63.
- 6) T. Maki : *Ferrous shape memory alloys*, ed by. K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998), 117-132.
- 7) A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji and T. Mori : *Acta Metall.*, 32 (1984), 539.
- 8) 村上雅人 : 鉄と鋼, 72 (1986), 1575.
- 9) 村上雅人 : 鉄と鋼, 72 (1986), 1573.
- 10) 村上雅人 : 鉄と鋼, 72 (1986), 1574.
- 11) A. Sato, Y. Yamaji and T. Mori : *Acta Metall.*, 34 (1986), 287.
- 12) M. Sade, K. Halter and E. Hornbogen : *Z. Metallkd.*, 79 (1988), 487.
- 13) K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota, Y. Kurokawa, W. Nakagawara and T. Maki : *Mater. Trans.*, JIM, 33 (1992), 263.
- 14) Hiroaki Otsuka, Masato Murakami and Shoichi Matsuda : *MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats.*, 9 (1989), 451.
- 15) H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda and M. Murakami : *ISIJ Int.*, 30 (1990), 674.
- 16) M. Murakami, H. Otsuka, H.G. Suzuki and S. Matsuda : *proceedings of The International Conference on Martensitic Transformations*, (1986), 985.
- 17) M.M. Reyhani and P.G. McCormick : *Mater. Sci. Eng.*, A160 (1993), 57.
- 18) J.H. Zhang, S.C. Chen, L. Li and T.Y. Hsu : *Mater. Charact.*, 40 (1998), 37.
- 19) J.S. Robinson and P.G. McCormick : *Scripta Metall.*, 23 (1989), 1975.
- 20) P. Dai : *Journal of Mater. Sci. Lett.*, 19 (2000), 111.
- 21) N. Gu, C. Lin, X. Song, H. Peng, F. Yin and Q. Liu : *Mater. Sci. Forum*, 327 (2000) 3, 231.
- 22) A. Ariapour, I. Yakubtsov and D.D. Perovic : *Met. Mat. Trans.*, A32 (2001), 1621.
- 23) 森岡頼弘, 友田陽 : 鉄と鋼, 83 (1997), 389.
- 24) D.Z. Liu, S. Kajiwara, T. Kikuchi and N. Shinya : *Philos. Mag.*, 83 (2003), 2875.
- 25) T. Kikuchi, S. Kajiwara and Y. Tomota : *Mater. Trans.*, JIM, 36 (1995), 7198.
- 26) K. Ogawa and S. Kajiwara : *Mater. Trans.*, JIM, 34 (1993), 1169.
- 27) S. Kajiwara : *Mater. Sci. Eng.*, A275 (1999), 67.
- 28) H. Ohtsuka, S. Kajiwara, T. Kikuchi, T. Ishihara and K. Nagai : *J. Phys.*, IV 5 (1995), 451.
- 29) K. Yamaguchi, Y. Morioka and Y. Tomota : *Scripta Mater.*, 35 (1996), 1147.
- 30) L.J. Rong, Y.Y. Li and C.X. Shi : *Mater. Lett.*, 21 (1994), 395.
- 31) N. Stanford and D.P. Dunne : *Mater. Sci. Eng.*, A422 (2006), 352.
- 32) O. Matsumura, S. Furusako, T. Sumi, T. Furukawa and H. Otsuka : *Mater. Sci. Eng.*, A272 (1999), 459.
- 33) D.F. Wang, D.Z. Liu, Z.Z. Dong, W.X. Liu and J.M. Chen : *Mater. Sci. Eng.*, A315 (2001), 174.
- 34) 西山善次 : マルテンサイト変態 基本編, 丸善, 東京, (1971)
- 35) S. Kajiwara, D. Liu, T. Kikuchi and N. Shinya : *Scripta Materialia*, 44 (2001), 2809.
- 36) A. Baruj, T. Kikuchi, S. Kajiwara and N. Shinya : *Mater. Trans.*, 43 (2002), 585.
- 37) A. Baruj, T. Kikuchi and S. Kajiwara : *Mater. Sci. Eng.*, A378 (2004), 337.
- 38) A. Baruj, T. Kikuchi, S. Kajiwara and N. Shinya :

- Mater. Sci. Eng., A378 (2004), 333.
- 39) Z.Z. Dong, S. Kajiwara, T. Kikuchi and T. Sawaguchi : Acta Mater., 53 (2005), 4009.
- 40) 小川一行, 澤口孝宏, 菊池武丕児, 梶原節夫 : 日本金属学会誌, 70 (2006), 25.
- 41) S. Farjami, K. Hiraga and H. Kubo : Mater. Trans., 45 (2004), 930.
- 42) H. Kubo, K. Nakamura, S. Farjami and T. Maruyama : Mater. Sci. Eng., A378 (2004), 343.
- 43) S. Farjami, K. Hiraga and H. Kubo : Acta Mater., 53 (2005), 419.
- 44) S. Farjami and H. Kubo : Mater. Trans., 47 (2006), 564.
- 45) N. Stanford and D.P. Dunne : J. Mater. Sci., 41 (2006), 4883.
- 46) Y. Yamaguchi, S. Miyazaki, S. Kumai and A. Sato : Philos. Mag., 86 (2006), 4319.
- 47) O. Matsumura, S. Furusako, T. Furukawa and H. Otsuka : ISIJ Int., 36 (1996), 1103.
- 48) B.H. Jiang, X. Qi, Y.L. Ren and C.Q. Wang : Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 663.
- 49) N.E. Stanford and D.P. Dunne : ISIJ Int., 46 (2006), 1703.
- 50) K. Otsuka and C.M. Wayman : Introduction, ed by. K. Otsuka, C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, (1998), 1-26.
- 51) N. Bergeon, G. Guenin and C. Esnouf : Mater. Sci. Eng., A242 (1998), 87.
- 52) T.Y. Hsu and Z.Y. Xu : Mater. Sci. Eng., A275 (1999), 494.
- 53) O. Matsumura, T. Sumi, N. Tamura, K. Sakao, T. Furukawa and H. Otsuka : Mater. Sci. Eng., A279 (2000), 201.
- 54) H. Otsuka, K. Nakajima and T. Maruyama : Mater. Trans., JIM, 41 (2000), 547.
- 55) C.L. Li, D.J. Cheng and Z.H. Jin : Mater. Sci. Eng., A325 (2002), 375.
- 56) T. Sawaguchi, T. Kikuchi and S. Kajiwara : Smart Mater. Struct., 14 (2005), S317.
- 57) J.P. Yang and Y.G. Kim : Mater. Sci. Eng., A154 (1992), L1-L3.
- 58) X.X. Wang and C.Y. Zhang : Journal of Mater. Sci. Lett., 17 (1998), 1795.
- 59) Defa Wang, Wenxi Liu, Xiaodong Xing, Zhizhong Dong and Jinming Chen : Proc. SMST-2000 Conference Proceedings, (2000), 141.
- 60) T. Sawaguchi, P. Sahu, T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwara, A. Kushibe, M. Higashino and T. Ogawa : Scripta Mater., 54 (2006), 1885.
- 61) K. Ito, R. Sahara, S. Farjami, T. Maruyama and H. Kubo : Mater. Trans., 47 (2006), 1584.
- 62) H. Kubo, H. Otsuka, S. Farjami and T. Maruyama : Scripta Mater., 55 (2006), 1059.
- 63) K. Tsuzaki, Y. Natsume, Y. Kurokawa and T. Maki : Scripta Metall. Mater., 27 (1992), 471.
- 64) 丸山忠克, 栗田孝 : 金属, 74 (2004), 160.
- 65) Y. Watanabe, E. Miyazaki and H. Okada : Mater. Trans., 43 (2002), 974.
- 66) 澤口孝宏, 菊池武丕児, 小川一行, 梶原節夫, 池尾陽作, 小島正朗, 小川孝寿 : 日本金属学会誌, 69 (2005), 659.
- 67) 小山元道, 村上雅人, 小川一行, 菊池武丕児, 澤口孝宏 : 日本金属学会誌, 71 (2007), 502.

(2007年11月22日受付)