

鉄の変態に魅せられて Fascinating Transformation of Iron

石田清仁 Kiyohito Ishida

東北大学 大学院工学研究科 名誉教授



し はじめに

筆者が大学の講義で受けたFeの変態について深く関与し たのは、4年生の卒論研究である。当時、西澤泰二先生の研 究室に入り、卒論のテーマとして "Fe-Cr系のα/γ平衡とそ の界面移動度"を与えられた。学部3年生の講義を受けて、 鉄合金ではフェライト安定化元素はアループを、オーステナ イト安定化元素は7 開放型の状態図を呈する事は知っていた が、このFe-Cr系のアループは何とも異常な形状である。即 ち、A4点近傍ではCrはフェライト安定化元素であるが、A3 点近傍ではオーステナイトを安定化し7領域が拡がる。当時 は何故この様な相平衡を生じるかあまり考えなかったが、修 士、博士課程でこの鉄合金の相安定についての研究を行い、 更に40年以上を経た現在、このFe合金のα/γ平衡と相変態 についての研究を行う事になろうとは何か運命的な出会いを 感じる。今一番感じている事は、Feはいろいろな相変態を生 じ、何と魅力ある金属であろうかという事である。本稿では、 筆者が学生時代に行った研究の紹介も含め、Feの変態の魅 力について述べたい。

会の変態

Feは温度上昇とともにA₃点でbccからfccに、A₄点でfcc からbccに変態する事は金属屋なら誰でも知っている。bcc は α 相でフェライト、fccは γ 相でオーステナイトと称し、A₄ 点以上のbccを ∂ フェライトと呼称する事もステンレス鋼では よく出てくる用語である。通常の α 、 β 、 γ 、 ∂ の順であるの に何故 β が無いのだろうか。この疑問についても多くの人が 歴史的論争の遺物として存在していた事を御存知であろう。 即ち β Feは磁気変態点であるA₂点とA₃点の間に存在する別 の相と考えられていた。

図1は1906~1908年のLedeburの名著「鐵冶金学」に掲載

されているFe-C系状態図であるが¹⁾、 β Feの関与する相平 衡の重みが感じられる。現在βFeは存在しないが、その重 要性は当時と全く変わらない。このβFeについては西澤先生 が解説されているので²⁾御参照いただきたい。βFeへの変態 は、熱膨張や電気抵抗では僅かの変化しか示さないが、比熱 では入型の磁気比熱を示し、融解の潜熱に匹敵する程の大き な変態である。従ってFeの自由エネルギー、即ち相の安定 性に大きな影響を与える事になり、もしこのβ変態が出現し なければ常温でαFeは存在しないのである。図2は純Feの 圧力 (P) - 温度 (T) 状態図である。Feはα、γの他に高圧力 下でhcpの ϵ Feに変態する。図2の γ / ϵ 線を常圧まで延長し た時の変態温度は247℃と推定される。即ち、もしαFeの磁 気変態が存在しなかったらFeは7/ε変態が主体であり、実 用的には利用範囲が限られた魅力のない金属であったであろ う。図3はαFeの磁気エネルギーの寄与を全く考慮しない場 合のFe-C系状態図である。僅かに1527℃近傍に包晶反応は 出現するが、Liq.⇔γ+Fe₃Cの共晶反応が主体の状態図を示 し、共析変態もγ→a'マルテンサイト変態も生じないのであ る。εFeは図2に示すように高圧で出現するが常圧でも準安 定相として潜在し、例えばFe-Mn系やFe-Cr-Ni系オーステナ





イト系ステンレスで出現するγ/ε変態としてその姿を現して くる。この γ Feや ϵ Feの磁性もFeの相安定性に大きく影響 し^{3,4)}、特にFe-Ni系やFe-Pd系で出現するインバー特性と密 接に関係する。

前述した様に、Fe-Cr系のγループは異常な形状を呈して いるが、α相とγ相間の分配係数はCrの部分モル自由エネル ギー変化 $\Delta G_{cr}^{a/\gamma Fe}$ と次の(1)式のような関係にある。

ここで、 $x_{G}^{\alpha} \ge x_{G}^{\alpha}$ はそれぞれ α 相と γ 相の平衡組成、 $\Delta G_{cr}^{a \to \gamma}$ は純Crのfccとbcc間の自由エネルギー差であり、 $\Delta \Omega_{cr}^{\vec{r}}$ は α 相と γ 相間の相互作用エネルギーの差である。 $\Delta G_{Cr}^{\alpha/\gamma Fe}$ はフェライト/オーステナイト安定化パラメータとも 称される⁵⁾。 $\Delta G_{Cr}^{\alpha/\gamma Fe}$ は異常な γ ループより A_3 点から A_4 点で は符号がマイナスからプラスへ逆転する様な温度依存性を有 している事になる。この温度依存性に大きな影響を与えてい るのが磁気変態である^{6,7)}。即ち、鉄のキューリー点が合金元 素によって大きく変化すれば、ΔG^{α/γFe}の温度依存性が大き い事になる。従って図4に模式的に示したようにγループ型 Fe-X2元系とγ開放型のFe-Y2元系を組み合わせたFe-X-Y3 元系の α/γ 平衡は、 $\Delta G_{X+Y}^{\alpha/\gamma Fe}$ の温度依存性の符号が A_3 点と A4で逆転する場合には、Fe-Cr系のγループと同様のα/γ平 衡を呈する事が予想される。著者らはこの大きな温度依存性

(b) Fe = Y

(c) Fe = X = Y





を有する系として、Fe-Mn-X系(X:フェライト安定化元素) に注目した。それは図5に示す様に $Mn o \Delta G_{Mn}^{\alpha/\gamma Fe}$ が非常に 大きな温度依存性を有しているからである。詳細は原論文5) を参照いただきたいが、予想通りFe-Mn-V、Fe-Mn-Mo及び Fe-Mn-Si系の*α*/γ平衡はFe-Cr系のγループと類似した異常 な形状を呈した。熱力学解析の結果、Fe-Mn-X3元系のMn/ X=1の場合のα/γ平衡は図6に示す様にXのフェライト安 定化の程度によって (a) ~ (g) までの種々の形状を呈する事 がわかった。特に、(d) 型の α / γ 平衡はFe-Cr系の γ ループ と類似しているが、この図面が35年以上経て再び登場する とは当時、全く予想もできなかった。図7は、図6(d)の破線 で示したα相とγ相の自由エネルギーが等しいTo線にMs点 を付け加えたものである⁸⁾。Feリッチ側のMs点は一般に出 現するγオーステナイトからbccあるいはbctへのα'マルテン サイト変態に対応する。一方、MnとXの合金組成が高い組 成におけるTo線とMs点は矢印で示した様に高温でのα相の 領域から γ 相への変態に対応する。この様に通常のマルテン サイト変態とは全く逆の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が出現する事が状態図よ り予想される。この変態が実現した例としてFe-Mn-Al系⁸⁾と Fe-Mn-Ga系⁹⁾について紹介しよう。

図8はFe-Mn-Al系の状態図を熱力学的に解析したパラメー g^{10} を用いて計算した α 相と γ 相のTo線を示している。な お点線は実験値を基に外挿して推定したキュリー点である。 Mnが30at%以下ではTo線が低温で曲折するので $\alpha \rightarrow \gamma'$ 変 態は起こらず通常の $\gamma \rightarrow \alpha'$ になると予想されるが、キュリー 点が室温近くまで下がり磁性の影響が小さい。36%Mnでは 図7の高濃度側のTo線と類似しているので $\alpha \rightarrow \gamma'$ 変態が生 じる事が期待できる。図9はFe-36Mn-15Al (at%) 合金の冷 却マルテンサイト及び加熱時の組織を示している。500℃の 温度でもマルテンサイトは残存しており、この変態のヒステ リシスは大きく非熱弾性型である。図10はこの合金を冷間加 工した時の飽和磁化の変化を示したものである。bccの母相



図5 Fe-Mn系の $\Delta G_{Mn}^{a/\gamma Fe}$ の温度依存性



図7 Fe-Mn-Xのa/Y平衡とTo、Ms点との関係



図6 $x_{Mn}/x_X = 1$ の時のFe-Mn-X3元系のa/Y平衡 (a) $\Delta G_x^{a'/Fe} < 1046$ (J/mol)、(b) $1046 < \Delta G_x^{a'/Fe} < 1130$ 、(c) $1130 < \Delta G_x^{a'/Fe} < 1234$ 、(d) $1234 < \Delta G_x^{a'/Fe}$ 3264、(e) $3264 < \Delta G_x^{a'/Fe} < 4916$ 、(f) $4916 < \Delta G_x^{a'/Fe} < 10293$ 、(g) $10293 < \Delta G_x^{a'/Fe}$

フェライトは加工によってfccへマルテンサイト変態を起こす ためにその磁性が失われ、非磁性へと変化する。

Fe-Mn-Ga系でもFe-Mn-Al系と同様の変態が生ずると予想 されたため、状態図の決定とα→γ変態が生じる組成範囲を 調査した。図11はFe-Mn-Ga3元系の1000℃における等温状 態図であり、図中に●印で示した領域がマルテンサイト変態 を起こす。この場合、母相はL21のホイスラー構造、マルテ ンサイト相がfct構造である。図12はFe-28Mn-29Ga (at%) 合 金のマルテンサイト相の組織と冷却・加熱時のDSC曲線であ る。Fe-Mn-Al系とは異なり、ヒステリシスも小さく、熱弾性 型マルテンサイト変態である。図13に4.2Kから320Kでの磁 化の強さを測定した結果を示すが、低温程、換言すればマル テンサイト相が増える程磁化は大きくなり、マルテンサイト 相は強磁性を示す。また190Kの磁化曲線で明瞭に現れてい るが、磁場を印加した時とそれを除去した時とでは磁化の強 さに差が見られるが、これは磁場誘起マルテンサイト変態が



図8 Fe-Mn-AI系のTo線

Fe-36Mn-15Al:1200°C30min



図9 Fe-36Mn-15Al (at%)の冷却及び加熱時のマルテンサイト組織

生じた事を意味している。このようにFe-Mn-Al系とFe-Mn-Ga系ではα相からの変態でもその母相とマルテンサイト相の 磁性が全く異なる。即ち、Fe-Mn-Ga系の母相は非磁性でマ ルテンサイト相は強磁性を示しており、極めて興味深く今後 の研究に期待したい。

- **4** Fe-Ni 基合金の マルテンサイト変態と超弾性

図5で示したMnやその他の元素の $\Delta G_x^{\gamma Fe}$ の温度依存性 を決定する事が、筆者の学位論文の一部であったが¹¹⁾、その 際、Fe-Ni基合金の $\gamma \rightarrow \alpha$ '変態を利用して低温での値を求め た。学位論文も提出したので興味半分にFe-Ni-Si合金のマル テンサイト変態の実験を始めた。目的はSiが積層欠陥エネル ギーを低下させるので、Fe-Ni基合金もFe-Mn基合金と同様







にγ→ε変態が生じるのではないかとの期待があったからで ある。Fe-(26~28) NiをベースにSiをかなり添加するとMs 点が低下し、室温では7単相となる。これを室温で加工する と加工誘起マルテンサイトが生じるが、そのミクロ組織を観 察した時は非常に興奮した。何故ならFe-Mn 基合金で観察 される様な
εマルテンサイトと極めて類似した組織を呈して いたからである。予想した通りになったと喜び、確認のため X線解析を行ったら喜びが失望に変わった。結晶構造はbcc (正確にはbctかもしれない)を示していたからである。当時、 筆者はこの様な形態のbccのマルテンサイト組織は知らな かったが、これがFe-Ni系で観察される板状マルテンサイト であり、牧先生らの一連の研究が有名である12)。企業に就職 したので、この板状マルテンサイトの事は忘れていたが、大 学に戻り再び当時のFe-Ni-Si 基合金のマルテンサイトについ て研究を開始した。板状マルテンサイトが熱弾性型の変態を 生じて形状記憶効果を示す事も既に報告されており¹³⁾、この 系でその効果が発現するか否かを確認する事も研究を行った 理由の一つである。この系でも形状回復を示す事を確認する 事はできたが、特性としては十分でなかった14)。その後、母 相の強度を上げるためにSiをAlとTaに変え、さらにMs点 を上げるためにCoを添加した研究を続けた。そのためには、 Fe-Ni系やFe-Ni-Co系合金における(Ni, Fe)₃(Al, Ta)のγ¹相の固溶度などの状態図に関する基本データを得る事が合金設計に不可欠である。更に目標としたのは、形状記憶ではなく 超弾性であった。牧先生らのFe-Ni-Co-Ti系の熱弾性マルテンサイトの発見より既に20年以上経ても、まだ超弾性発現に 誰も成功していなかったからである。当時、博士課程の田中 優樹君が想像を絶する忍耐と努力の甲斐があって、ニチノールを超える超弾性が発見された¹⁵⁾。詳細は原論文を参照いただきたいが、その一部を紹介したい。

図14はFe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (at%) 合金の超弾 性特性を示している。NiTi合金の約2倍の約13.5%の超弾性 を示すが、プラトー領域の応力は約800MPa、強度は1GPaを 超える高強度超弾性鉄合金である。図15は応力を付加し更 に除去した際の組織変化を示しているが、マルテンサイトが 歪みとともに可逆的に出現、消失している事がわかる。この 合金は多結晶であり、冷間加工と再結晶によって {035} <100> 方位の集合組織が形成される事によって優れた超弾性が得 られる。しかし、実験で得られた超弾性の値は、現象論か ら推定される計算値よりも大きくその理由はまだよくわから



図12 Fe-28Mn-29Ga (at%) 合金のマルテンサイト組織とDSC 曲線



図13 Fe-28Mn-29Ga (at%) 合金の磁化の強さの温度依存性



図14 Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B (at%) 合金の超弾性特性

ない。一つの可能性としてfcc→bct (c/a=1.11) →bccへの 2段変態が考えられるが、その機構の解明は今後の課題であ る。この様に筆者にとっては、本合金の研究のルーツはマル テンサイトの形態に始まり、超弾性を得るまでに35年以上の 年月を要した。しかし実用に供するためには多くの問題を解 決しなければならないので、やっと研究がスタートしたと考 えている。いずれにせよ鉄合金のマルテンサイト変態にはま だまだ魅力のある大きな可能性が秘められている。

5 おわりに

本稿では筆者が学生時代に行った研究と40年近く経てそ れに関連する最近の話題について述べた。鉄合金の相安定 性には磁性が大きく関与し、その結果種々の相変態が生じ る。本稿では紙面の都合上触れなかったがα相からγ'相へ のマルテンサイト変態でも超弾性が出現したり、また常圧で もα相からhcp構造のε相へ変態し、このε相がさらに加工 によってfccのγ'相へと変態を行う事も最近確認している。 即ち、Fe-Mn基合金やFe-Ni-Cr系ステンレスで観察されるγ →ε→α'への変態と全く逆のα→ε→γ'変態が生じるのであ る。この鉄合金の千変万化の様相は、何と魅力的な金属だろ うと鉄の研究を始めて40年以上経た現在でも強く惹かれるの である。大学でも鉄合金の研究を行う人が減少しているが、 新機能材としても有望な金属である事は間違いない。これか らの新しい鉄合金の研究に期待するものである。

謝辞

本稿は、貝沼亮介教授、大沼郁雄准教授、須藤祐司准教授、 大森俊洋助教、田中優樹博士、安藤佳祐博士を始め、多くの 学生諸君との共同研究の成果によるものである。厚く感謝申 し上げる。

参考文献

- A.Ledebur: Handbuch der Eisenhuettenkunde, (1906~ 1908) (矢島忠正:官営製鐵所から東北帝国大學金属工 學科へ,東北大学出版会, (2010), 86より引用)
- 2) 西澤泰二:日本金属学会会報, 17 (1978), 790.
- 3) R.J.Weiss: Proc. Phys. Soc., 82 (1963), 281.
- 4) G.L.Stepakoff and L.Kaufman : Acta Met., 16 (1968), 13.
- 5) 石田清仁, 渋谷冽, 西澤泰二: 日本金属学会誌, 37 (1973), 1305.
- 6) C.Zener : J.Metals, 7 (1955), 619.
- 7) M.Hillert, T.Wada and H.Wada : J.Iron Steel Inst., 205 (1967), 539.
- 8) K.Ando, T.Omori, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Appl. Phys. Lett., 95 (2009) , 212504.
- T.Omori, K.Watanabe, R.Y.Umetsu, R.Kainuma and K.Ishida : Appl. Phys. Lett., 95 (2009), 82508.
- R.Umino, X.J.Liu, Y.Sutou, C.P.Wang, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida J.Phase Equi. & Diff., 27 (2006), 54.
- K.Ishida and T.Nishizawa Trans. Jpn. Inst. Met., 15 (1974), 217.
- 12) 牧正志,田村今男:日本金属学会会報,23 (1984),229.
- T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and I.Tamura Scr. Metall., 18 (1984), 1105.
- 14) Y.Himuro, R.Kainuma and K.Ishida : ISIJ Int., 42 (2002), 184.
- Y.Tanaka, Y.Himuro, R.Kainuma, Y.Sutou, T.Omori and K.Ishida : Science, 327 (2010), 1488.

(2010年7月15日受付)



図15 Fe-28Ni-17Co-11.5AI-2.5Ta-0.05B (at%) 合金の応力誘起及び除荷時の可逆的なマルテンサイト組織変化