鉄系形状記憶合金の最近の展開

Recent Progress on Iron-based Shape Memory Alloys

東北大学 大学院工学研究科

東北大学 大学院工学研究科 貝沼亮介

Ryosuke Kainuma

大学院工学研究科 東北大学 研究員 Yuki Tanaka

田中優樹

東北大学 大学院工学研究科 石田清仁 客員教授 Kiyohito Ishida

助教

大森俊洋

Toshihiro Omori

$\langle \mathbf{1} \rangle$ はじめに

形状記憶効果 (Shape Memory Effect: SM効果) とは、低 温状態で変形した後、ある温度以上に加熱した時に高温の元 の形状に戻る現象であり、この効果を生じる材料が形状記憶 材料である。合金系では、マルテンサイト (M) 変態を利用し たNi-Ti (ニチノール)、Cu-Zn-Al、Cu-Al-Mn系等の形状記憶 合金が知られている^{1,2)}。近年では、Ni-Ti系形状記憶合金が ガイドワイヤーやステントなど医療分野に用途を広げつつあ る。コストを考えると鉄を主成分とする形状記憶合金系は、 大きな魅力がある。しかし、 γ -fcc/ α '-bcc (bct) 変態もし くはγ-fcc/ ε -hcp変態を利用するFe-Ni系やFe-Mn-Si系と いった鉄系形状記憶合金は、形状記憶効果は示すが、超弾性 効果をほとんど得ることができない3。超弾性効果とは、応 力印加時の応力誘起変態と除荷時の逆変態を利用した変態擬 弾性であり、Ni-Ti系合金では6、7%もの弾性的な歪が得ら れる現象である。形状記憶合金の用途の6、7割は、超弾性を 利用した応用なので、鉄系形状記憶合金にとって超弾性を得 られない点が実用的に利用されない大きな理由の一つであろ う。著者は、10年ほど前の本誌において、SM効果や超弾性 の発現機構や良好なSM効果を得るための合金設計手法を含 め従来の鉄系形状記憶合金についての解説を行った4。

良好なSM効果、特に超弾性を得るためには、正変態や双 晶変形を経た後でも逆変態により元の母相原子配列に完全に 戻る必要がある。そのための大切な要素としては、

- (1) 熱弾性型M変態であり、M変態時に永久欠陥(転位等) がほとんど導入されない。
- (2) 双晶界面または晶癖面の移動が容易で、変形時に永久 欠陥 (転位等) がほとんど導入されない。
- (3) 部分的であれ、母相中に規則原子配列を有している。

の3つが挙げられる。まず、(1)に挙げられた熱弾性型変態と は、M相が冷却・加熱において可逆的に成長・収縮すること を特徴とする変態であり、多くの場合、変態の温度ヒステリ シスは20~30℃である。一方、M変態時に転位が導入され る場合には、一般に変態ヒステリシスが100℃を越えるよう な非熱弾性型変態となる。また、(2)では、変形時に変態で導 入された双晶や晶癖面による双晶変形の臨界応力が、すべり 導入のためのそれを越えるか否かを問題にしている。これら (1)、(2) は、いずれも永久歪である転位の導入を抑制するこ との重要性を示している。すなわち、超弾性を実現しようと するならば、転位が入らないように母相を強化すると共に、 変態体積変化や歪量を低下させることで変態による材料への ダメージを低減することが大切である。一方、(3)に挙げら れた規則原子配列は、M相から母相への逆変態において初期 の母相の原子配列へ戻る必然性を与える要素である。実際、 超弾性効果を示す合金のほとんどは、規則相もしくは金属間 化合物である。ただし、必ずしも母相そのものが規則相であ る必要はなく、不規則相中に規則相を整合析出物させる部分 的規則化も有効であることが知られている。

前報4)においては、主にFe-Ni-Co-Ti系やFe-Mn-Si系と いった鉄系形状記憶合金を中心に解説したが、その後約10 年間の間に、Fe-Ni-Co-Ti系の改良型である Fe-Ni-Co-Al-Ta系 や鉄系では従来報告の無いbcc/fct変態を利用したFe-Mn系 が開発されるなど、大きな進展がみられた。そこで本稿では、 これらの新しい鉄系形状記憶合金について紹介する。

FeNiCoAlTa系形状記憶合金

2.1 M 変態の熱弾性化

Fe-Ni2元系合金は、基本的には非熱弾性型fcc/bcc (bct) 変態を生じるが、この系のM組織は、Ni濃度の増加に伴う Ms温度の低下によってラス状からバタフライ状、レンズ状、

薄板状へと変化することが知られている5-8。低温域で生成 する薄板状M組織は、その内部に転位がほとんどなく、欠陥 の大抵はマイクロ双晶からなっていることから⁹、完全な形 状記憶を得るための要件の1つ(転位を含まない)を満たし ており、SM効果を示すFe-Ni系に共通した組織である。従っ て、fcc/bcc (bct) 変態型のSM 合金を新たに見出そうとする なら、まずは、薄板状M組織を示す合金系やそのための熱処 理条件を探索することが肝要である。実際、Fe-Ni-Co-Ti系に おいては、オースエージングにより母相に整合な規則析出相
 γ'(L1₂-Ni₃Ti)を微細に分散させることで母相を強化し、薄
板状M組織と良好なSM効果を得ている。特に牧ら¹⁰⁾は、Co を10%以上添加することによりfcc/bcc変態の体積変化を減 少させて双晶界面や晶癖面の移動度を向上させ、Fe-Ni系で 熱弾性型変態を得ることに初めて成功し、SM効果や超弾性 効果も確認している10-12)。ただ、残念なことに、熱弾性型変 態が得られる温度がかなり低く、さらに容易に安定析出相で あるη (D022-Ni3Ti) が粒界析出して脆化を引き起こすため、 超弾性歪も僅かしか得られない。

さて、Fe-Ni-Al3元系合金においては、fcc/bcc変態が起き るようなFerich側において、Fe-Ni-Ti系と同様に γ '(L1₂-Ni₃Al)相の析出は古くから知られていた。しかし、この3元 合金における変態は非熱弾性であり、形状記憶効果や超弾性 についての報告も無い。そこで、Fe-Ni-Co-Ti系と同様に、Fe-Ni-AlにCoを添加して相平衡を調査した。図1にCoを10% 近く添加したFe-30Ni-9Co-Al合金の縦断面状態図(at%)を 示す。Fe-Ni-Co-Al4元系合金の場合、M変態温度はNi濃度の 増加に伴い低下していくが、Ni濃度30at%付近の合金では室 温以下となる。このNi濃度の合金では、高温域において γ 単 相域が約14%の高Al濃度まで存在すると同時に、750℃以下 の低温域においては $\gamma + \gamma$ '2相域が存在するので、焼入れ後 に時効を行うことで、多量の微細 γ '相を整合析出させるこ



図1 Fe-30Ni-9Co-AI合金の縦断面状態図(at%)

とができる。しかし、このような析出組織を有する4元系合 金の変態も非熱弾性型のままであった。

そこで、Ni基耐熱合金においてγ'-Ni₃Al相を安定化し、そ の強度を向上させるTaの添加を試みた^{13,14)}。図2 (a) にFe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 合金 (at %) を1300℃で溶体化した 後、600℃で時効した試料の電気抵抗曲線を示す15)。変態ヒ ステリシスは40℃以下であり、明らかに熱弾性型変態を示し ている。 表1に、 Fe-Ni-Co-Al 系および Fe-Ni-Co-Al-Ta 系の母 相の強度とM相の正方晶性をFe-32Ni-10Co-5Ti合金^{10,16}と 比較して示す。従来、Fe-Ni-Co-Ti系において熱弾性型変態が 得られるのは、γ'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^{1,10,17)}。Fe-Ni-Co-Al4元系合金に2%程度のTaを添加す ることで熱弾性型となったのは、変態γ'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、それらが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 ことがわかる。なお、Fe-Ni-Si系でもFe-Ni-Ti系やFe-Ni-Al系 と同様にγ'(L1₂-Ni₃Si) 相の析出とそれに起因する形状記憶 効果が報告されているが、詳細は原論文を参照頂きたい¹⁸⁾。

2.2 粒界析出の抑制

図3 (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β相 (B2-NiAl) が結晶粒界に析出してい るのがわかる。Fe-Ni-Co-Al-Ta系では、熱弾性型変態が得ら



図2 (a) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta合金 (1300℃×30分→600℃× 60時間)と(b) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金 (1300℃ ×16時間→600℃×72時間)の電気抵抗曲線。電気抵抗比は 25℃における値を基準としている

れたものの時効中にこのような β 相の析出が起こり脆化する ため、多結晶試料において形状記憶効果や超弾性はほとんど 得られない。そこで、粒界エネルギーを低下させるBの添加 を試みたところ、微量の添加により β 相の出現を劇的に抑制 できることが判明した。図3(b)は、同図(a)の合金に0.05at% 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。また、粒界エネルギーの低い小角粒界や対応粒界 ($\Sigma 3 \sim \Sigma 29$)では β 相析出がほぼ完全に抑制されるが、粒 界エネルギーの高い大角粒界においては析出を抑制できない こともわかった。しかし、残念ながら全体の約半数以上の粒 界に β 相が析出してしまうため、目に見える延性改善を得る に至らない。

そこで、さらなるβ相析出の抑制を図るために、集合組織 の利用を試みた。集合組織は、単に特定の優先結晶方位を与 えるだけでなく、粒界の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 低減できる可能性がある。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 (100) 極点図を図4に示す。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ことが判明し、全粒 界の内、約60%が小角粒界で、対応粒界を除いた大角粒界の 割合は、わずか30%であることがわかった。なお、このよう な集合組織の形成には、98%以上の強冷間圧延と1250℃以上 の高温再結晶を施すことが必要である。図3(c)は、本集合 組織材を時効した後の組織写真である。集合組織材では、ラ ンダム方位材(図3(b))と比べて、粒界を覆うβ相の量はさ らに減少し、ほぼ完全に粒界析出が抑制されている。なお、B フリーのFe-Ni-Co-Al-Ta5元系合金でも、同様の加工熱処理



図3 (a) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 合 金 ラ ン ダ ム 方 位 材 (90 % 冷間圧 延 → 1300 ℃ × 30 分 → 600 ℃ × 60 時間)、(b) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金 ランダム方位材 (90%冷間圧延 → 1300 ℃ × 30 分 → 600 ℃ × 72 時間)、(c) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金集合組織材 (98.6%冷間圧延→1300 ℃ × 16時 間→600 ℃ × 72 時間)の光学顕微鏡写真



図4 98.6%の冷間圧延と1300℃×16時間の溶体化を行ったFe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B合金の(001)正極点図

合金組成 (at.%)	γ'相固溶温度 (°C)	ビッカース硬さ (Hv)	熱弾性/ 非熱弾性	<i>M</i> _s (°C)	A_s (°C)	<i>A</i> _f (°C)	変態ヒステリシ ス(<i>A_f-M_s</i>) (°C)	マルテンサイ トの正方晶性 <i>c/a</i>
Fe-28Ni-17Co-11.5Al ¹⁵⁾	687	330	非熱弾性	-130	>400	>400	>500	1.01*
Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta ¹⁵⁾	924	450	熱弾性	-44	-55	-5	39	1.11**
Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B ¹⁵⁾	932	402	熱弾性	-86	-143	-62	24	1.11*
Fe-31.9Ni-9.6Co-4.7Ti ^{10,16)}	-	445	熱弾性	-146	-155	-114	22	1.14*

表1 Fe-Ni-Co-AI系合金とFe-Ni-Co-Ti系合金の相変態、硬さ、正方晶性の比較

* X線回折により決定 * * TEMにより決定 により同等の集合組織を形成できるが、β相の析出はさほど 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¹⁵⁾。

2.3 超弹性特性

β相が粒界に析出している Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B ランダム方位材と析出が十分に抑制された集合組織材 の室温における引張りサイクル試験の結果を図5に示す。こ れらの試料のM変態温度は、図2 (b) からわかるようにMs = - 86 C、Af = - 62 C c a b、結晶粒径はいずれも約400 μ mに揃えた。また、試験片は20mm×1mm×0.22mmの板材で a b、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、引張り軸は母相の〈100〉方 向に対応する。図5 (a) に示すように、ランダム方位材では、 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ほ とんど得られないのに対し、図5 (b) の集合組織材では20% 以上もの伸びが得られ、さらに単結晶で得られるようなほぼ 水平な応力プラトーと良好な超弾性が現われる。図6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Mが可逆的に出現・消失しており、確かに応力誘起



図5 (a) ランダム方位 (90%冷間圧延→1300℃×30分→600℃×72 時間)と(b) 集合組織制御(98.6%冷間圧延→1300℃×16時間 →600℃×72時間)した Fe-28Ni-17Co-11.5AI-2.5Ta-0.05B 合金 の超弾性引張りサイクル試験結果。(c) Ni-Ti 合金の超弾性引張 りサイクル試験結果



図6 集合組織制御したFe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B合金の応 カ印加・除加(図5(b))に伴う表面組織変化

変態を生じていることがわかる。なお、図5 (b) 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-49.4at.% Ni、 \$\overline\$ 0.48mm、図5 (c))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M相の結晶構造と格子定数および格 子不変変形がわかれば、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⁾を基に計算した引張りモードの超 弾性歪量を逆極点図上に示したのが、図7である。計算に は、X線回折により実験的に決定した母相(γ相)とM相の 格子定数 (それぞれ、ap=0.3604nm、am=0.2771nm、cm= 0.3069nm)を用いた。なお、M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 な超弾性を得るのに最適な条件を持っている。多結晶であり ながら、まるで単結晶のよう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13.5%は、この単結晶 に対する計算結果8.7%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、一つの可能 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。



3.1 bcc/fcc (fct) 変態

先に述べたように、一般にFe合金のM変態は、fcc/bcc



図7 Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B合金の変態歪量の方位依存性

(bct) やfcc/hcpのようにfcc母相からの変態である。この中 でも密な構造をもつ母相から粗なM相へと変化するfcc/bcc (bct) 変態はFe系以外には見られず、その起源には a Feの磁 気エネルギーが大きく関与していることが知られている²¹⁾。 石田らは、Fe-X2元系状態図に現れる α / γ 平衡をタイプ分け した上で α / γ相間の熱力学的安定性を議論した^{22,23)}。その 中でFe-Mn系は γ 開放型に分類されるが、 α / γ 相間の自由 エネルギー差の温度変化が他のγ安定化元素に比して著しく 大きいと指摘している。これは、Mnの添加によりbcc-Feの 自発磁化やキュリー温度が著しく低下するため、低温域にお ける磁気エネルギーの寄与が減少することによると考えられ る。そこで、Fe-Mn系にさらに適当な濃度のα安定化元素X を添加することで、図8に示すような大きく低温側に広がっ た γ ループ型相平衡を得ることができる。この相平衡の特徴 は、低Mn+X濃度では通常のfcc/bcc変態が得られるが、高 Mn+X濃度では逆のbcc/fcc変態が期待できる点である。図 8からわかるように、この高Mn+X濃度の変態は、いわばδ Feから 7 FeへのM変態とも言うことができる²⁴⁾。

著者らは、様々なFe-Mn-X合金の相平衡を調査する中で、 比較的Mn濃度の高いFe-Mn-Ga系およびFe-Mn-Al系におい てbcc/fcc (fct) 変態を確認した。以降、それぞれの合金系に ついて説明する。

3.2 Fe-Mn-Ga系

Fe-Ni系のところでも触れたように、良好な超弾性を得る ためには、変態を熱弾性型にした上で母相を規則化する必 要がある。Fe-Mn-Ga系状態図は図9に示すとおりFe-Mn側 に幅広く α 、 γ 相が存在し、 α + γ 2相域はMnとGaの比率 がほぼ1:1の組成域に沿っている。一方、Fe-Ga2元系では、 FeGa-B2構造やFe₃Ga-D0₃構造といったbcc規則相が存在す ることから、いわゆるホイスラー組成Fe₂MnGa付近でも規 則bcc相であるL2₁型ホイスラー構造が存在する可能性があ



図8 Fe-Mn-X (X:フェライト安定化元素)系の模式的状態図

る。実際、Fe-28Mn-29Ga近傍においてL21型ホイスラー構造 からD022型(L10型)へのM変態が確認された²⁵⁾。図10に、 Fe-28Mn-29Ga合金のM組織とDSC曲線を示す。変態温度ヒ ステリシスは60Cと少し大きいが、組織は典型的な熱弾性型 であり、単結晶においては図11に示すような優れた超弾性を 示す。なお、規則構造を有する本合金の結晶粒界は脆弱であ



図9 Fe-Mn-Ga系の1000℃における等温状態図



図10 Fe-28Mn-29Ga 合金の-140℃における M 組織と DSC 曲線



図11 Fe-25Mn-28Ga 合金単結晶の室温における超弾性特性

り、多結晶では室温で延性を示さない。

本合金系は、図12 (a) の熱磁化曲線からわかるように常磁 性母相から強磁性M相への変態であり、大きな外部磁場の印 加により変態温度の上昇が確認された。なお、この温度上昇 は、母相に比して自発磁化の大きなM相を相対的に安定化す るZeemanエネルギーに起因する現象であり、適当な温度域 では磁場誘起M変態が生じ得ることを示唆している。実際、 図12 (b) に示す通り、-63および-83℃では磁化曲線に磁 場誘起M変態の出現を示唆するヒステリシスが現れると共 に、図13に示すように、僅かながら負の(磁場方向に収縮す





図13 Fe-28Mn-29Ga合金単結晶の[100] に磁場を印加した時の歪 み変化

る) 磁場誘起歪-0.6%が現れた²⁵⁾。近年、強磁性形状記憶合 金としてNizMnGaやNi-Co-Mn-In等のNi系形状記憶合金が 報告され、広く研究されている。これらの合金系で報告され ている磁場誘起歪は、それぞれ、外部磁場によるM相バリア ントの再配列や磁場誘起逆M変態に起因した形状回復現象 である。一方、本合金の磁場誘起歪は、磁場誘起正変態に起 因する自発的な歪であり、既存合金系のケースとは異なる。 磁場誘起正変態は、通常の形状記憶合金を冷却する場合と同 様に、M兄弟晶の自己調整機能により変態そのものによりマ クロ的な歪は生じない。しかし、磁化容易軸が磁場方向に平 行となる(磁気エネルギー的に有利な)兄弟晶が優先的に出 現するなら、特定兄弟晶の核生成・成長に起因したマクロ的 歪が生じる可能性がある。当初、本ケースは、そのようなシ ナリオに則した現象であると解釈された。しかし、最近の研 究26)によると、強磁性M相の磁化容易軸は、変態により膨張 するD022型構造のc軸方向にあり、図13における磁場誘起磁 歪とは逆符号である。このような予想外の結果に対し、以下 のような説明が考えられる。本合金の変態温度幅は非常に大 きく、図13の測定は既に出現しているM相の部分的な成長 過程を見ているにすぎない。従って、もし、すでに出現して いるM相兄弟晶が、磁場方向に対してたまたま収縮するよう に結晶方位を有しているなら、外部磁場によるM相の成長が 今回のような結果につながってもおかしくない。ただし、以 上の説明はまだ仮説の段階であり、今後、本合金における磁 場誘起歪に関してさらなる研究が求められる。

3.3 Fe-Mn-Al-Ni系

Fe-Mn-Al系においてbcc/fcc変態が生じることは以前から 知られていた27,28)。しかし、図14の状態図29,30)に示すように、 本合金系における変態は、母相が不規則bcc相となる低Alの



図14 Fe-Mn-Al 3元系の1200℃における等温状態図

組成域に生じるため典型的な非熱弾性型である。従って、3 元系において形状記憶効果や超弾性を得ることはできない。 そこで、Fe-Mn-Alに規則化を促す幾つかの合金元素を添加 した。その中で、Fe-Mn-Al-Ni系では、時効すると母相bcc中 に規則B2相 (NiAl)が整合析出し、熱弾性型に類似したM組 織が得られる。このような規則析出物を利用した部分規則化 は、先のFe-Ni-Co-Al-Ta系で行ったのと全く同じ手法である。 しかしながら、図15の熱磁化曲線に示すようにFe-Mn-Al-Ni 合金の変態ヒステリシスは150℃と非常に大きい。一方、母 相が安定で熱的に変態を示さないFe-Mn-Al-Ni多結晶合金に おいて、応力誘起変態と超弾性が確認された³¹ (図16)。

本合金の応力誘起変態の臨界応力を示したのが図17である。本合金が他の形状記憶合金系と大きく異なる点は、本系では変態臨界応力の温度依存性が極めて小さいという点である。特に24時間時効材は $d\sigma_{Ms}/dT = 0.53$ MPaK⁻¹であり、実にNi-Ti系の1/10、銅系の1/5である。臨界応力 σ_{Ms} と温度の関係は、一般に次のクラジウスークラペイロンの式によって記述できる。



図15 200℃ 15 分間時効した Fe-34 Mn-15 Al-7.5 Ni 合金の熱磁化曲線



図16 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni合金の20℃における超弾性特性

$$\frac{d\sigma_{Ms}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\varepsilon} \tag{1}$$

ここで、ΔSは変態エントロピー変化、εは対応する方位に おける変態歪量である。本合金におけるεは、図16から約 5%であり、他の形状記憶合金とさほど違いは無いことから、 変態臨界応力の温度依存性が極めて小さい理由は、変態エン トロピー変化が異常に小さいためと結論できる。このような 温度に極めて鈍感な特性は、実用的に極めて有用である。従 来、Ni-Ti系における超弾性の応用は、生体材料などあまり温 度変化の無い用途に限定されてきた。その理由は、数十度に 渡る温度変化があると、臨界応力に急激な変化が生じるため である。しかし、本合金系では、臨界応力の温度依存性が非 常に小さいため、-200~150℃までさほど特性を変化させ ることなく利用することができる。このような特性から、過 酷な環境が要求される自動車部品や日向と日陰の温度差が 200℃にもおよぶ宇宙環境での利用が大いに期待できる。

最後に、本合金系の磁気特性について触れる。既に図15に 示したように、本合金の磁気特性は、基本的に強磁性母相か ら反強磁性M相への変態であり、同タイプのFe-Mn-Ga系と は全く逆となる。このような結果となったのは、基本的に母 相の原子配列の差異によると考えられる。すなわち、Fe-Mn-Ga系では、母相はホイスラー型規則構造であるのに対し、 Fe-Mn-Al-Ni系では不規則bcc相である。Mn原子間の磁気交 換相互作用は、磁気カップリングする原子との距離に大きく 依存することが知られている³²⁾。規則配列すると、カップリ ングする結合種の比率が不規則状態とは大きく変わるので全 体的な磁気特性はその影響を大きく受ける可能性がある。こ の問題は、学術的にも実用的にも重要なので、今後詳細な研 究が望まれる。



図17 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 多結晶合金と従来の多結晶超弾性合金の 臨界応力の温度依存性。FeMnAlNiのカッコ内は200℃での時 効時間



今回紹介した新型鉄系SM合金と既存鉄系SM合金の諸特 性を表2にまとめて示す。まず、従来の鉄系SM合金の最大 の売りは、Ni-Ti系と比して原料が安価で冷間加工性が高い 点であり、最大の短所は、超弾性がほとんど期待できない点 であった。しかし、今回紹介した3合金は、いずれの系も優 れた超弾性効果を示ことから、このような鉄系SM合金の印 象を大きく変えうるものである。その反面、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 系やFe-Mn-Ga系は、TaやGaを少なからず含有することか らNi-Tiと比較したコスト的メリットは必ずしも大きくは無 い。また、ホイスラー型の規則構造を有するFe-Mn-Ga系は、 多結晶では著しく延性を欠く。従って、今回の3合金の中で は、Fe-Mn-Al-Niがコスト的なメリットや延性などで最も優 位な系であると言えるであろう。さらに、Fe-Mn-Al-Ni系の 温度変化に対し超弾性臨界応力がほとんど変わらない性質 が、形状記憶合金を新しい用途へ導く可能性を秘めている。 今後、これらの新規鉄系SM合金が大きく発展し、Ni-Tiに匹 敵する実用材料に成長することを期待したい。

謝 辞

本研究は、東北大学大学院工学研究科准教授 大沼郁雄氏 および石田・貝沼研究室の多くの学生・院生の協力のもとに 行われた。また、本研究の磁気特性に関しては、東北大学金 属材料研究所助教 梅津理恵氏および東北学院大学名誉教授 鹿又武氏より有益な助言や協力を頂いた。心より御礼申し上 げる。

参考文献

- 1) K.Otsuka and C.M.Wayman, editors : Shape Memory Materials, Cambridge University Press, (1998)
- 2) 舟久保熙康編:形状記憶合金, 産業図書, (1984)
- 3) T.Maki: 文献¹⁾, 117.
- 4) 貝沼亮介:ふぇらむ,4(1999),28.
- 5) C.L.Magee and R.G.Davies : Acta Metall., 19 (1971) , 345.
- 6) T.Maki, S.Shimooka, T.Arimoto and I.Tamura : Trans. JIM, 14 (1974), 62.
- 7) 牧正志,下岡真正,藤原茂,田村今男:日本金属学会誌, 38 (1974), 366.
- 8) 牧正志, 田村今男: 日本金属学会報, 13 (1974), 329.
- 9) T.Maki, S.Furutani and I.Tamura : ISIJ Int., 29 (1989), 438.
- 10) T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and I.Tamura : Scr. Metall., 18 (1984) , 1105.
- 11) Yu.N.Koval, V.V.Kokorin and L.G.Khandros : Phys. Met. Metall., 48 (1981), 162.
- 12) V.V.Kokorin, Yu.I.Samsonov, V.A.Chernenko and O.M.Shevchenko : Phys. Met. Metall., 67 (1989) , 202.
- C.C.Jia, K.Ishida and T.Nishizawa : Metall. Trans., A 25A (1994), 473.
- 14) C.T.Sims, N.S.Stoloff and W.C.Hagel, editors : Superalloys II, Wiley-Interscience, (1986).
- Y.Tanaka, Y.Himuro, R.Kainuma, Y.Sutou, T.Omori and K.Ishida : Science, 327 (2010), 1488.

合金系	結晶構 母相	構造 M相	磁性	t M相	多結晶における - 超弾性歪み量 ^(%)	超弾性 温度範囲	加工性	コスト	その他の特徴
Fe-Ni-Co-Al-Ta-B ¹⁵⁾	FCC(A1) + L1 ₂	вст	強磁性	強磁性	13.5%	~50°C	0	Δ	超弾性応力:高 (750MPa)
Fe-Mn-Ga ²⁵⁾	L2 ₁	D0 ₂₂ (2M)	常磁性/強磁性	強磁性	0%(単結晶7%)	-	×	×	磁場誘起正変態 自発歪:0.6%
Fe-Mn-Al-Ni ³¹⁾	BCC(A2) + B2	FCC(8M)	強磁性	反強磁性	5%	-196 ~ 150°C	0	0	超弾性応力の温 度依存性:小
Fe-Ni-Co-Ti ^{3,10,16)}	FCC(A1) + L1 ₂	BCT	強磁性	強磁性	0%(非熱弾性型)	-	0	0	-
Fe-Mn-Si ^{17,33)}	FCC	HCP	常磁性	常磁性	0%(非熱弾性型)	-	Δ	0	超弾性効果 : 不 可
Ni-Ti ^{1,2)}	В2	B19, B19'	常磁性	常磁性	7%	-20 ~ 80°C	×	×	実用材
Cu-Al-Mn ^{34,35)}	L2 ₁	6M	常磁性	常磁性	7%	-196 ~ 60°C	0	Δ	高加工性実用材
Ni-Mn-Ga ^{36,37)}	L2 ₁	14Mなど	強磁性	強磁性	0%(単結晶5%)	-	×	×	磁場誘起双晶 歪:~10%
Ni-Co-Mn-In ³⁸⁾	L2 ₁	14Mなど	強磁性	常磁性	0%(単結晶5%)	-	×	×	磁場誘起逆変態 回復歪:~3%

表2 新型 Fe 基超弾性合金と既存合金の特徴比較

- 16) T.Kakeshita, K.Shimizu, T.Maki, I.Tamura, S.Kijima and M.Date : Scr. Metall., 19 (1985), 973.
- 17) S.Kajiwara : Mater. Sci. Eng., A 273-275 (1999), 67.
- 18) Y.Himuro, R.Kainuma and K.Ishida : ISIJ Int., 42 (2002) , 184.
- 19) T.Watanabe, H.Fujii, H.Oikawa and K.I.Arai : Acta Metall., 37 (1989) , 941.
- 20) M.S.Wechsler and D.S.Lieberman : T.A.Read, Trans AIME, 197 (1953), 1503.
- 21) C.Zener : J.Metals, 7 (1955), 619.
- 22) 石田清仁, 西澤泰二:日本金属学会誌, 36 (1972), 270.
- 23) 石田清仁, 渋谷洌, 西澤泰二:日本金属学会誌, 37 (1973), 1305.
- 24) 石田清仁:ふぇらむ, 15 (2010), 623.
- 25) T.Omori, K.Watanabe, R.Y.Umetsu, R.Kainuma and K.Ishida : Appl. Phys. Lett., 95 (2009) , 082508.
- 26) T.Omori, K.Watanabe, X.Xu, R.Y.Umetsu, R.Kainuma and K.Ishida : Scr. Mater., 64 (2011) , 669.
- 27) K.H.Hwang, C.M.Wan, and J.G.Byrne : Scr. Metall. Mater., 24 (1990) , 979.
- 28) K.Ando, T.Omori, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Appl. Phys. Lett., 95 (2009), 212504.

- 29) X.J.Liu, S.M.Hao, L.Y.Xu, Y.F.Guo and H.Chen : Metall. Mater. Trans., A 27A (1996), 2429.
- 30) R.Umino, X.J.Liu, Y.Sutou, C.P.Wang, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : J.Phase Equilib. Diffus., 27 (2006), 54.
- 31) T.Omori, K.Ando, M.Okano, X.Xu, Y.Tanaka, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Science, 333 (2011), 68.
- 32) 遠藤康生, 石川義和: 固体物理, 5 (1970) 245, 316.
- 33) A.Sato, E.Chishima, K.Soma and T.Mori : Acta Metall.,30 (1982) , 1177.
- 34) R.Kainuma, S.Takahashi and K.Ishida : Metall. Mater. Trans., A 27 (1996), 2187.
- 35) Y.Sutou, T.Omori, R.Kainuma and K.Ishida : Mater. Sci. Tech., 24 (2008), 896.
- 36) K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O' Handley and V.V.Kokorin : Appl. Phys. Lett., 69 (1996) , 1966.
- 37) A.Sozinov, A.A.Likhachev and K.Ullakko : IEEE Trans. Mag., 38 (2002) , 2814.
- 38) R.Kainuma, Y.Imano, W.Ito, Y.Sutou, H.Morito, S.Okamoto, O.Kitakami, K.Oikawa, A.Fujita, T.Kanomata and K.Ishida : Nature, 439 (2006), 957.

(2011年6月16日受付)