

特別講演

□第171回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(平成28年3月24日)

Fe基およびCo基超弾性合金における fcc(fct)マルテンサイトの相安定性

Phase Stabilities of fcc (fct) Martensites in Fe- and Co-based Superelastic Alloys



*脚注に略歴

貝沼亮介 東北大学 大学院工学研究科
教授
Ryosuke Kainuma

1 Fe系におけるマルテンサイト変態

マルテンサイト (M) 変態は、大きく熱弾性型と非熱弾性型に分類され、多くの場合TiNiやCuZnAlの様な規則相(金属間化合物)では前者、Fe, Ti, Coの様な不規則相(固溶体)では後者となることが知られている。熱弾性型と非熱弾性型は、変態の可逆性、M相内の欠陥種、変態ヒステリシスの大きさ等において極めて対照的だが、材料の機能や機械特性という観点でも正反対である。すなわち、一般に、熱弾性型は形状記憶(超弾性)を示すと共にM相は“柔らかい”のに対し、非熱弾性型は超弾性を示さないが、M相は母相より高強度を示す場合が多い。この様な違いは、本質的にはM変態時に導入される欠陥種(双晶境界か転位)の違いによると説明できる¹⁾。

貴金属系を除くFe合金において出現する主なM変態は、Fe-Ni, Fe-C系に見られる γ (fcc) \rightarrow α (bcc, bct) およびFe-Mn系に見られる γ (fcc) \rightarrow ϵ (hcp) の2種であり、いずれも非熱弾性型である。特に炭素を含む鋼の $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態では、M相が著しく硬化することから、鉄鋼の高強度化において実用的に極めて重要である。また、Fe-Mn-Si系 $\gamma \rightarrow \epsilon$ は、非熱弾性型でありながら良好な形状記憶効果を示し²⁾、パイプやレールの継手として実用化されている。

この様に正反対の性質を示す両M変態だが、古くから非熱弾性型を熱弾性型へ変える試みがなされてきた。その先駆的な研究は、1984年に牧ら³⁾により報告されている。熱弾性型へ

変えるためには、M相に導入される格子不変歪を転位から双晶に完全に換える必要がある。そのために必要なのが転位の導入を抑制する母相強度の向上と変態歪の低減である。牧らは、Fe-Ni-Co-Ti (FNCT) 合金において、 γ 相中にNi₃Ti- γ' (L1₂) 準安定相を整合析出させることでこの問題を解決した。しかし、FNCT合金では、時効熱処理中にNi₃Ti- η (D0₂₄) 安定相が粒界析出するため、十分な加工性が得られず、室温での超弾性も得られていない。そこで、最近我々は、Fe-Ni-Co-Al-Ta (FNCAT) 合金に対し同様の合金設計手法(すなわち、Ni₃Al- γ' 相の整合析出)を用い、さらにB添加や加工再結晶集合組織を利用することで、室温にて13%以上の超弾性を達成した⁴⁾。FNCAT系は、事実上Fe系で初めての実用的超弾性合金と言える。しかし、本合金で優れた延性を得るためには98.5%もの強圧延加工(しかも線引加工は不可)が必要であること、また高価なTaを多量に含むことから、より低廉で形状的制約が少ないFe合金の開発がなおも継続して切望されている。

2 第3のマルテンサイト変態

Fe系では、 $\gamma \rightarrow \alpha$ および $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態以外にも、Fe-Cr-Ni基ステンレス鋼やFe-Mn-Al基鋼において $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態組織の報告がある^{5,6)}。しかし、いずれの合金系も僅かなMプレートが組織中に現れるに過ぎず、必ずしも第3のM変態として認知されてこなかった。最近、我々はFe-Mn-Al合金における非

* 昭和63年3月東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻修了後、同年4月、日本学術振興会特別研究員に採択、平成2年2月東北大学工学部材料物性学科助手、その後1年間のドイツ・マックスプランク研究所客員研究員を経て、平成7年5月東北大学工学部材料物性学科助教授、平成9年4月大学院工学研究科助教授、平成14年4月大学院工学研究科技術社会システム専攻助教授、平成17年10月大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻助教授、平成18年4月東北大学多元物質科学研究所教授、平成22年4月東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学教授、現在に至る。

熱弾性型M変態を確認すると共に(図1)⁷⁾、牧らの合金設計法を適用することで、これを熱弾性型に変えることに成功した^{8,9)}。すなわち、Fe-Mn-Al合金にNiを添加し、 α 母相中にNiAl- β (B2)相を整合析出させることで変態様式を熱弾性型に変化させ、超弾性が得られるようになった⁸⁾。

Fe-Mn-Al-Ni (FMAN)合金は、Taの様な高価な元素を含まず、必ずしも冷間圧延を行う必要もないことから、FNCAT系に比して実用材としてのポテンシャルがより高いと考えられる。さらに、FMAN系は他の超弾性合金と比べても非常に特徴的な特性を有している。図2はFMAN合金の応力-ひずみ線図を示している⁸⁾。実用形状記憶合金であるTiNi合金と比べ、遜色のない優れた超弾性効果を示すばかりか、応力誘起変態のプラトーが出現する応力 σ_{Ms} があまり温度変化していないことがわかる。実際に変化の大きさを測定したところ、超弾性応力の温度依存性はTiNiの約1/10であることが判明した⁸⁾。この特性は、本合金がTiNiに比べ10倍もの広い温度域で超弾性を利用できることを意味し、温度変化の激しい環境(たとえば宇宙空間や自動車内)で使用する上で非常に魅力的である。ただし、このことは、温度変化により得ら

れる応力が小さいことを意味し、形状記憶効果を利用する上では不利となる。

では、この様な超弾性応力の異常に小さな温度依存性は、何に起因するのだろうか? 超弾性応力と温度の関係は、静水圧-温度状態図と類似した熱力学的な扱いが可能であり、以下に示す1軸応力-温度状態図におけるClausius-Clapeyronの式:

$$\frac{d\sigma_0}{dT} = -\frac{\Delta S}{\epsilon V_m} \dots\dots\dots (1)$$

により記述できる¹⁰⁾。ここで、 σ_0 、 T 、 ΔS 、 ϵ 、 V_m は、それぞれ母相/M相間の平衡応力、温度、変態エントロピー変化($\Delta S = S^P - S^M$)、変態歪、モル体積を示している。なお、 S^P および S^M は、それぞれ母相およびM相のエントロピーである。平衡応力は、母相とM相のGibbsエネルギーが等しくなる応力を意味しているが、ヒステリシスの小さい熱弾性型の場合には、変態誘起応力 σ_{Ms} がたびたび代用される。 ϵ や V_m は、あまり温度に依存しないので定数と近似すれば、 σ_{Ms} の温度依存性は ΔS に比例すると言える。すなわち、FMAN合金の特徴は、変態時のエントロピー変化が非常に小さいことがその起源であると考えられる。実際、FMAN合金の ΔS は、TiNi合金のおよそ1/10と極めて小さい⁸⁾。

さて、Fe-Mn-Al合金の $\alpha \rightarrow \gamma$ なる第3のM変態の正体は何なのだろうか? その鍵は、Feに特有の逆戻り(リエントラント)する2段階変態: δ (bcc) \rightarrow γ (fcc) \rightarrow α (bcc)の存在にある。Fe以外の純物質中の同素変態では、主に結晶構造と格子振動エントロピーの関係から $S^{(疎な構造)} > S^{(密な構造)}$ であり、fcc \rightarrow bccへの変態は存在しない。Fe系でこの様なリエントラント変態が生じる理由としては、 γ 相は室温以上では常磁性であるのに対し、 α 相は比較的高い温度まで強磁性を示すからであると説明されている¹¹⁾。図3は、種々のMn濃度

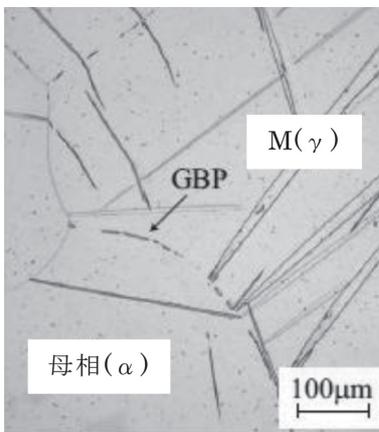


図1 γ -マルテンサイトを示すFe-36Mn-15Al合金の光学顕微鏡組織⁷⁾

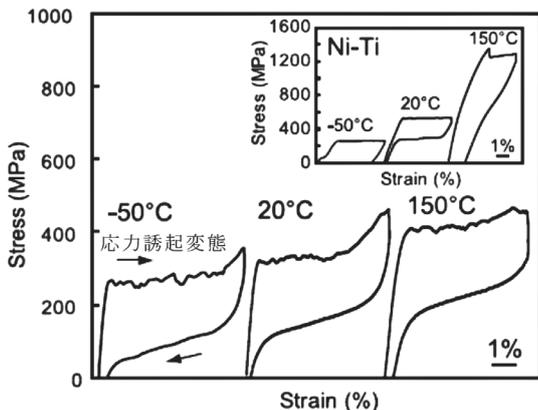


図2 Fe-36Al-15Al-7.5Ni合金の圧縮応力-歪線図⁸⁾

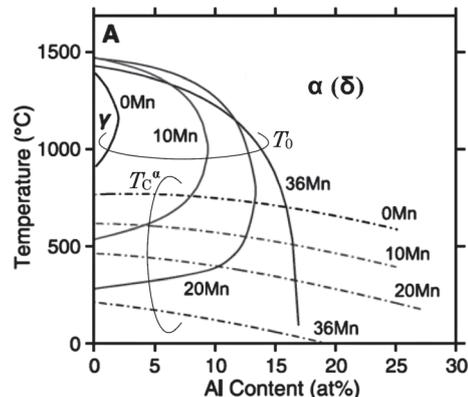


図3 CALPHAD法により計算したFe-Mn-Al系 α/γ 平衡温度: T_0 および α 相キュリー温度: T_c^α のAl組成依存性⁸⁾

をもつFe-Mn合金にAlを添加した時の γ/α 平衡温度： T_0 に関する縦断面図を示している⁸⁾。0~20Mnまでは、いわゆる γ ループが見られるが、36Mnではループの下部が開放型に変化している。この現象は、図3に示すように、Mnの添加により α 相のキュリー温度が急激に低下することに起因する。すなわち、Fe-Mn-Al合金では、fcc相を安定化させると共に α 相のキュリー温度を著しく低下させるMnと、高温域でbcc相を安定化させるAlを同時に添加することで、 $\delta \rightarrow \gamma$ 変態温度を室温付近まで低下させているのである。この様な、構造相転移と磁気変態との絶妙なバランスにより、FMAN合金の ΔS は異常に小さな値を示すと考えられる。

3 Co合金におけるリエントラント変態

近年、我々はホイスラー ($L2_1$) 構造を有する Co_2Cr (Ga,Si)合金において、Feと類似した $L2_1$ (規則bcc) \rightarrow $D0_{22}$ (規則fct) \rightarrow $L2_1$ (規則bcc) なるリエントラント変態を見出した¹²⁾。図4は、 $Co_{51.5}Cr_{26.5}Ga_{11}Si_{11}$ 合金の熱磁化曲線を示している。母相は、約540K付近にキュリー温度を持つ強磁性相であり、M相は低温まで常磁性なので、磁化の違いから $L2_1$ (常磁性) \rightarrow $D0_{22}$ (常磁性) および $D0_{22}$ (常磁性) \rightarrow $L2_1$ (強磁性) の変態温度を決定することができる。 $Co_xCr_{78-x}Ga_{11}Si_{11}$ 合金に対し、以上の様に決定した変態温度をプロットしたのが図5である¹³⁾。ここで、冷却時および加熱時におけるマルテンサイト変態開始温度をそれぞれ T_{Ms} および T_{Ms}' とし、加熱時および冷却時におけるマルテンサイト逆変態終了温度をそれぞれ T_{Af} および T_{Af}' と定義している。母相とM相の平衡温度 T_0 は、 $(T_{Ms} + T_{Af}) / 2$

または $(T_{Ms}' + T_{Af}') / 2$ を用いて近似した。変態しない組成域が広いと正確さには欠くが、 T_0 は明らかにC曲線を描き、図3に示すFe合金の γ ループに同等なりエントラント変態温度の組成依存性が確認できる。

図6に、純鉄と Co_2Cr (Ga,Si)合金のマルテンサイト変態挙動の比較を模式的に示す。結晶構造的には、純鉄は不規則固溶体であるのに対し、Co合金は金属間化合物である。一方、変態温度については、純鉄では1150K以上であるのに対し、Co合金では750K以下と低温である。この違いにより、純鉄では界面拡散による同素変態となるのに対し、Co合金では熱弾性型のM変態となる。従って、図7に示すように、 Co_2Cr (Ga,Si)合金は、室温のM相状態にある試料片を変形した後に加熱して得られる形状記憶効果ばかりでなく、冷却時の逆変態を利用した冷却誘起形状記憶効果も得られる¹²⁾。

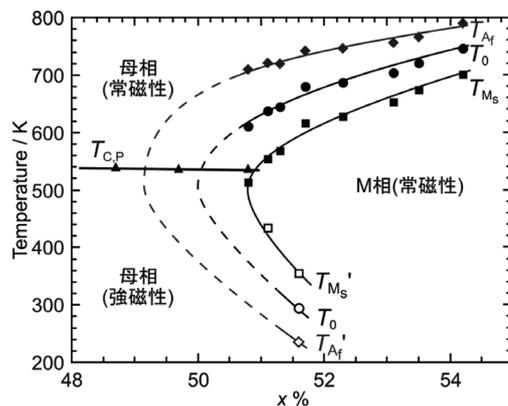


図5 $Co-Cr-Ga-Si$ 合金の正変態開始温度： T_{Ms} (T_{Ms}')、逆変態終了温度： T_{Af} (T_{Af}')、P/M平衡温度： T_0 、母相キュリー温度： T_{Cp} のCo濃度依存性¹³⁾

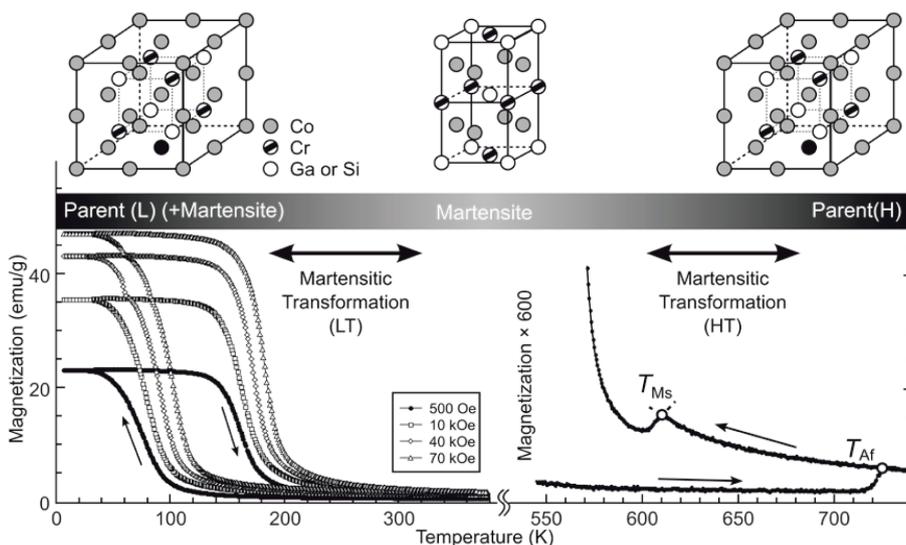


図4 $Co-26.5Cr-11Ga-11Si$ 合金の熱磁化曲線¹²⁾。高温からbcc \rightarrow fct \rightarrow bccのリエントラント変態を示す

では、なぜCo₂Cr (Ga,Si) 合金において特殊なリエントラント変態が出現するのだろうか？その第1の理由は、母 (bcc) 相における磁気変態の存在が挙げられる。α Feは1043Kに、Co合金母相は約540K付近にキュリー温度を持つのにに対し、γ FeやCo合金M相は、低温まで常磁性である。すなわち、bcc相が高温で強磁性に変態することで、低温における自由エネルギーがより低下すると説明できる。ただ、西澤の解説記事¹¹⁾にも指摘されているように、母相の磁性だけではFeのリエントラント変態を説明することは出来ない。表1は、低温比熱測定から決定したCo合金(母相およびM相)のデバイ温度を示している¹³⁾。FeとCo合金以外では、例外なく結晶構造的に粗なbcc相が密なhcp (fcc) 相よりも低いデバイ温度を示している。これは、粗な構造がより大きな格子振動エントロピーを有していることに他ならない。表1にあるように、今回のCo合金では、Feと同様にbcc相がfcc (fct) 相より高いデバイ温度を示し、極低温域での物性的な異常を示唆している。実際、Co合金の変態エントロピー変化を比熱、変態潜熱、応力誘起変態や磁場誘起変態の温度依存性を通して調査した結果、低温域ではbcc相よりfcc相の方が常に大きなエントロピーを有することが確認された¹³⁾。

何故、低温域でfcc相のエントロピーがbcc相より大きくなるのだろうか？ Feでは、Cu中の整合γ-Fe粒子やfcc基板上

にエピタキシャル成長させたγ-Fe膜の磁性が詳細に調査され、γ-Feが約67Kで反強磁性へ変態することが示唆されている¹⁴⁾。これが事実だとすれば、低温域で生じるfcc相の反強磁性→常磁性変態がfcc相のデバイ温度を見かけ上低くしていると説明できる。この様な観点から、Co合金M相の磁気特性を再検討したところ、極最近、本系のM相においても、30-40K付近で反強磁性に変態している可能性を見出した¹⁵⁾。

以上の様に、Co₂Cr (Ga,Si) 合金におけるリエントラント変態は、全体的に見てもFe系ときわめて類似性が高い。従って、今後、Co₂Cr (Ga,Si) 合金のマルテンサイト変態と磁気変態をさらに詳細に調査することで、Feにおけるリエントラント変態に関連した相安定性の本質的理解が前進する可能性がある。

4 おわりに

小職は、大学4年生で東北大学工学部西澤泰二研究室に配属され、石田清仁先生の下で卒論テーマとして取り組んだのが「Fe-Ni系マルテンサイトの変態組織」だった。その後、大学院では選鉱製錬研究所(現、多元物質科学研究所)の本間

表1 様々な純金属およびCo-Cr-11Ga-11Si合金のデバイ温度¹³⁾。FeとCo合金のみ例外的に密なfcc構造のデバイ温度が粗なbcc構造より低い

Solid	Debye temperature (K)
Be (bcc)	962-1217 (Calc)
Be (hcp)	1485
Cd (bcc)	170
Cd (hcp)	280
Ti (bcc)	300
Ti (hcp)	365
Sn (bct)	140
Sn (fcc)	240
Zr (bcc)	212
Zr (hcp)	260
Fe (bcc)	420
Fe (fcc)	335
Co52.5 (P, bcc)	414
Co52.5 (M, fct)	381

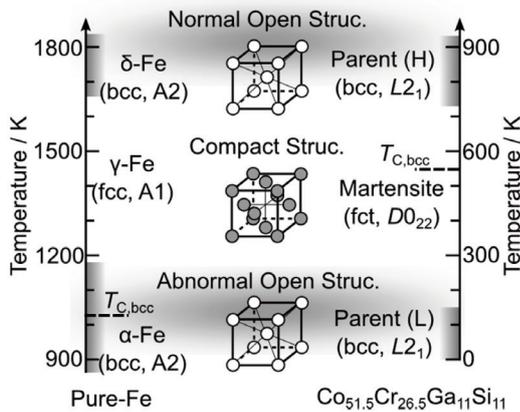


図6 FeとCo₂Cr (Ga,Si) 合金におけるbccおよびfcc (fct) 相の安定存在領域とbcc相のキュリー温度

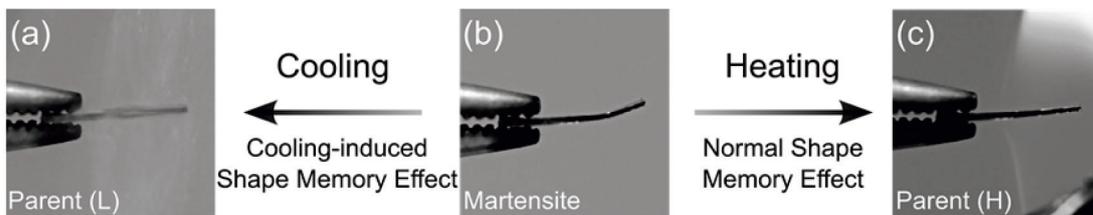


図7 Co₂Cr (Ga,Si) 合金における形状記憶効果¹²⁾。通常の加熱過程だけでなく冷却過程のリエントラント変態による形状回復が見られる

敏夫研究室に移動し「TiNi系形状記憶合金の研究」を通して博士学位を取得した。今になって振り返ると、鉄系熱弾性型マルテンサイトの研究は、研究者として歩み始めたこの時に、はからずも始まっていたのかもしれない。その様な意味でも、今回の学術功績賞受賞にあたり、お世話になった恩師西澤泰二先生、石田清仁先生、故本間敏夫先生、西田稔先生、鹿又武先生を始めとした諸先生、諸先輩に改めて感謝の意を表します。

最後に、本稿の前半部分 (FeMnAlNi系) は大森俊洋准教授、後半部分 (Co₂Cr (Ga,Si)系) は許晶特任助教を中心にして行った共同研究の成果である。学生も含めこれらの研究に協力してくれた関係者各位に対し、この場を借りて心から御礼申し上げます。

参考文献

- 1) K.Otsuka and C.M.Wayman : Shape Memory Materials, Cambridge University Press, (1998)
- 2) A.Sato, E.Chishima, Y.Yamaji and T.Mori : Acta Metall., 32 (1984), 539.
- 3) T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and I.Tamura : Scripta Metall., 18 (1984), 1105.
- 4) Y.Tanaka, Y.Himuro, R.Kainuma, Y.Sutou, T.Omori and K.Ishida : Science, 327 (2010), 1488.
- 5) T.Tomida, Y.Maehara and Y.Ohmori : Mater.Trans., JIM, 30 (1989), 326.
- 6) S.K.Chen, W.B.Lee, K.W.Chour, C.M.Wan and J.G.Byrne : Scripta Metall., 23 (1989), 1919.
- 7) K.Ando, T.Omori, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Appl. Phys. Lett.95, (2009), 212504.
- 8) T.Omori, K.Ando, M.Okano, Y.Tanaka, I.Ohnuma, R.Kainuma and K.Ishida : Science, 333 (2011), 68.
- 9) 貝沼亮介, 大森俊洋, 田中優樹, 石田清仁 : ふえらむ, 16 (2011), 613.
- 10) P.Wollants, M.De Bonte and J.R.Roos : Z.Metallkd., 70 (1979), 113.
- 11) 西澤泰二 : 日本金属学会会報, 12 (1973), 35.
- 12) X.Xu, T.Omori, M.Nagasako, A.Okubo, R.Y.Umetsu, T.Kanomata, K.Ishida and R.Kainuma : Appl.Phys. Lett., 103 (2013), 164104.
- 13) X.Xu, M.Nagasako, M.Kataoka, R.Y.Umetsu, T.Omori, T.Kanomata and R.Kainuma : Phys.Rev.B, 91, (2015), 104434.
- 14) A.Onodera, Y.Tsunoda, N.Kunitomi, O.Allan Pringle, R.M.Nicklow and R.M.Moon : Phys.Rev.B, 50 (1994), 3532.
- 15) X.Xu and R.Kainuma : unpublished work.

(2016年4月21日受付)