

特集記事・10

鉄～宇宙・地球・生命・文化・未来～

ゴムのような鉄

Rubber-like Iron

東北大学
大学院工学研究科
教授 貝沼亮介
Ryosuke Kainuma

東北大学
大学院工学研究科
准教授 大森俊洋
Toshihiro Omori

1 石のような鉄

今年2017年は、本多光太郎博士がKS鋼を発表して100周年の記念すべき年にあたる¹⁾。説明するまでもないが、本多博士は本邦における金属材料学の開拓者であり、当時としては最高性能の永久磁石であるKS鋼や新KS鋼を開発すると同時に、門下から多くの優れた人材を輩出した。KS鋼は、当時利用されていた磁石鋼に比して格段に優れたものであり世界に大きな衝撃を与えると共に、その後15年近くにわたり計測機械等の部品として実際に利用された²⁾。一般に永久磁石材料は、非磁性シェルが強磁性コアをとり囲む組織形態を基本とし、強磁性コアにおける単磁区構造の磁化反転を阻害することで保磁力（外部磁場に反発する力）を得ている。通常、保磁力の起源としては、1) 逆磁区の核生成、2) 反転磁場、3) 磁壁のピンニング等が知られているが³⁾、KS鋼の場合、3) のメカニズムを利用していると考えられている。この時に利用された組織が、マルテンサイトである。

KS鋼は、当時タングステン工具鋼として知られていたFe-W-Cr-C合金を基本に30%以上の多量のCoを添加したもので^{1,2)}、保磁力の発生は、マルテンサイト変態によって組織中に生じる内部応力が大きな役割を果たしている³⁾とされている。工具鋼や日本刀に代表されるように、焼入により得られるマルテンサイト鋼は、高強度鋼の代名詞ともいえるもので、少し大げさな言い方をすれば、硬いけど脆い“石のような鉄”とも表現し得るものではないだろうか。なお、マルテンサイトが持つ高い強度は、変態時に導入される高密度の転位とフェライト中への炭素原子の強制固溶に起因すると説明されている⁴⁾。

2 2種類のマルテンサイト

上記の様に、鉄鋼におけるマルテンサイトは、高い強度を示すことで知られているが、全てのマルテンサイトが同様に

高強度を示すわけではない。マルテンサイト変態は、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Cu₃Al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⁵⁾。熱弾性型と非熱弾性型は、変態の可逆性、マルテンサイト相内の欠陥種、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、非熱弾性型ではマルテンサイト相は母相より高強度を示す場合が多いのに対し、熱弾性型では母相よりむしろマルテンサイト相が“柔らかく”、多くの合金系で形状記憶効果や超弾性を示す。この様な差は、図1に模式的に示すように、本質的にはマルテンサイト変態時に導入される欠陥種（双晶か転位）の違いによると説明されている^{5,6)}。

さて、超弾性は、図2に模式的に示すように、逆変態終了温度（Af温度）以上において形状記憶合金に外部応力を負荷および除荷した時に生じる、応力誘起変態とその逆変態からなる弾性変形的な現象である⁶⁾。しかし、図2 (b) の応力-歪線図に示す通り、線形性を有する通常の弾性変形と異なり応力誘起変態による応力プラトーやヒステリシスが現れると共に、最大回復歪が大きい場合には10%程度にも及ぶ。10%もの可逆的な変形挙動はゴムを連想させるものであり、超弾性合金は“ゴムのよう金属”とも表現し得るのではないだろうか。

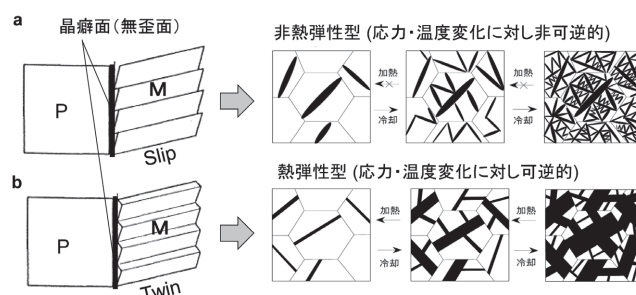


図1 (a) 非熱弾性型および (b) 熱弾性型 マルテンサイト変態の説明図⁶⁾

③ 石からゴムへ変化する鉄

以上の様に正反対の性質を示す両タイプのマルテンサイト変態だが、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、Fe-Ni-Co-Ti (FNCT) 合金においてMakiら⁷⁾により報告されている。その戦略は、マルテンサイト相内に導入される格子不変変形 (母相/マルテンサイト相界面を形成させるために不可避免的に生じるマルテンサイト相内のせん断変形) を与える欠陥種を転位から双晶に置き換えると共に、周囲の母相内への転位の導入を抑制することである⁸⁾。これらを達成するためには、母相強度の飛躍的な向上とマルテンサイト変態歪の低減が必要となる。そこで、Makiらは、 γ 相中に規則fcc構造を有する Ni_3Ti - γ' (L_{12}) 準安定相を整合析出させると共に、変態体積変化を減少させるCoを添加することで熱弾性型への移行を達成した^{7,8)}。しかし、FNCT合金では、低温での変態組織の可逆性はもとより形状記憶効果や超弾性が示されたものの、 γ' 相を析出させるための時効熱処理中に Ni_3Ti - η (D_{024}) 安定相が粒界析出するため粒界脆化が生じ、室温での超弾性は得られていない。

そこで我々は、Fe-Ni-Co-Al (FNCA) 合金に着目した。図3は、Fe-30at% Ni-9at% Co-Al擬2元系縦断面状態図である⁹⁾。

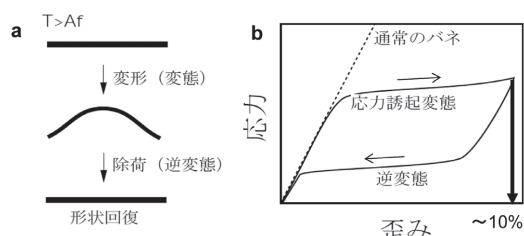


図2 超弾性効果の説明図⁶⁾

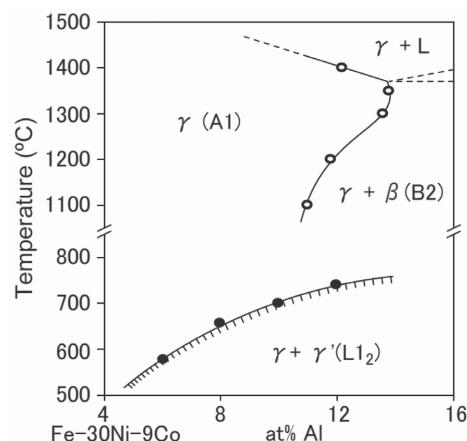


図3 Fe-30Ni-9Co-Alの縦断面状態図 (at%)⁹⁾

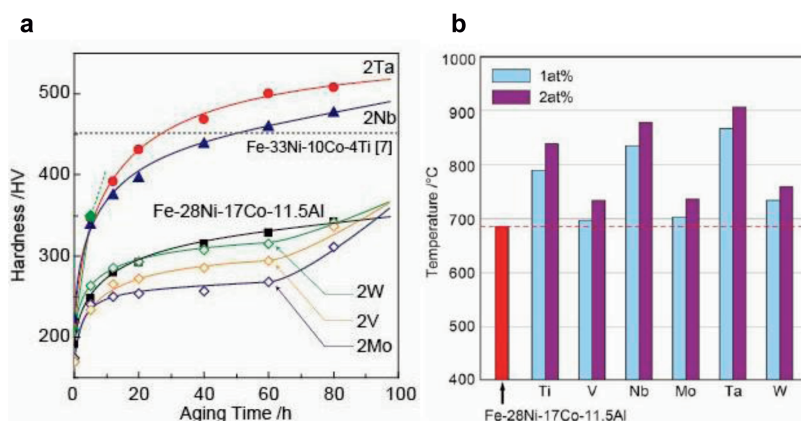


図4 600°Cで時効したFe-28Ni-17Co-11.5Al および Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2X (X = Ti, V, Nb, Mo, Ta and W) 合金の (a) ビッカース硬度および (b) Ni_3Al - γ' 相の固溶温度¹⁰⁾

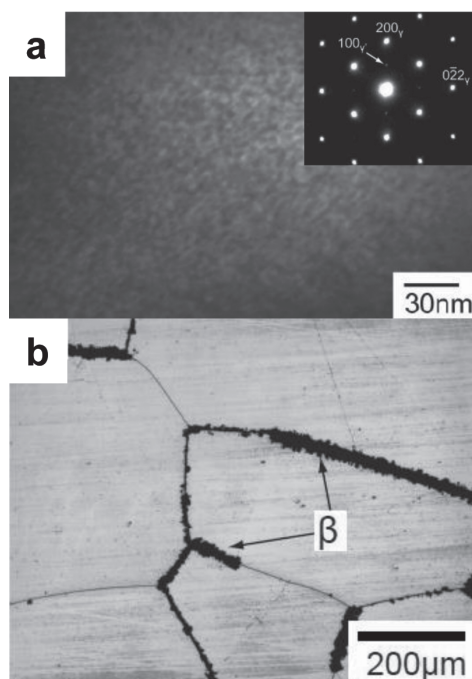


図5 (a) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 合金 (1300°C×30 分→600°C×72 時間) の電子回折図形および (100)_{L12} 規則反射による暗視野像¹¹⁾。(b) Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta 合金ランダム方位材 (90%冷間圧延→1300°C×30 分→600°C×60 時間) の光学顕微鏡写真¹⁰⁾

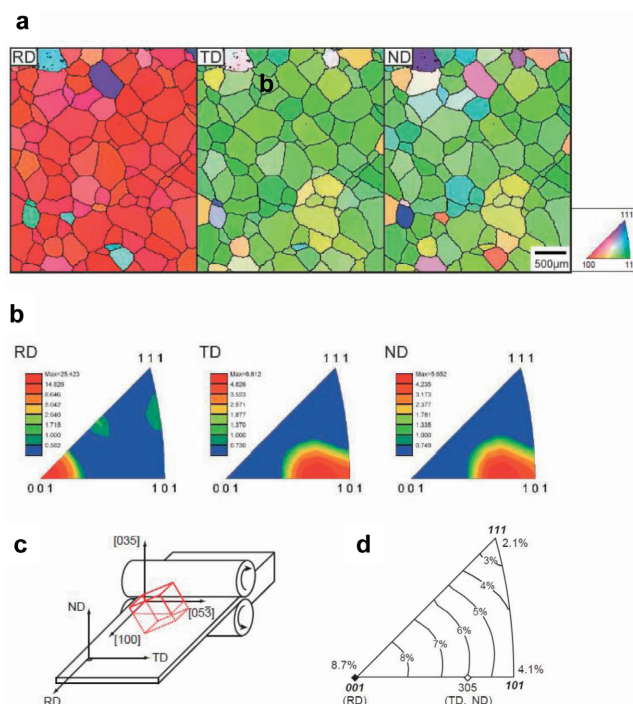


図6 集合組織制御 (98.6%冷間圧延→1300°C×16 時間→600°C×72 時間) した Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金の (a) EBSD 方位マップ、(b) 逆極点図、(c) 再結晶集合組織方位、(d) 引張応力における変態歪量の等高線図¹¹⁾

に示すように、低温時効中に安定相である NiAl-β (B2) 相が結晶粒界に析出し、著しい粒界強度の低下が生じ、ほとんど試料を変形させることができなかった¹⁰⁾。

そこで、粒界脆化の防止のために、B添加と再結晶集合組織による粒界析出の抑制を試みた¹¹⁾。まず、FNCATにBを0.05%添加したことでランダム粒界以外の低エネルギー粒界における粒界析出が抑制された⁹⁻¹¹⁾。そこで、集合組織を利用し低エネルギー粒界の割合を増加させる粒界工学的手法を行った。図6に、FNCATにBを0.05%添加した合金を98.6%まで冷間加工し、高温で再結晶させた板試料について電子線後方散乱回折 (EBSD) 法により得た、(a) 逆極点方位マップ、(b) 逆極点図、(c) 集合組織方位を示す¹⁰⁾。再結晶集合組織は、強い {035} <100>であり、粒界エネルギーの低い低角度粒界が全体の60%程度を占めるため粒界析出は抑制され、図7に示すような15%を越える大きな変形が可能となった¹¹⁾。図7では、最大13.5%の回復を示す超弾性効果が現れており、FNCAT系において室温で初めて“ゴムのような鉄”が達成された。このような優れた超弾性効果の出現は、図6 (d) に示すように、引張方向の変態歪量が最も大きくなる<100>方向が再結晶集合組織のRD方向と一致するという偶然によるところも大きい。

4 ゴムの様な鉄の応用と課題

図7に示すように、FNCAT合金の超弾性は、実用されているTiNi系に比して2倍近い超弾性歪を持つと共に数倍もの大きな応力ヒステリシスを有する点が大きな特徴である。近年の東日本大震災や熊本地震から分かるように、現在の日本列島は地震の活動期に入ったとされ、今後もいつ・どこで大地震が起きても不思議ではない。そのような中で、本合金では、地震が建造物に与える大きな振動を吸収するとともに、その変形を原点まで復帰させる機能が期待できる。2度の大きな地震が立て続けに起きた昨年の熊本地震では、最初の地震で建物の耐震性が低下したところに2度目の大きな揺れが生じたことが、多くの建物の倒壊に結び付いたとされている。すなわち、建造物に僅かでも傾きが生じてしまうと、その耐震性は著しく損なわれるのである¹²⁾。従って、大きな振動に見舞われても、歪を残すことなくただちに原点に復帰する機能は非常に重要であり、その意味で本合金は付加価値の高い新しい制震部材として期待できる。

ただし、構造材料的な利用を考えた場合、FNCAT合金には以下に記す2つの大きな問題点がある。一つは、素材コストである。FNCAT合金は、鉄基であるものの多量のTa、Ni、Coを含んでおり、構造材料としては決して低廉ではない。従って、TaをNbやTiに置き換えるとともに^{13,14)}、できるだ

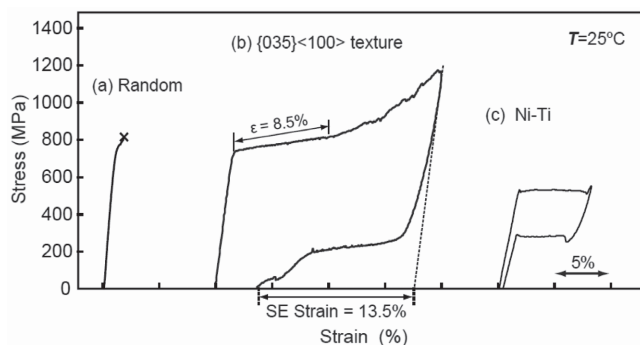


図7 (a) ランダム方位 (90%冷間圧延→1300°C×30分→600°C×72時間) と (b) 集合組織制御 (98.6%冷間圧延→1300°C×16時間→600°C×72時間) した Fe-28Ni-17Co-11.5Al-2.5Ta-0.05B 合金の超弾性試験結果。 (c) Ni-Ti 合金の超弾性試験結果⁹⁾。

けNiやCo濃度を低下させる必要がある。また、本合金の加工性改善には、圧延加工・再結晶集合組織を利用した粒界性格制御を利用しており、結果的に靱性が得られる部材は板材に限られる。一方、より実用的な重要性の高い線材や棒材では、ファイバー集合組織は得られるものの回転の自由度が残るために小角粒界の比率を増やすことは困難であり、未だ靱性改善への目途は立っていない。

以上の様に、従来に無い“ゴムの様な鉄”を実用に供するための挑戦はまだ始まったばかりであり、今後の大きな進展が期待されている。

5 おわりに

本特集号の記事に関して、当初“自在に変化する鉄”という観点で執筆してほしい、との依頼を頂いた。このとき、マルテンサイト変態における熱弾性型と非熱弾性型の際立ったコントラストがまず脳裏に浮かんた。同じ変態なのに、機械的性質は一見両者が正反対の性質を示すことは非常に興味深い。しかし、石をゴムに変化させるために用いた合金設計は、“軟化させる”というより、逆に“硬化させる” (転位の導入を完全に抑制する) ものであり、その様な究極の強化が超弾性の様な柔軟性を生み出すという結果はさらに興味深く、なにかしら哲学的な含蓄を感じさせる。いずれにしても、マルテ

ンサイト変態は、鉄という元素の多様性と可能性を改めて実感させてくれる相変態である。鉄は今後も大いに進化しながら、興味深くも有用な新しい姿を見せ続けてくれるだろう。

謝辞

本稿で取り上げたFNCAT系合金は田中優樹博士、石田清仁教授との共同研究の成果である。また、本研究の一部は、科学研究費補助金により実施された。

文献

- 1) 本多光太郎：日本金属学会誌, 1 (1937), 3.
- 2) 石川悌次郎：「本多光太郎伝」, 本多記念会, (1964), 201.
- 3) 金子秀夫, 本間基文：「磁性材料」, 日本金属学会, (1977), 180.
- 4) 門間改三, 須藤一：「構成金属材料とその熱処理」, 日本金属学会, (1977), 86.
- 5) 舟久保熙康編：「形状記憶合金」産業図書, (1984), 5.
- 6) 貝沼亮介：ふえらむ, 4 (1999), 28.
- 7) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura : Scripta Metall., 18 (1984), 1105.
- 8) 牧正志, 田村今男：日本金属学会会報, 23 (1984), 229.
- 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) Y. Tanaka, R. Kainuma, T. Omori and K. Ishida : Materials Today : Proceedings, 2S (2015), S485.
- 11) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida : Science, 327 (2010), 1488.
- 12) 荒木慶一, パリーク・サンジェイ, 大森俊洋, 貝沼亮介：建築雑誌, 131 (2016), 034.
- 13) T. Omori, S. Abe, Y. Tanaka, D. Y. Lee, K. Ishida and R. Kainuma : Scripta Materialia, 69 (2013), 812.
- 14) D. Lee, T. Omori and R. Kainuma : J. Alloys and Compounds, 617 (2014), 120.

(2017年8月22日受付)