



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

鉄合金のマルテンサイト変態と超弾性の研究

Study on Martensitic Transformation and Superelasticity in Fe-based Alloys

大森俊洋

Toshihiro Omori

東北大学大学院工学研究科

金属フロンティア工学専攻

准教授

1 はじめに

鉄鋼材料におけるマルテンサイト変態は材料強化に有効ですが、変態の様式を制御することで、形状記憶効果や超弾性といった機能性を得ることができます。特に、Ti-Ni形状記憶合金はガイドワイヤー等の医療機器などに利用されていますが、合金の選択肢は非常に限られており、Ti-Ni以外には一部の銅系合金などが用いられているのみです。鉄系合金において形状記憶特性を得ようとする研究は、特に1970～1980年代以降、多くの研究者により行われています。Fe-Mn-Si、Fe-Ni-Co-Ti合金などが主な合金系ですが、加熱により形状回復する形状記憶効果は得られても、室温で明瞭な超弾性を得ることは困難でした。

しかし、2010年代に入り、2つの合金系 (Fe-Ni-Co-Al系¹⁾、Fe-Mn-Al系²⁾) において超弾性が得られました。さらに、Fe-Mn-Si系が疲労寿命に優れた制振ダンパーとして実用化されるなど³⁾、Fe系形状記憶合金に顕著な進展が見られました。本稿では、Fe-Mn-Al系合金におけるマルテンサイト変態と超弾性に関する著者らの研究を紹介したいと思います。

2 鉄合金のマルテンサイト変態と超弾性

鉄合金におけるマルテンサイト変態は、 γ -オーステナイト相が α' あるいは ϵ -マルテンサイト相に変態するのが通常です。しかし、一部の合金では、 α (δ)-フェライト相からマルテンサイト変態を生じます^{4,5)}。このことは、熱力学的に次のように説明することができます。純FeのBCC (α) 相とFCC (γ) 相のGibbsエネルギー差 $\Delta G_i^{\alpha/\gamma} = G_i^{\gamma} - G_i^{\alpha}$ は図1(a)のようになります。これはCALPHAD法により計算したもので⁶⁾、ここでは、 $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} = \Delta G_{NM}^{\alpha/\gamma} + \Delta G_{mag}^{\alpha/\gamma}$ ($\Delta G_{NM}^{\alpha/\gamma}$ は磁性の寄与

を除いたGibbsエネルギー差で、これに磁性の寄与 $\Delta G_{mag}^{\alpha/\gamma}$ を加えたものが $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma}$) とします。キュリー温度 T_c^{α} より少し高い温度から $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma} > 0$ となり、 α 相が安定化されていることがわかります。このことは、相安定性に及ぼす磁気の効果として良く知られています⁷⁾。通常、粗な構造 (BCC) は、振動エ

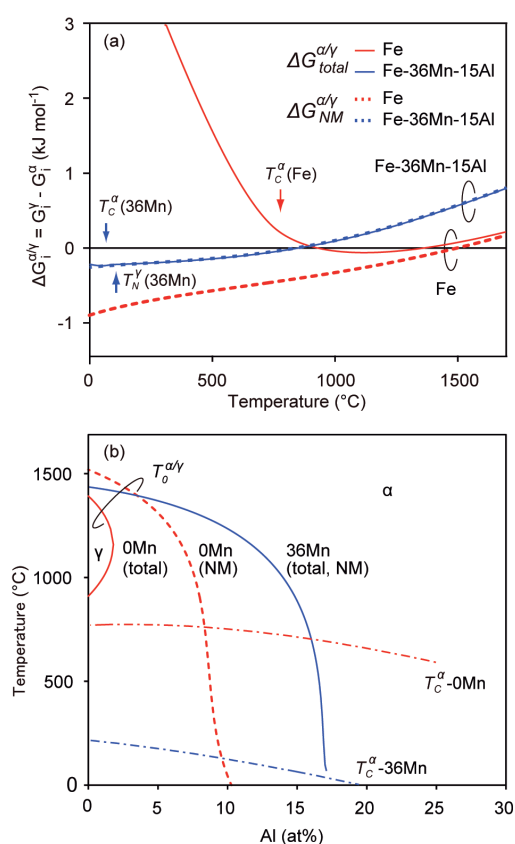


図1 (a) FeとFe-36Mn-15Alにおける α 相と γ 相のGibbsエネルギー差。それぞれ、 $\Delta G_{total}^{\alpha/\gamma}$ 、 $\Delta G_{NM}^{\alpha/\gamma}$ は磁性の寄与を含んだ場合と含まない場合の計算結果。(b) Mn濃度一定のFe-Mn-Al系縦断面における $T_c^{\alpha/\gamma}$ 。一点鎖線は α 相のキュリー温度。

ントロピーの寄与 ($G=H-TS$ における TS 項) の大きい高温で安定になり、加熱により、密な構造 (FCC, HCP) から粗な構造 (BCC) への相変態が多くの金属で見られます (例: Ti の HCP/BCC)⁸⁾。しかし、鉄は両相の磁気の効果により、低温から BCC/FCC/BCC (α 相/ γ 相/ δ 相) の2段階の変態を生じることが知られています。そこで、磁気の寄与を除いた仮想的な Fe の Gibbs エネルギー差 $\Delta G_{NM}^{\alpha/\gamma}$ を計算すると、図1 (a) に示したように、低温から γ/α 変態のみが生じ、相変態の一般則に従うことがわかります。 α 相と γ 相の Gibbs エネルギーが等しくなる $T_{\theta}^{\alpha/\gamma}$ 温度と組成の関係は図1 (b) のようになります。磁気の寄与によりはじめて $\gamma \rightarrow \alpha'$ マルテンサイト変態が生じることがわかり、逆に、磁気の寄与を弱めることで、 $\alpha \rightarrow \gamma$ (FCC) マルテンサイトが生じ得ることが予想されます。

そこで、合金元素により α 相の磁性を弱めたのが Fe-Mn-Al 合金です。Fe-36Mn-15Al (at %) (= Fe-38.6 mass % Mn-7.9 mass % Al、以降、at%のみで示す) 合金の Gibbs エネルギー差を図1 (a) に示します。(α 相のキュリー温度は 62°C、 γ 相のネール温度は 104°C。) 磁気の寄与を考慮した場合としない場合の $\Delta G^{\alpha/\gamma}$ はほぼ一致しており、加熱で γ/α 変態のみが生じます。図1 (b) を見ると、Fe-36Mn-15Al は高温からの冷却により比較的低温で $\Delta T_{\theta}^{\alpha/\gamma}$ を横切るため、急冷することで $\alpha \rightarrow \gamma'$ マルテンサイト変態が生じることが予想されます。実際、Fe-36Mn-15Al 合金を 1200°C の α 単相から水冷すると、マルテンサイト変態が生じます (図2 (a))。

このマルテンサイトは 500°C に加熱してもほとんど逆変態が生じず、非熱弾性型のマルテンサイト変態です。超弾性を得るためには、マルテンサイト変態は熱弾性型である必要があります。そこで、Ni を添加することによりこれを実現しました。Fe-Ni-Al 系は Fe-rich の A2 相と NiAl の B2 相が相分離し⁹⁾、Fe-Mn-Al-Ni 合金においても 10nm 程度の B2 相が A2 マトリックス中に整合析出します¹⁰⁾。このことは、Fe-Ni-Co-Ti 合金において γ 相中に γ' 相 ($L1_2$ -Ni₃Ti) が析出することで熱

弾性型変態に変化する¹¹⁾ ことと類似しています。Fe-Ni-Co-Ti 系では γ' 相の析出により FCT マルテンサイト相の c/a が大きくなりますが、Fe-Mn-Al 系ではナノ双晶が導入されることで変態の局所歪を緩和するようになり、母相/マルテンサイト相晶癖面の整合性向上により熱弾性型変態になると考えられます。Fe-Mn-Al-Ni 合金のマルテンサイト組織を図2 (b) に示します。このマルテンサイト変態は、温度や応力の変化に応じてマルテンサイトプレートが可逆的に成長・収縮する熱弾性型の変態です。

引張試験により評価した Fe-Mn-Al-Ni 合金における超弾性特性を図3 (a) に示します²⁾。-50°C、20°C、150°C のいずれの

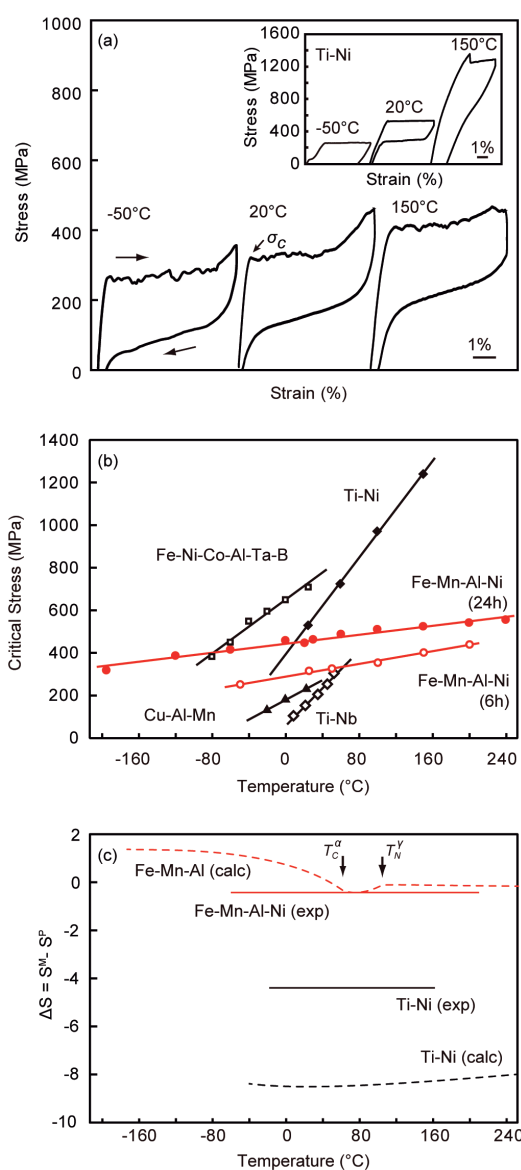


図3 (a) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金と Ti-Ni 合金の各温度での超弾性特性²⁾, (b) マルテンサイト変態誘起応力の温度依存性²⁾, (c) 計算と実験により得られた Fe-36Mn-15Al と Ti-50Ni の母相 (P) とマルテンサイト相 (M) のエントロピー変化。母相: A2 (Fe-Mn-Al)、B2 (Ti-Ni)、マルテンサイト相: A1 (Fe-Mn-Al)、B19' (Ti-Ni) であり、熱力学パラメータは文献^{13,14)}を用いた。

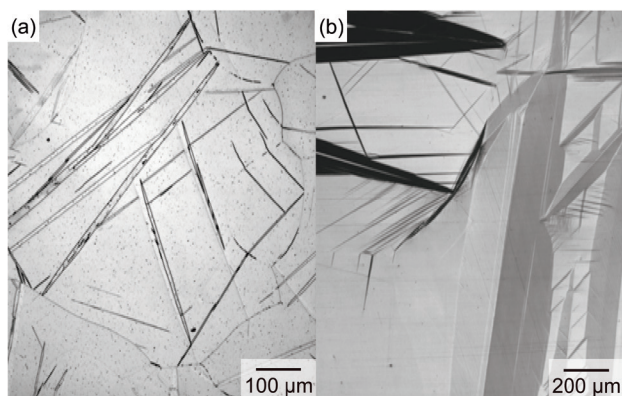


図2 マルテンサイト組織の光学顕微鏡写真 (a) Fe-36Mn-15Al, (b) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni (-90°C)。

温度でも超弾性を示しており、マartenサイト変態誘起応力の温度依存性が小さいことがわかります。一般に、温度上昇によりマartenサイト変態誘起応力は高くなりますので、高温になるほどすべりが導入されやすくなり、超弾性が失われます。図3 (a) 中に示したTi-Ni合金では、 -50°C では熱誘起マartenサイト変態、 150°C ではすべりが導入され、良好な超弾性を示す温度域は限られます。Fe-Mn-Al-Ni合金におけるマartenサイト変態誘起応力の温度依存性は小さいため、温度に対して安定な超弾性を得ることができます。

図3 (b) に各種多結晶超弾性合金のマartenサイト変態誘起応力の温度依存性を示しました²⁾。Ti-Niの温度依存性は $5.7\text{MPa}/^{\circ}\text{C}$ 、Fe-Mn-Al-Ni合金は約 $0.5\text{MPa}/^{\circ}\text{C}$ と1桁小さく、その結果、幅広い温度範囲で超弾性が得られます。応力の温度依存性はいずれも正の傾きを有しており、この傾きはエントロピー変化に比例します (Clausius-Clapeyronの関係¹²⁾)。すなわち、変態歪量が同じであれば、エントロピー変化がゼロに近いほど応力の温度依存性は小さくなります。図3 (c) に示す通り、Fe-Mn-Al-Ni合金のエントロピー変化の絶対値は非常に小さいことがわかります。CALPHAD法^{13,14)}での予測も、実験に基づく値と同様の傾向を示しており、さらにFe-Mn-Al-Ni合金では磁性の影響を受けていることがわかります。超弾性の温度依存性はこの熱力学的性質に起因しており、エントロピー変化の予測は合金設計上の一つの指針となります。しかし、従来、CALPHAD法は主に高温に力点が置かれており、室温を含む低温には有効な手法ではありませんでした。この原稿を書いている現在、著者はスウェーデンの王立工科大学で低温でも有効なCALPHAD法の研究に取り組んでおり、マartenサイト変態などへの応用を目指しています。

Fe-Mn-Al-Ni合金における変態歪量の異方性は大きく、変形時の結晶粒間の拘束力を低減するため、結晶粒径が棒や板の断面以上のサイズ (バンブー構造) になることが重要です¹⁵⁾。そのため、結晶粒径は部材寸法を制限してしまいます。従来、超弾性合金は医療デバイスなどの小型製品として多く利用されてきましたが、低コストである鉄系超弾性合金は大型部材への適用可能性を有しています。大型部材として利用するためには、結晶粒径を巨大化させる必要があります。最近、Cu系合金において、 $\beta/\alpha + \beta$ の相変態が生じる温度をサイクル熱処理することで異常粒成長が生じ¹⁶⁾、70cm長さの単結晶棒材の作製に成功しました¹⁷⁾。Fe-Mn-Al-Ni合金も $\alpha/\gamma + \alpha$ 変態が起こり、同様の異常粒成長現象を示します。 1200°C (α) $\rightarrow 600^{\circ}\text{C}$ ($\gamma + \alpha$) $\rightarrow 1200^{\circ}\text{C}$ (α) のサイクル熱処理を行ったFe-Mn-Al-Ni合金の異常粒成長の組織を示したのが図4 (a) です¹⁸⁾。2つの異常粒が見られ、周囲の正常粒には、さらに内部に微細な結晶粒 (亜結晶粒) が見られます。

EBSDにより解析を行ったところ、サイクル熱処理における加熱過程の $\gamma + \alpha$ 二相 (1100°C) において α マトリックス中に $1\sim 2^{\circ}$ 以下の亜結晶粒組織が観察され (図4 (b))、 α 単相 (1200°C) まで加熱しても亜結晶粒組織は残存していました (図4 (c))。ある結晶粒が粒成長を始めると、周囲の亜結晶粒界エネルギーを付加的な駆動力として異常粒成長を生じることがわかりました。亜結晶粒組織はサイクル熱処理を繰り返すことで何度でも導入することができるため、繰り返しのより巨大結晶粒 (単結晶) を得ることができます。通常の熱処理設備により行える簡便な手法であるため、サイクル熱処理の効率化を図ることで、凝固を利用したプロセスよりも量産性の高い単結晶製造プロセスになり得ると考えています。

3 おわりに

これまで、超弾性合金は、比較的高価な機能性材料として主に細線で利用されてきました。著者らは、より安価である鉄系超弾性合金を、構造材料的要素を持つ大型部材へ適用することを目指して研究を行っています。鉄合金の高機能化とも言えるかもしれません。現在、建築・土木分野への展開を

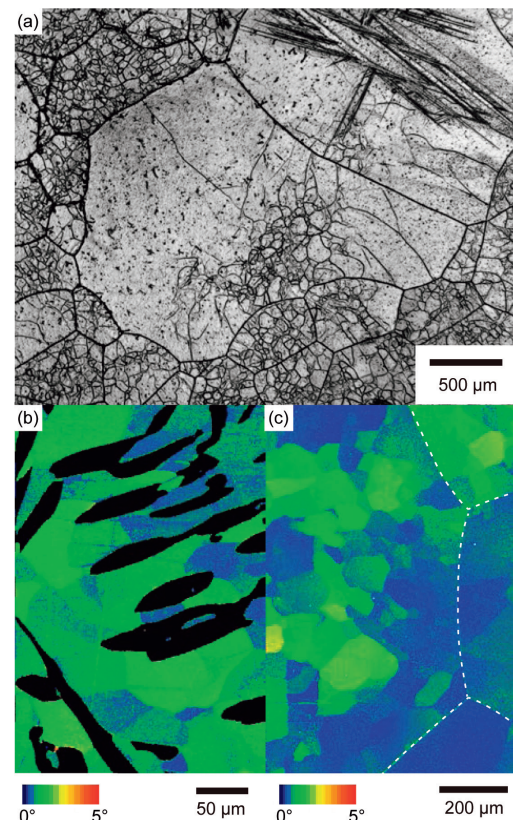


図4 サイクル熱処理により生じたFe-34Mn-15Al-7.5Ni合金の異常粒成長。(a) α 相における異常粒成長の光学顕微鏡写真¹⁸⁾。(b) $\alpha + \gamma$ 二相状態のGRODマップ。(c) α 単相状態のGRODマップ (点線：大角粒界)。

目指しています。数%~10%程度の大きな弾性変形能を有する超弾性合金を、建物の耐震部材や橋脚等の土木建造物に組み込むことで、巨大地震による変形や損傷を防ぐことが期待できます。

2011年の東日本大震災で私たちは大きな被害を受け、身をもって耐震技術の重要性を感じました。さらに、復興に対して自身のできる役割を考えさせられました。基礎研究の重要性は言うまでもありませんが、新しい発見や知見を入り口の研究で終わらせず、社会に貢献できる技術にする責任を感じます。大学教員としてのもうひとつの役割は教育です。私たちは、過去の“巨人の肩の上”に立ち研究を行っています。例えば、日本のマルテンサイト変態の研究は、歴史的に、世界的に高いレベルにあり、鉄系形状記憶合金においても日本の研究者が先駆的な研究を行いました^{11,19)}。浅学非才の身ゆえ、過去の研究を学生とともに学び新しい研究を行う過程を通じ、教育者としての義務を果たせたらと考えています。

最後に、本稿で紹介した成果は多くの先生方、先輩方、学生諸子のご尽力、ご助言により得られたものです。これまでのご指導に感謝を申し上げる次第です。今後ともご指導のほど、よろしくお願い申し致します。

参考文献

- 1) Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida : Science, 327 (2010), 1488.
- 2) T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Science, 333 (2011), 68.
- 3) T. Sawaguchi, T. Maruyama, H. Otsuka, A. Kushibe, Y. Inoue and K. Tsuzaki : Materials Transactions, 57 (2016), 283.
- 4) T. Tomida, Y. Maehara and Y. Ohmori : Journal of the Japan Institute of Metals, 52 (1988), 623.
- 5) K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Applied Physics Letters, 95 (2009), 212504.
- 6) A. T. Dinsdale : Calphad-Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem., 15 (1991), 317.
- 7) C. Zener : Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 203 (1955), 619.
- 8) 西澤泰二 : ミクロ組織の熱力学, 日本金属学会 (2005)
- 9) S. Hao, T. Takayama, K. Ishida and T. Nishizawa : Metallurgical Transactions A, 15 (1984), 1819.
- 10) T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo and R. Kainuma : Applied Physics Letters, 101 (2012), 231907.
- 11) T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura : Scripta Metallurgica, 18 (1984), 1105.
- 12) P. Wollants, M. Debonne and J. R. Roos : Zeitschrift für Metallkunde, 70 (1979), 113.
- 13) R. Umino, X. J. Liu, Y. Sutou, C. P. Wang, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 27 (2006), 54.
- 14) E. Povoden-Karadeniz, D. C. Cirstea, P. Lang, T. Wojcik and E. Kozeschnik : Calphad, 41 (2013), 128.
- 15) T. Omori, M. Okano and R. Kainuma : APL Mater., 1 (2013), 8.
- 16) T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida and R. Kainuma : Science, 341 (2013), 1500.
- 17) T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki and R. Kainuma : Nature Communications, 8 (2017), 354.
- 18) T. Omori, H. Iwaizako and R. Kainuma : Mater. Des., 101 (2016), 263.
- 19) A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori : Acta Metallurgica, 30 (1982), 1177.

(2017年9月13日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

国立研究開発法人物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 拠点長

土谷 浩一

大森先生の「躍動」の記事に対して“先輩研究者としてのエールの文章を”，という依頼を受け、2つ返事で引き受けてみたものの今になって後悔している。例えば大森先生は大学院生の頃から様々な形状記憶合金、Co系超合金などの分野で優れた研究をされており、私なんぞが先輩風を吹かせてエールを送るのは厚顔の極みである。しかし、大森先生の書かれた鉄系形状記憶合金に関する記事を読んで、改めて感じた事を綴らせて頂く事にする。

大森先生が学生時代から今に至るまで所属されている研究室は、かつては西澤泰二先生、石田清仁先生、そして現在の貝沼亮介先生が率いる熱力学と状態図に基づく材料開発で我が国を、いや世界を牽引してきた研究室である。今回の記事を読んで、大森先生の中に熱力学的な思考回路とでもいうべき“ゲノム”がしっかり育っている事を改めて感じた。これはご本人の才能と努力はもちろん、上述の3人の先生方から受けた薫陶の賜物でもあると言える。

大森先生は、その熱力学的思考を駆使して、鉄鋼材料のマルテンサイト変態を磁気エネルギーの効果を低減する事で通常の $\gamma \rightarrow \alpha'$ から $\alpha \rightarrow \gamma$ へと変化させ、さらにNi添加によりナノスケールのB2相を析出させる事で非弾性型マルテンサイト変態を熱弾性型へと変化させて超

弾性合金の開発に成功した。TiNi合金に代表される形状記憶・超弾性合金はそのコストゆえに現在は医療分野への応用が主流であるが、米国では最近、道路橋の橋脚の鉄筋の一部をTiNi合金に置き換えて耐震性を向上したという実例もある。このFe-Mn-Al合金は安価で変態歪みが大きく、温度依存も少ない優れた超弾性合金として、今後、建築・土木分野を初めとする様々な分野への応用が期待され、その展開が楽しみである。

優れた研究者の資質とは何だろうか？と考えた時、“感受性”という事が見過ごされがちでは無いだろうかと思うことがある。自分の身の回りで起きる様々な出来事や社会情勢の変化等を敏感に感じ取り、それを自分の中にどう取り込むことができるかという事も大事な資質の一つではないだろうか？大森先生の記事では最後に2011年の東日本大震災について触れられている。東北大学の被害は甚大で工学部の建物は立入禁止となり、しばらくプレハブの建物で過ごされるなど、沢山の先生方、学生さんなどが非常に大変な思いをされたと同っている。耐震材料に対する熱い思いは、先生が優れた感受性も備えられている事を如実に示しており、大変心強く思う。

大森先生の今後の益々のご発展をお祈りすると共に、3人の恩師達から引き継いだゲノムを次の世代に伝承して頂く事をお願いし、エールの文章とさせて頂く。

JFEスチール(株)スチール研究所 分析・物性研究部 部長

奥田 金晴

若手研究者・技術者の研究紹介「躍動」に大森先生が寄稿されるということで、僭越ながらコメントさせて頂きます。

大森先生とは、東北大・JFE共同研究講座で貝沼研究室にお世話になった3年間、一緒に研究させて頂きました。その縁もあり若手材料研究者として活躍されている大森先生の記事にコメントさせて頂くことになりました。大森先生の輝かしい成果を見ると、もっと以前から紹介されるべき人材と思っていましたが、先生の記事「鉄合金のマルテンサイト変態と超弾性の研究」を読ませて頂き、改めて、先生の新機能を付与した鉄鋼材料の研究に感心した次第です。

大森先生の所属する東北大学工学研究科マテリアル開発系の貝沼研究室では、伝統的に材料組織制御の根本原理である「状態図」と「ミクロ組織の熱力学」を研究基盤として多種多様な金属材料を対象に、実験と計算から相平衡、相変態の研究を進めておられます。

今回の紹介記事においても、鉄系の超弾性現象を発現する条件として、エントロピー変化に着目し、CALPHAD法(熱力学に基づいた状態図計算)の手法を駆使しながら材料設計されました。まさに、研究室の伝統・基盤に基づいた研究から新規材料を見出すという輝かしい成果です。また鉄系超弾性の実用化には結晶粒粗

大化・単結晶化が必要であり、繰り返し熱処理による異常粒成長手法を提案されています。変態現象を駆使して形成させた亜結晶粒組織の界面駆動力により巨大結晶粒(単結晶)を得るユニークな手法であり、加工の付与なく、通常熱処理設備で製造可能なことから、今後の実用化についても期待をしております。

大森先生の今後のさらなる飛躍を考えると、是非とも大きな研究ネットワークづくりに努めて頂きたいと思えます。これまで連携してきた大学研究者だけでなく、企業との連携からニーズ発掘や実用化研究が必要になるでしょう。さらに形状記憶・超弾性の研究では、異分野の研究者と交流を深めることで、新たな展開が待っています。こうしたネットワークづくりの中から研究の幅を広げてもらうことを期待します。また、計算熱力学(状態図)の分野においては、進歩著しい最先端解析技術や計算科学との連携を図り、材料科学におけるブレイクスルーも期待します。

厳しい経済環境下でも、我が国のものづくり産業が持続的に競争力を維持していくためにはイノベーションが不可欠です。ものづくりのイノベーションを促す手立てとして新規素材研究の役割も大きく、若手研究のリーダーの一人として、次世代の素材研究を先導して頂きたい。