

	たなか ゆうき			
氏名	田中 優樹			
授与学位	博士(工学)			
学位授与年月日	平成19年3月27日			
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) 金属フロンティア工学専攻			
学位論文題目	Fe-Ni-Co-Al 基合金におけるマルテンサイト変態と超弾性効果			
指導教員	東北大学教授 石田 清仁			
論文審査委員	主査 東北大学教授 石田 清仁	東北大学教授 古原 忠		
	東北大学教授 山内 清	東北大学教授 貝沼 亮介		

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

形状記憶合金は、加熱をすれば元の形状に戻る形状記憶効果以外にも、通常の金属の10倍以上もの弾性変形をする超弾性効果、二方向形状記憶効果などといった優れた機能を有するスマートマテリアルである。その応用製品は携帯電話のアンテナ、眼鏡フレーム等の身近なものから、マイクロマシン、医療器具など先端分野に渡り、現在も基礎と応用の両面から精力的に研究が進められている。形状記憶や超弾性効果は Ni-Ti 基、Cu 基をはじめ、多くの合金系で発現するが、これらの中で、実際に実用材として使用されているのは、形状記憶特性や種々の材料特性に関して極めて優れている Ni-Ti 基合金に限られている。しかしながら、Ni-Ti 基合金も冷間加工性に乏しく、素材や製造コストが比較的高くつくことなど、製造面、経済面において実用に制約が大きい。

Fe-Ni 基形状記憶合金は、素材が安く、また加工性にも優れており、さらに、Ni-Ti 基や Cu 基にはない強磁性を有することで磁場を用いたアクチュエータなど、新しい分野への応用も期待できるため、Fe-Ni-Co-Ti 合金を中心に古くから研究がなされてきた。しかし、従来の Fe-Ni 基合金は、室温近傍での形状記憶効果が悪く、特に超弾性効果が全く得られないという最大の欠点を有している。最近の形状記憶合金の応用は形状記憶効果よりも超弾性効果を利用したものの方が圧倒的に多く、超弾性を有する Fe-Ni 基合金の開発が望まれている。

Fe-Ni-Co-Al 合金は、近年、檜室らにより開発された新しい Fe-Ni 基形状記憶合金である。本 Fe-Ni-Co-Al 合金は Fe-Ni-Co-Ti 合金より、Ti の代わりに Al を用いているため、さらに低廉である。しかしながら、従来の研究では、Fe-Ni-Co-Al 合金も、他の Fe-Ni 基合金と同様、超弾性効果も得られず、また十分な靱性も得られていないため、そのまま実用材として使用するのは困難である。

そこで、本研究では、Fe-Ni-Co-Al 合金の形状記憶特性の向上を図るべく、合金元素添加、集合組織や、結晶粒径制御等の従来の Fe-Ni 基合金では用いられていない組織制御を行い、実用材として適用しうる、優れた形状記憶特性、特に超弾性を有する Fe-Ni 系形状記憶合金の開発を行うことを目的とした。

## 第2章 Fe-Ni-Co-Al 合金の諸特性に及ぼす第5元素添加の影響

Fe-Ni-Co-Al 合金において、超弾性効果を見出すならば、マルテンサイト変態の熱弾性型化や靱性の改善など、様々な諸特性を改善する必要がある。本章ではそのための合金設計として、Fe-Ni-Co-Al 合金に対し様々な合金元素の添加を行い、L1<sub>2</sub> 型  $\gamma'$  相の相安定性、母相強度、マルテンサイト変態、形状記憶特性等の諸特性に及ぼす影響について調査を行った。Fe-Ni-Co-Al 四元系合金におけるマルテンサイト変態は、ヒステリシスの非常に大きな( $\sim 300^\circ\text{C}$ )の非熱弾性型であったが、Nb、Ta の添加によって、熱ヒステリシス( $\sim 30^\circ\text{C}$ )の小さな熱弾性型になることが明らかとなった(図1)。これは、Nb、Ta が準安定  $\gamma'$  相をより安定化させたことにより、高い時効硬化とマルテンサイトの正方晶性の上昇が得られたためである。さらに、脆性の原因である  $\beta$  (B2)相の粒界反応析出の抑制には、B、Mo、W の添加が有効であることも分かった。

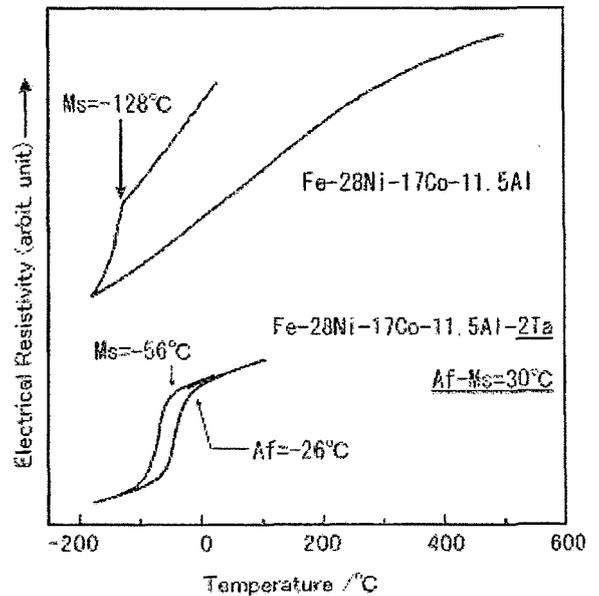


図1 Fe-Ni-Co-Al-Ta合金の電気抵抗曲線

## 第3章 Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金の諸特性における組成および時効条件依存性

本章では、Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金室温近傍での超弾性効果発現のための合金設計、最適熱処理条件の探索を目的として、マルテンサイト変態などの諸特性における、構成元素の組成依存性、および時効条件について系統的に調査を行った。Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金では、 $650^\circ\text{C}$ 以上の温度で時効した場合、マルテンサイトの変態ヒステリシスが大きくなり、また、脆化の原因である  $\beta$  相が多量に析出する。しかし、 $575^\circ\text{C}$ 以下の温度では、得られる変態温度が極低温に限られる。したがって、本合金における最適時効温度は、 $600^\circ\text{C}$ であると結論付けることができる。さらに、本 Fe-Ni-Co-Al-Ta では、合金組成を制御することで、従来の Fe-Ni 系合金よりもはるかに高い、 $0^\circ\text{C}$ 付近において、熱ヒステリシスの小さな熱弾性型変態を得ることが可能である。しかしながら、本 Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金は、靱性に乏しく、十分な伸びを示さないため、超弾性効果は得られない。

## 第4章 Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金の諸特性に及ぼすB添加の影響

Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金における乏しい靱性は時効に伴う  $\beta$  相の粒界反応析出が原因である。第2章において、 $\beta$  相析出の抑制には、BやMoの添加が効果的であることが分かった。そこで本章では、靱性を改善すべく、Fe-Ni-Co-Al-Ta 合金にB添加を行い、 $\beta$  相粒界反応析出や靱性、その他の諸特性に及ぼす影響について調査した。B添加によって、 $\beta$  相の粒界反応析出が著しく抑制され、これに伴い靱性が改善される。その効果は、B添加量の多いほど大きい。B添加による  $\beta$  相の抑制効果は、粒界エネルギーの低減、および粒界拡散性の低下によるものと考えられる。B添加合金では、靱性の改善により、約2%の超弾性効果を得ることができる。

## 第5章 超弾性特性に及ぼす集合組織の影響

実用合金である Ni-Ti 基多結晶合金は、最大超弾性歪みが 8% という極めて優れた超弾性特性を示す。しかし、本 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金の超弾性歪み量は 2% 程度しか得られず、実用に際して使用するには乏しい値であり、さらに超弾性特性の改善が必要である。

形状記憶合金単結晶における超弾性回復歪量は、結晶方位に大きく依存し、それゆえ、多結晶合金では結晶の方位を揃える、つまり、集合組織を形成することによって、超弾性特性を大きく向上でき、Ni-Ti 基合金や Cu 基合金において広く利用されている。本章では、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金において、 $\gamma$  相集合組織に及ぼす加工熱処理の影響を調査し、また、形成された集合組織を利用し、超弾性特性の改善を試みた。

本 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 合金では、冷間圧延により、 $\{035\} \langle 100 \rangle$  再結晶集合組織が形成されることが分かった。特に、この集合組織は、96% 以上の強加工により、強烈に形成させることができる。また、冷間圧延後、1200°C 付近で焼鈍すると、幅方位として  $\{112\} \langle 534 \rangle$  再結晶集合組織が表れるため、強烈な集合組織を得るためには、900°C か 1300°C で焼鈍を行う必要がある。

形状記憶合金単結晶における超弾性回復歪量の結晶方位依存性は、マルテンサイト変態の現象論解析により予測することができる。 $\gamma \rightarrow \alpha'$  変態をする本合金の場合、 $\langle 100 \rangle$  で最も大きく、 $\langle 111 \rangle$  で最も小さな変態歪を有することが、現象論解析により明らかとなった。つまり、 $\{035\} \langle 100 \rangle$  集合組織を有する本合金の板材の場合、圧延方向に変形することで最も大きな超弾性歪みを得ることができる。図 2(a)~(c) にそれぞれ、ランダム粒、弱い集合組織、強い集合組織を有する板材の圧延方向に変形した時の室温における引張りサイクル試験結果を示した。集合組織の形成により、伸び、超弾性特性が改善され、強い集合組織を有する板材では、7% 以上の超弾性歪みを得ることができる。靱性の改善は、集合組織の形成により、低エネルギー粒界である低角粒界が増加し、 $\beta$  相の析出が抑制されたためである。一方、超弾性特性の向上は、結晶粒間の拘束力が減少したためと考えられる。また、強い集合組織を有し、かつ結晶粒が粗大な板材においては、より大きな伸びを示し、従来の形状記憶合金多結晶合金では考えられない、11% もの超弾性歪みを得ることができる。このような非常に優れた超弾性特性を有する本合金は、Ni-Ti 基合金の代替材のみならず、様々な超弾性用途への応用が期待できる。

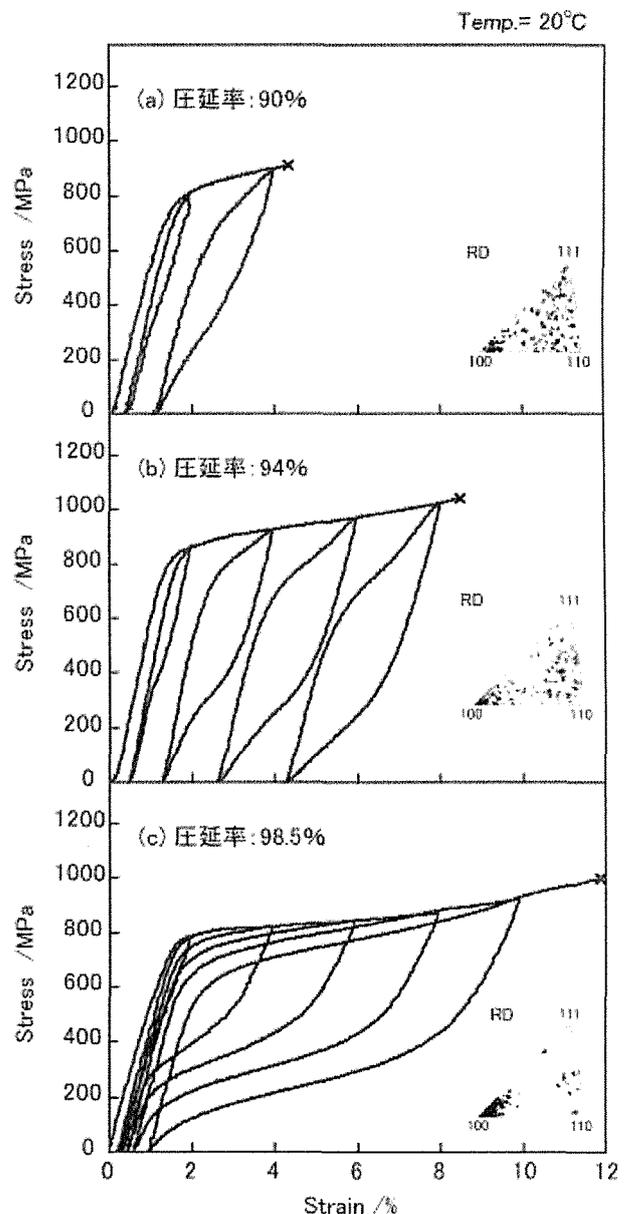


図2 異なる集合組織を有する板材の応力-歪み曲線試験

## 第6章 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B基超弾性合金の磁気特性

本研究において開発した Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 超弾性合金は、Fe、Ni、Co がベースであるため強磁性を有する。本章では、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 超弾性合金における、基本的な磁気特性、さらに、形状記憶特性に付随した特異な磁気特性の調査を行い、磁場を用いたアクチュエータやセンサー材としての応用の可能性を評価した。

図 3 に、室温において、引張り変形(歪み量：0%、4%、8%、12%)を与え、その後、歪みを除去した時の磁化曲線を示した。本 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 超弾性合金は室温近傍で、弱い強磁性状態にある。しかし、歪みの印加に伴い磁化が大きく上昇する。さらに、本合金では、図 3 に示したように、応力を除荷すると超弾性効果のため歪みは除去され、これと同時に、磁化も元に戻る。つまり、本超弾性合金では、変形に伴い磁化が可逆的に変化する。この現象は、室温において、マルテンサイト相は強い強磁性状態であり、変形によって、マルテンサイトが応力誘起し、除荷すると、消失するために起こる。このような特異な磁気特性は、材料の変形量を磁化変化により検出できる非接触型の磁気歪みセンサーに応用が可能であると考えられる。

本合金では、母相と応力誘起マルテンサイトとの二相状態において、磁場を印加すると、磁場誘起マルテンサイト変態が起き、これにより、多結晶状態で最大 0.9%もの磁歪を得ることができる(図 4)。現在、超磁歪材料として実用されている Terfenol-D において得られる磁歪は 0.6%程度であることから、本合金は、磁歪材料としても非常に有望であると考えられる。

以上のように、本 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 基合金は、超弾性材料だけでなく、磁場を用いたアクチュエータなど、これまでとはまた違ったアプリケーションへの応用も期待できる。

## 第7章 結言

本章は結論であり、第 2 章から第 6 章までに得られた結果を要約している。

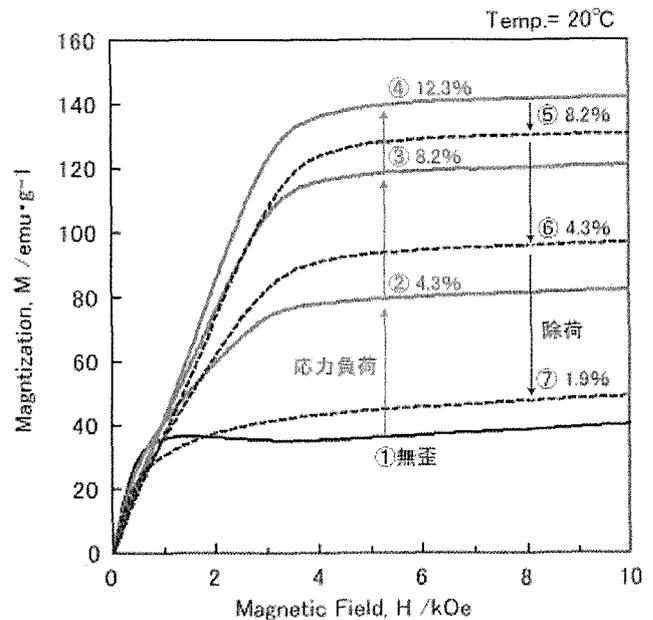


図3 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金の変形に伴う磁化変化

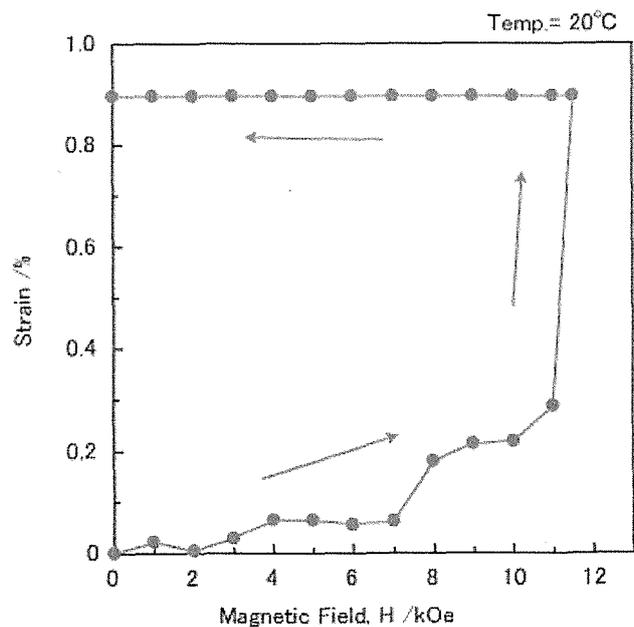


図4 Fe-Ni-Co-Al-Ta-B合金の磁歪特性

# 論文審査結果の要旨

Fe-Ni 基形状記憶合金は低廉で、加工性に優れ、さらに、Ni-Ti 基合金等の実用合金にはない強磁性を有していることから、様々な分野への応用が期待されている。しかし、従来の鉄系合金は形状記憶特性が乏しく、特に超弾性効果が得られないことが、実用化への最大の障害であった。本論文は、Fe-Ni-Co-Al 基合金において、合金元素添加や集合組織、結晶粒径の影響を系統的に調査し、形状記憶特性や超弾性効果を飛躍的に改善した内容をまとめたものであり、全編7章よりなる。

第1章は、緒論であり、本論文の背景と目的を述べている。

第2章は、Fe-Ni-Co-Al 基合金における、 $L1_2$ 構造の $\gamma'$ 相の相安定性、母相強度、マルテンサイト変態温度等の諸特性に及ぼす合金元素添加の影響について調査し、Nb、Ta 添加によって、超弾性効果発現に不可欠な熱弾性型マルテンサイト変態が得られることを明らかにしている。

第3章は、Fe-Ni-Co-Al-Ta 基合金の諸特性における、構成元素の組成依存性、および時効条件について調査し、合金設計、最適熱処理条件のための基礎的知見を得ている。

第4章は、諸特性に及ぼすB添加の影響について調査している。Bには $\beta$ (B2)相の粒界反応析出を抑制する効果があり、これに伴い延性が改善され、超弾性効果が発現することを明らかにしている。

第5章は、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 基合金の超弾性特性に及ぼす集合組織および結晶粒径の影響について調査している。本合金では加工熱処理により、 $\{035\}<100>$ 再結晶集合組織が発達し、また集合組織を形成させることによって超弾性特性が著しく改善されることを明らかにしている。これらの組織制御によって得られた板材サンプルでは、Ni-Ti 基合金を上回る、11%もの超弾性歪みが得られることを示している。

第6章は、Fe-Ni-Co-Al-Ta-B 基超弾性合金の磁気特性について調査している。本合金は、超弾性効果に伴う可逆的な磁化変化や磁場誘起マルテンサイト変態による磁場誘起歪み等、特異な磁気特性を示し、超弾性材料だけでなく、磁気・歪みセンサーや磁歪材料としても有望であることを示している。

第7章は、本論文の結論である。

以上要するに本論文は、Fe-Ni-Co-Al 基合金を用い、合金元素添加、集合組織制御、粒径制御等の組織制御を適切に行うことによって、従来材にはなかった優れた超弾性特性、磁気特性を有するFe-Ni 系形状記憶合金を開発したものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。