

氏名	あんどう けいすけ 安藤 佳祐
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年3月25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 金属フロンティア工学専攻
学位論文題目	Fe-Mn 基合金における BCC 相からのマルテンサイト変態と形状記憶効果
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 貝沼 亮介 東北大学教授 鈴木 茂

論文内容要旨

1. 緒言

Fe 基合金は通常、 γ (fcc)母相から α' (bcc or bct)、 ϵ (hcp)及び fct 構造を有するマルテンサイト相へと変態することが知られている。それに対し、bcc 相からのマルテンサイト変態については、純鉄に圧力を加えることで bcc/hcp 変態の発現が確認されているものの、常温・常圧下における報告例は殆ど無いのが現状である。一方、石田らは Fe-Mn 合金に対し、フェライト安定化元素である Si、V、Mo などを添加した Fe-Mn-X 三元系合金において、 α/γ 相平衡が特異な γ ループを呈することにより、低温まで bcc 相が安定に存在する領域が広がることを報告しており、Fe-Mn 合金をベースにして適切な添加元素を選定し、それに伴う T_0 線の挙動を詳細に調査することで bcc 相からのマルテンサイト変態が十分に期待される。そこで、本研究では bcc/fcc or hcp マルテンサイト変態の発現、さらには優れた形状記憶特性を有する新規 Fe 基形状記憶合金の開発を目的とし、Fe-Mn-Al 基合金(bcc/fcc 変態)及び Fe-Mn-Co-Cr 合金(bcc/hcp 変態)を用いて、以下に述べる研究を行った。

(1)計算状態図に基づいた合金設計

各マルテンサイト変態の調査に際しては、CALPHAD を用いた計算状態図の作製、特に T_0 線の計算により、bcc 相からのマルテンサイト変態を得るための合金設計を行った。

(2)組織制御

形状記憶合金において、母相の結晶粒径等のマイクロ組織がマルテンサイト変態温度や形状記憶特性に影響を及ぼすことは古くから知られている。そこで、Fe-Mn-Al 基合金においても組織制御を行い、形状記憶特性の評価を行った。

(3)磁気特性

bcc を母相とする本合金系のマルテンサイト変態においては、強磁性の母相から弱い強磁性又は非磁性(常磁性 or 反強磁性)のマルテンサイト相への磁気相転移が予測される。そこで、本研究では各マルテンサイト変態に付随した磁気特性の変化を調査した。

2. Fe-Mn-Al 合金における BCC /FCC マルテンサイト変態

本章では bcc/fcc 変態を生じる合金系として Fe-Mn-Al 合金に着目し、マルテンサイト変態ならびに磁気相転移挙動を調査した。図 1 に CALPHAD により得られた各 Mn 濃度に伴う $T_0^{\alpha/\gamma}$ 線の挙動をまとめたものに加え、キュリー点の Al 添加量依存性を併せて示す。25Mn 以下での $T_0^{\alpha/\gamma}$ 線の挙動に着目すると、キュリー点近傍での磁気的な寄与により母相である α 相が安定化され、その結果 $T_0^{\alpha/\gamma}$ 線がループを描き、

マルテンサイト変態が起こらなくなることが確認された。一方、200℃付近まで $T_0^{\alpha/\gamma}$ 線がループを描かなかった Fe-(30~40)Mn-Al の合金組成範囲においては、図 2(a), (b)に示す組織を呈する bcc(A2)相から fcc(2M)相への非熱弾性型マルテンサイト変態が観察された。また、本合金系では応力誘起変態に伴い従来の Fe 基形状記憶合金では報告されていない、強磁性から弱磁性(反強磁性)への磁気相転移挙動を示すことが判明した。

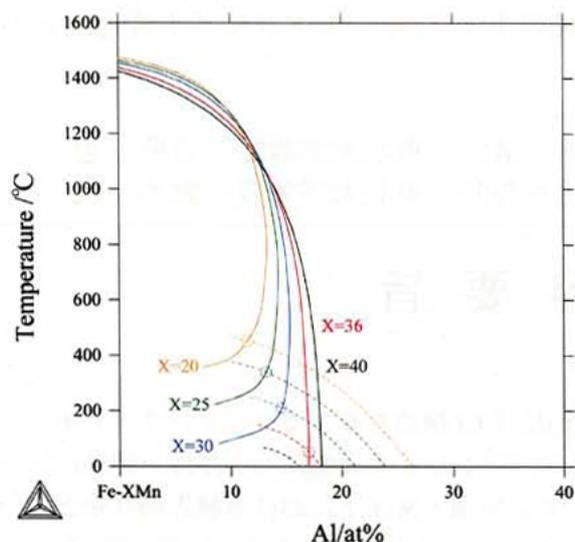


図1 Fe-XMn-Al 合金における $T_0^{\alpha/\gamma}$ 線の計算結果と磁気変態温度との関係

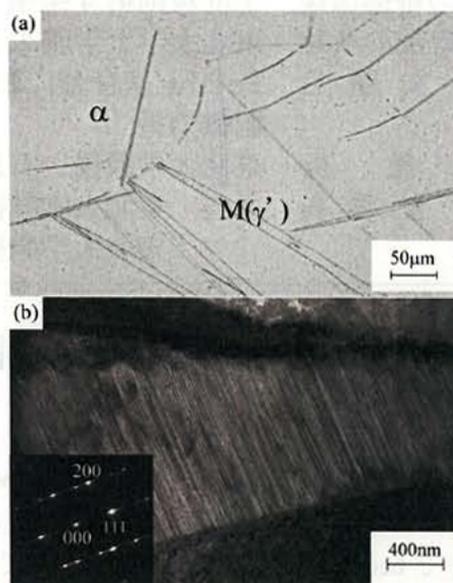


図2 Fe-36Mn-15Al 合金におけるマルテンサイト組織
(a) 光学顕微鏡組織 (b) TEM 像

3. Fe-Mn-Al 合金のマルテンサイト変態と形状記憶特性に及ぼす Ni 添加の影響

2章での結果を踏まえ、本章では Fe-Mn-Al 基合金での熱弾性型変態及び形状記憶特性の発現を目的とし、Fe-Mn-Al 合金の母相およびマルテンサイト相の結晶構造、母相強度、冷間加工率、形状記憶特性に及ぼす Ni 添加の影響を調査した。

—母相及びマルテンサイトの構造変化

- ・ 2.5~4Ni の組成範囲における母相の結晶構造は不規則構造の bcc(A2)相であるが、5Ni 以上の添加により冷却中に B2 相が析出し、析出相の量およびサイズの何れに関しても Ni 添加量の増加に伴い増加する傾向を示す。
- ・ 6.5Ni 以上の添加でマルテンサイト変態が熱弾性型へと変化する。マルテンサイトの結晶構造は、Ni 添加量の増加に伴い 2M→14M→8M→10M の順に構造変化が生じる。

—各種特性の組成依存性

- ・ 母相強度、冷間圧延率、形状回復率はいずれも B2 相の析出に大きく依存する。Ni 添加により B2 相のサイズ・析出量が増加し、これに伴い強度が高くなり冷間圧延率は大幅に低下する。一方、形状回復率は母相の規則度と共に上昇し、6.5Ni 以上では 90%を超える非常に優れた値を示す。
- ・ 本合金系における母相とマルテンサイト相の磁気特性は、それぞれ強磁性と弱磁性であり、Fe-Mn-Al 三元系合金と同様の磁気相転移挙動を示す。
- ・ 引張りサイクル試験により超弾性特性を評価した結果、Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金において 1.8%の超弾性歪みが達成された。

4. Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性特性に及ぼす α 相結晶粒径の影響

Cu 基形状記憶合金などで報告されているように、母相の比結晶粒径が大きい試料では結晶粒間の拘束力が低下し、優れた超弾性特性が得られることが知られている。そこで、本章では $\alpha(\text{bcc})$ - $\gamma(\text{fcc})$ 間の相変態を利用した繰返し熱処理による α 相結晶粒粗大化プロセスを用い、様々な粒径を有する試料を製作し、Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性特性に及ぼす母相結晶粒径の影響を調査した。

— α 相粒径粗大化

- α - γ 相間の相変態を利用した繰返し熱処理法によって、異常粒成長が生じる。また、繰返し回数を増やしていくことで、1 μm を超える巨大な α 相結晶粒を得ることが出来る。

—超弾性特性の α 相粒径依存性

- 比結晶粒径 d/t や d/w (d : 結晶粒径、 t : 板厚、 w : 板幅) が大きくなるとマルテンサイト誘起臨界応力、応力の傾きが小さくなり、超弾性回復率は大きくなった。これは結晶粒界の拘束力の低下によるものと考えられ、特に d/t が 1 以上となるバンブー構造で優れた超弾性特性($d/t=15.1$ 、 $d/w=3.78$ のとき 4.6%の超弾性歪み)が得られた。また、本合金系で得られたマルテンサイト変態を介して生じる超弾性効果は bcc を母相とする Fe 基形状記憶合金として初めて見出されたものである。

5. Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性特性に及ぼす低温時効の影響

本章では、低温時効が母相の微細組織および超弾性特性に及ぼす影響に関して詳細な調査を行った。Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金に対し、200°C 3 時間の条件で時効処理を施した試料から得られた応力-歪み曲線を図 3 に示す。本合金系では低温時効に伴う規則構造の強化と母相強度の上昇により超弾性特性が大幅に改善し、最大で 7.8%もの超弾性歪みを得ることが出来る。さらに、マルテンサイト変態誘起応力と試験温度との関係をまとめた図 4 より、本合金系の超弾性特性は小さなエントロピー変化に起因して Ni-Ti 合金の 1/10 程度と極めて小さな温度依存性を有していることが明らかとなった。

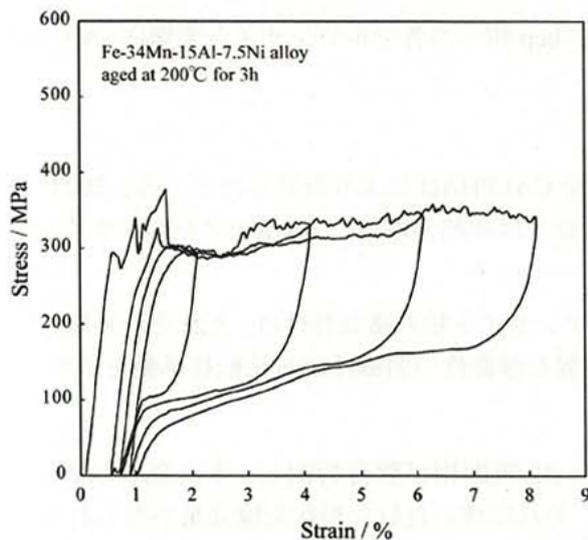


図3 Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金(200°C,3h 時効処理材)の引張りサイクル試験結果

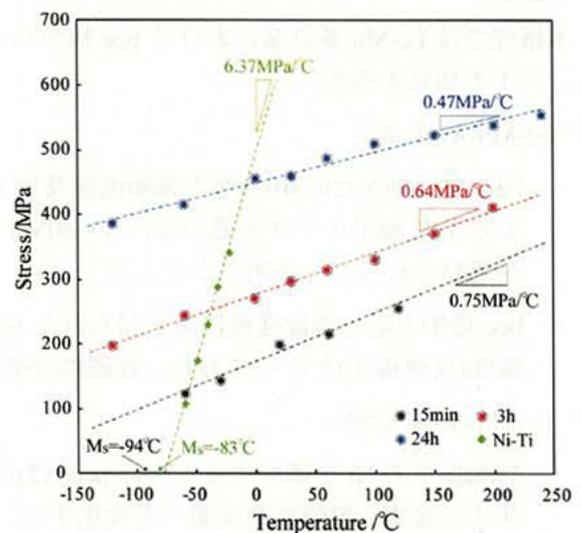


図4 マルテンサイト誘起応力と試験温度との関係 (Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金及び Ni-Ti 合金)

6. Fe-Co-Cr-Mn 合金における BCC/HCP マルテンサイト変態

緒言でも述べたように、Fe 基合金では bcc/fcc 変態以外にも、添加元素による $T_0^{a/e}$ 線の変化を詳細に調査することで、bcc 相から hcp 相へのマルテンサイト変態の発現が十分期待される。本章では Fe-Co-Cr 合金に hcp 安定化元素として Mn を添加した Fe-Co-Cr-Mn 四元系合金を用いて、bcc/hcp マルテンサイト

変態の可能性を模索した。図 5 に(45Fe-Co-Cr)-20Mn 合金の縦断面状態図及び $T_0^{a/e}$ 線の計算結果を示す。図より α 相と準安定 ε 相との熱力学的平衡温度である $T_0^{a/e}$ 線は、Cr 添加量の増加に伴い緩やかに低下する傾向を有している。そこで、マルテンサイト変態の有無を組織学的観点から確認するため、図中の青い点線で示した Fe-20.4Co-24Cr-20Mn 合金の組織及び結晶構造をそれぞれ光学顕微鏡と X 線回折測定により調査したところ、図 6 で見られるように hcp マルテンサイト相の存在が確認された。

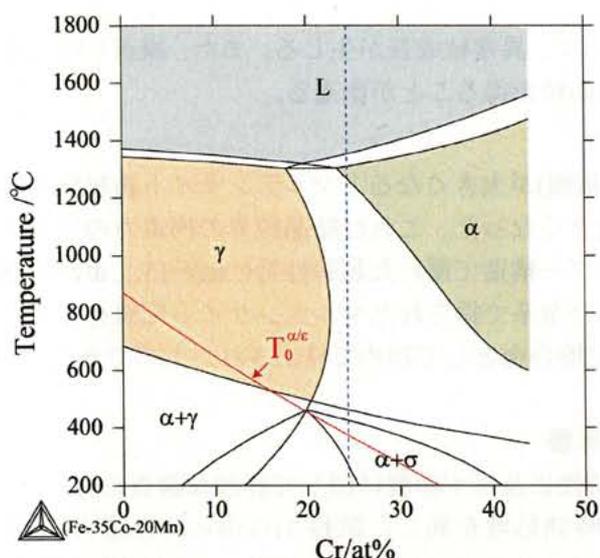


図 5 (45Fe-Co-Cr)-20Mn 合金の縦断面状態図及び $T_0^{a/e}$ 線の計算結果

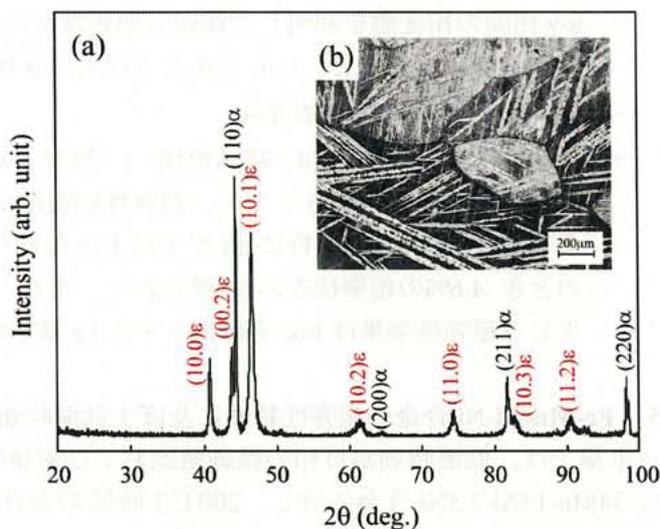


図 6 Fe-20.4Co-24Cr-20Mn 合金の(a)X 線回折結果及び(b)光学顕微鏡組織

7. 結言

本研究では Fe-Mn 基合金における bcc 相から fcc 及び hcp 相への各マルテンサイト変態について調査し、以下の知見を得た。

○ Fe-Mn-Al 合金

- Fe-XMn-Al(X=20~40)合金の縦断面図及び $T_0^{a/\gamma}$ 線を CALPHAD により計算したところ、200°C 付近まで $T_0^{a/\gamma}$ 線がループを描かない 30~40Mn 添加合金では非熱弾性型の bcc/fcc マルテンサイト変態が観察されることを明らかにした。
- bcc 母相と応力誘起変態により得られた fcc マルテンサイト相の磁気特性は、それぞれ強磁性と弱磁性(反強磁性)となっており、強磁性合金では特異な強磁性→弱磁性磁気相転移挙動を示す。

○ Fe-Mn-Al-Ni 合金

- 5at%以上の Ni を添加することで bcc(A2)母相中に B2 規則相が整合析出し、本合金系のマルテンサイト変態は熱弾性型変態へと変化する。また、それに伴い良好な形状記憶効果が得られる。
- Fe-Mn-Al-Ni 合金では母相結晶粒粗大化による粒間拘束力の低下と、低温時効に伴う母相強度の増加により超弾性特性が大幅に改善され、実用形状記憶合金として知られる Ni-Ti 合金に匹敵する 7.8%もの超弾性歪みを得ることが出来る。

○ Fe-Co-Cr-Mn 合金

- (45Fe-Co-Cr)-20Mn 合金において内部に高密度の積層欠陥を含むマルテンサイト相の存在が確認され、Fe 基合金で従来報告の無い bcc/hcp の構造変化を伴うマルテンサイト変態を見出した。

論文審査結果の要旨

一般的に Fe 基合金では、fcc 相から bcc(bct)相もしくは hcp 相へのマルテンサイト変態が生じるが、bcc 相からの変態については、常温・常圧下における報告例は殆ど無いのが現状である。本論文では特異な α/γ 平衡を呈する Fe-Mn 基合金に着目し、bcc 構造を有する母相から fcc、hcp 各相へと生じるマルテンサイト変態を熱力学及び組織学的観点から調査して得られた成果をまとめたもので、全編 7 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本論文の背景と目的を述べている。

第 2 章では、Fe-Mn-Al 三元系合金に注目し、bcc/fcc マルテンサイト変態ならびに磁気特性の調査を行い、Fe-(30~40)Mn-Al の合金組成範囲において bcc(A2)相から fcc(2M)相への非熱弾性型マルテンサイト変態の発現を確認し、従来の Fe 基形状記憶合金では報告されていない強磁性母相から弱磁性マルテンサイト相への磁気相転移挙動が生じることを見出している。また、マルテンサイト変態の発現機構は、Fe-Cr 合金と類似した特異な γ ループを形成する合金における $T_0^{\alpha/\gamma}$ 線と $M_s^{\alpha-\gamma}$ の関係から説明出来る事を示している。

第 3 章では、Fe-Mn-Al 合金のマルテンサイト変態と形状記憶特性に及ぼす Ni 添加の影響について系統的な調査を行っている。5at%以上の Ni を添加することで bcc(A2)母相中に B2 規則相が整合析出し、マルテンサイト変態が熱弾性型へと変化する事を明らかにするとともに、高い母相強度および良好な形状記憶効果が得られることを報告している。

第 4 章では、 α (bcc)- γ (fcc)間の相変態を利用した繰返し熱処理による α 相結晶粒粗大化プロセスを用い、様々な粒径を有する試料を作製し、Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性特性に及ぼす母相結晶粒径の影響を調査している。その結果、比結晶粒径 d/t (d : α 相結晶粒径、 t : 板厚)の増加に伴う粒間拘束力の低下により、4.6%の超弾性歪みが得られることを確認し、bcc を母相とする Fe 基形状記憶合金として初めて超弾性効果を見出すことに成功している。

第 5 章では、Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性特性に及ぼす低温時効の影響について調査を行っている。Fe-Mn-Al-Ni 合金の超弾性特性は 200°Cでの低温時効を施すことにより、B2 規則相の析出量が増加することで大幅に改善され、実用形状記憶合金として知られる Ni-Ti 合金に匹敵する 7.8%もの超弾性歪みが得られることを示している。

第 6 章では、Fe-Mn-Co-Cr 合金における bcc/hcp および hcp/fcc マルテンサイト変態に着目し、 $T_0^{\alpha/\beta}$ 線の計算結果に基づく合金設計により、Fe 基合金においてこれまでに報告例の無い bcc/hcp マルテンサイト変態の存在を明らかにしている。さらに、大きな歪みを加えることで、hcp マルテンサイトは fcc 相への二段変態が生じることも併せて実証している。

第 7 章は総括である。

以上本論文は、Fe-Mn 基合金における bcc 相からのマルテンサイト変態と形状記憶効果について、熱力学及び組織学的観点から系統的な研究を行い、Fe 基形状記憶合金では従来殆ど報告されていなかった bcc/fcc 及び bcc/hcp 各マルテンサイト変態の存在とその機構を明らかにしたもので材料工学及び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。