

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686097

研究課題名(和文)異常に小さい変態エントロピー変化を有するFe-Mn基合金のBCC相からの相転移

研究課題名(英文)Phase Transition from BCC Phase in Fe-Mn-based Alloys with Anomalously Small Entropy Change

研究代表者

大森 俊洋(Omori, Toshihiro)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60451530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,400,000円、(間接経費) 6,420,000円

研究成果の概要(和文)：Fe-Mn-Al基合金を中心とした鉄合金における相(BCC構造)から相(FCC構造)へのマルテンサイト変態に関する研究を行った。磁性の影響を考慮した熱力学解析により、この種の特異な変態の起源を明らかにした。また、Niを添加することで熱弾性型マルテンサイト変態を得ることができ、これに伴う超弾性効果を得ることも成功した。この超弾性は広い温度範囲で得られる特徴を有する。超弾性特性はマイクロ組織に大きく依存することがわかり、特に、結晶粒の粗大化が重要であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The martensitic transformation from the alpha phase (BCC) to the gamma phase (FCC) in Fe-based alloys including Fe-Mn-Al-based alloy was investigated. It was found from the thermodynamic analysis that this phase transformation can occur due to the suppression of the magnetism of the alpha phase. It was also found that the thermoelastic transformation is obtained by the addition of Ni. Moreover, the Fe-Mn-Al-Ni alloy exhibits the superelasticity in a wide temperature range. The superelastic strain was strongly dependent on the microstructure and the grain size control was one of the most important factors.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：マルテンサイト変態 鉄合金 超弾性 形状記憶

1. 研究開始当初の背景

Feは他の金属元素と異なり、例外的に、高温から低温になると密(fcc)→粗(bcc)変態を示す。これは α 相が磁気エネルギーにより低温で安定化されるためと説明できる。しかし、高圧下では α 相はhcp構造 ϵ 相へ変態する様に、Feはbcc, fcc, hcpの三種類の結晶構造を呈し、熱力学的な安定性が拮抗していることから、合金元素の添加によって常温、常圧下でも $\alpha \rightarrow \gamma$ や $\alpha \rightarrow \epsilon$ 変態が出現するはずである。しかし、常温、常圧下で $\alpha \rightarrow \gamma$ や $\alpha \rightarrow \epsilon$ 変態は容易に出現せず、その例は殆ど報告がない。

我々は、最近、Fe-Mn-Al合金やFe-Mn-Ga合金で $\alpha \rightarrow \gamma$ のマルテンサイト変態が生じる事を確認し、鉄合金でもこの種の変態が起こることを示した。

2. 研究の目的

本研究は、 $\alpha \rightarrow \gamma$ が生じるための熱力学的クライテリアを明確化し、Fe-Mn-X基合金(X:フェライト安定化元素)における $\alpha \rightarrow \gamma$ マルテンサイト変態の起源を明らかにすると共に、変態挙動や形状記憶特性などの機能性を調査すること目的として行った。

3. 研究の方法

本研究ではFe-Mn-Al系合金を中心に、CALPHAD法を用いて $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の熱力学解析を行う。さらに、これらの相変態挙動をDSCやVSM、SQUID磁力計を用いて調査し、光学顕微鏡や電子顕微鏡により組織観察する。また、機械的性質を調査し、新規Fe基合金の創製に向けてその機能性(形状記憶特性、磁気特性)を調査する。

4. 研究成果

(1) Fe-X-Y 3元系における $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態の熱力学解析

Fe基合金における α 、 γ 相の安定性は合金元素の $\gamma \leftrightarrow \alpha$ 変態に伴う部分モル自由エネルギー変化が重要であり、特に磁性の影響が大きい。そこで、Fe-Mn-X(X:フェライト安定化元素)の組み合わせにおいて、磁性の影響を考慮した場合、および、考慮しない場合の両相の自由エネルギーをCALPHAD法にて計算した。図1は、組成を変えたFe-Mn-Al合金における、磁性考慮した自由エネルギー差(実線)と磁性を考慮しない自由エネルギー差(点線)を温度に対する計算結果である。 α 相のキュリー温度付近において、 α 相が大きく安定化されることがわかるが、キュリー温度が低いFe-36Mn-17.5Alでは、磁性を考慮した場合と考慮しない場合の自由エネルギー差はほぼ等しく、磁性による α 相の安定化効果が見られない。このような場合、高温 α 相から焼き入ると、低温において T_0 線を超えて γ 相が安定となる領域があることが判明した。また、応力により α 相から γ 相が誘起され得る。以上より、 $\alpha \rightarrow \gamma$ のマルテ

ンサイト変態は、合金元素により磁性を制御することで得られることがわかった。

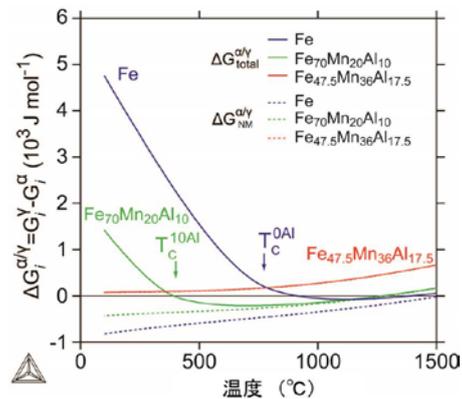


図1. Fe及びFe-Mn-Al合金の α 相/ γ 相間の自由エネルギー差(実線:磁性を考慮した場合、点線:磁性を考慮しない場合)

(2) 変態挙動の調査

$\alpha \rightarrow \gamma$ マルテンサイト変態及び磁気変態挙動を調査した。Fe-Mn-Al 3元系では、冷却で誘起したマルテンサイト相が500°Cまで加熱しても逆変態せず、非熱弾性型変態を示したのに対し、Fe-Mn-Al-Ni 4元系では温度や応力の変化に対して熱弾性型変態を生じることが明らかになった。図2はFe-34Mn-15Al-7.5Niの熱磁化曲線である。マルテンサイト変態に伴い磁化の大きさが低下し、逆変態に伴い増加している。温度ヒステリシスは約150°Cと大きめであるが、マルテンサイト相の可逆的な成長・収縮が観察されたことから、熱弾性型と結論付けられる。大きなヒステリシスの原因は小さなエントロピー変化によるものと考えられる。また、母相のキュリー温度は約120°Cであることもわかった。また、マルテンサイト相は反強磁性と考えられる。図2において低温域で比較的大きな磁化が観察されているのは、残留母相によるものである。

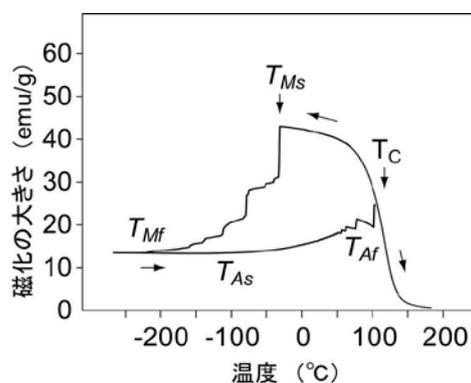


図2. Fe-Mn-Al-Ni合金の熱磁化曲線

外部磁場の大きさを変化させてマルテンサイト変態温度の測定を行ったところ、7Tの磁場により M_s 温度が約75°C低下した。このことは、両相の磁化の大きさの差により、ゼ

一マンエネルギーの寄与に起因して、マルテンサイト変態温度が磁場により低下したと説明できる。また、変態エントロピー変化が小さいことも寄与している。

(3) ミクロ組織と熱弾性型変態

Fe-Mn-Al-Ni 合金において熱弾性型マルテンサイト変態を得るには、NiAl のナノ析出が不可欠であることがわかった。そこで、Ni 濃度を変化させ、CTEM、HAADF-STEM を用いて NiAl 析出とマルテンサイト変態の関係を調査した。Fe-Mn-Al 3 元系では、母相は A2、マルテンサイト相は FCC (A1) であったが、Ni を添加するにつれて、母相は A2+B2、マルテンサイト相は周期的な回折スポットが観察されるようになった (図 3)。

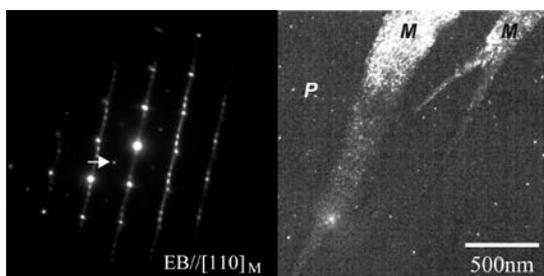


図 3. Fe-34Mn-15Al-7.5Ni のマルテンサイト相の制限視野回折図形と暗視野像

そこで、7.5Ni 合金を HAADF-STEM により観察したところ、約 10nm の B2 相が整合析出していることが観察された。マルテンサイト相内において B2 析出粒子は 90° から約 5° シアーしていた。一方で、マルテンサイト相は FCC 構造であったが、ナノツインが導入されていることがわかった。明確なツイン導入の周期性は認められなかったが、このツイン導入により、monoclinic angle に対応する角度が 109.5° から 95° に小さくなっていた。この角度は NiAl 粒子のシアー角と同じであり、両者が整合性を保っているため、相互作用が働いていると考えられる。このような状況において、マルテンサイト変態における原子移動の可逆性が生まれていると考えられ、熱弾性型マルテンサイト変態における NiAl ナノ粒子の役割を明らかにすることができた。

(4) 超弾性特性と組織制御

応力とマルテンサイト変態の関係を詳細に調査した結果、超弾性効果を得ることに成功した。図 4 上段は -50°C、20°C、150°C における Fe-Mn-Al-Ni 合金 (200°C6 時間時効) の超弾性特性である。比較として実用 Ti-Ni 合金を下段に示した。Ti-Ni 合金では室温で優れた超弾性が得られているが、低温では熱的にマルテンサイト相が安定となり超弾性が得られず、高温では塑性変形が生じて良好な超弾性は損なわれる。Fe-Mn-Al-Ni 合金はいずれの温度でも超弾性が得られた。このように、本合金は熱的にマルテンサイト変態しな

い場合でも応力誘起変態により超弾性が得られる。Fe-Mn-Al-Ni 合金のマルテンサイト誘起応力の温度依存性は極めて小さく ($d\sigma_c/dT=0.5\text{MPaK}^{-1}$)、これは Ti-Ni の約 1/10、Cu 系合金の約 1/5 である (図 5)。一般に、臨界応力 σ_c と温度 T の関係は Clausius-Clapeyron の式 ($d\sigma_c/dT=-\Delta S/\varepsilon$) によって表される。変態歪量 ε は Ti-Ni などと大差なく、変態エントロピー変化 ΔS が極めて小さいことが、本合金系において応力依存性が低い原因と言える。このことにより、広い温度範囲で利用できることのできる超弾性合金になり得ることがわかった。

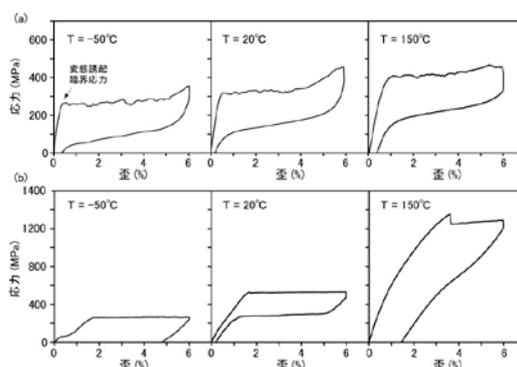


図 4. 各温度での引張りによる超弾性試験 (a) Fe-34Mn-15Al-7.5Ni 合金 200°C6 時間時効、(b)Ti-Ni 実用合金

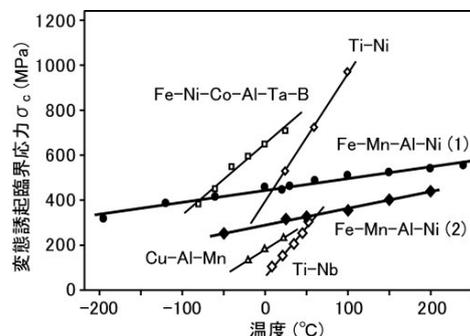


図 5. 各種多結晶超弾性合金における変態誘起臨界応力の温度依存性

ミクロ組織と超弾性効果の関連性について調査を行った。〈110〉繊維集合組織が形成された線材において、結晶粒径を変化させて超弾性特性の評価を行ったところ、結晶粒径が線径より大きいバンブー構造になったとき、得られる超弾性歪みが著しく大きくなることがわかった。Fe-Mn-Al-Ni 合金は変態歪の異方性が強いことが結晶学的関係から判明し、結晶粒間の拘束と超弾性特性の観点から考察を行った。Sachs モデルと Taylor モデルに基づいてマルテンサイト変態誘起応力を見積もったところ、バンブー構造では Sachs モデルに、3 次元拘束が強い場合は Taylor モデルに近かった。その中間では、線材の断面において表面に接さない結晶粒の

面積割合で定義する3次元拘束粒パラメータとマルテンサイト変態誘起応力の関係が、おおよそ直線の関係にあった。一方、超弾性歪量はバンブー構造に近づくにつれて著しい増加を見せた。以上より、本合金系は結晶粒間の拘束が強く、結晶粒を粗大化させることで優れた超弾性が得られることが判明した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Omori, M. Okano, R. Kainuma, “Effect of Grain Size on Superelasticity in Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy Wire”, *APL Materials* 1 (2013) 032103. (査読有)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4820429>
 - ② V. V. Khovaylo, T. Omori, K. Endo, X. Xu, R. Kainuma, A. P. Kazakov, V. N. Prudnikov, E. A. Gan’ shina, A. I. Novikov, Yu. O. Mikhailovsky, D. E. Mettus, A. B. Granovsky, “Magnetotransport Properties of $Fe_{48}Mn_{24}Ga_{28}$ Heusler Alloys” *Physical Review B* 87 (2013) 174410. (査読有)
DOI: 10.1103/PhysRevB.87.174410
 - ③ C. A. Jenkins, A. Scholl, R. Kainuma, H. J. Elmers, T. Omori, “Temperature-induced martensite in magnetic shape memory Fe_2MnGa observed by photoemission electron microscopy” *Applied Physics Letters* 100 (2012) 032401. (査読有)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3677939>
 - ④ T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo, R. Kainuma, “Microstructure and Martensitic Transformation in the Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy with B2-Type Coherent Fine Particles” *Applied Physics Letters* 101 (2012) 231907. (査読有)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4769375>
 - ⑤ 大森俊洋、荒木慶一、須藤祐司、石田清仁、貝沼亮介、“新しい鉄系および銅系超弾性合金の開発”、機能材料 6 月号 vol. 32 (2012) 3-9. (査読無)
<http://www.cmbooks.co.jp/>
 - ⑥ 大森俊洋、荒木慶一、石田清仁、貝沼亮介、“鉄系・銅系超弾性合金の最近の研究開発”、金属 vol.82 No.6 (2012) 458-465. (査読無)
<http://www.agne.co.jp/kinzoku/>
 - ⑦ 貝沼亮介、大森俊洋、田中優樹、石田清仁、鉄系形状記憶合金の最近の展開、ふ
- えらむ Vol. 16 (2011) 613-621. (査読無)
<https://www.isij.or.jp/journal/ferrum/>
- ⑧ T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Superelastic Effect in Polycrystalline Ferrous Alloy, *Science* 333 (2011) 68-71. (査読有)
DOI: 10.1126/science.1202232
- [学会発表] (計 12 件)
- ① 大森俊洋、石田清仁、貝沼亮介 “鉄系形状記憶合金における最近の進展と超弾性特性” 第154回日本金属学会春期大会、2014年3月21~23日、東京
 - ② T. Omori, M. Nagasako, R. Kainuma, “Microstructure and Martensitic and Magnetic Transformations in Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy”, ICFSMA 2013, June 3-7, 2013, Boise, USA
 - ③ 大森俊洋、遠藤慶太、石田清仁、貝沼亮介 “Fe-Mn-Al-Ni 形状記憶合金の磁性とマルテンサイト変態” 第151回日本金属学会秋期大会、2012年9月17日-19日、愛媛
 - ④ T. Omori, K. Ando, I. Ohnuma, K. Ishida, R. Kainuma, “Alloy Design and Superelasticity in Fe-Mn-Al-Ni Alloy” CIMTEC2012, Jun 10-14, 2012, Montecatini Terme, Italy
 - ⑤ T. Omori, “Fe- and Ni-Based Magnetic Shape Memory Alloys”, Workshop “New Concepts for Active Materials, Actuators and Bioinspired Sensing-Actuation Control” April 19-20, 2012, Seattle, USA.
 - ⑥ 大森俊洋、貝沼亮介、石田清仁、“新規鉄系合金の超弾性特性” SMA シンポジウム 2011、2011年11月25日、東京
 - ⑦ 岡野将卓、大森俊洋、石田清仁、貝沼亮介、“Fe-Mn-Al-Ni 超弾性合金における集合組織制御” 第149回日本金属学会秋期大会、2011年11月7日~9日、沖縄
 - ⑧ 大森俊洋、安藤佳祐、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、“Fe-Mn-Al-Ni 合金の $\alpha \rightarrow \gamma$ マルテンサイト変態と小さな温度依存性を示す超弾性特性” 第149回日本金属学会秋期大会、2011年11月7日-9日、沖縄
 - ⑨ 大森俊洋、安藤佳祐、大沼郁雄、貝沼亮介、石田清仁、“Fe-Mn-Al 系合金の BCC 相からのマルテンサイト変態と超弾性特性” 日本鉄鋼協会第162回秋季講演大会、2011年9月20日-22日、大阪
 - ⑩ M. Okano, T. Omori, K. Ishida, R. Kainuma, “Texture Formation and Martensitic Transformation in

Fe-Mn-Al bcc Alloys” , International conference on martensitic transformations 2011 (ICOMAT2011), JIMIC-8 (The Japan Institute of Metals Interenational Conference 8), Sep. 4-9, 2011, Osaka, Japan

⑪ T. Omori, K. Ando, Y. Tanaka, R. Kainuma and K. Ishida, “New Ferrous Shape Memory Alloys -Fe-Mn-(Al or Ga) α alloys and Fe-Ni-Co-Al-based γ alloy-” , International conference on martensitic transformations 2011 (ICOMAT2011), Sept. 4-9, 2011, Osaka, Japan

⑫ T. Omori, K. Watanabe, R. Y. Umetsu, K. Ishida, R. Kainuma, Phase Transformation and Magnetic-Field-Induced Strain in Fe-Mn-Ga Shape Memory Alloys, 3rd International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (ICFSMA' 11), July 18-21, 2011, Dresden, Germany

[その他]

ホームページ等

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~seigo/lab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大森 俊洋 (OMORI, Toshihiro)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60451530