

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25249086

研究課題名(和文) マルテンサイト変態の核生成時間 磁場を用いたアプローチ

研究課題名(英文) Nucleation time of martensitic transformations - an approach using a magnetic field

研究代表者

掛下 知行 (Kakeshita, Tomoyuki)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：90127209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：鉄鋼材料の組織制御に利用されているマルテンサイト変態は従来非等温変態であると考えられてきた。しかしすべてのマルテンサイト変態は本質的に時間に依存する変態であり、非等温変態に見えるのは、変態の潜伏時間が検出限界時間より短いためであると考えられる。我々は、この考えに基づき、パルス磁場下でのマルテンサイト変態を調査し、1ms程度の潜伏時間が実際に存在することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Martensitic transformation is widely used to control the microstructure of steels. For long years it has been considered that the progress of martensitic transformation is independent of time. However, we may regard that the time required for transformation is below the limit of detection. Based on the latter interpretation, we examined martensitic transformation under pulsed magnetic fields and detected an incubation time of in the order of 1ms.

研究分野：材料物性学

キーワード：マルテンサイト変態 等温変態 潜伏時間 パルス磁場

## 1. 研究開始当初の背景

マルテンサイト変態は鉄鋼材料の強度を上げる方法として古くから利用されてきている。特に、日本刀の優れた特性はそのマルテンサイト変態と密接に関係していることは周知の事実である。また、マルテンサイト変態は形状記憶合金における超弾性機能や形状回復機能を発現するために、必要不可欠な変態である。したがって、鉄鋼材料のさらなる高強度化ならびに、形状記憶合金の特性向上のためには、マルテンサイト変態に関するより深い理解が必要とされている。

マルテンサイト変態はカイネティクスの観点から非等温変態と等温変態とに分類されてきた。非等温変態は変態生成量が時間に依存しない変態であり、変態は基本的に瞬時に起きると考えられている。これに対して、等温変態では変態生成量が時間経過とともに増加すると考えられている。ほとんどの鉄鋼材料ならびに形状記憶合金に現れるマルテンサイト変態は従来非等温変態であると考えられてきた。

しかしながら、我々は等温変態する合金に磁場を印加すると非等温変態に移行すること、ならびに非等温変態する合金に静水圧を印加すると等温変態に移行することを見出し、非等温変態と等温変態の区別は本質的ではないと提唱した。すなわち、すべてのマルテンサイト変態は時間依存性を示し、時間依存性が容易に検出できる場合が従来の等温変態であり、時間依存性の検出が困難な場合が従来の非等温変態に相当すると考えた。

このようにマルテンサイト変態が時間依存性を示すのは、マルテンサイト変態が熱活性化過程を経由して進行するためであると考えられる。そこで、我々は熱活性化過程を考慮したマルテンサイトの核生成モデルを提唱し、このモデルを用いて等温変態における潜伏時間を定量的に説明してきた。このモデルによると、従来マルテンサイト変態開始温度とされてきた  $M_s$  温度以上においても、平衡温度以下であれば、等温保持により変態が進行することが期待できる。

実際に、従来非等温マルテンサイト変態を示すと考えられてきた Fe 基合金ならびに Cu 基合金を用いて、その  $M_s$  温度以上で保持すると、明瞭な潜伏時間の後にマルテンサイト変態が開始するということを確かめた。

## 2. 研究の目的

上述したように、我々は、全てのマルテンサイト変態は本質的には熱活性化過程を経由して進行し、等温変態的性質を有すると考えている。このような観点からマルテンサイト変態を俯瞰した場合、いくつかの重要な課題が浮上してくる。

そのひとつとして、代表的な形状記憶合金である Ti-Ni 合金におけるマルテンサイト変態が、等温変態を示すかどうかを検証する必要がある。これは、Ti-Ni 合金が工業的に広

い分野で利用されていることを考慮すると、当然明確にしなければならない課題といえる。

もうひとつの重要な課題は、短い潜伏時間の検出である。従来、非等温変態と解釈されてきた変態は、非常に潜伏時間の短い変態であると考えられる。通常の等温保持実験により検出できる潜伏時間は 1 秒以上の時間である。マルテンサイト変態のカイネティクスに関して理解を深めるためには、これより短い潜伏時間を検出する必要がある。

そこで、本研究では、Ti-Ni 合金のマルテンサイト変態における等温変態挙動を検出すること、ならびに鉄基合金のマルテンサイト変態において 1 秒より短い潜伏時間を検出することを目的とした。

## 3. 研究の方法

Ti-Ni 系形状記憶合金における、B2-B19' 変態において等温変態挙動を検出するためには、適切な組成の合金を作製する必要がある。従来、Fe 基合金における等温変態は、 $M_s$  温度が消失する組成付近の合金で見出されていることを考慮すると、Ti-Ni 合金においても B2-B19' 変態が消失する組成付近の合金を作製する必要がある。従来報告されてきた  $M_s$  温度の組成依存性を参考として、本研究では Ti-51.3Ni(at%)合金を作製し、等温変態挙動を調査することとした。

つぎに、Fe 基合金において 1 秒より短い潜伏時間を検出するために、パルス磁場を用いることとした。Fe 基合金の多くは面心立方構造(FCC)から体心立方構造(BCC)へとマルテンサイト変態する。マルテンサイト相の磁化の値は母相の磁化の値よりも大きいため、磁場印加によりマルテンサイト相が安定化する。すなわち、磁場によりマルテンサイト変態を誘起することができる。ここで、磁場としてパルス磁場を用いると、そのパルス幅程度の時間だけ、マルテンサイト変態が可能な状態を試料に与えることができる。すなわちパルス幅を数ミリ秒とすることで、1 秒以下の潜伏時間についての情報を得ることができる。

## 4. 研究成果

### 4-1. Ti-Ni 形状記憶合金における等温マルテンサイト変態

本研究で用いた Ti-51.3Ni(at%)合金は、2K/min の速度で冷却した場合、2K まで冷却してもマルテンサイト変態しない。しかしながら、ある温度範囲において等温保持すると、保持中にマルテンサイト変態が進行した。図 1 は各温度に保持した際に、0.1%のマルテンサイトが生成するまでに要した時間をプロットしたものであり[発表論文 4]、130K 付近をノーズとした等温変態に典型的な C 曲線を描いている。また、図 1 の実線は、我々が従来提唱したモデル(T. Kakeshita et al. Mater. Trans. JIM 34 (1993) 423)をもちいて、実験結

果をフィッティングしたものであり、実験結果は我々のモデルで良く説明することができる。このフィッティングに用いたパラメータから、マルテンサイトの核のサイズについての情報をえることができ、そのサイズは  $(2.2\text{nm})^3$  と求めた。同様の実験ならびに解析を  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$  合金についても行い、同程度の核サイズが得られている[発表論文2で報告済み]。

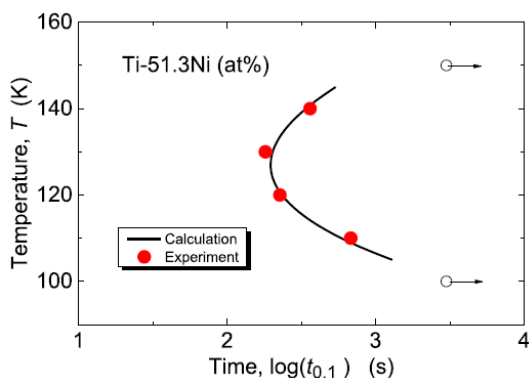


図1 Ti-51.3Ni(at%)合金におけるマルテンサイト変態のTTT曲線[発表論文4より抜粋]。

#### 4-2 パルス磁場を用いた Fe-24.0Ni-4.0Mn 合金における短い潜伏時間の検出

短い潜伏時間の情報を得るために、本研究では Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%)合金を用いることとした。図2はこの合金を 2K/min の速度で 300K から 5K まで冷却し、その後 300K まで加熱した際の磁化の温度依存性を示している。冷却過程と過熱過程において磁化の急激な変化は見られない。これは、この合金が明瞭なマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$  点) をもたないことを意味する。

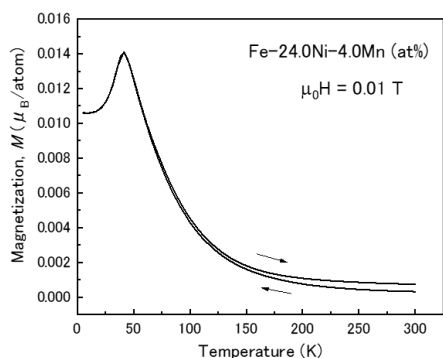


図2 Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%)合金における磁化の温度依存性(投稿準備中)。

しかしながら、加熱時の磁化の値は冷却時よりも僅かに大きいことが見て取れる。これは、冷却・加熱をしている間にごくわずかながらマルテンサイト変態が進行したことを意味する。

この挙動についての理解を深めるために、

9T の磁場下における等温保持実験を行い、磁化の値の時間依存性を調査した。その結果、磁化の値が時間経過とともに増加することが明らかとなった。すなわち、Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%)合金は、等温マルテンサイト変態することを確認した。図3は 9T の磁場下において 0.1%マルテンサイトが生成するまでの時間を保持温度にたいしてプロットした TTT 図であり、約 140K をノーズとする典型的な C 曲線を描いている。

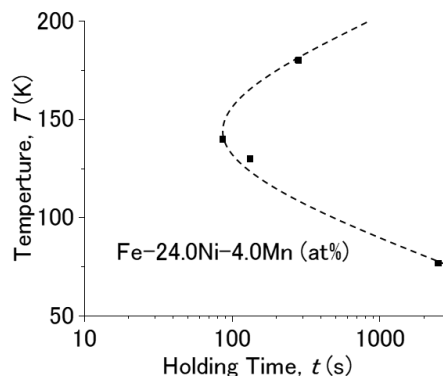


図3 Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%)合金の 9T の磁場下における TTT 曲線(投稿準備中)。

この図3より、77K で等温保持する場合には、変態の進行は極めて遅いことがわかる。そこで、77 K に試料温度を固定し、パルス磁場印加による磁場誘起マルテンサイト変態挙動を調べることにした。図4はパルス幅約 15ms 最大 26.8T のパルス磁場を印加した場合の Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%)合金の磁化曲線である。約 16.5T の磁場で磁化の急激な上昇が見られる。これは、マルテンサイトがこの磁場強度で極めて短時間(0.02 ms 以下)の間に生成したことを意味する。

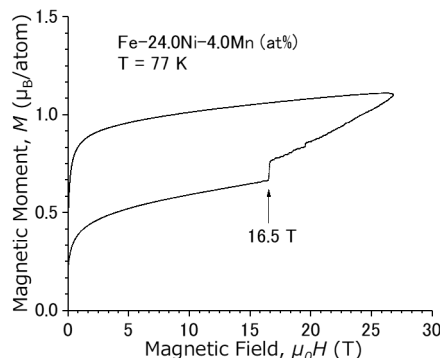


図4 Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%)の M-H 曲線(投稿準備中)

同様の実験を 4 回繰り返して行い、本研究で用いた合金のマルテンサイト変態に必要な磁場強度は 77 K において、15.0T から 16.8T の範囲にあることがわかった。さて、図4が

らは、最大 26.8T のパルス磁場を 77K において印加する場合は、0.02 ms 以下の時間で変態が急激に進行することがわかるが、図 3 からは、同じ温度で 9T の磁場下では、0.1% のマルテンサイトが生成するためには約 3 ks の時間保持する必要があることがわかる。これらのことより、9T と 26.8T の間の磁場では 1 ms 程度の潜伏時間を有する場合もあることが期待できる。

このような潜伏時間についての情報を得るために、最大磁場強度を順次上げながら、パルス磁場下での変態挙動を調査した。最大磁場を 11.8T, 12.3T, 12.9T, 13.5T, 14.25T の順に上昇させたところ、13.5T までの最大磁場においては、明瞭な磁場誘起マルテンサイト変態を検出することはできなかった。しかし、最大磁場を 14.25T としたときには、マルテンサイト変態に伴う明瞭な磁化の増加が現れた。その様子を図 5 に示す。マルテンサイトが生成しはじめた磁場強度は、図 4 の場合と比べて、明らかに小さくなっている。

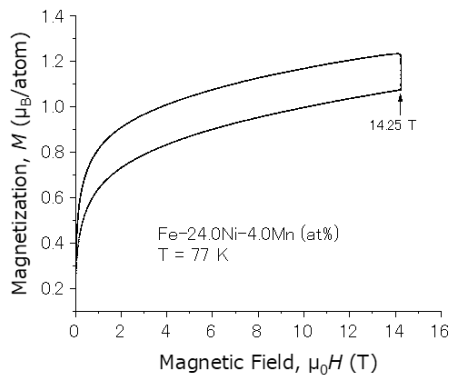


図 5 Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%) の M-H 曲線 (投稿準備中)

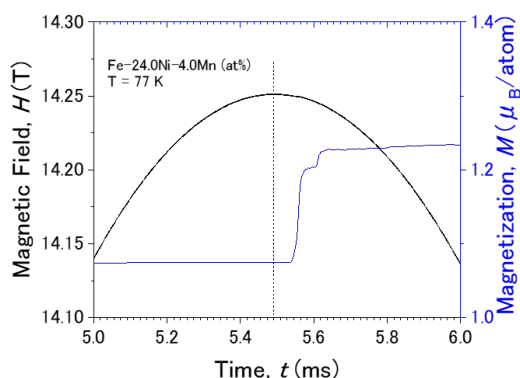


図 6 図 5 における最大磁場付近における磁場と磁化の時間依存性 (投稿準備中)

パルス波形の最大磁場付近で変態する場合には、最大磁場の半分程度で変態する場合に比べて、マルテンサイト変態に必要とする磁場が小さくなる理由は、時間因子であると考えられたため、図 5 の最大磁場付近における

磁場と磁化の時間依存性を図 6 に示した。図 6 から、最大磁場を過ぎてから、磁化の急激な上昇が始まっていることがわかる。これは磁場の变化にマルテンサイト変態が追いついていないことを意味する。図 6 より、少なくとも見積もっても 0.05ms の遅れ (潜伏時間) が生じていることがわかる。

磁場を矩形波のように発生させることができないため、14.25T における真の潜伏時間は明確ではないが、最大磁場値から 2% 低い 13.96T からの経過時間をひとつの目安とすれば、1 ms 程度の潜伏時間を経てマルテンサイト変態したと考えることができる。すなわち、Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%) 合金のマルテンサイト変態は 77K 14.25T において、0.05 ms ~ 1 ms 程度の潜伏時間を必要とすると考えることができる。

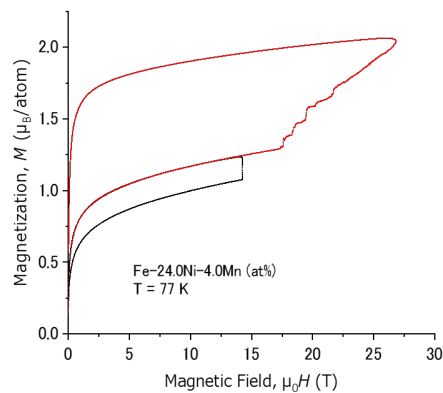


図 7 図 5 の測定の後最大 26.8T のパルス磁場を印加したときの Fe-24.0Ni-4.0Mn(at%) 合金の M-H 曲線 (投稿準備中)

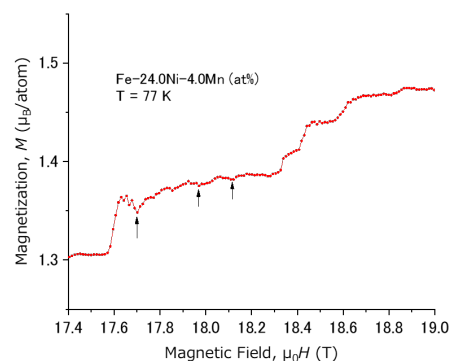


図 8 図 7 の一部拡大

最大 14.25T のパルス磁場を印加してマルテンサイト変態させた試料に、最大 26.8T の磁場を印加し、磁場によりさらにマルテンサイトが誘起される様子を調べた。その際の磁化曲線を図 7 に示す。先にマルテンサイトが生成した、14.25T ではマルテンサイトは生成せず、17.6T まで磁場が上昇してはじめて新たなマルテンサイトが生成した。その後、磁場の増加に伴いマルテンサイトが少しずつ増加することにもなう磁化の増加を見る

ことができる。

ところで、磁化は磁場の増加に伴い単調に増加するのではなく、ところどころで、磁化が減少することが観察された。その様子を図8に拡大して示す。図8の矢印で示した磁場強度において、磁化の値が極小をとっていることが見て取れる。

このように磁場の印加過程において磁化の値が低下する理由として、次の3つが考えられる。第一の理由としてマルテンサイト生成の潜熱に伴う温度上昇により、磁化の値が低下することが挙げられる。しかしながら、変態生成量はわずかであり、かつ磁化の温度依存性は、母相・マルテンサイト相ともに大きくないことを考えると、この可能性は極めて低いであろう。第二の理由として、マルテンサイト相から母相への逆変態が途中で起きたことが考えられる。しかしながら、この合金の変態ヒステリシスは極めて大きく、少々エネルギーに揺らぎが生じたとしても、逆変態するとは考えられない。第三の理由として、母相からマルテンサイト相へと変態する過程において、母相・マルテンサイト相いずれよりも磁化の値が小さな中間構造を経由するということが考えられる。

我々は、この第三の理由が最も可能性が高いと考えている。もし、実際に第三の理由により磁化が低下するのであれば、これは鉄鋼材料におけるマルテンサイト変態の過程を理解するうえで非常に有用な知見となる可能性がある。すなわち、従来マルテンサイト変態過程における構造変化についてはいろいろなモデルが提唱されてきているが、どのモデルもそれを正当化する実験事実をともなっていない。今回見出した変態過程における磁化の減少を再現できるかどうか、モデルの妥当性を検証するひとつの試金石となるものと期待できる。

## 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 6件)

[1] H-J. Choe, T. Fukuda, S. Farjami, T. Terai, T. Kakeshita, The role of magnetic fields on the arrangement of ordered variants of L1<sub>0</sub>-type Fe-55Pd (at.%) alloy, *Acta Materialia*, **66** (2014) 63-68. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.11.065

[2] T. Fukuda, T. Kakeshita, Y-h. Lee, An interpretation of the kinetics of martensitic transformation in a Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub> alloy, *Acta Materialia* **81** (2014) 121-127. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.08.018

[3] T. Fukuda, G. Yamasaki, H. Yoshinobu, T. Kakeshita, Mechanical properties of the R-phase and the commensurate phase under [111] tensile stress in iron-doped titanium-nickel alloy,

*Materials Transactions* **57** (2016) 278-282. DOI: 10.2320/matertrans.MB201518

[4] T. Fukuda, T. Kawamura, T. Kakeshita, Time-temperature-transformation diagram for the martensitic transformation in a titanium-nickel shape memory alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **683** (2016) 481-484. DOI: 10.1016/j.jalcom.2016.05.120

[5] T. Fukuda, T. Kakeshita, Elastic-like deformation and elastocaloric effect of a partly ordered iron-platinum alloy exhibiting a weak first-order martensitic transformation, *Journal of Physics D* **50** (2017) 404003. DOI: 10.1088/1361-6463/aa82f3

[6] T. Fukuda, T. Kakeshita, Lattice softening in Fe<sub>3</sub>Pt exhibiting three types of martensitic transformations, *Metals* **7** (2017) 156 DOI: 10.3390/met7050156

〔学会発表〕(計 16件)

[1] 山崎岳大, 吉信皓章, 福田隆, 掛下知行, Ti-44Ni-6Fe(at.%)合金の[111]引張応力下における相変態(日本金属学会秋期講演大会 2013年9月17日~19日)

[2] H-J. Choi, I. Miyazaki, T. Kakeshita, T. Terai, S. Yamamoto, M. Yonemura, Preferential precipitation of cementite in ferrite under a high magnetic field (PRICM8, 2013年8月4日~9日)

[3] 福田隆, 崔株寧, 掛下知行, オーステナイト系ステンレス鋼のマルテンサイト変態に及ぼす磁場効果(日本磁気科学学会年会 2013年11月19日~22日)

[4] 大塚裕太郎, 李容喜, 福田隆, 掛下知行, Ni<sub>45</sub>Co<sub>5</sub>Mn<sub>36.5</sub>In<sub>13.5</sub>合金における変態開始温度と平衡温度の関係(日本金属学会春期講演大会 2014年3月21日~23日)

[5] 畑本航太郎, Yan Feng, 福田隆, 掛下知行, FeRh合金における1次の磁気転移に伴う温度記憶効果(日本金属学会秋期講演大会 2014年9月17日~19日)

[6] 川村昂志, 福田隆, 掛下知行, Ti-Ni系形状記憶合金におけるB2-B19'変態の時間依存性(日本金属学会春期大会 2015年3月18日~20日)

[7] 掛下知行, マルテンサイト変態の核生成に関する一考察と鉄基形状記憶合金に現れる巨大弾性ひずみと臨界点(日本金属学会春期講演大会, 2015年3月18日~20日)

[8] 森鴻介, 福田隆, 掛下知行, R相変態ならびにC相変態を示すTi-Ni-Fe合金単結晶の複素弾性率,(日本金属学会秋期講演大会

2015年9月16日～18日)

[9] T. Fukuda, T. Izawa, T. Kakeshita, K. Takahashi, Disorder-order transformation of near equiatomic Fe-Pd alloy under magnetic field (International conference on magneto-science, 2015年10月27日～31日)

[10] T. Fukuda, T. Terai, T. Kakeshita, Time-temperature-transformation diagram under magnetic field in a  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$  magnetic shape memory alloy (MAP7 2016年6月15日～18日)

[11] 福田隆, 掛下知行, 応力化におけるマルテンサイト変態の臨界現象 (日本鉄鋼協会秋期講演大会 2016年9月21日～23日)

[12] 大竹陽介, 福田隆, 掛下知行,  $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$  合金の等温マルテンサイト変態に及ぼす繰り返し効果 (日本金属学会春期講演大会 2017年3月15日～17日)

[13] T. Kakeshita, T. Fukuda, An interpretation on kinetics of martensitic transformation in some shape memory alloys (International conference on martensitic transformations 2017年7月9日～14日)

[14] 掛下知行, 福田隆, 等温マルテンサイト変態に及ぼす磁場効果 (日本磁気科学会 2017年11月14日～16日)

[15] 掛下知行, 極限状態下(強磁場, 高圧力)におけるマルテンサイト変態, 拡散変態および1次の磁気転移とそれらの電子論的解釈 (日本金属学会 2018年3月19日～21日)

[16] 福田隆, 掛下知行, F. Xiao, X. Liang, M. Jin, X. Jin, 応力下で時効処理したTi-50.8Ni(at.%)合金におけるR相バリエーションの再配列を利用した弾性熱量効果 (日本金属学会 2018年3月19日～21日)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

掛下知行 (KAKESHITA, Tomoyuki)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 90127209

### (2) 研究分担者

福田隆 (FUKUDA, Takashi)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 50228912

寺井智之 (TERAI, Tomoyuki)  
大阪大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号: 20346183

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号:

### (4) 研究協力者

( )