

Fe-Ni-Co-Ti合金のミクロ組織と磁気形状記憶特性に及ぼす化学成分と時効処理の影響

林 亮二*

Effects of Chemical Compositions and Aging on Microstructure and Magnetic Shape-Memory Response of Fe-Ni-Co-Ti Alloys
Ryoji Hayashi

Synopsis: To explore the possibility of developing Magnetic Shape-Memory (MSM) materials based on Fe-Ni-Co-Ti alloys, the effects of chemical composition (Co/Ni ratio) and aging on microstructure and magnetic shape-memory response were studied. A suitable choice of chemical composition and aging enabled the formation of martensite at or above room temperature. Most of the observed martensite morphology was lenticular. A specimen with the lowest martensite start temperature (203 K) exhibited a typical thin-plate morphology, which is fully twinned and believed to be required for MSM materials. Aging treatments were effective in increasing hardness and the saturation magnetization through a structural change from austenite to martensite. Though a specimen with thin-plate martensite exhibited a significant conventional shape-memory effect, no significant magnetic field-induced strains were observed.

Key words: magnetic shape-memory materials; Fe-Ni-Co-Ti alloys; aging; Co/Ni ratio; martensite; lenticular martensite; thin-plate martensite; field-induced strain.

1. 緒言

アクチュエーター材料は電磁気エネルギーや熱エネルギーを機械的なエネルギーに変換する物質であり、その用途として自動車や飛行機におけるアクティブ振動制御部品が挙げられる。アクチュエーター材料として最も有力なものに、圧電材料、磁歪材料、それに形状記憶合金がある¹⁾。

圧電材料と磁歪材料はいずれも反応性に優れているものの、発生するひずみ量が小さいのが欠点である。一方、形状記憶合金は相変態によって大きなひずみと起動力を生み出すが、材料の温度変化が必要なため反応性が劣る。

磁気形状記憶材料 (Magnetic Shape Memory Materials) は形状記憶合金が持つ大きなひずみと、圧電材料と磁歪材料が持つ優れた反応性の両方を併せ持つアクチュエーター材

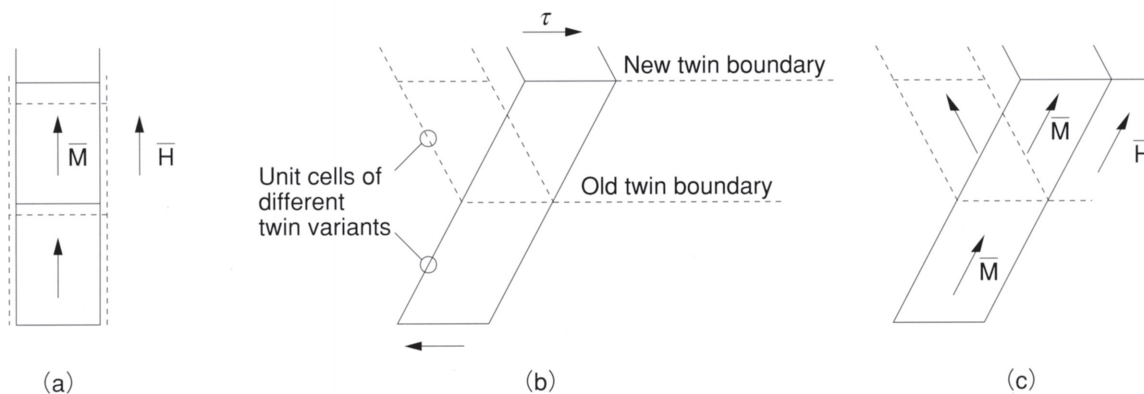
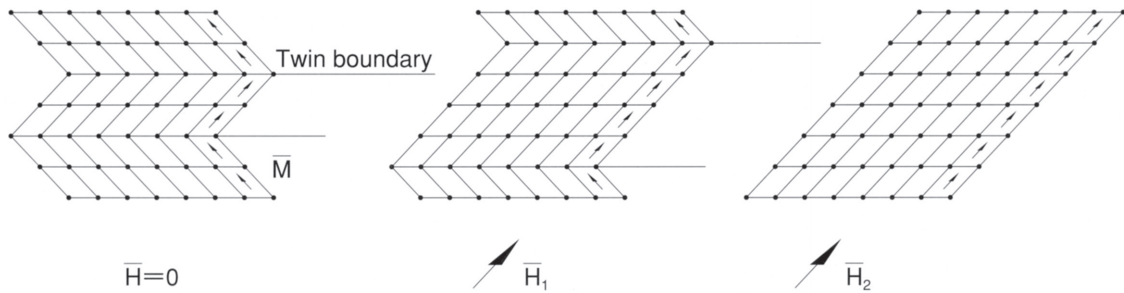


Fig. 1. Schematic illustration of shape change mechanisms of (a) magnetostrictive, (b) shape memory, and (c) magnetic shape memory materials¹⁾.

* 技術研究所 軸受・構造用鋼研究グループ

Fig. 2. Twin variant growth induced by the external magnetic field ($H_1 < H_2$)⁵⁾.

料として注目されている¹⁻³⁾。アクチュエーター材料の形状変化の機構をFig.1にまとめる。

形状記憶合金は外力がかかると、双晶マルテンサイト中の双晶境界がその外力を吸収する方向、すなわち個々の双晶が外力を吸収するある特定の方向に回転することにより変形する。磁気形状記憶材料の場合、双晶マルテンサイト中の双晶を、外力ではなく「磁場」によって回転させることにより材料全体が変形すると考えられている (Fig.1(c))⁹⁾。強磁性結晶材料の場合、磁化の方向は磁化容易軸と呼ばれる特定の結晶方向を取る傾向があり、結晶方位ごとの磁化のしやすさを磁気異方性と呼ぶ。外部から磁場がかかり、外部磁場のエネルギーが異方性のエネルギーよりも大きい場合、結晶の磁化の方向は磁化容易軸から外部磁化の方向へ変わる。異方性のエネルギーが大きければ、結晶の磁化の方向を変えるためにそれだけ大きな外部磁場のエネルギーが必要になる。ここでもし双晶境界の移動のエネルギーが異方性のエネルギーよりも小さければ、結晶内の磁化の方向が変わるのではなく、双晶境界が移動、つまり結晶自体が回転する (Fig.1(c))。

このように外部磁場が掛かり双晶が回転する事により、ある特定の方向の双晶が成長し、形状記憶合金と同様の形状変化を起こすと考えられている (Fig.2)。形状記憶合金と磁気形状記憶材料は変形の駆動力は異なるものの、共に双晶境界の移動という変形機構は同じであるため、強磁性の形状記憶合金が磁気形状記憶材料の候補として考えられる。

これまでに強磁性形状記憶合金であるNi₂MnGa単結晶^{4, 5)}とFe₇₀Pd₃₀単結晶⁶⁾でそれぞれ0.2%と0.5%という磁気誘起ひずみ、つまり磁気形状記憶効果が報告されている。これらの報告は磁気形状記憶材料の将来を期待させるものであるが、実用化に当たって依然次の様な克服すべき問題が残っている。

- ①作動温度域が常温以上であること。すなわちマルテンサイト変態開始温度 (T_{Ms}) が常温以上である事が望ましい。
- ②十分な荷重に対しても大きなひずみを示すこと。おそらく硬さが低い材料より高い材料の方が好ましいと考えら

れる。

- ③靱性が高いこと。この点で金属間化合物や単結晶は望ましくない。
- ④廉価であること。この点で単結晶や多量の希土類元素を含む材料は望ましくない。

Fe-Ni-Co-Ti合金は強磁性の形状記憶合金⁷⁻¹⁴⁾であり、かつ廉価な素材からなる多結晶体で靱性も高く飽和磁化の値が大きいため、以上の様な条件を満たす磁気形状記憶材料として期待されている。しかしながらFe-Ni-Co-Ti合金の磁気形状記憶材料としての特性評価はまだなされていない。

そこで大きな磁場誘起ひずみと大きなアクチュエーション起動力、および高い T_{Ms} を持つFe-Ni-Co-Ti系磁気形状記憶材料を開発するために、まずミクロ組織と磁気形状記憶特性に及ぼす化学成分 (Co/Ni比) と時効処理の影響について調べた。これはFe-Ni-Co-Ti合金においては形状記憶効果を出現させるためには、適当な化学組成だけでなく適当な時効処理も必要^{9, 13)}であり、この2つの要因が磁気形状記憶特性を出現させるためにも重要であると考えられるためである。

2. 実験方法

アルゴン雰囲気でのアーク溶解により、Table 1に示す合金組成の30g鋼塊を溶製した。これらを厚さ3mmに熱間圧延後、溶体化処理 (1200°C, 24h) を行い、その後600°Cと700°Cで1,3および10時間の時効処理を行った。溶体化処理と時効処理の後に水焼入れを行った。溶体化処理や時効処理後にオーステナイト組織であった試験片について、マルテンサイト変態を起こさせるために液体窒素温度までの

Table 1. Chemical compositions of examined alloys. (mass%)

Alloy name	Fe	Ni	Co	Ti
S1	52	29	15	4
S2	52	27	17	4
S3	52	25	19	4

冷却も行った。以後、「溶体化した試験片」とは溶体化処理ままで時効処理をしていない試験片を指し、「時効した試験片」とは溶体化処理の後時効処理した試験片を指す。

マイクロ組織を腐食液に塩酸75ml, エタノール75ml, 硫酸銅15g, 水15mlを用い, 光学顕微鏡で室温にて観察した。透過電子顕微鏡 (TEM) 観察にはJEOL 200CXを用い, 加速電圧200keVにてマルテンサイトの構造と析出物を観察した。TEM試料を10%過塩素酸エタノール溶液を用いて電解研磨により作製した。析出物の組成を走査透過電子顕微鏡のEDXを用いて分析した。さらに機械的特性としてビッカース硬さ測定を行った。飽和磁化と変態点の測定には振動試料型磁力計 (VSM) を用いた。

形状記憶特性については, 溶体化した合金S1とS3を曲げ試験により調べた。33.0×2.7×0.3mm³に切出した試験片を液体窒素中でVブロックに押し付ける曲げ試験を行い, V字型に曲げ変形させた後室温や600℃まで加熱後V部の角度を測定し, その角度の変化 (回復の程度) によって形状記憶特性を評価した。

磁気形状記憶特性については, 室温にてひずみゲージを貼りつけた試験片にひずみゲージに平行方向と垂直方向に6kOeまでの外部磁場をかけ, 発生する磁気誘起ひずみを測定することによって評価した (Fig.3)。

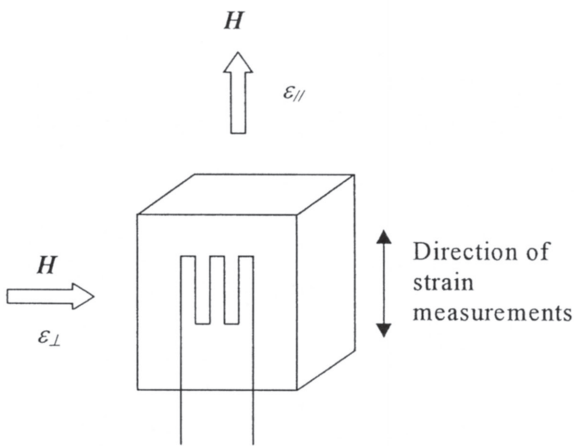


Fig. 3. Relative orientations of specimen, strain gauge, and applied magnetic field.

- H : Applied magnetic field
- ϵ_{\perp} : Strain perpendicular to applied magnetic field
- ϵ_{\parallel} : Strain parallel to applied magnetic field

3. 実験結果

3・1 ミクロ組織

合金組成および時効条件によりマイクロ組織はオーステナイトあるいはマルテンサイトとなった。合金S1は溶体化ままおよび600℃で1時間時効ではオーステナイトであったが, 600℃で3時間以上および700℃で時効した試験片はマ

ルテンサイト組織を示した。合金S2では溶体化ままの試験片はオーステナイトであったが, 時効処理によりマルテンサイト組織を示した。合金S3では時効した試験片だけでなく溶体化ままの試験片もマルテンサイト組織を示した。代表的なマルテンサイト組織として, 合金S3を700℃で3時間時効した試験片のマイクロ組織をFig.4に示す。ここで観察されたマルテンサイトの形態は, いずれも「レンズ状」マルテンサイトであった。

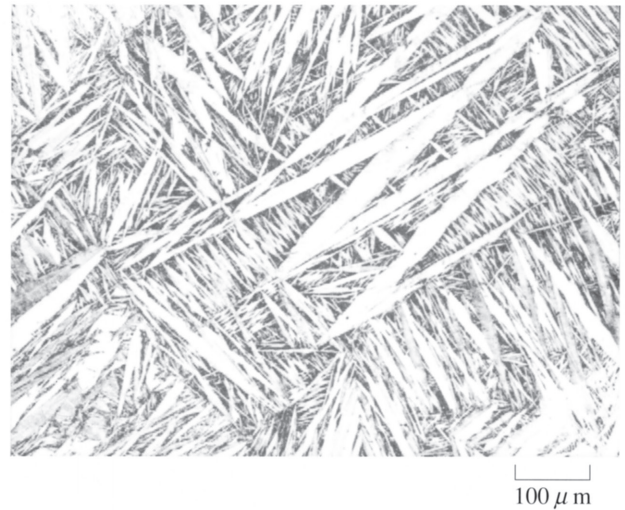


Fig. 4. Optical micrograph of S3 aged at 700°C for 3h.

以上の結果から, 時効処理によりマルテンサイト変態が促進されマルテンサイト変態開始温度 (T_{Ms}) が上昇していることがわかる。また合金S1とS2の溶体化ままでのマイクロ組織の比較より, Co/Ni比を増加させることにより同じく T_{Ms} の上昇が認められた。

続いて焼入れままでオーステナイトであった試験片を液体窒素中に投入し, サブゼロ処理によってマルテンサイト

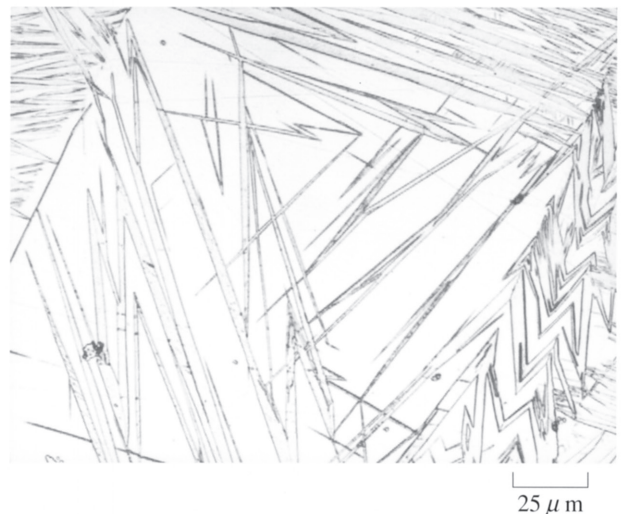
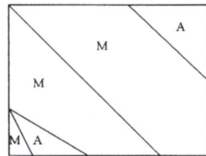


Fig. 5. Optical micrograph of homogenized S1 after quenching in liquid nitrogen.

化を図った。溶体化のままのS1はサブゼロ処理後室温での観察においてマルテンサイト組織を示した (Fig.5)。このマルテンサイトは「レンズ状」ではなく、「薄板状」マルテンサイトであった。他の焼入れままでオーステナイトであった試験片も同様にサブゼロ処理によりマルテンサイト組織を示した。

以上のように、合金成分と熱処理条件により2通りのマルテンサイトの形態が得られた。そこで、磁気形状記憶特



M: Martensite
A: Austenite

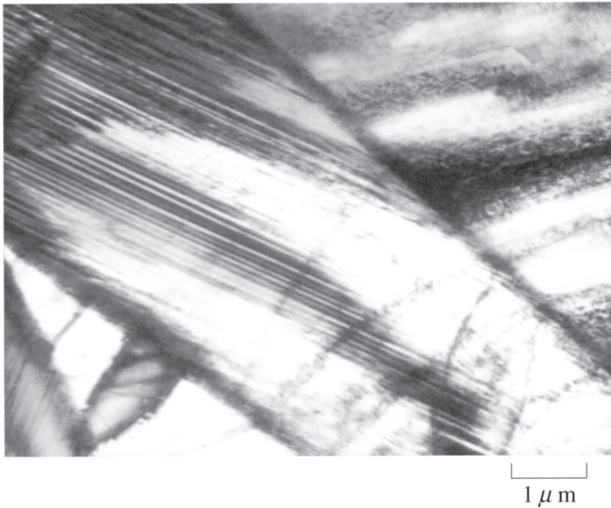


Fig. 6. Twinned martensite plates in homogenized S1 after quenching in liquid nitrogen.

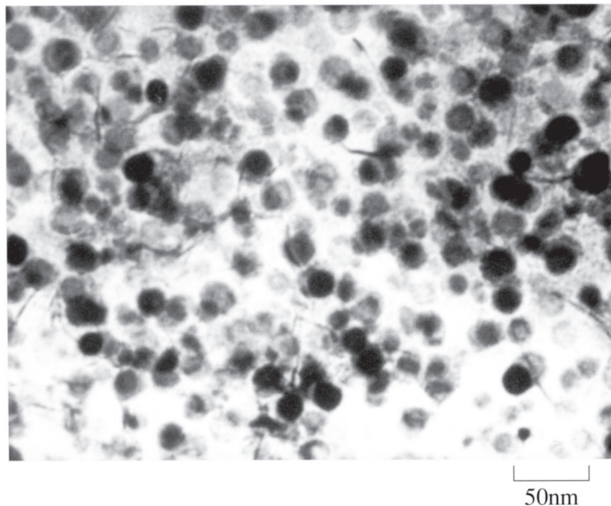


Fig. 7. (Fe, Ni, Co)₃Ti precipitates in S2 aged at 700°C for 10h.

性に及ぼすマルテンサイトの形態の影響に注目して、以下の調査を行った。

3・2 TEM観察

溶体化後サブゼロした合金S1で観察された薄板状マルテンサイトのTEM観察を行った。その結果、変態により生成した双晶が認められる一方、ミドリブ（レンズ状マルテンサイトに見られるマルテンサイトの中央部の芯⁶⁾）は観察されなかった (Fig.6)。この観察されたマルテンサイトの形態は、牧ら⁷⁾ によって報告されている時効したFe-Ni-Co-Ti合金のマルテンサイト組織と同様のものである。このような双晶組織は、700°Cで10時間時効したS2のレンズ状マルテンサイトでは観察されなかった。

一方、700°Cで10時間時効したS2のTEM観察では多数の析出物が観察された (Fig.7)。これらの析出物は均一に分散しており、その直径は約15~20nmである。EDX分析の結果Tiの含有量がほぼ25at%であり、主成分がNiであることから、この析出物は (Fe, Ni, Co)₃Ti型の γ' 析出物と思われる (Table 2)。

Table2. Chemical compositions of (Fe, Ni, Co)₃Ti precipitates. (Average of five precipitates, at%)

Fe	Ni	Co	Ti
7.6	57.3	10.7	24.4

3・3 ビッカース硬さ

時効処理後の硬さの変化をFig.8に示す。時効処理を行う

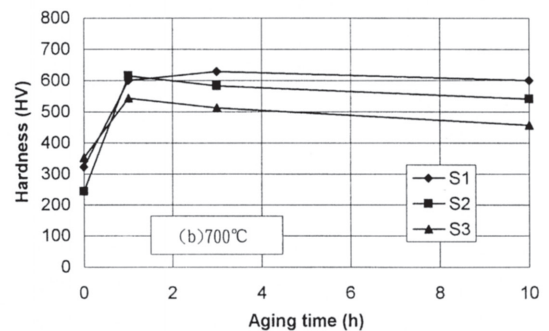
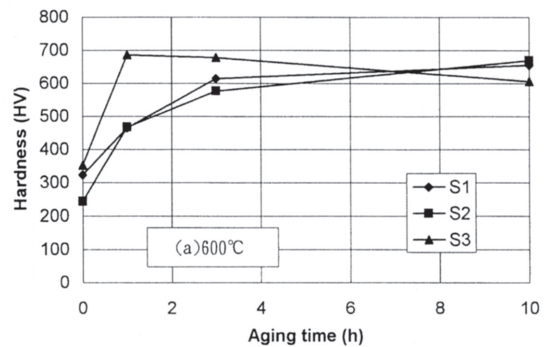


Fig. 8. Aging behavior at (a)600°C and (b)700°C.

ことにより、大幅に硬さが増加することがわかる。しかし、その時効挙動は合金により異なり、600°C時効においてS1とS2は時効時間の延長に伴い硬さが増加を続けるが、S3では1時間時効で既にピークを迎え、それ以降は過時効を示す。700°C時効ではS1は3時間時効でピークを迎えるが、S2とS3では1時間時効でピークを迎えそれ以降過時効を示す。これらの結果より、Co/Ni比の増加により時効処理が促進されることがわかる。ここで観察される硬さの増加は、主にTEMで観察された (Fe, Ni, Co)₃Tiの析出によるものと考えられる。

3・4 変態温度

オーステナイトとマルテンサイトの磁化曲線が異なることを利用して、変態点を測定した (Fig.9)。Fe-Ni-Co-Ti合

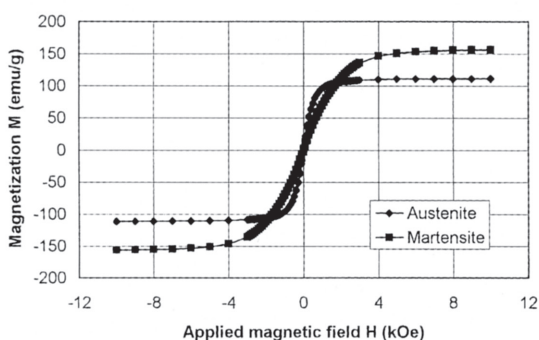


Fig. 9. M-H loops of austenite (homogenized S1) and martensite (S1 aged at 600°C for 10h).

金のマルテンサイトは低磁場領域ではオーステナイトよりも低い磁化を示す。磁化-温度 (M-T) 曲線から、溶体化のままのS1のマルテンサイト変態開始温度 (T_{Ms}) が-70°C、オーステナイト化開始温度 (T_{As}) が-40°C、オーステナイト化終了温度 (T_{Af}) が75°Cであることが分かる (Fig.10)。

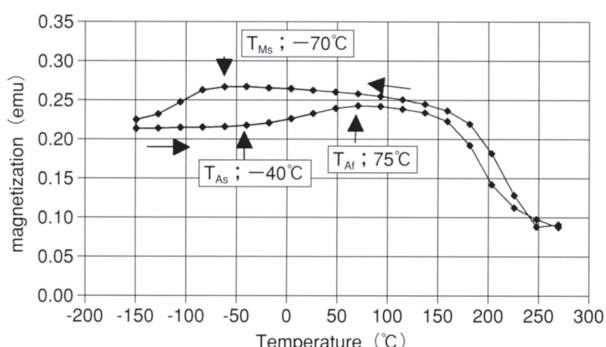


Fig. 10. M-T loop of homogenized S1.

このように T_{Af} が室温よりも高いため、溶体化のままのS1はサブゼロ処理後も室温でマルテンサイト組織を示すことが確認された。

一方、溶体化や時効処理後、室温でマルテンサイト組織を示した試験片は、いずれも300°Cまでの加熱ではマルテンサイト型のM-H曲線を示し、オーステナイトへの変態が見られなかった。以上のことからCo/Ni比の増加と時効処理により変態温度が上昇することが分かった。Fe-Ni-Co状態図からCo/Ni比の増加により T_{Ms} が上昇することは推測されるが、本研究において、Tiを含有しかつ (Fe, Ni, Co)₃Ti析出物が存在する場合でも同様の傾向を示すことが分かった。さらに今回の結果は、適切な合金成分と時効処理により室温以上でマルテンサイトを得ることが可能であることを示している。

またこのM-T曲線は、いずれの時効処理条件においても、これらの合金のキュリー一点が200°Cよりも高いことを示しており、Fe-Ni-Co-Ti合金は磁気形状記憶材料として実用上十分高いキュリー一点を有していると言える。

3・5 飽和磁化

Fig.9に示すように、Fe-Ni-Co-Ti合金のマルテンサイトはオーステナイトよりも大きな飽和磁化を有している。さらに時効処理後の各合金の飽和磁化の値をFig.11に示す。

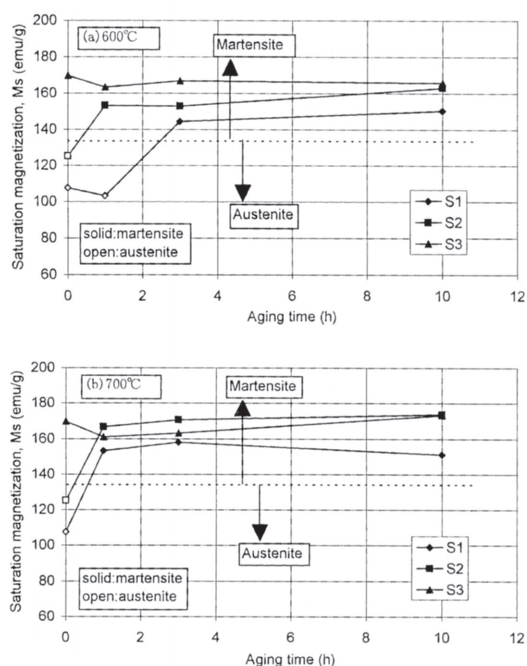


Fig. 11. Aging behavior on saturation magnetization.

飽和磁化の値は組織がオーステナイトかマルテンサイトかによって大きく異なり、かつマルテンサイトの飽和磁化は時効処理によってほとんど変化せず、時効処理に飽和磁化の値を増加させる作用がないことが分かった。またFig.11には合金元素の影響も現れており、合金S1はマルテンサイト状態でS2やS3よりも飽和磁化の値が小さい。この結果はFe-Ni-Co状態図でCo/Ni比の増加に伴い飽和磁化

の値が増加する傾向¹⁶⁾と一致する。

合金S3の飽和磁化の値は約160emu/gで、これは磁気形状記憶特性の確認されているNi₂MnGaの飽和磁化の値58emu/g⁴⁾の約3倍である。このことはFe-Ni-Co-Ti合金がNi₂MnGaの約3倍の駆動力(双晶境界を動かす力)を有することを意味する¹⁷⁾。

3・6 形状記憶効果

従来の温度変化による形状記憶効果に及ぼすマルテンサイトの形態の影響を、溶体化ままのS1(薄板状マルテンサイト)とS3(レンズ状マルテンサイト)を用いて調査した。形状記憶効果を液体窒素中で試験片を曲げた後、常温および873Kへ昇温後の試験片の曲りの角度の戻りの程度によって評価した。Fig.12に示すように、レンズ状マルテンサイトであるS3は液体窒素中で曲がったまま昇温後もほとんど形状回復しないが、薄板状マルテンサイトであるS1は873Kでかなり形状回復し、液体窒素中での曲げ角度の約30%にまで回復した。この結果はFe-Ni-Co-Ti合金の薄板状マルテンサイトは通常の形状記憶効果はもとより、その

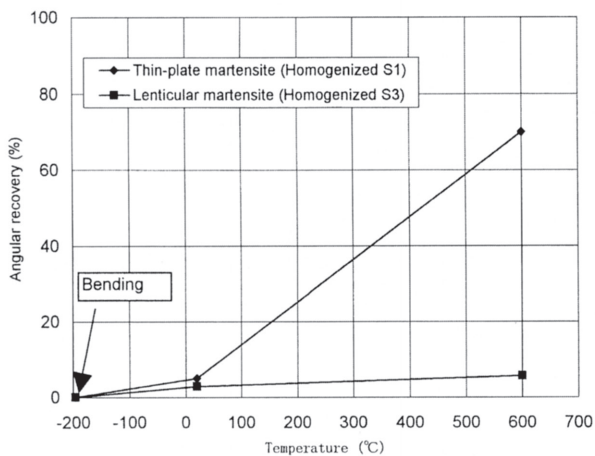


Fig. 12. Shape memory effect.

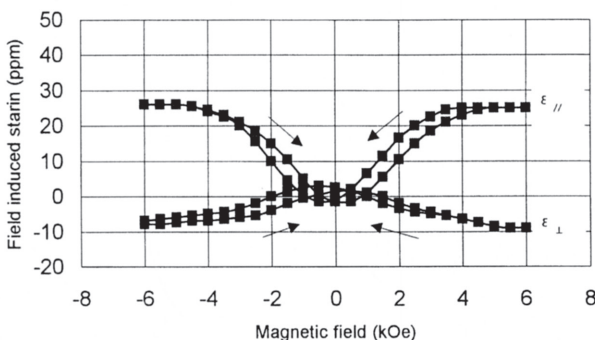


Fig. 13. Field-induced strain in S3 aged at 700°C for 1h.
 $\epsilon_{//}$: strain parallel to applied magnetic field
 ϵ_{\perp} : strain perpendicular to applied magnetic field

双晶変形に基づく磁気形状記憶効果を示す可能性があることを示唆している。

3・7 磁場誘起変形

試験片にひずみゲージを貼り付け、ひずみゲージに平行と垂直方向に磁場をかけ、発生するひずみ量を測定した。Fig.13に外部磁場と発生するひずみ量との関係(ひずみ-磁場曲線)の一例を示す。磁場と平行には正の、磁場と垂直には負のひずみが観察され、磁場に平行なひずみと垂直なひずみの差として定義する磁場誘起変形は、最大でも40ppm程度であった。

結果としていずれの合金成分や熱処理条件においても、Fe-Ni-Co-Ti合金の磁場誘起変形はかなり小さい値であった。この原因の一つとして、今回の供試材が多結晶体でありかつ各結晶の方位がランダムであったため各結晶が仮に単独で変形していたとしてもその変形は全体として打ち消しあっていた可能性が考えられる。

4. 考察

4・1 マルテンサイトの形態

Fig.4, 5に示すように、薄板状マルテンサイトとレンズ状マルテンサイトの2種類のマルテンサイトが今回の調査で観察された。結晶学的な理論¹⁸⁾では、マルテンサイト変態は(1)格子の変化に必要なペインの変形、(2)せん断変形(格子不変変形)、(3)晶へき面が母相と変態相で同じ方向になるための、変態した格子の回転、の3段階からなる。そして2段階目の格子不変変形はすべりあるいは双晶により起こる。すべりで変形した場合その変形は不可逆であるが、双晶変形の場合は可逆である可能性を有する。つまり双晶マルテンサイトは形状記憶能を有することになる。

今回の調査で観察された組織は、牧らの結果⁷⁾と同様、薄板状マルテンサイトの全面に双晶が観察されたため、双晶マルテンサイトと考えられる。磁気誘起変形は理論上双晶境界の移動により変形するため、双晶マルテンサイト、すなわち薄板状マルテンサイトが必要となる。逆に言えば、この薄板状マルテンサイトは形状記憶能を有すると言え、今回の通常の形状記憶特性の試験結果はこれを確認したことになると考えられる。

4・2 熱弾性マルテンサイトと熱ヒステリシス

熱弾性マルテンサイトは、その特徴として小さな熱ヒステリシスと、母相とマルテンサイト相の界面が非常に動き易いことが挙げられる⁹⁾。熱弾性マルテンサイトでは変態に伴うひずみが小さく弾性的に保たれるため、熱的形状記憶効果を示す。多くの鉄系合金は非熱弾性マルテンサイトで大きな熱ヒステリシスを伴う¹⁹⁾ため、形状記憶効果を示さない。しかしFe-Ni-Co-Ti合金の中には大きな熱ヒステ

リシスを伴いながらも形状記憶効果を示すもの^{8, 12, 13)}があり、さらには小さな熱ヒステリシスと形状記憶効果を併せ持つ例^{9, 11, 13)}も報告されている。

今回の調査で観察された薄板状マルテンサイトは大きな熱ヒステリシスを伴うものであった。そのため形状記憶効果を示したが、典型的な熱弾性マルテンサイトとは言えない。しかし、この大きな熱ヒステリシスは磁気形状記憶合金としての使用温度範囲を高温側へ引き上げるのに有効であると考えられる。これはマルテンサイト変態開始温度が低かったとしても、一度マルテンサイトに変態すればオーステナイト変態開始温度よりも低い温度でマルテンサイト相を維持することができるためである。現在のところ、磁気形状記憶合金に双晶構造は必要と思われるが、母相とマルテンサイトの界面で可動性が必要であるかどうかについては明確ではない。そのため双晶構造が維持される限り、熱ヒステリシスが大きい方が磁気形状記憶合金の温度範囲を引き上げると言う面で望ましい、と言える。

5. 結論

Fe-Ni-Co-Tiベースの磁気形状記憶材料を開発するため、ミクロ組織と機械的特性、および磁気誘起ひずみ試験を含む磁気特性に及ぼす合金元素 (Co/Ni比) と時効処理の影響を調べ、下記の結果を得た。

- ①合金組成におけるCo/Ni比の増加と時効処理はマルテンサイト変態開始温度を上昇させるのに有効であり、これらの組み合わせにより常温にてマルテンサイト組織を得ることができた。
- ②生成するマルテンサイトの形態は成分や熱処理によって異なる。今回の調査ではほとんどがレンズ状マルテンサイトであり、内部に双晶構造は観察されなかったが、溶体化後サブゼロしたS1において薄板状マルテンサイトが観察された。この薄板状マルテンサイトはTEM観察で内部に双晶が多数観察された。これらは磁気誘起変形のために必要とされる双晶マルテンサイトであると考えられる。
- ③時効処理により硬さの上昇が認められ、最高700HVに近い硬さが得られた。これは (Fe, Ni, Co)₃Tiの析出によるものと考えられる。
- ④今回調査した範囲では、成分や熱処理にかかわらずキュリー点は200℃以上であった。
- ⑤薄板状マルテンサイトは優れた形状記憶特性を示すことが確認された。しかし磁気誘起変形の測定では、観察さ

れたひずみは既存のアクチュエーター材料と比較してかなり小さい値であった。

- ⑥以上本研究では、Fe-Ni-Co-Ti合金を用いて直接磁気形状記憶特性を確認できなかったものの、適切な合金成分とサブゼロ処理の組み合わせにより磁気形状記憶特性に必要と考えられる双晶マルテンサイトを常温にて得ることができ、かつ形状記憶特性を確認できた。磁気形状記憶特性の確認されているNi₂MnGaよりも大きな飽和磁化が得られたことから、Fe-Ni-Co-Ti合金は磁気形状記憶材料として有望であることが確認された。

文 献

- 1) K.Ullakko: J. Mtls. Eng. Performance, 5 (1996), 405.
- 2) K.Ullakko: International Conference on Intelligent Materials and Third European Conference on Smart Structures and Materials 1996 (ed. P.F.Gobin and J.Tatibouet), Proc. SPIE 2779, (1996), 505.
- 3) K.Ullakko, P.G.Yakovenko and V.G.Gavriljuk: Proc. SPIE 2715, (1996), 42.
- 4) K.Ullakko, J.K.Huang, C.Kantner, R.C.O'Handley and V.V.Kokorin: Appl. Phys. Lett., 69 (1996), 1966.
- 5) K.Ullakko, J.K.Huang, V.V.Kokorin and R.C.O'Handley: Scr. Metall. Mater., 36 (1997), 1133.
- 6) R.D.James and M.Wuttig: Phil. Mag. A, 77 (1998), 1273.
- 7) T.Maki, K.Kobayashi and I.Tamura: Proc. of Int. Conf. On Martensitic Transformations (ICOMAT-82), J. Phys. Colloq., 43 (1982), C4-541.
- 8) T.Maki, S.Furutani and I.Tamura: ISIJ International, 29 (1989), 438.
- 9) T.Maki, K.Kobayashi, M.Minato and I.Tamura: Scr. Metall., 18 (1984), 1105.
- 10) H.Kloß: Z. Metallkd., 58 (1996), 372.
- 11) L.Jian, C.C.Chou and C.M.Waymen: Materials Chemistry and Physics, 34 (1993), 14.
- 12) T.Kikuchi and S.Kajiwara: Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 907.
- 13) N.Jost: Journal de Physique IV (1991), C4-445.
- 14) G.Kubla and E.Hornbogen: Journal de Physique IV (1995), C8-475.
- 15) A.K.Sinha: Ferrous Physical Metallurgy, Butterworths, Stoneham (1989).
- 16) R.M.Bozorth: Ferromagnetism, IEEE PRESS, New York (1993).
- 17) R.C.O'Handley: J. Appl. Phys., 83 (1998), 3236.
- 18) R.E.Reed-Hill and R.Abbaschian: Physical Metallurgy Principles, PWS Publishing Company, Boston (1994).
- 19) P.Hassen: Phase Transformation in Materials, VCH, Weinheim (1991).

本研究論文は、筆者が1996年9月から1998年6月までマサチューセッツ工科大学に留学した際にまとめた修士論文を日本語に翻訳したものである。