

# 転位の可逆運動を利用した新超弾性 Fe-Al 系合金の開発

研究代表者 大阪大学理事・副学長 工学研究科 教授 馬越 佑吉

共同研究者 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 助教授 安田 弘行

## 1. 緒言

NiTi 系合金を初めとする形状記憶合金において、応力付加条件下で生じた大きいひずみが、応力を除去すると弾性限内のように形状回復する現象、いわゆる超(擬)弾性現象が認められる<sup>[1]</sup>。この超弾性特性は、マルテンサイト相と母相との応力付加条件下での安定性の違い、すなわち熱弾性型マルテンサイト変態に起因している。このような超弾性合金は、めがねのフレーム、携帯電話のアンテナ、医療用カテーテル、歯列矯正用ワイヤなど様々な分野に応用されている。

しかし、この超弾性がマルテンサイト変態に由来しているため、相変態温度に敏感であり、動作温度が限定される<sup>[1]</sup>。また、相変態温度が合金組成に強く依存するため厳密に合金組成を制御する必要がある、超弾性応力がそれほど大きくない、などの問題点がある。

さて、金属結晶の変形は、一般に転位の運動、増殖によって支配され、応力付加条件下で転位の不可逆運動によって導入された塑性ひずみは、応力が除かれても保存され、結晶はもとの形状に回復することはない。しかし、我々は最近、D0<sub>3</sub>型 Fe-Al 系規則合金単結晶において、室温で応力を負荷し数%のひずみを生じた後に応力を除くと、ひずみが除去され、もとの形状に回復することを見出した<sup>[2,3]</sup>。D0<sub>3</sub>型規則合金の変形は、 $\langle 111 \rangle$ 超格子転位の運動によって支配される。この転位は、2種類の逆位相境界(APB)を挟んで、4本の  $1/4\langle 111 \rangle$ 部分転位に分解し、この部分転位は一對となってグループ運動し、転位運動によって導入されたひずみは、応力を除去しても回復しない。しかし、この部分転位のうち、何らかの原因で先導転位のみが運動すると、その背後に APB が形成される。応力が除去されると、この APB の張力により先導転位はもとの位置に引き戻されひずみが除去される。また、この D0<sub>3</sub>型 Fe-Al 系規則合金には、約 400°C 以下の温度領域において、マルテンサイト変態等の相変態は存在しない<sup>[4]</sup>。従って、この合金の超弾性は、転位の可逆運動によってもたらされる新たな超弾性である。このような、相変態が関与せず、転位の可逆運動に由来する超弾性合金は、従来の超弾性合金とは異なり、広い動作温度領域、大きい負荷応力での超弾性等の利点を有している。

本研究では、このような転位の可逆運動を利用しての新たな超弾性挙動とその発現機構の解明、ならびに、Fe-Al 系合金を中心とする D0<sub>3</sub>型各種規則合金の超弾性特性改善のための合金組成および適正組織探索を行う。

## 2. 実験方法

D0<sub>3</sub>型規則構造を形成する Fe-20~28at.%Al 合金単結晶を帯溶融法にて作製し、1100°C、48時間の均一化焼鈍、規則化処理を行った後、引張試験ならびに圧縮試験片を切り出し、[149]方位において室温で 10%までの各種ひずみ量を付加した後、応力を除去し、回復ひずみを測定した。5%付

加ひずみ条件下での回復ひずみの合金組成依存性を調べ、適正合金組成を探索した。良好な超弾性挙動を示した合金の下部組織ならびに変形微細組織観察を TEM にて行い、超弾性発現機構を明らかにすると共に、適正微細組織についても調べた。これら Fe-Al 系合金単結晶の形状回復率を-196°C から 500°C の温度領域で調べ、超弾性の温度依存性とその発現機構を調べた。

また、各種元素(X)を添加した Fe-23at.%Al-2at.%X (X=Co, Mn, Ti)ならびに Fe-21at.%Al-2at.%X (X= Ga, Si, Ge)合金単結晶を用い、室温での回復率を測定し、超弾性特性改善のための適正添加元素の探索を行った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 Fe-Al 系合金単結晶の超弾性挙動

Fe-Al 系合金は、化学量論組成である 25at.%Al 近傍の組成において D0<sub>3</sub> 型規則構造を形成する<sup>[4]</sup>。D0<sub>3</sub>型規則化処理を行った Fe-23at.%Al 合金単結晶に、室温で 10%までの各種ひずみ量まで応力を付加した後、応力を除去した。引張および圧縮ともに 5%までのひずみ付加では、応力-ひずみ曲線は完全なヒステリシスループを描き、変形前の状態を回復し、塑性ひずみは残留せず超弾性を示した。この回復率( $r$ )を $r=(\epsilon_p-\epsilon_r)/\epsilon_p$ (ここで  $\epsilon_p$  は付加最大ひずみ量、 $\epsilon_r$  は応力除去後の残留ひずみ量)として評価すると、5%ひずみ付加までは 100%の回復率を示すが、付加ひずみ量の増加に伴って回復率は急速に低下し、10%ひずみでは回復率は 20%まで低下する。

この回復率は、Figure 1 に示すように Fe-Al 合金の合金組成に著しく依存し、化学量論組成ではなく、23at.%Al において 100%の回復率を示すが、この組成よりずれると急速に回復率は減少する<sup>[2]</sup>。さて、D0<sub>3</sub>型規則構造を形成する Fe<sub>3</sub>Al 中では、<111>超格子転位は、第一近接原子対に乱れが生じる NNAPB と第二近接原子に乱れが生じる NNNAPB の 2 種の APB を挟んで 4 本の部分転位に分解して運動する。超弾性効果が顕著に観察された Fe-23at.%Al 合金の変形微細組織を見ると、1/4<111>部分転位が背後に NNAPB を形成しながら単独で運動している。この場合、先導する転位は、応力が除去されると背後の NNAPB の張力により、もとの位置に引き戻され、超弾性を示す。一方、回復率が減少した 28at.%Al においては、通常の変形と同様に 4 本の部分転位対がグループ運動している場合が多数認められ、転位の可逆運動は期待できない。

この転位の可逆運動を、巨視的な応力-ひずみ曲線と関連づける。Figure 2 に超弾性を示した代表的な応力-ひずみ曲線と、先導転位が背後に APB を形成しながら運動する場合の、応力負荷および除去時の転位に働く応力のバランスを示す<sup>[2,3]</sup>。応力-ひずみ曲線において、直線が失われ見かけ上の降伏を示す応力を  $\tau_y$  とし、応力の除去過程において、直線からずれ、ひずみが回復し始める応力を  $\tau_r$  とする。いま、応力負荷時の先導転位に作用する応力を考えると、転位を前方に動かそうとする外部応力  $\tau_y$  が、この転位の摩擦応力  $\tau_0$  ならびに APB による張力  $\tau_b$  の和とつりあう。一方、

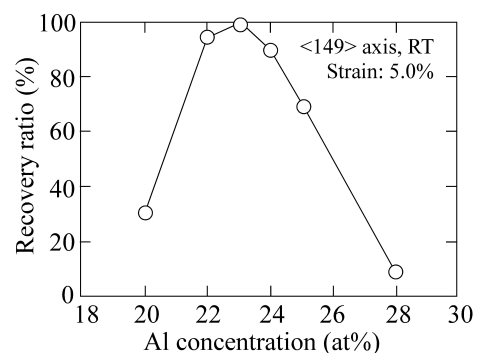


Figure 1 Effect of Al concentration on recovery ratio.

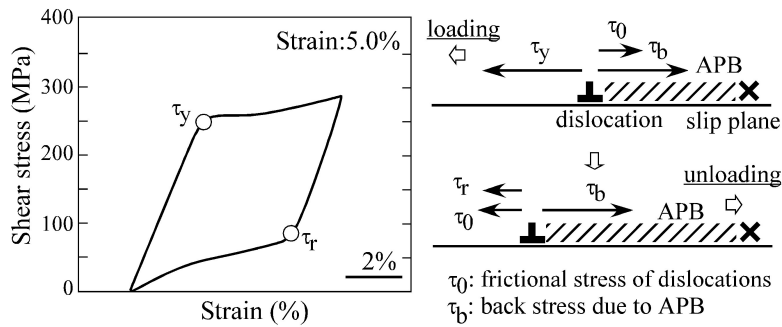


Figure 2 A typical stress-strain curve and schematic illustration of stress acting on dislocations.

応力除去時には、転位をもとの位置に戻そうとする APB の張力  $\tau_b$  が、外部応力  $\tau_r$  および転位の摩擦応力  $\tau_0$  の和とつりあい、次式が成り立つ。

$$\tau_y = \tau_0 + \tau_b \quad \text{----- (1) (応力付加時)}$$

$$\tau_r + \tau_0 = \tau_b \quad \text{----- (2) (応力除去時)}$$

回復率 100%の完全超弾性を示した Fe-23at.%Al および回復率が 20%の Fe-28at.%Al の合金単結晶の応力-ひずみ曲線より得られた値を用い、(1)、(2)式より各応力値を求めると、Fe-23at.%Al では、 $\tau_0 = 73\text{MPa}$ 、 $\tau_b = 177\text{MPa}$ 、Fe-28at.%Al では、 $\tau_0 = 94\text{MPa}$ 、 $\tau_b = 94\text{MPa}$  であった。これから明らかのように、Fe-23at.%Al の場合、APB による大きい張力により、応力を除去すると先導転位はもとの位置に引き戻され、ひずみが回復し、いわゆる超弾性を示す。一方、Fe-28at.%Al の場合、APB に起因する応力は、転位運動の際の摩擦応力と殆ど同じであり、応力を除去しても転位の可逆運動は困難であり、十分な回復率は期待できない。この結果は、Fe-28at.%Al 合金の変形微細組織観察において、多くの転位が4本の部分転位対として存在し、非可逆的に運動することに対応している。

このように超弾性は、応力付加条件下で先導部分転位が単独で運動する際に、その背後に APB を形成し、応力除去時にはこの APB の張力により転位が引き戻される、いわゆる転位の可逆運動に由来することが明らかとなった。この場合、なぜ通常の  $D0_3$  型規則合金のように  $\langle 111 \rangle$  超格子転位としてグループ運動せず、先導転位のみが運動するのであろうか。

Figure 3 に示すように、Fe-23at.%Al 合金の電子顕微鏡観察結果によれば、微細な規則ドメインが存在する。このような規則ドメインには B2(I)、B2(II)および  $D0_3$  の3種のドメイン境界が存在する。いま、この規則ドメイン境界を  $1/4\langle 111 \rangle$  部分転位が横切る場合、Figure 4 に示すように B2(I)ドメイン境界に Al-Al クラスターを有する高いエネルギーのステップが導入される<sup>[2,5]</sup>。さらに、後続の転位が先導転位に続いてドメイン境界を横切る場合には B2(II)ドメイン境界にも Al-Al クラスターを有するステップを形成

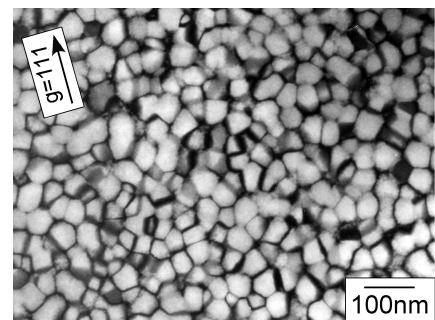


Figure 3 Ordered domain structure of Fe-23at.%Al.

する必要があり、そのためには先導転位を運動させる以上の大きい応力を必要とする。そのため、ドメイン境界が壁となって先導転位のみが運動する。このように規則ドメインの存在が、超弾性の発現と密接な関係がある。

Fe-28at.%Al 合金においては、回復率が急激に低下した。先述したように超弾性挙動と規則ドメイン構造は密接に関係している<sup>[2,3]</sup>。Fe-28at.%Al 合金では、D0<sub>3</sub>タイプのドメイン境界から形成される大きい規則ドメインを有するが、B2タイプのドメインは形成されず、そのため部分転位の運動を拘束することはできない。

このような合金組成による規則ドメイン構造の違いは、その状態図に起因している<sup>[4]</sup>。Fe-23at.%Al 合金では、高温からの冷却に際し、 $\alpha$ 相中に微細なD0<sub>3</sub>相が析出し、最終的にはD0<sub>3</sub>相単相となる。この相変態は比較的低い温度で起こるため、微細なD0<sub>3</sub>規則ドメインはD0<sub>3</sub>型とB2型のドメイン境界によって形成される。一方、Fe-28 at.%Alの場合は、B2型規則相が800°C近傍のかなり高い温度で生成し、その後、D0<sub>3</sub>相へと規則化する。従ってD0<sub>3</sub>ドメイン境界のみを有し、B2ドメイン境界は存在しない。このような規則ドメイン組織の違いが、転位の運動形態の違いを生み出し、回復率、超弾性挙動の著しい組成依存性をもたらす。

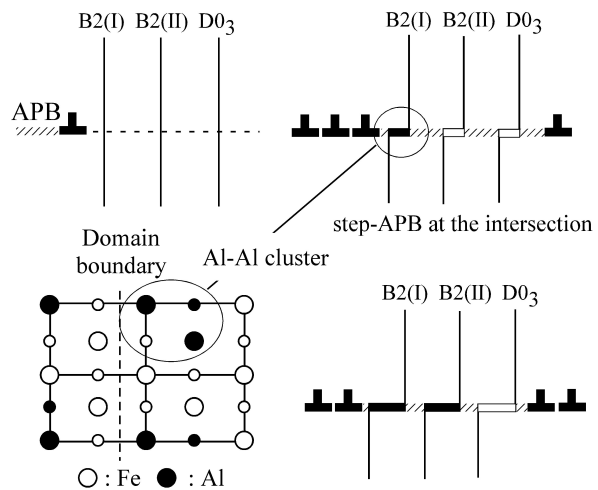


Figure 4 Schematic illustration of Interaction between superpartials and domain boundaries.

### 3.2 Fe-Al 合金の超弾性挙動の温度依存性

NiTi等の形状記憶合金で認められる超弾性は、熱弾性マルテンサイトに起因している<sup>[1]</sup>。そのため、超弾性は、その変態温度近傍においてのみ発現する。Fe-Al合金の超弾性は相変態によらず、転位の可逆運動に由来している<sup>[2,3]</sup>。従って、変形温度の影響は少なく、広い温度領域での超弾性の発現が期待される。Figure 5にFe-23at.%Al合金単結晶の回復率の温度依存性を示す<sup>[6]</sup>。-50~200°Cの広い温度領域において80%以上の回復率を示す。しかし、200°C以上の高温側と-50°C以下の低温側において急速に回復率が低下する。転位運動を考えれば、降伏応力は低下し温度上昇に伴い運動が容易になる。一方、先導転位の運動によって形成されるAPBのエネルギーの温度依存性は小さく、APBの張力はあまり低下しないため、応力除去時に転位を元に位置に戻すという意味では有利となる。しかし、実際の回復率は大きく減少している。この原因として二つの理由が考えられる。応力負荷に伴って部分転位が運動すると背後にAPBを形成する。このAPBのback stressにより応力を除荷すると転位

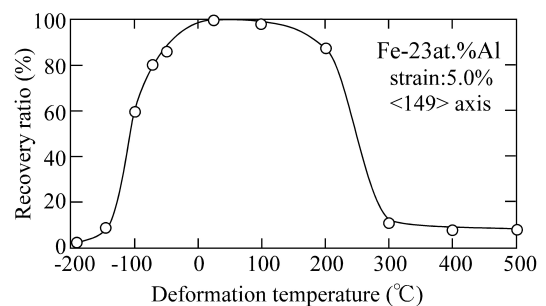


Figure 5 Temperature dependence of recovery ratio in Fe-23at.%Al single crystals.

は元の位置に戻り超弾性が発現する。しかし、機械的に導入された APB は高温で熱的緩和により APB の構造が変化するため back stress が低下し、その結果として回復力が低下する。また、変形温度が上昇すると転位は交差すべりが容易になり、そのため応力を除いても同一すべり面上の転位の可逆運動は困難になる。

一方、低温側の回復率の低下は、異なった原因による。変形温度が低下すると、転位運動は一般に困難となり、降伏応力ならびに転位の摩擦応力は急激に上昇する。一方、APB による back stress はあまり変化しない。従って、応力除去時に転位が元の位置に戻ることが困難となる。このように高温側、低温側では回復率が急速に低下するが、熱弾性型マルテンサイトに起因する超弾性に比べれば、転位の可逆運動に由来する超弾性は広い温度領域で発現し、実用化の観点からは極めて魅力的である。

### 3.3 Fe-Al 合金の超弾性に及ぼす添加元素の影響

部分転位の運動により形成される NNAPB の back stress が超弾性の駆動力になっている。この NNAPB による back stress は、次式のように規則化エネルギーおよび規則度に依存する。

$$\tau_{NN} = 2\sqrt{2} / ba_0^2 \{ 4V_1S_1^2 + V_2(S_2^2 - 4S_1^2) \} \text{ ----- (3)}$$

ここで、 $\tau_{NN}$  は NNAPB の張力、 $b$  は部分転位のバーガースベクトル、 $a_0$  は格子定数、 $V_1$ 、 $V_2$  は第一近接および第二近接の規則化エネルギー、 $S_1$ 、 $S_2$  は第一近接、第二近接の規則度である。(3) 式より、第二近接に比べ第一近接の規則化エネルギーの効果は必然的に大きい。従って、第一近接の規則化エネルギーを増加させること、すなわち  $\alpha/B2$  の変態温度を上昇させる添加元素が効果的である。二元系状態図を参考に、 $D0_3$  構造を有する  $Fe_3Al$  において、Fe 原子を Co, Mn, Ti 原子で、また Al 原子を Ga, Ge, Si で置き換える場合が  $\alpha/B2$  規則化温度を上昇させる。

Figure 6 に 2at.% の第三元素を添加した Fe-23at.%Al-2at.%X (X=Co, Mn, Ti) および Fe-21at.%Al-2at.%X (X= Ga, Si, Ge) 合金の室温における各ひずみにおける回復率を示す<sup>[7]</sup>。Ga 添加により回復率は上昇し、超弾性特性は改善される。Mn 添加は低ひずみ側では 100% の回復率を示すが、高ひずみ側では回復率は二元系合金に比べわずかに低下する。一方、これ以外の添加元素では Al お

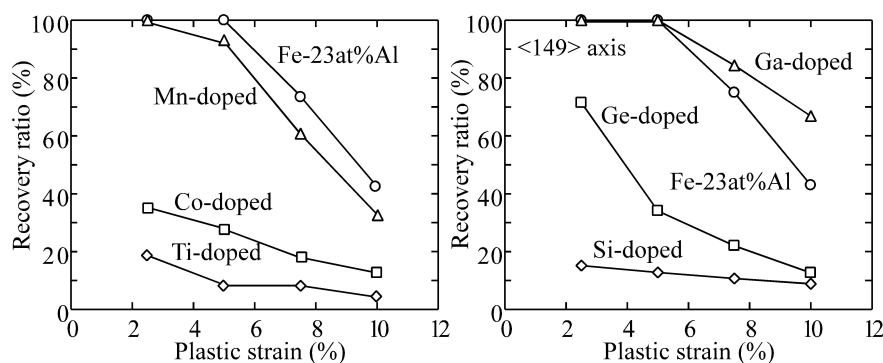


Figure 6 Effect of third elements on recovery ratio in Fe-23at.%Al single crystals.

よび Fe 元素の置換にかかわらず、いずれも大幅に回復率は低下し、超弾性特性は急速に低下する。規則化エネルギーを増加させると期待される元素を添加したにも関わらず、超弾性特性への効果は著しく異なる。この原因を明らかにするため、NNAPBの back stress、転位に働く摩擦応力の値を式(1)、(2)より求める。

Figure 7は応力-ひずみ曲線と式(1)、(2)より求めた back stress および転位の摩擦応力への添加元素の影響を示している。

図から明らかなように Fe-23at.%Alに比べれば、いずれの元素を添加した場合でも、back stressは増加しており、第三元素添加により $\alpha/B2$ 変態温度が上昇していることがわかる。このような back stressの増加とともに Gaを除く元素の添加は固溶体硬化により転位の摩擦応力が大幅に増加しており、そのため応力を除去しても NNAPBによる転位を引き戻す応力が摩擦応力に比べて十分に機能せず、回復率が低下するものと思われる。一方、Ga添加は back stressを増加すると共に、転位の摩擦応力を低下させ、いずれも超弾性発現に有利に働くため、回復率上昇をもたらす。Mn添加は Ga以外の添加元素と同様に転位の摩擦応力を増加させるが、Figure 5によれば回復率はそれほど劣化しない。この原因は、何に起因するのであろうか。Fe-Al系合金の超弾性のためには、部分転位が単独で応力負荷、除荷過程において可逆運動する必要がある。そのためには、先導部分転位が規則ドメイン境界を横切る際に Al-Alクラスターを含む APBステップを形成すると共に、後続転位がさらにこの規則ドメイン境界においてその運動を止められる<sup>[2,3]</sup>。そのため、先導部分転位の可逆運動が可能となり、超弾性が実現される。従って、規則ドメイン組織が超弾性挙動と密接な関係がある。いま、Fe-Al合金に Ga, Mnを添加した場合は、微細な規則ドメイン構造が維持されるが、Co, Ti, Si, Ge添加の場合はいずれも規則ドメインは粗大化する。従って、転位の摩擦応力のみならず、規則ドメイン構造の面からも Ga, Mn添加以外は超弾性を劣化させる。

#### 4. 結言

D0<sub>3</sub>型規則構造を有する Fe-Al系合金は、従来の熱弾性型マルテンサイト起因超弾性とは異なった挙動を示す。この D0<sub>3</sub>型 Fe<sub>3</sub>Al合金の変形は、通常の合金と同様に超格子転位のグループ運動によって担われ、その運動は非可逆であるため塑性ひずみが解消されることはないと言われていた。しかし、超格子転位の一部の運動が拘束され、部分転位が単独運動すれば、その背後に APBが形成され、応力除去条件下では転位は元の位置に戻る。この場合、後続転位の運動をいかに拘束するかが重要であり、規則ドメイン境界が重要な役割を果たすことが明らかとなった。このように、従来の超弾性合金とは異なり、転位の制御運動に由来しているため、広い動作温度領域、高い応力付加条件下でも動作、熱処理による規則ドメイン構造の制御による更なる改善が可能、等の特徴を有するため、実用化の期待が持てる。また、このような転位の可逆運動によるエネルギー消費は材料への力学的な衝撃エネルギーの緩和にも有効に作用する。事実、内部摩擦(Q<sup>-1</sup>)は 0.01 と大きく、

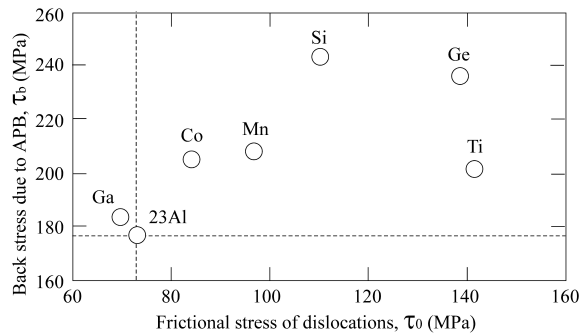


Figure 7 Stress acting on superpartials in the doped Fe<sub>3</sub>Al single crystals.

しかも大きい降伏応力を示すため、自動車、建築部材としての衝撃緩和材としての応用も期待できる。

#### 参考文献

- [1] K. Otsuka and C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998)
- [2] H. Y. Yasuda, K. Nakano, T. Nakajima, M. Ueda and Y. Umakoshi, *Acta Mater.*, **51** (2003) 5101.
- [3] H. Y. Yasuda, T. Nakajima, K. Nakano, K. Yamaoka, M. Ueda and Y. Umakoshi, *Acta Mater.*, **53** (2005) 5343.
- [4] K. Oki, M. Hasaka and T. Eguchi, *J. J. Appl. Phys.*, **12** (1973) 1522.
- [5] K. Yoshimi, H. Terashima and S. Hanada, *Mater. Sci. Eng.*, **A194** (1995) 53.
- [6] H. Y. Yasuda, T. Nakajima and Y. Umakoshi, *Intermetallics*, (2007) in press.
- [7] H. Y. Yasuda, T. Kase and Y. Umakoshi, *Mater. Res. Soc. Sympo. Pro.*, **842** (2005) 15.