

新規 Fe-Al 超弾性合金の制振特性向上のための合金設計

研究代表者 大阪大学超高压電子顕微鏡センター 准教授 安田 弘行
共同研究者 大阪大学工学研究科 教授 馬越 佑吉

1. 緒言

「超(擬)弾性」とは通常材料で塑性変形してしまうような大きな変形を加えても、応力を除荷すれば元の形状に戻る現象のことであり、携帯電話のアンテナや眼鏡のフレーム等に応用されている。Ti-Ni 系合金はその代表格であり、応力の負荷によりマルテンサイト変態が誘起されて形状が変化した後、除荷時に逆変態を生じることで形が元に戻る^[1]。ところが近年、我々は D0₃ 型構造 (Fig. 1)^[2] を有する Fe₃Al 単結晶で、マルテンサイト変態を生じないにも関わらず、D0₃ 規則相特有の転位の可逆運動により巨大な超弾性が発現することを世界に先駆けて見出した^[3,4]。この発見は、「転位の運動による変形は「永久変形」であり、形状が回復することはない」というこれまでの常識を覆す画期的なものである。その回復可能歪は 5 %にも達し、Ti-Ni 系合金のそれに匹敵する。さらに近年、我々は D0₃ 型構造を有する Fe₃Ga 単結晶でも同様の機構で超弾性が発現することを発見している^[5]。特に、安価な Fe-Al 系合金で超弾性が得られれば、これまで小型で付加価値の高い製品にのみ応用されてきた超弾性の大規模部材への応用が期待される。具体的には、Fig. 2 の応力-歪曲線のヒステリシスから予想される巨大な振動減衰能を活かし、大型構造物や各種輸送機関用の制振材料としての実用化が期待される。特に、同合金の超弾性は転位運動を基調としているため、マルテンサイト変態を利用したものとは比べ作動温度範囲が -50 ~ 200 °C と広く、しかもその性能は同温度範囲で安定している^[6]。また、吸収できる振動の周波数帯も広い。一方で、転位型でありながら、高強度で大振幅の振動も吸収できるというメリットを有する。制振材料としての実用化が達成されれば、近年クローズアップされつつある振動・騒音の低減といった産業ニーズ・社会ニーズに応えることができる。

しかしながら、その実用化に向けては更なる特性の改善が不可欠である。D0₃ 型 Fe₃Al 化合物中の転位は、応力負荷時に規則相特有の逆位相境界 (APB) を引きずりながら運動する (Fig. 3)。一方、除荷時には APB がその自己エネルギーを減少させるために転位を後方に引き戻すことで超弾性が

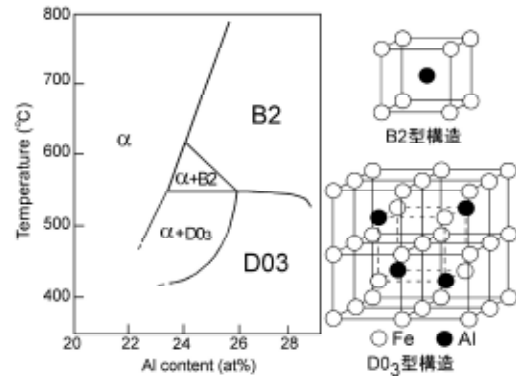


Fig. 1 Fe-Al phase diagram and unit cells of the B2 and D0₃ structures.^[2]

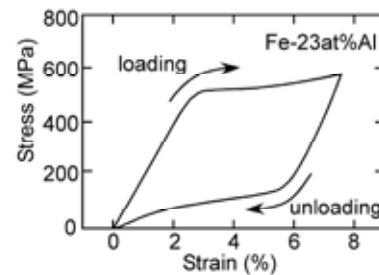


Fig. 2 Stress-strain curves of Fe₃Al single crystals.

生じる。そこで、第3元素の添加によりD0₃型構造を維持しつつ APB エネルギーを増加させれば、その転位に及ぼすバックストレスが増加し、超弾性特性の改善が可能であると考えた。3d 遷移金属(Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)は Fe₃Al の Fe サイトに置換してその APB エネルギーを増加させることが予想されることから、その添加は超弾性特性の改善に繋がることが期待される。そこで本研究では、Fe₃Al 化合物の超弾性に及ぼす 3d 遷移金属添加の影響について、D0₃型構造の相安定性、転位の運動形態、APB エネルギー等に注目しつつ明らかにし、その特性改善に資することを目的とする。さらに、得られた最適合金組成を有する合金の振動減衰能を評価し、制振材料としての実用化を図る。

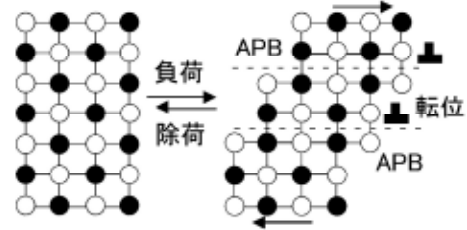


Fig. 3 Mechanism of superelasticity.

2. 実験方法

アーク溶解により、Fe-16~28at%Al ならびに第3元素(X)を添加した Fe-23at%Al-2at%X (X = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)の母合金を溶製した。得られた母合金を光学式浮遊帯熔融法(成長速度 5 mm/h)により単結晶化し、1100 °C, 48 h の均一化焼鈍後、80 °C/h で室温まで徐冷することで規則化処理を施した。得られた結晶を示差走査熱量計(ブルカーDSC-3100S)で 20~40 °C/h の昇温速度で 900 °Cまで昇温し、D0₃相の相安定性について評価した。また、規則化後の規則ドメイン組織を透過型電子顕微鏡(TEM: 日本電子 JEM-3010)により観察した。

次に、超弾性特性評価として、[149]方位を荷重軸とする圧縮試験片を切り出し、室温大気中で 10%までの各種ひずみ量を付加した後、応力を除去した。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 にて行った。また、得られた結果を、過去に調査を行った Fe-21at%Al-2at%Y (Y=Ga, Si, Ge)のデータと比較検討した^[7]。

振動減衰能については、低歪振幅側は自由減衰法を利用した内部摩擦測定装置(日本テクノプラス, JE-RT)、中間歪振幅では動的粘弾性測定装置(DMA: TA インストルメント, Q-800)、高歪振幅側は疲労試験機(島津製作所, EHF-ED5)を用いて評価した。

3. 結果および考察

3.1 第3元素添加 Fe₃Al 合金の相安定性

Table 1 は、DSC 測定で得られた第3元素添加 Fe₃Al 合金の規則化温度を示している。Fig. 1 の状態図からわかるように、Fe₃Al は高温から①不規則 α 相⇒規則 D0₃相、②不規則 α 相⇒規則 B2 相⇒規則 D0₃相のいずれかのルートで規則化する。Table 1 には、α →B2 変態ならびに B2→D0₃変態の規則化温度(T_{B2} , T_{D03})を示している。今回添加した第3元素については、いずれの場合も T_{B2} を増加させ、とりわけ Ti ならびに V 添加時の増加が顕著である。ここで、α →B2 規則化温度 T_{B2} と APB エネルギー(γ)はそれぞれ式(1)、(2)で表される。

$$T_{B2} = \frac{8C_{Fe}C_{Al}}{k} V_1 \text{ ----- (1)}$$

$$\gamma = 2\sqrt{2} / a_0^2 \{ 4V_1 S_1^2 + V_2 (S_2^2 - 4S_1^2) \} \text{ ----- (2)}$$

ここで、 C_{Fe} , C_{Al} は Fe, Al の濃度、 k はボルツマン定数、 a_0 は格子定数、 S_1 , S_2 はそれぞれ B2, D0₃ 相の規則度、 V_1 , V_2 はそれぞれ第 1 近接、第 2 近接の規則化エネルギーである。式(2)の第 2 項はほとんど 0 となるため、 T_{B2} 、 γ 共に V_1 の増加と共に増加する。言い換えれば、 T_{B2} が増加すれば γ が、延いては APB のバックストレスが増加して超弾性特性の改善が期待される。

Fig. 4 に、各添加材の規則ドメイン組織を示す。また、比較用として Fe-21at%Al-2at%Y 合金のドメイン組織も併せて示している。写真は規則格子反射 ($g = 020$) を励起して撮影しているため、位相差 $R = 1/4\langle 111 \rangle$ のドメイン境界で囲まれたドメインが観察される。Fe-23at%Al では、50 nm

程度の微細なドメイン組織が観察されるのに対し、第 3 元素を添加した場合、Cr 添加材を除きドメインサイズが増加していることがわかる。これは、 $R = 1/4\langle 111 \rangle$ のドメイン境界は転位の引きずる APB と原子配列は等価であるため、第 3 元素の添加により APB エネルギー (γ) が増加した結果、その面積を減少させるためにドメインサイズが増加したものと考えられる。一方、Cr 添加でも γ は増加するが、

Table 1 Transition temperatures of B2 and D0₃ phase.

| Composition (at%) | D0 ₃ -to-B2(°C) | B2-to- α (°C) | D0 ₃ -to- α (°C) |
|-------------------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|
| Fe-23Al | — | — | 505.3 |
| Fe-21Al-2Ga | — | — | 526.8 |
| Fe-21Al-2Ge | — | — | 536.0 |
| Fe-21Al-2Si | 526.8 | 540.8 | — |
| Fe-23Al-2Mn | 559.6 | 668.1 | — |
| Fe-23Al-2Cr | 552.8 | 608.1 | — |
| Fe-23Al-2Co | 503.9 | 659.2 | — |
| Fe-23Al-2Ni | 468.6 | 664.5 | — |
| Fe-23Al-2Ti | 648.4 | 800 | — |
| Fe-23Al-2V | 658.3 | 750 | — |

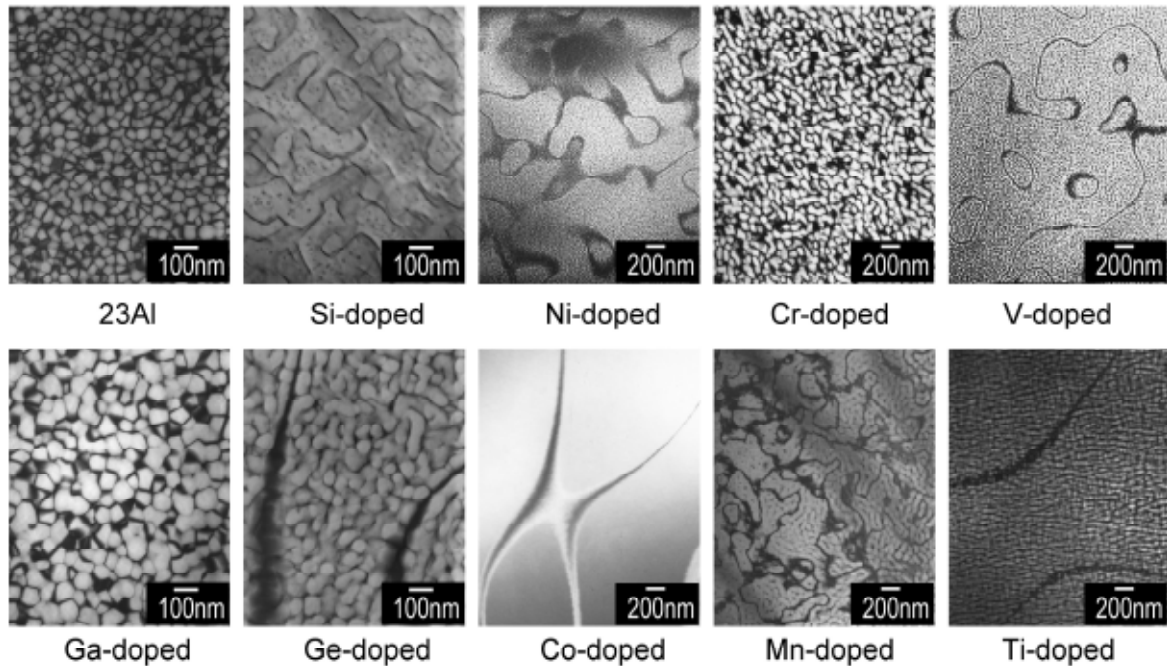


Fig. 4 Ordered domain structures of Fe-Al single crystals doped with third elements.

ドメイン境界部分に Cr が偏析することでその移動が抑制される。また、ドメイン境界部が太いコントラストを持っていることから、ドメイン境界が薄い不規則 α 相で覆われていることが示唆される。このため、Cr ではドメインサイズが微細に維持される。なお、以前の研究で添加した Ga, Si, Ge については、Ga 添加材のみが Fe-23at%Al と同程度のドメインサイズを有する^[7]。もう一つ注意しなければならないのは不規則 α 相の存在である。Ti, V, Mn, Ni, Si, Ge を添加した試料では、明らかに不規則 α 相の存在が認められる。例えば Si 添加では、10 nm 程度の微細な不規則 α 相の析出が認められ、Ti, V 等では $B2 \rightarrow \alpha + D0_3$ の相分離反応で発生したと思われる不規則 α 相が存在する。規則化温度を上昇させる第3元素の添加は、 $(\alpha + D0_3)$ 二相領域を拡大する傾向がある^[8]。不規則 α 相では形状回復の駆動力が得られないため、その存在は超弾性特性の低下に繋がる。

3.2 第3元素添加 Fe₃Al 単結晶の超弾性挙動

Fig. 5 に、第3元素添加 Fe₃Al 単結晶の負荷歪 5.0 %における応力-歪曲線を示す。Fe-23at%Al 二元系単結晶では、室温にて 5 %の負荷歪が除荷時にほぼ完全に回復する。しかしながら、第3元素を添加した結晶については、予想に反し Mn, Ga を除く元素では超弾性の改善効果は得られない。一方、Mn, Ga 添加材では、Fe-23at%Al と同程度の形状回復率が得られると同時に、降伏応力が増加した。とりわけ、Ga 添加材では、負荷歪 7.5 %以上で Fe-23at%Al を凌ぐ形状回復率を示すことから、Ga 添加は超弾性特性改善に極めて有効である。その理由について考察するために、応力-歪曲線を解析することで、転位に作用している応力を計算する。Fig. 6 には、超弾性を示した代表的な応力-歪曲線と、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^[3,4]。応力-歪曲線において、塑性変形を開始するせん断応力を τ_y とし、除荷過程において歪が回復し始めるせん断応力を τ_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 τ_y が、この転位の摩擦応力 τ_0 ならびに APB による張力 τ_b の和とつりあう。一方、除荷時には、転位をもとの位置に戻そうとする APB の張力 τ_b が、外部応力 τ_r および転位の摩擦応力 τ_0 の和とつりあい、次式が成り立つ。

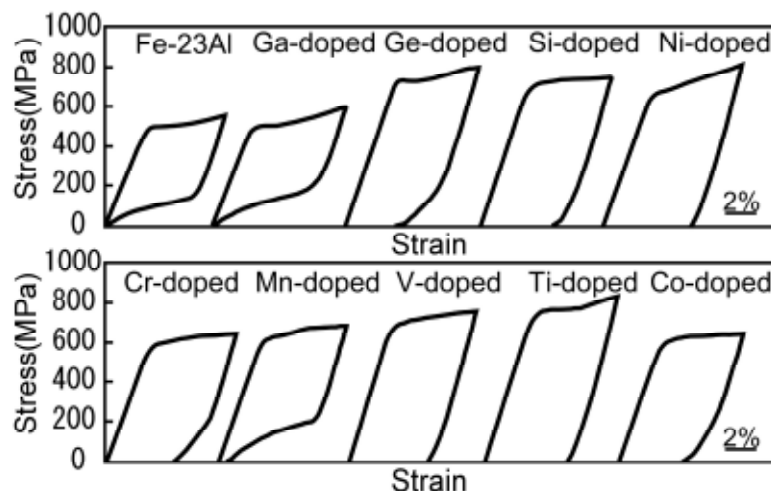


Fig. 5 Stress-strain curves of Fe-Al single crystals compressed to 5.0% at room temperature.

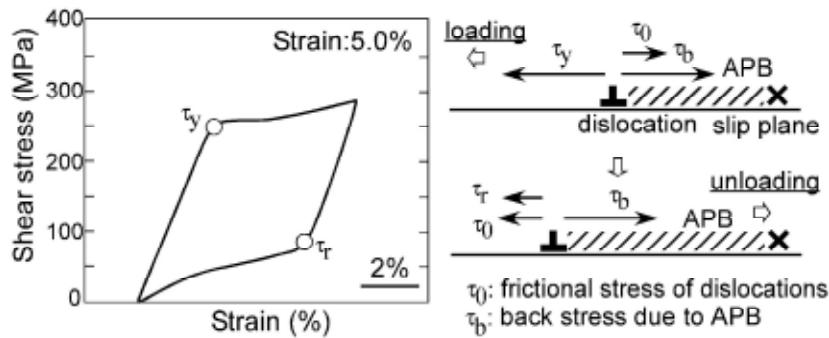


Fig. 6 A typical stress-strain curve and a schematic illustration of stress acting on dislocations.

$$\tau_y = \tau_0 + \tau_b \quad \dots (3)$$

$$\tau_r + \tau_0 = \tau_b \quad \dots (4)$$

100 %の形状回復を示した Fe-23at%Al では、(3)、(4)式より各応力値を求めると、Fe-23at%Al では、 $\tau_0 = 73 \text{ MPa}$ 、 $\tau_b = 177 \text{ MPa}$ であった。これから明らかなように、Fe-23at%Al の場合、除荷すると APB の張力により先導転位はもとの位置に引き戻され、ひずみが回復し、いわゆる超弾性を示す。一方、第 3 元素を添加した場合の τ_0 、 τ_b を、Fig. 7 に示す。期待したとおり、いずれの元素を添加した場合でも τ_b は増加する。しかしながら、Ga を除く元素を添加すると、固溶体硬化あるいは不規則相による転位のピンニングで τ_0 も増加してしまい、このことが超弾性特性の劣化に繋がる。一方、Ga を添加した場合には、Fe-23at%Al 二元系に比べて τ_b が増加すると共に、 τ_0 はほとんど変わらない。このことが Ga 添加材の高い回復率に繋がる。

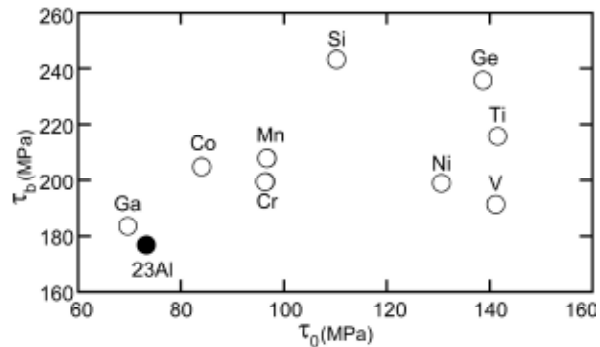


Fig. 7 Stress acting on dislocations in Fe-Al single crystals doped with third elements.

3.3 Fe₃Al 合金の制振メカニズム

Fig. 8 に、Fe-23at%Al 単結晶の歪振幅 $\epsilon = 7 \times 10^{-3} \%$ における内部摩擦 (Q^{-1}) の温度依存性を示す。なお、振動周波数は 1 Hz である。Fig. 8 からわかるとおり、-50, 200, 500°C 付近に緩和型のピークが認められる。過去の報告から、これらはそれぞれ、転位のキンク対形成に伴う Bordoni ピーク、炭素の拡散に伴う Sneak ピーク、構成原子の配向に伴う Zener ピークであることが示唆された^[9]。一方、室温付近の Q^{-1} はほぼ一定値を保っているため、緩和型ではなく履歴型であることが示唆される。また、その振幅依存性について、 ϵ の増加に伴い増加した後、 $\epsilon = 0.01\%$ 程度で一旦僅かに減少する。しかしながら、 $\epsilon = 0.5 \%$ を超える高 ϵ 側では 0.1 程度の高い Q^{-1} が得られるようになる。また、

Fe-23at%Al の Q^{-1} は Ti-Ni 系合金のそれと遜色ないことから、制振材料としての応用が期待される。

次に、Fe-Al 合金の制振メカニズムについて、低 ϵ 側と高 ϵ 側にわけて考察する。まず、低 ϵ 側の Q^{-1} の Al 濃度依存性を示す。低 ϵ 側における Q^{-1} は Al 濃度の低下と共に増加し、16at%Al 付近で最大 0.05 程度の高い値を示す。過去の研究から、Fe-Al 合金の低 ϵ 側における内部摩擦は磁壁の移動に由来することが指摘されている^[9]。このことは、 Q^{-1} を磁場下で測定すると Q^{-1} の値が急激に低下したこと、また、Fe-Al 合金の磁歪定数が 16at%Al 程度で最大を示すことから裏付けられる。また、この高い内部摩擦は実用化に十分であり、実際、Fe-16at%Al 付近の組成を有する制振合金の販売が開始されている^[10]。

一方、0.5 % を越える高 ϵ 側の内部摩擦は超弾性に由来する。Fig. 9 に、 $\epsilon = 1.0$ % の応力-歪曲線を示す。1.0 % の負荷歪は超弾性によって除荷時に完全回復する。また、負荷-除荷に伴う応力-歪ヒステリシスは極めて大きく、このことが高い振動減衰能に繋がっている。橋梁等に使用される免震支承の等価減衰係数は 15 % 以上であることが必要とされる。詳細は割愛するが、本合金の等価減衰係数は単結晶・多結晶を問わず 15 % の指標をクリアする。しかしながら、繰り返し数が 100 回を超えると結晶内部を運動する転位の相互作用により等価減衰係数が減少すると共に、回復可能歪が減少する。この繰り返し特性の向上が今後の課題である。

3.4 第 3 元素添加 Fe₃Al 合金の振動減衰能

Fig. 10 に、Mn, Cr, Co, Ni を添加した Fe-Al 単結晶の Q^{-1} の歪振幅依存性を示す。測定条件は室温、周波数 1 Hz である。これら第 3 元素は磁性元素であることから、低 ϵ 側の Q^{-1} に影響を及ぼすことが期待される。実際、Ni 添加材では Fe-23at%Al 二元系合金のそれと比べ高い Q^{-1} が得られるようになった。さらに、Ni の添加量を 4at% に増加させると、 Q^{-1} の値が更に増加することを確認済みである。現時点で、Ni 添加は磁歪定数を増加させることが確認されていることから、このことが高 Q^{-1} の原因であると考えられる。

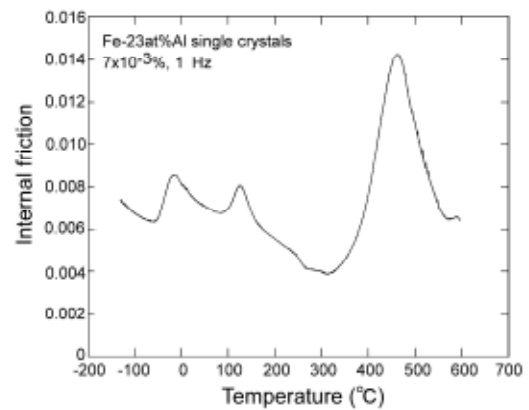


Fig. 8 Temperature dependence of internal friction in Fe-23at%Al single crystals.

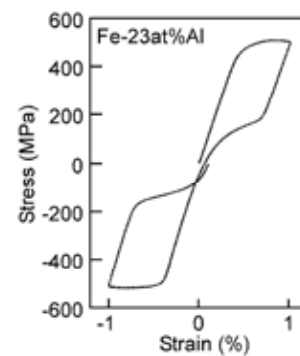


Fig. 9 A stress-strain curve of Fe-23at%Al single crystal.

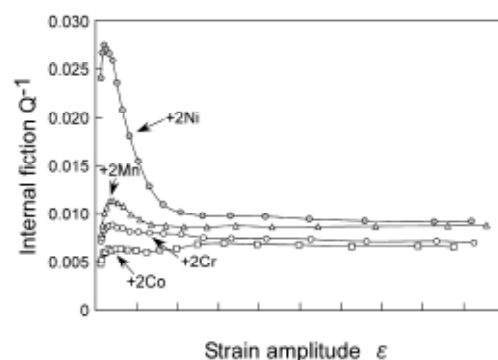


Fig. 10 Effect of third element addition on internal friction of Fe-23at%Al single crystals.

しかしながら詳細は未だ不明であり、今後更なる調査が必要である。また、高 ϵ 側では、Ni 添加は Q^{-1} をむしろ低下させてしまう。一方、Ga を 2at% 添加すると、高 ϵ 側の Q^{-1} を増加させることが可能であったことから、Ga 添加を柱とした合金設計により制振特性の更なる改善が期待できる。

4. 結言

第3元素添加により Fe_3Al 単結晶の超弾性特性ならびに制振特性の向上を試みた。その結果、Ga の少量添加が超弾性特性の改善に有効であることがわかった。また、Mn 添加材も二元系合金と同様の超弾性特性を示した。一方、制振特性について、Fe-Al 合金は低・高歪振幅いずれの場合も高い振動減衰能を示すため、制振材料として魅力的な素材である。なかでもその超弾性を活かした高歪振幅側の制振特性の改善が今後期待される。現在、更なる合金設計・組織制御により、繰り返し特性の改善が達成されつつある。一方、低歪振幅側の制振特性は少量の Ni 添加で著しく改善された。自動車用制振材料としては、高強度 (≥ 1000 MPa) でかつ低歪振幅の振動 ($\leq 10^{-3}$ %) を効果的に減衰すること(減衰係数 ≥ 20 %) が望まれている。現時点でその目標に到達した材料は存在しないが、Fe-Al 合金が少しでもそのスペックに近づくよう現在も研究を進めている。

参考文献

- [1] K. Otsuka and C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, (1998)
- [2] K. Oki, M. Hasaka and T. Eguchi, *J. J. Appl. Phys.*, **12** (1973) 1522.
- [3] H. Y. Yasuda, K. Nakano, T. Nakajima, M. Ueda and Y. Umakoshi, *Acta Mater.*, **51** (2003) 5101.
- [4] H. Y. Yasuda, T. Nakajima, K. Nakano, K. Yamaoka, M. Ueda and Y. Umakoshi, *Acta Mater.*, **53** (2005) 5343.
- [5] H.Y. Yasuda, M. Aoki and Y. Umakoshi, *Acta Mater.*, **55** [7] (2007) 2407-2415.
- [6] H.Y. Yasuda, T. Nakajima and Y. Umakoshi, *Intermetallics*, **15** [5-6] (2007) 819-823.
- [7] H.Y. Yasuda, T. Kase and Y. Umakoshi, *MRS proceedings*, **842** (2005) 15-20.
- [8] I. Ohnuma, C.G. Schön, R. Kainuma, G. Inden and K. Ishida, *Acta Mater.*, **46** [6] (1998) 2083-2094.
- [9] I.S. Golovin, H. Neuhäuser, A. Rivière and A. Strahl, *Intermetallics*, **12** (2004) 125-150.
- [10] 大神田佳平, *科学と工業*, **76** [5] (2002) 247~250.