

自己修復ならびに自己診断機能を有する Fe-Al 超弾性合金の開発

大阪大学超高压電子顕微鏡センター 安田弘行
大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 馬越佑吉

1. はじめに

材料の様々な物性は、材料内部の微細組織や格子欠陥に極めて敏感である。現代の科学の進歩に伴い、その制御技術はミクロからメゾ、メゾからナノへとより微細なレベルへと展開を見せ始めている。また、材料の高度化ならびに複雑化は、同時にナノレベルの格子欠陥ならびに不均一性が故障あるいは破損の原因になることを意味している。こうした展開の中、ナノレベルの組織を如何に評価・制御し、物性の向上ならびに信頼性評価を行うかが、より高性能な構造機能先進材料をデザインするための鍵となる。こうした材料のナノレベルの微細組織を直接的に観察する手法の代表が、「電子顕微鏡法」である。電子顕微鏡法では、ナノレベルの組織を像のコントラストから直接解析することが出来るとともに、近年の目覚ましい進歩により、原子1つ1つのイメージを結像する手法すら登場している。一方、材料のナノ組織を間接的に評価することが可能な手法として、我々は「磁気的手法」に注目している。強磁性体の磁化過程は材料内部の微細組織に極めて敏感であることから、磁化過程を解析することでナノレベルの欠陥ですら非破壊で検出することが可能である。そこで本研究プロジェクトでは、電子顕微鏡法ならびに磁気的手法による微細組織ならびに格子欠陥の解析を通じて、材料の物性を向上するとともに、その信頼性を評価することを目的としている。本年度は、その研究対象として Fe-Al 超弾性合金を取り上げた。

「超弾性」とは、大きな歪を与えた材料の形状が応力除荷時にほぼ 100%回復する現象である。Ti-Ni 合金を初めとする超弾性合金は、その特異な機能から携帯電話のアンテナや眼鏡のフレームなどに応用が成されている⁽¹⁾。その機能発現にはマルテンサイト変態が密接に関係しており、応力負荷時にマルテンサイト変態が生じ、除荷時の逆変態により形状が完全に回復する。しかしながら、この Ti-Ni 合金における超弾性の発現は、マルテンサイト変態温度に依存して低温かつ狭い温度範囲に限定される。ところが、Fe-Al 合金では従来の超弾性合金とは異なり、マルテンサイト変態を生じないにも関わらず巨大な超弾性が発現する⁽²⁾。その発現機構について、応力の負荷・除荷に伴う転位の可逆的な前後運動が深く関わっていることが指摘されているが、詳細は未だ不明である。マルテンサイト変態を必要としなければ、変態温度に依存することなく、より高温かつ広い温度範囲にわたって超弾性の発現が期待できる。したがって、マルテンサイト変態を必要としない転位運動を基調とした新しい Fe-Al 超弾性合金を開発するために、その発現機構の解明と高性能化が急務である。

Fe-Al 合金では、 Fe_3Al 金属間化合物の化学量論組成付近で超弾性が発現する。したがって、 Fe_3Al 化合物の存在こそが、機能発現に深く関与していることは疑う余地がない。 Fe_3Al 化合物は、熱処理に応じて複雑な規則化過程を示すことから、電子顕微鏡法によりその規則化過程を捉え、超弾性との因果関係を把握することが、超弾性の機構解明に繋がる。さらに、その規則化過程を制御すれば、同合金の性能を高めることも夢ではない。また、超弾性合金を実用化するための最大の壁

は、繰り返し動作に伴う機能の劣化である。その利用にあたって、機能劣化の診断法の確立が不可欠である。Fe-Al 合金は強磁性体であることから、磁気的手法を使って内部の格子欠陥の蓄積過程を調べ、同合金の信頼性を評価することが出来る。以上のように、電子顕微鏡法ならびに磁気的手法を用いることで、Fe-Al 超弾性合金の高性能化と信頼性評価が達成されれば、同合金はインテリジェント材料の有する 3 大機能のうち、「自己修復機能」ならびに「自己診断機能」を併せ持つ機能性材料ということになり、これこそまさに「先進材料のデザイン」と呼ぶに相応しい。そこで本研究では、Fe-Al 超弾性合金の機能向上ならびにその信頼性評価法の確立を目的とした。以下に主な成果を紹介する⁽³⁾。

2. 規則構造制御による Fe-Al 超弾性合金の高性能化

2-1 本研究の目的と背景

Fe-Al 合金では従来の超弾性合金とは異なり、マルテンサイト変態を生じないにも関わらず巨大な超弾性が発現する⁽²⁾。この超弾性が生じる組成範囲では、 Fe_3Al 化合物への規則化が生じ、この Fe_3Al 相こそが超弾性を示す原因であると考えられる。この Fe_3Al 化学量論組成付近の規則化過程は非常に複雑であり(図 1)、B2 型構造ならびに $D0_3$ 型構造への多様な規則化を示す⁽⁴⁾。本研究では、Fe-Al 合金特有の規則化過程を電子顕微鏡により解析し、その超弾性との因果関係を解明した。さらに、得られた知見をもとに、Fe-Al 合金の規則化処理を制御することで、その高性能化を図った。

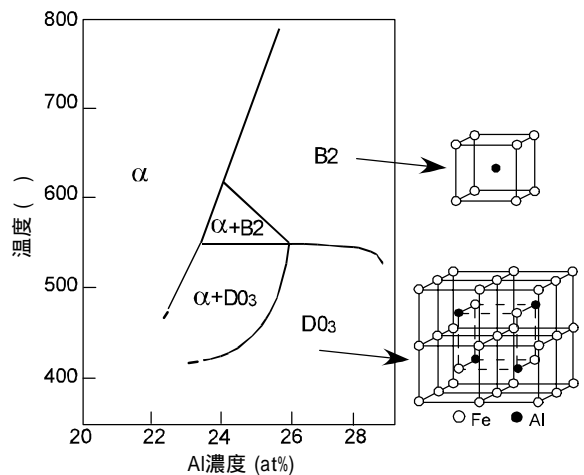


図 1 Fe_3Al 状態図

2-2 研究手法とその特徴

本研究で使用する Fe-Al 合金の単結晶は、図 2 に示す光学式浮遊帯域熔融 (FZ) 法 (NEC-35HD) を用いて作製した。FZ 法では、ハロゲンランプの光を楕円鏡により集光することで試料を昇温・溶解し、るつぼを使用する必要がないため、不純物の混入が極めて少ない。さらに、結晶成長時にネック部を導

入することで、grow-in の転位密度を減少させることが可能である。今回は、この FZ 法を用いて、Fe-23at%Al ならびに Fe-28at%Al の 2 種類の結晶を育成した。2 種類の結晶の規則化過程は明らかに異なる。図 1 に示すように、Fe-23at%Al の冷却に伴う変態経路は α D_0_3 であり、B2 構造への規則化を伴わない。一方、Fe-28at%Al では α B2 D_0_3 となり、B2 構造への規則化が D_0_3 構造よりも高温域で生じる。これら規則化過程の違いが、Fe-Al 超弾性合金の機能発現にどのような影響を及ぼすかに注目して実験を行った。まず、得られた単結晶を 1100 °C にて 48h 均質化焼鈍を施した後、80 °C/h で徐冷することで D_0_3 相に規則化した。これら結晶から切り出した $\langle 149 \rangle$ 方位を荷重軸とする圧縮試験片を室温で最大 10%まで変形し、除荷時の擬弾性挙動を調べた。規則ドメイン構造ならびに転位組織の解析には電子顕微鏡 (JEOL-3010) を用いた。また、徐冷後、350 ~ 600 °C で 100h 等温焼鈍した試料についても同様の試験を行った。

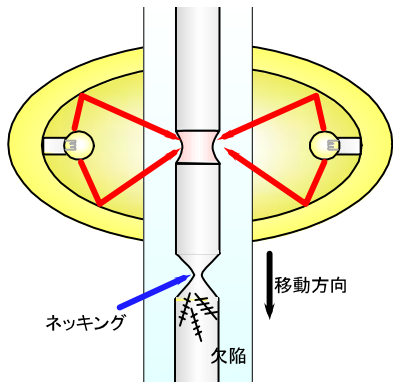


図 2 光学式浮遊帯域溶融 (FZ) 法

2-3 Fe-Al 合金の超弾性に及ぼす規則化過程の影響

図 3 に、80 °C/h で規則化した Fe-23at%Al ならびに Fe-28at%Al 単結晶の応力 - ひずみ曲線を示す。Fe-28at%Al 単結晶では超弾性の発現はほとんど認められず、与えた 5%の塑性歪はほとんど回復しない。一方、Fe-23at%Al 単結晶では、負荷時に 500MPa 程度で降伏し、5%の塑性歪を与えてもほとんど加工硬化を示さない。さらに、応力を除荷すると、150MPa 程度から急激に歪が減少し始め、応力がゼロになった時点で試料の形状はほぼ完全に元に戻った。このような巨大な超弾性は、Fe-Al 合金では過去に報告がない。さらに、Fe-23at%Al 単結晶の超弾性について、与えた塑性歪に対する回復歪の割合を回復率として定義し、この回復率を塑性歪量に対してプロットしたのが図 4 である。同結晶でほぼ 100%の回復率を示す限界の歪量は 5%程度であり、この値は実用化されている超弾性合金と遜色がない。また、一般の超弾性合金は、強度を

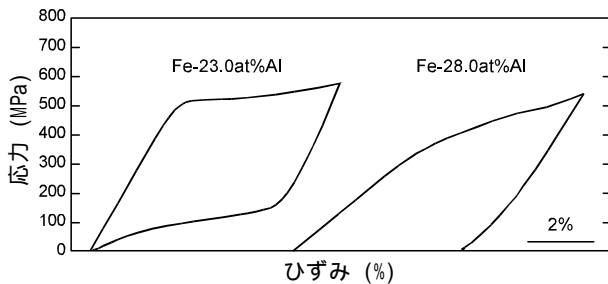


図 3 応力-ひずみ曲線

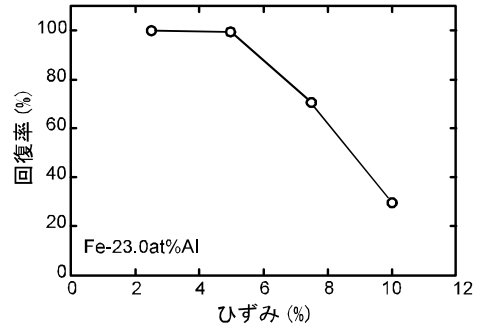


図 4 Fe-23at%Al 単結晶の回復率の歪量依存性

増加させるために強加工することが不可欠であるが、Fe-Al 合金は単結晶状態で 500MPa の降伏応力を示すことから、強度面に不安はない。したがって、マルテンサイト変態を必要としない Fe-Al 超弾性合金について、実用化への展開が大いに期待される。

Fe-Al 合金における超弾性の発現には、転位の運動形態が密接に関係している。 D_0_3 型構造を有する Fe_3Al における完全転位のバーガースペクトルは $\langle 111 \rangle$ であり、Fe の 4 倍と非常に長い。この $\langle 111 \rangle$ 超格子転位は、その自己エネルギーを減少させるために $1/4\langle 111 \rangle$ 超部分転位に分解し、それぞれに逆位相境界 (APB) という面欠陥を形成する。図 5 に、電子顕微鏡にて観察した転位像を示す。写真はウィークビーム法で撮影しているため、転位像は白いコントラストを呈する。Fe-28at%Al 単結晶では、 $\langle 111 \rangle$ 超格子転位が 10nm 程度の分解幅を保ちながら、 $1/4\langle 111 \rangle$ 超部分転位に分解している。一方、超弾性を示す Fe-23at%Al 単結晶では、 $1/4\langle 111 \rangle$ 超部分転位がループ上に張り出しながら単独で運動している。このことは、超部分転位が APB を引きずって運動していることを意味している。この APB の表面張力が除荷時に転位を応力負荷時とは逆方向に運動させ、形状の回復に繋がる。ただし、超部分転位が APB を引きずって単独運動する場合は、規則度が低下して APB エネルギーが減少していることが多い。実際、超部分転位が単独で運動する Fe-23at%Al の規則度は、4 本で運動する Fe-28at%Al のそれよりも低い。APB エネルギーの減少は、APB の表面張力による逆応力の低下を意味しており、これでは超弾性が発現しない。そこで、我々は規則構造が発達する際に形成される規則ドメイン構造に注目した。

Fe_3Al には、B2 型ならびに D_0_3 型規則構造の発達に伴い、B2 タイプならびに D_0_3 タイプの 2 種類のドメイン境界が存在する。 $1/4\langle 111 \rangle$ 超部分転位が APB を引きずりながらドメイン境界を通過すると、切り合った部分に通常とは異なるタイプの APB が形成される。とりわけ、超部分転位が B2 タイプのドメイン境界を通過する際には、高エネルギーの APB が形成され、そのエネルギーは超部分転位がドラッグする APB のそれよりも大きいことが指摘されている⁽⁵⁾。したがって、超部分

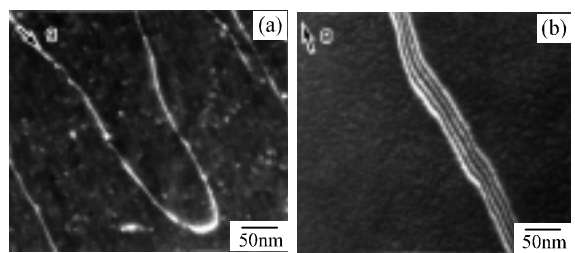


図 5 転位組織 (a) Fe-23at%Al, (b) Fe-28at%Al

転位とドメイン境界との交切によって生じる APBこそが転位の逆運動に繋がると現時点では考えている。その裏づけとして、Fe-28at%Al 単結晶では、D0₃ 型構造への規則化に先立ち、B2 型構造への規則化がより高温で起こるため、B2 相のドメインは大きく成長し、B2 タイプのドメイン境界の頻度は低下する。このことは、Fe-28at%Al 単結晶にて超弾性が発現しないことと良い一致を示す。また、Fe-23at%Al 単結晶の 80 /h で徐冷後、350 ~ 600 で 100h 等温焼鈍した試料についても 5%変形を行った。図 6 に、焼鈍温度に対する回復率の変化を示す。回復率は温度の上昇とともに急激に低下し、600 で焼鈍した試料は 10%程度しか形状回復しない。ここで注目すべきは、350 にて熱処理した試料の回復率が 75%程度に低下している点である。室温まで徐冷した試料を 350 に加熱しても、その規則度は室温のそれと変わらない。一方、電子顕微鏡観察の結果から、規則ドメインのサイズは、350 の熱処理であっても増加している。ドメインサイズの増加は、超部分転位と B2 タイプの APB との交切の頻度を低下させ、このことが回復率の低下に繋がっていると考えられる。さらに、良好な超弾性を発現した Fe-23at%Al 単結晶の徐冷材には、室温までの冷却過程で 50nm を下回る微細なドメインが発達する。とりわけ、徐冷材では 300 以下の低温でも D0₃ 型構造への規則化が徐々に進行し、こうした低温で規則化されたドメインは微細となり、B2 タイプのドメイン境界の存在頻度も高い。以上のように、Fe-Al 超弾性合金の機能発現には、規則ドメイン構造の制御が不可欠であり、ドメインの微細化がその性能向上に繋がる。

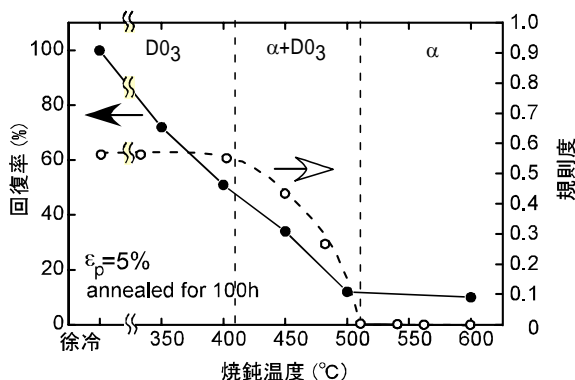


図 6 等温焼鈍した Fe-23at%Al 単結晶の回復率の焼鈍温度依存性

3. 磁気を用いた Fe-Al 超弾性合金の機能劣化診断法の確立

3-1 本研究の目的と背景

Fe-Al 超弾性合金を繰り返し使用すると、結晶内部に格子欠陥が残留し、形状回復能が低下する。ここで、D0₃ 構造を有する Fe₃Al 単結晶を変形すると、APB 周辺の原子配列の乱れならびに転位周辺の弾性歪場に依存して磁気異方性が発現する。したがって、この磁気異方性を解析すれば、結晶内部に導入された転位や面欠陥の種類、密度、分布を非破壊で検出することが可能である。本研究では、磁気異方性を利用して、Fe₃Al 単結晶中に導入された格子欠陥を解析し、Fe-Al 超弾性合金の機能劣化を診断する手法を確立することを目的とした。

3-2 研究手法とその特徴

結晶中に転位が存在すると、図 7 に示すように、その周辺で磁気モーメントが磁場方向からわずかに回転し、磁化過程

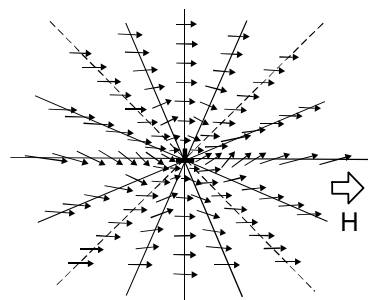


図 7 転位周辺の磁気モーメントの乱れ

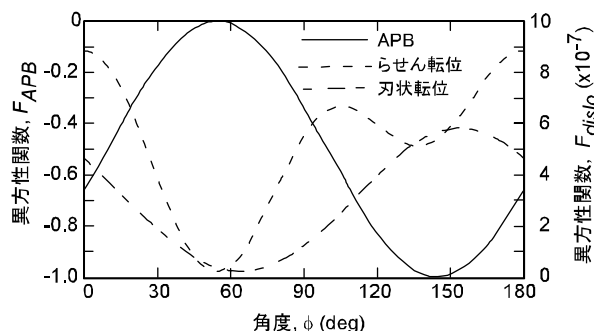


図 8 Fe₃Al 化合物における APB ならびに転位の {101} 面上の磁気異方性関数

に変化が生じる⁽⁶⁾。この磁気モーメントの回転は、転位周辺に発達している歪場と密接に関係しているため、磁場印加方向に依存した磁気異方性が誘起される。とりわけ、磁化曲線の中でも磁気モーメントの回転が生じる 10⁵A/m 以上の高磁場での帯磁率、すなわち飽和磁化率は転位の存在に極めて敏感である。また、金属間化合物を変形すると、APB 周辺の原子配列変化により磁気異方性が誘起されることが知られている⁽⁷⁾。D0₃ 構造を有する Fe₃Al もその例外ではなく、変形により磁性元素である Fe-Fe 原子対の配向性が変化して磁気異方性が発現する⁽⁸⁾。以上のように、Fe₃Al 単結晶は転位周辺の弾性歪場ならびに APB 周辺の原子配列の乱れにより異方性を生じる。図 8 に、{101} すべり面上の磁気異方性関数を示す。ここで角度 ϕ は、転位のバーガースベクトルである [111] 方向と磁場印加方向とのなす角である。これら関数は飽和磁化率の変化と対応しており、異方性関数が大きな値を示せば、飽和磁化率も高い値を示す。図 8 より明らかなように、転位ならびに APB の種類に依存して異方性関数が異なるとともに、異方性の振幅はそれらの量に依存することから、格子欠陥の種類ならびに密度を非破壊で解析することが可能となる。とりわけ、異方性関数は三角関数で表記できることから、得られた磁気異方性をフーリエ変換することで、欠陥の種類に依存する異方性成分を分離することが可能である。今回は、磁気異方性を利用して、荷重軸を [149] 方位とし、0.5% の引張・圧縮歪を繰り返し与えた Fe-28at%Al 単結晶中の格子欠陥を解析した。変形後の試料の {101} すべり面内の飽和磁化率を振動試料型磁力計 (VSM) により 10° 間隔で測定し、磁気異方性を調べた。得られた磁気異方性を関数ソフトウェア (Table Curve 2D, by Jandel Scientific Co.) を使ってフーリエ変換し、各種格子欠陥に依存する異方性成分に分離した。

3-3 磁気異方性を利用した Fe-Al 合金中の格子欠陥の解析

図 9 に、Fe-28at%Al 単結晶の繰り返し変形に伴う磁気異

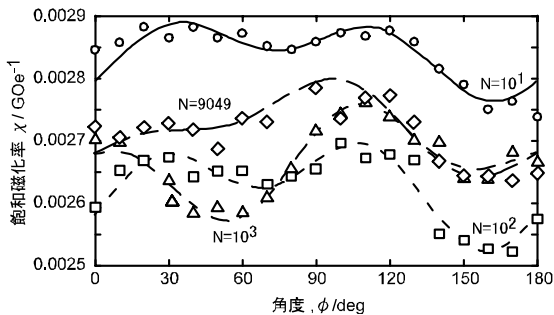


図9 繰り返し変形した Fe-28at%Al 単結晶の飽和磁化率の磁気異方性

方性の変化を示す。飽和磁化率の値は、角度 に対応して滑らかに変化し、その異方性については、位相が 0° の正弦波となる APB 由来の大きな異方性に、 50° 付近を極小とするらせん転位の異方性が重畳していた。さらに、異方性の振幅は、繰り返し数の増加に伴い増加した。これら磁気異方性カーブをフーリエ変換することで、各欠陥成分を分離した。その結果を図 10 に示す。APB の異方性振幅は、 10^2 回から 10^3 回への繰り返し数の増加に伴い急激に増加し、その振幅は 6 倍になる。一方、らせん転位による異方性成分は、サイクル数に因らず、ほぼ一定のまま推移した。この異方性の振幅から、らせん転位の密度に換算したところ、 10^{13}m^{-2} 程度であることが判明し、この値は電子顕微鏡にて直接測定された値と良い一致を示した。以上のように、磁気異方性を利用すれば、格子欠陥の種類ならびに存在頻度を非破壊で定量的に解析できる。また、一般に、Fe-28at%Al 中の部分転位対間に形成される APB の幅は一定であることが知られている。したがって、APB の総面積は転位密度に比例するはずであるが、実際には、らせん転位の磁気異方性振幅がほぼ一定であるにも関わらず、APB による異方性は 6 倍にも変化する。その原因について、繰り返し変形に伴い、Fe-Al 合金の流動応力が APB をドラッグするのに必要な応力を上回り、APB の幅のみが増加したものと考えられる。当然、こうした格子欠陥の密度増加は、Fe-Al 超弾性合金の回復率の低下に繋がる。以上のように、変形により誘導された磁気異方性を解析すれば、Fe-Al 超弾性合金の機能劣化を診断することが可能である。

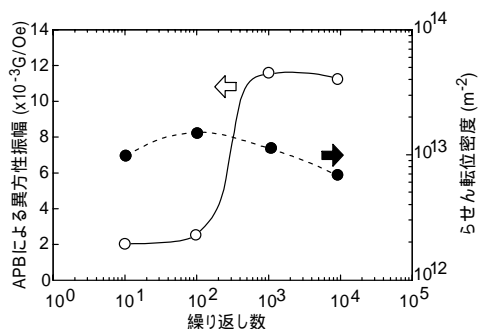


図10 繰り返し変形した Fe-28at%Al 単結晶における APB ならびにらせん転位の異方性振幅

4. おわりに

電子顕微鏡ならびに磁気的手法による微細組織の観察を通じて、Fe-Al 合金に「自己修復機能」ならびに「自己診断機

能」の2つの機能を付与することに成功した。今後は、Fe-Al 超弾性合金の更なる高性能化を目指すとともに、同様の機能を有する合金を開発していく予定である。最後に、本研究の遂行に協力された大阪大学大学院工学研究科上田正人氏、中野和昭氏ならびに中島崇志氏に深く感謝する。また、仏国オネラ研究所の Patrick Vesysière 氏に有益な助言を頂いた。ここに記して謝意を表する。

5. 文献

- (1) K. Otsuka and C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, (1998)
- (2) L.P. Kubin, A. Fourdeux, J.Y. Guedou and J. Rieu, Phil. Mag., A46 (1982) 357.
- (3) H.Y. Yasuda, K. Nakano, M. Ueda and Y. Umakoshi, MRS proc. 753 (2003) BB5.15.1
- (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. Kronmüller, I. J. Nondestructive Test. 3 (1972) 315
- (7) H.Y. Yasuda, A. Sasaki and Y. Umakoshi, J. Appl. Phys., 93 (2003) 1472
- (8) S. Takahashi, Phys. Stat. Sol., 52 (1972) 141

