

| | |
|--------------|---|
| Title | Fe ₃ Ga単結晶の低温における超弾性挙動 |
| Author(s) | 安田, 弘行 |
| Citation | 大阪大学低温センターだより. 2010, 151, p. 14-19 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/6941 |
| rights | |
| Note | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」

拠点リーダー：掛下 知行（工学研究科）

事業推進者

| 氏名 | 所属・役職 | GCOEでの役割 |
|-------|-----------------------------|---|
| 掛下 知行 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 拠点リーダー、先進材料に関する教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括 |
| 荒木 秀樹 | 工学研究科附属原子分子イオン制御理工学センター・教授 | 教育企画・実施担当、原子分子レベルでの構造欠陥の物理的評価法の確立と信頼性向上のための最適材料設計 |
| 宇都宮 裕 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授 | 広報企画・実施担当、加工プロセスによる材料の高機能化法確立 |
| 桐原 聡秀 | 接合科学研究所附属スマートプロセス研究センター・准教授 | 研究企画担当、光造形法によるフォトニッククリスタルおよびフラクタルの創製 |
| 白土 優 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教 | 広報企画・実施担当、磁性先進材料デザイン法の構築 |
| 節原 裕一 | 接合科学研究所（加工システム研究部門）・教授 | 運営企画担当、新しい加工エネルギー源ならびに高度プロセス制御法の開発、材料創製への応用と高機能化 |
| 田中 敏宏 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 教育企画・実施総括、環境調和型材料の開発とリサイクル・再資源化プロセスの構築 |
| 土谷 博昭 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教 | 教育企画・実施担当、構造・機能融合型表面創製に向けた電気化学ナノ加工プロセスの構築 |
| 寺井 智之 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教 | 自己点検・評価担当、先進磁性材料の高機能化 |
| 中嶋 英雄 | 産業科学研究所第2研究部門（材料・ピーム科学系）・教授 | 研究企画担当、材料のポーラス化による高機能化 |
| 永瀬 丈嗣 | 超高压電子顕微鏡センター・講師 | 自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡を用いた照射損傷に関する研究 |
| 中谷 亮一 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 教育企画・実施担当、高集積磁気記録用材料の設計・開発とデバイス化 |
| 中野 貴由 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 運営企画担当、ナノ組織制御による先進構造材料・生体再建用構造材料の開発と信頼性評価 |
| 平田 好則 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 自己点検・評価担当、プラズマ・レーザを用いた新規電子デバイスの創製 |
| 廣瀬 明夫 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 広報企画・実施総括、構造・機能先進材料の実用化プロセスの開発と高機能化 |
| 福田 隆 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授 | 運営企画担当、相変態を用いた新規機能性材料・デバイスの創製 |
| 藤井 英俊 | 接合科学研究所（機能評価研究部門）・教授 | 研究企画担当、構造・機能先進材料の摩擦攪拌接合技術の確立 |
| 藤本 慎司 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 運営企画総括、構造・機能材料の耐環境性評価と表面改質、生体再建用材料の生体適合性の電気化学的検討 |
| 藤原 康文 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 研究企画総括、光デバイス用材料の設計・開発とデバイス化 |
| 望月 正人 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授 | 運営企画担当、溶接構造物・鉄鋼材料などの構造化デザインと破壊特性評価 |
| 保田 英洋 | 超高压電子顕微鏡センター・教授 | 自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡による格子欠陥の解析と超微細粒の物性評価 |
| 安田 秀幸 | 工学研究科（知能・機能創成工学専攻）・教授 | 自己点検・評価総括、磁場を用いた材料生産プロセスの構築 |
| 安田 弘行 | 工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授 | 教育企画・実施担当、電子線・磁場を用いた材料評価法の確立と信頼性評価 |

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

Fe₃Ga単結晶の低温における超弾性挙動

工学研究科 安田 弘行 (内線7496)

E-mail: hyyasuda@mat.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

「超弾性 (擬弾性)」とは、材料が塑性変形するような大きな変形を加えても、除荷するだけで形状が回復する現象のことで、携帯電話のアンテナ、眼鏡のフレーム等に応用がなされている^[1]。一般に、この超弾性は無拡散変態 (マルテンサイト変態) に由来し、応力を負荷するとマルテンサイト変態が誘起されて形状が変化し、除荷するとその逆変態が生じて形状が元に戻る。したがって、この現象は、別名「変態擬弾性」とも呼ばれている。しかしながら、近年、我々の研究グループでは、bcc構造ベースのD0₃型規則構造を有するFe₃Ga合金では、変態擬弾性以外にも転位の可逆運動に由来する「APB擬弾性」、双晶の形成・消滅に由来する「双晶擬弾性」が発現することを発見した (図1)^[2-4]。このように、3種類の超弾性モードを有する材料は、現時点でFe₃Gaにおいて他にない。3種類の超弾性の長所を組み合わせれば、これまでになく高機能なインテリジェント材料を作製することも可能である。例えば、変態擬弾性は形状回復能に優れたものの、その動作温度範囲は100 程度しかない。一方、APB擬弾性は300 程度の温度範囲をカバーするので、両者を組み合わせれば、超動作温度範囲の超弾性素子を作製することが可能である。このような視点から、我々のグループでは、Fe₃Gaの3種類の超弾性について、単結晶を用いて系統的に研究を行っている。本稿では、その中でもFe₃Ga単結晶における低温での超弾性について紹介する。

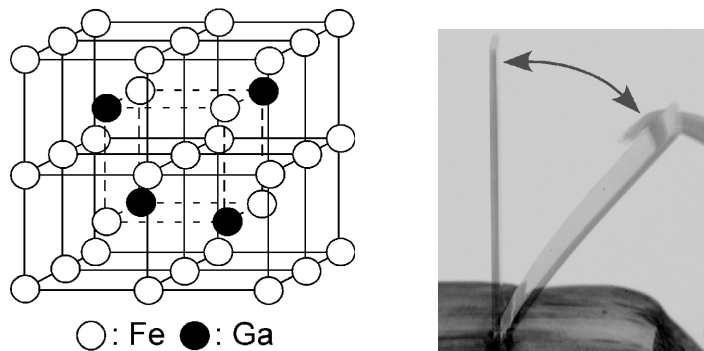


図1 D0₃構造と超弾性

2. Fe₃Ga単結晶の低温でのAPB擬弾性

Fe₃Ga単結晶において発現する超弾性モードは、組成、変形温度、荷重軸方位、応力センス、D0₃相の規則度等に依存する^[4]。本稿では、600 で10 hの規則化処理を施すことで、D0₃構造に十分に規則化したFe-24.4 Ga (at%) 単結晶に関する結果のみ紹介する。この結晶を [149] 方位で圧

縮変形すると、転位の可逆運動に由来する APB 擬弾性のみが発現する。図 2 に、APB 擬弾性の発現機構を示す^[2]。一般に、転位の運動による変形は永久変形と呼ばれ、形状回復が生じないのが常識である。しかしながら、この Fe₃Ga 合金では、転位が規則相特有の逆位相境界 (antiphase boundary, 以下 APB) を引きずりながら運動している。この APB 近傍

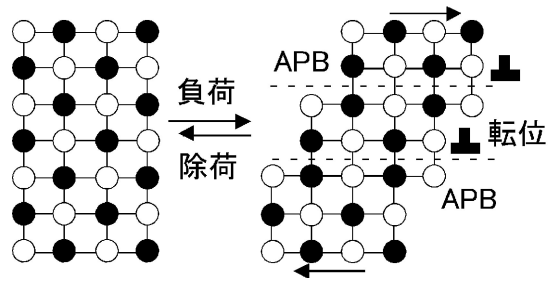


図 2 APB 擬弾性の発現機構

では同種原子同士が隣接する確率が高いためエネルギーが高い。このため APB は応力を負荷している間だけ安定に存在し、除荷すると消滅しようとして転位を後方に引き戻す。そこで、我々が「APB 擬弾性」と命名したわけである。この APB 擬弾性は、同じく D₀₃ 構造を有する Fe₃Al 化合物でも、その発現が確認されている^[5,6]。図 3 に、Fe-24.4Ga 単結晶を -150 ~ 室温の温度範囲で圧縮変形した際の応力-歪曲線を示す^[7]。室温ではほぼ完全な APB 超弾性が生じ、5% の塑性歪がほぼ完全に回復する。5% の回復可能歪は形状記憶合金である Ti-Ni 合金のそれに匹敵する。なお、降伏応力ならびに回復開始応力近傍の応力-歪曲線が滑らかとなるのが APB 擬弾性の特徴である。一方、温度が低下するとともに形状回復率が低下し、-150 ではほとんど形状回復しなくなる。なお、-100 以下ではわずかに変形双晶が観察されたが、この双晶は形状回復にほとんど寄与していない。図 4 に示すように、APB 擬弾性が生じる場合、形状回復率は転位そのものの運動抵抗 (τ_0) と APB

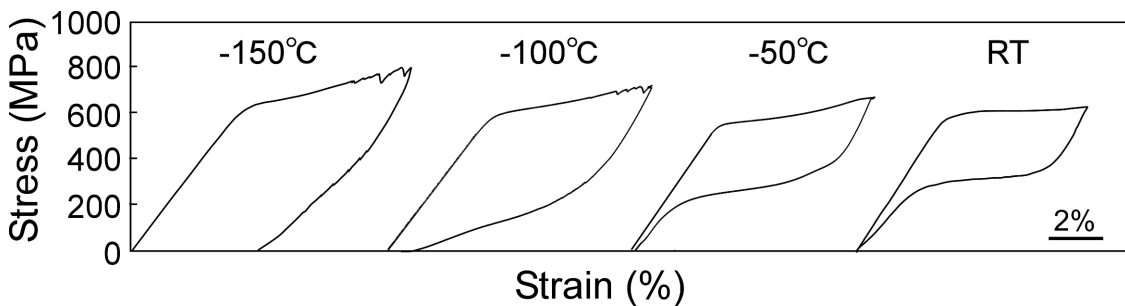


図 3 種々の温度で圧縮変形した Fe-24.4Ga 単結晶の応力-歪曲線

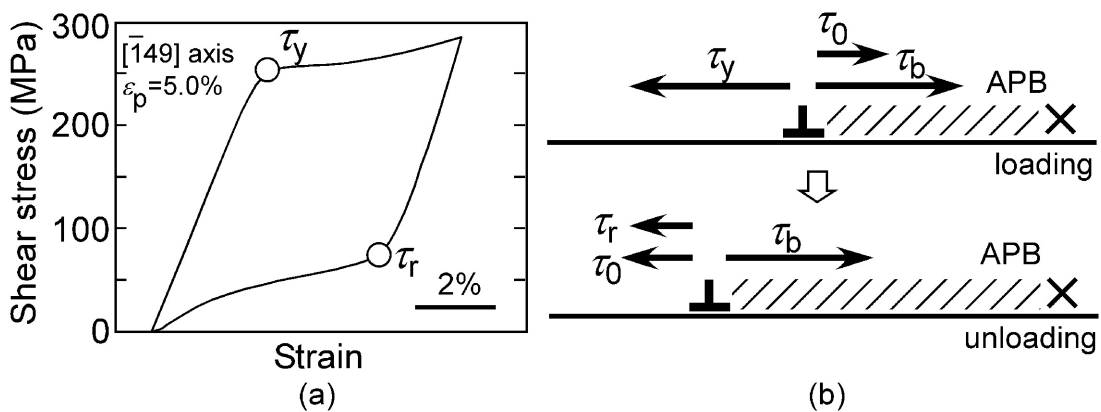


図 4 (a) 典型的な応力-歪曲線、(b) 転位に働く応力

が転位に及ぼす逆応力 (σ_b) に依存する。具体的には、転位の運動抵抗が小さく、APBの逆応力が大きいほど、除荷時に転位が後方に引き戻され、回復率は増加する。今回実験を行った室温以下では、APBの逆応力は温度にほとんど依存しないのに対し、転位の運動抵抗は温度の低下と共に増加する。このことが温度の低下に伴う回復率の減少に繋がる。したがって、APB擬弾性が生じる場合、変態擬弾性が生じる場合と比べれば動作温度範囲は広いが、特に-150℃では十分な回復率が得られない。

3. Fe₃Ga単結晶の低温での双晶擬弾性

§2の単結晶を引張変形すると、APB擬弾性以外にも双晶の形成・消滅に由来する双晶擬弾性が発現する^[4]。まず、双晶擬弾性のメカニズムについて説明する。図5に、Fe₃Gaにおける変形双晶の原子配列を示す。この変形双晶は、D₀₃構造の{112}面に平行な各原子層が<111>方向にわずかずつ移動することにより形成されている。このとき、その原子配列は、Fe、Gaといった原子の種類を区別しなければ{112}双晶面を境に鏡面对称となり、bcc金属の変形双晶のそれと等価である。しかしながら、FeとGaを区別すると、双晶面をはさんで原子配列が鏡面对称とならない。このような双晶は規則構造特有であり、「擬双晶」と呼ばれている^[8]。擬双晶は、一般にエネルギーが極めて高いため、そもそも形成されないケースが多いが、このFe₃Gaでは特に低温において形成され、除荷時にはエネルギーを下げるために収縮・消滅することで双晶擬弾性の発現に繋がる。現時点で、同様の現象がFe₃Beという材料でも報告されている^[9,10]。また、こうした双晶は、bcc金属の場合と同様に引張・圧縮の非対称性を示し、例えば[149]方位では、(112) [111] 双晶が引張変形でのみ活動する^[4]。図6に、Fe-24.4Ga単結晶を-180℃～室温の温度範囲で引張変形した場合の応力-歪曲線を示す。この場合、§2の圧縮試験の結果とは異なり、室温で

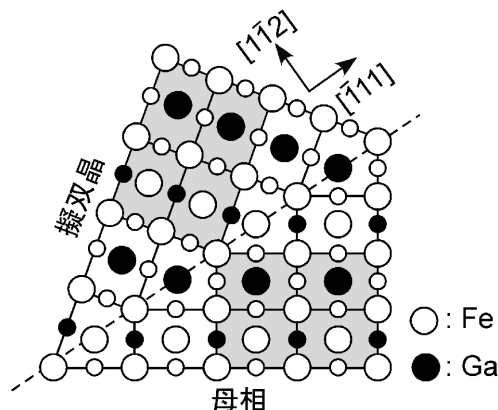


図5 双晶擬弾性の発現機構

のそれと等価である。しかしながら、FeとGaを区別すると、双晶面をはさんで原子配列が鏡面对称とならない。このような双晶は規則構造特有であり、「擬双晶」と呼ばれている^[8]。擬双晶は、一般にエネルギーが極めて高いため、そもそも形成されないケースが多いが、このFe₃Gaでは特に低温において形成され、除荷時にはエネルギーを下げるために収縮・消滅することで双晶擬弾性の発現に繋がる。現時点で、同様の現象がFe₃Beという材料でも報告されている^[9,10]。また、こうした双晶は、bcc金属の場合と同様に引張・圧縮の非対称性を示し、例えば[149]方位では、(112) [111] 双晶が引張変形でのみ活動する^[4]。図6に、Fe-24.4Ga単結晶を-180℃～室温の温度範囲で引張変形した場合の応力-歪曲線を示す。この場合、§2の圧縮試験の結果とは異なり、室温で

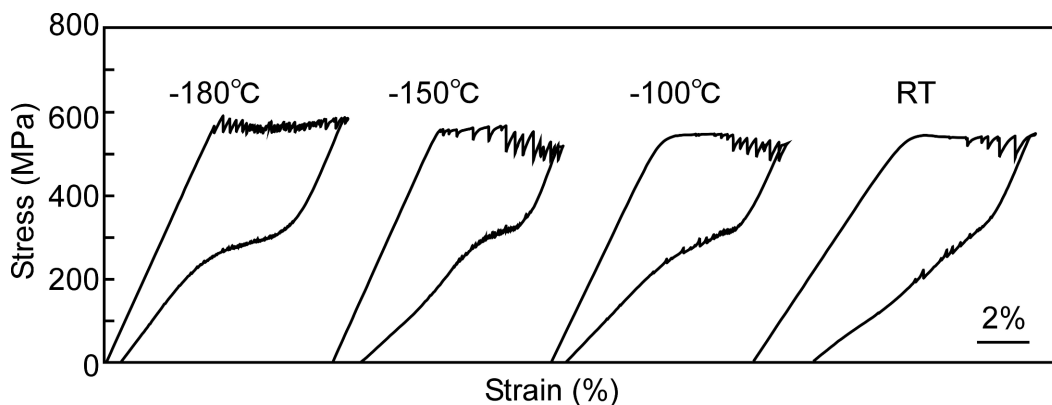


図6 種々の温度で引張変形したFe-24.4Ga単結晶の応力-歪曲線

も変形途中で双晶の形成に伴うセレーション（鋸状の凹凸）が応力-歪曲線上に観察される。さらに、除荷時には双晶の消滅に由来するセレーションを生じつつ形状回復が生じ、その後ゆるやかな回復が続く。後者のゆるやかな形状回復は、§2で述べたAPB擬弾性によるものである。このような双晶擬弾性とAPB擬弾性の混在は、-150 ~ 室温の温度範囲で観察される。一方、-180 °Cでは、負荷時-除荷時ともに応力-歪曲線がセレーションのみで構成されていることから、双晶擬弾性のみが生じていることがわかる。§2で述べたように、転位の運動抵抗は温度の低下と共に増加するため、-150 °C以下の低温ではAPB擬弾性による形状回復は期待できない。しかしながら、一般に双晶の変形応力は温度依存性が小さく、低温側でも十分活動可能であり、このことが-180 °Cでの巨大な双晶擬弾性に繋がる。以上のように、引張変形では、APB擬弾性と双晶擬弾性が共存することで、-180 ~ 室温という広い温度範囲にわたって高い形状回復率が維持されている。これが複数の超弾性モードを有するFe₃Ga合金の最大の長所であるといえる。

4 . おわりに

冒頭で述べたとおり、Fe₃Ga合金の超弾性は従来の常識が通用しないため、研究対象としては極めて魅力的である。また、Fe₃Ga合金にて超弾性モードが複数ある利点がお分かり頂けたと思う。現在、我々は同合金の変態擬弾性の詳細についても調査中であり、APB擬弾性、双晶擬弾性とうまく組み合わせることができれば、さらなる特性改善が可能であると考えている。なお、このFe₃Gaの多結晶体は延性に乏しく、またGaの値段も高いので、即実用化というわけにはいかない。しかしながら、Fe₃Gaにおいて新規超弾性の学理を構築すれば、より安価で高性能な超弾性合金の開発に繋がると期待している。

謝辞

本研究の一部は、グローバルCOEプログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」、科学研究費補助金、挑戦的萌芽研究（No.20656114）「広動作温度範囲を有するFe系マルチモード超弾性合金の開発」の助成を頂いて行った。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1] K. Otsuka and C.M. Wayman, Shape Memory Materials, Cambridge University Press, Cambridge, (1998)
- [2] 安田弘行, 馬越佑吉, 金属, 76 (2006) 749-753.
- [3] H.Y. Yasuda, M. Aoki and Y. Umakoshi, Acta Mater., 55 (2007) 2407-2415.
- [4] H.Y. Yasuda, Y. Oda, M. Aoki, K. Fukushima and Y. Umakoshi, Intermetallics, 16 (2008) 1298-1304.
- [5] H.Y. Yasuda, K. Nakano, T. Nakajima, M. Ueda and Y. Umakoshi, Acta Mater., 51 (2003) 5101-5112.
- [6] H.Y. Yasuda, T. Nakajima, K. Nakano, K. Yamaoka, M. Ueda and Y. Umakoshi, Acta Mater., 53

(2005) 5343-5351.

[7] H.Y. Yasuda, K. Fukushima, M. Aoki, and Y. Umakoshi, *ISIJ Inter.*, 48 (2008) 1014-1019.

[8] J.W. Christian and D.E. Laughlin, *Acta Metall.*, 36 (1988) 1617-1642.

[9] G.F. Bolling and R.H. Richman, *Acta Metall.*, 13 (1965) 709-722.

[10] G.F. Bolling and R.H. Richman, *Acta Metall.*, 13 (1965) 723-743.