

平成 26 年 4 月 10 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360280

研究課題名(和文)著しく格子軟化した形状記憶合金における巨大弾性変形 - 応力下における臨界現象

研究課題名(英文)High elastic strain in shape memory alloys exhibiting significant lattice softening
-- critical phenomenon under stress

研究代表者

福田 隆 (Fukuda, Takashi)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50228912

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：一般に金属ならびに合金の弾性限界は1%以下であり，理論計算から得られる理想弾性限界の1割にも満たない．我々は，弾性定数 C' が著しい軟化を示し，弱い1次のマルテンサイト変態を示す Fe_3Pt ならびに Fe-Pd 系合金を[001]方向から圧縮すると，6%を超える弾性変形が実現可能であることを圧縮試験により見出すとともに，その変形が連続的な格子定数の変化に由来するものであることを圧縮応力下での中性子回折により確認した．さらに，[001]方向からの圧縮応力の増加にともない，1次のマルテンサイト変態の特徴である，変態歪が消失する現象を見出した．

研究成果の概要(英文)：Elastic limits of conventional metals and alloys are smaller than 1%, although the ideal values obtained by theoretical calculations is 10% and higher. We found that Fe_3Pt and Fe-Pd alloys exhibits elastic strain of more than 6% when stress is applied in the [001] direction. These alloys exhibit weak first order martensitic transformations and softening in elastic constant C' occurs on approaching the transformation temperature. We confirmed that the high elastic strain is due to continuous change in lattice parameter by neutron diffraction experiments under compressive stresses. Moreover, we found that the transformation strain, which is characteristic feature of first order martensitic transformations, disappears as the compressive stress in the [001] direction increases.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：力学物性 マルテンサイト変態 弾性変形 弾性異方性 格子軟化 弾性熱量効果

1. 研究開始当初の背景

一般に金属ならびに合金は理想強度に達する前に、転位が運動し塑性変形が始まる。そのため、金属材料において数%もの大きな弾性変形を実現させることは不可能と考えられている。一方、形状記憶合金においては、応力誘起マルテンサイト変態により回復可能な巨大歪が現れる。しかしながら、Ti-Niに代表される形状記憶合金の回復可能歪は、弾性変形とは異なり、変形に際して大きなエネルギー損失を伴う擬弾性である。

多くの形状記憶合金がその擬弾性変形に際して大きなエネルギーを散逸するのは、主に異相界面が移動するためである。ここで、散逸するエネルギーの大きさは変態にともなう格子定数の変化が小さいほど小さい傾向がある。このことより、異相界面が現れない連続的な構造変化をする合金、あるいは、変態にともなう格子定数が連続的に変化する合金では、エネルギー損失の極めて小さな(すなわち弾性変形に極めて近い)巨大回復可能歪が実現できると考えられる。

マルテンサイト変態に際して、格子定数がほぼ連続的に変化する合金として、Fe₃PtならびにFe-Pd合金が挙げられる。これらの合金は立方晶から正方晶へとマルテンサイト変態する。申請者らは、これらの合金において巨大磁場誘起歪が現れることを見出し、その機構解明のために、多くの物性値を測定した。その結果、これらの合金の格子定数は図1に示すように、連続的に変化することを確認した。

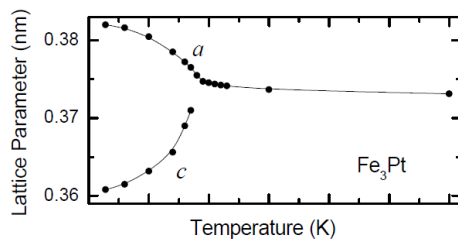


図1 Fe₃Ptにおける格子定数の温度依存性
M. Johmen et al. Trans. Mater. Res. Soc. Jpn 26[1] 271-273 (2001)より

また、Fe₃Ptから組成のわずかに異なるFe₇₂Pt₂₈合金(インバー合金として知られている)において温度低下にともなう弾性定数C'の顕著な低下が確認されている。

さらに、Fe₃PtならびにFe-Pd合金におけるマルテンサイト相の有する対称性は、母相を弾性的に変形させても得られるため、これらの合金は応力において、明瞭な1次相変態を示すことなく、連続的に構造を変える現象(臨界現象)を示すのではないかと考えた。すなわち、顕著な格子軟化と、連続的な構造変化があるため、Fe₃PtやFe-Pd合金は、通常の金属材料の常識を覆すような巨大弾性変形を示すと予想した。

2. 研究の目的

上記の予想に基づき、申請者らはFe₃Ptを

用いた予備実験を行い、マルテンサイト変態温度付近で約100 MPaの応力を加えたところ、ヒステリシスの極めて小さな4%以上の弾性的歪が現れることを見出した。この弾性的歪の大きさはすでに商品化されている低弾性率合金であるゴムメタルの弾性歪の大きさ(1%程度)を凌駕する。そこで本研究では、弾性定数が極めて小さくなると考えられるFe₃PtならびにFe-Pd形状記憶合金における弾性的な巨大歪について本格的に調査することとした。

3. 研究の方法

本研究では、Fe₃Pt、Fe-31.2Pd合金ならびにFe-30.8Pd合金単結晶を用いて、主に[001]方向から圧縮応力を加えた際に現れる弾性変形と応力下での相変態を[001]方向の歪測定により調査している。また、Fe₃Ptに関しては、中性子回折を用いた調査も行っている。

高純度Feと高純度Ptを原料としてアーク溶解炉によりFe₃Ptの組成を有する合金インゴットを作製した。この合金インゴットを原料として、浮遊帯域熔融炉によりFe₃Pt単結晶を育成した。このようにして育成した単結晶より、圧縮試験用試料を切り出し、均一化熱処理、規則化熱処理を施して、変態温度が約90Kで連続的なマルテンサイト変態を示す合金試料を作製した。圧縮試験には、約3mm x 3mm x 20mmの試料を利用した。圧縮方向は長手方向であり、この方向が[001]となるように切り出したFe-31.2Pd(at%)合金ならびにFe-30.8Pd(at%)合金についても同様の単結晶を育成した。また、Fe-30.8Pd(at%)合金については、[110]が圧縮方向となる試料も作製した。

上記の単結晶試料を用いて一定温度下における歪の応力依存性を測定するとともに、一定応力下における歪の温度依存性を測定した。また、Fe-31.2Pd合金を用いて、断熱応力変化に伴う試料の温度変化を測定した。

さらに、Fe₃Ptについては、応力下における中性子回折を行い、応力下での格子定数の変化を測定した。

4. 研究成果

Fe₃Ptに[001]方向から圧縮応力を加えたところ、圧縮方向の歪は試験温度が変態温度である90Kに近づくにつれて大きくなる(図2(a))。90Kでは、約300MPaの応力負荷により6%を超える弾性歪が現れる。弾性変形が6%を超えると、Fe₃Ptは明瞭な1次の応力誘起マルテンサイト変態を示し、BCT構造へと結晶構造を変える。これに伴い、ヒステリシスをともなった15%もの変態擬弾性を生じる(図2(b))。これらの成果の詳細は雑誌論文(5)にて報告済みである。また、Fe₃Ptにおける巨大弾性変形挙動は、大強度陽子加速施設(J-PARC)のビームライン19にある回折装置TAKUMIを用いた応力下中性子回折実験に

よっても、確認することができた。なお、TAKUMI を使った研究成果の詳細については、口頭発表(13)で報告済みであり、また学術雑誌への投稿準備中である。

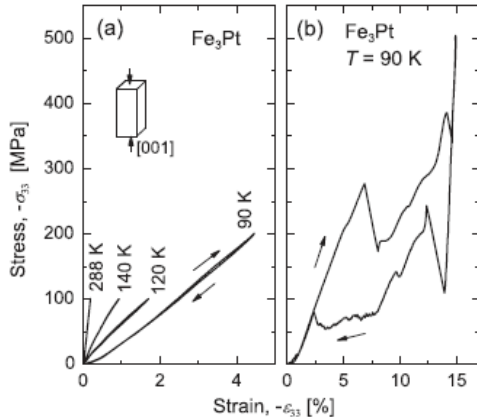


図2 Fe₃Ptにおける弾性変形(a)と擬弾性変形(b)．雑誌論文(5)より転載．

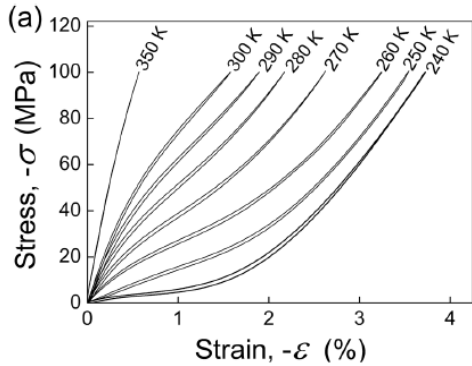


図3 Fe-31.2Pd合金における弾性変形の温度依存性．雑誌論文(6)より転載

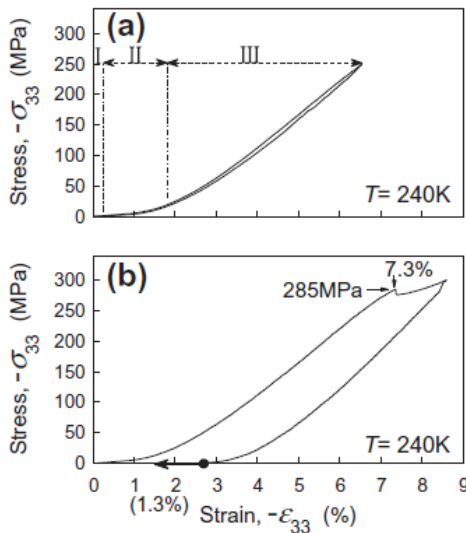


図3 Fe-31.2Pd合金における240 Kにおける弾性変形．雑誌論文(7)より転載

Fe-31.2Pd合金に、[001]方向から圧縮応力を加えたところ、Fe₃Ptと同様に、温度低下にともない弾性変形量が増加する結果を得た(図3)．特に240 Kにおいては、6%を超える弾性変形が現れ、応力除去により、そのひずみは完全に回復することを確認した．Fe-31.2Pd合金では約7%を超えると試料は降伏を開始し、応力を除去しても歪が回復しない塑性変形が現れる．降伏に際して導入される欠陥は{111}変形双晶であることを透過電子顕微鏡観察により確認した．これらの成果の詳細は雑誌論文の(4, 6, 7)にて発表済みである．

Fe-31.2Pd合金は図3に示すように、一定応力下における歪の大きさが温度により顕著に変化する．熱力学で良く知られているマクスウェルの関係を用いると、一定応力下における歪の温度微分は、一定温度下におけるエントロピーの応力微分と等しいことがわかる．そのため、Fe-31.2Pd合金では、大きな弾性熱量効果が現れることが期待できる．実際に試料温度を240 Kに固定して、100 MPaの応力を試料に加えると、試料温度は1.9 K上昇し、応力を除去すると、試料温度は2.3 K低下することが検出できた(図4)．このように、研究計画段階では予期していない新たな特性を見出すことに成功した．この成果の詳細は雑誌論文(6)において報告済みである．

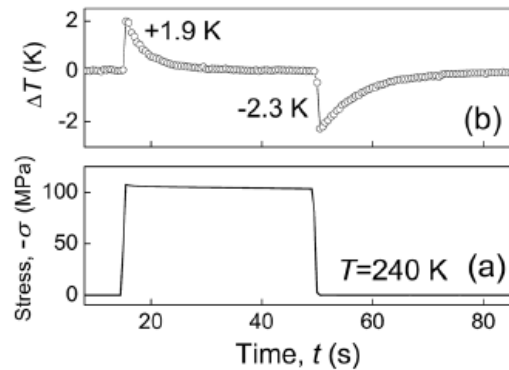


図4 Fe-31.2Pd合金における応力変化にともなう、試料温度変化．雑誌論文(6)より転載

Fe-30.8Pd合金はFe-31.2Pd合金と類似のマルテンサイト変態を示す．変態にともなう格子定数の変化はFe-30.8Pdの方が少し大きい．そのため、Fe-30.8PdのほうがFe-31.2Pd合金よりも大きな変態歪を生じる．このFe-30.8Pd合金を用いて、マルテンサイト変態にともなう変態歪の応力依存性を調査した．その結果、図5に示すように、変態歪の大きさは付加応力の増加にともない大きくなり、応力値が約100 MPa付近ではほぼ零となることを見出された．このことは、1次変態が応力負荷により連続的な変態へと変化することを意味しており、気相-液相間の相変態において見られる臨界現象と類似の現象である．この成果

の詳細は、雑誌論文(3)において報告済みである。また、Fe-31.2Pd 合金を用いて更に詳細な実験を行い、その成果は現在学術雑誌へ投稿準備中である。

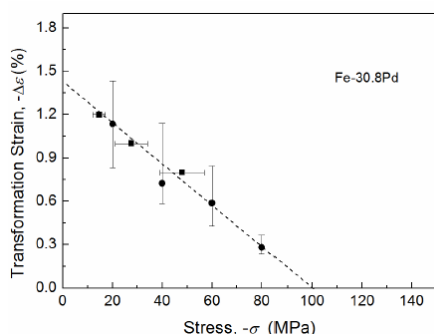


図 5 Fe-30.8Pd 合金における変態歪の応力依存性。雑誌論文(3)より転載。

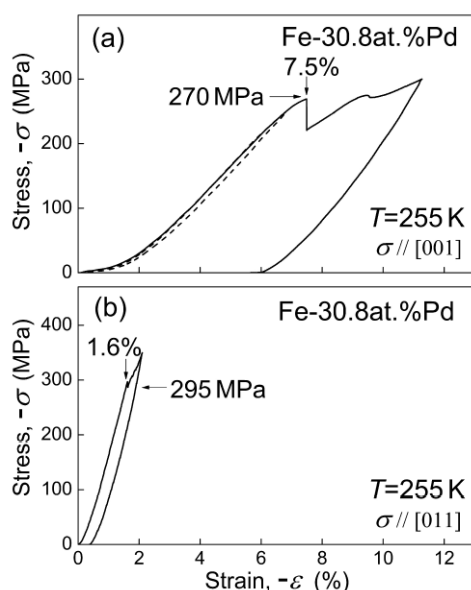


図 6 Fe-30.8Pd 合金における弾性変形限界の圧縮方位依存性。雑誌論文(8)より転載。

Fe₃Pt, Fe-31.2P 合金ならびに Fe-30.8Pd 合金の弾性限界は、応力を印加する方位に著しく依存する。たとえば、Fe-30.8Pd 合金に 255K で [001] 方向から圧縮応力を加えると 7% を超える弾性変形を示すが、同じ合金に同じ温度で [011] 方向から応力を加えると、約 1.6% しか弾性変形しない。このように、弾性変形が著しい方位依存性を示すため、これらの合金では、多結晶試料を用いた場合には、応力集中のため、単結晶に比べて降伏応力は半分程度にまで低下する。これらの成果の詳細は雑誌論文(8)において報告済みである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

(1) M. Yamamoto, S. Sekida, T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Takahashi, K. Koyama, H. Nojiri: A new type of FCT martensite in single-crystalline Fe₃Pt Invar alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **509** (2011) 8530-8533, 査読有, doi:10.1016/j.jallcom.2011.06.035

(2) 福田隆, 掛下知行, Fe₃Pt における二次に近いマルテンサイト変態とそれを利用した弾性的巨大ひずみ, *金属*, **82**, (2012) 487-491. 査読無

(3) F. Xiao, K. Yashima, T. Fukuda, T. Kakeshita, Superelasticity of single crystalline Fe-30.8 at.% Pd alloy, *Materials Science Forum*, **738-739** (2013) 33-37. 査読有 doi:10.4028/www.scientific.net/FSF.738-739.33

(4) F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Elastic deformation of Fe-31.2Pd (at.%) alloy exhibiting lattice softening, *TMS2013 142th Annual Meeting Supplemental Proceedings*, (2013) 943-947. 査読無

(5) T. Fukuda, T. Kakeshita, More than 6% elastic strain realized in a bulk single crystal of an Fe₃Pt alloy, *Scripta Materialia* **69** (2013) 89-91. 査読有 doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.02.043

(6) F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Significant elastocaloric effect in a Fe-31.2 (at.%) single crystal, *Applied Physics Letters*, **102** (2013) 161914. 査読有 doi: 10.1063/1.4803168

(7) F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, On the physical nature of high reversible strain in Fe-Pd single crystal exhibiting lattice softening, *Acta Materialia*, **61** (2013) 4044-4052. 査読有 doi: 10.1016/j.actamat.2013.03025

(8) F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Elastic limit of Fe-Pd alloys exhibiting lattice softening, *ISIJ International*, **54** (2014) in press. 査読有

〔学会発表〕(計 15 件)

(1) T. Fukuda, T. Kakeshita, Origin of martensitic transformation and large elastic strain in Fe₃Pt, 3rd International conference on ferromagnetic shape memory alloys (招待講演), 2011 年 7 月 18~7 月 23 日, ドレスデン(ドイツ)

(2) T. Fukuda, T. Kakeshita, Some peculiar phenomena of martensitic transformation under stress, International conference on martensitic transformations (招待講演), 2011 年 9 月 4 日~9 月 9 日, 吹田(日本)

(3) 山本将貴, 福田隆, 掛下知行, Fe₃Pt のマルテンサイト相における結晶磁気異方性, 日本金属学会 2012 春講演大会, 2012 年 3 月 28 日~3 月 30 日, 横浜国立大学

(4) 肖飛, 福田隆, 掛下知行, Superelastic behavior in Fe-31.2at.%Pd single crystal, 日本金属学会 2012 春講演大会, 2012 年 3 月 28 日 ~ 3 月 30 日, 横浜国立大学

(5) F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Superelastic behavior associated with second order like martensitic transformation in a disordered Fe-31.2Pd (at.%) alloy, European Symposium on Martensitic Transformations 2012, 2012 年 9 月 9 日 ~ 9 月 13 日, St. Petersburg (Russia)

(6) 池実, 山本将貴, 福田隆, 掛下知行, Fe_3Pt における $L1_2$ -FCT 変態の電子顕微鏡観察, 日本金属学会 2012 秋講演大会, 2012 年 9 月 17 日 ~ 9 月 19 日, 愛媛大学

(7) F. Xiao, T. Fukuda, T. Kakeshita, Elastic deformation of Fe-31.2Pd (at.%) alloy exhibiting lattice softening, TMS2013, San Antonio (USA)

(8) Fei Xiao, 福田隆, 掛下知行, Fe-Pd 合金の圧縮応力下における FCC-FCT 変態に現れる臨界点, 日本金属学会 2013 春講演大会, 2013 年 3 月 27 日 ~ 3 月 29 日, 東京理科大学

(9) 池実, 福田隆, 掛下知行, 2 次に近いマルテンサイト変態を示す Fe_3Pt における弾性熱量効果, 日本金属学会 2013 春講演大会, 2013 年 3 月 27 日 ~ 3 月 29 日, 東京理科大学

(10) T. Fukuda, F. Xiao, T. Kakeshita, Anomalous elastic behavior in Fe-Pd alloys exhibiting a second-order-like FCC-FCT transformation (招待講演), 4th International conference on ferromagnetic shape memory alloys, 2013 年 6 月 3 日 ~ 6 月 8 日, Boise (USA)

(11) T. Fukuda, F. Xiao, T. Kakeshita, Large elastic-like strain in an Fe-31.2Pd (at.%) alloy exhibiting second-order-like FCC-FCT martensitic transformation (招待講演), PRICM8, 2013 年 8 月 4 日 ~ 8 月 9 日, Hawaii (USA)

(12) F. Xiao, 福田隆, 掛下知行, 著しい格子軟化を示す Fe-31.2Pd(at.%)合金における弾性熱量効果, 2013 年 9 月 17 日 ~ 9 月 19 日, 金沢大学

(13) 山口貴志, 福田隆, 掛下知行, ステファヌスハルヨ, 中本建志, 中性子回折を用いた Fe_3Pt における巨大弾性変形機構の解明, 2013 年 9 月 17 日 ~ 9 月 19 日, 金沢大学

(14) T. Fukuda, F. Xiao, T. Kakeshita, High elastic strain in iron-based shape memory alloys exhibiting lattice softening (招待講演), Thermec-2013, 2013 年 12 月 2 日 ~ 12 月 6 日, Las Vegas (USA)

(15) 福田隆, 掛下知行, 強磁性形状記憶合金の磁場・応力下でのマルテンサイト変態 (基調講演), 日本金属学会 2014 春講演大会, 2014 年 3 月 21 日 ~ 3 月 23 日, 東京工業大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/mse1/research.html>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

福田 隆 (FUKUDA Takashi)

研究者番号 : 50228912

(2) 研究分担者

寺井智之 (TERAI Tomoyuki)

研究者番号 : 20346183

掛下知行 (KAKESHITA Tomoyuki)

研究者番号 : 90127209