

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 23 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：23360308

研究課題名(和文) マルチスケールその場観察による Fe 基化合物の新規な超弾性挙動の解明

研究課題名(英文) Investigation of superelastic behavior of Fe-based intermetallic compounds by multi-scale in-situ observation

研究代表者

安田 弘行 (Yasuda, Hiroyuki)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60294021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000 円、(間接経費) 3,960,000 円

研究成果の概要(和文)：D03型規則構造を有するFe<sub>3</sub>Al、Fe<sub>3</sub>Ga化合物、さらにそれらの擬二元系化合物であるFe<sub>3</sub>(Al, Ga)では、既存の形状記憶合金とは異なり、転位や双晶の可逆運動による新規の超弾性(擬弾性)が発現することが示唆される。しかしながら、その詳細は未だ不明な点が多い。本研究では、TEM、SEM-EBSP、J-PARC中性子回折といった観察スケールの異なる解析手法をシームレスにつないだ「マルチスケールその場観察」とも呼ぶべき手法を用いて、変形中の結晶構造、結晶方位、転位の運動速度および密度等をその場計測することで、上記D03型Fe基化合物における超弾性の発現機構解明を行った。

研究成果の概要(英文)：It is strongly suggested that Fe<sub>3</sub>Al, Fe<sub>3</sub>Ga and Fe<sub>3</sub>(Al, Ga) with the D03 structure exhibit superelasticity (pseudoelasticity) based on dislocation motion and twinning, which is quite different from shape memory alloys. The detailed mechanism, however, is still unclear. In this study, crystal structure, orientation, dislocation velocity and density etc. during loading were observed using multimode in situ observations composed of TEM, SEM-EBSP, J-PARC neutron diffraction and the mechanism of the superelasticity was clarified through in situ observations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：構造・機能材料 形状記憶合金 超弾性 電子顕微鏡 中性子回折

### 1. 研究開始当初の背景

近年、我々の研究グループでは、 $DO_3$ 型規則構造を有する  $Fe_3Al$ 、 $Fe_3Ga$  およびそれらの擬二元系化合物である  $Fe_3(Al, Ga)$  において、マルテンサイト変態を生じない場合でも回復歪 5%程度の巨大な超弾性が発現することを見出した。例えば、 $Fe_3Al$  化合物では、規則相特有の逆位相境界(APB)を引きずった転位の可逆運動が、その形状回復を担うことが示唆されている。一方、 $Fe_3Ga$  化合物では、相変態型、転位型以外にも、変形双晶の可逆的形成・消滅に由来して超弾性が発現する。これらの発見は、「超弾性の発現にはマルテンサイト変態が不可欠である」とする従来の常識を打ち破る画期的なものである。

特に、コモンメタルのみから構成される Fe-Al 系合金で巨大な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。しかしながら、超弾性特有の高歪振幅での巨大な形状回復を活かした応用展開が未だに開けていない。その原因の一つは、新規超弾性の発現機構は未だ不明な点が多く、その潜在能力を引き出しきれていないためである。したがって、これら一連の新型超弾性について、その発現機構の解明が急務である。

超弾性は変形中の動的な現象であり、除荷後には変形組織の大部分は消滅してしまう。したがって、その発現機構解明には、「その場観察法」が不可欠である。そこで我々は、TEM (ナノ)、SEM-EBSP (ミクロ)、J-PARC 中性子回折 (マクロ) を用いたサイズレベルの異なるその場観察法を融合した「マルチスケールその場観察」とも呼ぶべき手法を用いて、上記  $DO_3$  型 Fe 基化合物の擬弾性発現機構の解明を行うことを考えた。

### 2. 研究の目的

$DO_3$  型規則構造を有する  $Fe_3Al$ 、 $Fe_3Ga$  化合物、さらにそれらの擬二元系化合物である  $Fe_3(Al, Ga)$  では、既存の形状記憶合金とは異なり、転位や双晶の可逆運動による新規の超弾性(擬弾性)が発現することが示唆される。本研究では、TEM、SEM-EBSP、J-PARC 中性子回折といった観察スケールの異なる解析手法をシームレスにつないだ「マルチスケールその場観察」とも呼ぶべき手法を用いて、変形中の結晶構造、結晶方位、転位の運動速度および密度等をその場計測することで、上記  $DO_3$  型 Fe 基化合物における超弾性の発現機構解明を行い、新規超弾性合金の開発に資することを目的とする。

### 3. 研究の方法

アーク溶解法により、種々の組成を有する  $Fe_3Al$ 、 $Fe_3Ga$  およびそれらの擬二元系化合物である  $Fe_3(Al, Ga)$  合金を作製した。これら合金について、光学式浮遊帯域溶融法を用いて単結晶を作製した。得られた試料を 1100 °C

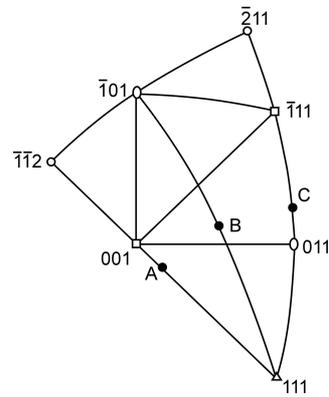


図1 荷重軸方位

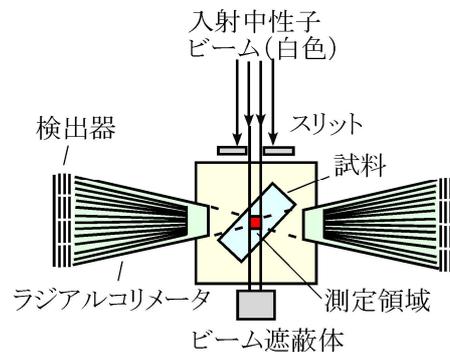


図2 工学材料回折装置「匠」の構造図

48h 均質化熱処理したのち、80 °C/h の冷却速度で室温まで冷却した。一方、必要に応じて、800 ~ 900 °C で溶体化処理を施したのち、所定の温度で熱処理した試料も用意した。得られた試料を背面反射ラウエ装置にて方位解析後、図1に示す3種類(A, B, C)の荷重軸方位を有する引張試験片または圧縮試験片を作製した。なお、A, B, C 方位で転位の運動が生じるとすると、すべり面はそれぞれ(112), (101), (211)となる。これらの試料を用いて、-180 ~ 500 °C といった広い温度範囲にて引張試験または圧縮試験を実施し、超弾性挙動の調査を行った。さらに、同試料に対して、TEM、SEM-EBSP、J-PARC 中性子回折によるその場観察実験を実施した。TEM では、ガタン社のその場引張フォルダー、SEM-EBSP では、Ernest Fullam 社または TSL ソリューションズの小型引張試験機(本助成にて購入した備品)を用いた。J-PARC 中性子回折については、茨城県東海村にある J-PARC の物質・生命科学実験施設内にある工学材料回折装置「匠」を用いた(図2)。なお、同回折装置は、飛行時間型パルス中性子回折装置であり、回折角  $2\theta$  を  $\pm 90^\circ$  に固定し、中性子の飛行時間から、回折に寄与した中性子の波長、さらには回折面の面間隔  $d$  を決定することができる。なお、単結晶試料との比較を目的として、 $Fe_3Al$  多結晶についても、同様の実験を行った。

#### 7 4 . 研究成果

##### (1) Fe<sub>3</sub>Al 単結晶の超弾性

Fe<sub>3</sub>Al 単結晶では、マルテンサイト変態によらず、転位の可逆運動に由来する超弾性が発現すると考えられる。そこで本研究では、Fe-23at%Al 単結晶の負荷除荷に伴う転位運動を TEM にてその場観察し、超弾性挙動に関する知見を得ている。図 3 に、Fe-23at%Al 単結晶を A 方位で引張変形した場合の応力-負荷時の転位運動を示す。応力負荷中には、転位の運動のみが観察され、応力誘起マルテンサイト変態や双晶変形は全く観察されない。一方、除荷時には、転位が負荷時とは逆向きに運動する様子が観察されたことから、Fe<sub>3</sub>Al 単結晶の超弾性は転位運動に由来することが示唆された。

Fe<sub>3</sub>Al 単結晶の超弾性に伴う結晶方位変化は、SEM-EBSP によるその場観察実験により捉えている。図 4 に、Fe-23at%Al 単結晶を C 方位で変形した場合の応力-歪曲線、方位変化マップ、負荷・除荷に伴う荷重軸方位変化を示している。応力-歪曲線に示すとおり、(a)-(e)は負荷時、(f)は除荷後である。方位変化をグラデーション表示したマップにおいて、負荷時には、荷重軸に対して 45° 傾いた (211) 面に沿ったすべり変形が生じ、これに伴い、結晶方位がすべり方向である [111] 方向に向かって 2° 程度回転している。このとき、応力負荷時には、マルテンサイト変態、双晶変形は一切観察されない。一方、除荷後 (f) では、ほぼ初期方位まで結晶方位が戻る。したがって、SEM-EBSP によるその場観察の結果も、Fe<sub>3</sub>Al 単結晶の超弾性が転位運動に由来することを示している。

中性子回折によるその場観察を用いれば、

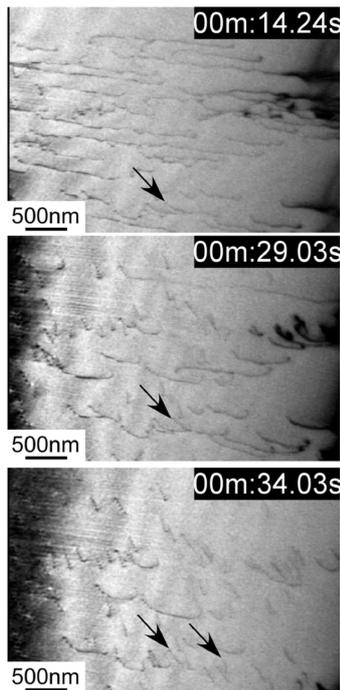


図 3 Fe-23at%Al 単結晶(A 方位)における応力負荷時の転位運動

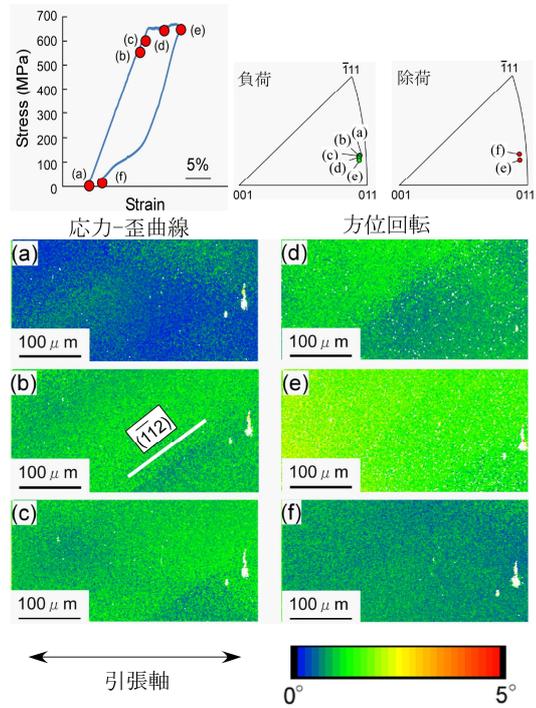


図 4 SEM-EBSP 法による Fe-23at%Al 単結晶(C 方位)の変形挙動のその場観察

超弾性に伴う結晶構造変化や結晶回転を捉えることができる。J-PARC 中性子回折実験については、平成 24 年 6 月に実施することができた。その結果の一例を図 5 に示す。図 5 は、Fe-23at%Al 単結晶を 7%まで変形後、除荷した場合の中性子回折プロファイルの変化を示している。Fe-23at%Al 単結晶では、7%までの変形中もマルテンサイト変態に由来する回折ピークの出現は認められなかった。さらに、引張変形に伴う格子歪の変化は、応力-歪曲線の傾向と一致していたことから、第二相の形成は考えられない。さらに、回折線の半価幅は応力負荷・除荷に伴い可逆的に

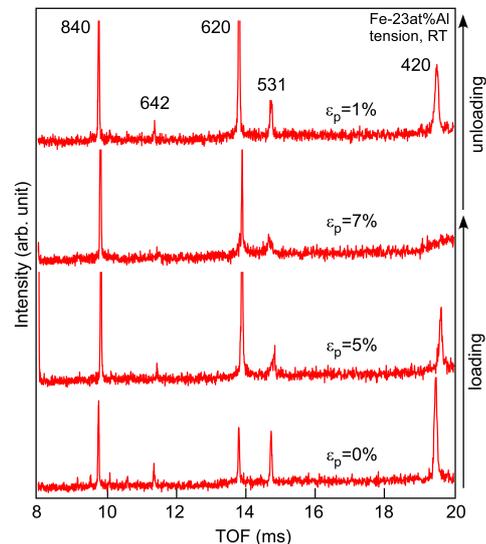


図 5 Fe-23at%Al 単結晶のその場中性子回折(B 方位、最大歪 7%)

変化したが、これは転位の導入と消滅に対応している。以上の知見から、 $\text{Fe}_3\text{Al}$  単結晶の超弾性は、転位運動に由来することが明確となった。なお、上記の知見は、B 方位のみならず、A 方位、C 方位でも確認された。

以上のように、TEM、SEM-EBSP、J-PARC 中性子回折によるマルチスケールその場観察を A~C の 3 方位について実施し、 $\text{Fe}_3\text{Al}$  単結晶の超弾性が転位の可逆運動に由来することを証明することに成功した。

## (2) $\text{Fe}_3\text{Al}$ 多結晶の超弾性

$\text{Fe}_3\text{Al}$  単結晶との比較を目的として、 $\text{Fe}_3\text{Al}$  多結晶の変形挙動のその場観察実験を行った。その結果、多結晶体では、結晶粒界で変形が強く拘束されるため、十分な超弾性が得られず、その傾向は、微細粒試料ほど顕著であることが確認された。得られた知見を活かして、加工熱処理により特殊な圧延集合組織を発達させることに成功するとともに、図 6 に示すとおり、多結晶体でも巨大な歪回復を生じさせることに成功した。なお、多結晶に関する研究は当初は予定していなかったが、本研究が計画以上に進展したため、遂行することができた。

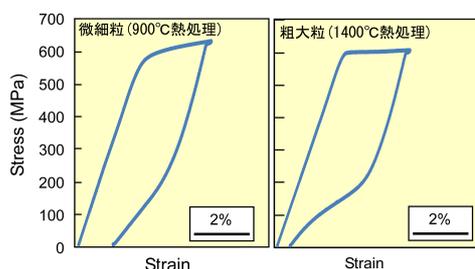


図 6 Fe-23at%Al 多結晶の応力-歪曲線

## (3) $\text{Fe}_3\text{Ga}$ 単結晶の超弾性

$\text{Fe}_3\text{Ga}$  では、組成、熱処理条件、荷重軸方位、応力センス、変形温度等に依存して、転位運動、双晶変形、マルテンサイト変態に由来する 3 種類の超弾性が発現する。3 種類の超弾性が混在するケースもあり、その挙動をダイレクトに捉えることは困難であったが、J-PARC 中性子回折を用いたその場観察により、特にマルテンサイト変態に由来する超弾性の発現を明確に捉えることに成功した。図 7 に、 $\text{Fe}_3\text{Ga}$  多結晶の変形挙動の中性子その場回折の結果を示す。Fe-23at%Ga および Fe-24at%Ga では、変形初期にマルテンサイト変態に伴う回折ピークが観察された。一方、Fe-25at%Ga では、マルテンサイト変態の兆候は認められない。さらに、同一組成でも熱処理条件によって変態挙動が異なり、例えば、Fe-23at%Ga では、600 で  $\text{D0}_3$  構造への規則化処理を施した試料よりも、800 で溶体化処理を施した試料の方が、マルテンサイト変態に伴うピーク形成が明瞭に観察された。以上

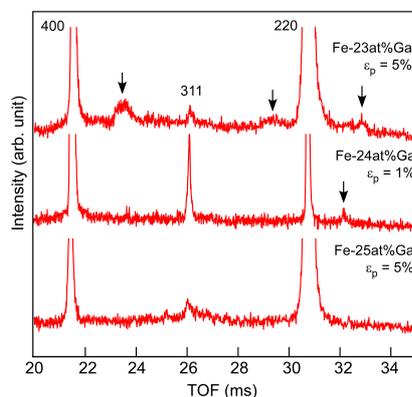


図 7  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  多結晶の変形挙動の中性子その場回折 (矢印はマルテンサイト変態に伴う回折ピーク)

のように、 $\text{Fe}_3\text{Ga}$  合金の超弾性挙動は、Ga 濃度や熱処理条件に強く依存することがわかった。

## (4) $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Ga})$ 単結晶の超弾性

$\text{Fe}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)$  単結晶では、転位運動、双晶変形に由来する 2 種類の超弾性が発現し、その挙動が Al と Ga の比  $x$  に強く依存することが判明した。例えば、 $x=0.8$  の試料について、J-PARC 中性子回折を用いた変形挙動のその場観察を実施したところ、相変態に伴う回折プロファイルの変化は認められなかった。そこで、転位型、双晶型の超弾性挙動に焦点を絞って研究を遂行した。その結果、転位型の超弾性については  $x$  に因らず発現したが、双晶型の超弾性は  $x > 0.6$  でのみ確認された (図 8)。また、 $x > 0.4$  でも変形双晶の形成は認められたが、それらの双晶は除荷時に消滅せず、形状回復に寄与しなかった。 $\text{Fe}_3\text{Ga}$  における双晶型の超弾性は、 $\text{D0}_3$  構造特有の「擬双晶」の形成・消滅に由来する。したがって、擬双晶のエネルギーが  $x$  に依存して変化することが、高  $x$  での超弾性の発現につながると考えられる。以上のように、その場観察法を駆使することで、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Ga}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Ga})$  の超弾性挙動を解明することに成功した。

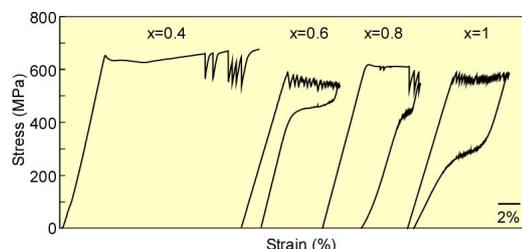


図 8  $\text{Fe}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)$  単結晶の双晶型超弾性

## 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 6 件)

H. Y. Yasuda, Y. Oda, T. Maruyama, M.

Ojima, Y. Adachi: In situ observation of pseudoelasticity in Fe<sub>3</sub>Al single crystals with DO<sub>3</sub> structure, Materials Transactions, 査読有り, (2014) in press. DOI: 10.2320/matertrans.M2013461

H. Y. Yasuda, Y. Oda, T. Kishimoto, T. Maruyama: Effect of Ga concentration on twinning pseudoelasticity in Fe-Ga single crystals, Journal of Alloys and Compounds, 査読有り, 577S (2013) S563-S567. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.01.088

安田弘行, 丸山武紀: Fe-Ga 多結晶の擬弾性に及ぼす Ga 濃度, 熱処理, 変形温度の影響, 日本金属学会誌, 査読有り, 77 [6] (2013) 237-244. DOI: 10.2320/jinstmet.J2013001

H. Y. Yasuda, T. Maruyama: Effects of Ga concentration, heat treatment and deformation temperature on pseudoelasticity of Fe-Ga polycrystals, Mater. Transactions, 査読有り, 54 [1] (2013) 36-42. DOI: 10.2323/matertrans.M2012266

H. Y. Yasuda, T. Furuta, T. Maruyama: Effect of third elements on pseudoelasticity in Fe<sub>3</sub>Ga Alloys, Mater. Sci. Forum, 査読有り, 706-709 (2012) 2032-2037. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2032

H. Y. Yasuda, K. Shibata, Y. Umakoshi: Pseudoelasticity in pseudo-binary Fe<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>) single crystals, Intermetallics, 査読有り, 19 [12] (2011) 1786-1793. DOI: 10.1016/j.intermet.2011.07.028

〔学会発表〕(計 8 件)

安田弘行: 金属間化合物の変形双晶と擬弾性, 日本金属学会春期大会, 平成 26 年 3 月 22 日, 東京工業大学

安田弘行: 規則構造に由来する転位ならびに双晶の特異な運動, 第 2 回プラストンに基づく変形現象研究会, 平成 25 年 12 月 13 日, 京都大学

森下堅斗, 安田弘行, 足立吉隆: 組織制御による Fe<sub>3</sub>Al 多結晶の擬弾性特性の向上, 日本金属学会春期大会, 平成 24 年 3 月 30 日, 横浜国立大学

安田弘行, 丸山武紀, S. Harjo, 伊藤崇芳: 新規超弾性材料及び超弾性機構, 第 3 回 MLF シンポジウム, 平成 24 年 1 月 20 日, いばらき量子ビーム研究センター(招待講演)

安田弘行: Fe 基化合物の特異な擬弾性, 第 8 回変位型相変態を利用した構造・機能材料研究会, 平成 23 年 12 月 2 日, 東京工業大学(招待講演)

H. Y. Yasuda: Fe-based Superelastic Alloys, Osaka University-MANA/NIMS Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design, 平成 23 年 10

月 7 日, 大阪大学

H. Y. Yasuda, Y. Oda, T. Kishimoto, T. Maruyama: Mechanism of multimode pseudoelasticity in Fe<sub>3</sub>Ga alloys with DO<sub>3</sub> structure, ICOMAT2011, 平成 23 年 9 月 7 日, 日本・大阪(千里阪急ホテル)(招待講演)

H. Y. Yasuda, T. Furuta, T. Maruyama: Effect of third elements on pseudoelasticity in Fe<sub>3</sub>Ga alloys, THERMEC 2011, 平成 23 年 8 月 2 日, カナダ・ケベック(コンベンションセンター)(招待講演)

〔図書〕(計 1 件)

H. Y. Yasuda (分担執筆): Advanced Materials Design for Fe-based Shape Memory Alloys through Structural Control, in Progress in Advanced Structural and Functional Materials Design, Springer (2012) p.181-191.

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安田 弘行 (YASUDA, Hiroyuki)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 60294021

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: