

転位運動制御による新材料開発

大阪大学大学院工学研究科
マテリアル生産科学専攻 教授

安田 弘行

1. はじめに

著者が所属している研究室は、工学研究科マテリアル生産科学専攻の「結晶塑性工学領域」であり、標題に掲げたとおり、「転位」と呼ばれる結晶中の格子欠陥の振る舞いに注目した研究を行っている。そこでまず、著者が研究の核としている転位について、異分野の読者にもわかるように説明したい。一般に、結晶性材料の塑性変形は、ちょうど積み重ねたトランプのカードをスライドするように、特定の結晶面で特定の方向に原子層がスライドすることにより生じる。このような変形は、「すべり変形」と呼ばれている。このすべり変形を担っているのが転位である。転位の模式図を図1に示す。例えば、図1 (a) から (d) のようにすべり変形が生じる場合、(b)、(c) のように、上側の結晶に余分な原子面が1枚生じ、この原子面が左から右に移動していけば、最終的に (d) の状態になる。この余分な原子面が存在することで原子配列が乱れた部分を転位と呼ぶ。もし、すべり面を挟んで上側の原子が下側のそれに対して同時にスライドとした場合、転位が運動する場合と比べて、 10^3 倍ものせん断応力が必要になる。したがって、結晶中に転位が存在しなければ、金属材料を複雑な形に成形することは不

可能である。転位の概念は、大阪大学名誉教授の故・山口珪次先生により世界で初めて提唱され、のちに透過型電子顕微鏡 (TEM) によってその存在が実証された。ちなみに、転位論は1934年にTaylorらが提案したと書いてある書籍もあるが、山口先生が転位の概念を示す図を論文発表したのは1929年のことである。図2に、TEM内で試料に引張応力を負荷した際の転位の運動挙動を示す。図2では、転位は黒い線状欠陥として観察されるが、応力負荷に伴い、転位がそれぞれ矢印の方向に移動していることがお分かり頂ける

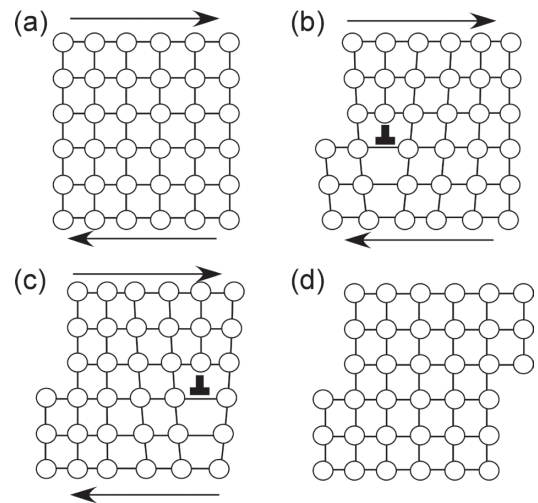


図1 転位の模式図。凸が転位。

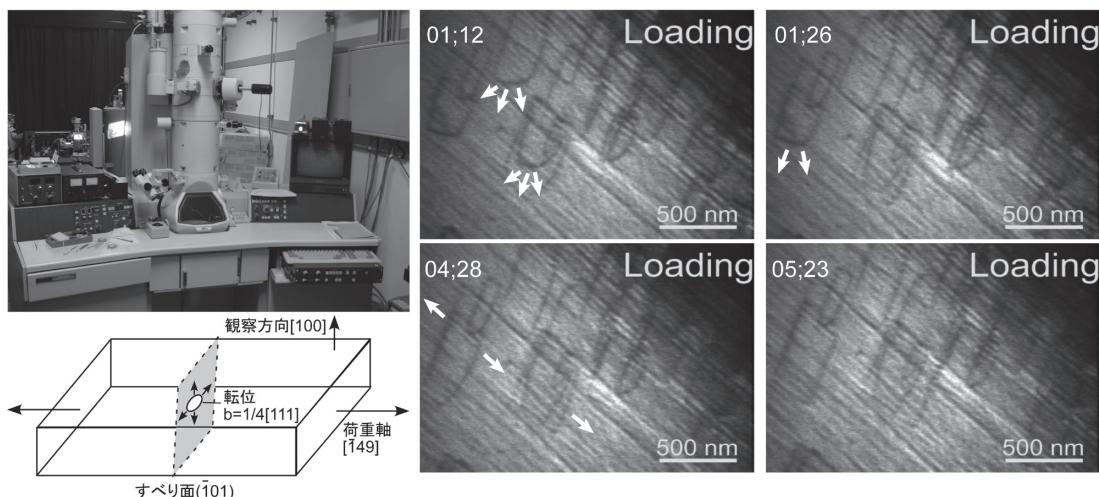


図2 TEMによる転位運動のその場観察

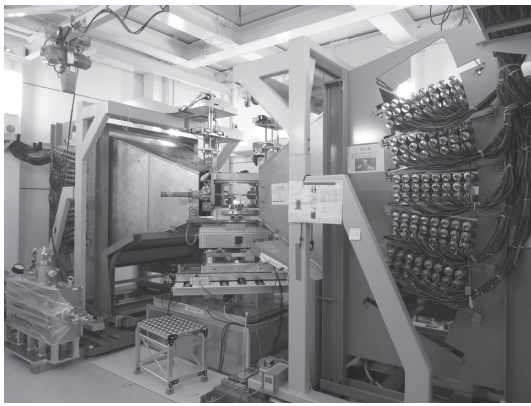


図3 工学材料回折装置「TAKUMI」

と思う。著者は、こうした転位の振る舞いに注目した研究を行っている。具体的には、単結晶、双結晶、方向制御結晶などを用い、結晶中の転位の運動挙動を明瞭に捉えることで、新規構造材料ならびに機能性材料の変形機構を解明するとともに、得られた知見を活かして、それら材料の力学特性ならびに機能特性の改善を行っている。特に、転位一本一本の運動挙動を自由自在に制御することで、材料全体の特性を飛躍的に向上することを理想としている。変形挙動の観察手法にも特徴を有する。一般に、結晶性材料の変形挙動を調査する場合、変形後の試料に残された痕跡であるすべり線や転位組織を詳細に観察する。これは、「postmortem」（いわゆる検視）と呼ばれる。しかしながら、真に変形挙動を捉えるためには、変形中の組織変化を動的に観察することが不可欠であると著者は考える。こうした手法は、図2でも紹介した「in situ」その場観察である。ただし、その場観察を行う際に、気になるのは観察のサイズレベルである。例えば、図2では、TEMで転位一本一本の動きを観察しているが、結晶全体がどのように形を変えているかを捉えることはできない。いわゆる「木を見て森を見ず」である。そこで著者らは、TEMのみならず、走査型電子顕微鏡（SEM）、光学顕微鏡、中性子回折といったマイクロからマクロまでのマルチスケールなその場観察法を併用して、結晶性材料の変形挙動を捉えている。この中で、中性子回折は茨城県東海村に建設された大規模陽子加速器施設（J-PARC：Japan Proton Accelerator Research Complex）の回折装置（図3）を使用する等、世界最先端の解析技術を積極的に導入している。本稿では、こうして遂行された著者らの研究例として、新規フェライト系耐熱鋼ならびに鉄系超弾性合金の開発について述べる。

2. 新規フェライト系耐熱鋼の開発¹⁾

近年、地球温暖化防止のため、低炭素社会の実現が強く望まれている。その実現には、各種輸送機関ならびに発電機関の高効率化が不可欠である。中でも、全世界で排出されるCO₂の三分の一は石炭火力発電によるものとされていることから、発電効率の向上によるCO₂排出量の削減が期待されている。日本における石炭火力発電の効率は43%と世界トップであるが、東日本大震災以降、火力発電への依存度が高まっていることから、発電効率の更なる向上が不可欠である。そのためには、蒸気温度ならびに蒸気圧力の上昇が必要である。例えば、最先端の超々臨界圧（A-USC：Advanced Ultra Super Critical）石炭火力発電では、蒸気温度700℃、蒸気圧力35 MPaでの操業が検討されている。しかしながら、これまで蒸気タービン用材料として用いられてきたフェライト系耐熱鋼の限界温度は650℃とされていることから、現時点では、その代替材料として高価なNi基超合金の使用が検討されている。もし、フェライト系耐熱鋼を700℃で使用する事が可能であれば、大幅なコストダウンにつながる。さらに、同鋼が有する低熱膨張率、高熱伝導率といった特徴は、火力発電に適している。耐熱温度700℃を実現するには、これまでとは全く別の指導原理に基づくフェライト系耐熱鋼の開発が不可欠である。著者らは、結晶中の格子欠陥である「転位」の振る舞いに注目して、新規設計指導原理に基づくフェライト系耐熱鋼を開発している。

前述したとおり、A-USC石炭火力発電では、700℃でも高強度な耐熱材料が必要とされる。結晶性材料を高強度化するためには、転位の運動を抑制すればよい。その代表的な方法が析出強化である。材料中に微細な析出物を分散させると、転位が析出物にピン止めされることで、材料が著しく強化する。著者の印象では、析出強化の理論は1960～1970年代に急速に発展を遂げ、1980年代にはほぼ完成している。しかしながら、近年、著者の研究グループでは、これまでの析出強化理論の盲点とも呼ぶべき現象を発見した。それは、母相と析出物の主すべり方向の違いに関する。一般に、結晶のすべり方向は、物質固有である。例えば、図4(a)に示すとおり、体心立方（bcc：body-centered cubic）構造の主すべり方向は<111>方向である。一方、bcc構造をベースとするB2構造と呼ばれる規則構造があるが（図4(b)）、NiAlやCoAlといったB2化

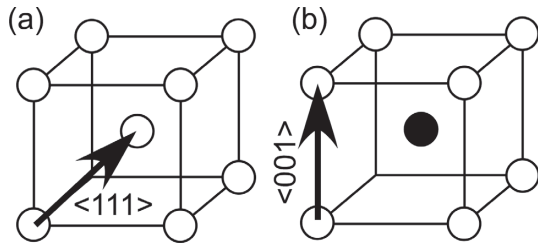


図4 結晶構造と主すべり方向
(a) bcc 構造、(b) B2 構造

合金の主すべり方向は $\langle 001 \rangle$ 方向になる。それでは、主すべり方向が $\langle 111 \rangle$ 方向の bcc 母相に、 $\langle 001 \rangle$ 方向の B2 化合物が析出した場合、何が起ころうか？例えば、bcc 母相に有利な $\langle 111 \rangle$ 方向にすべりが生じると、B2 析出物にとっては不利になる。一方、B2 析出物の $\langle 001 \rangle$ すべりが生じれば、bcc 母相にとって不利になる。転位論に基づき考えれば、すべり変形が極めて困難になることは明白だが、このことはこれまでずっと見過ごされてきた。実際に、このような母相と析出物の主すべり方向の違いは、材料強度の飛躍的な増加に繋がる。その一例として、Fe-23Al-6Ni (at.%) 合金単結晶の変形挙動について説明する。同合金を炉冷すると、bcc 構造の Fe-Al 固溶体母相に、B2 構造の NiAl が高密度に微細析出する (図5)。このとき、NiAl 析出物の直径は 10nm オーダーで、bcc 母相との整合性は極めて高い。図6に、同合金単結晶を室温にて A 方位および B 方位で変形した場合の応力-歪曲線を示す。いずれの方位においても、NiAl が析出した炉冷材の降伏応力は 1GPa を越え、NiAl が固溶した溶体化材のそれと比べ、2 倍程度の値を示す。さらに興味深いことに、A 方位では bcc 母相に有利な $\langle 111 \rangle$ 方向、B 方位では NiAl に有利な $\langle 001 \rangle$

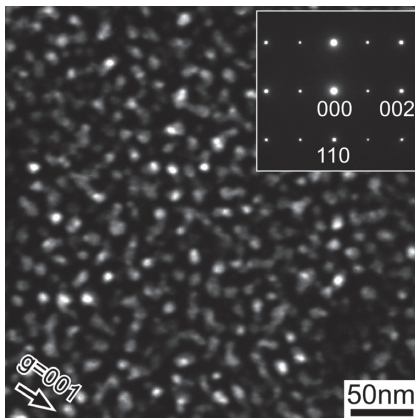


図5 Fe-23Al-6Ni 合金の組織。
白色の析出物が NiAl。

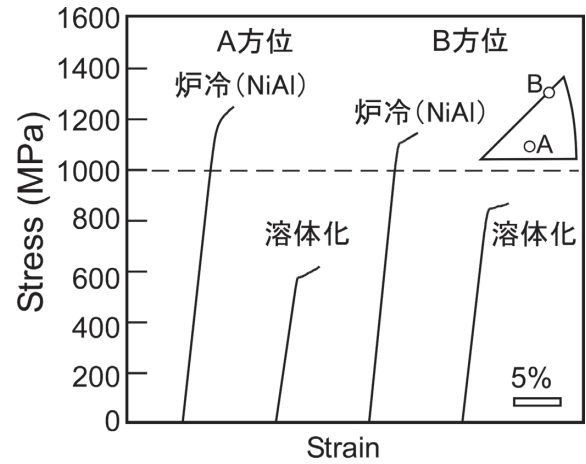


図6 Fe-23Al-6Ni 合金単結晶の
応力-歪曲線

方向のすべりが生じていることが確認されている。このことは、A 方位では NiAl 析出物が $\langle 111 \rangle$ すべりに、B 方位では bcc 母相が $\langle 001 \rangle$ すべりによって、本来不利な方向に強制的にせん断されていることを意味する。NiAl 単相では特定の結晶方位に限り $\langle 111 \rangle$ すべりを活動させることは可能であるが、bcc 相では $\langle 001 \rangle$ すべりを活動させることは通常は不可能である。以上のように、 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 001 \rangle$ いずれのすべりが生じても、bcc 母相、NiAl 析出物いずれかにとって不利なすべり変形が生じることから、著しい強化が達成できたのである。以上のような母相と析出物の主すべり系の違いに由来する強化機構を、磁性体における spin frustration とかけて、「slip frustration hardening」と呼びたい。ちなみに、現時点で、bcc-Fe 母相中に CoAl が微細析出した場合でも同様の析出強化を確認されている。同強化機構の発現が予想される合金系は他にも多数あり、今後の展開が期待される。なお、この強化機構は、母相と析出物の主すべり系が異なれば必ず発現するというわけではない。例えば、母相と析出物の整合歪やサイズが大きい場合は、母相中の転位が析出物を迂回して運動するため、slip frustration hardening は生じない。したがって、同強化機構を発現させるためには、析出物のサイズ、分布、密度等を制御することが必要である。

さて、ここまでは、室温における強化機構について述べた。それでは次に、同耐熱鋼の高温強度について述べる。図7に、Fe-23Al-6Ni 合金単結晶を A 方位で変形した場合の降伏応力の温度依存性を示す。同単結晶は室温から 550℃ の温度範囲で 1GPa 程度の高い高温強度を維持する。図7には、フェライト系およびオー

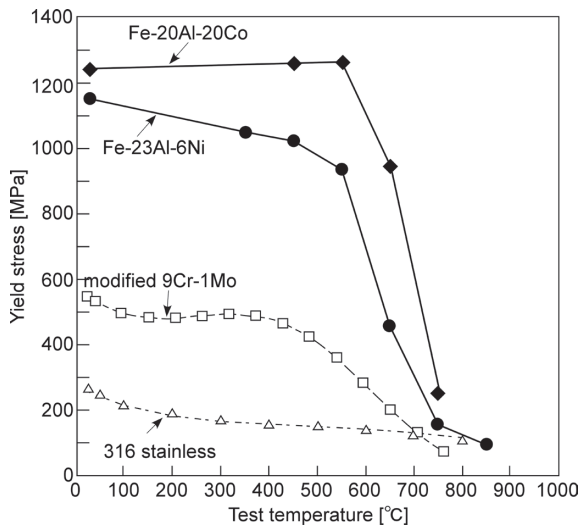


図7 各種耐熱鋼の降伏応力の温度依存性

ステナイト系耐熱鋼の降伏応力の温度依存性も示しているが、Fe-23Al-6Ni 合金の方が圧倒的に高強度であることがお分かり頂けると思う。このような降伏応力の温度依存性は、NiAl 単相の変形挙動を反映している。NiAl 単相単結晶で $\langle 111 \rangle$ すべりが生じる場合、変形応力は室温以上で温度にほとんど依存せず高い値を維持する。A 方位では $\langle 111 \rangle$ すべりが生じるため、NiAl が強制的に $\langle 111 \rangle$ すべりでせん断され、その結果、室温～550°C における降伏応力の温度依存性が小さくなるわけである。以上のように、slip frustration hardening を有効活用すると、高温まで高強度なフェライト系耐熱鋼を作製することができる。なお、Fe-23Al-6Ni 合金の降伏応力は、650°C 程度から急激に低下するが、その原因は、NiAl 析出物が bcc 母相に再固溶するためである。したがって、さらに高温まで高強度を維持するためには、NiAl 析出物の高温安定性を向上する必要がある。また、図7には、CoAl 析出物を有する Fe-20Al-20Co 合金単結晶の降伏応力の温度依存性も示している。CoAl は 700°C 程度まで安定であることから、Fe-Al-Ni 合金よりも高温まで高強度が維持される。以上のように、slip frustration hardening を利用した材料設計により、室温強度のみならず、高温強度も劇的に改善することが可能である。

3. 転位運動に由来する鉄系超弾性合金の開発^{2,3)}

上述の新規フェライト系耐熱鋼はいわゆる構造材料であるが、機能性材料の場合でも、それが結晶性材料であれば転位が存在し、機能特性に強く影響を及ぼすことがある。例えば半導体の場合、転位は性能を劣化

させる原因となる。それでは、転位は機能性材料にとって必ず悪者なのかといえば、実はそうではない。著者らは、転位の運動を利用した鉄系超弾性合金の開発を行っている。「超（擬）弾性」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あり、携帯電話のアンテナ、メガネのフレーム、医療用カテーテルといった製品に応用されている。特に近年、医療分野への応用が進んでいる。なお、形状記憶効果と超弾性の違いは、形状記憶効果は材料を加熱しなければ元の形状に戻らないのに対し、超弾性では除荷するだけで形状回復する点である。一般に、形状記憶効果や超弾性はマルテンサイト変態に由来する。例えば、超弾性の場合、応力を負荷するとマルテンサイト変態が誘起されることで形状が変化し、除荷するとその逆変態が生じて形状が回復する。このとき、マルテンサイト変態は、体積変化の小さい熱弾性型でなくてはならない。しかしながら、一般に、鉄系合金では、マルテンサイト変態が体積変化の大きい非熱弾性型であるため、超弾性の発現は困難と考えられてきた。しかしながら、著者らのグループでは、鉄系の金属間化合物である Fe_3Al が、転位運動に由来して、回復可能歪が5%を超える超弾性を発現することを見出している。そこで次に、この鉄系超弾性合金について紹介する。

図8 (a) に示すとおり、 Fe_3Al は bcc 構造をベースとする D0_3 型規則構造を有する金属間化合物である。この D0_3 型構造を有する Fe_3Al (厳密には Fe-23Al) 合金単結晶では、図9 に示すとおり、室温にて回復可能歪が5%を超える超弾性が発現する。鉄系の合金で、このような巨大な超弾性を示す鉄系合金は、著者らが研究をスタートした当時は存在しなかった。

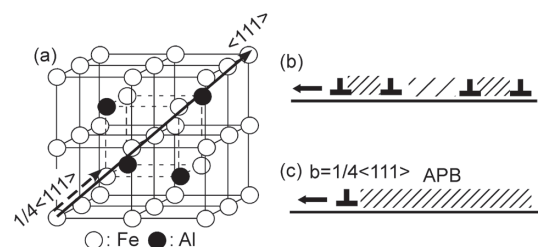


図8 (a) D0_3 構造、(b) 転位のグループ運動 (c) APB を引きずる $1/4\langle 111 \rangle$ 転位の単独運動

また、 Fe_3Al で作製した板を曲げた場合の形状回復も図9 に示す。 Fe_3Al の形状回復が非常に大きいことが

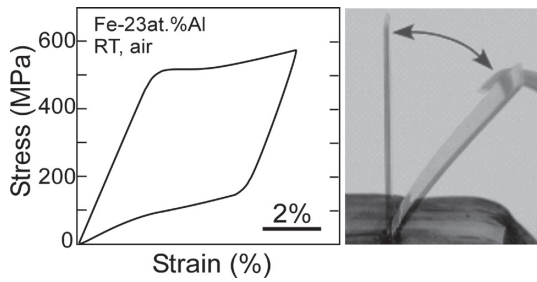


図9 Fe-23Al 単結晶の超弾性

お分かり頂けると思う。さらに、興味深いことに、この Fe_3Al では、応力を負荷しようと、冷却しようとマルテンサイト変態は生じない。各種観察手法で捉えられないほどの微小な構造変化ではないかと言う人もいるが、そのような小さな構造変化では5%以上の回復可能歪を説明することは不可能である。この Fe_3Al 単結晶の超弾性は、転位運動に由来していると考えられる。転位には、バーガースベクトルというパラメーター (b) がある。 b は結晶の最小並進距離であり、図1で示した原子のずれの最小単位である。 D0_3 構造を有する Fe_3Al は、Fe と Al の異種原子により構成されているため最小並進距離が長く、図8に示した $\langle 111 \rangle$ が b となる。これは、bcc 金属のそれと比べると、4 倍の長さになる。一般に、転位のエネルギーは b^2 に比例するため、 $\langle 111 \rangle$ 転位のエネルギーは極めて高い。このため、 $\langle 111 \rangle$ 転位は4本の $1/4\langle 111 \rangle$ 転位に分解して、これらがグループとして運動しようとする (図8 (b))。ところが、 Fe_3Al では、図8 (c) に示すとおり、 $1/4\langle 111 \rangle$ 転位が単独で運動する。この場合、 $1/4\langle 111 \rangle$ 転位の後方には、逆位相境界 (APB: Anti-phase Boundary) と呼ばれる面欠陥が形成される。その原子配列の模式図を図10に示す。本来、規則構造では、白黒白黒・・・といった原子配列が好まれるのに対し、APBでは、すべり面を挟んで、白白

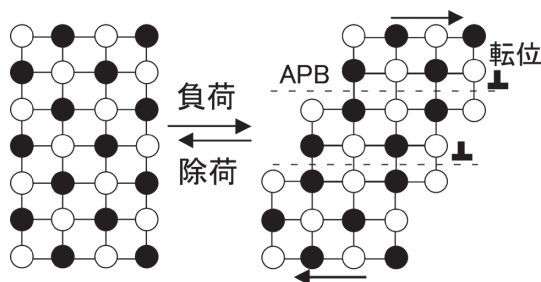


図10 APB 擬弾性の模式図

黒黒・・・といった原子配列となり、そのエネルギーは高い。このため、APBは応力を負荷している間は安定に存在するが、除荷すると消滅しようとして、 $1/4\langle 111 \rangle$ 転位を後方に引き戻すことにより、超弾性が発現する。そこで著者は、この現象を、「APB擬弾性」と呼んでいる。したがって、転位運動により、超弾性という機能特性が発現したわけで、この発見は、「転位による変形は永久変形であり、形状は回復しない」、というこれまでの常識を覆す画期的なものである。なお、本来、4本でグループ運動すべき $1/4\langle 111 \rangle$ 転位がなぜ単独運動するかについては、紙面の都合上割愛する。興味のある方は参考文献を参照されたい^{2,3)}。

転位運動に由来する超弾性にはいくつかの利点がある。まず、マルテンサイト変態に由来する超弾性では、形状回復を示す温度範囲が狭く、また、合金の組成を厳密に制御する必要がある。一方、 Fe_3Al の APB 擬弾性では、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ といった極めて広い温度範囲で超弾性が発現するとともに、組成は厳密に制御する必要がない。一方で、多結晶で性能が低下する、繰り返し特性が低いといった欠点があることから、その克服のための研究を行っている。なお、同じく D0_3 構造を有する Fe_3Ga 合金でも、 Fe_3Al と同様の APB 擬弾性が発現する。ただし、 Fe_3Ga 合金の超弾性はさらに複雑で、APB 擬弾性以外にも、マルテンサイト変態、双晶変形に由来する超弾性が生じることを確認している⁴⁾。 Fe_3Ga は高価な Ga を含むため、その実用化は困難であるが、3種類の超弾性が一つの結晶で生じるという事例は他にはなく、学術的には極めて興味深い。また近年、東北大学の研究グループが、著者のそれとは違う発想に基づき、鉄系超弾性合金の開発に成功している⁵⁾。安価な鉄系合金で超弾性が発現すれば、超弾性の大規模部材への適用が可能となるため、今後の展開が大いに期待される。

4. おわりに

本稿で紹介した新規フェライト系耐熱鋼は、転位一本一本の運動挙動を制御することで、高温強度の向上に成功しており、まさに著者が理想としている材料開発例である。鉄系超弾性合金でも、APBを引きずる転位の運動が超弾性という機能特性の発現に繋がっている。最近では、マクロな視点からの合金設計ならびに組織制御による材料開発が増えている印象があるが、

他者と同じような研究をしても意味がないし、著者は今後も転位に着目した材料開発を続けたい。なお、著者の研究室では、高温耐熱材料、超弾性合金以外にも、企業と共同で磁石材料の研究を行っているが、その成果は別の機会に紹介したい。最後に、本研究の遂行にあたり、研究室に在籍する学生諸君に協力を頂いた。特に、ここ5年間の研究成果は、学生諸君の活躍なくしては語れない。ここに記して謝意を表す。今後も学生諸君に加え、国内外の共同研究者とともに、世界に先駆けた研究成果を発信したい。

<参考文献>

1. T. Edahiro, K. Kouzai and H. Y. Yasuda : Acta Materialia, 61 (2013) , p. 1716.
2. 安田弘行, 馬越佑吉 : 金属, 80 (2010) , p. 567.
3. H.Y. Yasuda, K. Nakano, T. Nakajima, M. Ueda and Y. Umakoshi : Acta Materialia, 51 (2003) , p. 5101.
4. H.Y. Yasuda, Y. Oda, M. Aoki, K. Fukushima and Y. Umakoshi : Intermetallics, 16 (2008) , p. 1298.
5. Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori and K. Ishida : Science, 327 (2010) , p. 1488.

(冶金 平成4年卒 6年前期 8年後期)