

令和元年6月21日現在

機関番号：57701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17987

研究課題名(和文)高温駆動型形状記憶合金ZrCuのマルテンサイト変態挙動に及ぼす第3元素の影響

研究課題名(英文)High temperature shape memory alloy using Zr-Cu system alloys and effect of additional element

研究代表者

徳永 仁夫 (tokunaga, Hitoo)

鹿児島工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：70435460

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：等原子比Zr-Cu合金に第3元素としてアルミニウム(AI)を添加したZr-Cu-AI合金を作製し、AI濃度が材料組織に及ぼす影響をX線回折で調べた。その結果、AI濃度が0から6at.%の範囲において、いずれの材料中にも金属間化合物ZrCuが形成されることを確認した。さらに、AI濃度が高くなると、ZrCuの結晶構造に変化が見られた。次に、作製したZr-Cu-AI合金のマルテンサイト変態温度と逆変態温度に及ぼす影響を示差走査熱量分析で調べた。その結果、マルテンサイト変態開始・終了温度およびマルテンサイト逆変態開始・終了温度のいずれの値もAI濃度の増加に伴い低下することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

形状記憶合金は材料そのものが温度センサー機能とアクチュエーター機能を有しており、装置の小型化、軽量化、省エネルギー化に有効である。本研究では、Zr-Cu系形状記憶合金のマルテンサイト変態温度を合金組成によって制御できることを明らかにした。具体的には等原子比(ZrとCuの原子濃度比率が等しい)Zr-Cu合金に第3元素としてAIを添加した場合、AI濃度を0at.%から6at.%まで増加させると形状回復温度は250 から150 まで低下する。100 超の温度域で駆動する形状記憶合金は未だ実用化されておらず、本研究の成果は新規高温駆動型形状記憶合金の可能性を示唆する。

研究成果の概要(英文)：Compositional dependence of Martensitic transformation behavior of Zr-Cu system shape memory alloys was investigated. Especially, effect of Al concentration on Zr-Cu system alloys properties were investigated. The crystalline structure and martensitic transformation temperature of fabricated alloys were investigated by using X-ray diffraction and differential scanning calorimetry, respectively. It was found that the martensitic phase of intermetallic compound ZrCu was formed in the near-equiatomic Zr-Cu binary alloy. On the other hand, both the ZrCu martensitic and parent phases were formed in the Zr-Cu-Al ternary alloy. In addition, it was confirmed that the martensitic transformation temperature of ZrCu decreased with addition of Al to the base alloy. Therefore, it was found that addition of Al to the equiatomic Zr-Cu alloy can effectively control the microstructure and martensitic transformation temperature.

研究分野：機械材料

キーワード：形状記憶合金 マルテンサイト変態 合金組成 材料組織 金属間化合物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金(以下、SMA)は、見かけ上塑性変形していても加熱によって元の形状に戻る特性(形状記憶効果)を示す金属材料である。この特性は金属のマルテンサイト変態 1・逆変態 2 によって誘起される現象である。SMA は材料そのものが温度センサーおよびアクチュエータ機能を有するため、機器の小型化・軽量化・省エネルギー化が実現でき、産業や医療など幅広い分野でキーマテリアルとして利用拡大している。

SMA の課題は駆動する温度域である。すなわち現在実用化されている唯一の SMA である Ti-Ni 合金は、合金組成(Ti と Ni の割合)を変えることで形状回復が生じる温度を制御できる一方で、その上限は 100 程度にしかならない。実機の駆動環境においては(例えばエンジン周りなど)、100 を超える環境は当たり前存在しており、このような環境で利用できる高温駆動型 SMA の開発が産業界から強く求められている。

2000 年代以降、高温駆動型 SMA に関する研究が盛んに行われており、Ti-Ni+第 3 元素(Pd,Au,Pt など)合金で高温での形状記憶効果が発現することが見出されている(例えば、S.Miyazaki ら、Y.N.Koval らの研究)。その他 Ni-Al 合金(G.A.Porter ら)、Zr 系合金(X.Meng ら)などにおいても SMA としての特性は見出されているが、高価な貴金属を大量に使用することや、材料の脆化、形状回復温度の制御方法など未解決の課題があり実用レベルに達していない。

2. 研究の目的

本研究では、合金組成によって形状回復温度を幅広くかつ正確に制御できる高温駆動型 SMA の開発を目指して以下 3 つの事柄を明らかにする。

(1) Zr-Cu-X 合金(X: 第 3 元素)において、単相 ZrCu が得られる第 3 元素の組成範囲(X の種類と濃度)の解明

Zr と Cu という 2 元素からなる 2 元合金と Zr, Cu, 第 3 元素(X) からなる 3 元合金を作製し、金属間化合物 ZrCu に固溶しうる第 3 元素 X の種類とその組成範囲(濃度)を明らかにする。本研究では、第 3 元素(X)の候補として Al に注目する。

(2) 第 3 元素 X の濃度が ZrCu の Ms, Mf, As, Af に及ぼす影響の解明

上記(1)で作製した第 3 元素 Al を固溶した ZrCu の Ms, Mf, As, Af に及ぼす X 濃度の影響を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究で作製した Zr-Cu<sub>2</sub> 元合金および Zr-Cu-Al 3 元合金の公称組成は Zr-(50-x)Cu (x = 67, 45, 50, 55, 41 at.%)と Zr-(50-y/2)Cu-yAl (y = 2, 6 at.%)である。これらの材料を表 1 に示す記号によって表す。いずれの材料も、素材として Zr (クリスタルバージルコニウム, 99.95at.%), Cu (99.99 at.%), Al (at.%)を使用した。表 1 に示す組成に秤量した素材に対し Ar 雰囲気中でのアーク溶解を施しボタン型母合金を作製した(図 1)。

Table 1 Compositions and abbreviations of Zr-Cu binary and Zr-Cu-Al ternary alloys.

Alloy	Nominal compositions	Abbreviations	Intermetallic compound
Zr-(100-x)Cu	Zr-33 Cu (x = 67 at.%)	Zr67	Zr <sub>2</sub> Cu
	Zr-45 Cu (x = 55 at.%)	Zr45	
	Zr-50 Cu (x = 50 at.%)	Zr50	ZrCu
	Zr-45 Cu (x = 55 at.%)	Zr55	
	Zr -59 Cu (x = 41 at.%)	Zr41	Zr <sub>7</sub> Cu <sub>10</sub>
Zr-(50-y/2)Cu -y Al	Zr-49Cu-2Al (y = 2 at.%)	2Al	
	Zr-47Cu-6Al (y = 6 at.%)	6Al	

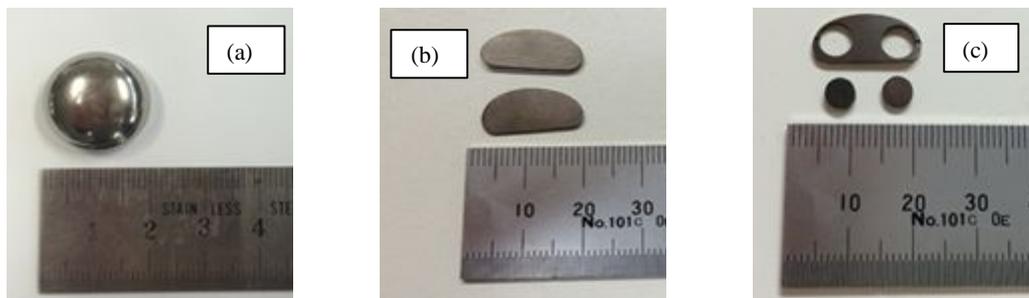


Fig.1 Fabricated alloys (a) button type master alloy, (b)plate type specimen for XRD measurement and (c) disc type specimen for DSC measurement.

なお、作製した母合金内部での偏析などを避けるため、作製した母合金を裏返し再度アーク溶解を施す処理を4回以上繰り返した。次に精密切断機を使用してボタン型母合金から厚さ1~2 mmの板状試験片を作製した。さらに放電加工機によって直径4 mmの円盤状試験片を作製した。

作製したZr-Cu 2元合金とZr-Cu-Al 3元合金の結晶構造、マルテンサイト変態温度をX線回折(XRD)、示差走査熱量分析(DSC)によりそれぞれ調べた。XRDの試験条件は、線源Cu-K $\alpha$ 線、管電圧40mA、管電流40kVである。DSCの試験条件は、加熱・冷却速度0.167 K/secである。なお、XRD試験には板状試験片を使用し、DSCには円盤状試験片を使用した。

#### 4. 研究成果

Zr-Cu 2元合金とZr-Cu-Al 3元合金の結晶構造をXRDによって調べた。まず、Zr-Cu 2元合金の結晶構造の組成依存性を調べ、平衡状態図から予測される結晶構造との比較を行った。図2はZr-Cu 2元合金のXRDパターンであり、作製した合金の結晶構造は組成によって変化することを示している。すなわち、Zr(at.)/Cu(at.)の値が1であるZr50合金において材料を構成する主成分はZrCu(M)である。一方で、Cu-richな組成であるZr45合金においてはZrCu(M)に加えてZr<sub>7</sub>Cu<sub>10</sub>が存在し、Zr-richな組成であるZr55合金においてはZrCu(M)に加えてZr<sub>2</sub>Cuが存在する。なお、Zr45合金、Zr50合金およびZr55合金いずれにおいても、ZrCu(M)が確認され、ZrCu(P)は確認できない。したがって、高温安定相であるZrCu(P)は合金の凝固過程で全てZrCu(M)にマルテンサイト変態したことが分かる。さらにZr(at.)/Cu(at.)の値が約2であるZr67においては、ZrCu(M)は確認されず、主成分としてZr<sub>2</sub>Cuが存在する。以上の結果より、本研究で作製したZr-Cu 2元合金の結晶構造は平衡状態図から予測できる結晶構造と一致することを確認した。

次にZr-Cu-Al 3元合金の結晶構造に及ぼすAl濃度の影響を調べた。図3はZr-Cu-Al 3元合金のXRDパターンであり、同図中の0Alは前述したZr-Cu 2元合金のZr50合金を指している。図3から0Al合金、2Al合金および6Al合金いずれにおいても主構成要素はZrCuであること、およびZrCuの結晶構造はAl濃度に依存することが分かる。すなわち、Alを添加しない0Al合金においてはZrCu(M)のみが存在するのに対して、Alを添加した2Al合金と6Al合金においてはZrCu(M)に加えてZrCu(P)が存在する。ZrCu(M)とZrCu(P)以外の結晶は確認できないことから、添加したAlはZrCu中に固溶されたと考えられる。以上に示した図3の結果よりZrCuのマルテンサイト変態開始温度(Ms点)と終了温度(Mf点)に及ぼすAl濃度の影響は以下のように推察できる。すなわち、0Al合金においてはZrCuのMf点は室温以上であるため、室温での結晶構造はZrCu(M)単相となる。一方でAlを固溶するZrCuのMf点は室温以下に低下し、2Al合金と6Al合金では室温で未変態ZrCu(P)が残留する。さらに、Ms点とMf点は固溶するAl濃度が高いほど低下し、2Al合金よりも6Al合金のほうが室温での未変態ZrCu(P)体積分率が高い。

Zr-Cu 2元合金とZr-Cu-Al 3元合金のマルテンサイト変態温度をDSCによって調べた。まず、Zr-Cu 2元合金のマルテンサイト変態温度の組成依存性を調べた。図4はZr50合金のDSC曲線

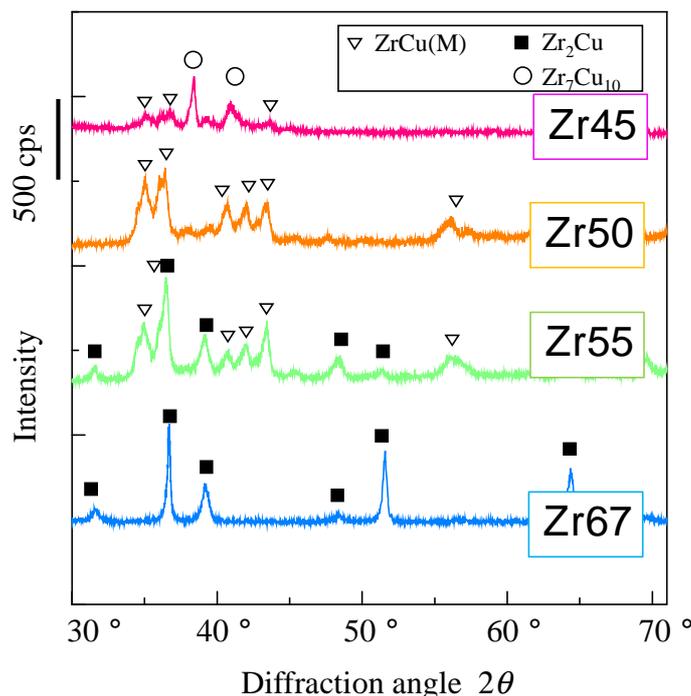


Fig.2 XRD patterns of Zr-Cu binary alloys. Compositional dependence of crystalline structure.

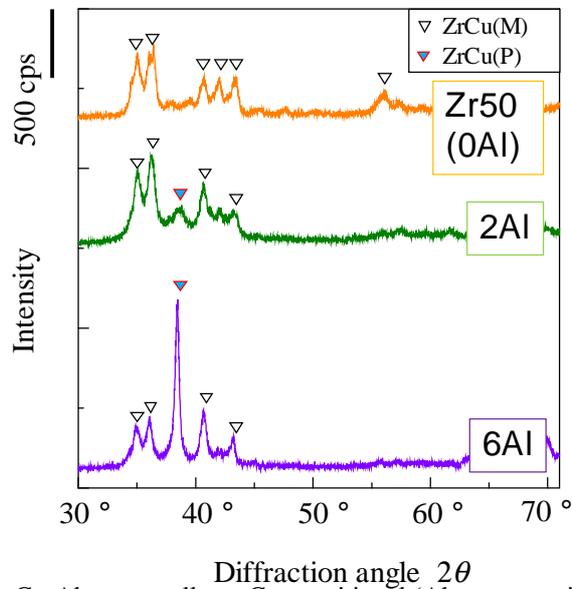


Fig.3 XRD patterns of Zr-Cu-Al ternary alloys. Compositional (Al concentration) dependence of crystalline structure of ZrCu.

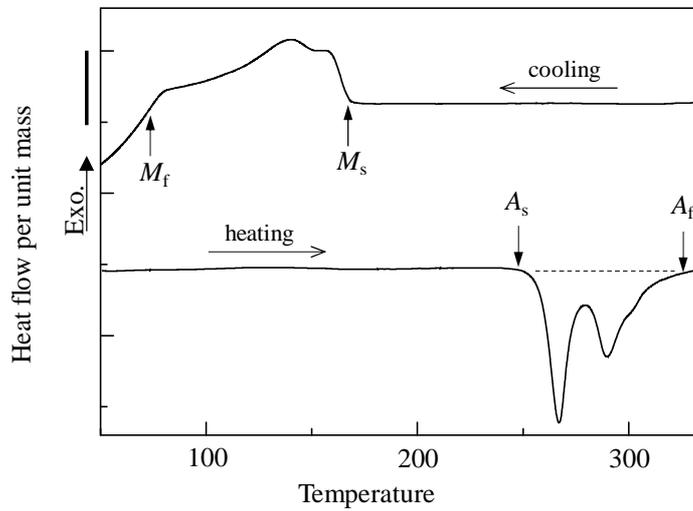


Fig.4 DSC curves of Zr-50Cu alloy. Endothermic reaction (reverse martensitic transformation) during heating process and exothermic reaction (martensitic transformation) during cooling process.

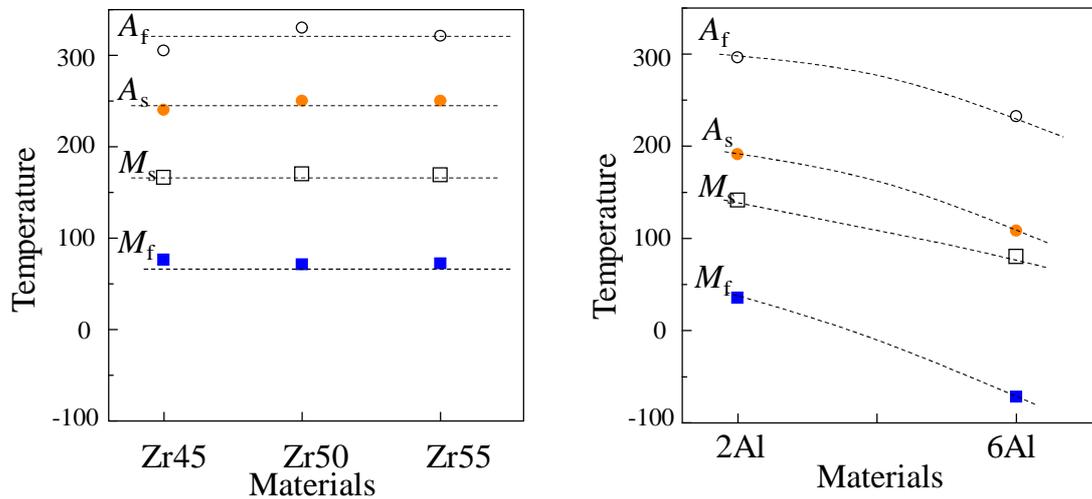


Fig.5 Martensitic transformation temperatures ( $M_s$  and  $M_f$ ) and reverse martensitic transformation temperature ( $A_s$  and  $A_f$ ) of Zr-Cu binary and Zr-Cu-Al ternary alloys.

であり、加熱時に逆マルテンサイト変態に対応する吸熱反応、冷却時にマルテンサイト変態に対応する発熱反応が生じていることを示している。これら吸熱および発熱反応から逆マルテンサイト変態開始温度(As点),終了温度(Af点),Ms点,Mf点を求めた。なおZr45合金とZr55合金においても図4と同様のDSC曲線が得られた。図5は,Zr-Cu 2元合金のマルテンサイト変態温度に及ぼす組成の影響を示しており,いずれの合金も組成によらずほぼ一定のMs点,Mf点,As点,Af点を示すことが分かる。

次に,Zr-Cu-Al合金のマルテンサイト変態温度に及ぼすAl濃度の影響を調べた結果を図6に示す。図6に示すように,Ms点,Mf点,As点,Af点いずれの温度もAl濃度が高いほど低下していることが分かる。これらの結果は,先に推測した傾向と一致しており,ZrCuのマルテンサイト変態温度をAl添加によって制御できることが分かった。この知見はZr-Cu系形状記憶合金をベースにした高温駆動型形状記憶合金を実現する上で重要である。

#### 5. 主な発表論文等

##### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

Effect of alloy composition on phase transformation behavior of Zr-Cu shape memory alloy, Hitoo Tokunaga, 4(5) 1-8 2017年10月 [査読有り]

Shape memory effect and compositional dependence of Zr-Cu binary and Zr-Cu-Al ternary alloy, Hitoo Tokunaga, Transaction of the Materials Research Society Japan, 2016年6月[査読有]

##### 〔学会発表〕(計 6 件)

1. 徳永仁夫, Zr-Cu合金の結晶構造と硬さに及ぼすZr濃度及び純度の影響, 日本機械学会九州支部第72期講演会, 2019年3月
2. 岡元友佑, 徳永仁夫, 放電プラズマ焼結により作製したZr-Cu形状記憶合金のビッカース硬さ, 日本機械学会九州支部北九州講演会, 2019年9月
3. 徳永仁夫, 岡元友佑, 等原子比近傍Zr-Cu系形状記憶合金の硬度, 日本機械学会2018年度年次大会, 2018年8月
4. Hitoo Tokunaga, Effect of alloy composition on microstructure and martensitic transformation temperature of Zr-Cu system shape memory alloy, 3<sup>rd</sup> International conference on Material Engineering and Smart materials, 2018年8月
5. Takuya Kunishi and Hitoo Tokunaga, Compositional dependence of martensitic transformation behavior and microstructure of Zr-Cu system shape memory alloys, 第27回日本MRS年次大会, 2017年12月
6. 徳永仁夫, 岡元友佑, 中村祐三, 放電プラズマ焼結による形状記憶合金CuZrの作製, M&M2017材料力学カンファレンス, 2017年10月

##### 〔図書〕(計 0 件)

##### 〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年:  
国内外の別:

##### 〔その他〕

ホームページ等

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。