

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2010

課題番号：19360320

研究課題名(和文) 超高温における形状記憶効果の発現メカニズム解明による特性向上

研究課題名(英文) Improvement of shape memory effect for high-temperature shape memory alloys

研究代表者

御手洗 容子 (MITARAI YOKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境・エネルギー材料萌芽ラボ・グループリーダー

研究者番号：10343881

研究成果の概要(和文)：

形状記憶合金における形状回復は、マルテンサイト変態を介して起こる。高温変形後、マルテンサイト変態点以上に加熱することにより、歪みが回復する高温形状記憶合金の設計指針を明らかにすることを目的とする。マルテンサイト変態温度が高いTi(Pt,Ir)に着目し、相変態や歪み回復効果について検討した。850°Cで変形した後変態点以上に加熱することにより、最大2%の歪み回復を示し、Ti(Pt,Ir)が高温形状記憶合金として有望であることが明らかとなった。Ir添加により、変態時に導入される変態歪みや結晶構造の制御により、歪み回復量を改善できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：

Shape memory effect is related with martensitic transformation in shape memory alloys. In this study, alloy design of high-temperature shape memory alloys whose applied strain at high temperature is recovered by heating above phase transformation temperature will be clarified. We focused on Ti(Pt, Ir) with high phase transformation temperature. Phase transformation and strain recovery of Ti(Pt, Ir) were investigated. The 2% of recovery strain was obtained in Ti(Pt, Ir) deformed at 850 degree C after heating above phase transformation temperature. It clearly indicates that Ti(Pt, Ir) is very promising as high-temperature shape memory alloys. It is also clear that strain recovery will be improved by controlling of phase transformation strain during phase transformation and crystal structure by addition of Ir.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2008年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2009年度	3,200,000	960,000	4,160,000
2010年度	3,200,000	960,000	4,160,000
年度			
総計	12,600,000	3,780,000	16,380,000

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、インテリジェント材料、形状記憶合金

1. 研究開始当初の背景

通常の金属材料は、外力を加えると変形前の形に戻らないが、「形状記憶合金」や「超弾性合金」は、変形後にある一定の温度以上に加熱、あるいは外力の除荷により、元の形状

に回復する性質を持つ。これらはマルテンサイト変態に伴い発現する特性であるが、この特徴を生かして、歯科矯正などの医療分野、携帯電話のアンテナ、温度制御のアクチュエーター、パイプの継手、メガネのフレームな

どの工業分野、などの広い分野で利用されている。しかし、これまで使用されている形状記憶合金はマルテンサイト変態温度が室温近傍のため、室温近傍でしか形状記憶・超弾性効果が発現しない。一方、近年、発電・化学反応プラント室内での機器作動状態の制御などに必要となる 500°C以上の温度域で作動可能な変位型アクチュエータ・センサ材料やジェットエンジンやガスタービンの超高温部品として、高温形状記憶合金の利用が検討されている。しかし、高温で動作する形状記憶合金としては、これまで PdTi(520°C)、NiAl(700°C)、RuTa, RuNb(1000°C)などについて研究があるのみで、高温形状記憶合金に関する研究はまだ少なく、実用に耐えうる材料は開発されていない。

2. 研究の目的

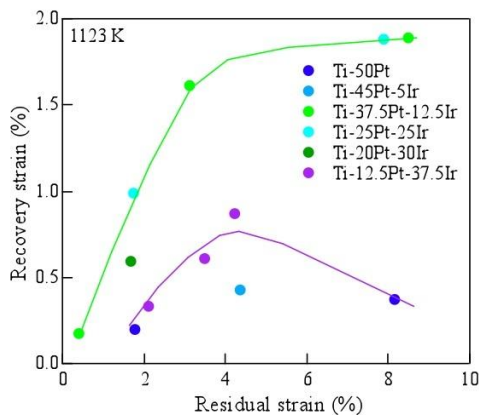
本研究では、我々が高温形状記憶合金として着目している Ti(Pt,Ir)化合物について、相変態、組織、形状記憶効果について調べ、高温形状記憶合金の設計指針を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

アーク溶解法により、Ti(Pt, Ir)インゴットを作製した。マルテンサイト変態点以上で熱処理をした後に氷水焼き入れを行った。これらの試料を用いて、室温および 850°Cにおいて、圧縮試験を行い、変形後の試料を変態温度以上に加熱することにより歪み回復（形状記憶効果）を測定した。また、高温 X線回折装置を用いて、室温から 1300°Cまでの温度範囲で、結晶構造および格子定数を調べた。

4. 研究成果

圧縮試験により測定された回復歪みは、室温変形では最大 1.2%、850°C変形では最大 2%であった(図 1)。残留歪みが室温変形で 2%を超えると、また 850°C変形では、4%を超える



と、回復歪みが減少した。

図 1 850°Cで変形したときの回復歪み。

図 2 に、残留歪みに対してどの程度の回復を示したかを示す回復率を Ir の濃度に対して示す。

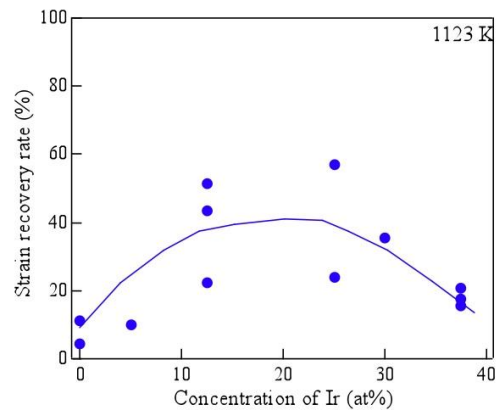


図 2 850°Cで変形を加えた合金の Ir 濃度に対する回復率

大きな回復を示したのは、Ti-12.5Pt-37.5Ir と Ti-25Pt-25Ir であった。これは、これまでに見いだされてきた RuNb などの高温形状記憶合金に匹敵する回復歪みであり、Ti(Pt, Ir)が高温形状記憶合金として有望であることを示している。

これまで、Ti(Pt, Ir)のマルテンサイト変態における変態点以上の母相と変態点以下のマルテンサイト相の構造が不明であったため、高温 X線装置を用いて、Ti(Pt, Ir)の 1300°Cまでの結晶構造を明らかにした。その結果、マルテンサイト変態点以上ではどの組成でも、TiPtと同様に B2 構造であり (図 3)、マルテンサイト変態点以下では B19 構造であることが明らかとなった(図 4)。

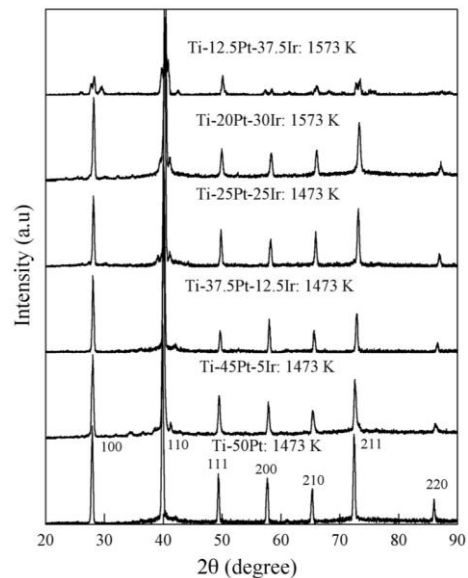


図 3 1200°Cおよび 1300°Cにおける合金の X線回折図形。すべて B2 構造であることを示す。

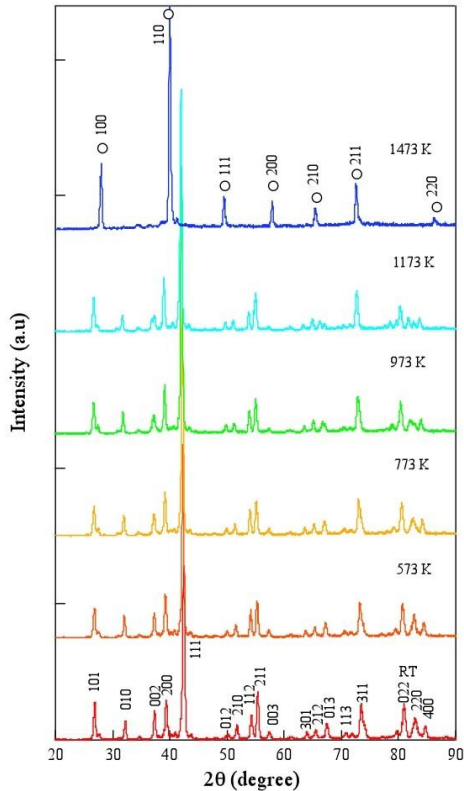


図 4 Ti-45Pt-5Ir の室温から 1200°C での X 線回折図形。900°C までは B19 構造であることがわかる。他の組成の合金も同様な結果であった。

B19 構造の温度に対する格子定数変化を明らかにし、B2→B19 変態による体積歪みを計算した。TiPt は体積歪みが 2.5% となり、通常使われる TiNi より大きいことがわかった。そのため、変態中に不可逆な歪みが導入され、形状記憶効果が小さくなることが明らかとなった。Ir を添加することによって体積歪みは最大 4% まで大きくなり、その後、さらに Ir 量が増加することにより、体積歪みは TiPt よりも小さくなった。(図 5)

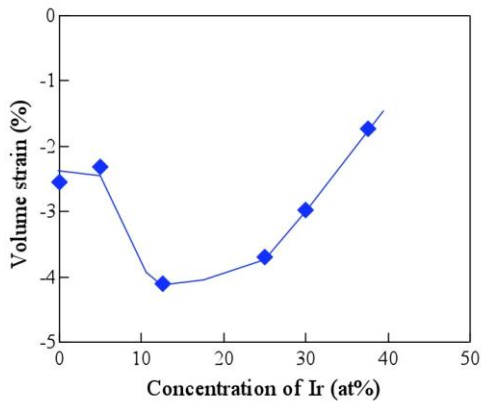


図 5 変態時の母相とマルテンサイト相の体積歪み。

体積歪みが大きな組成の合金が比較的大きな形状記憶効果を示したが、通常、大きな体積歪みは永久歪みを導入するため、形状記憶効果を妨げる。Ir 添加による格子定数の変化を詳細に調べた結果、比較的大きな形状記憶効果が発現する組成は、結晶構造が斜方晶から正方晶に近い構造に変化し、その結果、マルテンサイト双晶界面の移動が容易になっている可能性があることを示唆した。体積歪みの効果だけでなく、結晶構造の変化に伴う双晶界面移動度が形状記憶効果に大きな影響をおよぼしていることを明らかにした。

最後に典型的な組織を図 6 に示す。すべての合金について、典型的なマルテンサイト双晶組織が観察された。この組織は、TiPtIr において同素変態が起こるだけではなく、拡散を伴わないマルテンサイト変態を起こしている事を示している。Ir 量が多い合金は比較直線的な双晶が観察されたが、その他の合金では合金組成と組織に明確な関係が見いだせなかった。そのため、生成組織と回復率との関係はまだ不明であり、今後の検討が必要である。

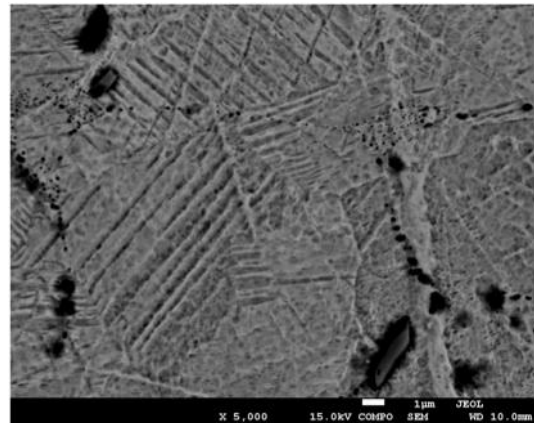


図 6a Ti-50Pt の組織

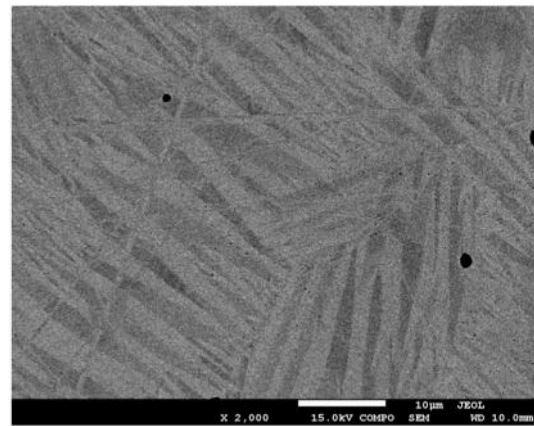


図 6b Ti-25Pt-25Ir の組織

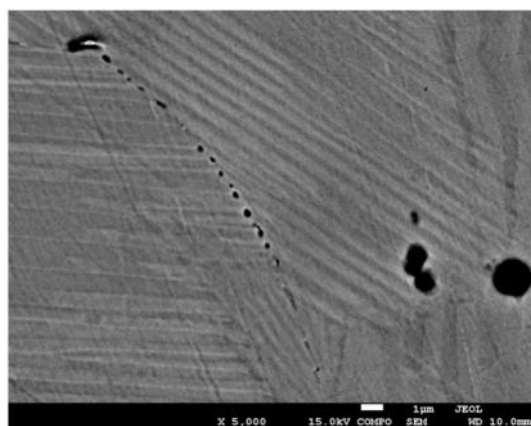


図 6c Ti-20Pt-30Ir の組織

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 5 件)

- ① Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, H. Hosoda, Phase transformation and shape memory effect of Ti(Pt, Ir), Met. Trans A, submitted. 査読有
- ② Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, H. Hosoda, Shape memory effect and pseudoelasticity of TiPt, Intermetallics, 18 (2010), 2275-2280. 査読有
- ③ C. Y. Cui, D. H. Ping, Microstructural evolution and ductility improvement of a Ti-30Nb alloy with Pd addition, J. Alloys Compounds, 471 (2009), 248-252. 査読有
- ④ D. H. Ping, Y. Yamabe-Mitarai, C. Y. Cui, F. X. Yin, M. A. Chudhry, Stress-induced α' martensitic (110) twinning in β -Ti alloys, App. Phys. Lett., 93, (2008) pp. 151911-1 – 151911-3. 査読有
- ⑤ M. Nishida, M. Matsuda, Y. Yasumoto, S. Yano, Y. Yamabe-Mitarai and T. Hara, Crystallography and morphology of twins in equiatomic TiPt martensite, Mater. Sci. and Tec. 24, 8, (2008), 884-889. 査読有

[学会発表] (計 17 件)

- ① Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, and H. Hosoda, Phase transformation and Shape memory effect of Ti(Pt, Ir), TMS 2011, 2011.3.2, アメリカ、サンディエゴ
- ② 御手洗容子、原徹、三浦誠司、細田秀樹、Ti-Pt-Ir 三元合金のマルテンサイト変態温度、金属学会、2010. 9. 25, 北大
- ③ Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, and H. Hosoda, High temperature shape memory alloys using Platinum group metals, IFAMST-7, 2010.6.28, 中国、大連
- ④ D. H. Ping, Y. Yamabe-Mitarai,

Martensitic Structure in a High Temperature TiNbPd Shape Memory Alloy, IFAMST-7, 2010.6.28, 中国、大連

⑤ Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, and H. Hosoda, Shape memory effect and pseudoelasticity of Ti(Pt, Ir), SMST 2010, 2010.5.17, アメリカ、モントレール

⑥ T. Hara, Y. Yamabe-Mitarai, M. Nishida, E. Okunishi, Microstructure and Crystal structure Analysis of Ti(Pt, Ir) martensite using Cs corrected STEM, SMST 2010, 2010.5.17, アメリカ、モントレール

⑦ 御手洗容子、原徹、三浦誠司、細田秀樹、TiPtIr の擬弾性効果と形状記憶特性、金属学会、2010.3.30, 筑波大学

⑧ Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, and H. Hosoda, Mechanical Properties of High-Temperature Shape Memory Alloys, Ti(Pt, Ir), Thermec 2009, 2009.8.30, ドイツ、ベルリン

⑨ D. H. Ping, Martensitic twinning in Ni-free beta-ti-oe Ti shape memory alloys, 2nd International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, 2009.7.8-7.11, Weihai, China

⑩ 御手洗容子、原徹、三浦誠司、細田秀樹、TiPt の形状記憶特性、金属学会、2008. 9. 23, 熊本大

⑪ S. Yano, Y. Yasumoto, M. Matsuda, T. Hara, Y. Yamabe-Mitarai, M. Nishida, Electron Microscopy Study of Ti-Pt High Temperature Shape Memory Alloy, ICOMAT 2008, 2008.6.29, アメリカ

⑫ M. Matsuda, S. Yano, Y. Yasumoto, T. Hara, Y. Yamabe-Mitarai, M. Nishida, Transmission Electron Microscopy Studies of Twins in Ti-Pt Alloy, ICOMAT 2008, 2008.6.29, アメリカ

⑬ T. Hara, Y. Yamabe-Mitarai, M. Nishida, Analysis of Stacking Structure and Morphology in Ti₄₀(Pt_xIr_{50-x}) Martensite by HRTEM and HAADF-STEM, ICOMAT 2008, 2008.6.29, アメリカ

⑭ Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, and H. Hosoda, Shape memory behavior of TiPt, SMST 2007, 2007.12.5, 筑波

⑮ S. Yano, Y. Yasumoto, M. Matsuda, Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, M. Nishida, Electron Microscopy Study of Ti-Pt High Temperature Shape Memory Alloy, SMST 2007, 2007.12.5, 筑波

⑯ 原徹、御手洗容子、奥西栄司、Ti₅₀(Ir_xPt_{50-x}) 合金マルテンサイト相の周期構造の HAADF-STEM による観察、2007.9.21 金属学会、岐阜

⑰ 御手洗容子、原徹、三浦誠司、細田秀樹、TiPt の擬弾性効果、金属学会、

2008.3.27, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

御手洗 容子 (MITARAI YOKO)
独立行政法人物質・材料研究機構・環境・
エネルギー材料萌芽ラボ・グループリー
ダー
研究者番号 : 10343881

(2) 研究分担者

原 徹 (HARA TORU)
独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ
計測センター・主幹研究員
研究者番号 : 70238161

平 徳海 (PIN DEHAI)
独立行政法人物質・材料研究機構・超耐
熱材料センター・主任研究員
研究者番号 : 80354207

(3) 連携研究者

なし