

機関番号：17401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760521

研究課題名 (和文) マルテンサイト変態を利用した新規 B2 型金属間化合物の高延性化に関する研究

研究課題名 (英文) Enhancement of ductility in B2-type intermetallic compound with martensitic transformation

研究代表者

松田 光弘 (MATSUDA MITSUHIRO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：80332865

研究成果の概要 (和文)：B2 型金属間化合物である ZrCo 基合金の高延性化を図るため、マルテンサイト変態を積極的に利用した合金開発を行うとともに、高延性発現のメカニズムについて検討した。Co を Ni、Pd および Pt で置換することにより、引張強度と伸びは飛躍的に上昇した。これら破断部近傍には母相よりも硬質な加工誘起マルテンサイト相が多数生成していたことから、高延性の発現は一種の変態誘起塑性に起因したものである。

研究成果の概要 (英文)：The improvement of tensile ductility of B2-type ZrCo-based alloy were performed by martensitic transformation. The mechanism of ductility enhancement in those alloys was also discussed. The tensile strength and elongation were increased by substituting Ni or Pd or Pt for Co in the ZrCo-based alloy. The deformation-induced martensite was dominantly formed in the B2 parent phase near the fractured edge. Consequently, we conclude that the remarkable enhancement of the ductility is due to the transformation-induced plasticity associated with the deformation-induced martensite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：金属間化合物、マルテンサイト変態、透過型電子顕微鏡、高延性化、格子欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

金属間化合物は高硬度かつ優れた高温強度を有するとともに、良好な超伝導特性や半導体特性を示すことから科学技術の発展には必要不可欠な材料であるが、必然的に変形能に乏しく、常温では脆いものが多い。常温におけるこの脆さは金属間化合物の最大の問題であり、また難加工性な面からも製造コストが高価となる。したがって、「金属間化合物の高延性化」は学問上での基礎研究なら

びに工業的な用途からも重要な課題である。その中で近年、室温にて約 7%の比較的高延性を有する新規 B2 型金属間化合物 (ZrCo<sub>2</sub> 元合金) が開発されている。しかしながら、それら合金の微細組織ならびに変形機構などの詳細な考察は行われておらず、高延性に関するメカニズム等も明らかにされていない。

我々はこれまでに、高延性を示す ZrCo 合金の Co と全率固溶型元素である Ni を組み合わせる新たな合金開発を試みた結果、室温に

て約 23%もの(ZrCo 合金の 3 倍以上)極めて高い延性を有することを発見している。さらに本合金の透過型電子顕微鏡(TEM)観察による微細構造解析の結果、特に応力負荷が集中的に加わる試験片中央部付近において、数多くのマルテンサイト相が生成していることを見出した。マルテンサイト変態が高延性化に寄与する代表的なものとして、鉄系合金の TRIP 鋼ならびにセラミックス分野における部分安定化ジルコニア合金が挙げられるが、Zr-Co-Ni 合金などの非鉄金属における TRIP 現象の報告例は無い。

## 2. 研究の目的

次の 3 項目について詳細な調査を行う。

### (1) 高延性を有する Zr-Co-Ni 合金の微細構造解析

室温にて優れた延性を有する Zr-Co-Ni 合金の破断部近傍には、B2 母相中に多数の加工誘起マルテンサイト相が観察される。従って、変形が進むにつれてマルテンサイト相が生成し、母相よりも硬いために応力集中部が強化され、その部分での変形が生じなくなり他の部分で変形が進行して大きな均一伸びが得られる、すなわち変態誘起塑性(TRIP)現象が生じていると考えられる。そこで、まずは TEM 観察によりそれらを実証するとともに、本マルテンサイト相に関する研究報告例が無いことから、マルテンサイト相自体の諸特性(晶癖面、バリエーション種類、内部欠陥など)について明確にする。

### (2) 高延性化に向けた新規 B2 型 Zr 基金属間化合物の合金組成探査

TRIP 現象により本系合金の高延性化が実現できているとすれば、マルテンサイト変態を有する合金元素を添加すればさらなる特性改善が期待される。そこで、Zr 基金属でマルテンサイト変態を有する代表的な 2 元合金(ZrCu, ZrPd および ZrPt 合金など)について調査する。その際、すべり系の同定や加工誘起マルテンサイト相についても検討する。

### (3) マルテンサイト変態による B2 型金属間化合物の高延性化に向けたアプローチ

上記の結果を基に、Zr 基以外の B2 型金属間化合物の高延性化に向けたアプローチとして、TRIP 効果を考慮した合金組成探査を行う。そのことで、今後の材料設計に関する指針を得る。

## 3. 研究の方法

Ar アーク溶解により  $Zr_{50}Co_{50-x}M_x$  ( $M=Ni, Cu, Pd, Pt$ ) ( $x=0\sim50$ ) 合金および Ti-Co-M ( $M=Ni, Pd$ ) 合金を作製し、供試材とした。得られたインゴットを所定の形状に切断し、溶体化処理後(1173K-3.6ks)、XRD による相の同定、冷間圧延および室温にて硬度試験や引張試験により機械的性質の調査を行った。また、引

張変形後の試料はツイングジェット電解研磨により薄膜化し、TEM 観察に供した。

## 4. 研究成果

加工誘起マルテンサイト変態の特徴について調査するため、室温にて約 23%の破断伸びを有する  $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$  合金について種々の引張残留ひずみ材を作製し、その変形組織を調査した。図 1 に 2.5%の引張ひずみが残留した合金の TEM 観察結果を示す。これより midrib 状のコントラストを有するレンズ状のマルテンサイト相(B33 構造)が観察された。母相とマルテンサイト相の方位関係は  $(010)_{B2} // (021)_{B33}$ 、 $(110)_{B2} // (010)_{B33}$ 、 $[001]_{B2} // [100]_{B33}$  であった。またマルテンサイトバリエーションは 6 種類存在し、レンズ内の midrib 状のコントラストは  $\{021\}_{B33}$  双晶であることが明らかとなった。さらに図 2 に示すように、変形量を増加させるとその界面は  $\{100\}_{B2}$  に沿って成長し、破断材(図 3)においては格子状のバリエーション組織となった。また本合金に生成するマルテンサイト相は硬度値、界面の成長、熱ヒステリシス等から判断すると熱弾性・非熱弾性マルテンサイトの両方の特性を兼ね備えていた。

以上より Zr-Co-Ni 合金の延性向上には、マルテンサイト変態が深く関与していることが分かった。従って Zr-Co 合金の高延性化には、等原子比合金でマルテンサイト変態が起こる Zr-X 合金を探索し、Co を X 元素で置換することが有望と考えられる。その候補と

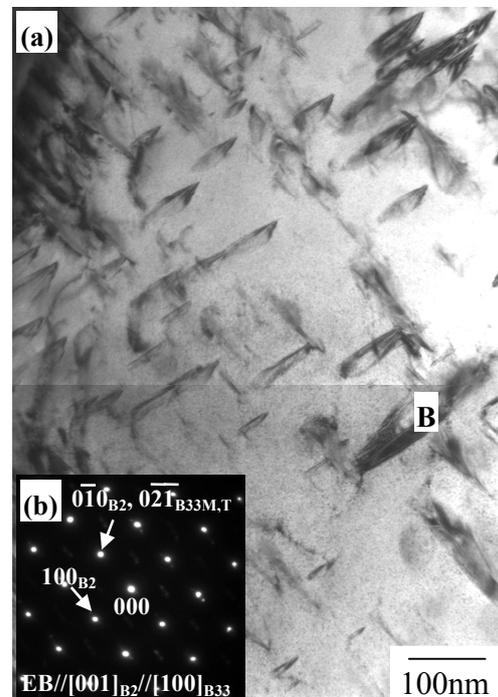


図 1 (a)2.5%引張ひずみが残留した  $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$  合金の明視野像。(b)(a)の領域 B からの電子回折図形。

して, ZrCu 合金(B2 $\leftrightarrow$ B19' 構造 変態点:約 413K), ZrPd 合金(B2 $\leftrightarrow$ B33 構造 変態点:約 873K, B33 $\leftrightarrow$ Monoclinic 変態点:約 473K) および ZrPt 合金(B2 $\leftrightarrow$ B33 構造 変態点:約 1863K)に着目した.

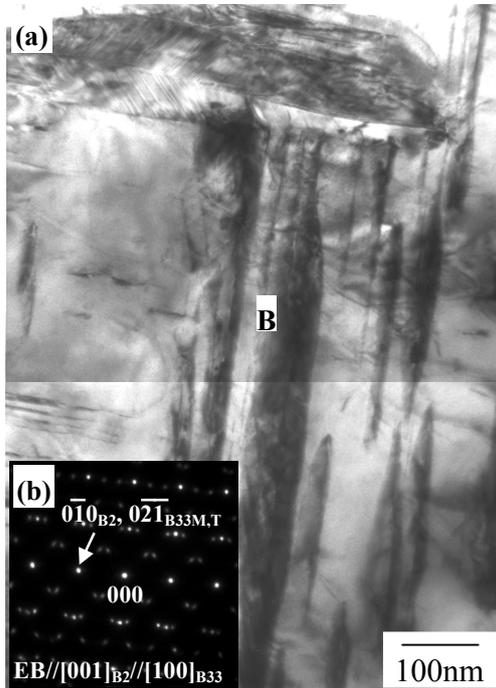


図 2 (a)5%引張ひずみが残留した  $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$  合金の明視野像。(b)(a)の領域 B からの電子回折図形。

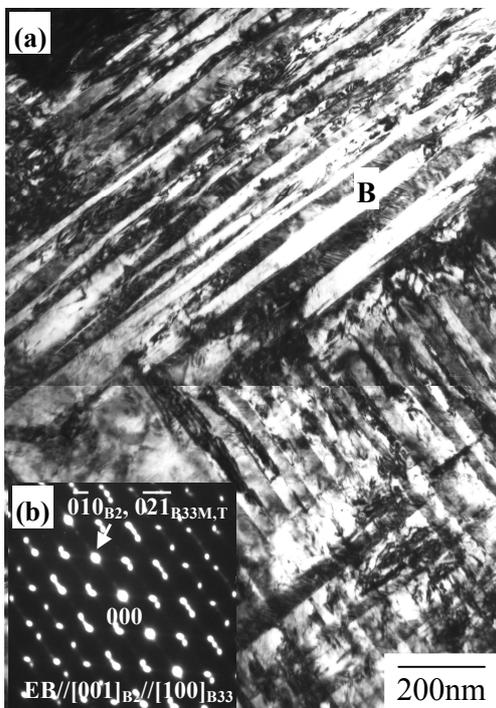


図 3 (a) $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$  合金の破断部近傍の明視野像。(b)(a)の領域 B からの電子回折図形。

## (1) Zr-Co-Cu 合金

$Zr_{50}Co_{50-x}Cu_x$  合金を作製した結果, Cu 量が 18%以上になると B2 構造に加え, 室温でマルテンサイト相である B19' 構造が観察された. Zr-Co-Ni 合金と同様に B2 母相は低硬度かつ最大冷間圧下率が高い値を示し, B19' マルテンサイト相は高硬度かつ低延性を示すことがわかった. 室温での引張試験の結果, Cu 量の増加に伴い延性は若干改善されたが, 図 4 に示すように最高伸びを示した  $Zr_{50}Co_{42}Cu_8$  合金においても, 全伸びは約 10% 程度であった. 引張破断部の TEM 観察を行ったところ, Zr-Co-Ni 合金と同様に活動すべり系は,  $\langle 100 \rangle \{001\}_{B2}$  および  $\langle 100 \rangle \{011\}_{B2}$  であったが, 加工誘起マルテンサイト相の存在は確認できなかった. 従って, 顕著な延性の改善にはつながらなかったといえる. 今後さらに合金組成を絞り込むことで, 加工誘起マルテンサイト相の生成条件が見つかるものと考えられる.

## (2) Zr-Co-Pd 合金

$Zr_{50}Co_{50-x}Pd_x$  合金を作製した結果, Pd 量が 12%以上になると, 室温で B33 構造を有する熱誘起マルテンサイト相が観察された. Pd 量の変化に伴う硬度値および最大冷間圧下率を測定した結果, 12%までは ZrCo 合金と比較して硬度は一旦低下し, それ以上になると硬度値は著しく上昇することがわかった. これは Zr-Co-Ni 合金と同様に, 硬質なマルテンサイト相の生成に起因したものと考えられる. また最大冷間圧下率についても, B2 構造の場合は低硬度かつ高い圧下率を示すが, マルテンサイト相においては硬質かつ脆性を示すことがわかった. これら合金を引張試験に供したところ, Pd 量の増加に伴い, 降伏強度, 引張強度および延性は著しく向上し, 図 4 に示すように  $Zr_{50}Co_{40}Pd_{10}$  合金において, 降伏強度約 380MPa, 全伸び約 22% (ZrCo 合金の 3.5 倍)と極めて優れた機械的性質を示した.

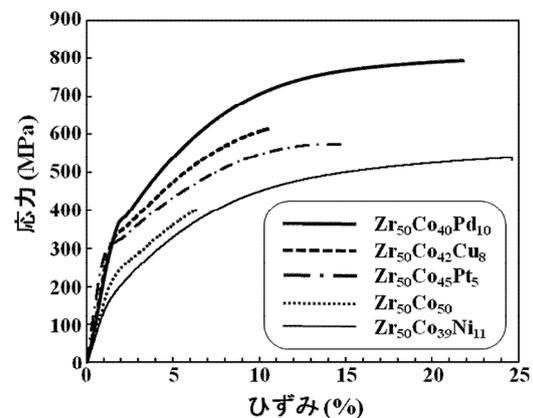


図 4 室温における各種 ZrCo 基合金の引張応力-ひずみ曲線。

この破断材の TEM 観察を行った結果、Zr-Co-Ni 合金と同様に主なすべり系は、 $\langle 100 \rangle \{001\}_{B2}$  および  $\langle 100 \rangle \{011\}_{B2}$  であり、破断部近傍には図 5 に示すように  $\{021\}_{B33}$  双晶を有する加工誘起マルテンサイト相が多数生成していた。

### (3) Zr-Co-Pt 合金

Zr-Co-Pt 合金における XRD 測定の結果、Pt 置換量の増加に伴い B2 構造の回折ピークに加えて、B33 構造を有するマルテンサイト相の相対強度が増加した。Pt 量が 6%以上になると最大冷間圧下率は著しく低下し、脆化した。引張試験の結果、図 4 に示すように  $Zr_{50}Co_{45}Pt_5$  合金において引張降伏強度 291MPa、全伸び約 14.5%と優れた機械的性質を示すことがわかった。破断材の TEM 観察を行ったところ、加工誘起マルテンサイト相が観察された。以上の結果から、B2 型 ZrCo 基合金はマルテンサイト変態を利用することで、高延性化につながる事が明らかとなった。

次にマルテンサイト変態による B2 型金属間化合物の高延性化に向けたアプローチとして、Zr 基以外の合金について検討した。まずは室温にて脆性を示す TiCo 合金に対し、マルテンサイト変態を有する TiNi 合金および TiPd 合金に着目し、Co を Ni あるいは Pd にて置換した Ti-Co-Ni 合金および Ti-Co-Pd 合金を作製した。室温での引張試験の結果、 $Ti_{50}Co_{30}Pd_{20}$  合金では、降伏強度 599MPa、全伸び約 4.5% (TiCo2 元合金は降伏前に破断) を示し、 $Ti_{50}Co_{30}Ni_{20}$  合金においては、降伏強度 387MPa、全伸び約 7%と優れた延性を有することがわかった。

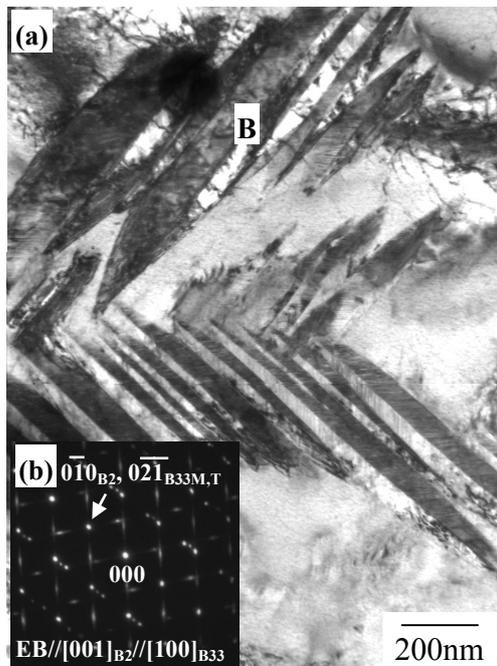


図 5 (a)  $Zr_{50}Co_{40}Pd_{10}$  合金の破断部近傍の明視野像。(b)(a)の領域 B からの電子回折図形。

以上、金属間化合物の高延性化という基礎的かつ重要な課題に対して、非鉄金属においても TRIP 現象を利用したアプローチにより、延性が改善できることを示した。今後はさらに他の合金系への応用展開を図りたい。

### 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)

- ① M. Matsuda, T. Nishimoto, Y. Morizono, S. Tsurekawa and M. Nishida, "Enhancement of Ductility in B2-type Zr-Co-Pd Alloys with Martensitic Transformation", *Intermetallics*, Vol. 19 (2011) 894-899. 査読有
- ② M. Matsuda, T. Nishimoto, K. Matsunaga, Y. Morizono, S. Tsurekawa and M. Nishida, "Deformation Structure in Ductile B2-Type Zr-Co-Ni Alloys with Martensitic Transformation", *J. Mater. Sci.*, Vol. 46 (2011) 4221-4227. 査読有
- ③ 松田光弘, 西田稔, "マルテンサイト変態を利用した高延性 ZrCo 基合金の開発", *金属*, Vol. 80 (2010) 562-566. 査読有
- ④ M. Matsuda, K. Hayashi and M. Nishida, "Ductility Enhancement in B2-Type Zr-Co-Ni Alloys with Martensitic Transformation", *Mater. Trans.*, Vol. 50 (2009) 2335-2340. 査読有

[学会発表] (計 10 件)

- ① 松田光弘, "マルテンサイト変態を利用した高延性 ZrCo 基合金の開発" 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会, 9 月 27 日, 北海道大学.
- ② 岩本芳明, "マルテンサイト変態による B2 型 Zr-Co-Pt 合金の高延性化" 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 大会, 9 月 27 日, 北海道大学.
- ③ 松田光弘, "マルテンサイト変態による B2 型 Zr-Co-Ni 合金の高延性化" 日本金属学会 2009 年秋期 (第 145 回) 大会, 9 月 17 日, 京都大学吉田キャンパス.
- ④ M. Matsuda, "Microstructure and Mechanical Properties of Zr-Co-Ni Intermetallic Compound" THERMEC' 2009, 8 月 26 日, MARITIM Hotel Berlin, Germany.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

松田 光弘 (MATSUDA MITSUHIRO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号 : 80332865