

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656417

研究課題名(和文) 新しいタイプのジルコニウム基マルテンサイト変態による形状記憶と超弾性の可能性

研究課題名(英文) Development of ZrCo-based shape memory and superelastic alloys with a novel type martensite

研究代表者

松田 光弘 (MATSUDA, Mitsuhiro)

熊本大学・自然科学研究科・准教授

研究者番号：80332865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：Zr-Co-X (X = Ni, Pd, Pt)合金において、熱弾性・非熱弾性の両特性を併せ持つマルテンサイト相が生成することで、簡易曲げ試験により約40%の形状回復率および引張試験により約2%程度の超弾性特性を有することがわかった。また本合金マルテンサイト相において新規な長周期積層構造が存在した。最新鋭の電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察による微細構造解析の結果、6層周期の斜方晶構造(60)を呈し、格子定数はそれぞれ、 $a = 0.34$ nm, $b = 0.45$ nm, $c = 1.53$ nmであった。また空間群はImmmと決定された。

研究成果の概要(英文)：The shape memory effect of about 40% and the superelastic strain of 2% were obtained in Zr-Co-X (X = Ni, Pd, Pt) alloys by convenient bending and tensile tests. This is originated from the formation of martensite with characteristics of both thermal and non-thermal martensitic transformation. A novel long-period stacking-ordered (LPSO) structure of martensite with six layers orthorhombic (60) structure in ZrCo-based alloys was studied by conventional transmission electron microscopy and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy. The lattice parameters of the LPSO structure were estimated to be $a = 0.34$ nm, $b = 0.45$ nm, and $c = 1.53$ nm. The space group of the LPSO structure was determined to be Immm on the basis of the extinction rule and symmetry.

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：形状記憶・超弾性特性 マルテンサイト変態 電子顕微鏡 構造・機能材料 ジルコニウム 長周期積層構造

1. 研究開始当初の背景

現在、Ti-Ni 合金は最も優れた形状記憶・超弾性特性を有する実用型の形状記憶合金として幅広く利用されている。しかしながら、この合金の組成を変更したとしても、形状記憶および超弾性を発現する温度の上限が 200 程度であるため、それ以上の中/高温域においては対応できない。さらに近年、特に欧米諸国の生体・医療関係において Ni のアレルギー性や発がん性が懸念されており、医療生体用材料においては機能性より安全性が最優先されることから、Ni 含有量の低減化および Ni フリーな代替材料が期待されている。そのため、Ti-Ni 合金への第 3 元素の添加や Ti 基合金に関する研究が盛んに行われているが、実用化の際に問題となる加工性の悪さや Ti-Ni 合金の特性に匹敵するような合金の開発には至っていない。

申請者はこれまで Ti-Ni 合金と同じ結晶構造である B2 型金属間化合物の高延性化に関する研究に取り組んでおり、室温にて引張伸び 20%以上(最大冷間圧下率 85%)の極めて優れた延性を有する ZrCo 基合金の開発に成功した。本合金の主成分である Zr は Ti よりも生体適合性に優れており、さらにこの高延性化には新しく見出したマルテンサイト変態が深く関与している。一般に従来の分類ではマルテンサイト相は大きく分けて、熱弾性型と非熱弾性型の 2 種類に分類されるが、本合金に生成するマルテンサイト相は両方の特性を兼ね備えた新しいタイプであることも判明した。

2. 研究の目的

本研究では申請者が発見した新しいタイプの ZrCo 基マルテンサイト変態を利用して形状記憶と超弾性を見出すことが目的である。具体的には次の 2 項目を中心に取り組む。

(1)Zr-Co-X 合金 (X = Ni, Pd, Pt など) マルテンサイト相の形状記憶・超弾性の可能性
超弾性の発現を目的として室温にて B2 母相を呈するように Ni あるいは Pd を 5~15% 程度置換し、簡易曲げ試験および繰り返し引張試験を実施する。

(2)Zr-Co 基合金の微細構造解析と形状記憶効果を目指した合金設計

Zr-Co-X 合金 (X = Ni, Pd など) の溶体化材および引張変形材について電子顕微鏡を用いた微細構造解析を行う。一連の研究により形状記憶を示す条件を確立するとともに、新しいタイプのマルテンサイト組織に関する結晶学的特徴についても明らかにする。

3. 研究の方法

Ar アーク溶解により Zr-(50-X)at%Co-Xat%M (M = Ni, Pd, Pt) (X = 0~50) 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。また簡易曲げ試験により形状記憶特性を評価した。組織観察用試料はツイングジェット電解研磨により薄膜化し、透過型電子顕微鏡 (TEM), 高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) および高角度散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 観察に供した。さらに引張変形後の試料についても集束イオンビーム装置 (FIB) により薄膜化し、TEM 観察に供した。

4. 研究成果

(1)Zr-(50-X)at%Co-Xat%Ni 合金の形状記憶・超弾性合金に関する検討

Ni 置換量の増加に伴いマルテンサイト変態温度は上昇し、熱ヒステリシス(逆変態終了温度 A_f - マルテンサイト変態開始温度 M_s 点)は減少することがわかった。また 4mm(幅) × 30mm(長) × 0.3mm(厚)の試験片を用いた簡易曲げ試験により形状記憶特性を評価した結果、図 1 に示すように Zr-37Co-13Ni および Zr-38Co-12Ni 合金において約 40%程度の形状回復率を示した。さらに室温の引張試験により最も高延性を示した Zr-39Co-11Ni 合金において、室温にて 10~15%引張歪を加えた後に除荷した結果、2%程度歪が回復するなど超弾性特性を示した。これらを電子顕微鏡により観察したところ、B2 母相の結晶粒界(図 2a) およびマルテンサイト相と母相の界面(図 2c)に示されるように多数のマイクロクラックが存在していた。したがって、本合金系の高延性化には加工誘起マルテンサイト相の生成による TRIP 現象に加えて、新たにマイクロクラックの形成も関与するものといえる。しかしながら、繰り返しひずみを回復させる形状記憶・超弾性材料としてはマイクロクラックの発生を抑制する必要がある。

次にさらなる超弾性特性の向上を図るため、Zr-Co-Ni 合金の Zr に対して Ti を置換した Zr-37Co-13Ni-2.5Ti 合金を作製し、それら簡易曲げ試験を行った。その結果、室温にて 49%の超弾性特性と 11%の形状記憶特性を示すなど計 60%もの形状回復率が得られることがわかった。

(2)Zr-Co-Pd 合金の超弾性特性とマルテンサイト相における微細構造解析

室温にて全伸び 20%以上の高延性を有する Zr-40Co-10Pd 合金をサイクル引張試験に供した。ひずみ 1%毎に応力負荷と除荷を繰り返した結果、3 回目以降では超弾性特性が発現し、それぞれ全伸び約 5%および 10%の応力負荷をかけたところ、各々 0.3%および 0.8%程度の超弾性回復が得られた。しかしながら本合金の逆変態開始温度が室温近傍であったことから、形状回復率のさらなる向上には Pd 量を減少させて逆変態開始温度の低下を図るとともに熱ヒステリシスの減少も考慮する必要がある。

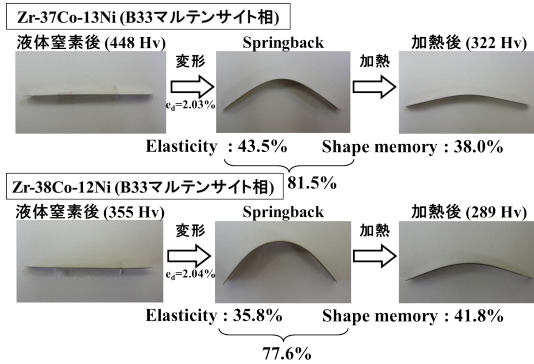


図1 Zr-37Co-13Ni 合金および Zr-38Co-12Ni 合金の簡易曲げ試験による形状記憶特性の評価。

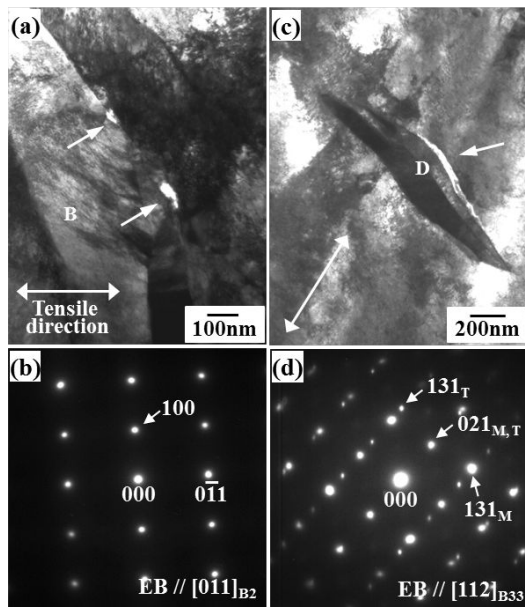


図 2 (a)(c)18%引張ひずみが残留した Zr-39Co-11Ni 合金の明視野像。(b)(d)領域 B, D からの電子回折図形。

また Pd 置換量の増加に伴い, B2 母相から B33 マルテンサイト相へと変態し, それら変態点が上昇することがわかった。なかでも Zr-38Co-12Pd 合金において TEM 観察に供したところ, B2 構造でも B33 構造でもない新たな長周期積層 (LPSO) 構造を有するマルテンサイト相が観察された。新たなマルテンサイト相を解析することは, 形状記憶効果・超弾性特性を知るうえで極めて重要である。そこで TEM 傾斜実験および HAADF-STEM 観察により, LPSO 相の微細構造解析を行った結果, 積層周期および単位ユニット内の原子種を考慮すると 6 層周期の斜方晶構造を呈することが分かった (図 3)。また本マルテンサイト相はこれまで発見されているマルテンサイト相の生成機構とは異なり, B2 母相の $\{110\}_{B2}$ 面が 3 層毎に $1/2[001]_{B2}$ 方向にシアーすることで形成されるものと考えられる。このことから新たに長周期積層構造を示すショート記号として, 60 構造と提案することができた。

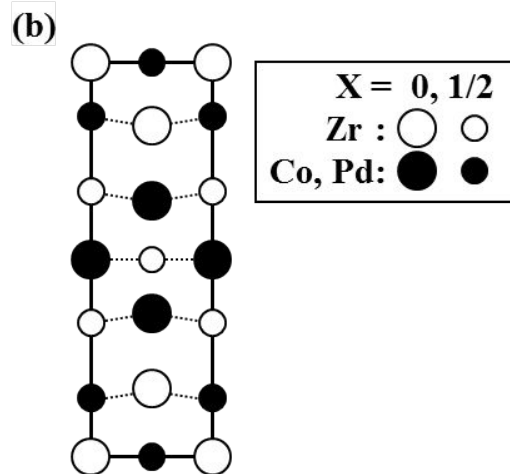
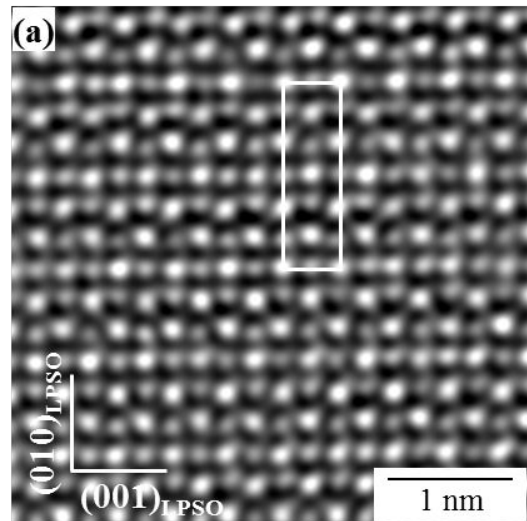


図 3 (a)Zr-38Co-12Pd 合金に生成する LPSO 相の HAADF-STEM 像 (EB// $[100]_{LPSO}$)。 (b)(a)の白線内の原子配列。

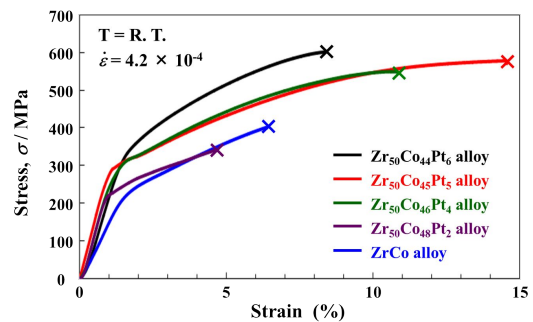


図 4 Zr-(50-x)at%Co-xat%Pt 合金の引張特性に及ぼす Pt 置換の影響。

またこれら格子定数はそれぞれ, $a = 0.34\text{nm}$, $b = 0.45\text{nm}$, $c = 1.53\text{nm}$ であり, 電子回折における消滅則および格子の対称性の観点から, 空間群は $Immm$ と決定された。

(3) Ni フリーな ZrCo 基形状記憶・超弾性合金の設計

Ni や Pd と同族の Pt 元素を用いて, 機械的性質と組織について調査を行った。Zr -

(50-X)at%Co - Xat%Pt 合金において5%Ptまでは延性が向上し、室温にて全伸び約15%と極めて優れた値を示したが、それ以上置換すると熱誘起マルテンサイト相が生成し、延性は低下した(図4)。また本合金においてもマイクロクラックが存在していた。組織および変態点など一連の結果から、Pt置換量が4%までは超弾性特性を示す可能性が示唆された。

以上、新しいタイプのZrCo基マルテンサイト相を利用することで、形状記憶・超弾性特性を示すことがわかった。しかしながらTi-Ni合金等と比較すると形状回復率は低いため、今後さらに合金組成を調整し特性向上に努めたい。また本合金系に存在するマルテンサイト相は、新規な長周期積層構造を呈することから、学問的にも大変貴重なデータが得られたものと確信する。

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2件)

M. Matsuda, K. Yamashita, S. Tsurekawa, K. Takashima, M. Nishida, "Ductility enhancement in Co-Fe-Ni alloys by microstructural control", *Intermetallics*, Vol. 52 (2014) 124-130, 査読有.

M. Matsuda, Y. Iwamoto, Y. Morizono, S. Tsurekawa, K. Takashima, M. Nishida, "Enhancement of ductility in B2-type Zr-Co-Ni alloys with deformation-induced martensite and microcrack formation", *Intermetallics*, Vol. 36 (2013) 45-50, 査読有.

[学会発表](計6件)

松田光弘, "TEM & HAADF-STEM 組織解析の現状", 日本金属学会2014年春期(第154回)大会, 基調講演, 3月22日, 東京工業大学.

松田光弘, "形状記憶合金の微細構造解析と新規合金の開発", 日本金属学会九州支部/日本鉄鋼協会九州支部平成25年度秋季講演会, 招待講演, 10月18日, 長崎大学
田中武勇樹, 松田光弘, 連川貞弘, 高島和希, 赤嶺大志, 光原昌寿, 西田稔; "Zr-Co-Pd合金マルテンサイト相における長周期積層構造の微細構造解析", 日本金属学会2013年秋期(第153回)大会, 9月18日, 金沢大学角間キャンパス

M. Matsuda, Y. Iwamoto, K. Takashima, M. Nishida, "Enhancement of ductility in B2 type Zr-Co-Ni alloys associated with martensitic transformation and microcrack", 2012MRS Fall Meeting & Exhibition, Boston, Massachusetts, USA

(2012)11月28日.

松田光弘, 岩本芳明, 高島和希, 西田稔, "マルテンサイト変態およびマイクロクラックによるB2型ZrCo基合金の高延性化", 日本金属学会2012年秋期(第151回)大会, 9月18日, 愛媛大学城北キャンパス

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・准教授

研究者番号: 80332865