

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02427

研究課題名（和文）マルテンサイト変態の原子変位機構に着目した高温形状記憶合金の機能予測と創製

研究課題名（英文）Development of high temperature shape memory alloy based on the shear and shuffling mechanism accompanying to martensitic transformation

研究代表者

松田 光弘（MATSUDA, Mitsuhiro）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：80332865

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、形状記憶特性を担う熱弾性型マルテンサイト変態の原子変位機構に着目し、高温に変態温度を有するHfおよびZr基合金マルテンサイトバリエーションの内部組織や自己調整構造について明らかにすることができた。原子変位機構とマルテンサイト相の結晶構造および自己調整構造は密接に関係しており、応力負荷に伴うバリエーション界面の移動やひずみ緩和機構への関連性も解明するなど、高温形状記憶・超弾性合金の特性向上に関する新たな材料設計指針が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二酸化炭素および化石燃料使用量を削減するための取り組みとして、制御・計測機器の軽量化を目的とした高温形状記憶合金の開発が進められている。本研究では、形状記憶特性を担う熱弾性型マルテンサイト変態の原子変位機構に着目し、高温に変態温度を有するHfおよびZr基合金マルテンサイトバリエーションの内部組織や自己調整構造について明らかにすることで、高温形状記憶・超弾性合金の特性向上に関する新たな材料設計指針が得られたことから、社会的意義もある研究成果といえる。

研究成果の概要（英文）：We focus on the shear and shuffling mechanism accompanying to martensitic transformation to develop the high temperature shape memory alloy. We have clarified the microstructure and crystallography of martensite variants in Hf- and Zr-based alloys. The crystal structure of martensite and self-accommodation are closely related to the shear and shuffling mechanism. The movement of each martensitic variant and self-accommodation by applied strain was also clarified. These obtained results and discussion are very useful to understand martensitic transformation, leading to improve the high temperature shape memory characteristics.

研究分野：材料組織学

キーワード：マルテンサイト変態 高温形状記憶合金 原子変位 自己調整構造 ハフニウム基合金 ジルコニウム基合金 変態温度

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、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化に対処するため、2019年9月23日アメリカニューヨークの国連本部で「気候行動サミット」が開催された。ここでは主に、2020年に本格始動するパリ協定の下で対策を強化する地球規模での取り組みとして、CO₂および化石燃料使用量の削減が挙げられている。その問題を解決する一つの提案として、これから益々需要が高くなる航空機のジェットエンジンの軽量化が期待されている。それには軽量高強度耐熱材料の開発とともに、制御・計測機器の軽量化を目的とした高温形状記憶合金の開発が進められている。すなわち、温度センサーなど複雑なシステムが不要となる高温形状記憶合金が有望視され、アメリカのNASAも200~800の高温形状記憶合金による代替システムの可能性を示唆している。しかしながら、現在、最も優れた形状記憶・超弾性特性を有し、実用型の形状記憶合金として幅広く用いられている「Ti-Ni合金」は、合金組成を調整しても、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。そのため、Ti-Ni合金への第3元素の添加やTi-Pd合金(変態点:約530)およびRu基合金(変態点:約700)など世界各地で数多くの研究が行われてきたが、加工性の悪さや永久ひずみ導入による劣化などがネックとなり、実用化には至っていない。またTiと同族のZr基合金に着目してみると、Zr-Ni合金(変態温度:約1010)やZr-Pd合金(変態温度:約400)などは形状記憶特性を担うマルテンサイト変態点が高温に存在するものの、肝心の形状記憶特性を示さない。申請者はその要因として、熱弾性型マルテンサイト変態時の原子のせん断運動を示す「原子変位(シアー・シャッフリング)機構」が関係するものと考察している。これら原子変位と形状記憶特性とを関連付ける本研究は、マルテンサイト分野約130年の歴史を見ても初の試みであるとともに、金属物性の観点から大変興味ある解決すべき問題であり、材料開発につながる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、新規高温形状記憶合金の開発とそれに向けた材料設計指針の確立である。形状記憶・超弾性特性の発現には、固相での相変態の一つである「熱弾性型マルテンサイト変態」が必要不可欠である。さらに必要条件として、①各原子が元の位置を記憶するため、母相とマルテンサイト相が各々規則相であること、②母相とマルテンサイトの結晶構造がそれぞれ空間群にてグループ&サブグループ(部分群)の関係にあることが報告されている。これに対し、大半のZr基合金では上記の条件を満足し高温にマルテンサイト変態点が存在するため、高温形状記憶合金として最有力候補とされてきたが、肝心の形状記憶特性の報告がない。申請者はその要因に着目した結果、形状記憶特性を示すTi-Pd合金と形状記憶特性を示さないZr-Pd合金において、熱弾性型マルテンサイト正変態・逆変態時の原子のせん断運動を示す「シアー・シャッフリング機構」の相違に起因したものと考察している。以上より、上記2つの必要条件①と②に加えて、熱弾性型マルテンサイト変態の根源となる「シアー・シャッフリング機構」を解明し制御することにより、新規高温形状記憶合金の開発につながることを目的とする。

3. 研究の方法

研究対象とする適切な合金として、「高温で熱弾性型マルテンサイト変態が起こること」が必須条件となるため、主にHfおよびZr元素に着目した。供試材として、Ti_{50-x}Ni₅₀Hf_x(X=0~45)合金、Ti_{50-x}Pd₅₀Hf_x(X=0~40)合金、Ti₃₀Ni₅₀Zr₂₀合金および等原子比近傍組成Zr-X(X=Ni, Pd, Cu)合金をアーク溶解により作製した。これら合金に対してSEM、TEMおよびEBSD解析により内部微視組織を観察することで、マルテンサイト変態の結晶学的データとなる格子不変変形(Lattice Invariant Shear: LIS)および晶癖面バリエーションを決定する。さらに積層欠陥、双晶など内部欠陥の同定や収差補正付きHAADF-STEM観察により母相・マルテンサイト相の各種原子位置を特定することで、シアー・シャッフリング機構を解明し、LISやバリエーション組織との関係性を明らかにする。

また原子のせん断運動を示すシアー・シャッフリング機構は、マクロ的には各種マルテンサイトバリエーション界面の易動度に関係し、形状記憶特性につながると予想される。そこで、上記合金に対して引張試験を実施後、TEM観察やEBSD測定に基づくバリエーション解析により、各種バリエーション界面の移動の有無、移動量の観点からバリエーション移動の方向性などを評価することで、形状記憶特性の向上につながるバリエーション界面の最適条件およびシアー・シャッフリング機構との関係性を見出す。さらにIn-situ引張TEMホルダーを用いて、界面の動的移動を詳細に解析する。

4. 研究成果

(1) Ti-Ni-Hf合金マルテンサイト相のLISと自己調整に及ぼすHf元素の影響: Ti_{50-x}Ni₅₀Hf_x合金を作製した結果、Hf置換量の増加に伴い変態温度は上昇し、マルテンサイト相の結晶構造がx=0~25組成では、単斜晶-B19'構造、x=35~45組成では斜方晶-B33構造を呈していた。Ti₂₅Ni₅₀Hf₂₅合金においては図1(a)(c)に示すように、LISが(001)_{B19'} comp. 双晶であり、プレート

状および多角形状を有する晶癖面バリエーション同士が $\{011\}_{B19}$ Type I 双晶を境にペアとなって存在していた。Ti₁₅Ni₅₀Hf₃₅ 合金ではバリエーション内部に双晶は見られず、LIS として底面積層欠陥が存在していた(図 1(b)(d))。また B2 母相の $\langle 100 \rangle_{B2}$ 軸まわりにペアの晶癖面バリエーションが形成されていた。

以上のことより、Ti-Ni-Hf 合金における最小の自己調整構造は 1 組の晶癖面バリエーションであり、これらペアは、シェアー・シャッフリング方向が逆向きで、変態による歪を打ち消しあうように生成することがわかった。さらにマルテンサイト変態が進行するにつれて、各種バリエーションは B2 母相の $\{110\}_{B2}$ 面にて衝突し、それらがモザイク状組織を形成するものと考えられる。

(2) Ti-Pd-Hf 合金の微細構造やマルテンサイト変態挙動に及ぼす Hf 元素の影響：Ti_{50-x}Pd₅₀Hf_x 合金を作製した結果、図 2 に示すように Hf 置換量の増加に伴い変態温度は低下し、x= 25~40 組成では約 120 K まで冷却しても変態点は観察されなかった。x= 0~20 組成におけるマルテンサイト相は斜方晶-B19 構造を呈しており、幅数百 nm、長さ数十 μm を有するプレート状バリエーション内に LIS として $\{111\}_{B19}$ Type I 双晶が導入されていた。x= 25 組成では室温にて局所的な原子変位を有する B2 構造を呈しており、550 K での時効により球状の H 相粒子が析出した。x= 40 組成では溶体化処理材において H 相が生成していた。

以上のことより、Hf 置換に伴う変態温度の著しい低下は、球状の H 相粒子および短範囲規則相の生成に起因したのと考えられる。

(3) 等原子比近傍組成 Zr-X(X= Pd, Ni, Cu) 合金マルテンサイト相の微細構造と自己調整：等原子比組成 ZrPd 合金は高温域から 2 段階のマルテンサイト変態を有しており、室温にて Cm 構造を呈していた。1 段階目となる B2 構造から B33 構造への変態の際、図 3 に示すように $\{021\}_{Cm,comp}$ 双晶で結合した 1 組の晶癖面バリエーションにてひずみを緩和し、2 段階目の B33 構造から Cm 構造への変態時には、LIS として $\{001\}_{Cm,comp}$ 双晶が導入されることが明らかとなった。等原子比近傍組成 ZrNi 合金では室温にて Cm 構造であり、TEM 内 In-situ 加熱実験の結果、約 300 K にて Cm 構造から B33 構造に逆変態することがわかった。等原子比組成 ZrCu 形状記憶合金を引張変形した結果、 $(101)_{B19}$ および $(201)_{Cm}$ 変形双晶が観察され、さらに $[312]_{Cm}$ Type II 変形双晶も存在していた。また熱サイクル材においては、 $(101)_{B19}$ および $(201)_{Cm}$ 変形双晶が観察されるとともに Cm 構造のバリエーションが B19' 構造のバリエーション界面を侵食するように存在していた。さらにバリエーションの内部欠陥として底面積層欠陥や $(001)_{Cm,comp}$ 双晶も存在していた。これらは応力負荷に伴い B19' 構造から Cm 構造への変態が生じており、これは歪緩和のための原子変位機構による角度や格子定数の変化に起因したのと考えられる。

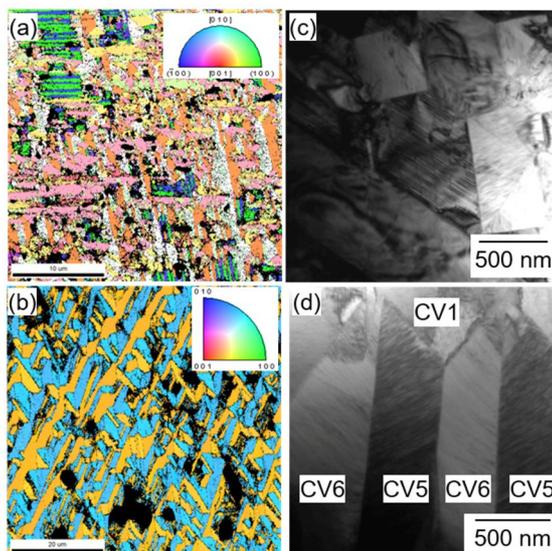


図 1 Ti₂₅Ni₅₀Hf₂₅ および Ti₁₅Ni₅₀Hf₃₅ 合金溶体化処理材の(a)(b) EBSD 測定によるバリエーション解析結果と(c)(d) TEM 明視野像。

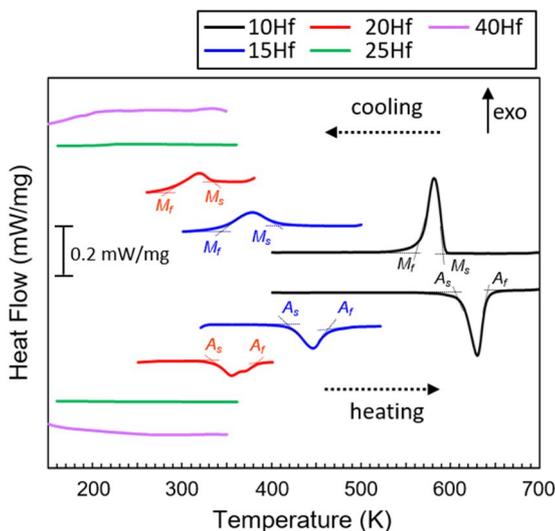


図 2 Ti_{50-x}Pd₅₀Hf_x 合金の DSC 測定結果。

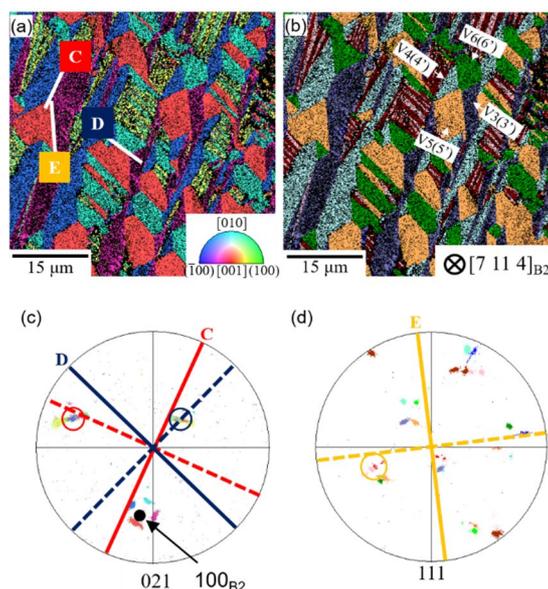


図 3 等原子比組成 ZrPd 合金 Cm マルテンサイト相の(a)逆極点図と(b)格子対応バリエーション図。(c) $\{021\}_{Cm}$ および(d) $\{111\}_{Cm}$ からの極点図。

(4) Ti-Ni-Zr 合金マルテンサイト相の自己調整構造と変形組織：Ti₃₀Ni₅₀Zr₂₀ 合金は 100 以上の変態点を有し、室温にて単斜晶 - B19' 構造のマルテンサイト相を呈しており、格子定数は $a = 0.3074$ nm, $b = 0.4086$ nm, $c = 0.4916$ nm, $\beta = 103.64^\circ$ であった。また晶癖面は $\{011\}_{B19'} // \{100\}_{B2}$ 近傍であり、幅 1~2 μm の多角形およびプレート状の晶癖面バリエーションを形成しており、その界面には $\{011\}_{B19'}$ 双晶が形成され、内部欠陥として $(001)_{B19'}$ comp. 双晶が導入されていた。室温での引張試験の結果、応力負荷に伴うプラトー領域は見られなかった。内部組織を観察したところ、変形に伴い Mosaic 状の自己調整構造が変化したが、バリエーションの再配列や単一化は生じなかった。また $(100)_{B19'}$ comp. 双晶が導入されていた。以上の結果から、内部欠陥として $(001)_{B19'}$ comp. 双晶を有する合金は、バリエーションの再配列等が生じず形状回復率が低くなると予想されるため、これら双晶の制御が極めて重要である。

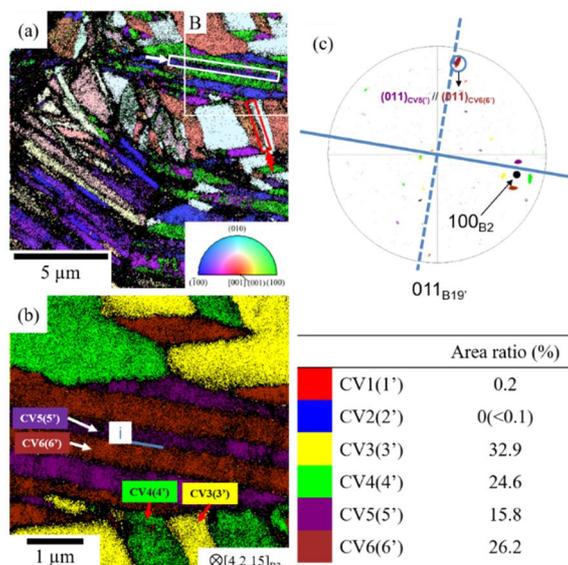


図 4 Ti₃₀Ni₅₀Zr₂₀ 合金の引張試験後(a)逆極点図.(b)格子対応バリエーション図と面積比.(c){011}_{B19'} 極点図.

本研究結果をまとめると、合金組成によりマルテンサイト相の結晶構造はシエアー・シャッフリング機構と関係し、B19' や B33, Cm 構造へと変化した。なかでも LIS が底面積層欠陥や $(001)_{\text{comp}}$ 双晶を形成するものは、シエアー・シャッフリング機構が反対方向となる 1 組のバリエーション同士が組み合わさることで自己調整し、ひずみを緩和することが明らかとなった。しかしながら、これら LIS は応力負荷に伴うバリエーションの再配列や単一化が生じないことから、形状記憶特性の向上にはこれら LIS を抑制するシエアー・シャッフリング機構や母相とマルテンサイト相の体積ひずみの要因となる両者の格子定数を考慮した合金組成を選定する必要がある。以上のように、高温形状記憶合金を開発するための材料設計指針として、新たな成果が得られたものと確信する。

<引用文献>

H.E. Karaca, E. Acar, H. Tobe, S.M. Saghaian, NiTiHf-based shape memory alloys, Mater. Sci. Tech. **30** (2014) 1530-1544.
 K. Otsuka, Y. Ueno, M. Piao, The shape memory effect in a Ti₅₀Pd₅₀ alloy, Scr. Metall. **29** (1993) 1355-1358.
 C.L. Tan, J.X. Jiang, X. An, H.J. Ge, B. Zhao, Structural, electronic and elastic properties of TaRu high temperature shape memory alloys, J. Alloys Comp. **509** (2011) 7549-7552.
 E.M. Carvalho, I.R. Harris, X-ray diffraction studies of structural changes in the system Zr₅₀Co_{50-x}Ni_x (0<x<50): III, J. Less Common Metals **106** (1985) 143-152.
 L.A. Bendersky, J.K. Stalick, R. Portier, R.M. Waterstrat, Crystallographic structures and phase transformations in ZrPd, J Alloys Comp. **236** (1996) 19-25.
 K. Otsuka, K. Shimizu, On the crystallographic reversibility of martensitic transformations, Scr. Metall. **11** (1977) 757-760.
 K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, J. Zimmer, Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations, Nature **428** (2004) 55-59.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Onaka, K. Hirayama, M. Matsuda	4. 巻 65
2. 論文標題 Self-accommodation and deformation microstructure of martensite in Ti30Ni50Zr20 alloy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 268 ~ 273
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-M2023200	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M, Matsuda, N. Maeda, K. Onaka, H. Akamine, M. Nishida	4. 巻 58
2. 論文標題 Effect of Hf on the lattice invariant shear and self-accommodation of martensite in Ti-Ni-Hf alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 10896 ~ 10910
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-023-08707-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Matsuda, K. Kiwaki, H. Akamine, M. Nishida	4. 巻 917
2. 論文標題 Effect of Hf on the microstructure and martensitic transformation behavior in Ti-Pd-Hf alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 165491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.165491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Onaka, T. Yoshioka, M. Matsuda	4. 巻 58
2. 論文標題 Microstructural characteristics and self-accommodation of the martensite in equiatomic ZrPd and near-equiatomic NiZr alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 1951 ~ 1965
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-023-08143-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 尾中晃生、吉岡徹郎、井誠一郎、松田光弘
2. 発表標題 等原子比組成ZrCu合金マルテンサイト相の格子不変変形と自己調整構造
3. 学会等名 第13回SMAシンポジウム2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 吉岡徹郎、尾中晃生、松田光弘、平山恭介
2. 発表標題 等原子比組成ZrCu形状記憶合金の引張変形と熱サイクルによる組織変化
3. 学会等名 日本金属学会2023年秋期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 尾中晃生、吉岡徹郎、松田光弘
2. 発表標題 等原子比組成ZrPdおよびZrNi合金マルテンサイト相の自己調整構造
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大住崇一郎、尾中晃生、松田光弘
2. 発表標題 二元系Ti-Hf合金の相変態と微細構造解析
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 楠田かおり、松田光弘、尾中見生、赤嶺大志、西田 稔
2. 発表標題 透過型電子顕微鏡法によるTi-Pd-Hf合金における析出物の微細構造解析
3. 学会等名 日本金属学会2023年春季講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木脇広大、松田光弘、赤嶺大志、西田 稔
2. 発表標題 Ti-Pd-Hf合金に生成するH相の微細構造解析
3. 学会等名 2021年度合同学術講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田信行、松田光弘、赤嶺大志、西田 稔
2. 発表標題 Ti-Ni-Hf合金B33マルテンサイト相の自己調整構造の形態と結晶学
3. 学会等名 2021年度合同学術講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大住崇一郎、松田光弘
2. 発表標題 等原子比組成TiHf合金の相変態と微細構造解析
3. 学会等名 2021年度合同学術講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田信行, 松田光弘, 赤嶺大志, 西田 稔
2. 発表標題 Ti-Ni-Hf高温型形状記憶合金マルテンサイト相の自己調整構造
3. 学会等名 第105回軽金属学会九州支部例会（オンライン開催）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大住崇一郎, 松田光弘
2. 発表標題 等原子比組成TiHf合金の微視組織観察と相変態
3. 学会等名 第105回軽金属学会九州支部例会（オンライン開催）（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木脇広大, 松田光弘, 赤嶺大志, 西田 稔
2. 発表標題 Ti-Pd-Hf合金の微細構造とマルテンサイト変態挙動
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 前田信行, 松田光弘, 御手洗容子, 松下能孝, 赤嶺大志, 西田 稔
2. 発表標題 Ti-Ni-Hf合金マルテンサイト相の自己調整構造の形態と結晶学
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会（オンライン開催）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大住崇一郎, 松田光弘
2. 発表標題 二元系Ti-Hf合金の微細構造解析と組織形成機構の検討
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会(オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 木脇広大, 松田光弘, 赤嶺大志, 西田 稔
2. 発表標題 Ti-Pd基形状記憶合金の微細構造とマルテンサイト変態挙動に及ぼすHf置換の影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田信行, 松田光弘, 赤嶺大志, 西田 稔
2. 発表標題 Ti-Ni-Hf合金マルテンサイト相の結晶構造と自己調整組織
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木脇広大, 松田光弘, 赤嶺大志, 西田 稔
2. 発表標題 Ti-Pd-Hf合金のHf置換に伴う組織変化と微細構造解析
3. 学会等名 第62回 日本顕微鏡学会 九州支部総会・学術講演会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	赤嶺 大志 (Akamine Hiroshi) (40804737)	九州大学・総合理工学研究院・助教 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------