

令和元年6月18日現在

機関番号：82645

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18263

研究課題名(和文) 高強度チタン-ニッケル系高温形状記憶合金に対する結晶構造の最適化および特性改善

研究課題名(英文) Crystal structure control for improvement of shape memory properties of Ti-Ni-based high-strength high-temperature shape memory alloys

研究代表者

戸部 裕史 (Tobe, Hirobumi)

国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・助教

研究者番号：40743886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：形状記憶合金は、加熱により回復可能な変形は小さな力で生じさせることができ、一方で回復不可能な変形は大きな力をかけない限り生じないものであれば、形状回復能や繰り返し安定性に優れ、かつデバイスの設計もし易く使いやすい。従来の形状記憶合金では、100以上の温度でこのような特性を満たすものではなく、応用の範囲が限られていた。本研究では、貴金属添加による結晶構造の最適化によってこれを解決することを目指し、その結果、従来に比べ回復可能な変形量や繰り返しの使用回数は制限されるが、100～200程度で使用できる新たな合金を開発できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のチタン-ニッケル-ハフニウム(もしくはジルコニウム)系形状記憶合金に対し、パラジウムという貴金属を添加することによる結晶構造制御を狙い、これに成功して新しい機能を有する形状記憶合金を開発できた。100～200程度の高温で使用できることから、自動車や家電製品、月面探査機などの宇宙機器への適用が考えられ、形状記憶合金が小型・軽量・大出力である利点を活用することで、デバイスの小型化・低コスト化・高性能化が期待できる。

研究成果の概要(英文)：High-temperature shape memory alloys operating at above 373 K with an ability to deform at a small stress to produce recoverable strain and with a high strength for preventing permanent strain have been required in several fields such as automobile, consumer electronics, spacecraft, etc. This study aimed to control the crystal structure and microstructure of Ti-Ni-Hf (Zr)-based high-temperature shape memory alloys by addition of Pd to improve their shape memory properties, and novel Ti-Zr-Pd alloys with operating temperatures around 373-473 K were developed.

研究分野：宇宙構造材料

キーワード：高温形状記憶合金 マルテンサイト変態 析出物 結晶構造

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

1. 研究開始当初の背景

自動車や家電、航空宇宙分野において、形状記憶合金を利用した小型・軽量アクチュエータによるデバイスの小型化・低コスト化・高性能化が期待されており、100 以上の温度で駆動する形状記憶合金が求められている。最も実用化が期待されている形状記憶合金はチタン-ニッケル-ハフニウム（もしくはジルコニウム）合金であるが、駆動に必要な相変態（形状記憶効果をもたらすマルテンサイト変態）や形状変化が生じづらい（回復可能な変形を生じさせるために必要以上に力が必要である）ことが適用範囲を狭めており、これを解決する新たな合金の開発が求められてきた。

2. 研究の目的

(1) 100 以上の温度で駆動し、かつ、駆動に必要な相変態や形状変化の生じやすい合金を開発することが目的である。高温形状記憶合金として有望なチタン-ニッケル-ジルコニウム合金をベースとして、第四元素としてパラジウムを添加することで、マルテンサイト変態（変態した低温相）の結晶構造を制御し、変態やそれに伴う形状変化を生じやすくする。具体的には、結晶構造を単斜晶（B19'）から斜方晶（B19）に変化させることで、マルテンサイト変態-逆変態時の温度ヒステリシスを低減させ、また、マルテンサイトバリエーション間の双晶タイプを変化させ、バリエーションの再配列に必要な応力を低下させる。また、これは応力誘起マルテンサイト変態の際にも detwinning がし易くなる効果による一定応力での誘起が期待できる。

(2) 上記(1)により回復可能な形状変化を生じさせることは小さな力で達成できるようになるが、一方で、形状回復能や繰り返し動作の安定性のためには、永久歪み（塑性変形による歪み）に関しては大きな力をかけない限り生じないよう、材料を強化する必要がある。ベースとしたチタン-ニッケル-ジルコニウム合金に生成する H 相と呼ばれる微細析出物は強化能に優れることが知られていることから、これを利用することを狙い、H 相析出物の形状や密度などを最適化するための熱処理条件を見出す。以上より、優れた特性を有する新たな高温形状記憶合金を開発する。

3. 研究の方法

(1) 組成を変化させたチタン-ニッケル-ジルコニウム-パラジウム（Ti-Ni-Zr-Pd）四元系合金のインゴットをアーク溶解法により作製し、1050 にて溶体化熱処理を施した後、X 線回折および透過型電子顕微鏡（TEM）を用いてマルテンサイト相の結晶構造を明らかにし、結晶構造に及ぼす合金組成の影響を明らかにする。また、示差走査熱量測定（DSC）によりマルテンサイト変態-逆変態温度（すなわち駆動温度）を調査する。

(2) 上記(1)により変態温度が 100 以上かつ結晶構造に変化がみられたものに対し、300～700 程度での時効処理を施し析出物を形成させ、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）、TEM を用いて析出物の構造、サイズや密度を調べ、適切な時効条件を明らかにする。また、室温での応力負荷による変形（回復可能な変形）を施し、加熱による逆変態にて回復歪みを調査する。繰り返し安定性に関しては、DSC による冷却-加熱サイクルを繰り返し、マルテンサイト変態-逆変態を繰り返した際の変態挙動の変化を調査する。

4. 研究成果

(1) Ti と Zr は同族の元素であり、Ni と Pd が同族の元素であることから、それぞれを置換する形で合金の組成を変え、組成がマルテンサイト変態と結晶構造に及ぼす影響を調査した。まず、変態温度の結果としては、Zr 濃度が 25～35%かつ Pd 濃度が 15～45%程度の組成とその近傍では、マトリクスが二相（もしくはそれ以上）の金属間化合物に分離してしまいマルテンサイト変態を生じなくなることがわかった。一方で、100 以上でマルテンサイト変態が確認できた組成では、合金の Pd 濃度上昇は一度変態温度を低下させるが、その後上昇させることがわかった。結晶構造に及ぼす組成の影響の結果としては、Zr と Pd の添加は相反する効果をもつことがわかり、Zr をより添加すると単斜晶（B19'）が安定化し、Pd をより添加すると斜方晶（B19）が安定化することがわかった。以上より、Zr 濃度を 15～20%に抑え、Pd を多く添加した合金において、100 以上の変態と斜方晶（B19）構造の両立を実現することができた。

(2) 変態温度と結晶構造に対する影響として、銅（Cu）の添加が Pd の添加と同様な効果をもたらすことが、Ti-Ni 二元系合金に対する過去の研究から予想されたため、Pd の代わりに Cu を添加した場合の合金についても評価を行った。その結果、Ti-Ni-Zr 合金に対する Cu の添加は Pd の添加と比べ変態温度を低下させてしまう効果が強いが、結晶構造を変化させる効果も強いことがわかった。また、相分離や粒界割れを生じやすくする効果もみられたため、少量の添加であれば特性改善に効果的であると結論付けられた。

(3) 変態温度が 100 以上であり、かつ結晶構造が斜方晶(B19)である Ti-Zr-Pd 合金に対し、析出物生成に及ぼす時効温度の影響を調査した。その結果、低温(~550 程度)では H 相と Ti₂Pd という二相(もしくはそれ以上)の析出物が形成されるが、550~650 程度では H 相のみが形成され、かつ、サイズや密度なども時効温度と時間に大きく影響することが明らかとなった。Ti₂Pd は粒界に析出し合金を脆くしたが、H 相のみを生成させたものにおいては合金強度の増加がみられ、塑性変形応力が 1800 MPa 程度と、既存の合金に比べても非常に高くすることができた。これにより 4.5%の大きな形状回復歪みを有する合金を開発することができた。一方で使用温度下(100~200)に長時間保持された場合に新たな析出物が生成されることがわかり、本合金の用途は 1 回のみ使用に制限される(分離機構など)。

(4) 繰り返し特性を改善し、使用可能な回数を増やすため、析出物の種類や生成温度範囲に及ぼす合金組成および熱処理温度の影響を詳細に調査した。その結果、Cu の僅かな添加、もしくは Zr 濃度の僅かな減少により、100~200 程度の温度環境下での析出物生成を抑えられることがわかった。加えて、500 以上の温度で H 相をあらかじめ大きく成長させておくことにより、より低温でのその後の析出挙動が変化することがわかり、多段階時効を施すことで、100~200 程度での新たな析出物生成を抑えることができた。これにより形状回復可能な歪み量は減少する傾向がみられたが、繰り返し特性を改善することに成功した(DSC による冷却-加熱サイクル評価の結果、数回で変態ピークが確認できなくなっていたものが、40 回程度まで安定化した)。既存の Ti-Ni-Hf(Zr)合金に比べ繰り返し安定性は劣るが、変態-逆変態温度ヒステリシスが小さい、マルテンサイトバリエーション再配列応力が小さいなどの新しい優れた特性を有する合金が開発できた。形状回復量が小さい点に関しては、ばねなどの変位を拡大する形状など、設計の工夫により補える部分があることから、本研究で開発した合金は、100~200 程度の環境下での新たな用途開発につながる合金として期待できる。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

戸部裕史、御手洗容子、“高温形状記憶合金の現状と展望”、金属、査読無、第 88 巻第 8 号、2018、649-656、<https://iss.ndl.go.jp/books/R100000002-100000005791-00>

E. Acar, H.E. Karaca and H. Tobe, “Thermal cycling response of Ni_{45.3}Ti_{29.7}Hf₂₀Pd₅ shape memory alloys”, Smart Materials and Structures、査読有、27、2018、105039-p.1~p.7、<https://doi.org/10.1088/1361-665X/aad5f7>

E. Acar, H. Tobe, H.E. Karaca, I. Chumlyakov, “On the stress-assisted aging in NiTiHfPd single crystal shape memory alloys”, Materials Science and Engineering A、査読有、725、2018、51-56、<https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.03.125>

S.M. Saghalian, H.E. Karaca, H. Tobe, A.S. Turabi, S. Saedi, S.E. Saghalian, Y.I. Chumlyakov, R.D. Noebe, “High strength NiTiHf shape memory alloys with tailorable properties”, Acta Materialia、査読有、134、2017、211-220、<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.065>

S.M. Saghalian, H.E. Karaca, H. Tobe, J. Pons, R. Santamarta, Y.I. Chumlyakov, R.D. Noebe, “Effects of Ni content on the shape memory properties and microstructure of Ni-rich NiTi-20Hf alloys”, Smart Materials and Structures、査読有、25、2016、095029-p.1~p.11、<https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/9/095029>

[学会発表](計 13 件)

大原昇利、戸部裕史、佐藤英一、“Ti-15Zr-49.7Pd 高温形状記憶合金の形状記憶特性”、日本金属学会 2019 年春期(第 164 回)大会、2019 年 3 月 22 日、東京電機大学東京千住キャンパス

大原昇利、戸部裕史、佐藤英一、“Ti-Zr-Pd 高温形状記憶合金の熱サイクル特性の改善”、第 34 回宇宙構造・材料シンポジウム、2018 年 12 月 14 日、JAXA 相模原キャンパス

戸部裕史、佐藤英一、“Ti-Zr-(Ni, Pd)形状記憶合金の析出物形成に及ぼす時効温度の影響”、日本金属学会 2018 年秋期(第 163 回)大会、2018 年 9 月 20 日、東北大学川内北キャンパス

大原昇利、戸部裕史、佐藤英一、“Ti-(15, 20)Zr-49.7Pd 形状記憶合金の熱サイクル特性に及ぼす Zr 濃度の影響”、日本金属学会 2018 年秋期(第 163 回)大会、2018 年 9 月 20 日、東北大学川内北キャンパス

戸部裕史、“形状記憶・超弾性合金の宇宙機器への応用と展望”、2018 年形状記憶合金に関する講習会、2018 年 7 月 26 日、日本歯科大学百周年記念会館九段ホール

戸部裕史、佐藤英一、“Ti-Zr-Ni 系高温形状記憶合金の結晶構造制御”、第 10 回 SMA シンポジウム、2017 年 11 月 17 日、島根県民会館

戸部裕史、“形状記憶合金の宇宙機器への応用”、第 4 回形状記憶材料の医療および産業分野への利用拡大のための研究開発に関する分科会、2017 年 9 月 15 日、JAXA 相模原キャンパス

戸部裕史、小島舜介、佐藤英一、“Ti-Ni-Zr 合金の変態温度および結晶構造に及ぼす Pd 添加

の影響”、日本金属学会 2017 年秋期（第 161 回）大会、2017 年 9 月 6 日、北海道大学

Hirobumi Tobe、Eiichi Sato、“Effects of Pd Addition on Precipitation and Martensitic Transformation in a $\text{Ni}_{49.7}\text{Ti}_{30.3}\text{Zr}_{20}$ Alloy”、International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT2017)、July 11 2017、Chicago、USA

Shunsuke Kojima、Hirobumi Tobe、Eiichi Sato、“Effect of Zr content on martensitic transformation in Ti-Zr-Pd ternary alloys”、The 2nd NTU-UT Joint Conference (National Taiwan University - University of Tokyo)、October 2016、Seoul、Korea

戸部裕史、佐藤英一、“Zr-Cu-Ni 高温形状記憶合金の変態温度および結晶構造に及ぼす Ti 添加の影響”、日本金属学会 2016 年秋期（第 159 回）大会、2016 年 9 月 22 日、大阪大学豊中キャンパス

小島舜介、戸部裕史、佐藤英一、“Ti-Zr-Pd 三元系合金のマルテンサイト変態に及ぼす Zr 濃度の影響”、日本金属学会 2016 年秋期（第 159 回）大会、2016 年 9 月 22 日、大阪大学豊中キャンパス

小島舜介、戸部裕史、佐藤英一、“Ti-Ni-Zr-Pd 四元系高温形状記憶合金の開発”、高温変形の組織ダイナミクス研究会、2016 年 8 月 30 日、箱根町強羅静雲荘

〔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

<http://www.isas.jaxa.jp/home/sato-lab/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：小島 舜介

ローマ字氏名：Kojima Shunsuke

(東京大学大学院生)

研究協力者氏名：大原 昇利

ローマ字氏名：Ohara Shori

(東京大学大学院生)

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。