

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 20 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420725

研究課題名(和文) マテリアルデザインによる新しいマルテンサイト変態の発見と新機能の創出

研究課題名(英文) Development of a new functional material with a novel type martensite

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： 族と 族から構成される等原子比HfPd合金，HfNi合金およびZrNi合金のマルテンサイト変態挙動(各種変態点や温度ヒステリシス)や結晶構造，内部欠陥およびバリエーション境界の特性等を明らかにすることができた。またHf-Co-Pd合金マルテンサイト相において長周期積層構造の存在を見出し，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(60)構造を有することがわかった。さらにB2型Fe-Co合金に対して，PdやPtなど第3元素の置換による軟質な析出物の生成により，強度や延性が著しく向上することがわかった。

研究成果の概要(英文)： We have clarified the martensitic transformation, crystal structure, internal defect and martensite variant of the equiatomic binary alloys combined with IV and X groups. A long period stacking order with 60 structure of the martensitic phase in a Hf-Co-Pd alloy was identified by conventional transmission electron microscopy and high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy. The ductile precipitate formed by replacement of third element, such as Pd and Pt, remarkably increases the strength and elongation in B2-type Fe-Co alloy.

研究分野：工学

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶・超弾性特性 電子顕微鏡 構造・機能材料 ハフニウム 長周期積層構造

1. 研究開始当初の背景

今、日本再生の鍵を握る「ものづくり」を持続発展させるためには、新たな「材料革命」を起こすことが必要不可欠であり、それにはドラスティックにこれまでの着眼点を変えた「材料設計」すなわち「マテリアルデザイン」に基づく新たなものづくりが重要な位置づけとなる。そのため、将来を見据えた新素材を開発するためには、漠然と特性改善だけを狙った裏付けに乏しい合金開発を行うのではなく、例えば軸となる材料の相変態挙動に着目し、それを活かした合金開発を行うことが極めて重要となる。

本研究では、その軸として「マルテンサイト変態」を取り扱う。研究代表者はこれまでに Zr-Co 基 B2 型金属間化合物において、熱弾性・非熱弾性マルテンサイト変態両方の特性を併せ持つなど従来の概念では分類できない新しいタイプのマルテンサイトを発見した。さらにこれら組織を制御することで、室温にて引張延性が 20% (最大冷間圧下率 - 約 85%) を超える極めて高い延性を有する金属間化合物の開発に成功した。このように新たな組織を見出すことで従来に無い材料特性が得られることから、本申請課題を遂行することでマルテンサイト分野において学問的に大変貴重なデータとなるだけでなく、種々の特性改善、牽いては新機能の発現にも期待できるなど「材料革命」への一歩とつながる可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究はマテリアルデザインによって新しいマルテンサイト変態の発見を試みるとともに、強度や延性など基本的材料特性の改善や新機能の創出へと導くことが目的である。具体的には次の 3 種類の合金系を作製し、研究課題に取り組む。

(1) Hf-Pd および Hf-Pd-Co 合金のマルテンサイト変態と微細構造解析

まずは Zr と同族である Hf 元素を主体とした等原子比 HfPd 合金や Hf-Pd-Co 合金を作製し、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡 (SEM) による組織観察、X 線回折 (XRD) 測定や電子線回折による精密な構造解析を実施するとともに示差走査熱量 (DSC) 測定により変態点を測定することで、本合金系における新規マルテンサイト相の発見を試みる。さらに熱機械的分析 (TMA) 試験により、本合金系の形状記憶特性についても評価し、機械的性質についても調査する。

(2) 等原子比 ZrNi および HfNi 合金のマルテンサイト変態と微細構造解析

代表的な形状記憶・超弾性合金として知られる Ti-Ni 合金を例として、Ti と同族である Zr や Hf 元素から構成される等原子比 ZrNi 合金および HfNi 合金を作製し、それらマルテンサイト変態の存在を明らかにする。また各々の合金の詳細な結晶構造解析を実施す

るとともに、変態点の決定も行う。

(3) Fe-Co-X (X= Pd, Pt) 合金の機械的性質と微細組織

高強度・高延性を有する B2 型 Zr-Co-Ni 合金および Zr-Co-Pd 合金の研究結果を受けて、同じ B2 型 Fe-Co 合金に対して、Pd や Pt 元素を置換し、それら元素が機械的性質や微細組織に及ぼす影響について調査する。

3. 研究の方法

Ar アーク溶解により Hf-(50-X)at%Pd-Xat%Co (X = 0~50) 合金 等原子比 ZrNi, HfNi 合金 (50-X)at%Fe-50at%Co-Xat%M (M = 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、各種溶体化処理後 (1273K, 1173K-3.6ks) XRD 測定による相の同定や SEM による組織観察を行うとともに、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 TMA 試験による形状記憶特性の評価も行った。電子顕微鏡観察用試料はツイングジェット電解研磨あるいは、ディンプレー加工と Ar イオンミリングにより薄膜化し、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。

4. 研究成果

(1) Hf-Pd および Hf-Pd-Co 合金のマルテンサイト変態と微細構造解析

等原子比 HfPd 合金におけるマルテンサイト変態温度、熱ヒステリシス、結晶構造および内部欠陥を調査した。DSC 測定により、図 1 に示すように冷却・加熱に伴う発熱・吸熱ピークが見られることから、マルテンサイト変態の存在が明らかとなり、各種変態点 ($M_s = 819$ K, $M_f = 794$ K, $A_s = 928$ K, $A_f = 954$ K) を決定できた。これら温度ヒステリシスは Ti-Ni 合金など一般的な熱弾性マルテンサイト変態のものと比較して、比較的大きな値であった。電子回折による結晶構造解析を行った結果、本合金マルテンサイト相の空間群は $Cmcm$ であり、リートベルト解析により格子定数 ($a = 0.333$ nm, $b = 1.034$ nm, $c = 0.429$ nm) も精密化できた。またマルテンサイトバ

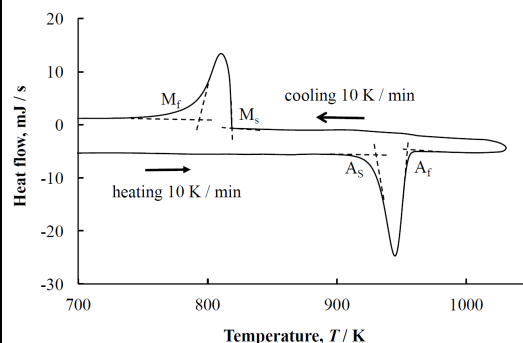


図 1 等原子比 HfPd 合金の DSC 測定結果。

リアントは、図 2 に示すように数百 nm の幅を有するプレート状の形態となっており、その境界は $(021)_{Cmcm}$ 双晶を形成していた。

さらに形状記憶特性について評価するため TMA 試験に供した結果、加熱に伴い本合金試料は膨張し、 A_s 点近傍にて収縮する傾向が見られ、冷却時では M_s 点近傍にて急激に膨張しその後収縮していた。また本試験結果では形状記憶効果は見られなかった。一般に TiNi 合金など形状記憶特性を有する合金系の場合、 A_s 点近傍では膨張、 M_s 点近傍では収縮し元の形状に戻ることから、形状記憶特性の改善にはマルテンサイト変態時の体積変化の制御が極めて重要であると考えられる。

次に新規合金におけるマルテンサイト変態を発見するため、各種金属同士の状態図やミキシングエンタルピーなどを考慮し、Hf-Co-Pd₃ 元合金について組織および機械的性質の調査を行った。

Hf₅₀Co₃₀Pd₂₀ 合金マルテンサイト相はプレート状のバリエーション組織を呈しており、図 3 に示すように、6 層周期の長周期構造 (LPSO-60 構造、空間群: $Immm$) を有することがわかった。また電子回折により、格子定数 ($a = 0.33$ nm, $b = 0.45$ nm, $c = 1.53$ nm) を算出することができた。さらに B2 母相と 60 マルテンサイト相は次のような結晶方位関係を有することが明らかとなった。 $(010)_{B2} // (013)_{60}$, $(110)_{B2} // (001)_{60}$, $[001]_{B2} // [100]_{60}$ 。またマルテンサイトバリエーションの境界は主に $(013)_{60}$ 双晶となっていた。

Hf-Co-Pd 合金において冷間圧延を行った結果、室温にて B2 構造を有する Hf₅₀Co₃₈Pd₁₂ 合金において 73.7% と極めて高い圧下率が得られた。本材料は室温にて加工性に優れることから、今後新材料として利用されることが期待される。

(2) 等原子比 ZrNi および HfNi 合金のマルテンサイト変態と微細構造解析

等原子比 ZrNi 合金は、室温にて空間群 Cm を有し、電子回折により格子定数 ($a = 0.65$ nm, $b = 0.83$ nm, $c = 0.52$ nm, $\beta = 108^\circ$) を算出することができた。また図 4 に示すような幅の広いプレート状のバリエーション組織が観察され、それらプレート境界は $(021)_{Cm}$ 双晶であった。さらに本合金は 200 °C にて $Cmcm$ へ、約 1000 °C にて新相へと 2 段階のマルテンサイト変態を生じることが新たにわかった。

等原子比 HfNi 合金は、XRD 測定および TEM による傾斜実験を行った結果、室温にて $Cmcm$ ($a = 0.330$ nm, $b = 0.982$ nm, $c = 0.982$ nm) と Cm ($a = 0.616$ nm, $b = 0.827$ nm, $c = 0.521$ nm) の 2 種類の構造が混在していることがわかった。またバリエーションは主にプレート状を呈しており、その境界は $(111)_{Cmcm}$ 双晶や $(110)_{Cm}$ 双晶を形成していた。

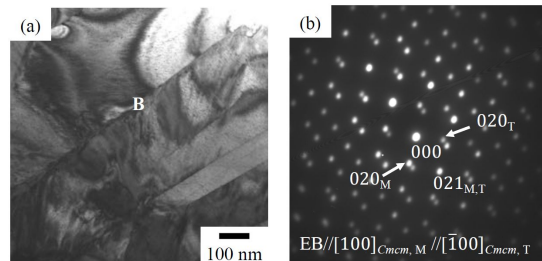


図 2 等原子比 HfPd 合金の TEM 観察結果。(a) 明視野像。(b) B 領域からの電子回折像。

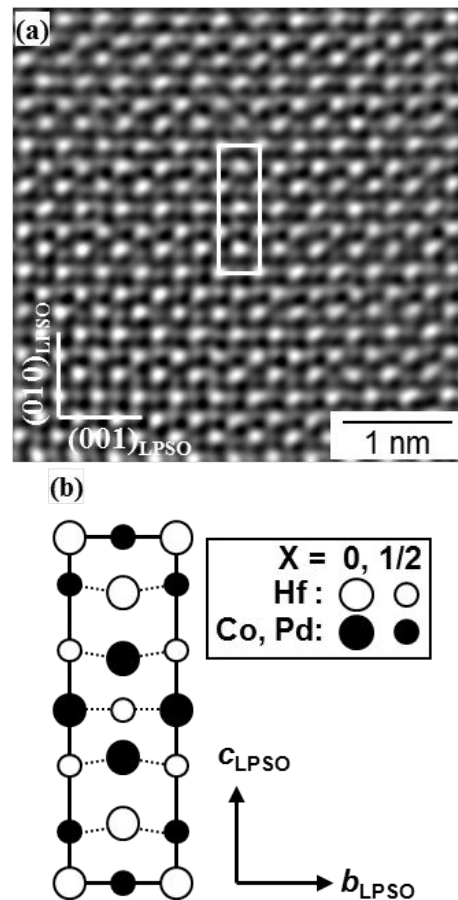


図 3 (a) Hf₅₀Co₃₀Pd₂₀ 合金マルテンサイト相の HAADF-STEM 逆フーリエ変換像。(b) 白線内の原子配列の模式図。

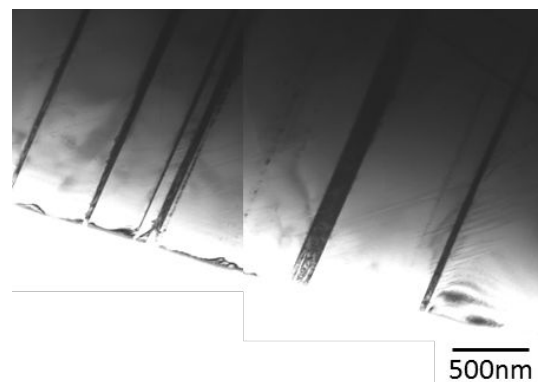


図 4 等原子比 ZrNi 合金の TEM 明視野像。

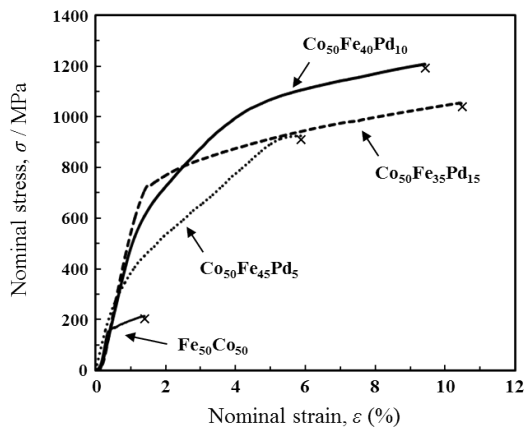


図5 (50-X)at%Fe-50at%Co-Xat%Pd(X= 0, 5, 10, 15)合金の引張特性におよぼすPd置換の影響

(3)Fe-Co-X(X= Pd, Pt)合金の機械的性質と微細組織

B2型FeCo合金のFeをPdにより置換することで、図5に示すように降伏応力、引張強度、硬度および伸びすべてが飛躍的に向上し、Co₅₀Fe₄₀Pd₁₀合金にて引張強度約1200MPa、伸び約10%と極めて優れた特性を示した。これらPdの置換によるマルテンサイト変態の存在は確認できなかったものの、それら特性向上は熱処理に伴う軟質な析出物の形成に起因したものと考察できる。

Pd置換材と同様にPtにより置換することで、降伏強度、引張強度、硬度および伸び共に著しく向上した。これはPt置換に伴う固溶強化と結晶微細化に加えて、軟質な析出物の形成に起因したものと見える。

以上、族と族から構成される等原子比2元合金を中心にマルテンサイト変態に関する変態挙動、結晶構造および内部欠陥等を明らかにするとともに、一部、形状記憶特性の評価も行うことができた。さらに本合金系初となる長周期積層構造を発見するとともに、B2型金属間化合物の機械的性質の向上についても軟質な析出物の利用など、新たな可能性を見出した。一連の結果は、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1件)

M. Matsuda, R. Sago, K. Akamine, S. Tsurekawa, K. Takashima, M. Nishida, "Enhancement of ductility in Fe-Co based alloys by substitution of Pd", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 682 (2016) 124-131, 査読有。

[学会発表](計9件)

松田光弘, 松岡諒, 高島和希, 光原昌寿, 波多聰, 西田稔, "Hf-Co-Pd合金マルテン

サイト相における長周期積層構造", 日本金属学会2017年春期(第160回)講演大会, 3月17日, 首都大学東京南大沢キャンパス。

牧山尚平, 松田光弘, 高島和希, 御手洗容子, "等原子比HfNi合金マルテンサイト相の微細構造解析", 日本金属学会2017年春期(第160回)講演大会, 3月17日, 首都大学東京南大沢キャンパス。

松岡諒, 松田光弘, 高島和希, 光原昌寿, 波多聰, 西田稔, "Hf-Co-Pd基合金マルテンサイトにおける長周期積層構造相の探索", 第58回日本顕微鏡学会, 九州支部会議・学術講演会, 平成28年12月3日, 産業医科大学

松田光弘, 松永崇宏, 連川貞弘, 高島和希, 御手洗容子, "等原子比NiZr合金のマルテンサイト変態", 日本金属学会2016年秋期講演(第159回)大会, 9月22日, 大阪大学豊中キャンパス。

久田翔太, 松田光弘, 連川貞弘, 高島和希, 御手洗容子, "等原子比HfPd合金のマルテンサイト変態と微細構造解析", 日本金属学会2016年秋期講演(第159回)大会, 9月22日, 大阪大学豊中キャンパス。

久田翔太, 松田光弘, 連川貞弘, 高島和希, 御手洗容子, "等原子比HfPd合金のマルテンサイト変態", 日本金属学会九州支部平成28年度合同学術講演大会, 6月11日, 九州大学筑紫キャンパス。

久田翔太, 松田光弘, 連川貞弘, 高島和希, "Hf-Pd基合金のマルテンサイト変態と微細構造解析", 日本金属学会2016年春期(第158回)講演大会, 3月24日, 東京理科大学葛飾キャンパス。

松永崇宏, 松田光弘, 連川貞弘, 高島和希, 御手洗容子, "等原子比NiZr合金の相変態および微細構造解析", 第57回日本顕微鏡学会, 九州支部会議・学術講演会, 平成27年11月21日, 九州大学筑紫キャンパス

松永崇宏, 松田光弘, 連川貞弘, 高島和希, 御手洗容子, "等原子比NiZr合金のマルテンサイト変態と微細構造解析", 日本金属学会2015年秋期講演(第157回)大会, 9月16日, 九州大学伊都キャンパス。

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