

ジルコニウム-銅-アルミニウム合金の変態誘起塑性に関する研究

宇部工業高等専門学校 機械工学科

准教授 徳永仁夫

(平成 23 年度奨励研究助成 AF-2011035)

キーワード：変態誘起塑性，応力誘起マルテンサイト変態，形状記憶合金

1. 研究の目的と背景

Zr-Cu 系合金は2つのユニークな特性を有する。その1つは、形状記憶効果である。すなわち Zr-Cu 合金の平衡状態図を見ると、等原子比近傍の Zr-Cu 合金には、 Zr_2Cu 、 $ZrCu$ 、 Zr_7Cu_{10} という平衡相が存在する。このうちの $ZrCu$ は 715°C 以上の高温で存在する高温安定相（オーステナイト相、以下 P 相）であるが、これを急冷することでマルテンサイト変態が起きる。また $ZrCu$ の P 相は立方晶 (B2)、マルテンサイト相 (以下 M 相) は2種類の単斜晶 (Cm と $P2_1/m$) であることが報告されている¹⁾。このような相変態挙動は、代表的な形状記憶合金である Ti-Ni 合金のそれと類似しており Zr-Cu 合金も形状記憶挙動を示す^{2,3)}。もう1つの特性として、この合金の高いガラス形成能がある。すなわち、Zr-Cu 系合金は、バルク金属ガラス (Bulk Metallic Glass, 以下 BMG) を形成する合金である。BMG は高強度かつしなやかに変形する金属であるが、引張負荷下では脆性的に破壊する。また、圧縮負荷下では塑性変形を示す場合もあるが、応力-ひずみ曲線は弾完全塑性型の挙動を示し、加工硬化が生じない。したがって、BMG においては延性の改善や加工硬化の実現が重要な課題である。

上述したように、Zr-Cu 系合金はその他の材料にはない特性を有しており、様々な分野への応用が期待されている。その一方で、この合金の材料組織や機械的性質およびそれらに及ぼす合金組成の影響に関する知見は未だ十分に得られていない。例えば Ti-Ni 合金では、(1)等原子比の合金は常温で形状記憶特性を示すこと、(2)Ni 濃度が 1at.% 高くなると相変態温度がおおよそ 100°C 低下すること、(3)Ni-rich な Ti-Ni 合金は常温で P 相が存在し超弾性を示すこと、等が知られている。また、鉄系合金においては、(1)Ni、C、Mn などのオーステナイト安定化元素を添加すると常温でも P 相が準安定的に存在する場合があること、(2)この準安定 P 相は応力負荷によってマルテンサイト変態 (応力誘起マルテンサイト変態) を示すこと、(3)応力誘起マルテンサイト変態を示す鉄系合金は変態誘起塑性 (TRIP) を示す場合があること、等が知られている。

以上に述べた TRIP、形状記憶、超弾性という現象はいずれも材料のマルテンサイト変態やマルテンサイト逆変態に関係して起こる現象である。すなわち、等原子比の Ti-Ni 合金では常温で M 相が存在しており、これをマルテンサイト逆変態温度 (A_s 点) まで加熱すると P 相へのマルテンサイト逆変態が生じる。また

この逆変態にもなって巨視的な形状回復が生じる。Ni-rich な Ti-Ni 合金やオーステナイト安定化元素を含む鉄系合金などは常温で P 相が存在しており、応力負荷によって応力誘起マルテンサイト変態が生じる。Ti-Ni 合金では M 相の硬度が P 相の硬度よりも低く、反対に鉄系合金では M 相の硬度が P 相の硬度よりも高い。このように相変態によって材料の機械的性質が変化することで超弾性や TRIP などの現象が生まれる。したがって、合金組成が材料組織や機械的性質に与える影響を明らかにすることは重要である。

本研究では、Zr-Cu 系合金の材料組織と機械的性質に与える合金組成の影響を明らかにすることを目的としている。具体的には Zr 濃度を変えた Zr-Cu 合金と Cu の一部を Al で置換した Zr-Cu-Al 合金を作製し、それぞれの合金の材料組織を調べる。また、示差走査熱量分析やによって材料の相変態温度を調べる。さらに硬さ試験、圧縮試験によって材料の機械的性質を明らかにする。

2. 実験方法

本研究では、Zr 濃度を変えた5種類の Zr-Cu 合金を作製した。合金組成は Zr_xCu_{100-x} (下付きの数字は at% を示す。x=48,49,50,51,52) とし、いずれも高純度 Ar 雰囲気中のアーク溶解で作製した。また、材料における合金成分の均質化を図るために同一の材料について最低5回のアーク溶解を行った。作製した Zr-Cu 合金を用いて $0.3 \times 3 \times 6$ mm 程度の薄板状試験片を作製した。また、Cu の一部を Al に置換した組成が $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ (at.%) である Zr-Cu-Al 合金を作製した。まず、所望の組成に秤量した Zr、Cu、Al に対してアルゴン雰囲気中でのアーク溶解を施し、母合金である $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ BMG を作製した。その後、母合金を再熔融させ直径 30mm の銅鑄型に鑄込み、材料を作製した。この再熔融後の凝固過程において $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ BMG 中に結晶相が析出する。以上の手順で作製した材料を $3 \times 3 \times 6$ mm の試験片形状に機械加工し、実験に使用した。

いずれの試験片も機械加工後の試験片表面を研磨紙 (#1200 ~ #8000) で研磨し、試験片表面様相を光学顕微鏡で観察した。また、それぞれの試験片に対して X 線回折測定 (Rigaku Ultima IV, Cu-K α) と示差走査熱量分析 (Shimadzu, DSC60) を行った。X 線回折の測定条件は、スキャン速度 $1.0^\circ/\text{min}$ 、管電圧 40 kV、管電流 40 mA、示差走査熱量測定は大気中で加熱速度 $10 \text{ K}/\text{min}$ の

条件で実施した。

さらに、材料の機械的性質を調べるために、圧縮試験と硬さ試験を行った。圧縮試験には精密万能試験機 (Shimadzu Autograph AG-X) を使用し、ひずみ速度は 10^{-4} s^{-1} とした。また、荷重および変位の測定には試験機に付属するロードセル、差動トランスを使用した。なお、差動トランスで測定した変位には試験機や治具の変形も含まれるため、これらの値を減じ校正した値を試験片変位とした。硬さ試験にはビッカース圧子と硬さ試験機 (Shimadzu HMV-2) を使用し、圧子圧入荷重は 1.96 N、荷重保持時間は 15 s とした。また、圧縮試験後の試験片表面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

3. 実験成果

3・1 Zr-Cu 合金の材料組織、形状記憶特性、機械的性質に与える Zr 濃度の影響

作製した Zr-Cu 合金の材料組織に与える Zr 濃度の影響を X 線回折により調べた。図 1 は Zr-Cu 合金の XRD スペクトルであり、これに示すようにいずれの Zr 濃度の合金においても、ZrCu (M 相)、Zr₂Cu、Zr₇Cu₁₀ と見られるピークが存在する。また、図 1(a), (b) に示すように、Zr 濃度が低い合金においては Zr₇Cu₁₀ と見られるピークが多く現れるのに対して、図 1(d), (e) に示すように Zr 濃度が高い合金では Zr₂Cu と見られるピークが多く現れた。一方で、ZrCu (P 相) と見られる相は確認されなかった。

次に Zr-Cu 合金の相変態温度を示差走査熱量測定により調べた。図 2 は Zr-Cu 合金の DSC 測定結果である。図 2(a) に示すようにいずれの Zr 濃度の合金においても、加熱時においてはマルテンサイト逆変態を示す吸熱ピークが確認された。また、図 2(b) に示すように冷却時にはマルテンサイト変態を示す発熱ピークが確認された。さらに、As 点 (マルテンサイト逆変態開始温度)、Af 点 (マルテンサイト逆変態終了温度)、Ms 点 (マルテンサイト変態開始温度)、Mf 点 (マルテンサイト変態終了温度) いずれの温度も、Zr 濃度による顕著な変化は確認されなかった。

以上の結果より、Zr 濃度が 48-52at.% の範囲の Zr-Cu 合金においてはマルテンサイト変態とマルテンサイト逆変態いずれの相変態温度も Zr 濃度による顕著な変化を示さないことが明らかとなった。また、いずれの温度においても常温では Zr-Cu 相の M 相が存在しており、この M 相は 240°C 程度に加熱すると P 相へのマルテンサイト逆変態を示すことが分かった。また ZrCu の P 相を冷却すると 170°C 程度でマルテンサイト変態が起きることが分かった。

次に、Zr-Cu 合金の硬さをビッカース硬さ試験によって調べた。図 3 は Zr-Cu 合金のビッカース硬度に与える Zr 濃度の影響を示している。この図に示すように、Zr-rich あるいは Cu-rich に合金組成が変化するほど硬度が上昇していることが分かる。これは図 1 に示したように Zr-rich あるいは Cu-rich な合金では Zr₂Cu や Zr₇Cu₁₀ などの金属間化合物が多く析出した結果を反映していると考えられる。

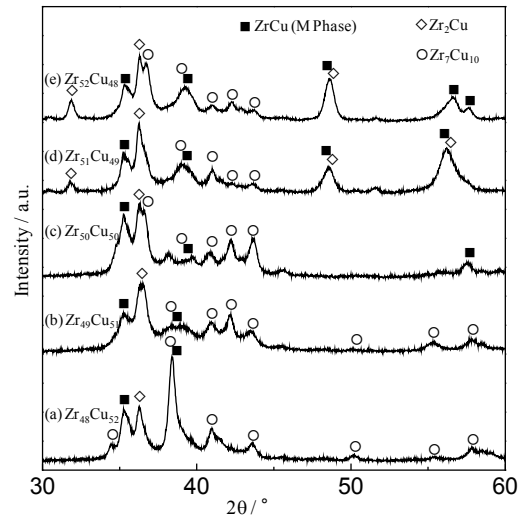
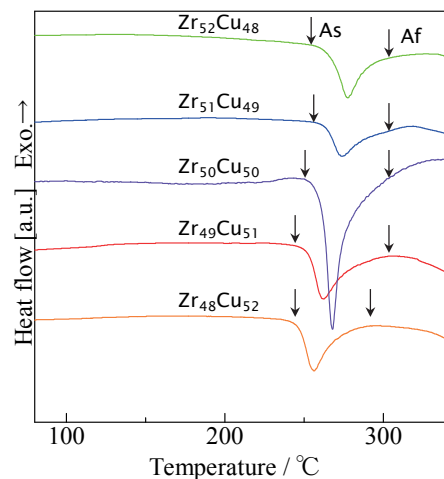
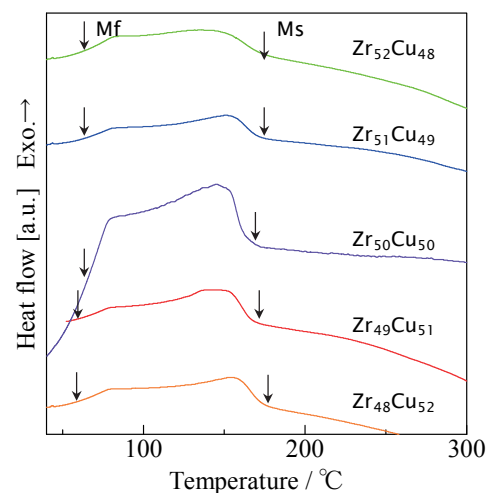


図 1 Zr_x-Cu_{50-x} 合金の XRD スペクトル. (a)x=48, (b)x=49, (c)x=50, (d)x=51, (e)x=51.



(a) マルテンサイト逆変態温度 (加熱時の DSC 曲線)



(b) マルテンサイト変態温度 (冷却時の DSC 曲線)

図 2 Zr-Cu 合金の DSC 曲線.

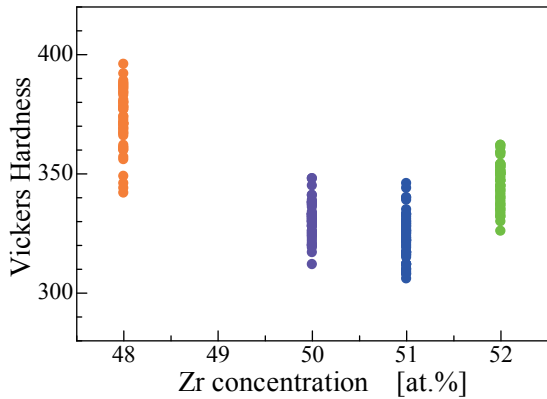


図3 Zr-Cu合金のビッカース硬度におよぼすZr濃度の影響

3・2 Zr-Cu-Al合金の材料組織、形状記憶特性および機械的性質

(1) 材料組織解析

作製したZr-Cu-Al合金の材料組織をX線回折で調べた。図4はZr-Cu-Al合金のXRDスペクトルである。まず、図4(a)は比較のために示した単相 $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ BMGのXRDスペクトルであり、ガラス相特有のブロードなパターンを示している。これに対して、図4(b)は本研究で作製したZr-Cu-Al合金のXRDスペクトルであり、図4(a)には存在しない鋭いピークが生じており、この材料の一部が結晶化していることを示している。また、この結晶の大部分はZrCu (P相)である。したがって、Zr-Cu合金のCuの一部をAlに置換することは、ZrCu (P相)のMs点およびMf点を下げる効果があることが分かった。次に、同材料中に含まれる結晶相の体積分率 V_f を調べるために、示差走査熱量分析を行った。図5は図4に示した材料のDSC曲線であり、いずれの材料も800 K付近にガラス相の結晶化に伴う発熱ピークが存在する。したがって、本研究で作製したZr-Cu-Al合金は、Zr-Cu-Al BMGをマトリックスとして結晶相が析出した複合材料であることが確認された。また、本研究では、次式を用いてそれぞれの複合材料試験片における V_f を求めた⁴⁾。

$$V_f = 1 - \frac{\Delta H_{\text{crist}}}{\Delta H_{\text{amor}}} \quad (1)$$

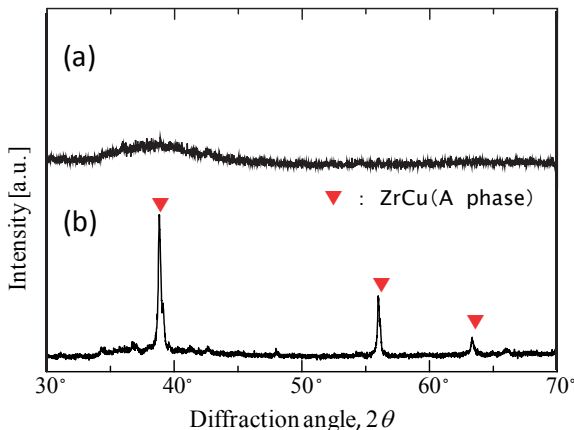


図4 Zr-Cu-Al合金のXRDスペクトル。(a)Zr-Cu-Al BMG単相材料、(b)ZrCu相(P相)が析出したZr-Cu-Al合金。

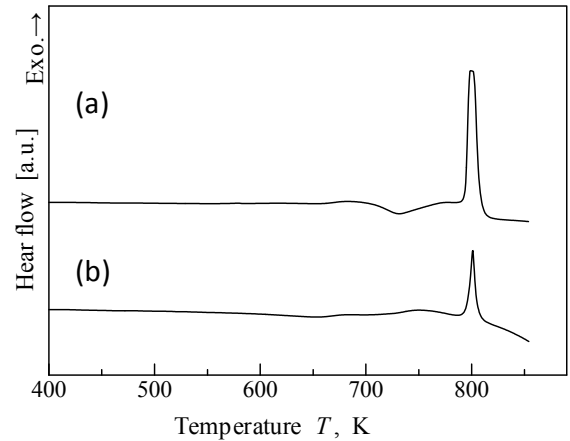


図5 Zr-Cu-Al合金のDSC曲線。(a)Zr-Cu-Al BMG単相材料、(b)ZrCu相(P相)が析出したZr-Cu-Al合金。

ここで、 ΔH_{amor} は単相BMGの結晶化に伴う転移エンタルピー、 ΔH_{crist} は部分的に結晶化しているBMGマトリックス複合材料の結晶化に伴う転移エンタルピーである。(1)式により V_f を求めた結果、図4(b)に示したZr-Cu-Al合金では $V_f=74\%$ であった。なお、本研究では(1)式で求めた V_f が70~80%程度のZr-Cu-Al合金を使用した。

(2) 圧縮変形挙動と組織変化

Zr-Cu-Al合金の機械的性質と変形挙動を調べた。図6は、圧縮試験により得られた応力-ひずみ曲線であり、この材料は圧縮強さが1500 MPaと高強度であることがわかる。一方で明確な降伏点が確認できず降伏応力や塑性ひずみを同図から求めることは難しい。次に初期の応力-ひずみ曲線の勾配 $d\sigma/d\varepsilon$ 、すなわちヤング率を測定した。図6において、負荷応力が50~80 MPaの範囲で求めた $d\sigma/d\varepsilon$ は19 GPaであった。したがってZrCuの $d\sigma/d\varepsilon$ 値が一般的な金属材料と比較して著しく低い値であることが分かった。このようにZrCuが低 $d\sigma/d\varepsilon$ 値を示す原因として、この結晶のマルテンサイト変態とマルテンサイト相固有の変形機構が挙げられる。すなわちZrCuと類似した結晶構造と相変態挙動を示すTiNiは、形状記憶効果を示すことに加えて、高延性を示し、そのヤング率はオーステナイト相で60GPa程度、マルテン

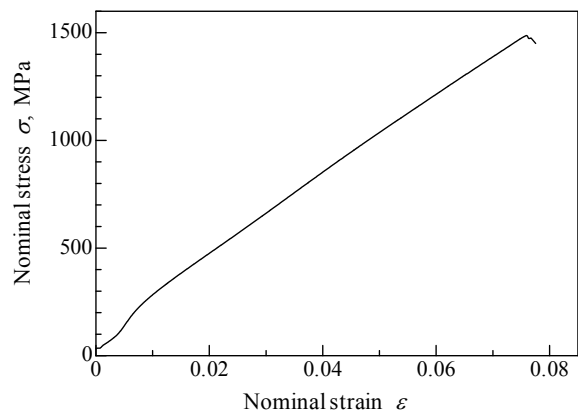


図6 Zr-Cu-Al合金の応力-ひずみ曲線(圧縮変形挙動)。

サイト相で 20GPa 程度と金属間化合物であるにもかかわらず極めて低い値を示すことが報告されている⁹⁾。本研究で使用した複合材料中の ZrCu においても、変形に伴い応力誘起マルテンサイト変態が発現することにより、見かけ上のヤング率が極めて低い値を示したと考えられる。

次に、Zr-Cu-Al 合金の変形挙動や試験片表面における結晶相の様相の応力負荷に伴う変化を観察した。図 7 は圧縮負荷と除荷を加えて求めた応力-ひずみ曲線である。図 7 に示すように負荷と除荷の応力-ひずみ曲線は一致せず、除荷後の試験片には 3.5%程度のひずみが残存している。また図 8(a), (b)はそれぞれ負荷前、除荷直後の試験片の表面様相を光学顕微鏡で観察した結果である。図 8(b)に示すように、除荷後の試験片表面の大部分において負荷前には存在しない凹凸が生じている。さらに図 8(c)は除荷後の試験片を再研磨した後、図 8(d)は再研磨した試験片を 200°Cまで加熱した後の試験片表面様相である。図 8(c)では研磨によって試験片表面の凹凸が消失しているが、図 8(d)では再び凹凸が表れている。このような試験片表面における起伏の出現は、マルテンサイト変態およびマルテンサイト逆変態の特徴である。したがって図 8(a)から(b)にかけての凹凸の出現は ZrCu の応力誘起マルテンサイト変態、図 8(c)から(d)にかけての凹凸の出現は ZrCu のマルテンサイト逆変態によって生じたものと考えられる。

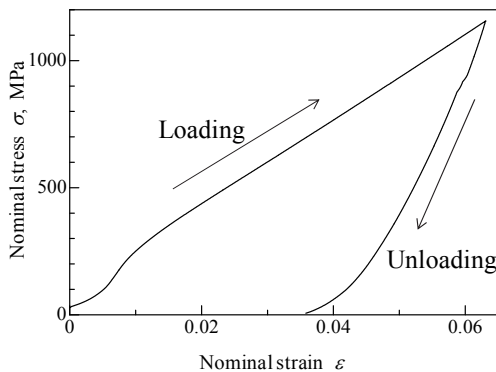


図 7 Zr-Cu-Al 合金の応力-ひずみ曲線。(圧縮負荷-除荷挙動)

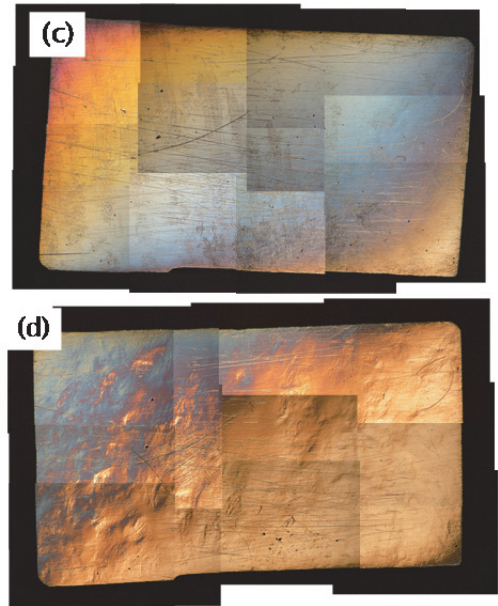
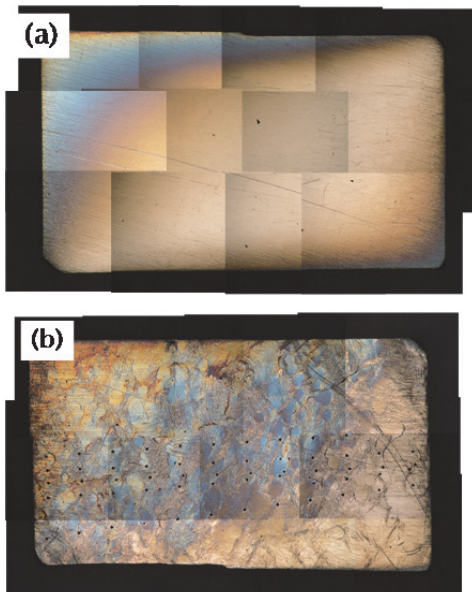


図 8 Zr-Cu-Al 合金の圧縮負荷による表面様相変化。(a)負荷前、(b)1100MPa 負荷後、(c)表面研磨後、(d)200°C加熱後。

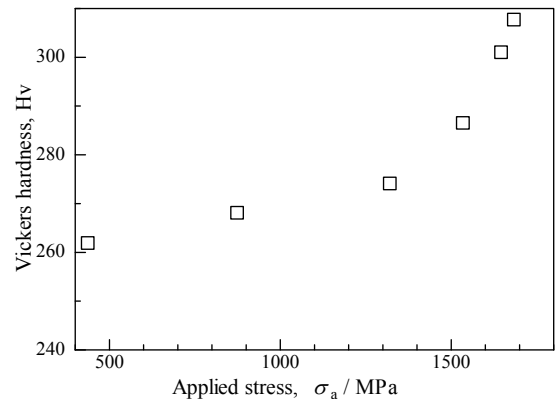


図 9 ZrCu 相のビッカース硬度の圧縮負荷による変化。

(3) 応力誘起マルテンサイト変態による機械的性質の変化

Zr-Cu-Al 合金に圧縮負荷を加えた後に ZrCu のビッカース硬度を測定し、応力誘起マルテンサイト変態による ZrCu の機械的性質の変化を調べた。図 9 は圧縮負荷応力と ZrCu のビッカース硬度の関係を示している。図 9 から、圧縮負荷応力が 1000MPa を超えると ZrCu のビッカース硬度が顕著に上昇することが分かった。

4. 結び

本研究では、Zr-Cu 系合金において、合金組成が材料組織や機械的性質に与える影響を調べ、TRIP 型合金や形状記憶合金としての可能性について検討した。得られた結果をいたかにまとめる。

(1) Zr 濃度を 48at.%~52at.%の範囲である Zr-Cu 合金においては、いずれの Zr 濃度の合金も常温では ZrCu (M 相), Zr₂Cu 相,

Zr₇Cu₁₀相と見られる結晶相が存在する。

(2) Zr-Cu合金を常温から加熱するとマルテンサイト逆変態が生じ、高温から冷却した場合にはマルテンサイト変態が生じることが分かった。したがっていずれのZr濃度の合金も形状記憶合金である。また、この相変態が生じる温度はZr濃度によって変化しない。

(3) Zr-Cu-Al合金(合金組成はZr50Cu40Al10at.%)においては、常温ではZrCu(P相)が存在する。したがって、Zr-Cu合金のCuの一部をAlに置き換えることで、マルテンサイト変態温度が低下することが分かった。

(4) ZrCu(P相)に応力を負荷すると、応力誘起マルテンサイト変態が生じることが分かった。また、ZrCuは応力負荷によって硬度が上昇することが分かった。したがって、Zr-Cu-Al合金は変態誘起塑性を生じる可能性が示された。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天田財団に奨励研究助成を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) G.S.Firstov, J.Van Humbeeck and Yu.N.Koval, "Peculiarities of the martensitic transformation in ZrCu intermetallic compound – potential high temperature SMA", *Journal of physics IV* 11, pp.481-486 (2001).
- 2) Yu.N.Koval, G.S.Firstov and A.V.Kotko, "Martensitic transformation and shape memory effect in ZrCu intermetallic compound", *Scripta metallurgica et materialia*, Vol.27, pp.1611-1616 (1992).
- 3) D.Schryvers, G.S.Firstov, J.W.Seo, J.V.Humbeeck and Y.N.Koval, "Unit cell determination in CuZr martensite by electron microscopy and X-ray diffraction", *Scripta Materialia*, Vol.36, No.10, pp.1119-1125 (1997).
- 4) H.W.Yang, J.Wen, M.X.Quan and J.Q.Wang, "Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys", *Journal of the Non-Crystalline Solids*, No.355, pp.235-238 (2009).
- 5) K. Tanaka, H. Tobushi and S. Miyazaki, "Mechanical Properties of Shape Memory Alloy", pp.56 (1993) Yokendo Ltd., Tokyo.