

マルテンサイト変態を利用した 高延性ZrCo基合金の開発

松田 光弘, 西田 稔

科学技術の発展に必要な不可欠な材料である金属間化合物の開発には、最大の欠点である脆さを改善しなければならぬ。本稿では高延性化に成功したZr-Co-Ni合金の機械的性質、微細構造およびマルテンサイト変態の特徴を述べるとともに、高延性化を目指したZr-Co-X合金の設計についても紹介する。

はじめに

金属間化合物は高硬度かつ高温強度を有するとともに、良好な超伝導特性や半導体特性を発現するものもあり、科学技術の発展には必要不可欠な材料である。しかしながら、変形能に乏しく常温では脆いものが多い。NiAl合金を代表とした単純な結晶構造であるB2型金属間化合物においても、すべり系が制限され、フォン・ミーゼスの条件^{注)}を満足しないことから低延性を示す。そこで延性を改善する方法として、NiAl基合金では γ 相との複相化による組織制御が見出されている¹⁾。ところで、B2型金属間化合物のなかでもTiNi合金は形状記憶特性を有することに加えて、優れた延性を示すことで知られている。これは変形に伴う応力・ひずみ誘起マルテンサイト変態により、見かけ上のすべり系が増加するためと考えられている²⁾。従って、マルテンサイト変態を利用することで金属間化合物の高延性化が期待される。

近年、line-compoundである等原子比組成のB2型ZrCo合金において、例外的に室温で約7%もの優れた延性を有することが報告されている³⁾。これに対し、Coと全率固溶型元素であるNiとの化合物である等原子比ZrNi合金は、B33構造(CrB型)

注)フォン・ミーゼスの条件:すべり変形によって結晶を任意の形に変えるためには、5つの独立なすべり系が必要である。

のline-compoundであり室温では全く延性を示さない。CarvalhoらはZrCo合金のCoをNiで置換した $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ 合金において、Ni置換量の増加に伴いB2構造からB33構造へマルテンサイト変態を生じることを報告している⁴⁾。筆者らは、このマルテンサイト変態に着目し、ZrCo基合金の高延性化を試みたところ、Zr-Co-Ni合金において極めて優れた延性を示すことを見出し、その解析結果を踏まえ他の合金への展開を検討している⁵⁾⁶⁾。本稿では、高延性化に成功したZr-Co-Ni合金の機械的性質、微細構造およびマルテンサイト変態の特徴を述べ、現在、手がけているZr-Co-X(X=Cu, Pd)合金の概略を紹介する。

高延性Zr-Co-Ni合金

図1に $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ 合金の室温におけるX線回折の結果を示す。図から明らかなように、等原子比ZrCo合金および $Zr_{50}Co_{40}Ni_{10}$ 合金はB2単相であるが、Ni量が14%を超えるとマルテンサイト相であるB33構造の回折ピークが現れはじめ、さらにNi量が増加するとB33構造のマルテンサイト相の相対ピーク強度が上昇する。さらに $Zr_{50}Co_{10}Ni_{40}$ 合金と等原子比ZrNi合金はマルテンサイト単相である。

次にNi置換量の増加に伴うピッカース硬度と最大冷間圧下率の変化を図2に示す。後者は冷間圧延を施した際に試料に初めて割れが認められるまでの圧下率と定義する。なお試料の初期厚さは約2mm

参考文献

- 1) J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Science* **312** (2006), 90.
- 2) V. Viatour, J.M. Drapier and D. Coutsouradis: *Cobalt*, **3** (1973), 67.
- 3) J.M. Drapier and D. Coutsouradis, *Cobalt* **39** (1968), 63.
- 4) T. Omori, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Sci. Eng. A* **438-440** (2006) 970.
- 5) J. Dutkiewicz and G. Kostorz: *Acta Metall. Mater.* **38** (1990) 2283.
- 6) F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema and A.K. Niessen: in *Cohesion in Metals*, Elsevier Science Publication, Amsterdam, Netherland, (1988).
- 7) K. Ishida: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1128** (2009) U06-06.
- 8) H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *J. Phase Equilib. Diff.* **30** (2009), 587.
- 9) H. Chinen, J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Scr. Mater.* **56** (2007), 141.
- 10) H. Chinen, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1128** (2009), U06-08.
- 11) C.C. Jia, K. Ishida and T. Nishizawa: *Metall. Mater. Trans. A* **25A** (1994) 473.
- 12) K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Mater. Trans.* **49** (2008), 1474.
- 13) E.W. Ross and C.T. Sims: in *Superalloys*, C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel (Ed.), Wiley, New York, (1987), 97.
- 14) K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: to be submitted.
- 15) K. Shinagawa, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida: *Scr. Mater.* **61** (2009), 612.
- 16) S. Miura, K. Ohkubo and T. Mohri: *Mater. Trans.* **48** (2007), 2403.
- 17) A. Suzuki and T.M. Pollock: *Acta Mater.* **56** (2008), 1288.
- 18) T.M. Pollock, J. Dibbern, M. Tsunekane, J. Zhu and A. Suzuki: *JOM* **62** (2010) 58.
- 19) 大橋貴志, 平山隆浩, 岸田恭輔, 田中克志, 乾晴彦: 日本金属学会講演概要集 2008 年春期大会, 日本金属学会, (2008), 388.

おもり・としひろ OMORI Toshihiro

2005 東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年 日本学術振興会特別研究員, 2007 東北大学大学院工学研究科助教. 博士(工学).

いしだ・きよひと ISHIDA Kiyohito

1974 東北大学大学院工学研究科博士課程修了, 同年大同製鋼(株) (現 大同特殊鋼(株)) 入社, 1982 東北大学大学院工学研究科助教, 1993 同大教授, 2010 同大名誉教授. 工学博士.

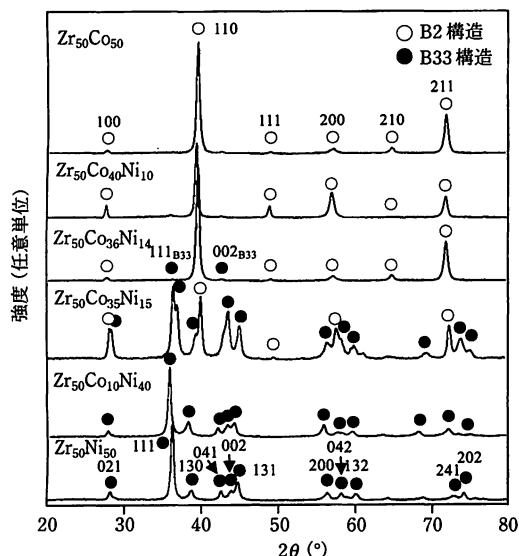


図1 室温における $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ 合金の X 線回折図形.

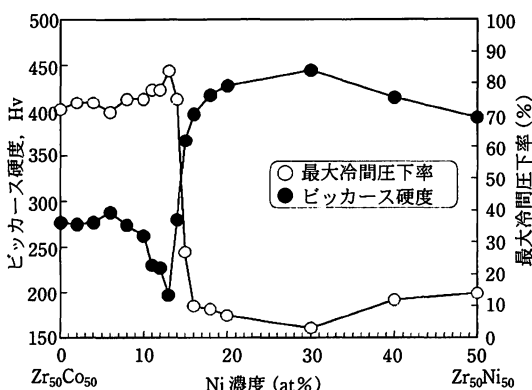


図2 室温における $Zr_{50}Co_{50-x}Ni_x$ 合金のピッカース硬度および最大冷間圧下率におよぼす Ni 置換の影響

であり、1回の圧延による板厚の減少は0.05mmとした。等原子比ZrCo合金の硬度値は約280Hvであり、Ni量の増加に伴い一旦硬度は減少するが、14～20%のNiによる置換で硬度は著しく上昇する。図1に示すX線回折図形と各々の合金組成における組織観察の結果から、Ni量が14%以上になると室温においてB33構造のマルテンサイト相が生成しており、これにより硬度が上昇したものと考えられる。最大圧下率は硬度値とよく対応しており、B2母相は高い変形能を有しているが、B33マルテンサイト相は硬質かつ脆性であることが見てとれる。

図3に代表的な合金組成の引張応力-ひずみ曲

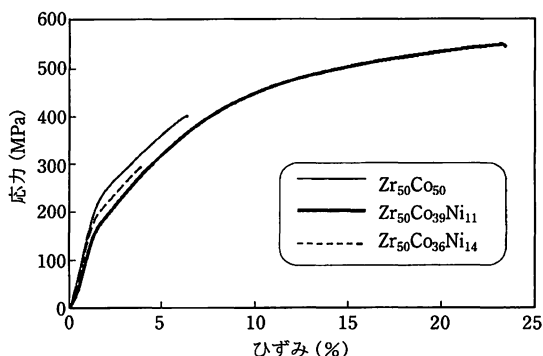


図3 室温における $Zr_{50}Co_{50}$ 合金、 $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金および $Zr_{50}Co_{36}Ni_{14}$ 合金の引張応力-ひずみ曲線。

線を示す。ZrCo合金と比較してNi量の増加に伴い引張強度と伸びは飛躍的に向上し、特に $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金において全伸び約23%と極めて優れた延性を示すことがわかる。しかしながら、Ni量が14%以上になると逆に強度・延性共に低下する傾向を示した。このような変形挙動を示す原因を解明するため、引張破断材を透過電子顕微鏡(TEM)観察に供した。転位のバーガースペクトルは、 $b = \langle 100 \rangle_{B2}$ であり種々の電子線入射方向からのトレース解析を行ったところ主なすべり系は、 $\langle 100 \rangle \{001\}_{B2}$ および $\langle 100 \rangle \{011\}_{B2}$ であることがわかった。しかしながら、これらはB2型金属間化合物において広く知られているすべり系⁷⁾であり、これら転位組織の解析結果だけでは、高延性を示す原因を説明できない。図4に最高伸びを示した $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金の引張破断部近傍のTEM写真を示す。(a)は明視野像、(b)は領域Bからの電子回折図形であり、これは3組の電子回折から構成されている。うち2組は $(021)_{B33}$ に鏡映対称なB33構造を有するマルテンサイト相を示しており、残り1組はB2母相からの反射を示している。これより、B2母相とB33マルテンサイト相の方位関係は次のようになることがわかる。

$$\begin{aligned} & [001]_{B2} // [100]_{B33}, \\ & (010)_{B2} // (021)_{B33}, \\ & (110)_{B2} // (010)_{B33} \end{aligned}$$

観察結果に基づき延性向上のメカニズムについて検討してみると、破断までの引張変形の間に応力集中部において加工誘起マルテンサイト相(B33



図4 (a) $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金の破断部近傍の明視野像. (b) (a) の領域 B からの電子回折図形.

構造)が生成する. このマルテンサイト相は母相よりも硬質であるため, 変形は主に未変態のB2母相において進行すると考えられる. すなわち, 一種の変態誘起塑性 (TRIP: Transformation Induced Plasticity) により延性が飛躍的に向上したものと考えられる.

それでは図3に示すように, Niによる置換量を14%と増加させた試料において逆に延性が低下したのはなぜだろうか? 本試料の引張前組織はB2母相とB33マルテンサイト相の混合組織となっており, 破断材のTEM観察の結果, プレート状のマルテンサイト相が引張変形により屈曲している部分が観察された. これは熱誘起により生成したマルテンサイト相が引張方向によっては脆性的であることを示唆しており, そのため試料全体の延性が低下したと考えられるが, さらなる検討を要する.

マルテンサイト変態の特徴

加工誘起マルテンサイト変態の特徴について調

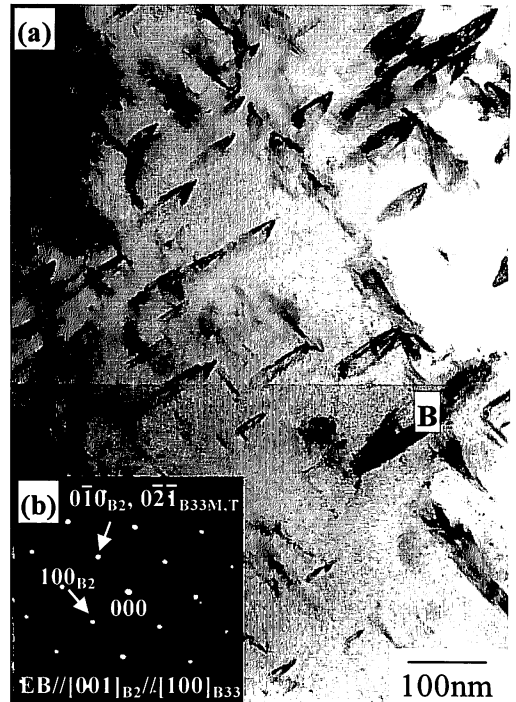


図5 (a) 2.5%の引張ひずみが残留した $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金の明視野像. (b) (a) の領域 B からの電子回折図形.

査するため, 引張変形を中断した試料の組織観察を行った. 図5に約2.5%の引張ひずみが残留した $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金のTEM写真を示す. これよりB2母相において微細なレンズ状のマルテンサイト相が, $\{100\}_{B2}$ に沿って生成していることがわかる. またレンズ内にはmidrib状のコントラストが存在し, $\{021\}_{B33}$ 双晶であることも明らかとなった. さらに図6に示すように, 変形量を増加させるとその界面は成長し, 破断材(図4)においては格子状のバリエーション組織となった.

これらの結果から, 本合金マルテンサイト相の特徴およびそれに関わる材料特性との関係について述べる. 熱弾性マルテンサイト変態では相対的に母相が硬くマルテンサイト相が軟らかい. 逆に非熱弾性マルテンサイトでは母相が軟らかくマルテンサイト相が硬いといえる. この点では本合金マルテンサイト相は非熱弾性的な特徴を有している. さらに本合金のDSC(示差走査熱量測定)による変態の温度ヒステリシス (A_s-M_s) は, 約100℃と非熱弾性に近い. しかしながら, 応力の負荷に伴い

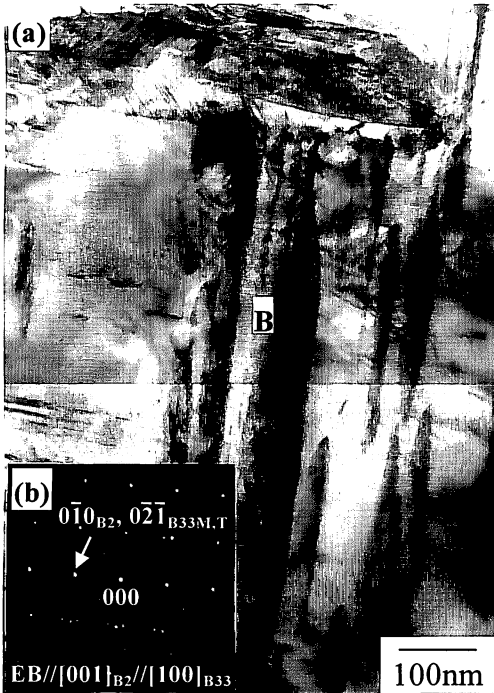


図6 (a) 5%の引張ひずみが残留した $Zr_{50}Co_{39}Ni_{11}$ 合金の明視野像. (b) (a) の領域Bからの電子回折図形.

マルテンサイト界面が生成・成長する点からみると熱弾性的である. 一般に非熱弾性マルテンサイト変態に付随する材料特性は鉄系合金に代表されるように変態強化とTRIP現象であり, 熱弾性マルテンサイト変態については形状記憶・超弾性特性が挙げられる. ここでは詳細な結果は割愛するが, 本合金系において特定の合金組成および試験温度等によっては, 若干ではあるが超弾性特性を示すような結果も得ている. すなわち本合金において生成するマルテンサイト相は, 熱弾性・非熱弾性マルテンサイト変態の両方の特性を兼ね備えている可能性があり, 学術的にも大変興味深い.

マルテンサイト変態を利用した合金設計

以上より Zr-Co-Ni 合金の延性向上には, マルテンサイト変態が深く関与していることが分かった. 従って Zr-Co 合金の高延性化には, 等原子比合金でマルテンサイト変態が起こる Zr-X 合金を探索

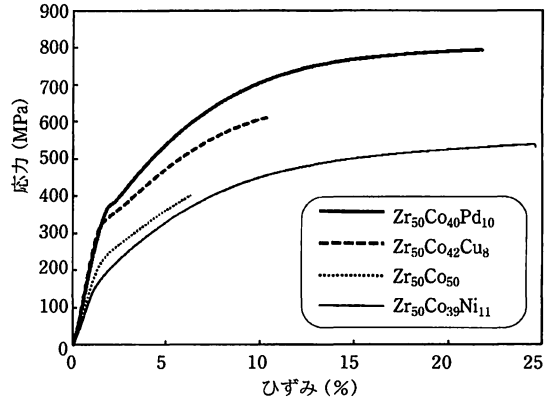


図7 室温における各種 ZrCo 基合金の引張応力-ひずみ曲線.

し, CoをX元素で置換することが有望と考えられる. その候補として, ZrCu 合金³⁾ ($B2 \Leftrightarrow B19'$ 構造変態点:約 413K) および ZrPd 合金⁹⁾ ($B2 \Leftrightarrow B33$ 構造変態点:約 873K, $B33 \Leftrightarrow$ Monoclinic 変態点:約 473K) に着目した.

Zr-Co-Cu 合金

Cu量が18%以上になるとB2構造に加え, 室温でマルテンサイト相であるB19'構造が観察された. Zr-Co-Ni合金と同様にB2母相は低硬度かつ最大冷間圧下率が高い値を示し, B19'マルテンサイト相は高硬度かつ低延性を示すことがわかった. しかしながら引張試験の結果, Cu量の増加に伴い延性は若干改善されたが, 図7に示すように最高伸びを示した $Zr_{50}Co_{42}Cu_8$ 合金においても, 全伸びは約10%程度であった. 引張破断部のTEM観察を行ったところ, Zr-Co-Ni合金と同様に活動すべり系は, $\langle 100 \rangle \{001\}_{B2}$ および $\langle 100 \rangle \{011\}_{B2}$ であったが, 加工誘起マルテンサイト相の存在は確認できなかった. 従って, 顕著な延性の改善にはつながらなかったといえる. 今後さらに合金組成を絞り込むことで, 加工誘起マルテンサイト相の生成条件が見つかるものと考えられる.

Zr-Co-Pd 合金

Pd量が12%以上になると, 室温でB33構造を有する熱誘起マルテンサイト相が観察された. Pd量



図8 (a) $Zr_{50}Co_{40}Pd_{10}$ 合金の破断部近傍の明視野像。(b) (a)の領域Bからの電子回折図形。

の変化に伴う硬度値および最大冷間圧下率を測定した結果、12%まではZrCo合金と比較して硬度は一旦低下し、それ以上になると硬度値は著しく上昇することがわかった。これはZr-Co-Ni合金と同様に、硬質なマルテンサイト相の生成に起因したものと考えられる。また最大冷間圧下率についても、B2構造の場合は低硬度かつ高い圧下率を示すが、マルテンサイト相においては硬質かつ脆性を示すことがわかった。これら合金を引張試験に供したところ、Pd量の増加に伴い、降伏強度、引張強度および延性は著しく向上し、図7に示すように $Zr_{50}Co_{40}Pd_{10}$ 合金において、降伏強度約380MPa、全伸び約22% (ZrCo合金の3.5倍)と極めて優れた機械的性質を示した。この破断材のTEM観察を行ったところ、Zr-Co-Ni合金と同様に主なすべり系は、 $\langle 100 \rangle \{001\}_{B2}$ および $\langle 100 \rangle \{011\}_{B2}$ であり、破断部近傍には図8に示すように $\{021\}_{B33}$ 双晶を有する加工誘起マルテンサイト相が多数生成していた。

おわりに

金属間化合物の高延性化という基礎的かつ重要な課題に対して、非鉄金属においてもTRIP現象を利用した新しいアプローチにより、延性が改善できることを示した。しかしながら現状では、ZrCo基合金という限定された材料にとどまっており、今後は他の合金系への応用展開を図りたい。また本合金系のマルテンサイト変態は熱弾性・非熱弾性双方の特性を兼ね備えていることから、新しい形状記憶・超弾性合金開発の可能性についても検討したい。

参考文献

- 1) K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa: Metall. Trans., **22A** (1991), 441.
- 2) M. Nishida, K. Tanaka, S. Ii, M. Kohshima, S. Miura and M. Asai: J. Phys. IV, **112** (2003), 803.
- 3) T. Yamaguchi, Y. Kaneno and T. Takasugi: Scr. Mater., **52** (2005), 39.
- 4) E. M. Carvalho and I. R. Harris: J. Less-Common Metals, **106** (1985), 143.
- 5) M. Matsuda, K. Hayashi and M. Nishida: Mater. Trans., **50** (2009), 2335.
- 6) T. Nishimoto, M. Matsuda, Y. Morizono, S. Tsurekawa and M. Nishida: Abst. 2009 Autumn Meeting Japan Inst. Metals, (2009), 130.
- 7) M. H. Yoo, T. Takasugi, S. Hanada and O. Izumi: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 435.
- 8) Yu. N. Koval, G. S. Firstov and A. V. kotko: Scr. Metall., **27** (1992), 1611.
- 9) L. A. Bendersky, J. K. Stalick, R. Portier and R. M. Waterstrat: J. Alloys Comp., **236** (1996), 19.

まつだ・みつひろ MATSUDA Mitsuhiro

2000 熊本大学工学部知能生産システム工学科助手, 2005 熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了, 現在 熊本大学大学院自然科学研究科産業創造工学専攻助教。

にしだ・みのる NISHIDA Minoru

1988 熊本大学工学部材料開発工学科助教授, 1998 熊本大学工学部知能生産システム工学科教授, 現在 九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門教授。