Zr-Cu 系合金の材料組織に及ぼす合金組成の影響

Effect of composition on microstructure of Zr-Cu system alloy

正 徳永 仁夫 (宇部高専)

○ 勝谷 一基 (宇部高専 専攻科) 福本 雅人 (宇部高専)

Hitoo TOKUNAGA, Ube National College of Technology, Tokiwadai 2-14-1, Ube-shi, Yamaguchi, 755-8555 Japan

Kazuki SHOYA, Advanced course of Ube National College of Technology

Masato FUKUMOTO, Ube National College of Technology

Key Words: Shape Memory Effect, Zr-Cu Alloy, Martensitic Transformation, Phase Transformation Temperature

1. 緒言

原子比が 1:1 近傍の Zr-Cu 合金に現れる金属間化合物である ZrCu は、形状記憶効果を示すことが知られている。その結晶構造は形状記憶合金として代表的な Ti-Ni 合金と類似している⁽¹⁾。また、等原子比近傍の ZrCu 相において形状回復が生じる温度(オーステナイト変態温度)は、230℃から 330℃程度⁽²⁾である。このことから、Zr-Cu 合金は高温で形状記憶効果が表れる実用価値の高い形状記憶合金としての可能性を有している。しかしながら Zr-Cu 合金においては、その形状記憶特性に関して不明な点が多い。

本研究では、Zr-Cu 合金の合金組成が材料の性質に及ぼす影響について基礎的知見を得ることを目的とする。まず、Zr 濃度を変えて Zr-Cu 合金を作製し、材料組織と機械的・熱的性質に及ぼす合金組成の影響を明らかにする。また、Zr-Cu 合金の諸性質に及ぼす熱処理の影響を明らかにする。

2. 実験方法

2・1 材料および試験片 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。各合金の組成は Zr-xCu ($x=48, 49, 50, 51, 52\text{at.}\%$) 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。次に、作製した Zr-Cu 合金を用いて 0.3×3.0×6.0mm 程度の薄板状試験片を作製した。本研究では、これら試験片を未熱処理材と称する。次に、作製した試験片の一部に焼なましを施した。電気炉を用いて大気中で 800℃、1 時間加熱した後、炉冷を行った。以後、この試験片を焼なまし材と称する。

2・2 材料構造解析 X 線回折測定 (Rigaku, UlrivaIV, Cu-K α) を用いて、各試験片の構造解析を行った。測定条件として、スキャン速度 0.5deg/min, 管電圧 40kV, 管電流 40mA とした。

2・3 硬さ試験 硬度を調べるために、ビッカース硬さ試験 (SHIMADZU, HVM-2) を行った。試験条件は、押し込み荷重 1.96N, 荷重保持時間 15sec, 測定回数を 50 回とした。

2・4 相変態温度評価 Zr-Cu 合金のマルテンサイト変態温度とオーステナイト変態温度を調べるために、示差走査熱量測定 (SHIMADZU, DSC60) を行った。加熱速度 10℃/min とし、大気中での測定を行った。

2・5 曲げ試験 Zr-Cu 合金の曲げ強度を調べるために、三点曲げ試験 (SHIMADZU, AUTOGRAPHAG-X) を行った。試験条件は、負荷速度 0.1mm/min, 下部スパン 4mm とした。

3. 実験結果および考察

3・1 材料構造解析結果 作製した Zr-Cu 合金の XRD スペクトルを図 1 に示す。図 1 の (a) ~ (e) に示すようにいずれの Zr 濃度の未熱処理材においても、ZrCu (マルテンサイト相), Zr₂Cu, Zr₇Cu₁₀ と見られるピークが存在する。また、Cu 富化した合金においては Zr₇Cu₁₀ と見られるピークが多く現れるのに対し、Zr 富化した合金では Zr₂Cu と見られるピークが多く現れた。

3・2 硬さ試験結果 未熱処理材の硬さ試験の結果を図 2 に示す。当原子比近傍では未熱処理材の硬度が低くなり、合金組成が Zr 富化, Cu 富化に変化すると硬度が上昇することが分かった。これは、Zr 濃度を変えたことによって析出した Zr₂Cu, Zr₇Cu₁₀ の影響だと考えられる。

3・3 三点曲げ試験結果 未熱処理材の三点曲げ試験の結果を図 3 に示す。図 3 に示すように、当原子比近傍の未熱処理材において、破断に到るまでのたわみが大きくなることが分かった。このことから、Zr₂Cu, Zr₇Cu₁₀ の析出によって材料が脆化することが分かった。

3・4 Zr-Cu 合金の相変態温度 未熱処理材の示差走査熱量測定の結果の一例を図 4 に示す。図 4 に示すようにいずれの Zr 濃度の未熱処理材においても、加熱過程においてオーステナイト変態を示す吸熱ピークが確認された。同様に、いずれの Zr 濃度の未熱処理材においても、冷却過程においてマルテンサイト変態を示す発熱ピークが確認された。また、本研究では A_s , A_f , M_s , M_f いずれにおいても Zr 濃度による顕著な変化は確認されなかった。

3・5 焼なましによる材料組織と硬度的変化 図 1 の (f) に Zr-50at.%Cu 合金の焼なまし材の XRD スペクトルを示す。結果から Zr₂Cu のピークが確認された。このことは、焼なましによって高温で安定な ZrCu (オーステナイト相) が室温で安定な Zr₂Cu に変態したことを示している。また、焼なまし材のビッカース硬さ試験の平均値は 458 であり、未熱処理材に比べて硬度が高くなった。以上より、Zr₂Cu は ZrCu (マルテンサイト相) と比較して硬度が高いことが分かった。

Fig.1 XRD patterns of Zr-xCu alloys.
(a) ~ (e) Before Annealing (a) $x=48$, (b) $x=49$, (c) $x=50$,
(d) $x=51$, (e) $x=52$, (f) After annealing $x=50$ (at.%).

Fig.2 Hardness of Zr-xCu alloys.

Fig.3 Bending deformation behavior of Zr-xCu alloys.

Fig.4 DSC patterns of Zr-xCu alloys.
(a) heating and (b) cooling condition.

4. 結言

本研究では、Zr 濃度の異なる Zr-Cu 合金を作製し、この合金の材料組織、機械的・熱的性質に及ぼす Zr 濃度の影響を調べた。また、焼なまし材料の性質に与える影響を調べた。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 未熱処理材ではいずれの Zr 濃度においても、ZrCu 相のマartenサイトが存在することが確認できた。
- (2) 未熱処理材において、Zr 濃度による相変態温度の顕著な変化は現れなかった。
- (3) Zr 富化, Cu 富化することによって、Zr₂Cu, Zr₇Cu₁₀ が析出し、硬度が上昇することが分かった。

文 献

- 1) J.W.Seo, D.Scheyvers, "Defect Structures in CuZr Martensite, Studies by CTEM and HRTEM", (1997), pp1-5.
- 2) G.S.Firstov, J. Van Humbeeck, Yu.N.Koval, "Peculiarities of the martensitic transformation in ZrCu intermetallic compound - potential high temperature SMA", (2001), pp481-486.