

# A17 Ti-Zr-Pd 高温形状記憶合金の熱サイクル特性の改善

大原昇利 (東大・院), 戸部裕史 (ISAS/JAXA), 佐藤英一 (ISAS/JAXA)

Shori Ohara (The University of Tokyo), Hirobumi Tobe (ISAS/JAXA), Eiichi Sato (ISAS/JAXA)

## 1. 緒言

形状記憶合金 (Shape Memory Alloy, SMA) はマルテンサイト変態 (相変態) による格子変形に伴い, その形状が変化する金属である. 工学的応用としては, 小型・軽量なアクチュエータとして様々な分野で利用されている. 宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所 (JAXA/ISAS) では, 形状記憶合金として代表的な Ti-Ni 合金を, 100°C 以下の温度下で太陽電池パドルやサンプル採取機構の保持開放機構として応用してきた [1][2]. 将来的には, より高温環境下で動作する高温形状記憶合金 (High Temperature SMA, HTSMA) を用い, 100~200°C 環境下における月面探査機に用いる繰り返しジャンプ機構への応用が期待されている [3].

この機構への応用を実現するためには, 相変態温度の上昇と高温環境下における微視組織の安定化を実現する必要がある. また, これに加え合金応用の観点から, 比較的大きな回復ひずみ量と, 合金変形に要するマルテンサイトバリアント再配列応力を小さくする必要がある. そしてこれまでの我々の進捗として, 30.3Ti-20Zr-49.7Pd (mol%) 合金において 650°C-3h での高温時効で析出した数百 nm サイズの H 相による高い強度や, Ti-rich 組成による高変態温度 (逆変態終了温度  $A_f$ : 180°C), 比較的大きな 4.5% の回復ひずみ, 200 MPa 程度の再配列応力といった優れた特性が得られた. しかしこの合金は形状回復に必要な  $A_f$  (190°C) 付近への加熱の際に時効が進行し, 変態を阻害する nm サイズの非常に微細な  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Pd}$  が析出した結果, 変態温度が 100°C 以下に低下してしまう.

そこで本研究では, 100~200°C 間での熱サイ

クル特性の改善を試みた. すなわち繰り返し加熱冷却熱サイクル時における転位導入と析出物生成を抑制し, 変態温度の安定化を試みた. これには  $A_f$  以上の温度での析出物生成による母相 (B2 構造) の強化に加え,  $A_f$  温度付近において析出物が生成しない必要があるため, 合金組成と時効条件を検討した. 二元系状態図において 50 mol% 組成付近に着目した際, (Ti-Zr)-Pd 合金については B2 単相組成領域が非常に狭いのに対し, Ti-Pd 合金については B2 単相組成領域が 5 mol% 程度の幅を持っている. つまり Zr 組成を減少させ Ti-Zr-Pd 合金組成を Ti-Pd 二元合金組成に近づけることで, 析出物が生成しない母相単相組成域を拡大し 100~200°C における析出物生成を抑制できないかと考えた. また, Zr 組成の変化に伴い変態温度も変化するため, それに対する検討も行った.

## 2. 実験方法

高純度 Ti, Zr, Pd から, アーク溶解炉を用い Ti-(15, 20)Zr-49.7Pd (mol%) 合金 (以下各々 15Zr 合金, 20Zr 合金と略称) インゴットを作製し 1050°C-24h の均質化熱処理を施した. その後均質化材から放電加工により試験片を切り出し, 250, 300, 450, 550, 650°C の各温度条件で時効処理を施し, 時効材を作製した. 尚, 時効熱処理は試料を石英管内に Ar 雰囲気中で封入して行った. そして均質化材及び各時効材について JSM-7100F 走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び JEM-3010 透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察と示差走査熱量計 (DSC) による変態温度の測定及び熱サイクル特性の評価を行った.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Zr 組成減少の析出物形成温度への影響

20Zr 合金の均質化材の内部微視組織観察結果を Fig. 1 に示す. 15Zr 合金についてはこれに非常に酷似した組織が得られたため省略した. いずれの合金においてもマルテンサイトプレートが確認され室温で B19 マルテンサイト相として安定することがわかった. また, 1  $\mu\text{m}$  程度の粒状の Ti 酸化物として  $(\text{Ti,Zr})_4\text{Pd}_2\text{O}$  が確認されたが, これは粒界に析出しており, 変態の障害に影響を及ぼすものではないと考えられる.

変態温度測定の結果から, 逆変態終了温度は 20Zr 合金は 190°Cであったのに対し, 15Zr 合金は 290°Cと上昇した. Ti-Pd 二元系合金の逆変態終了温度は 587°Cである[4]ため, Zr 減少に伴い変態温度がこれに近づいたものと考えられる.

次に両合金の各温度における析出物生成の有無について調査した結果を Table 1 にまとめる. この結果から Zr 組成減少に伴い  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Pd}$  及び H 相の生成温度範囲が縮小したことがわかる. これは, 母相単相組成域の拡大に伴いその相安定性も向上したためであると考えられる.

特に 250°C 時効材に着目し, 内部微視組織観察結果を Fig. 2 に示す. Fig. 2(a)で示した 20Zr 合金については, Fig 1 との比較からマルテンサイトプレートが消失していることがわかり, また回折図形から B2 オーステナイト相のスポット間に析出物前駆体由来のディフューズなストリークが確認された. 明視野像においては前駆体サイズが非常に小さくその存在は明確に確認されなかったが, 前駆体生成により変態温度が低下し, 室温で母相になったと考えられる. 一方で Fig. 2(b)に示した 15Zr 合金については, 時効後も依然マルテンサイトプレートが存在しており析出物が確認されなかった. 以上より, Zr 組成の減少により 250°C以下の温度域における析出物生成が抑制されたと考えられる.

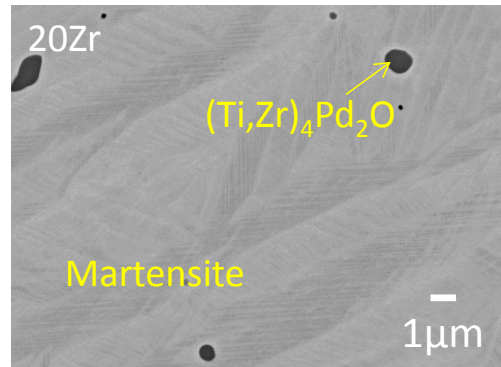


Fig. 1 20Zr 合金均質化材の反射電子組成像.

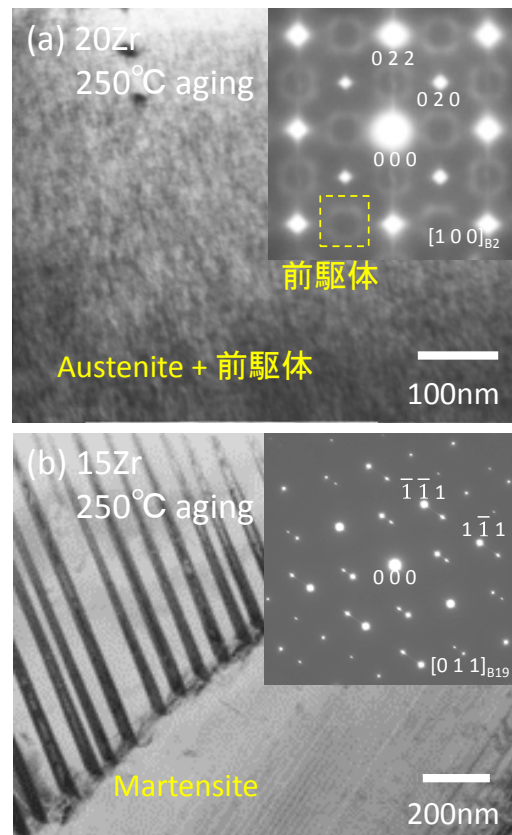


Fig. 2 (a)20Zr,(b)15Zr 合金 250°C-700h 時効材の明視野像と回折図形.

Table 1 Zr 組成減少による析出物生成有無の変化.

	温度(°C)	250	300	450	550	650
15Zr 合金	$(\text{Ti,Zr})_2\text{Pd}$	×	×	○	×	×
	H 相	×	×	○	○	×
	前駆体	×	○	×	×	×
20Zr 合金	$(\text{Ti,Zr})_2\text{Pd}$	×	×	○	○	×
	H 相	×	×	○	○	○
	前駆体	○	○	×	×	×

### 3.2 変態温度調整の時効条件

前項より 250°Cでの析出物生成が抑制された 15Zr 合金において、100~200°C間での安定な熱サイクル特性が予想される。しかし、Zr 組成を減少させたことで変態終了温度が 290°Cに上昇した。そこで、300°C以上の温度での時効により微細析出物を生成させ、変態阻害とそれによる変態温度低下の効果を利用し、 $A_f$ を 100~200°C間に調整することを試みた。また、この時効析出は母倉強化の目的も兼ねている。

15Zr 合金の 300°C、550°C時効材における微視組織観察結果を Fig. 3 に示す。回折図形より 300°C-60h 条件では前駆体、550°C-60h 条件では数百 nm サイズの針状の H 相が確認された。650°C以上の温度域では析出物の生成は確認されなかった。これら 300°C、550°Cの温度において時効時間に対する変態温度の変化を調査した。

550°C温度条件での変態温度の推移と 60min 時効材の SEM 像を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a)において、時効時間 0min のプロットは均質化材を表す。550°C時効では変態温度はほとんど低下せず、また時効時間によらず一定となった。これは Fig. 4(b)に示すように、生じた H 相が数百 nm オーダーの比較的大きなサイズであったため、変態を阻害する影響が小さかったためであると考えられる。

300°C温度条件での変態温度の推移と 60min 時効材の TEM 像を Fig. 5 に示す。Fig. 5(a)において、時効時間 0min のプロットは均質化材を表す。300°C条件では時効時間に対して変態温度が大きく低下することがわかった。これは、Fig. 5(b)に示すように回折図形からは析出物前駆体の存在は確認されなかったものの、Fig. 3(a)と同様に前駆体が生成しており、これが変態を阻害した結果であると考えられる。また、4min の時効で逆変態終了温度は 200°Cに到達し、析出物生成を利用した変態温度調整のための時効条件として 300°C-4min が適切であることがわかった。

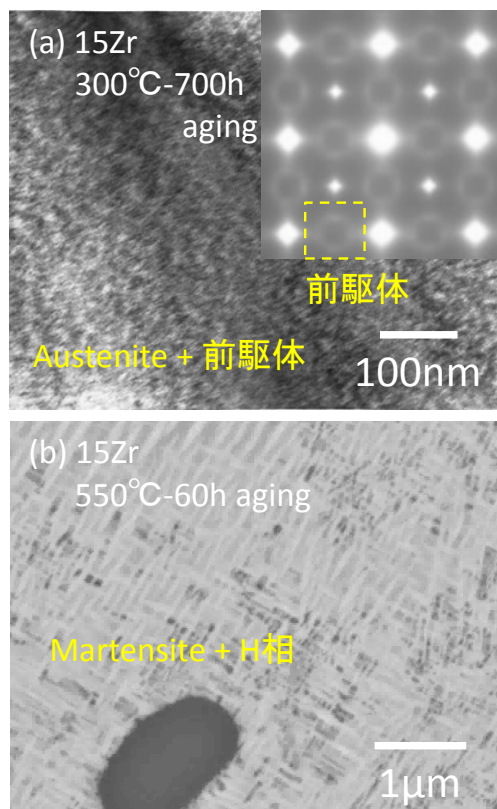


Fig. 3 15Zr 合金の(a)300°C-60h 時効材の明視野像と回折図形及び(b)550°C-60h 時効材の反射電子組成像。

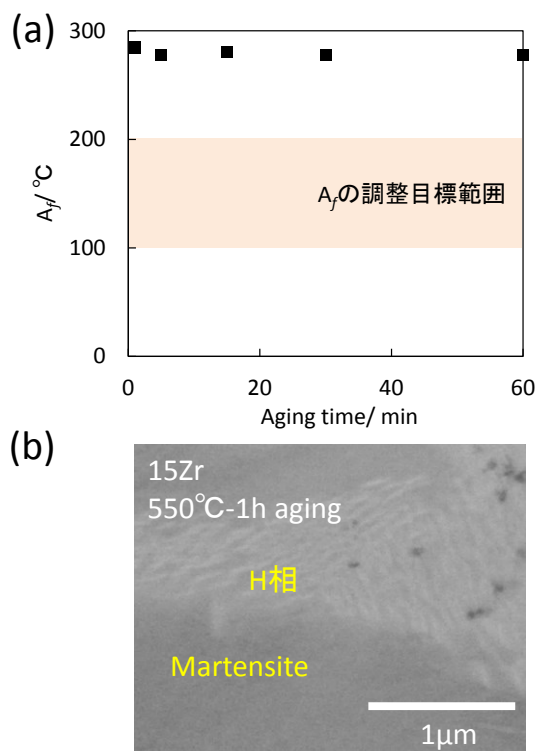


Fig. 4 15Zr 合金の 550°C時効での(a)変態温度の変化及び(b)60min 時効材の反射電子組成像。

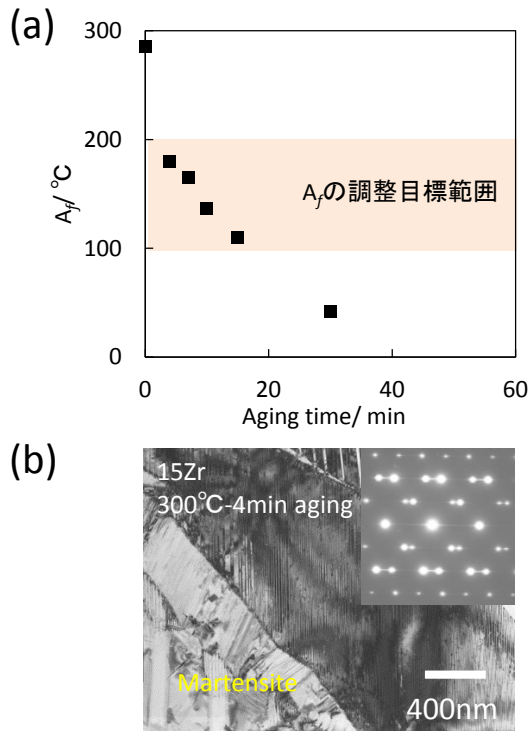


Fig. 5 15Zr合金の300°C時効での(a)変態温度の変化及び(b)4min時効材の明視野像と回折図形.

### 3.3 熱サイクル特性の評価

15Zr合金均質化材に対して300°C-4minの熱処理を施した時効材の繰り返し熱サイクル試験結果をFig. 6に示す. 比較として20Zr合金時効材の結果も示す. 20Zr合金においては一度の加熱冷却サイクルで $A_f$ が100°C程度にまで低下しているのに対し, 15Zr合金においては8回程度の繰り返し変態後も $A_f$ が100~200°C間に維持されており, 熱サイクル特性の改善に成功した.

しかし, 依然15Zr合金においてもサイクル毎に約5°Cずつ変態温度は低下しており, サイクル時の析出物生成が示唆される. この理由としては新たな析出物生成が考えられる. 300°C-4min時効材に対して, 加熱から冷却への反転前の温度保持の有無による変態温度の変化を調査した結果をFig. 7に示す. 冷却開始前に200°Cで15minの保持を行うことで変態温度が低下しており, 200°Cにて析出物が生成したものと考えられる. このことから, Fig. 6及び7の15Zr合金における変態温度の低下は, 300°C-4min時効で生じた

前駆体の影響により, 均質化材では析出が見られなかった低温温度範囲での析出物生成が可能となったものと考えられる.

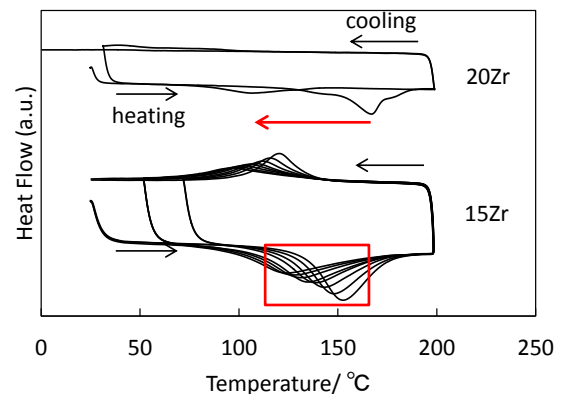


Fig. 6 20Zr合金及び15Zr合金の熱サイクル特性

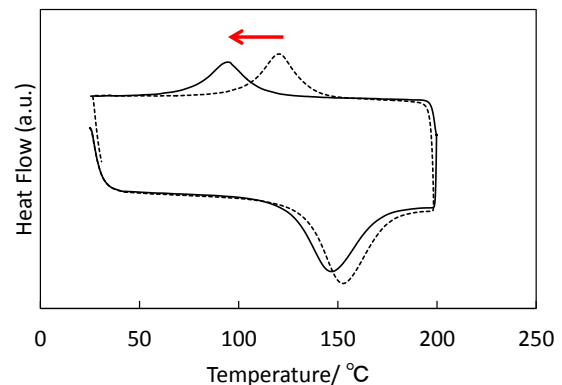


Fig. 7 15Zr合金の200°C,15minの保持あり材(実線), なし材(破線)の変態温度

## 4. 結言

Zr組成に着目し析出物生成温度範囲を変化させたTi-(20, 15)Zr-49.7Pd (mol%)合金について, 析出物生成温度と熱サイクル特性を評価したところ以下の結論を得た.

- (1) Zr組成を減少させたTi-15Zr-49.7Pd合金において250°Cでの析出物生成が抑制された.
- (2) Ti-15Zr-49.7Pd合金において時効熱処理後, 8回までの加熱冷却過程で安定した熱サイクル特性が得られた.
- (3) Ti-Zr-Pd三元系合金において, Zr組成減少による低温での析出物抑制と, 時効による変態温度調整が, 100~200°C間の温度範囲における熱サイクル特性向上に有効であることがわかった.

#### 参考文献

- [1] 宮馬浩, 小原新吾, 高畑博樹, 中川潤, 大和光輝, 松井崇雄, 第 56 回宇宙科学技術連合講演会講演集.
- [2] 矢島暁, 住友重機志技報, 176, 2011.
- [3] 坂本琢馬, 大槻真嗣, 久保田孝, 日本機械学会論文集, 84, 864, 2018.
- [4] M. Kawakita et al., Material Letters, 89, 336-338, 2012.