

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03814

研究課題名（和文）レーザ積層造形Ti-Nb系合金の材料組織と形状記憶特性との相関解明

研究課題名（英文）Understanding of microstructure and shape memory characteristics of SLM Ti-Nb alloys

研究代表者

渡邊 誠（WATANABE, MAKOTO）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究センター・副センター長

研究者番号：00391219

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、レーザ積層造形プロセスを用いてTi-42wt.%Nb合金を作製し、その材料組織や超弾性特性に及ぼす、造形条件や容体化処理の影響について調査した。レーザエネルギー密度の増加に伴い、析出物量が増加すること、また、析出物は相と''相で構成されており、容体化処理によっても析出量が増加することが明らかとなった。また、超弾性回復ひずみは最大で約0.32%と鑄造材と比較して小さいものの、超弾性挙動を示した。析出物の少ないレーザ条件が最も高い回復ひずみを示したことから、析出物の影響が考えられた。今後、結晶配向を制御することで、超弾性特性を向上できることが期待された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

レーザ積層造形（LPBF）プロセスの形状記憶合金への適用研究は、Ni-Tiに限られた状態となっているが、Ni-Tiは金属アレルギーの原因となるNiを含有することから、本研究ではNiを含まないTi-Nb系に着目し、その造形プロセスの最適化や超弾性特性について評価を行った。これまでに十分に調査されていない材料系に対して調査することで、新しい多くの知見を得ることができ、またLPBFならではの課題が明らかになった。LPBF法の利点を生かしつつ、安全かつ高性能な新しい形状記憶部材の開発につながるとともに、今後解明すべき学術的課題を明らかにすることが出来た。

研究成果の概要（英文）：In this study, Ti-42wt.%Nb alloys were fabricated by laser powder bed fusion and the effects of process conditions and solution treatment on the microstructure and superelastic properties of the specimens were investigated. It was found that the amount of precipitates increased with increasing laser energy density, and that the precipitates consisted of '' and '' phases, which were also increased by solution treatment. Superelastic behaviour was also observed, although the superelastic recovery strain was less than that of the cast material, with a maximum of about 0.32%. The highest recovery strain was observed under laser conditions with low precipitation, suggesting the influence of precipitation. It was expected that the superelastic properties could be improved in the future by controlling the crystal orientation.

研究分野：三次元積層造形プロセス

キーワード：レーザ粉末床溶融結合法 Ti-Nb 三次元積層造形 形状記憶特性

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

三次元積層造形プロセスは、原材料をコンピュータデザインにそって、積層していくことで、切削といった加工を行わずに、直接製品形状を作成可能なプロセスである。中でも、粉末を一層ずつ敷き詰め、レーザーあるいは電子ビームにより、断面形状に沿って溶融凝固させるパウダーベッド方式は、複雑形状部材を作成可能なことから、急速に様々な産業分野に普及が進んでいる。このようなプロセスは、難加工性の材料や、生体材料など少量で高品質な製品が求められる分野において、今後ますます利用が進むと考えられている。

Ti-Ni に代表される形状記憶合金は、マルテンサイト逆変態点以上の温度で超弾性を示し、またマルテンサイト変態点の間では、除荷後のひずみを熱処理により除去できる、いわゆる形状記憶効果を示す。この素晴らしい特長のために、生体材料や航空宇宙分野など様々な分野で現在利用されている。しかし、多くの形状記憶合金は、加工性が悪く、産業応用を制限することとなっている。

このような形状記憶合金の積層造形に関する試みは、徐々に増えて来てはいるものの、世界的にみても限られている状況である。Wang ら[1]は Ni-Ti 二元系合金のレーザー積層材を作成し、形状記憶効果が発現したことを報告している。しかし、相変態挙動と材料組織との相関については十分に解明されていない。また、Wang らに代表されるように、Ti-Ni 系での研究報告はなされ始めているが、ニッケル元素は金属アレルギーの原因物質となり、また有毒性を有することから、生体分野への適用ではニッケルフリー化が必要である。そこで、本研究ではまだほとんど研究されていない Ti-Nb 系合金に着目した。

レーザー積層プロセスの最大の特徴は、レーザーによる急加熱急冷凝固にあり、その冷却速度は  $10^4 \sim 10^7$  K/s 以上と報告されている。C.R.M. Afonso ら[2]の従来の Ti-20Nb 鋳造材に対する研究によれば、冷却速度を 4.6 K/s から 139.6 K/s へと増加させただけで、マルテンサイト相体積率の増加、相体積率の現象、相の消失と相の形成など、結晶相に大きな変化が生じることが報告されている。しかし、レーザー積層での極めて早い冷却速度が Ti-Nb 組織に与える影響および、その超弾性特性あるいは形状記憶効果については未だ明らかとなっていない。

### 2. 研究の目的

上述の背景のもと、本研究では Ti-Nb 系合金を対象にレーザー三次元積層造形のプロセス条件と、材料組織、超弾性特性の相関解明について明らかにすることを目的とした。また造形後の熱処理による組織変化と特性の相関についても明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

本実験では、Ti-42wt%Nb 合金の粉末を用いて、レーザー粉末床溶融結合 (LPBF) 法により試料を作製した。LPBF 装置として Concept Laser 社製 M-lab を用い、立方体形状の観察用サンプル ( $10 \times 10 \times 10$  mm<sup>3</sup>) および引張試験用サンプルを造形した。レーザー出力 95 W、一層厚さ 25  $\mu$ m、各層毎の回転角を 90 度とし、走査速度(v)について 200, 300, 400 mm/s と変化させ、その影響について調査した。また、ハッチ幅についても、45, 75, 100  $\mu$ m と変化させその影響を調べた。さらに一部の試料について、溶体化処理 (1100  $^{\circ}$ C 2 時間, 空冷) を実施した。作製した試料について積層方向 (z 方向) に垂直な xy 面と平行な zx 面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS)、電子線後方散乱回折装置 (EBSD) を用いて、断面組織や元素分布、結晶配向分布等を分析した。また、透過電子顕微鏡 (TEM) により試料の制限視野電子回折パターンを観察し、構成相の同定を行った。

引張試験片は板状とし、積層造形により直接、引張試験片形状 (全長: 52mm、平行部長さ: 12mm、厚さ: 1.5mm、肩部半径: 15 mm、平行部幅: 3mm) を造形した。造形条件について、ハッチ幅を 75  $\mu$ m とし、走査速度のみ 200, 300, 400 mm/s と変化させた。その他の条件は、観察用サンプル作製時と同様とした。試験片表面を研磨し、試験に供した。引張試験は超弾性挙動を調べるために、各試料に応じて 5~10 回のひずみ制御サイクル試験を実施した。

### 4. 研究成果

#### (1) 造形材および熱処理材の組織観察

図 1 に、スキャン速度  $v=200$  mm/s で作製された試料の zx 断面 SEM 像を示す。黒い点線で示す溶融ラインが明瞭に認められ (図 1(a),(b))、固液界面から真直ぐな凝固セル組織が成長したことが理解できる。一方、溶融池中心部では等軸粒の形成も認められ、その粒界において微細な析出物が確認された。これは余裕プール中央部では冷却速度が遅く、高温に保持された時間が相対的に長かったことに起因すると考えられた。

異なるスキャン速度に対する、造形まま材と熱処理材の zx 断面像を図 2、および図 3 にそれぞれ示す。また、造形まま材について、レーザー走査速度に対する欠陥率の変化を図 4 にプロットしている。欠陥率は 1 個の試料で 5 箇所 SEM 像を撮影し、各像毎に画像解析により欠陥面積率を求め、これを平均化することで求めた。走査速度が速くなるほど欠陥率が低下し、 $v=400$  mm/s

の試料が最も緻密であった。200 mm/s の試料では球状の欠陥が多く認められ、エネルギー密度が過大でキーホール状の溶融池が形成されたことが要因と考えられた。造形まま材では、走査速度の違いによる差異は認められなかったが、溶体化処理後では、 $v=200$  mm/s、300 mm/s の試料では、結晶粒界および結晶粒内に多くの黒色の析出物が観察された（図 3）。粒界では粒内よりも大きな析出物が認められた。また、走査速度が遅くなり、エネルギー密度が増加するほど、析出物の量が増加していた。これら析出物は粒界あるいはセル界面で生じていたことから、造形時の凝固偏析に起因して、熱処理時に形成されたものと考えられた。

黒色の析出物を同定するために、200mm/s の溶体化処理材について、TEM による観察を行った。制限視野電子回折パターンを図 5 に示す。図上段が析出物、下段が母相の領域である。析出物において、HCP 構造の  $\alpha$  相と斜方晶構造の  $\beta$  相の回折パターンが観察され、両相が混在していることが明らかとなった。これは走査速度 200mm/s と、相対的にエネルギー密度が高く、溶融池が大きくなったことで、高温に保持される時間が長くなり、 $\alpha$  相の析出と温度誘起マルテンサイト変態による  $\beta$  相が生じたものと考えられた。また、母相は BCC 構造の  $\delta$  相であることが確認されたが、 $\alpha$  相の回折点以外に  $\beta$  相に対応すると考えられる回折点パターンも観察された。

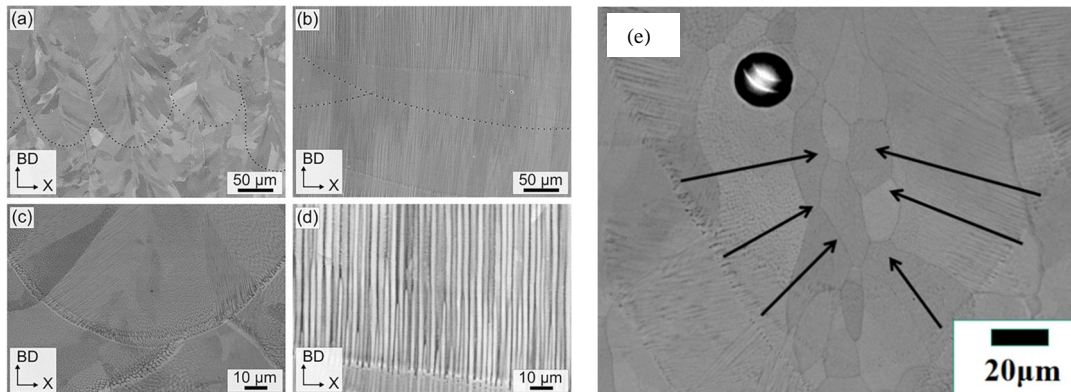


図 1. レーザ走査速度  $v=200$  mm/s で作製された造形まま材の zx 断面 SEM 像。

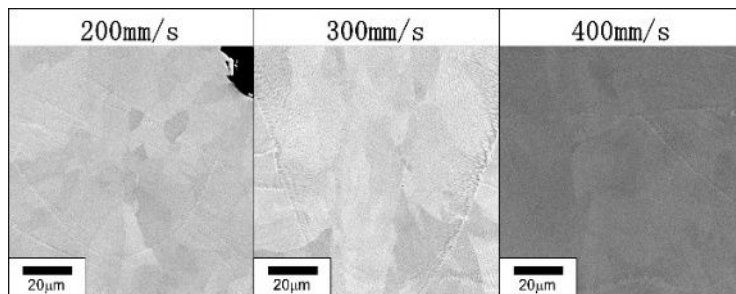


図 2. 異なるレーザー走査速度で作製された造形まま材の zx 断面 SEM 像。

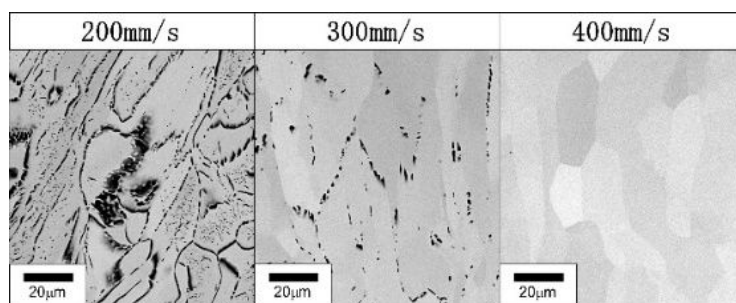


図 3. 溶体化処理材の zx 断面 SEM 像。

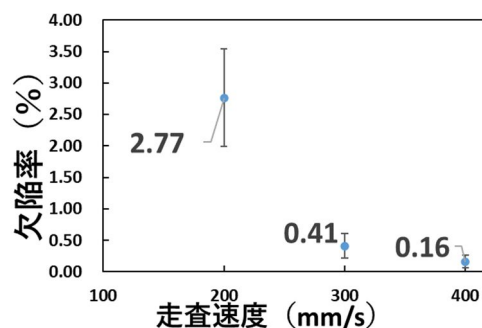


図 4. 造形まま材のミクロ組織の二値化計測結果



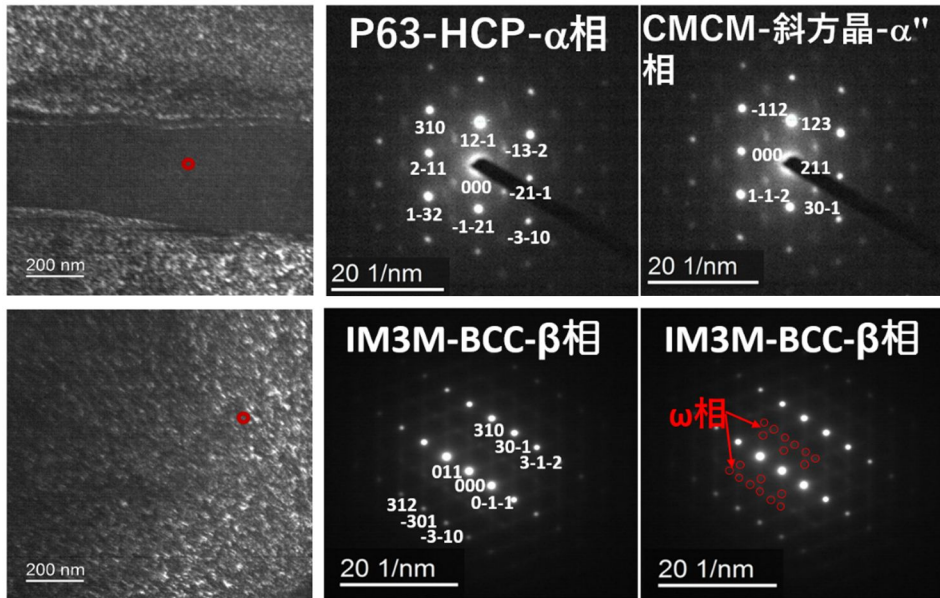


図5. 200mm/s の ST 材の暗視野像と制限視野電子回折パターン

(2) サイクル引張試験

ひずみ増加サイクル引張試験により得られた応力ひずみ曲線を図6に示す。全てのサンプルにおいて、荷重負荷時の非線形な応答、除荷時の部分回復、応力ヒステリシス効果が観察され、超弾性挙動を示していると考えられた。ここで全ひずみ ( $\epsilon$ ) から、塑性ひずみ ( $\epsilon_p$ ) と弾性ひずみ ( $\epsilon_E$ ) を引いた差を超弾性回復ひずみ ( $\epsilon_{SE}$ ) と定義し、各試料について評価した(図6)。走査速度の増加に伴い、超弾性回復ひずみが増加する傾向が認められ、 $v=400$  mm/s の試料において最大0.32%であった。しかし、この値は鍛造材の約1/4程度と小さな値であり、この要因として結晶方位の配向性が低いこと、かつ  $\omega$  相、および  $\alpha''$  相の析出の影響が考えられた。

Ti-Nb 二元合金では、変態ひずみは強い方位依存性を示すことから[3]、集合組織の形成を制御することで、超弾性効果の向上が期待できる。そこで追加実験として、スキャンストラテジを一層毎90°回転から、一層毎の回転無し(0°)に変化させ、走査速度およびハッチ幅を変化させて試料を作製し、結晶配向への影響を調査した。図7には、各試料のxy断面におけるIPFマップおよび{100}極点図を示している。走査速度200mm/sの試料では、造形方向に平行に<101>方向が優先的に配向した組織が得られていたが、走査速度の増加およびハッチ幅の変化により、結晶方位分布が大きく変化することが明らかとなった。今後、さらに系統的にプロセス条件と結晶配向、および超弾性挙動の相関について調べていくことが必要である。

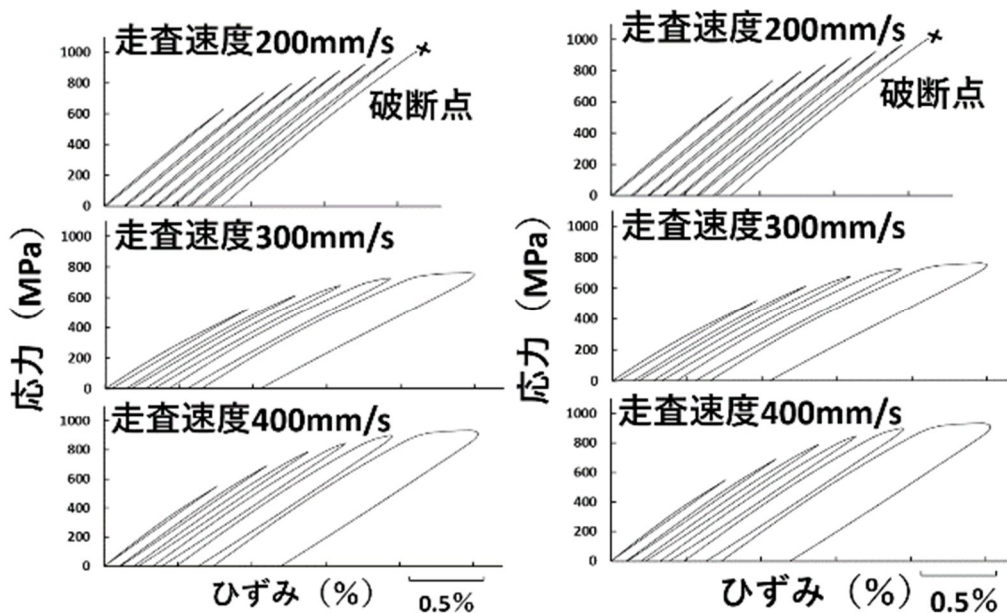


図6. 造形まま材(左列)と溶体化処理材(右列)のひずみ制御サイクル引張試験の応力ひずみ曲線

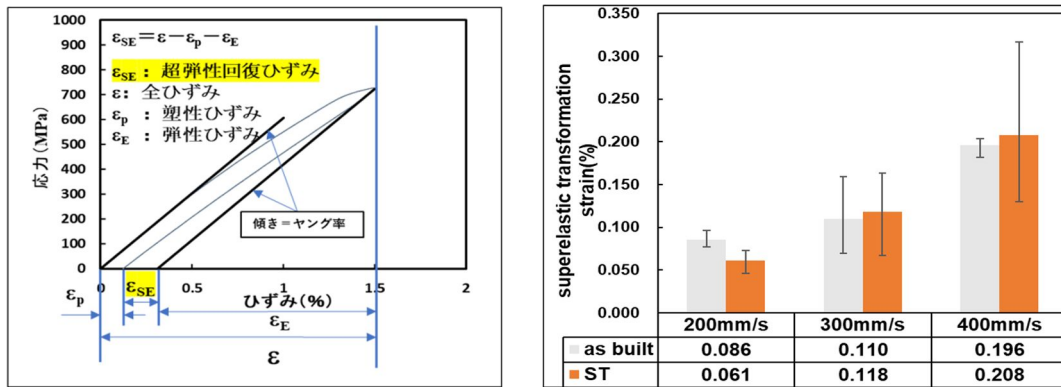


図6 超弾性回復ひずみの定義（左）と、走査速度と超弾性回復ひずみの相関

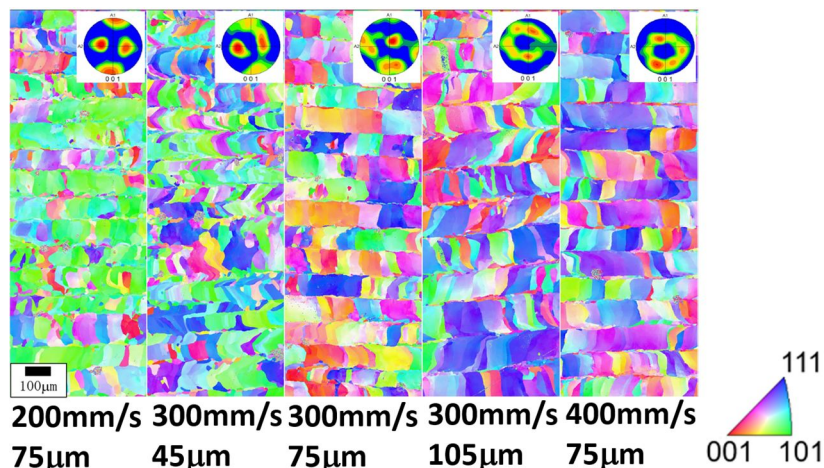


図7 レーザの走査速度および走査間隔ごとのXY面IPFマップ(XY面：造形方向に対して垂直な面)

本研究では、LPBF法を用いてTi-42wt.%Nb合金を作製し、その造形条件や容体化処理が、組織や超弾性特性に及ぼす影響について調査した。レーザエネルギー密度の増加に伴い、析出物量が増加すること、また、析出物は相、相、あるいは両相の混合した状態であること、容体化処理によっても析出量が増加し得ることが明らかとなった。また、超弾性回復ひずみは最大で約0.32%と铸造材と比較して小さいものの超弾性挙動を示した。析出物の少ないレーザ条件が最も高い回復ひずみを示したことから、析出物の影響が考えられた。さらにレーザ条件の変化により、集合組織の配向性が大きく変化することが明らかとなった。このことから、造形条件のさらなる最適化によって結晶配向を制御することで、LPBF Ti-42Nbの超弾性特性を向上できることが期待された。

<引用文献>

- [1] X. Wang et al., "A Short Review on the Microstructure, Transformation Behavior and Functional Properties of NiTi Shape Memory Alloys Fabricated by Selective Laser Melting", *Materials*, 11, p.1683 (2018).
- [2] C.R.M. Afonso, G.T. Aleixo, A.J. Ramirez, R. Caram, "Influence of cooling rate on microstructure of Ti-Nb alloy for orthopedic implants", *Materials Science and Engineering C*, 27 (2007) 908-913.
- [3] J.I. Kim, et al., "Shape Memory Behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%) Biomedical Alloys", *Materials Transactions*, 46 (2005), 852-857.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

|   |                           |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Phuangphaga Daram, Takanobu Hiroto, Makoto Watanabe   | 4. 巻<br>23                |
| 2. 論文標題<br>Microstructure and phase evolution of functionally graded multi-materials of Ni-Ti alloy fabricated by laser powder bed fusion process | 5. 発行年<br>2023年           |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Materials Research and Technology  | 6. 最初と最後の頁<br>5559 ~ 5572 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jmrt.2023.02.151  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている (また、その予定である)  | 国際共著<br>-                 |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Phuangphaga Daram, Alok Singh, Takanobu Hiroto, Tomonori Kitashima, Makoto Watanabe   | 4. 巻<br>903                   |
| 2. 論文標題<br>Compositionally graded titanium to aluminum processed by laser powder bed fusion process: Microstructure evolution and mechanical properties | 5. 発行年<br>2024年               |
| 3. 雑誌名<br>Materials Science and Engineering: A  | 6. 最初と最後の頁<br>146638 ~ 146638 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.msea.2024.146638  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難  | 国際共著<br>-                     |

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>朱 新詰, 薇 楽絲, 湯本 敦史, 渡邊 誠         |
| 2. 発表標題<br>Ti-42Nbのレーザ積層造形条件と組織および超弾性特性の相関 |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会 2022年秋期(第171回) 講演大会      |
| 4. 発表年<br>2022年                            |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Phuangphaga DARAM, Takanobu HIROTO, Makoto WATANABE  |
| 2. 発表標題<br>Microstructure and Phase Evolution of Functionally Graded Multi-Materials of Ni-Ti Alloy Fabricated by Laser Powder Bed Fusion Process |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会 2022年秋期(第171回) 講演大会   |
| 4. 発表年<br>2022年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Phuangphaga DARAM, Alok SINGH, Makoto WATANABE  |
| 2. 発表標題<br>Compositionally Graded Titanium to Aluminum processed by Laser Powder Bed Fusion Process: Microstructure Evolution and Mechanical Properties. |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会 2023年秋期(第173回) 講演大会  |
| 4. 発表年<br>2023年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>朱 新詰, 薇 楽絲, 湯本 敦史, 渡邊 誠           |
| 2. 発表標題<br>レーザー粉末床溶融法で作製したTi-42Nb合金の組織と超弾性特性 |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会 2023年秋期(第173回) 講演大会        |
| 4. 発表年<br>2023年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Makoto WATANABE, Masahiro KUSANO, Tomonori KITASHIMA                            |
| 2. 発表標題<br>Warm Spray Deposition and Laser Powder Bed Fusion of Titanium Alloys            |
| 3. 学会等名<br>Korea-Japan Joint Symposium on Titanium, KIM Fall Conference 2023 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2023年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

物質・材料研究機構 構造材料研究センター 積層材料グループ  
<https://rcsm.nims.go.jp/about/organization-member/member01/page000043.html>

6. 研究組織

|                   | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                        | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)   | 備考 |
|-------------------|--|---|----|
| 研究<br>分<br>担<br>者 | 草野 正大<br><br>(KUSANO MASAHIRO)<br><br>(60822583) | 国立研究開発法人物質・材料研究機構・構造材料研究センター・主任研究員<br><br><br><br><br>(82108) |    |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|         |         |