

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06206

研究課題名(和文) 極度に不安定なマルテンサイトによる形状記憶合金の擬弾性機構と動作温度幅の拡張原理

研究課題名(英文) Mechanism of pseudoelasticity in a beta-titanium shape memory alloy with a wide working temperature range

研究代表者

篠原 百合 (Shinohara, Yuri)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：30755864

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チタン基形状記憶合金において発現する擬弾性特性の特異な温度依存性について、母相内に存在している微細相やマルテンサイト相の相安定性に着目して解明を図った。断熱型熱量計で比熱測定を行ったところ、本合金は-260℃まで冷却しても無負荷状態ではマルテンサイト相が形成されないことが判明した。また、透過型電子顕微鏡観察にて内部組織を詳細に調査したところ、微細相は応力負荷で形成されたマルテンサイト相には存在しなかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, anomalous temperature dependence of pseudoelasticity in a -titanium alloy, was investigated from a standpoint of small particles of the phase in the matrix, and in terms of phase stability. It was revealed that (1) the martensite was not formed by cooling at -260℃ without stress and (2) the matrix transformed to the martensite and the phase disappeared when exposed to stress.

研究分野：工学

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶合金

### 1. 研究開始当初の背景

応力負荷-除荷に伴うマルテンサイト変態-逆変態を利用した形状記憶合金では、みかけの弾性変形が 8%にも及ぶ擬弾性が発現する(実用形状記憶合金である Ti-Ni の場合)。しかし、擬弾性動作温度範囲は-20~80 程度であるため用途は限られている。これが解決できれば、今まで形状記憶合金の利用実績のなかった環境へと用途を広げることができる。

研究代表者が開発した -Ti 基形状記憶合金は、従来の形状記憶合金の約 2.4 倍という広い温度範囲で擬弾性が発現する[日本学術振興会特別研究員奨励費 12J09335] (図 1)。また、この合金は無応力下では冷却してもマルテンサイト変態が起こらず、試験温度の上昇に伴いマルテンサイト変態が開始する応力(マルテンサイト誘起応力)が低下する。一般的にマルテンサイト誘起応力は試験温度の上昇に伴い増大することから、本合金はマルテンサイト変態の常識を覆す特徴を有することを見出した。

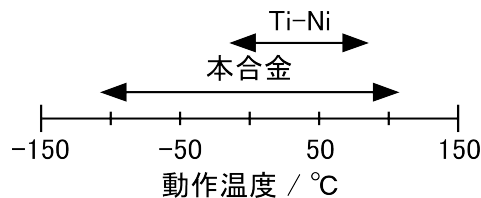


図 1 Ti-Ni 合金と本形状記憶合金の動作温度範囲

しかし、なぜ以上のような特異な現象が起こるのかはわかっていない。このメカニズムを解明できれば形状記憶合金の動作温度範囲を広げ、新たな用途を拓くことができると考えられる。

以上が、研究開始当初の背景である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、広い動作温度範囲を示す -Ti 基形状記憶合金において、マルテンサイト変態の特異な温度依存性のメカニズムを明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

この特異な試験温度依存性について、研究代表者は、母相内に存在する微細な第二相(相)やマルテンサイト相の相安定性が大きく関与していると考えている。相は -Ti 基合金で不可避に形成され、力学特性には影響を与えないとされてきたが、近年、擬弾性の温度依存性との関連が指摘されている。

また、本合金は無応力下では冷却してもマルテンサイト変態が起こらないことから、マルテンサイト相が安定化する温度域が存在しないことが示唆される。しかし、マルテンサイト相が極度に不安定化しているとなれば、応力の負荷によってマルテンサイトが誘起、極低温でも擬弾性が発現するとの着想に

いたった。

そこで、研究代表者は内部組織、相安定性の両面から、マルテンサイト変態の特異な温度依存性のメカニズムを検証した。

#### (1) 試料作製

アーク溶解法、均質化熱処理、冷間圧延、溶体化処理により試料を作製した。従来の溶体化処理では本合金の結晶粒が粗大化し、試料の個体差が無視できなくなる。そこで結晶粒を強配向させる加工熱処理プロセスを開発し、結晶方位による個体差が小さな試験片を得ることに成功した。図 2 に圧延材と加工熱処理プロセスを施した試料から得られた {100} 極点図を示す。

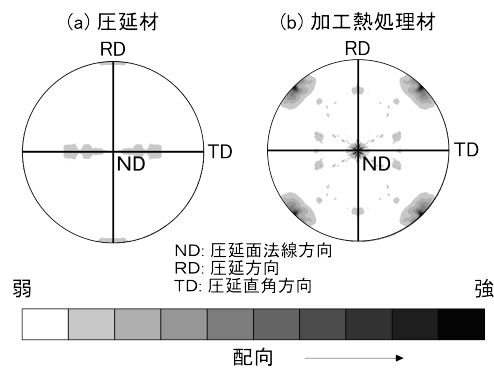


図 2 圧延材と加工熱処理プロセスを施した試料における {100} 極点図

#### (2) メカニズムの解明

サンプルに応力を負荷することでマルテンサイトを形成させ、内部組織を透過型電子顕微鏡にて観察した。また、断熱型熱量計を用いた比熱測定によりマルテンサイト相の相安定性を評価した。擬弾性特性は応力負荷-除荷サイクル試験により評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 本研究の主な成果

平成 27 年度は、負荷前の試料と負荷によってマルテンサイト相を誘起させた試料の内部組織を透過型電子顕微鏡(室温)によって観察した。研究開始当初に開発した合金は、広い温度範囲にわたり擬弾性を示す。一方で、室温で除荷時にマルテンサイト相が逆変態してしまうため、マルテンサイト相の内部組織観察には不向きである。そこで、以下の条件を満たす合金の作製を試みた。(a)冷却によりマルテンサイト変態が起こらない。(b)応力負荷前は 相(立方晶)であり、応力負荷によって マルテンサイト相(斜方晶)が誘起し、除荷しても マルテンサイトが一部残留する。(c)試験温度の増加に伴いマルテンサイト誘起応力が減少する。

合金の組成を調整することによって -150 まで冷却してもマルテンサイト変態が起こらず、室温から 120 の温度範囲で試

験温度の上昇に伴いマルテンサイト誘起応力が低下する合金の作製に成功した。観察の結果、負荷前と負荷後の試料のいずれでも相の内部には、試料作製時の急冷によって形成したと思われる athermal 相が微細に分散している様子が観察され、電子回折図形上でも athermal 相に起因する散漫散乱が確認された。一方、マルテンサイト相から得た電子回折図形からは athermal 相に由来する散漫散乱は得られなかった。

平成 28 年度は前年度に作製した合金の比熱容量測定を試みた。-260 から 50 の温度範囲で断熱型熱量計を用いて比熱容量を測定したところ、-260 まで冷却してもマルテンサイト変態が起こらないことが確認された。また、マルテンサイト誘起応力の減少率が変化する温度で熱異常が現れたことから、両者に関係があることが示唆された。しかし、観測された熱異常はごくわずかであり、外乱の影響も大きいため、それが本質的なものであるかの判別は困難であった。

種々の試験温度で、応力負荷-除荷サイクル試験を実施し擬弾性特性を評価したところ、試験温度の上昇に伴いマルテンサイト変態・逆変態応力の両方が低下する特徴が見られた。この挙動は従来の  $\beta$ -Ti 基形状記憶合金では見られなかったものである。

#### (2) 得られた成果の位置づけとインパクト

Ti 基形状記憶合金における擬弾性の特異な温度依存性に、相や相安定性が関与することが示唆された。

○相と擬弾性の温度依存性の関連については過去に Ti-Mo-Nb 形状記憶合金にて指摘されているが [Y. Al-Zain et al, *Acta Materialia*, 59(2011) 1464-1473], 逆変態時の温度依存性は Ti-Mo-Nb 合金と研究代表者が開発した合金では異なるため、両者の差異に関して更なる議論が必要であると考えられる。また、試験温度の上昇に伴いマルテンサイト変態・逆変態応力の両方が低下する挙動はこれまでの  $\beta$ -Ti 基形状記憶合金では見られなかったものである。

#### (3) 今後の展開について

本研究では、断熱型熱量計による比熱測定を試みたが、外乱の影響が大きく定量的な測定は困難であった。相安定性と擬弾性の特異な温度依存性の関係を深く議論するためには、装置の改造や大型実験施設を用いた他の測定手法が必要であると思われる。断熱型熱量計による高精度な比熱測定が達成できれば、Gibbs エネルギー曲線を測定し、より定量的な議論が可能になる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Yuri Shinohara, Daiki Narita, Masaki Tahara,

Hideki Hosoda, Tomonari Inamura, Anisotropy of Young's Modulus in a Ti-Mo-Al-Zr Alloy with Goss Texture, *Materials Transactions*, 57(12), 1998-2001, (2016/8), 査読有り, 10.2320/matertrans.MI201505.

篠原百合, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, Ti-4Au-5Cr-8Zr 生体用超弾性合金の集合組織形成に及ぼす焼鈍温度の影響, 日本金属学会誌, 80(1), 45-50, (2015/11), 査読有り, 10.2320/jinstmet.JB201516.

細田秀樹, 石垣卓也, 篠原百合, 稲邑朋也, 共析組成近傍の Zr-9mol% Au 合金の組織と硬度に及ぼす熱処理温度の影響, 日本金属学会誌, 80(1), 77-84, (2015/11), 査読有り, 10.2320/jinstmet.JB201513.

[学会発表](計 9 件)

1. 長内大輔, 岡本岳大, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, Ti-22Nb-2Al 形状記憶合金における自己調整組織のメソスケール解析, 日本金属学会 第 160 回秋期講演大会, 2017/3/15, 首都大学東京 (東京)
2. 松本義規, 成田大樹, 篠原百合, 細田秀樹, 稲邑朋也, Ti-Mo-Al-Zr 合金ワイヤ材の <001>繊維集合組織に及ぼす断面減少率の影響, 日本金属学会 第 160 回秋期講演大会, 2017/3/15, 首都大学東京 (東京)
3. Takehiro Okamoto, Takeshi Teramoto, Masaki Tahara, Yuri Shinohara, Hideki Hosoda, Tomonari Inamura, Morphology and Compatibility of Martensite Microstructure in Ti-39Ni-11Pd Shape Memory Alloy, MRS Fall Meeting, 2016/11/29, Hynes Convention Center (ボストン・アメリカ).
4. Yuri Shinohara, Daiki Narita, Masaki Tahara, Hideki Hosoda, Tomonari Inamura, Anisotropy of Young's Modulus in a Ti-Mo-Al-Zr Alloy, International Symposium on Biomedical Engineering, 2016/11/10, 東京医科歯科大学 (東京)
5. 篠原百合, 生体用 Ti-Mo-Al-Zr 合金の集合組織, 第 13 回ヤングメタラジスト研究交流会, 2016/10/21, 東京大学 (東京)
6. 篠原百合, 成田大樹, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, 生体用 Ti-Mo-Al-Zr 合金におけるヤング率の圧延面内異方性に及ぼす集合組織の影響, 日本金属学会 第 159 回秋期講演大会, 2016/9/22, 大阪大学 (大阪)
7. 岡本岳大, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, Ti-39Ni-11Pd 形状記憶合金におけるパリアント再配列挙動の in-situ 観察, 日本金属学会 第 159 回秋期講演大会, 2016/9/23, 大阪大学 (大阪)
8. 上杉広大, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也, 種々の熱処理を施した Ti-Cr-Sn 形状記憶合金の冷間加工性と組織, 日本金属学会 第 159 回秋期講演大会, 2016/9/21, 大阪大学 (大阪)
9. 篠原百合, 佐々木知也, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, Ti-Mo-Al-Zr 生体用合金の

再結晶集合組織の形成過程, 日本金属学会 第 158 回春期講演大会, 2016/3/24, 東京理科大学 (東京)

〔その他〕

<http://www.mater.pi.titech.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠原 百合 (SHINOHARA YURI)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・助教  
研究者番号: 30755864

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし