

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14833

研究課題名(和文) ナノサイズ分散相の結晶構造制御によるチタン基超弾性合金の機能劣化抑制法の開発

研究課題名(英文) A study of beta titanium superelastic alloys with small transformation stress change during cyclic deformation

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 $\beta$ -Ti基形状記憶・超弾性合金において形成される  $\beta$ 相が合金の機能劣化に及ぼす影響について知見を得ることを目的とした。 $\beta$ 相の体積分率が試料温度に依存しない合金で力学特性を調査した結果、 $\beta$ 相のシャッフリング量が擬弾性特性や機能劣化に影響を及ぼすことが示唆された。また、シャッフリング量を定量評価する手法として結晶PDF解析を試みた。試料の集合組織化により、シャッフリング量の決定には至らなかったがバルク試料で測定を行うための知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では  $\beta$ 相のシャッフリング量が機能劣化に影響を及ぼすことが示唆されたが、シャッフリング量の決定には至らず、 $\beta$ 相のシャッフリング量と機能劣化を直接結び付けるには至らなかった。しかし、結晶の局所構造を加熱その場環境下で解析可能な結晶PDF解析は、形状記憶・超弾性合金の研究において今後強力なツールになることが期待される。本研究は結晶PDF解析を金属材料に適用した数少ない事例であり、学術的に意義があると言える。

研究成果の概要(英文)：Effect of  $\beta$  phase on pseudoelasticity in  $\beta$ -Ti alloys was investigated in this study. Cyclic loading-unloading tensile tests were performed at various temperatures using special alloy; volume fraction of  $\beta$  phase of this alloy is not affected by deformation temperature. Stress for inducing martensite decreases as cycle number at the range of  $-115 \sim 120$  increases. Stress for reverse transformation also decreases as cycle number at  $-115$  increases. These results imply that shuffling magnitude of  $\beta$  phase affects pseudoelasticity of  $\beta$ -Ti alloy. Quantitative evaluation of shuffling magnitude was attempted by pair distribution function (PDF) analysis.

研究分野：金属組織学

キーワード：マルテンサイト 形状記憶合金 相 チタン合金

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

形状記憶・超弾性合金では、応力負荷-除荷によるマルテンサイト変態-逆変態により擬弾性が発現する。β-Ti 基形状記憶・超弾性合金では、繰り返しの変形ごとに変態-逆変態応力が変化する機能劣化が報告されている。近年、β-Ti 基合金で不可避に形成されるω相がマルテンサイト変態-逆変態挙動に影響を及ぼすことが報告されている[1]。よって、ω相が機能劣化にも重要な役割を果たしていることが予測されるが、その詳細は明らかになっていない。ω相の直径は数 nm と微細であり、かつ試料温度によって体積分率とシャッフリング量の両方が変化するため[2,3]、ω相がマルテンサイト変態に及ぼす影響を詳細に調査することは困難であった。

申請者が過去に開発したβ-Ti 基形状記憶・超弾性合金では、広い温度範囲にわたって擬弾性が発現するだけでなく、試料温度の変化に伴いω相のシャッフリング量のみが変化する[若手 B 17K14833]。よって、この合金を軸にω相がマルテンサイト変態に及ぼす影響について知見が得られれば、機能劣化が低減された合金の設計指針を得られるのではないかと着想した。更には、完全には解明されていない擬弾性温度域の更なるメカニズム解明も期待できる。

以上が、研究開始当初の背景である。

### 2. 研究の目的

ω相がβ-Ti 基形状記憶・超弾性合金のマルテンサイト変態と機能劣化に及ぼす影響を明らかにすること、ω相の体積分率や、シャッフリング量といった結晶学的特徴の定量評価手法について知見を得ることである。

### 3. 研究の方法

#### (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。

#### (2)力学試験

-115 ~ 120 の試験温度範囲にて応力負荷-除荷サイクル引張試験を行い、擬弾性特性の温度依存性を調査した。

#### (3)結晶構造解析

結晶 PDF 解析にてω相のシャッフリング量の定量評価を試みた。SPring-8 BL04B2 にてバルク試料の全散乱測定を行った。試料サイズは直径 1 mm、長さ 10 mm 程度の円柱状である。

### 4. 研究成果

#### 2017 年度

申請者が開発した合金について、サイクル引張試験結果からマルテンサイト誘起応力 $\sigma_{P \rightarrow M}$ 、逆変態応力 $\sigma_{M \rightarrow P}$ を図1のように定義した。試験温度にかかわらず、 $\sigma_{P \rightarrow M}$ はサイクル回数の増大とともに減少した。機能劣化の程度を2サイクル目と5サイクル目の $\sigma_{P \rightarrow M}$ の差 $\Delta\sigma_{P \rightarrow M}$  ( $= \sigma_{P \rightarrow M}^2 - \sigma_{P \rightarrow M}^5$ ) で評価すると、 $\Delta\sigma_{P \rightarrow M}$ は-115 ~ -150 MPa であった一方、それ以外の試験温度では-50 MPa 程度でほぼ一定であった(図2)。1-5 サイクルを通して、 $\sigma_{P \rightarrow M}$ は(1)試験温度の上昇とともに増大する領域と(2)試験温度の上昇とともに減少する領域の二つが現れた。(2)の挙動は通常の形状記憶・超弾性合金には発現しない特異な現象である。

一方 $\sigma_{M \rightarrow P}$ は、サイクル数の増大とともに増大する温度領域と減少する温度領域が存在した。-115 ではサイクル数の増大とともに $\sigma_{M \rightarrow P}$ は減少し、2 サイクル目と5 サイクル目の $\sigma_{M \rightarrow P}$ の差 $\Delta\sigma_{M \rightarrow P}$  ( $= \sigma_{M \rightarrow P}^5 - \sigma_{M \rightarrow P}^2$ ) は-50 MPa であった。一方、-50 ~ 70 の温度域では $\Delta\sigma_{M \rightarrow P}$  ( $= \sigma_{M \rightarrow P}^5 - \sigma_{M \rightarrow P}^2$ ) はほぼ 0 MPa であり、それ以上の試験温度ではサイクル数の増大とともに $\sigma_{M \rightarrow P}$ は増大した。 $\sigma_{M \rightarrow P}$ でも、マルテンサイト誘起応力と同様に上記(1)、(2)の温度依存性が見られた。

以上の結果より、低温域ではサイクル変形に伴う $\sigma_{P \rightarrow M}$ 、 $\sigma_{M \rightarrow P}$ の変化が著しいことが判明した。ω相の体積分率が変化しないにもかかわらず変態応力の変化が現れたこと、またその変化量は低温域で著しいことから、ω相のシャッフリング量が機能劣化に影響を及ぼしているこ

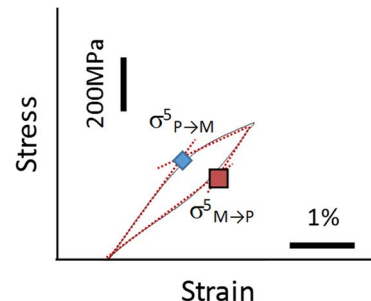


図1 サイクル試験結果  
(試験温度-115 , 5 サイクル目)。

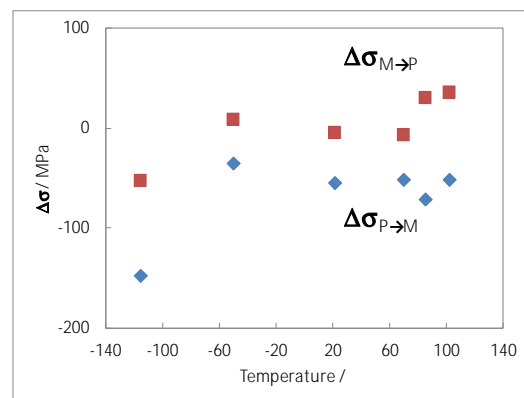


図2  $\Delta\sigma_{P \rightarrow M}$ と $\Delta\sigma_{M \rightarrow P}$ の温度依存性

とが示唆される。

2018 年度，2019 年度

結晶 PDF 解析により， $\omega$ 相のシャッフリング量の定量評価を試みた．本測定法を金属材料に適用した例はわずかであるため，まず，シャッフリング量についていくつかの知見が得られている Ti-Nb 合金について検証を行った．

当初，粉末試料にて測定を行う予定であったが，予備測定の結果，粉末試料では試料に固溶する不純物の影響が無視できないことが判明した．そこで，バルクの測定が可能な SPring-8 BL04B2 にて全散乱測定を行った．

バルクの測定にあたり試料に結晶粒の微細化と配向の抑制を目的とした加工熱処理を施した．試

料の冷間圧延時に複数の方向から加工を加え，再結晶開始温度直上で熱処理を行うことで粒径 50  $\mu\text{m}$  程度の等軸粒を形成させた(図 3)．溶体化ままの試料について加熱ステージを用いたその場測定と，溶体化後に更に熱処理を加えることで isothermal  $\omega$ 相を形成させた試料について室温測定を行った．全相関関数(total correction function,  $T(r)$ )の解析を行ったところ，溶体化のみを施した試料では $\beta$ 相に起因するピークが現れた．一方で，isothermal  $\omega$ 相を形成させた試料では，それ以外の位置にも明瞭なピークが現れたが，シャッフリング量を決定するには至らなかった．試験後の試料の断面を観察したところ，試料の中心部付近で集合組織が形成されていたことが判明した．研究代表者の想定以上に集合組織化の影響が大きく，シャッフリング量の定量評価には集合組織化の更なる抑制や配向の影響を緩和する条件での測定が必要である．

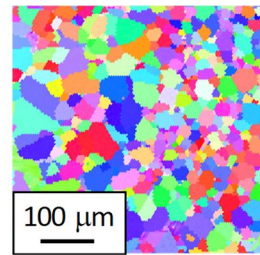


図 3 結晶 PDF 解析用試料の内部組織

<引用文献>

- [1] M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti-15Nb-3Mo alloy, Scripta Mater. 72-73 (2014) 29-32.
- [2] D. dDe Fontaine, N.E. Paton, J.C. Williams, The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions, Acta Metall. 19 (1971) 1153-1162.
- [3] Y. Al-Zain, H.Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T.H. Nam, S. Miyazaki, Anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti-Nb-Mo alloys, Acta Mater. 59 (2011) 1464-1473.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shinohara Yuri, Matsumoto Yoshiaki, Tahara Masaki, Hosoda Hideki, Inamura Tomonari	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of 001 -fiber texture in cold-groove-rolled Ti-Mo-Al-Zr biomedical alloy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materialia	6. 最初と最後の頁 52 ~ 61
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.07.008">https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.07.008</a>	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Shinohara Yuri, Sasaki Tomoya, Tahara Masaki, Hosoda Hideki, Inamura Tomonari	4. 巻 60
2. 論文標題 Goss Orientation Evolution in Ti-5.5Mo-8Al-6Zr Shape Memory Alloy upon Heat Treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 1890 ~ 1897
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.M2019039	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

1. 著者名 Inamura Tomonari, Shinohara Yuri	4. 巻 61
2. 論文標題 Rank-1 Connection of Kink Bands Formed by Non-Parallel Shears	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS	6. 最初と最後の頁 870 ~ 874
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MM2019005	査読の有無 有
オープンアクセス 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 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 篠原百合, 細田秀樹, 稲邑朋也
2. 発表標題 Ti-5.5Mo-8Al-6Zr 合金の再結晶集合組織に及ぼす変形組織と 相の影響
3. 学会等名 2018年日本金属学会秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長内大輔, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也
2. 発表標題 Ti-22Nb-2Al 形状記憶合金における自己調整組織のスケール不変性
3. 学会等名 2017年金属学会秋期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 篠原百合, 稲邑朋也
2. 発表標題 Ti-5.5Mo-8Al-6Zr 合金における再結晶集合組織の初期形成過程
3. 学会等名 2017年金属学会秋期大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuri Shinohara, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Hideki Hosoda
2. 発表標題 Effect of Testing Temperature on Deformation Behavior of a Ti-Au-Cr-Zr Superelastic Alloy
3. 学会等名 International Conference on Martensitic Transformations (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshiki Matsumoto, Yuri Shinohara, Masaki Tahara, Hideki Hosoda, Tomonari Inamura
2. 発表標題 The Formation of <100> Fiber Texture in Ti-Mo-Al-Zr Alloy Wire by Cold Groove Rolling
3. 学会等名 The 2nd International Symposium on Biomedical Engineering (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshiki Matsumoto, Yuri Shinohara, Masaki Tahara, Hideki Hosoda, Tomonari Inamura
2. 発表標題 EFFECT OF CROSS SECTIONAL REDUCTION RATE ON THE FORMATION OF 001 FIBER TEXTURE IN Ti-Mo-Al-Zr ALLOY WIRE
3. 学会等名 Biomaterials International 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yuri Shinohara, Yoshiki Matsumoto, Masaki Tahara, Hideki Hosoda, Tomonari Inamura
2. 発表標題 Effect of the cross-sectional area reduction rate on the formation of <001>-fiber texture in Ti-5.5Mo-8Al-6Zr alloy wire
3. 学会等名 The 14th World Conference on Titanium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠原百合, 赤羽里夢, 稲邑朋也
2. 発表標題 Fe-Ni-C合金のレンズマルテンサイトにおけるバリエーション結合面のRank-1接続に基づく解析
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丸田彩佳, 篠原百合, 田原正樹, 細田秀樹, 稲邑朋也
2. 発表標題 Ti-Ni基合金のマルテンサイト変態サイクルに伴う変態温度変化と不適合性の関係
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菱田真由子, 篠原百合, 稲邑朋也
2. 発表標題 Fe-Ni-C合金における薄板状マルテンサイトのバリエーション結合則
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 篠原百合, 菱田真由子, 稲邑朋也
2. 発表標題 薄板状マルテンサイトにおけるバリエーション結合則のRank-1接続条件に基づく解析
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第179回春季講演大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----