

(様式第5号)

形状記憶合金およびTi基合金の構造解析 Structure Analysis of Shape Memory Alloys and Ti-based alloys

赤嶺 大志, 西堀 麻衣子
Hiroshi Akamine, Maiko Nishibori

九州大学大学院総合理工学研究院
Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

形状記憶効果や超弾性特性を示すTi-Ni, β -Ti合金の線材加工および熱処理中に生じる相変化を明らかにするため、種々の条件下で作製した試料に対してX線回折実験を行った。超弾性Ti-Ni合金についてスウェーピング加工前後の試料の測定を実施した結果、回折ピークの形状およびピーク位置にわずかな変化が見られた。一方、種々の温度で等温時効処理を施した β -Ti合金の測定では、400℃および500℃の時効条件かつ時効初期に相変態に起因する顕著な変化が現れることがわかった。

(English)

Phase transformations in Ti-Ni and beta Ti alloys, which exhibit shape memory and/or superelastic effects, were investigated by XRD. Comparing XRD spectrums between pre- and post-swaged Ti-Ni wires, no significant difference was found except small shifts and shape changes in several diffraction peaks. In measurements for β -Ti alloys which were aged in vacuum at different temperatures, distinct changes were observed for the specimens which were aged at 400 and 500 °C. Importantly, it was found that most of the changes, i.e. phase transformations, are activated at the initial stage of aging.

2. 背景と目的

形状記憶効果や超弾性特性を示すTi-Ni, β -Ti, Cu-Al-Mn合金は、メガネフレーム等の日用品から体内留置用ステント等の医療器具に至るまで様々な用途に利用されている。これらの機能の素過程は、冷却・加熱・応力負荷・除荷に伴って可逆な原子の連携・せん断運動によって起こる正（順）・逆の熱弾性マルテンサイト変態である[1-5]。よって、これら合金の更なる特性改善・新機能の創出のためには、変態に伴う構造変化を精密に評価する必要がある。

最近の申請者らの研究によって、Ti-Ni合金はマルテンサイト（低温）相の構造が熱処理や加工履歴によって大きく異なることが明らかとなってきた。そこで本実験では、様々な強加工（冷間伸線、スウェーピング：しごき加工）や熱処理（高温からの急冷・徐冷、強加工+低温焼鈍、時効処理）を行った試料をX線回折に供し、それぞれの構造変化を評価した。さらに、申請者らが見出した β -Ti合金における加熱による異常な形状変化に対し、高温下でのX線回折測定によるその場追跡を試みた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

下記に示すそれぞれの試料について、室温および昇温下でのX線回折測定を実施した。

- 1) Ti-Ni超弾性合金（室温）

- 2) Ti-Ni形状記憶合金 (室温)
- 3) β -Ti形状記憶合金 (室温、室温 \sim 773K (その場加熱))

測定装置：薄膜X線回折装置 (SmartLab.)

検出器：NaIシンチレーションカウンタ

測定方法：2 θ / θ 走査法

温度制御：平板試料用加熱装置 DHS900 (Anton-paar社製)

試料の設置：平板ステージ上のシリコンタックシート上に設置。その場加熱試料はワイヤクリップで固定。

入射X線エネルギー：8 keV

2 θ 角度範囲：15 $^{\circ}$ \sim 70 $^{\circ}$

角度分解能：0.05 $^{\circ}$

4. 実験結果と考察

Ti-Ni 超弾性合金に対し、スウェーピング前後の線材試料について X 線回折測定を行った。その結果、顕著なスペクトル変化は見られなかったものの、中角度域のピークについて形状およびピーク位置にわずかな変化が確認された (Fig. 1(a))。この変化は、スウェーピングによる内部組織の変化に対応していると考えられる。

次に β -Ti 合金に対し、各温度で時効処理を施した試料について測定を行ったところ、母相である β 相の回折ピークが極端に弱く、先行研究とは整合しない結果が得られた。本合金における β 相は焼入れ状態および低温熱処理に対しては非常に安定であり、明瞭な回折線が観測されるはずであるが、本測定ではピークが微弱かつブロードであった。この原因として、試料表面処理が十分でなかった可能性があるため、研磨条件の影響を調査する必要があると考えている。一方で、400 および 500 $^{\circ}$ C で時効処理を施した試料については、 α 相に対応する比較的高強度のピークが観測された。

β -Ti 合金に対し高温下でのその場 X 線回折測定を行ったところ、時効処理を施した場合と同様に β 相の回折ピーク強度が弱く観測されるとともに、高温域で明瞭な α 相の回折ピークが観察された。さらに、加熱初期において相変態に由来する複雑なスペクトル変化が生じることが明らかとなった。

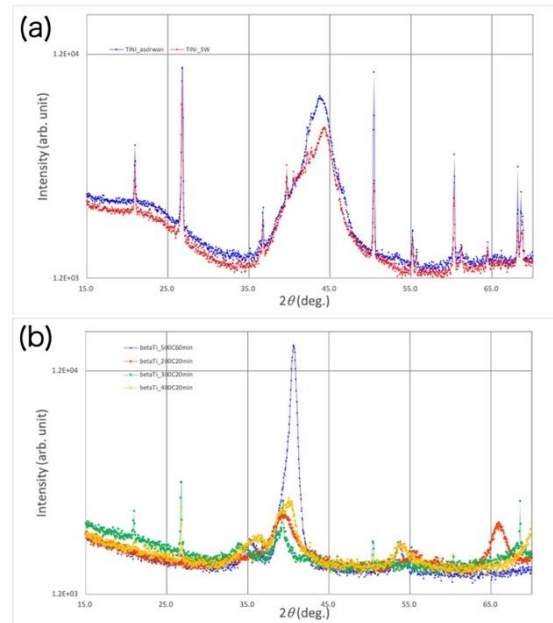


Fig. XRD spectrums of (a) pre- and post-swaged Ti-Ni wires and (b) beta Ti alloys aged at different temperatures.

5. 今後の課題

超弾性 Ti-Ni 合金については、組織の電子顕微鏡観察を行い、今回得られたスペクトルと内部組織の対応について考察する。また、本試料は線材であり、伸線方向に集合組織を形成していた可能性があるため試料断面に対する測定を検討する。 β -Ti 合金については、 β 相の回折ピークが明瞭に観測されなかった原因について検討し、最適な試料作製条件および測定条件を決定した上で再測定を試みる。また、加熱初期において相変態が観測されたことから、2次元検出器を用いた時分割でのその場 X 線回折測定を試みる。

6. 参考文献

- [1] Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuahara, T. Inamura, M. Nishida, *Acta Mater.*, **103** (2016) 352-360.
- [2] B. K. Ravari, S. Farjami, M. Nishida, *Acta Mater.*, **69** (2014) 17-29.
- [3] T. Inamura, T. Nishiura, H. Kawano, H. Hosoda, M. Nishida, *Philos. Mag.*, **92** (2012) 2247-2263.
- [4] M. Nishida, E. Okunishi, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, S. Ii, T. Hara, *Philos. Mag.*, **92** (2012) 2234-2246.
- [5] M. Nishida, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, *Philos. Mag.*, **92** (2012) 2215-2233.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuahara, T. Inamura, M. Nishida, "In situ scanning electron microscopy study

of the thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni shape memory alloy”, **Acta Mater.**, **103** (2016) 352-360.

2. H. Akamine, S. Okumura, S. Farjami, Y. Murakami, M. Nishida, “Imaging of surface spin textures on bulk crystals by scanning electron microscopy”, **Sci. Rep.**, **6** (2016) 37265(1)-372165(8).
3. S. Motomura, Y. Soejima, T. Miyoshi, T. Hara, T. Omori, R. Kainuma, M. Nishida, “In situ heating SEM observation of the bainitic transformation process in Cu-17Al-11Mn (at.%) alloys”, **Microscopy**, **65** (2016) 159-168.
4. H. Akamine, K. H. W. van den Bos, N. Gauquelin, S. Farjami, S. Van Aert, D. Schryvers, M. Nishida, “Determination of the atomic width of an APB in ordered CoPt using quantified HAADF-STEM”, **J. Alloys Compd.**, **644** (2015) 570-574.
5. B. K. Ravari, S. Farjami, M. Nishida, “Effects of Ni concentration and aging conditions on multistage martensitic transformation in aged Ni-rich Ti-Ni alloys”, **Acta Mater.**, **69** (2014) 17-29.
6. T. Inamura, T. Nishiura, H. Kawano, H. Hosoda, M. Nishida, “Self-accommodation of B19 ' martensite in Ti-Ni shape memory alloys - Part III, Analysis of habit plane variant clusters by the geometrically nonlinear theory”, **Philos. Mag.**, **92** (2012) 2247-2263.
7. M. Nishida, E. Okunishi, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, S. Ii, T. Hara, “Self-accommodation of B19 ' martensite in Ti-Ni shape memory alloys - Part II, Characteristic interface structures between habit plane variants”, **Philos. Mag.**, **92** (2012) 2234-2246.
8. M. Nishida, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, “Self-accommodation of B19 ' martensite in Ti-Ni shape memory alloys - Part I, Morphological and crystallographic studies of the variant selection rule”, **Philos. Mag.**, **92** (2012) 2215-2233.

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

Ti-Ni 形状記憶合金, β -Ti 合金, X 線回折

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2018年度実施課題は2020年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 2020年 3月)