

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Ti-4Au-5Cr-8Zr 超弾性合金の開発とその変態挙動に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	篠原百合
Author(English)	Yuri Shinohara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9823号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細田 秀樹,小田原 修,舟窪 浩,稲邑 朋也,里 達雄,曾根 正人
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9823号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
学生氏名： Student's Name	篠原 百合		指導教員 (主)： Academic Advisor(main) 細田 秀樹 教授
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub) 稲邑 朋也 准教授

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

これまで開発されてきた $\beta$ -Ti-Nb 基、 $\beta$ -Ti-Mo 基、 $\beta$ -Ti-Ta 基超弾性合金では、マルテンサイト変態温度と格子変形の最大引張主軸歪み ( $\eta_2$ ) が独立な因子ではなく、マルテンサイト変態温度を低下させるために $\beta$ 相安定化元素である Nb, Mo, Ta の添加を行うと、マルテンサイトも bcc に近づくため、 $\eta_2$  が小さくなるという問題があった。しかし、Ti-Zr および Ti-Hf 二元系状態図と Ti-Zr, Ti-Hf 二元系合金に関する過去の報告から、Zr, Hf は Ti に対する中性元素であり、これらの二元系合金から得られるマルテンサイトは全組成域で $\eta_2$  の大きな hcp であること、また、添加元素濃度の上昇とともにマルテンサイト変態温度は低下することが判明しているため、Zr, Hf の元素添加であればマルテンサイトの結晶構造を bcc に近づけることなく、マルテンサイト変態温度のみを低下できる可能性があると考えた。これを基に、Ti-Ni 単結晶の最大形状回復歪みに相当する 8% 以上の $\eta_2$  を有する $\alpha'$ マルテンサイト相を応力誘起できる $\beta$ -Ti 超弾性合金の開発を目標とした。ベースになる $\beta$ -Ti 合金は既知のものの中で、(1) $\eta_2$  が大きく、(2)マルテンサイト変態温度が 650 K 以下である Ti-4Au-5Cr 合金を選択し、また、添加元素としては Zr を選択し、研究を行うこととした。

その結果、Ti-4Au-5Cr 合金に対して 8 mol% の Zr を添加することで、予想通り、 $\eta_2$  が 8% 以上となり、室温で超弾性を発現する合金を開発することに成功した。この合金は 93 K まで冷却してもマルテンサイト変態しなかった。また、Au と Cr は Ti と Zr に対する共析元素であるため、共析温度以下の焼鈍により第二相が形成するはずであり、それら第二相による材料強化や超弾性特性向上の期待が持てる。そのため Ti-4Au-5Cr-8Zr の相構成、内部組織、集合組織、超弾性特性に対して焼鈍処理温度が及ぼす影響について検討した。結果、Ti<sub>3</sub>Au の析出によりすべり臨界応力が上昇し、超弾性特性の改善に有効であることが判明した。さらに、得られた $\eta_2$  より、Ti-4Au-5Cr-8Zr 合金の試験温度  $T$  の変化に対するマルテンサイト誘起応力 $\sigma_{SIM}$  の変化  $d\sigma_{SIM} / dT$  は Ti-26Nb 合金のその約 1/3 になることが予想され、超弾性発現温度範囲が拡大することが期待される。これを実験的に検証した結果、超弾性発現温度域は 240 K であり、これは Ti-26Nb 合金の超弾性温度幅である 100 K よりも 2.4 倍程度広く、予想と一致することを明らかにした。また、 $d\sigma_{SIM} / dT$  値は 1.5 MPa / K となり、こちらも予想と一致した。更に、冷却に伴いマルテンサイト誘起応力と逆変態応力が上昇するという、通常の形状記憶合金の応力誘起変態の温度依存性の逆の現象を見いだした。さらに、すべり臨界応力を上昇させる Ti<sub>3</sub>Au が析出した合金でも、期待通り、超弾性発現温度範囲が 50 K 拡大することを明らかにした。冷却に伴いマルテンサイト誘起応力と逆変態応力が上昇する現象について、本合金の $\beta$ - $\alpha'$ マルテンサイト変態に固有の本質的な現象であるのか、athermal  $\omega$  ( $\omega_{ath}$ ) の形成に伴う非本質的な現象であるのかを検証するために、shuffling 量  $\delta_0$  が温度に寄らず一定である isothermal  $\omega$  ( $\omega_{iso}$ ) を析出させた試料を用い、マルテンサイト誘起応力の変形温度依存性を明らかにした。その結果、 $\omega_{iso}$  を含む試料でも、 $\omega_{ath}$  を含む試料同様、冷却によりマルテンサイト誘起応力と逆変態応力が上昇したため、冷却に伴うマルテンサイト誘起応力の上昇は、 $\omega$  相の shuffling 量の変化による寄与ではなく、本合金の $\beta$ - $\alpha'$ マルテンサイト変態に固有の本質的な現象である可能性が高いことを示した。

以上より、本論文では、従来のような Nb や Mo などの $\beta$ 安定化元素を基調とせず、Zr や Hf のような $\alpha$ 相と $\beta$ 相の両方が Ti と添加元素の間で全率固溶体を形成する元素を基調とする $\beta$ -Ti 形状記憶合金であるならば、マルテンサイトの構造を bcc に近づけることなくマルテンサイト変態温度を低下できるというアイデアの下、実際に大きな $\eta_2$  と広い超弾性発現温度域を有する Ti-4Au-5Cr-8Zr 超弾性合金を開発し、さらに超弾性挙動の改善に Ti<sub>3</sub>Au 析出物が有効であることと、低温で変形温度の低下によりマルテンサイト変態誘起応力と逆変態応力の両方が上昇するという特異な現象を明らかにした。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	篠原 百合		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	細田 秀樹 教授	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	稲邑 朋也 准教授	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

A  $\beta$ -Ti superelastic alloy which possesses a large lattice deformation strain ( $\eta_2$ ) was developed through the Zr addition to Ti-4mol%Au-5mol%Cr (hereafter Ti-4Au-5Cr) alloy. The idea of this study is based on the facts that, in the entire composition range of the Ti-Zr binary system, the low temperature phase is  $\alpha'$  (hcp) which has the maximum  $\eta_2$  and that the martensitic transformation temperature ( $M_s$ ) decreases with increasing Zr content up to 50mol%. It was found that Ti-4Au-5Cr-Zr alloys containing equal to or more than 8mol% Zr exhibit room temperature superelasticity which originates from the thermoelastic martensitic transformation from parent  $\beta$  (bcc) to  $\alpha''$  martensite (orthorhombic) and its reversion. Especially, the superelasticity was clearly observed in the Ti-4Au-5Cr-8Zr alloy in which the  $\eta_2$  value is three times as large as those of conventional  $\beta$ -Ti superelastic alloys. In the Ti-4Au-5Cr-8Zr alloy, various type of precipitates such as  $Ti_3Au$  were formed by heat treatments partially because the eutectoid reactions exist in the Ti-Au and Ti-Cr binary phase diagrams. The superelasticity as well as the maximum superelastic recovery strain was improved by the formation of  $Ti_3Au$  precipitates in the specimens annealed at 1073K. This is due to the increase in the critical stress for slip by the precipitation of  $Ti_3Au$ . The Ti-4Au-5Cr-8Zr alloy also exhibited small  $d\sigma_{SIM}/dT$  and the  $d\sigma_{rev}/dT$  values in comparison with conventional  $\beta$ -Ti superelastic alloys because  $\eta_2$  of Ti-4Au-5Cr-8Zr alloy was larger than those of the conventional  $\beta$ -Ti superelastic alloys where  $\sigma_{SIM}$  and  $\sigma_{rev}$  are the stresses for inducing martensite and for reverse transformation, respectively. The small  $d\sigma_{SIM}/dT$  and  $d\sigma_{rev}/dT$  contribute to expand the temperature region where superelasticity can be obtained. In the low temperature region, the Ti-4Au-5Cr-8Zr alloy exhibited negative  $d\sigma_{SIM}/dT$  and  $d\sigma_{rev}/dT$  values, *i.e.* anomalous temperature dependence of stress induced forward and reverse martensitic transformation behavior. Regardless of athermal  $\omega$  in which the shuffling amplitude ( $\delta_\omega$ ) increases with decreasing temperature or isothermal  $\omega$  in which  $\delta_\omega$  does not depend on temperature, the Ti-Au-Cr-Zr alloys exhibited such anomalous behavior showing  $d\sigma_{SIM}/dT < 0$ . This indicates that  $\delta_\omega$  does not contribute to the anomalous behavior.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。  
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).