

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	Ti-Mo-Al高温形状記憶合金の マルテンサイト時効に関する研究
Title(English)	Study on martensite aging of Ti-Mo-Al high temperature shape memory alloy
著者(和文)	野平直希
Author(English)	Naoki Nohira
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11778号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細田 秀樹,舟窪 浩,曾根 正人,稲邑 朋也,中田 伸生,田原 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11778号, Conferred date:2022/3/26, 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

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	野平 直希		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 細田 秀樹
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) 田原 正樹

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

TiNi 合金の作動温度の上限である 373 K 以上での使用を想定した高温形状記憶合金として、 $\beta$ -Ti 基形状記憶合金は有望である。しかし、 $\beta$ -Ti 基高温形状記憶合金は、使用にあたって  $\omega$  脆化が問題となる中低温度に保持され得る。従来 Ti-Ta 基合金が比較的  $\omega$  相を抑制できるために  $\beta$ -Ti 基高温形状記憶合金として研究されてきた。しかし、この合金系は格子変形ひずみが小さい。また、 $\omega$  相の抑制はいまだ不十分であり、中低温度での保持によってマルテンサイト変態温度が変化してしまうなどの特性変化も生じてしまう。そこで、本研究では、比較的格子変形ひずみが大きい Ti-Mo 合金に  $\omega$  相の抑制に有効である Al を従来よりも多く添加することに着目した。Ti-Mo-Al 合金は Ti 合金において基準となる基礎的な合金系である。そのため、Ti-Mo-Al 合金を用いて高温形状記憶合金を開発することで、様々な添加元素に対しても有効な合金組成を見出すことが期待できる。以上より本研究では、 $\omega$  相の観点から中低温度で特性の変化しない Ti-Mo-Al 高温形状記憶合金の最適組成を見出すことを目的とした。また、高温形状記憶合金はマルテンサイト状態においても 373 K 以上に保持され得る。そのため、マルテンサイト状態で中低温度に保持されたとしても特性変化が生じないことが求められる。しかし、本合金において従来とは異なるマルテンサイト時効効果を見出したため、これらの特徴についても明らかにした。

初めに、これまで研究報告のある組成範囲の Ti-Mo-Al 合金では、 $\omega$  相の生成を抑制する効果のある Al 添加の量が不十分である可能性を指摘し、従来の研究範囲よりも Al 量の多い組成領域を研究する必要性を述べ、それにより非熱的  $\omega$  相( $\omega_{ath}$ )の生成を十分に抑制できるかを検証した。その結果、10mol%以上の Al を添加した合金では、 $\omega_{ath}$  の生成を十分に抑制できることを明らかにし、また、それにより本合金系で初めて室温超弾性の発現に成功した。

次に、高 Al 添加による  $\omega$  相抑制効果について、動作温度である逆マルテンサイト変態温度以下の 393 K で保持し、等温  $\omega$  相( $\omega_{iso}$ )生成の抑制効果について検証した。その結果、10mol%以上の Al 添加合金において、等温保持を行っても変形挙動は変化せず、 $\omega_{iso}$  の成長が抑制されていることを明らかにした。これにより、393 K 程度の使用温度の場合、10mol%以上の Al 添加合金が実用的な高温形状記憶合金として有望であることを明らかにした。

また、 $\omega_{ath}$  と  $\omega_{iso}$  の両  $\omega$  相の生成と成長の抑制に有効であることが示された高 Al 添加合金について、より高温である 573 K で等温保持し、組織と機械的性質の変化について明らかにした。その結果、14mol%Al 添加合金では  $\omega_{iso}$  脆化は示さないものの、等温  $\alpha''$  相( $\alpha''_{iso}$ )の生成と成長による脆化が見られることを明らかにした。このことから、高温形状記憶合金としての適切な Al 添加量があることを示した。さらに、組織変化せず、延性も低下しない有望な合金が Ti-3.5Mo-11Al および Ti-4Mo-11Al 合金であることを示した。

次に、高温形状記憶合金として有望と判断された Ti-4Mo-11Al 合金に対し、 $\alpha''$ マルテンサイト単相状態である 573 K での等温保持によるマルテンサイト時効を行い、特性や組織の変化を調査した。その結果、573 K のマルテンサイト時効により、組織や格子定数は変化しないが、時効時間の増加に伴いマルテンサイトバリエーションの再配列応力が上昇し、最終的には再配列が認められ

なくなり、形状記憶特性も劣化することを明らかにした。また、これらは、従来報告のあるマルテンサイト時効効果とは異なる、新たなマルテンサイト時効効果であることを示した。

さらに、本研究で見出された新しいマルテンサイト時効効果が、熱活性化過程を伴う機構によることを予想し、変形挙動の試験温度と変形速度の依存性を明らかにすることとした。その結果、マルテンサイト時効後、室温では起こらなくなったバリエーション再配列が、試験温度を 573 K とすると再び起こることを明らかにした。また、変形速度をより低速にするとセレーションが見られることを明らかにした。さらにこれらの結果を踏まえ、マルテンサイト時効の素過程について検討した。

次に、バリエーション界面近傍に着目し、マルテンサイト時効後の組成分配や組織変化を観察し、また、それらに及ぼす熱履歴の影響について研究した。まず、溶体化処理後に水冷し、その後に 573 K でマルテンサイト時効を行った試料について、3次元アトムプローブで組成分析した結果、バリエーション界面近傍での組成変動は認められないこと、また、高分解能透過型電子顕微鏡観察の結果、格子像のスケールでも組織変化が見られないことを明らかにした。一方、溶体化処理温度から 573 K に直接焼入れて等温保持した場合には、時効に伴い $\alpha$ '相の格子定数や組織は変化することを見出した。

以上より本論文では、 $\beta$ -Ti 基高温形状記憶合金として Ti-Mo-Al 三元系の高 Al 組成領域を系統的に調べ、10mol%以上の Al 添加が  $\omega_{\text{ath}}$  と  $\omega_{\text{iso}}$  の両  $\omega$  相の生成と成長の抑制に有効であることを明らかにし、393 K 程度の高温保持に耐えうる高温形状記憶合金の開発に成功した。また、これを通し、本三元系合金で初めて室温超弾性の発現に成功した。さらに、新たなマルテンサイト時効効果を見出し、その特徴を明らかにした。

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 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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野) : 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	野平 直希		指導教員 (主) : 細田 秀樹 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副) : 田原 正樹 Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

The Ti-Mo-Al ternary alloy system, which is the prototype of  $\beta$ -Ti alloys, was studied to develop promising  $\beta$ -Ti based high-temperature shape memory alloys (HTSMAs). In addition, the characteristics of the martensite aging effect, which was found for the first time in this study, were clarified. Various Ti-Mo-Al alloys were systematically investigated in a compositional range, which is with a higher Al content than in the literature. The results showed that the growth of the athermal  $\omega$  ( $\omega_{\text{ath}}$ ) phase and the isothermal  $\omega$  ( $\omega_{\text{iso}}$ ) phase was significantly suppressed in alloys as the Al concentration went beyond 10 mol% Al. With the help of suppression of the  $\omega$  phases, room temperature superelasticity was successfully revealed for the first time in this alloy system. Furthermore, in the case of the operation temperature at around 393 K, the alloy with Al more than 10 mol% was found to be a promising candidate for the HTSMA applications. The alloy containing 14 mol% Al did not exhibit  $\omega_{\text{iso}}$  embrittlement when it was isothermally held at 573 K, but performed embrittlement due to the formation and growth of the isothermal  $\alpha''$  phase. These results indicate that there is a limitation for the introduction amount of Al for the usage at temperatures higher than 393 K. Moreover, the Ti-4Mo-11Al alloy was isothermally held within a martensite phase region of 573 K. It is worth mentioning that a new and unique martensite aging effect was discovered. The martensite alloy, which was aged at 573 K, did not perform any change of microstructures and lattice parameters; however, shape memory properties were deteriorated because of the inhibition of martensite variant reorientation. It was also found that variant reorientation, which was inhibited at room temperature, reappeared when the operation temperature was raised to 573 K, while the serration during the tensile testing occurred when the deformation rate was reduced. Observations in detail were made by a three-dimensional atom probe tomography and high-resolution transmission electron microscopy. Neither compositional nor microstructural change was observed near the twin boundaries.

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).