

平成 23 年 5 月 20 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360291

研究課題名 (和文) Ti-Ni 形状記憶合金における未解明な現象の解析と新機能の創出

研究課題名 (英文) Analysis of unsolved phenomena and development of new function in Ti-Ni shape memory alloy

研究代表者

西田 稔 (NISHIDA MINORU)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：90183540

研究成果の概要 (和文) : Ti-Ni 形状記憶合金における物理冶金上の未解明の現象と考えられる  
 1. マルテンサイトの自己調整構造. 2. 第 II 種双晶界面の構造. 3. マルテンサイト結晶中の逆位相界面状組織. 4. Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材の多段階マルテンサイト変態. 5. 異常延性の起源と粒界構造との関係について, 最新の電子顕微鏡技術を駆使して解析を行った. 特筆すべき成果として, 自己調整構造を  $\langle 111 \rangle_{B2}$  周りの晶癖面バリエーションの集合体として体系化することに成功した.

研究成果の概要 (英文) : There are mainly five unsolved problems in the physical metallurgy field of Ti-Ni shape memory alloys as follows; Morphology and crystallography of self-accommodation in B19' martensite, interface structure of  $\langle 011 \rangle_{B19'}$  type II twin, crystallography of anti-phase like structure in B19' martensite, mechanism of multistage martensitic transformation in aged Ti-Ni alloys and relation between anomalous ductility and grain boundary structure of B2 parent phase. These problems have been investigated by novel electron microscopy techniques. One of notable results is systematization of self-accommodation as clustering of habit plane variants around  $\langle 111 \rangle_{B2}$ .

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,600,000	3,180,000	13,780,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：自己調整構造, 第 I 種双晶, 第 II 種双晶, 変位型誘起逆位相界面, 多段階変態, 粒界構造, HAADF-STEM

## 1. 研究開始当初の背景

Ti-Ni 系合金は熱弾性マルテンサイト (以下 M と略す) 変態に伴って優れた形状記憶効果・超弾性を示す代表的な金属系機能材料として工学から医・歯学の分野にまで幅広く応用されている. 材料科学工学の研究者にとって Ti-Ni 合金の魅力は応用研究よりはむしろ変態の前駆現象, 他の M 結晶には見られない

多種類の内部欠陥, B2 化合物としての異常な延性等の多彩な材料学的性質にあり, 発見以来ほぼ半世紀が経過したにもかかわらず活発な研究が続けられている. 例えば Elsevier 社の Science Direct によって TiNi & NiTi, Shape Memory をキーワードとして学術論文を検索すると, 2003 年から 2007.10.20 時点の 5 年間で 559 件を数え,

依然として世界的な関心が高いことがうかがえる。研究代表者はこれまで Ti-Ni 合金の析出過程 (M. Nishida et al, METALLURGICAL TRANSACTIONS A 17,1505-1515,1986), M 結晶の双晶モードおよび界面構造 (M. Nishida et al, ACTA METALLURGICA ET MATERIALIA, 43, 1219-1227, 1229-1234, 1995), 多段階 M 変態に関する実験的考察 (M. Nishida et al, MATERIALS TRANSACTIONS, 44, 2631-2636 2003) 等の様々な研究を行い, 本質的な理解に努めてきた。しかしながら本合金の物理的な性質は組成や加工・熱処理履歴に対して非常に敏感であり, これらを正確に制御・把握しないままに研究を実施すると, しばしば研究者ごとに異なった結論が導かれ, このことが現象をさらに複雑にしている。その例として研究代表者のグループとドイツ (G. Egelle 他 :Acta Materialia,50, 4255-4274, 2002) および物質・材料研究機構 (X. Ren 他 :Acta Materialia, 52, 4351-4362, 2004) の研究者等による多段階 M 変態に関する見解の相違がある。研究代表者らはこの現象は試料の熱処理雰囲気によって人為的に制御可能であることを主張しているが, 後者の 2 グループは本合金に固有成りかつ本質的な現象と考えており, 現在も論争が続いている。この他にも以下に示す 1~5 の現象を中心に統一的な見解が得られていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究で対象とする Ti-Ni 合金における主な未解明の現象とは次の項目である。

1. M の自己調整構造。
2. 第 II 種双晶界面の構造。
3. M 結晶中の逆位相界面状組織。
4. Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材の多段階 M 変態。
5. 異常延性の起源と粒界構造との関係。

以上について研究代表者の経験に基づき各々の現象の解析に最適なモデル合金と解析法を選定し, 試料調整の段階から人為および偶発的な事象を排除し, 研究組織の構成員が蓄積してきた材料科学工学の研究における知識と技術を結集し, 本質的な理解を得る。次にそれぞれの結果を有機的に関連付け Ti-Ni 合金の物性と機能に関わる学問体系を構築する。さらに得られた成果を基に本合金の特性改善と新機能の創出を図ることを目的とした。

## 3. 研究の方法

研究目的に掲げた Ti-Ni 合金における未解明な現象に関わる 5 つの課題について, 最新の電子顕微鏡法を中心として以下の研究を行った

### (1) M の自己調整構造

これまでの研究により Ti-Ni 合金 M の自己調整構造は結晶粒径, 転位・析出相の存在 (広義の内部応力場) によって大きく変化する (M. Nishida 他 JOURNAL DE PHYSIQUE, IV 5 (C8), 635-640, 1995)。本研究では上記の結果を基に母双結晶粒径  $4\mu\text{m}$  以上の低転位密度かつ第 2 相粒子を含まない多結晶体における自己調整構造を光学顕微鏡, 走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy), 透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscopy) 観察により調査し, 得られた結果を M 変態の現象論 (PTMC: Phenomenological Theory of Martensite Crystallography) によって解析・検証した。

### (2) M 第 II 種双晶界面の構造

研究代表者は Ti-Ni 合金 M の格子不変変形である  $\langle 011 \rangle$  Type II 双晶界面を唯一の Edge-on 方位である  $\eta_1$  (双晶せん断) 方向から高分解能観察し, 従来提唱されてきた Ledge および Step の存在を否定した (M. Nishida 他 : ACTA METALLURGICA ET MATERIALIA, 43,1229-1234,1995)。本研究では従来の回折コントラストを利用した高分解能 (HR: High Resolution) TEM 観察に比べ像解釈が容易でより高い分解能が得られる高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM : High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) を適用して  $\langle 011 \rangle$  Type II 双晶の界面構造を再検討した。

### (3) M 結晶中の逆位相状界面

Ti-Ni 合金に限らず Ti-Pd, Ti-Pt 等の Ti 系形状記憶合金の M 相中には図 3 の矢印で示されるような規則合金において観察される逆位相界面 (APB: Anti-phase Boundary) 状のコントラストが観察される。これまで多くの研究者がその存在を報告しているが, その実体は明らかになっていないため, これについても前項と同様に HAADF-STEM 観察による解析を行った。

### (4) Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材の多段階 M 変態

多段階 M 変態は熱処理雰囲気の影響を受ける。多段階変態が起こる試料 (未純化材) の組織の特徴は  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  析出相が粒界から粒内にかけてサイズが上昇し密度を減少させながら不均一に分布し結晶粒の中心では全く析出が起こらないことである。この不均一析出の形態を定量的に把握するために収束イオンビーム加工 (FIB: Focused Ion Beam) と SEM の複合装置による 3 次元解析を行った。さらに多段階変態の変態過程と箇所を特定するための Ni 濃度の異なる合金を用いた組織解析を行った。

(5) 異常延性の起源と粒界構造との関係

$\Sigma 29$  以下の $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の頻度を約 90%にまで向上させた粒界制御試料を調製し HAADF-STEM 観察を行い粒界構造の可視化と構造ユニットモデルの構築を行った。

4. 研究成果

(1) M の自己調整構造.

M 結晶の自己調整構造が B2 母相の $\langle 111 \rangle_{B2}$  周りの晶癖面バリエーション (HPV: Habit Plane Variant) のクラスタリングによって形成されることを実証し, 図 1 に示すように 2 つの HPV が  $\{1\cdot 11\}_{B19}$  双晶を介した V 字状の形態を基本構造として各々の 3HPVs, 4HPVs, 6HPVs から成る 3 角形, 菱形, 六角形の自己調整構造の形成過程とバリエーション選択則を決定した. これらの組み合わせの数は 1 つの $\langle 111 \rangle_{B2}$  周り結晶全体に対して V 字状の基本構造では 3 通りと 12 通り, 3 角形状では 6 通りと 24 通り, 菱形状については 3 通りと 12 通り, 六角形状については 1 通りと 4 通りとなることが導かれた. 図 2 は逆変態レリーフを利用した図 1 に対応する 4 つの自己調整構造の SEM 像である.

また, 各々の自己調整構造には図 1 の実線 (界面 I), 一点鎖線 (界面 II), 中破線 (界面 III), 長破線 (界面 IV) で示す 4 つの特徴的な HPV 界面が存在する. これらについて HAADF-STEM 観察を行い変態ひずみの微視的な緩和機構について原子レベルの解析を行った. 界面 I では上述したように  $\{1\cdot 11\}_{B19}$  双晶が形成されていた. 界面 II では HPV の主要 (Major) 双晶が同一であるため見かけ上, 単結晶が形成され, 従属 (Minor) 双晶同士が  $(100)_{B19}$  複合双晶となることでひずみの緩和が実現されていた. 界面 III では Major 双晶同士が  $\{1\cdot 11\}_{B19}$  双晶の関係にあった. 界面 IV では HPV を構成する Major, Minor 双晶とは異なる方位を持つ微結晶が生成し, 微結晶同士の界面が  $\{1\cdot 11\}_{B19}$  双晶の関

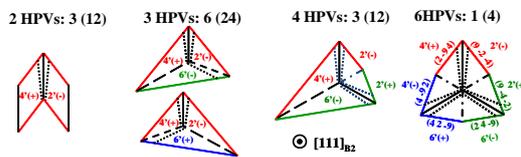


図 1  $[111]_{B2}$  周りの自己調整構造と組み合わせの数. ( ) 内は結晶全体の組み合わせの数.

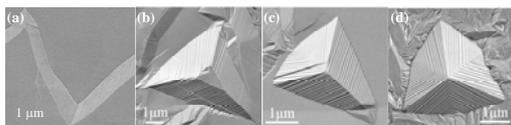


図 2 図 1 に対応する自己調整構造. (a) 2 バリエーション, (b) 3 バリエーション, (c) 4 バリエーション, (d) 6 バリエーション.

係であった.

以上の観察結果は PTMC の予測とも良い一致を示した.

(2) 第 II 種双晶界面の構造.

$\langle 011 \rangle_{B19}$  Type II 双晶界面を唯一の Edge-on 方位である  $\eta_1$  (双晶せん断) 方向を含む様々な方位から電子線を入射し HAADF-STEM による高分解能観察を行ったが, Ledge/Step 構造の存在を示唆する結果は得られなかった.

(3) M 結晶中の逆位相界面状組織.

M 結晶中に見られる逆位相界面状の構造は通常 TEM 観察と電子回折の結果,  $g = 001$  (規則格子反射) および  $002$  (基本格子反射) を用いた暗視野像では観察されるが,  $g = 020$  (基本格子反射) では見られないことから, 規則-不規則変態によって形成される APB 特有の  $\pi$  コントラストではないことが判明した. また各種原子カラムの位置を特定するため図 3 に示す HAADF-STEM 観察を行ったところ, (a) の矢印に示すように  $(010)$  および  $(001)$  面に沿った ledge-step 状の原子のずれが認められるとともに, Ti および Ni の各原子位置の座標から APB-like な組織の変位ベクトル ( $R$ ) は  $R = \langle -0.1648 \ 1/2 \ 0.4328 \rangle$  と決定された. また TEM 内その場加熱観察から, この構造は B2 母相の規則化に伴う逆位相界面に由来するものではなく M 変態によって誘起されたものと考えることが出来る. 詳細は雑誌論文②に記述した.

(4) Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材の多段階 M 変態

FIB-SEM を用いた Slice and View 法により多段階 M 変態の起源となる  $Ti_3Ni_4$  相の不均一析出組織を 3 次元定量組織解析した結果, 粒界近傍と粒内に濃度勾配が存在することが知られた. 詳細は雑誌論文①に記述した.

また, 同一条件で時効した Ni 濃度の異なる

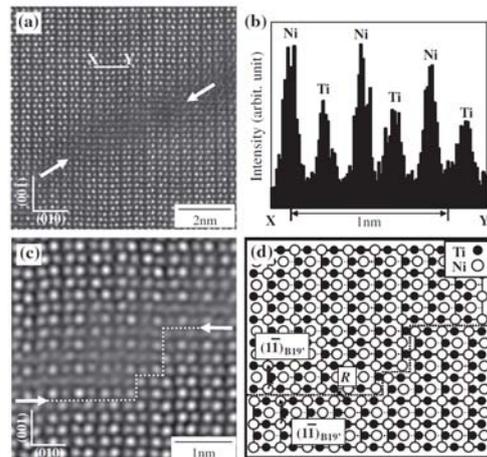


図 3 (a)  $[100]_{B19}$  から観察した HAADF-STEM 像. (b) (a) の X-Y に沿った強度分布. (c) 界面近傍の FFT 像. (d) 界面構造の模式図.

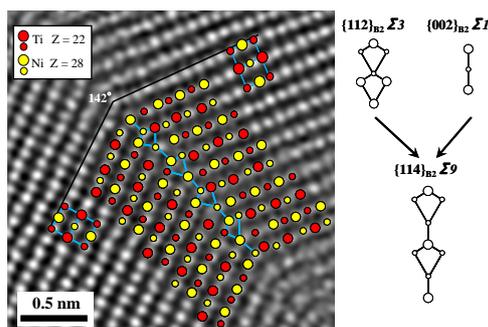


図4 (a)  $\{114\}_{B2} \Sigma 9$  粒界の HAADF-STEM 像と構造ユニットモデル

る合金における変態過程と箇所は Ni 濃度の上昇に伴い粒界近傍から粒内へ遷移することが知られた。これは過飽和 Ni の増加に伴い M 変態の熱誘起に最適な大きさと分布を持つ  $Ti_3Ni_4$  相の形成場所が粒界近傍から粒内に変化することに対応した現象と考えられた。

#### (5) 異常延性の起源と粒界構造との関係。

$\Sigma 3, 9, 11$   $\langle 110 \rangle_{B2}$  対称傾角粒界の HAADF-STEM 観察を行い各々の構造ユニットモデルを実験的に決定した。図4に $\{114\}_{B2} \Sigma 9$ 粒界の観察結果を示す。しかしながら、分子動力学法による粒界構造の計算機シミュレーション及び異常延性と粒界構造の関係については、最終年度までに成果が得られなかったため、今後の課題とする。

#### (6) 総括

研究課題(1)~(4)については概ね当初の目的を達成することができた。特筆すべきは自己調整構造の体系化に成功した点である。また、得られた知見を基に Ti-Ni 合金の変態温度履歴の低減のための材料設計の指針が得られた。これらの成果については投稿論文を準備中である。課題(5)については上述したように計算機シミュレーション及び異常延性と粒界構造の関係を今後の課題とする。

#### 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 11 件)

- ① S. Cao, M. Nishida, D. Schryvers, Quantitative three-dimensional analysis of  $Ni_4Ti_3$  precipitate morphology and distribution in polycrystalline Ni-Ti, Acta Materialia, 査読有, Vol. 59, 2011, pp. 1780 – 1789.
- ② M. Matsuda, K. Kuramoto, Y. Morizono, S. Tsurekawa, M. Nishida, Transmission electron microscopy of antiphase

boundary-like structure of B19' martensite in Ti-Ni shape memory alloy, Acta Materialia, 査読有, Vol. 59, 2011, pp. 133 – 140.

- ③ T. Nishiura, M. Nishida, Internal Defects of B19' Martensite via R-Phase in Ti-Ni-Fe and Thermally Cycled Ti-Ni Alloys, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, 2009, pp. 1219 – 1224.

[学会発表] (計 34 件)

- ① M. Nishida, Novel Electron Microscopy Study of Self-Accommodation in B19' Ti-Ni Martensite, Russia-Ukraine-Japan Joint Symposium on Advanced Structural and Functional Materials Design 2010, Nov. 28, 2010, Osaka, Japan.
- ② 西田稔, Ti-NiB19'マルテンサイト晶癖面バリエーション界面の結晶学, 日本金属学会 2010 年秋期(第 147 回)大会, 2010 年 9 月 26 日, 北海道大学
- ③ M. Nishida, Morphology and Crystallography of Self-accommodated B19' Martensite in Ti-Ni Shape Memory Alloys, Special Work Shop on Shape Memory Alloys, June 20, 2010, Istanbul, Turkey.
- ④ M. Nishida, Crystallography of self-accommodation in B19' martensite of Ti-Ni shape memory alloys, Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM-2010), June 6, 2010, Avignon, France.

[その他]

ホームページ等

九州大学総合理工学研究院融合創造理工学部部門結晶物性工学研究室

<http://www.asem.kyushu-u.ac.jp/of/of01/>

[受賞] (計 3 件)

- ① 日本金属学会第 61 回金属組織写真最優秀賞, 第 2 (SEM) 部門, “逆変態レリーフを利用した TiNi 合金 B19' マルテンサイトの自己調整構造観察”, 河野英人, 西浦智博, 光原昌寿, 板倉賢, 西田稔, 稲邑朋也, 桑野範之.
- ② 日本金属学会第 15 回優秀ポスター賞, “Ti-Ni 合金 B19' マルテンサイトの自己調整構造に及ぼす合金組成の影響”, 河野英人, 西浦智博, 板倉賢, 西田稔, 稲邑朋也.

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

西田 稔 (NISHIDA MINORU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号：90183540

(2)研究分担者

中島 英治 (NAKASHIMA HIDEHARU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授

研究者番号：80180280

板倉 賢 (ITAKURA MASARU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：20203078

波多 聡 (HATA SATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：60264107

池田賢一 (IKEDA KEN-ICHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号：20335996

光原昌寿 (MITSUHARA MASATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号：10514218

松田光弘 (MATSUDA MITSUHIRO)

熊本大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：80332865

(3)連携研究者

原徹 (HARA TORU)

独立行政法人 物質・材料研究機構・ナノ計

測センター・主幹研究員

研究者番号：70238161