

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860021

研究課題名（和文） 形状記憶チタン合金の侵入型元素添加によるナノドメイン形成と異常温度超弾性の解明

研究課題名（英文） Nanodomain formation due to interstitial impurities and its effect on shape memory behavior in Ti-base shape memory alloys.

研究代表者

田原 正樹 (TAHARA MASAKI)

東京工業大学・精密工学研究所・助教

研究者番号：80610146

研究成果の概要（和文）：

本研究では、チタン系医療用形状記憶合金において現れる形状記憶特性の異常な試験温度依存性を、合金中に微量に含まれる不純物原子に着目して解明を図った。その場 X 線回折測定とその場透過型電子顕微鏡観察により内部組織と形状記憶特性の関係を詳細に調査したところ、この特異な現象の起源は不純物原子によって生成した約 3 ナノメートル程度の格子変調組織（ナノドメイン）であることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the abnormal temperature dependence of shape memory behavior was investigated from the view point of interstitial impurities by in situ x-ray diffraction measurements and in situ transmission electron microscope observation. As a result, the origin of the abnormal temperature dependence of shape memory behavior was nano-sized (about 3nm) lattice modulation structure (nanodomains) which was introduced by interstitial impurities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			0
年度			0
年度			0
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：マルテンサイト変態・形状記憶合金

## 1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金は他の金属材料には無い、二つの非常にユニークな挙動を示す。一つは形

状記憶効果、もう一つは超弾性である。いずれもマルテンサイト変態に起因した現象であり、これらを利用して形状記憶合金は医療

機器や工業製品などに幅広く応用されてきた。

これまでに研究代表者らはチタン-ニオブ系の新規形状記憶合金の研究開発を世界に先駆けて行ってきた [M. Tahara et al, *Acta Materialia*, 57(2009) 2461-2469]。その中で研究代表者は侵入型原子である酸素を添加した Ti-23Nb-1.00 合金において、これまでの形状記憶合金の定説を覆す、全く新しい現象が発現することを発見した。これまでの形状記憶合金の場合、形状記憶効果は低温で、超弾性は高温で現れることが常識であった。ところが、本合金では低温で超弾性であり、温度を上げると形状記憶が現れ、さらに高温では再び超弾性を示すようになる。

しかし、なぜこのような全く新しい現象が Ti-23Nb-1.00 合金で発現したのかはよく解っていない。このメカニズムを解明することができれば、それを利用してより広い温度域で超弾性を得られる可能性がある。(従来の形状記憶合金では超弾性の発現温度範囲は数十℃程度であったが、本研究により 200℃程度まで広がる可能性がある。) さらに、このメカニズムを他の合金系(実用合金である Ti-Ni 系、安価な Cu 系、Fe 系など)にも適用することができれば、形状記憶合金に新たな可能性を拓くことができる。

以上が、本研究開始当初の背景である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、Ti-23Nb-1.00 合金において得られた形状記憶特性の全く新しい試験温度依存性のメカニズムを明らかにし、その材料学的基礎を築くことである。

## 3. 研究の方法

この特異な試験温度依存性について、研究代表者は Ti-23Nb-1.00 合金中に形成されているナノメートルサイズのドメイン構造(ナノドメイン)が大きく関与していると考えている。このナノドメインは研究代表者がこれまでの研究 [日本学術振興会特別研究員奨励費 22・409] から新たに見出したものである。ナノドメインの起源は侵入型原子である酸素が周囲の原子を押し広げるようにして作り出す格子歪み場である。ナノドメイン自体は転位の移動を抑制するため、合金の高強度化には有効である。マルテンサイト変態に対しても同様に大きな影響を及ぼすと予想されるが、具体的な点については不明であった。

一方、研究代表者がこれまでに行ってきた予備実験により、このナノドメインの構造的な安定性は試料温度に強く依存することが分かっている。特に 100℃以上ではナノドメイン構造は極めて不安定になり、200℃ではほぼ消滅する。加えて、高温での変形中はナノドメインの核である侵入型原子が容易に

移動(拡散)することも予想される。このようなナノドメイン構造の変化は Ti-23Nb-1.00 合金の形状記憶特性にも極めて重大な影響を及ぼすと考えられる。

そこで、研究代表者は以下の方法により研究を行った。

### (1) 試料作製

アーク溶解法、均質加熱処理、冷間圧延、溶体化処理により試料を作製した。いずれの工程も研究代表者は既に多くのノウハウを有しており、スムーズに試料作製を行うことができた。

### (2) メカニズムの解明

#### ① 引張その場 XRD 測定

マルテンサイト変態メカニズムの変化を明らかにするためには、変態中の試料の結晶構造の変化を直接測定することが最も簡単かつ強力な方法である。そこで、室温から 200℃程度の様々な温度において引張変形を行いながら、構造解析のためにその場 XRD 測定を行うことで、変態に伴う結晶構造の変化を測定した。これにより、応力誘起変態に伴う詳細な構造変化を明らかにするとともに、本合金の形状記憶特性の異常な温度依存性の発現メカニズムの解明に繋がる知見が得られた。本研究のために作製した治具を図 1 に示す。

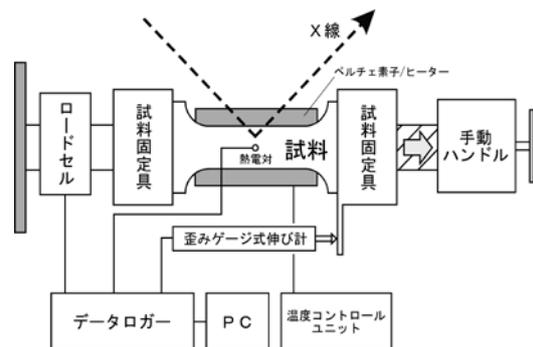


図 1. 本研究で使用した治具

#### ② 加熱/冷却その場 TEM 観察

引張その場 XRD 測定に加えてその場 TEM 観察も行った。これにより、ナノドメインの変化が形状記憶特性に及ぼす影響を直接評価することができた。

## 4. 研究成果

### (1) 研究の主な成果

本研究で主に得られた成果を以下にまとめる。

#### ① ナノドメインの安定性に及ぼす温度の影響について

TEM 内で冷却/加熱その場観察を行った。その結果、ナノドメインは低温で安定であり冷却により成長すること、高温にするとナノドメインは消滅することがわかった。この温度

依存性はマルテンサイト相の生成に対する温度依存性から説明できる。

## ②特異な温度依存性の起源について

試験温度を変化させながら引張その場 XRD 測定を行ったところ、形状記憶特性に異常が発生する温度はナノドメインの消滅する温度と同じであり、このときの変形は応力誘起マルテンサイト変態によって進行することが明らかになった。また、この応力誘起変態は通常の形状記憶合金とは異なり、時間依存性を伴うこともわかった。

## (2) 得られた成果の位置づけとインパクト

Ti 系形状記憶合金は医療用機器への応用を念頭に研究開発が世界各国で進められている。本分野は日本を中心に誕生・発展しており、本研究で得られた成果は世界でも最先端に位置している。また、Ti 系形状記憶合金の合金組成は、近年盛んに研究が行われている“ゴムメタル”組成と極めて近い。ゴムメタルは低ヤング率・高強度・インバーなどの多くの特異な機能を有するが、それらの起源としてマルテンサイト変態が指摘されている。この点に関して数多くの議論があるが未だ決着をみていない。本研究で解明できたナノドメインとその安定性に伴うマルテンサイト変態および形状記憶・超弾性特性の変化についての知見が、これらの議論に対しても重要な役割を演ずるものと考えられる。

## (3) 今後の展開について

本研究では XRD 測定と TEM 観察によってナノドメインの安定性と異常な形状記憶特性の試験温度依存性について解明を試みた。本研究により、これらの関係性を定性的に証明することができたと考えられる。より定量的な評価のためには、実験室レベルの装置では不可能であり、今後は放射光・中性子を用いた解析が必要であると思われる。

## 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 3 件)

- ① 田原正樹、稲邑朋也、金熙榮、細田秀樹、宮崎修一、“侵入型元素を添加したチタン基合金のマルテンサイト変態と超弾性特性”、*軽金属*、査読有り、2012、62 巻、257-262、[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jilm/62/6/62\\_257/\\_pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jilm/62/6/62_257/_pdf)
- ② M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, “Role of Interstitial Atoms in the Microstructure and Non-linear Elastic Deformation Behavior of Ti-Nb Alloy”, *J. Alloys. Compd.*, 査読有り, 2012, DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.12.113
- ③ M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda,

S. Miyazaki, “Lattice modulation and superelasticity in oxygen added  $\beta$ -Ti alloys”, *Acta Materialia*, 2011, 59, 6208-6218, 査読有り, DOI: 10.1016/j.actamat.2011.06.015

[学会発表] (計 11 件)

- ① 田原正樹、稲邑朋也、金熙榮、細田秀樹、宮崎修一、“Ti-Nb-O 合金における等温マルテンサイト変態挙動”、*日本金属学会 2013 年春季 (第 152 回) 大会*、2013 年 3 月 27 日、東京理科大学 (東京)
- ② M. Tahara, T. Inamura, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, “Effect of oxygen addition on microstructure and shape memory behavior of Ti-Nb alloy”, *TMS2013 (142nd Annual Meeting & Exhibition)*, 2013 年 3 月 4 日, Henry B. Gonzalez Convention Center (サンアントニオ・アメリカ)
- ③ 田原正樹、稲邑朋也、金熙榮、細田秀樹、宮崎修一、“チタン合金の形状記憶特性と侵入型原子の関係”、*第 9 回ヤングメタラジスト研究交流会*、2012 年 10 月 18 日、IHI 横浜事業所 (横浜)
- ④ 田原正樹、稲邑朋也、金熙榮、細田秀樹、宮崎修一、“Ti-Nb 合金の  $\alpha$ ”マルテンサイトと侵入型原子の関係”、*日本金属学会 2012 年秋季 (第 151 回) 大会*、2012 年 9 月 18 日、愛媛大学 (松山)
- ⑤ 田原正樹、金熙榮、稲邑朋也、細田秀樹、宮崎修一、“Ti-Nb-O 合金における内部組織と形状記憶特性の温度依存性”、*日本金属学会 2012 年春季 (第 150 回) 大会*、2012 年 3 月 29 日、横浜国立大学 (横浜)
- ⑥ M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, “Nanosized Domain Structure of Ti-Nb Shape Memory Alloy”, *ISS-2012*, 2012 年 3 月 9 日, National Centre for Physics (パキスタン・イスラマバード)
- ⑦ 田原正樹、金熙榮、稲邑朋也、細田秀樹、宮崎修一、“Ti 基合金の内部組織と形状記憶特性に及ぼす酸素原子の影響”、*格子欠陥制御工学研究会*、2011 年 11 月 10 日、かんぼの宿 (那覇)
- ⑧ 田原正樹、金熙榮、稲邑朋也、細田秀樹、宮崎修一、“Ti-Nb-O 合金の格子変調とマルテンサイト変態挙動”、*日本金属学会 2011 年秋季 (第 149 回) 大会*、2011 年 11 月 9 日、沖縄コンベンションセンター (那覇)
- ⑨ 田原正樹、金熙榮、稲邑朋也、細田秀樹、宮崎修一、“Ti-Nb 系合金の形状記憶特性に及ぼす侵入型原子の影響”、*東北大学金属材料研究所ワークショップおよび日本バイオマテリアル学会東北地域講演会「次世*

代金属系バイオマテリアル開発の新たな展開」、2011年9月29日、東北大学(仙台)

⑩M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, "Role of interstitial atoms in the microstructure of Ti-Nb alloy", International Conference on Martensitic Transformation, 2011年9月6日, ホテル千里阪急(大阪)

⑪M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, "Effect of interstitial impurities on microstructure and martensitic transformation behavior of Ti-23 at.% Nb alloy", The 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), 2011年6月11日, 北京国際会議場(CNCC)(北京・中国)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mater.pi.titech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田原 正樹 (TAHARA MASAKI)  
東京工業大学・精密工学研究所・助教  
研究者番号：80610146

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし