

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26249090

研究課題名(和文) 熱弾性マルテンサイト組織の形成ダイナミクスと3次元構造の超顕微解析

研究課題名(英文) Ultramicroscopy study of formation dynamics and three dimensional structure of thermoelastic martensitic phase

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,700,000円

研究成果の概要(和文)：日用品から低侵襲性医療デバイスに至るまで様々な分野で応用されている形状記憶・超弾性合金の機能・特性発現の基本となる熱弾性マルテンサイト組織の形成ダイナミクスと3次元構造について、以下の項目を検討した。1) 熱誘起(非等温)熱弾性M相の核発生と不変面の形成過程, 2) 等温熱弾性M変態の微細構造解析, 3) 熱弾性M相の自己調整組織の3次元解析と制御, 4) 自己調整組織の形成・消滅・再形成に伴い導入される格子欠陥の解析と制御。いずれの項目においても概ね期待通りの成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The thermoelastic martensitic transformation is fundamental process of shape memory effect and superelasticity which are applied to from commodities such as eye glass frame to minimally invasive medical devices such as stent. In the present study, formation dynamics and three dimensional structure of thermoelastic martensitic phase have been investigated as listed below. 1) Formation process of nucleation and invariant plane of thermally induced martensite. 2) Microstructure analysis of isothermal martensite. 3) Three dimensional analysis and control of self-accommodation structure. 4) Analysis and control of lattice defects induced by appearance and disappearance of self-accommodation morphology. The expected results have been almost provided in each of subjects.

研究分野：材料組織学

 キーワード：晶癖面 格子不変変形 自己調整 組織再現性 等温変態 走査電子顕微鏡 その場観察 逆変態レリ
ーフ

1. 研究開始当初の背景

金属材料の特性・機能発現には相変態が直接関与し、更には、相変態の制御を通して改善されることが多い。その最たるものが形状記憶・超弾性合金における熱弾性 M 変態であり、その特徴として以下の 7 つが良く知られている。

- 1) 単相から単相への変態で組成変化が無く、構成原子が無拡散連繋運動によって移動するため、母相の各原子の相対位置は M 相に受け継がれる。
- 2) 体積変化と形状変化が起こる。
- 3) 母相と M 相には結晶方位関係及び格子対応がある。
- 4) M 相には多量の格子欠陥 (補足変形あるいは格子不変変形: LID) が導入される。
- 5) M 相は母相の特定面 (晶癖面) に沿って生成する。
- 6) 変態温度履歴が 30 K 以下と非常に狭い。
- 7) 複数の晶癖面バリエーションが組み合わさり自己調整組織が形成される。

上記の特徴のうち鉄鋼材料の強化に利用される非熱弾性 M 変態と共通するものは 1) ~ 5) であり、形状記憶合金の特性・機能には 6), 7) が大きく関わってくる。形状記憶効果は、自己調整組織の変形 (M 相の再配列)

加熱による逆変態 (形状回復) → 冷却による M 変態と自己調整組織の再形成の 3 段階に分けることができる。これらの過程で転位運動による塑性変形が生じると、形状回復が不完全になるだけでなく、散逸エネルギーの増大に伴う温度履歴の増加、サイクル数増加に伴う力学特性の変化、疲労損傷の要因となる。従って自己調整組織の構造、とりわけ組織形成時に発生する欠陥、再配列に関わる M 相 / M 相界面の幾何学・結晶学は、形状記憶特性と組織の関係を理解する上で極めて重要であるが、充分理解されているとは言えない。研究代表者らは実用形状記憶・超弾性合金として最も応用されているながら、発見以来 50 余年間の謎であった Ti-Ni 合金の M 相の自己調整組織を解明した [1]。

ここで熱弾性、非熱弾性 M 変態に共通する 1) ~ 5) の特徴に立ち返ると、これらに由来する組織変化の過程は図 1 の模式図によって表される。しかし、これは変態前後の組織解析と現象論的考察から類推されたものであり、特に、特徴 4), 5) に対応する LID の導入と回転による不変面 (晶癖面) の形成過程を実証した例は無い。

一方、電子顕微鏡技術の発展は目覚しく、

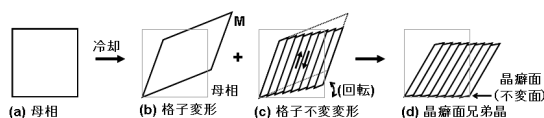


図 1 M 変態に伴う格子変形、格子不変変形の導入、晶癖面の形成を示す模式図

汎用透過電子顕微鏡 (CTEM) と同等の分解能を有し、チャンネルングコントラストを利用して転位などの格子欠陥を広範囲に観察可能な電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) [2], 3 次元像を容易に構築できる集束イオンビーム加工器を備えた走査電子顕微鏡 (FIB/SEM), 0.1 nm 以下の分解能を有する収差補正走査透過電子顕微鏡 (Cs-corrected STEM) など、まさに超顕微解析の時代に突入したと言える [3]。

[1] M. Nishida, T. Nishiura, H. Kawano, T. Inamura, *Philos. Mag.*, 92 (2012) 2215-2233.

[2] M. Itakura, N. Kuwano, *et. al*, *J. Electron Microsc.* 59 Supple 1 (2010) 165-173.

[3] 米澤徹, 朝倉清高, 幾原雄一 編著, ナノ材料解析の実際, 講談社。

2. 研究の目的

以上の背景のもとに、研究組織が培ってきた超顕微法を結集し、熱弾性 M 組織の形成ダイナミクスと 3 次元構造について以下の課題を中心に研究を行なった。(1) 熱誘起 (非等温) 熱弾性 M 相の核発生と不変面の形成過程, (2) 等温熱弾性 M 変態の微細構造解析, (3) 熱弾性 M 相の自己調整組織の 3 次元解析と制御, (4) 自己調整組織の形成・消滅・再形成に伴い導入される格子欠陥の解析と制御。さらに、得られた結果に基づき (5) 自己調整組織の制御と最適化による新機能創出と特性改善の指針と可能性を検討した。

3. 研究の方法

本研究では以下の超顕微法を用いた。

- (a) 種々の電子線検出器を有する FE-SEM と冷却・加熱ステージを用いたその場観察。
- (b) FIB/SEM を用いた Slice and View による 3 次元像構築。
- (c) 高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) と高角度環状暗視野高分解能走査透過電子顕微鏡法 (HAADF-STEM) と Peak-Pair Analysis (PPA) による定量的解析 (雑誌論文)。
- (d) CTEM と HAADF-STEM による格子欠陥の観察 (雑誌論文)。

課題 (1), (2) では (a), 課題 (3) では (b), 課題 (4) では (c), (d) を主な手段とした。また、変態温度等の物性測定には電気抵抗測定、示差走査熱分析を用いた。

4. 研究成果

(1) 熱誘起 (非等温) 熱弾性 M 相の核発生と不変面の形成過程。

核発生サイトの同定: 図 2 の表に示す 6 種類の合金に生成する熱弾性 M 変態の初期段階を FE-SEM 内その場冷却・加熱観察した結果、M 相は Ti-Ni, Ti-Ni-Pd, Ti-Nb-Al 合金では粒内、Cu-Al-Mn, Cu-Al-Ni, Ni-Mn-Ga 合金では粒界から核生成すること

試料 (at%)	核生成場所	不変面の遷移	再現性
Ti-50.9Ni	粒内	有	×
Ti-39.5Ni-11Pd	粒内	無	○
Ni-25Mn-25Ga	粒界	—	△
Cu-17Al-11Mn	粒界	—	△
Cu-27.8Al-3.6Ni	粒界	—	△
Ti-23Nb-3Al	粒内	無	○

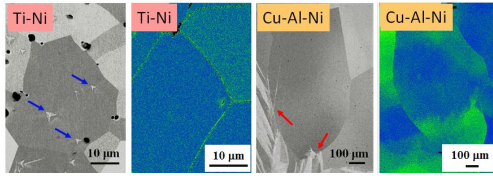


図2 各合金の核生成サイト，不変面の形成過程，組織再現性，GROD解析．

が知られた．母相状態の Ti-Ni, Cu-Al-Ni 合金に対して SEM-EBSD (Electron Back Scatter Diffraction Patterns)法による結晶方位解析を行い GROD (Grain Reference Orientation Deviation)マップを取得した結果，Cu-Al-Ni は Ti-Ni にくらべ粒界部での塑性ひずみの集中が認められた(図2)．これらの傾向は粒内と粒界から核生成する他の合金系においても同様であった．粒界から M 相が核生成する合金系の母相の弾性異方性 (c/c_{44}) は，粒内から M 相が核生成する合金系のそれと比べて大きいと考えられる．

不変面(晶癖面)の形成過程: Ti-Ni 合金では 2 段階の界面形成が起こることが再確認された(雑誌論文)．この過程には格子不変変形 (LID: Lattice Invariant Defect) の形成が大きく関与すると考えられたため，LID が導入されない Ti-39.5Ni-11Pd 合金を溶製し観察を行ったところ，核生成から成長に至る過程において不変面の遷移は認められなかった．同じく LID が導入されない Ti-23Nb-3Al においても同様であった．

熱サイクルに伴う M 組織の再現性: 上記 6 種類の合金のうち熱サイクルに伴う完全な組織再現性が認められたのは LID が導入されない Ti-39.5Ni-11Pd, Ti-23Nb-3Al 合金であった(図2)．

(2) 等温熱弾性 M 変態の微細構造解析．

自己調整構造と LID が既知である Ti-Ni

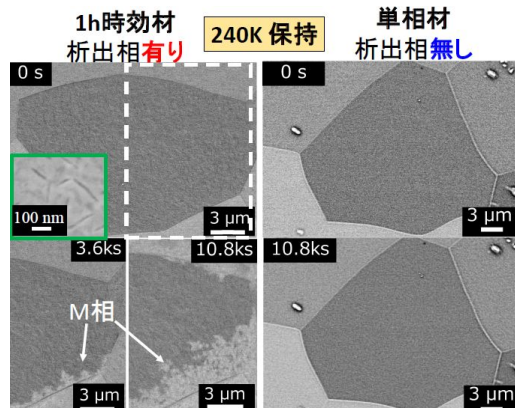


図3 Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材と単相材の等温 M 変態に伴う組織変化．

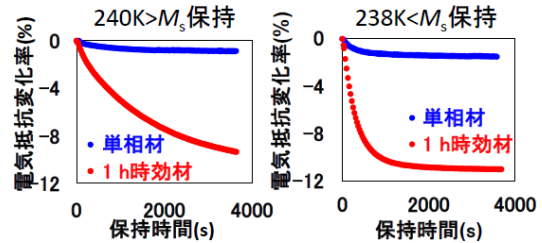


図4 変態点を調整した Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材と単相材の等温 M 変態挙動．

単相合金について M 相の核発生と不変面の形成過程を時間軸上で再現することを目的としたが，等温変態に伴う電気抵抗の変化量から見積もられる変態量は 1% 以下であり，SEM 内その場観察においても M 変態に由来する組織変化を認めることはできなかった(図3)．一方，直径 100 nm 程度のレンズ状の整合析出相を含む Ni 過剰 Ti-Ni 時効材においては，変態点直上・直下における等温保持によって著しい電気抵抗の低下と SEM 内その場観察による M 相の出現が認められた(図3)．これは析出相と母相界面に生成する整合応力によって等温変態が促進されたものと考えられ，応力誘起等温 M 変態と定義できる．

変態点をほぼ等しい整合析出相を含む Ni 過剰 Ti-50.9 at.% Ni 時効材と単相の Ti-50.7 at.% Ni 急冷材について電気抵抗測定による等温変態挙動を調べた結果，時効材の等温変態速度は急冷材より 10 倍程度大きいことが判明した．また，時効材においては M 変態に先立って現れる R 相変態も等温変態を示すことが明らかになった(図4)．時効材の等温変態は超弾性合金の経年劣化の観点から注目される現象である．

(3) 熱弾性 M 相の自己調整組織の 3 次元解析と制御．

自己調整組織の 3 次元解析: 自己調整組織を $\{111\}_{B2}$ と $\{249\}_{B2}$ 晶癖面との交角を基にモデル化すると非常に長大な六角錐となる．これを確認するためにクライオ FIB/SEM による Slice and View 観察を行ったが，M 相が観察途中で母相に逆変態し，さらには非晶質化した．その後，FIB 加工条件の最適化によって非晶質化は抑制されたが，クライオ FIB

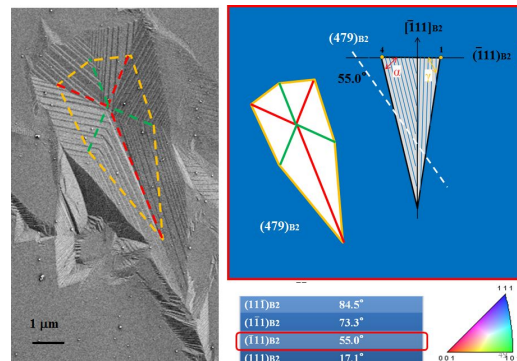


図5 逆変態レリーフを利用した Ti-Ni 合金 M 相の自己調整組織の 3 次元解析．

では試料を底面から冷却するため、温度勾配に沿った M の成長を示唆する結果が得られ、目的の達成には至らなかった。そこで様々な面方位を持つ母相多結晶に現われる逆変態レリーフを系統的に観察した結果、モデルの特徴を表す結果が得られた。図 5 はその一例であり、母相の面方位が(479)に現れた逆変態レリーフは、構築した自己調整構造の 3 次元モデルを[-111]との交角 55° で切り取った断面と一致している。

Ti-Ni 合金の B19'M の自己調整構造に及ぼす合金組成の影響: Ti-50.0 ~ 51.0 at.% Ni 合金を溶製し B19'M の自己調整構造である 2, 3, 4, 6HPVs クラスターの形成過程を調べた結果、Ni 濃度の上昇に伴い 6HPVs クラスターの出現頻度が高くなった。これらの試料の格子定数の温度依存性を X 線回折により精密に測定し 6HPVs クラスターを完成させるために必要な回転角を幾何学的非線形理論により求めたが、Ni 濃度の上昇に伴い回転角が大きくなるという矛盾した結果が得られた。本項目については解析を継続中である。

Cu-Al-Mn 合金の M 相とベイナイト(以下, B) 相の階層的組織解析: M 変態と無拡散変態と拡散変態の両者の特徴を持つ B 変態の SEM 内その場観察, FIB/SEM による Slice and View 観察を行い、両変態の類似点と相違点を描出した。両変態の核生成サイトがともに結晶粒界である点に興味を持たれる(雑誌論文)。

(4) 自己調整組織の形成・消滅・再形成に伴い導入される格子欠陥の解析と制御。

M 状態で薄膜化することで逆変態レリーフを有する透過電子顕微鏡試料を作製し、自己調整構造内の転位の形態、分布、バーガスベクトルを決定した。転位密度は晶癖面バリエーション(HPV)ごとに異なっており、自己調整構造の形成が転位密度の低い HPV から始まり転位密度の高い HPV の形成で終了することを示唆する結果が得られた。すなわち、図 6 においては 4'(-)と 6'(+)が同時に生成し、時計回りに 4'(+)、2'(-)、反時計回りに 6'(-)と 2'(+)が順に生成した推論できる。この

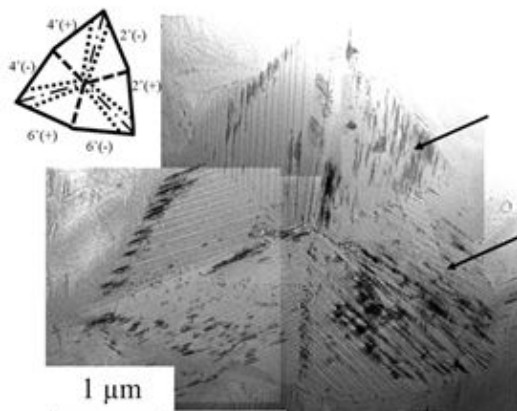


図 6 6HPVs に対応する逆変態レリーフと転位組織。

ことは生成過程の後期において蓄積した変態ひずみを緩和するために図中の矢印で示した 2'(-)と 2'(+)に{100}_{B19'} 複合双晶の残留トレースが認められることから支持される。

(5) 自己調整組織の制御と最適化による新機能創出と特性改善。

上記の 4 項目の成果より、理想的な自己調整構造と考えられるのは LID を内包しない HPV がクラスターしたものと考えられる。Ti-Ni 合金においてこれを達成するためには(3)の解析結果が不可欠であり、研究を継続している。いずれにせよ、母相と M 相の格子定数を第 3 元素の添加等によって調整し、LID が導入されない合金設計が不可欠となる。また(4)の結果より理想的自己調整構造が生成しても多くの転位が導入されることが判明したため、従来から提唱されている母相の高強度化が形状記憶・超弾性合金の高機能化には極めて重要であることが再認識された。

Cu-Al-Ni 合金等の粒界に塑性ひずみが生じる合金系においては、侵入型元素(例えば水素)を利用して粒界近傍の応力集中を緩和するといった方法が有効と考えられる。

本研究の目的からは逸れるが、Ni 過剰 Ti-Ni 合金時効材における等温変態挙動の解明は、医療分野で問題となっているカテーテル、ガイドワイヤー、ステント等の超弾性デバイスの経年劣化を解明する糸口となることが期待できる。

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 12 件)

D. Schryvers, E. K. H. Salje, M. Nishida, A. De Backer, H. Idrissi, S. Van Aert, Quantification by aberration corrected (S)TEM of boundaries formed by symmetry breaking phase transformations, Ultramicroscopy, 査読有, Vol. 176 (2017) 194-199. DOI:10.1016/j.ultramicro.2016.12.022

Y. Soejima, S. Motomura, M. Mitsuhashi, T. Inamura, M. Nishida, In situ scanning electron microscopy study of the thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni shape memory alloy, Acta Mater., 査読有, Vol. 103 (2016) 352-360. DOI: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.017

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,

査読有, Vol. 65 (2016) 159-168.
DOI:10.1093/jmicro/dfv363

M. Matsuda, M. Mitsuhara, K. Takashima, M. Nishida, Antiphase Boundary-like structure of B19 martensite in Ti-Ni-Pd shape memory alloy. Mater. Trans., 査読有, Vol. 57 (2016) 250-256.
DOI: 10.2320/matertrans.MB201505

【学会発表】(計 19 件)

副島 洋平, 三好 喬之, 小松 鈴奈, 中村 忠暉, Farjami Sahar, 稲邑 朋也, 西田 稔, 熱弾性マルテンサイト変態のSEM内その場観察, 日本金属学会 2016 年秋期講演大会(大阪大学豊中キャンパス) 2016.09.21-23.

M. Nishida, Y. Soejima, T. Miyoshi, M. Mitsuhara, T. Inamura, Dynamic visualization of thermoelastic martensitic transformation by in-situ SEM observation in various shape memory alloys, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto Int. Conf. Center, 2016.08.01-05.

Y. Soejima, M. Mitsuhara, M. Nishida, Advantages and disadvantages in in-situ TEM and SEM observations of thermoelastic martensitic transformation in Ti-Ni alloy, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), Kyoto Int. Conf. Center, 2016.08.01-05.

Y. Soejima, T. Miyoshi, T. Inamura, M. Nishida, In-situ SEM observations of nucleation and growth of thermoelastic martensitic transformation in shape memory alloys, International Conference on Solid-Solid Phase Transformations (PTM-2015), Whistler, British Columbia, Canada, 2015.06.28-07.03.

M. Nishida, Y. Soejima, S. Shibuta, S. Farjami, M. Mitsuhara, T. Inamura, Multiscale visualization of self-accommodation morphology of B19' martensite in Ti-Ni shape memory alloy, International Conference on Martensitic Transformation 2014 (ICOMAT-2014), Bilbao, Spain, 2014.07.06-11.

【その他】

九州大学研究者情報
<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/searchSP/details/K003198/index.html>

九州大学大学院総合理工学研究院物質科

学部門固体材料物性学講座結晶物性工学研究分野

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

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

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

光原 昌寿 (MITSUHARA, Masatoshi)
九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授
研究者番号: 10514218

ファルジャミ サハ (Farjami, Sahar)
九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号: 20588173

(3) 連携研究者

稲邑 朋也 (INAMURA, Tomonari)
東京工業大学・大学院科学技術創成研究院・准教授
研究者番号: 60361771

原 徹 (HARA, Toru)
国立研究開発法人 物質・材料研究機構・構造材料研究拠点・グループリーダー
研究者番号: 70238161

(4) 研究協力者

副島 洋平 (SOEJIMA, Yohei)