

平成 21 年 5 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760461  
 研究課題名(和文) チタン基形状記憶合金の微細構造と変態温度におよぼす冷却速度の影響  
 研究課題名(英文) Effect of cooling rate on the microstructure and transformation temperature in Ti-based shape memory alloys  
 研究代表者  
 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

研究成果の概要：Ti-Ni および Ti-Pd 形状記憶合金の微細構造と変態温度におよぼす冷却速度の影響について調査した。急速凝固薄帯の試料において、冷却速度の増加に伴いマルテンサイト変態温度は低下した。これは母相(B2 構造)の規則度の低下、短範囲規則相およびオメガ相の生成に起因したものである。またバルク材において、マルテンサイト変態時に生成する逆位相境界状の組織を新たに発見し、その変位ベクトルおよび生成機構など詳細な解析を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,800,000	210,000	3,010,000

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：形状記憶合金、マルテンサイト変態、冷却速度、透過型電子顕微鏡、逆位相境界

## 1. 研究開始当初の背景

Ti-Ni 合金は最も優れた形状記憶および超弾性特性を有する実用形状記憶合金である。また等原子比近傍の Ti-Pd 合金は約 800K で熱弾性型マルテンサイト変態を生じるため高温型形状記憶合金として期待されている。近年、これら合金はマイクロアクチュエータなど MEMS 用部品の開発として、スパッタ薄膜等に関する研究が盛んに行われている。例えば、等原子比近傍の Ti-Ni 合金のバルク材においては室温にて B19'マルテンサイト組織を呈するが薄膜の場合、作製条件によっては高温相である B2 構造あるいはアモ

ルファス構造を呈することが明らかとなっている。また、それら組織および形状記憶特性は合金組成に強く依存することが報告されている。一般に、冷却速度の上昇に伴い各種合金の組織変化が生じることは知られているが、変態温度や規則度との関係については理解されておらず、また格子欠陥が変態温度に及ぼす影響についても様々な意見が交わされているものの統一的な見解は示されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では 2 種類の形状記憶合金(Ti-Ni お

よび Ti-Pd 合金)を用いて行う。両合金はともに母相が B2 構造であり、また低温相であるマルテンサイト相は Ti-Ni 合金の場合 B19' 構造、Ti-Pd 合金は B19 構造を呈するなど類似点が多い。しかしながら、変態温度が Ti-Ni 合金は上限温度が約 300K であるが、Ti-Pd 合金は約 800K と高温に位置しており、大きく異なる。したがって、変態温度の差が大きい 2 種類の合金を用いて、まずはバルク材および急冷凝固薄帯を種々の冷却速度で作製する。それら内部構造の電子顕微鏡観察により組織形成過程について明らかにするとともに、変態温度を測定して組織と対応させることで変態温度に及ぼす諸因子(規則度および格子欠陥)について検討する。

### 3. 研究の方法

Ar アーク溶解にて Ti-50.0at%Pd および Ti-50.0at%Ni 合金バルク材を作製し、真空中 1273K-36ks の均質化処理後、1273K-3.6ks 溶体化処理を施した。次に、急冷凝固材は単ロール式液体急冷法を用いて Ar 雰囲気中、ロール回転数 2000~5000rpm(周速度: 20~50m/s)にて薄帯を作製した。得られた両試料(バルク材、急冷凝固材)は示差走査熱分析(DSC 測定)により変態温度を決定した。またツインジェット電解研磨により薄膜化し、透過型電子顕微鏡(TEM)、高分解能電子顕微鏡(HRTEM)および高角度散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)観察に供した。

### 4. 研究成果

(1) 等原子比組成 Ti-Pd 合金において各種回転速度の急速凝固薄帯の作製に成功し、DSC 測定によりそれらマルテンサイト変態点を調査した。バルク材のマルテンサイト変態開始温度(Ms 点)は 810K であったが、2000rpm で作製した試料では 786K、それ以上の回転速度の試料においては 170K 以下と冷却速度の増加に伴い Ms 点は大幅に低下した。そこで各種試料を TEM 観察に供した。図 1 に 2000, 3000, 5000rpm の代表的な TEM 明視野像および電子回折図形を示す。2000rpm の試料では微細な B19 マルテンサイト相を呈していることがわかる。3000rpm の試料においては、電子回折図形から室温にて B2 相を呈しており、さらに EB//[011]から観察すると、 $g=211$  を 4 等分する位置に回折スポットが存在することから、短範囲規則(SRO)相が生成していることがわかる。さらに結晶粒内には湾曲したコントラストが観察される。4000rpm の試料では電子回折図形から B2 相内に  $\omega$  相が生成しており、5000rpm の試料においては、マトリックスの大部分がアモルファス相であり、所々に微細な球状の B2 相が観察される。次に 3000rpm の試料における湾曲したコントラストについて詳細な調査を行った。図 2 に示

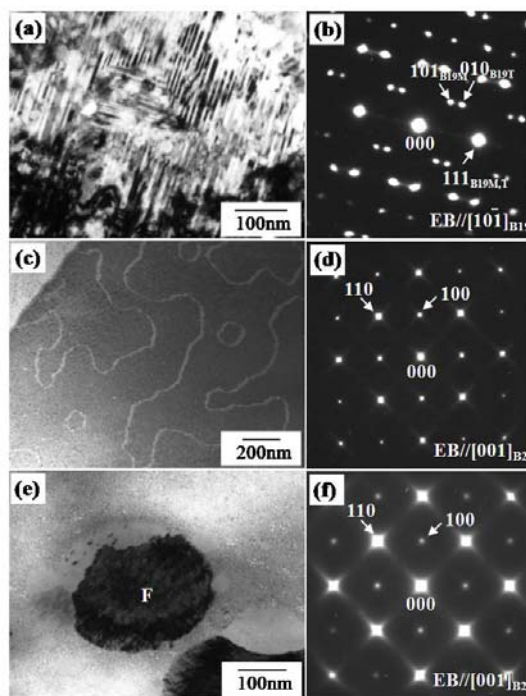


図 1 Ti-Pd 合金における各種回転速度の TEM 明視野像および電子回折図形 (a, b) 2000rpm (c, d) 3000rpm (e, f) 5000rpm

すように  $g=100$  暗視野像では B2 相内に湾曲したコントラストが観察されるものの、 $g=200$  および 110 では消失している。 $g \cdot b$  アナリシスの結果、これらは変位ベクトル  $R=1/2\langle 111 \rangle$  を有する逆位相境界(Antiphase Boundary: APB)の  $\pi$  コントラストを示していることがわかる。これは冷却速度の増加に伴う B2 相の規則度の低下に起因したものと考えられる。

次に、Ti-Ni 合金についても 3000rpm の条件にて急速凝固薄帯を作製した結果、Ti-Pd 合金と同様に Ms 点が著しく低下した。室温での組織は、アモルファス相と B2 相から構成されており、一部の B2 相内には APB も存在していた。

以上の結果をまとめると、冷却速度の増加に伴う変態点の低下は ①母相(B2 構造)の規則度の低下 ②SRO 相の生成 ③ $\omega$  相の生成 に起因したものと考えられる。

(2) 等原子比組成の Ti-Pd 合金バルク材を作製し TEM 観察を行ったところ、新たに図 3 に示すような APB-like な組織が観察された。注目すべき点として、 $g=100_{B19}$  (規則格子反射) および  $200_{B19}$  (基本格子反射) では本コントラストは観察されるものの、 $g=002_{B19}$  (基本格子反射) では見られないことから、規則-不規則変態による APB を特徴づける  $\pi$  コントラストとは一致しないことがわかる。本合金において Ti と Pd の原子番号差  $Z(\text{Ti})=22$ ,

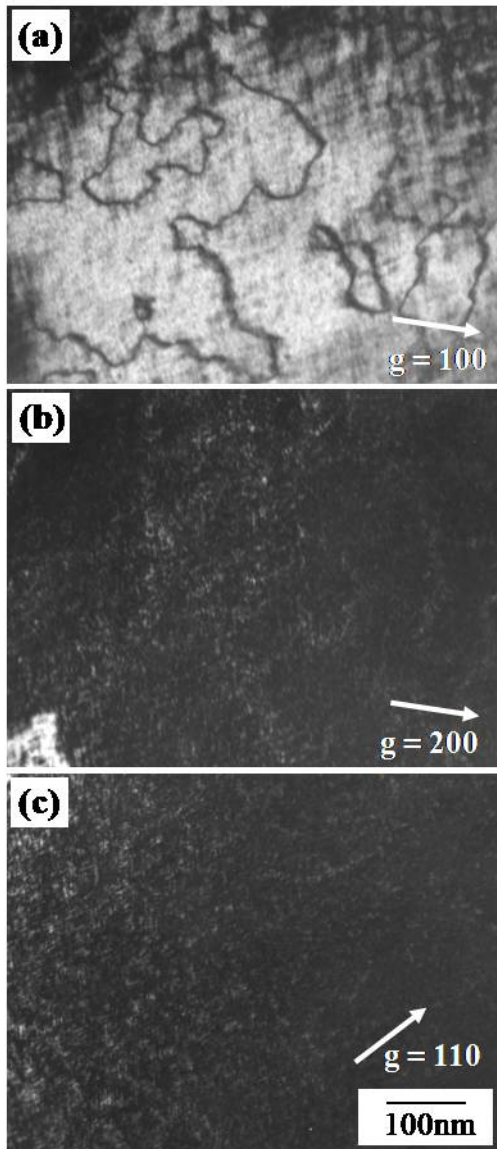


図 2 3000rpm で作製した Ti-Pd 急速凝固薄帯の暗視野像 (a)  $g=100$  (b)  $g=200$  (c)  $g=110$

Z(Pd)=46 が十分に大きいことから、原子レベルでの解析に対して HAADF-STEM 法が極めて有効であると考えられる。そこで、APB-like な組織を HAADF-STEM 法に適用した。図 4 に Ti-Pd バルク材における APB-like な組織のフーリエ変換した HAADF-STEM 像および模式図を示す。白い輝点が Pd 原子コラム、薄いコントラストが Ti 原子コラムを示しており、矢印のように  $(001)_{B19}$  底面に沿って界面が形成されていることがわかる。ここで界面を挟んだ両側の stacking sequence は  $(-11)$  となっており、構造の変化は認められない。さらに B2 母相において APB が生成し、それがマルテンサイト変態時にそのまま引き継がれると想定した場合、 $(001)_{B19}$  および  $(100)_{B19}$  において Pd 原子と Ti 原子の原子位置が変化すると考えられるが、HAADF-STEM 像

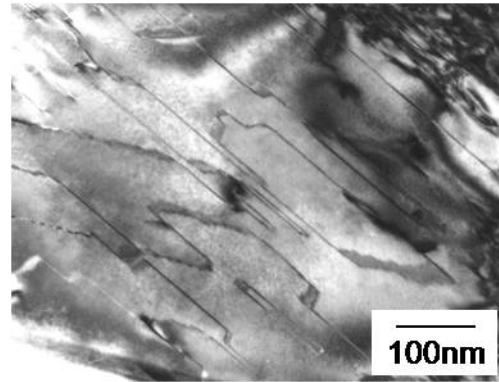


図 3 等原子比 Ti-Pd バルク材の典型的な TEM 明視野像 EB//[010]<sub>B19</sub>

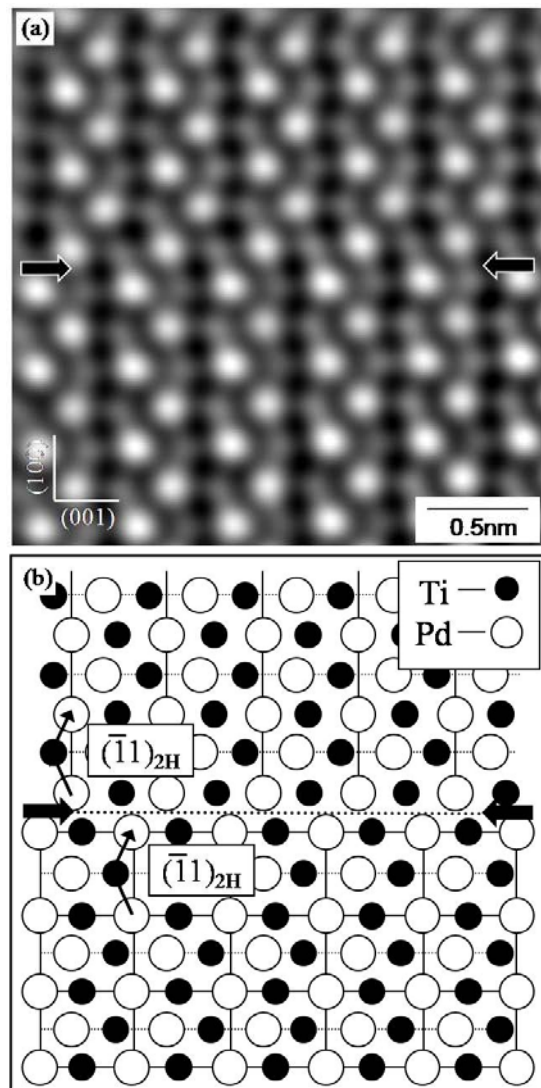


図 4 (a) 等原子比 Ti-Pd バルク材における HAADF-STEM フーリエ変換像 (b) (a) の模式図

からは観察されない。また各種原子位置ならびに組織観察の結果から APB-like な組織の変位ベクトルを算出したところ、 $R=\langle 1/3 \ 0 \ -1/2 \rangle$  であることがわかった。

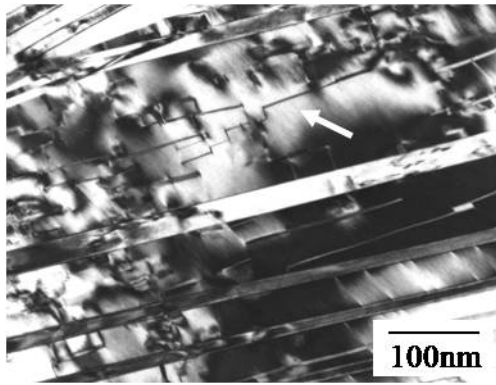


図 5 等原子比 Ti-Ni バルク材の典型的な TEM 明視野像 EB//[100]<sub>B19'</sub>

一連の結果から、本合金に生成する APB-like な組織は通常観察される積層欠陥ならびに拡散型変態である規則-不規則変態に伴い形成される APB とは異なり、マルテンサイト変態時のせん断運動の局所的不均一によって誘起された逆位相境界状の組織と考えられる。したがって、新たに変位型変態誘起積層欠陥と定義できる。

次に等原子比 Ti-Ni 合金についてもバルク材を作製し TEM 観察した結果、図 5 に示すように APB-like な組織が観察された。HRTEM 観察の結果、(010)<sub>B19'</sub> および (001)<sub>B19'</sub> 面での原子のずれが観察され、それら界面は一種の ledge-step 状を呈していた。種々の結晶方位から TEM 観察を行うとともに Ti および Ni の原子位置を考慮することで APB-like な組織の変位ベクトル  $R = \langle 0.1648 \ 1/2 \ -0.4328 \rangle$  と算出することができた。また In-situ 加熱実験を行った結果、母相への逆変態温度以上に加熱することで、APB-like なコントラストは全て消失することが確認された。したがって、本合金に生成する APB-like な組織についても Ti-Pd 合金と同様にマルテンサイト変態時に誘起された変位型変態誘起積層欠陥であることがわかる。本組織は変位型変態を生じる合金すべてにおいて観察される可能性があることから、今後は幅広い合金において解析を進めていく予定である。

以上、Ti-Ni および Ti-Pd 形状記憶合金の微細構造と変態温度におよぼす冷却速度の影響について調査した結果、以下の結論が得られた。

(1) 急速凝固薄帯において、冷却速度の増加に伴いマルテンサイト変態温度は著しく低下した。これは母相 (B2) 構造の規則度の低下、SRO およびオメガ相の生成に起因したものと考えられる。

(2) バルク材において、新たに逆位相境界状組織が観察され、その形態および生成機構から変位型変態誘起積層欠陥と定義できる。

## 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 5 件)

- ① M. Matsuda, T. Hara and M. Nishida, "Crystallography and Morphology of Antiphase Boundary-Like Structure Induced by Martensitic Transformation in Ti-Pd Shape Memory Alloy", Mater. Trans. Vol. 24 (2008) 461-465. 査読有
- ② M. Matsuda, T. Murasaki, M. Nishida, K. Ishikawa and K. Aoki, "Electron Microscopy Study of Eutectic Structure in Nb-Ti-X and Nb-Zr-X (X=Co, Ni) Hydrogen Permeation Alloys", Mater. Trans. Vol. 49 (2008) 2208-2213. 査読有
- ③ M. Matsuda, T. Hara, E. Okunishi and M. Nishida, "High-angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy of the Antiphase Boundary in a Rapidly Solidified B2 Type TiPd Compound", Philos. Mag. Lett., Vol. 87 (2007) 59-64. 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

- ① 松田光弘、"Ti-Ni および Ti-Ni-Pd 合金における逆位相界面状組織の形態と結晶学" 日本金属学会 2009 年春期(第 144 回)大会、3 月 28 日、東京工業大学大岡山キャンパス
- ② 山下雅史、"Ti-Pd 合金の逆位相界面状組織に及ぼす引張変形と熱サイクルの影響" 日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回)大会、9 月 24 日、熊本大学黒髪キャンパス
- ③ 平山恭介、"Ti-Ni-Cu 合金マルテンサイト相における逆位相界面状組織の形態と結晶学" 日本金属学会 2008 年秋期(第 143 回)大会、9 月 24 日、熊本大学黒髪キャンパス
- ④ 松田光弘、"Ti-Pd 合金における逆位相界面状組織の HAADF-STEM 観察" 日本金属学会 2008 年春期(第 142 回)大会、3 月 26 日、武蔵工業大学世田谷キャンパス
- ⑤ 蔵本和彦、"Ti-Ni 合金のマルテンサイト相における逆位相界面状組織の形態と結晶学" 日本金属学会 2008 年春期(第 142 回)大会、3 月 26 日、武蔵工業大学世田谷キャンパス

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

