114 Ti - Ni 形状記憶合金の変形における微視構造の変化

Microscopic Observation of Phase Transformation in Ti-Ni Shape Memory Alloy
by External Loading

○正 白木原香織 (JFCC, JSPS) 山本 和生 (JFCC, JSPS)
正 来海 博央 (名城大理工)

Kaori SHIRAKIHARA Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya
Kazuo YAMAMOTO, Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsuno, Atsuta-ku, Nagoya
Hirohisa KIMACHI, Meijo University, 1-501, Shiogamaguchi, Tempaku-ku, Naogoya

Key Words : Shape Memory Alloy, TiNi Alloy, Transmission Electron Microscopy, Precipitation Phase, EDX, Electron Beam Diffraction Image

1. 緒 論

形状記憶合金や超弾性合金は現在、工業、エネルギー、歯学あるいは医学関係の分野で実際に使用されており、更なる用途が模索されるなど、機能性材料として最も期待されている材料の一つである。特にTi-Ni系形状記憶合金は形状記憶効果、超弾性などの優れた機能性に加え、耐食性や機械的性質にも優れていることから医療分野への応用が期待されている。しかしながら、合金の主成分であるNiが体内で溶出することによる細胞毒性反応やアレルギー反応が起こることが懸念され、臨床応用は一部に限られているのが現状である。

これまででは、バルク材としての変形挙動に着目した研究が推進されてきたが、使用環境、外的負荷による組成偏析の発生を考察するにはミクロ・ナノレベルでの結晶構造解析・組成分析が不可欠である。

そこで本研究では、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いてTi-Ni系形状記憶合金の微構造解析を行う。特に、サブミクロンサイズの析出相 (Ti系相) について詳細に考察を行った。

2. 実験方法

2.1. 材料および試験片

供試材はTi-Ni系形状記憶合金 (Ti-50.23at%Ni) である。形状記憶処理は、真空中で673 K、1 h直線形状保持した後、炉冷にて行った。結晶粒サイズで形態変化を捉えるため、TEM観察用薄片試料の作製が必要である。まず、形状記憶処理をした板材から、厚さ600 μm 程度の薄片を切り出し、機械研磨により厚さ80 μm 程度まで研磨する。さらに中央をディンプル加工によってくぼみを付け、最薄部を20 μm 程度まで研磨した上で、イオンミリングにより中心部に小さい孔を開ける。TEM観察可能領域はこの孔周辺の厚さ100 nm以下の領域である。この材料のマルテンサイト変態終了温度 (M_f) は199 K、マルテンサイト変態開始温度 (M_s) が243 K、オーステナイト相変態開始温度 (A_s) が292 Kおよびオーステナイト相変態終了温度 (A_f) が323 Kである。

2.2. 材料組成評価および結晶構造解析

観察には、試料に加熱・冷却・電磁場印加用ホルダの使用が可能である透過型電子顕微鏡 (日本電子製: JEM-3000F) を使用した。加速電圧300 kV・点分解能0.17

nmである。元素分析は、TEMに搭載したエネルギー分散型蛍光X線分析法 (EDX) によって行った。

2.3. SEMによる試料特性の評価

前項で使用したTEM用試料を用いて、電界放射形走査電子顕微鏡 (日本電子製: JSM-6330F) に取付けた結晶方位解析装置 (TexSEM Laboratory: OIM 3.5) によって結晶方位同定を行った。また、EDXによる構成元素の面分析も行った。

3. 観察結果および考察

3.1. 材料組成評価

外的荷重を負荷した試料を観察した結果、図1に示すようなコントラストが確認でき、異種相の存在が確認できる。図2に示す。分析点は図1内のAおよびB点であり、TEMに装備しているEDXで組成分析を行った結果、分析領域は $\phi 1.2$ nmである。組成分析の結果、Ti、Ni および Mo に帰属されるピークが観測された。一方、添加元素は検出限界以下であった。また、Mo は装置絞りに起因するピークである。A点、B点では明らかに構成組成が異なり、B点での Ti : Ni の原子数比は0.496 : 0.504 と、TiNi 合金であることが明確である。A点においては、Ni はほとんど検出されず TEM 観察像のコントラストは組成による電子線吸収率の違いによるものであると言える。この Ti 相はサブミクロン程度の大きさを有しており、材料特性に与える影響を無視することができない。

Fig. 1. Bright field micrograph of precipitation phase in TiNi alloy.

Fig. 2. EDX results of precipitate and matrix.

3.2. 結晶構造解析

Ti相の結晶構造解析を行い、その電子線回折像を図3に示す。最薄部の母相 (TiNi) は試料調整時に導入される外的負荷によって非晶質化しており、回折像はリング状であった。しかしながら、解析相は結晶化しており領域内のみ単結晶であった。図中の距離は $a^* = 9.40 \text{ nm}$, $b^* = 7.98 \text{ nm}$ であり、 $Rd = L\lambda$ で格子面間隔 (d) を算出することができる。ここで、 R がフィルム上での距離、 L がカメラ長 (62 cm)、 λ が波長であり、加速電圧が 300 kV の場合は $0.0197 \text{ \AA}$ である。この回折像より解析領域が立方晶であることが予想でき [012] 入射だとすると、 $d_{121} = 1.300 \text{ \AA}$, $d_{200} = 1.531 \text{ \AA}$ となる。このとき格子定数は $a = 3.062 \text{ \AA}$ となるが、高温相の β -Ti は立方晶 (BCC) で格子定数は $a = 3.301 \text{ \AA}$ とは一致しない。

3.3. 偏析相の結晶方位解析

EBSP 法によって結晶方位解析を行った。SEM による評価では、解析領域に十分な厚みが必要であるため TEM 観察と同一領域で考察することが出来ない。構成元素の違いにより二次電子像においても、コントラストが生じるため偏析相の特定は可能である。図4に方位解析結果の IQ 値分布を示す。IQ 値は回折パターンの良し

Fig. 3. Diffraction patterns from Ti precipitate.

Fig. 4. IQ map near Ti precipitate for SMA.

Fig. 5. Compositional distribution of Ti and Ni for precipitate phase.

悪し示す値であり、白は IQ 値が高く、結晶化度が良いことを示している。TiNi で EBSP 解析を行うには電解研磨等の表面調整が必要であることはこれまでも報告されており、異種相の形成は明らかである。図中の A-A' 上の組成分析結果を図5に示す。結晶相は前項の TEM での点分析結果と同様に Ti-rich 相であった。

解析パターン (菊池パターン) を図6に示す。BCC 構造であれば $h+k+l=2m+1$ の場合には消滅側が成立するはずである。指数付け結果から考えると、偏析相は単純立方格子である可能性が高い。Ti 安定相は六方晶系であるため、構造変化を起こしやすい相であると言える。材料の強度低下、機能性劣化の一因になる可能性が示唆される。

Fig. 6. Indexing and orientation calculation of Kikuchi pattern by EBSP.