



Title	Ti系合金(Ti-Ni, Ti-Pd, Ti-Nb)における物性異常と構造相変態
Author(s)	當代, 光陽
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2052
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Ti系合金(Ti-Ni, Ti-Pd, Ti-Nb)における
物性異常と構造相変態

2011年

當代 光陽

Ti系合金(Ti-Ni, Ti-Pd, Ti-Nb)における
物性異常と構造相変態

2011年

當代 光陽

目次

第1章	序論	1
1.1	本研究の背景.....	1
1.2	熱弾性型マルテンサイト変態とその前駆現象.....	3
1.3	Ti-Ni 系合金における R 相変態とその前駆現象.....	5
1.4	Ti-Ni 系合金における物性異常と IC 相および C 相との関係.....	9
1.5	Ti-Pd 系合金におけるマルテンサイト変態とその前駆現象.....	12
1.6	β 型 Ti 合金と ω 相変態.....	16
1.7	本研究の目的.....	19
1.8	本研究の構成.....	21
	参考文献.....	23
第2章	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における非整合相と TA_2 フォノン軟化との相関	33
2.1	緒言.....	33
2.2	実験方法.....	34
2.3	実験結果および考察.....	35
2.3.1	Ti-44Ni-6Fe 合金における非整合相の変調構造の決定.....	35
2.3.2	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における物性異常と構造相変態との相関.....	39
2.4	結言.....	42
	参考文献.....	43
第3章	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における整合相および非整合相からの応力誘起変態	45
3.1	緒言.....	45
3.2	実験方法.....	46

3.3	実験結果および考察	51
3.3.1	熱サイクル試験および X 線回折実験の結果	51
3.3.2	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における熱力学的平衡温度とエントロピー変化	59
3.3.3	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における応力-歪線図	63
3.3.4	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における R 相変態とカイネティクス	68
3.3.5	Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における Γ 点の異常	72
3.4	結言	76
	参考文献	77
第4章	Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における非整合相の不安定性と構造相変態	79
4.1	緒言	79
4.2	実験方法	80
4.3	実験結果および考察	82
4.3.1	Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における変態挙動	82
4.3.2	Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における変態相図	92
4.3.3	Ti-(50-y)Pd-yFe における低温相の相安定性	93
4.4	結言	98
	参考文献	99
第5章	Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における散漫な衛星反射の起源	101
5.1	緒言	101
5.2	実験方法	102
5.3	実験結果および考察	103
5.3.1	Ti-(50-y)Pd-yFe における IC 相と TA_2 フォノン軟化との相関	103
5.3.2	Ti-(50-y)Pd-yFe における散漫な衛星反射の温度依存性および組成依存性	106
5.3.3	Ti-(50-y)Pd-yFe における散漫な衛星反射の原因	114
5.3.4	ツイード組織とロッド状ストリーク	117
5.4	結言	120

参考文献	123
第6章 Ti-zNb 合金における非熱的 ω 相変態と電気抵抗の負の温度係数	125
6.1 緒言	125
6.2 実験方法	126
6.3 実験結果および考察	128
6.3.1 Ti-zNb 合金における電気抵抗の温度依存性	128
6.3.2 Ti-zNb 合金における非熱的 ω 相変態と電気抵抗の負の温度係数	135
6.3.3 Ti-zNb 合金における $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向の散漫散乱	139
6.4 結言	145
参考文献	149
第7章 総括	151
Appendices	155
本研究に関する研究発表	167
謝辞	173

第1章

序論

1.1 本研究の背景

我が国において、自動車産業をはじめとした多くの主要産業において金属材料の需要および供給量が占める割合は非常に大きい。(金属材料・金属製品の工業出荷額は150兆円にもものほり、GDPの30%を占める。)これは日本のお家芸である加工熱処理による組織制御(時間変化を伴わない静的な微細組織の最適化)により、金属材料の強度、靱性、展性といった力学的特性の特化と融合のためである。この静的組織制御においてマルテンサイト変態が主たる役割を示していることは周知の事実である。最近になり、このマルテンサイト変態を応力や磁場によって制御するという時間因子を伴う動的な微細構造制御(変態擬弾性、双晶磁歪等)が、金属材料に高次の機能を付与する強力な処方箋となることがわかりつつあり、このアウトプットとして新規な機能材料の創製のみならず新しい力学的特性を与えるプロセスとして注目を浴び始めている[1, 2]。折しも近年の強磁性形状記憶合金の開発熱が追い風となり、複雑な構造・磁性を示すマルテンサイト相の生成・成長プロセスやドメイン組織の制御に関わる個別研究が大いに進展を遂げ、様々な空間的・時間的スケールで生じるマルテンサイト変態のダイナミクスを包括的かつ系統的に研究する体制が醸成されつつある。そこでは、マルテンサイト変態のダイナミクスが、応力-歪、磁場-磁化などの共役な物性結合に留まらず、磁場-歪などの非共役な関係に支配される新しい学術的分野の存在が顕在化している[3-5]。

しかしながら、マルテンサイト変態の動的な微細構造制御に関する物理学的理解な

らびにそれに直結したマルテンサイト変態の起源、マルテンサイト変態の様式が外場環境や合金成分に応じて多彩に変化する仕組み、マルテンサイト変態がそれ自身時間的因子を有する理由など、変態の機構に関わる根源的本質論（核生成・成長、カイネティクス、変態の起源）は未だ明らかにされていない。この問題の核心に迫れる現象の一つとしてマルテンサイト変態に先立ち構造揺らぎや物性異常が現れる、いわゆるマルテンサイト変態の前駆現象とよばれる問題が挙げられ、多くの研究者により研究がなされている。特に Ti-Ni 系合金において多くの研究がなされており、高温相における TA_2 フォノン軟化に代表される物性異常は、生成するマルテンサイト相の出現に不可欠な現象であるとされてきた。近年、我々の研究グループは後述するように Ti-(50-x)Ni-xFe 合金を用いて系統的な調査を行い、この物性異常はマルテンサイト相 (R 相) に関連するのではなく別の非整合相 (IC 相) および整合相 (C 相) と関連していることを指摘した [6]。しかしながら、いずれの考え方が正しいのか明確にされたわけではない。

本論文では未だ不明確となっている Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における高温相 (B2 相) に現れる物性異常と IC 相および C 相との関係についてより詳細な情報を得るとともに、類似した物性異常がマルテンサイト変態に先立って現れる Ti-(50-y)Pd-yFe 合金を用いて、物性異常の成因とこれらの相との関係を調査する。具体的な例として、波数空間において Σ 軸上 ($\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向) の一般点である q 点に現れる物性異常と低温相との関係をより明確にする。また、機能性 β 型 Ti 合金である Ti-zNb 合金においては LA フォノン軟化に代表される物性異常が現れ、低温相として非熱的 ω 相変態が存在することが知られている [7]。このため、Ti-zNb 合金において現れる物性異常と非熱的 ω 相変態との関係についての情報を得ることで、波数空間における Λ 軸上 ($\langle 1\bar{1}1 \rangle^*$ 方向) の q 点に現れる物性異常と低温相との関係を明らかにする。さらにこれら上述した合金系の高温相は、弾性異常を示すことが知られており [7-9]、このことと低温相との関係を調査することで波数空間における Γ 点の異常と低温相との関係を明確にする。すなわち、本論文は、B2 相および β 相を母相として有する Ti 系合金 (Ti-(50-x)Ni-xFe 合金, Ti-(50-y)Pd-yFe 合金および Ti-zNb 合金) におけるマルテンサイト変態や非熱的 ω 相変態に先立って現れる構造揺らぎや物性異常の起源を解明し、それらがマルテンサイト変態、非熱的 ω 相変態といかに関わるか、特に、これら変態の核生成・成長といかなる関係があるのかについて明確にする。

次節より、本研究と関連するマルテンサイト変態ならびに ω 相変態について以前の報告を参照し、記述する。

1.2 熱弾性マルテンサイト変態とその前駆現象 [10, 11]

マルテンサイト変態は、鋼中の緻密な組織として F. Osmond によって見出され [13]、その後多くの研究がなされてきた。マルテンサイト変態とは、金属、合金、金属間化合物およびセラミックスで見られる原子の拡散を伴わずにそれぞれの原子が連携的な運動により引き起こされる 1 次の相変態と定義できる [10-12]。このため物質の輸送現象について考慮する必要がなく、拡散変態に比べて取り扱いが容易であり、固相における 1 次相変態の物理を明確にできる現象として、学問的観点から盛んに研究が行われてきた [14, 15]。また、マルテンサイト相は、構造材料である鋼を強化する相として見出されたことやこの変態と密接に関連する形状記憶効果 [16, 17] および擬弾性等 [18] が見出されたことから、マルテンサイト変態は応用的観点からも極めて重要であり、様々な研究がなされている。このマルテンサイト変態は以下に示すような特徴を持つ

- i) 原子の拡散を伴わず、ある特定の温度において格子の協力的で一様なせん断変形が主となってひとつの結晶構造から他の構造に移り変わる。
- ii) 新相は母相に対してある特定の晶癖面を有し、両相の間に特定の方位関係が成立する。
- iii) 母相からの格子変形があり、しかも両相が接続しているために、格子不変変形として一般的に格子欠陥が変態に付随して現れる。

このマルテンサイト変態は結晶学的可逆性の観点から熱弾性型マルテンサイト変態 (可逆性あり) と非熱弾性型マルテンサイト変態 (可逆性なし) に分類されている。図 1.1 は Au-47.5 at.%Cd 合金および Fe-30at.%Ni 合金におけるマルテンサイト変態と逆変態に伴う電気抵抗変化を示したものである。熱弾性型マルテンサイト変態を示す Au-Cd 合金のものは約 15 K で非常に小さいのに対し、非熱弾性型マルテンサイト変態を示す Fe-Ni 合金の変態温度ヒステリシス (A_s - M_s) は約 400 K と非常に大きいこ

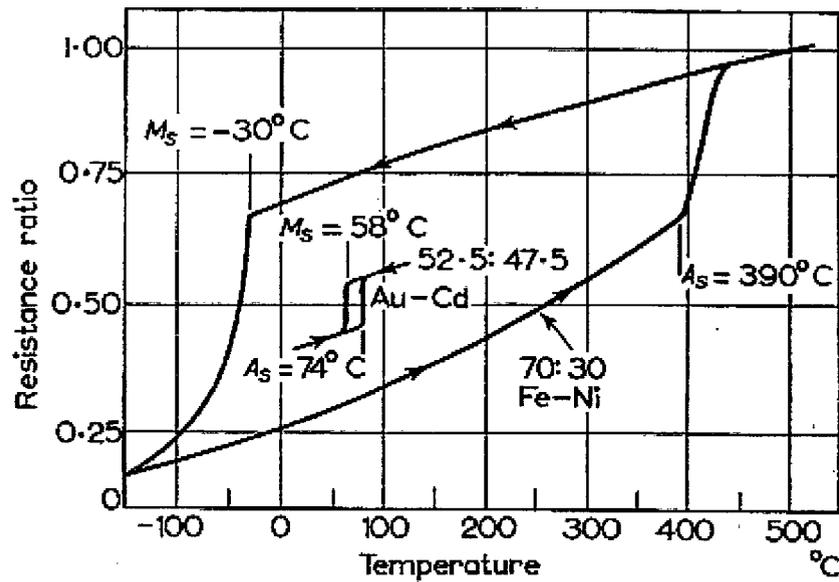


図 1.1 Fe-Ni[19] 合金と Au-Cd 合金の電気抵抗温度曲線の比較 [20].

とが見てとれる。このことは変態の駆動力が Au-Cd 合金では小さく、Fe-Ni 合金では大きいことを示している。

熱弾性型マルテンサイト変態を示す多くの合金はその変態に前駆して物性値に異常が現れるものが存在し、この物性異常は、しばしばマルテンサイト変態と関連して解釈されている。この問題はいわゆるマルテンサイト変態の前駆現象 (Precursor phenonema) と呼ばれており、起源の核心にせまることができる現象としてこれまで多くの研究者によって議論がなされてきた。この前駆現象としてよく知られたものとしては中性子非弾性散乱より調査されているフォノン軟化、弾性定数 C' の軟化、X 線や電子線回折図形における散漫散乱の出現、透過型電子顕微鏡観察において観察されるツイード組織およびナノスケールのドメイン状組織などがあり、これらは Ti-Ni 系合金 [21-25], Ti-Pd 系合金 [26-32], Ni-Al 系合金 [33-35], Cu-Zn 系合金 [36, 37], Cu-Al-Ni 合金 [38, 39], Cu-Sn 合金 [40], Au-Cu-Zn 合金 [41-45], Nb_3Sn 合金 [46-50], V_3Si 合金 [51, 52], In-Tl 合金 [53-56], Fe-Pd 合金 [57-62], Fe_3Pt 合金 [63-68], Au-Cd 合金 [69-73], Mn-Cu 合金 [74], Mn-Ni 合金 [75], Ni-Mn-Ga 合金 [76-80] など多くの合金系において報告されている。

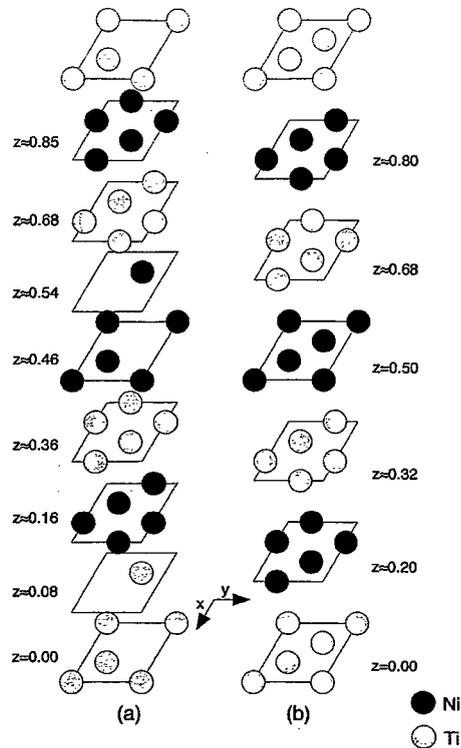
1.3 Ti-Ni 系合金における R 相変態とその前駆現象

上述した多くの合金系の中で Ti-Ni 系合金は代用的な形状記憶合金であり [81, 82], 応用面だけでなく前駆現象についても多くの報告がなされている. Ti-Ni 系合金のマルテンサイト変態の挙動はその合金組成に強く依存することが知られており, 等原子比組成の TiNi は約 320 K において B2 型構造を有する母相から B19' 型構造を有するマルテンサイト相へと変態するのに対し [83-85], Ni の一部を Fe, Co および Al で置換すると, B2 相から R 相と呼ばれるマルテンサイト相を経由して B19' 型のマルテンサイト相へ変態する [86-90]. 一方, Ni の一部を Cu で置換すると, B2 相から B19 型のマルテンサイト相を経由して, B19' マルテンサイト相へと変態する [91-93]. このように Ti-Ni 系合金には R 相, B19 相および B19' 相の 3 種類のマルテンサイト相が存在するが, 前駆現象が報告されているのは主に R 相変態に関するものである. この R 相変態は Dautovich and Purdy [94] によりはじめて発見された. R 相という名称は発見当時 Rhombohedral (菱面体晶) 構造であると考えられたことに由来するが [95], 現在では, 表 1.1 および図 1.2 に示すように空間群 P3 の三方晶構造を有するとされている [86, 87].

この R 相変態は B19 相変態や B19' 相変態と比較すると温度ヒステリシスは小さいが, 約 200J/mol の変態潜熱を有するとともに, 核生成・成長により変態が進行する明確な 1 次の相変態である [96, 97]. また, R 相の成長過程において, ヘリンボン状の Self-accommodation 組織が形成される [86, 98, 99]. さらにこの R 相変態に伴い, 母相の $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向の格子周期が 3 倍となるため, 回折図形に $\vec{g}_{B2} + 1/3 \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の位置に衛星反射が現われる (ここで '*' は逆格子空間を示し, \vec{g}_{B2} は B2 相に対応する逆格子ベクトルを示している.). B19 および B19' 相の場合は $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向の格子周期が 2 倍となることから $\vec{g}_{B2} + 1/3 \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の反射が出現することは R 相の特徴であるといえる. この R 相変態開始温度より少し上の温度において, $1/3 \langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 付近で TA_2 フォノンが軟化することや散漫な衛星反射が出現することが報告されており, R 相変態の前駆現象として論じられている [100-105]. 以下これまでに報告されている R 相変態の前駆現象について簡単に述べる.

表 1-1 リートベルト解析によって求められた P3 モデルにおける原子配置 [87].

<i>Atom</i>	<i>g</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ti(1a)	1/3	0	0	0
Ti(1b)	1/3	1/3	2/3	0.083(27)
Ti(1c)	1/3	2/3	1/3	0.009(25)
Ti(3d)	1.0	0.335(11)	-0.004(7)	0.361(12)
Ti(3d)	1.0	0.677(9)	0.010(6)	0.684(18)
Ni(1a)	1/3	0	0	0.457(18)
Ni(1b)	1/3	1/3	2/3	0.541(14)
Ni(1c)	1/3	2/3	1/3	0.396(25)
Ni(3d)	1.0	0.318(8)	-0.022(6)	0.854(16)
Ni(3d)	1.0	0.688(6)	0.021(5)	0.160(15)

図 1.2 結晶構造の模式図. (a) P3 モデル, (b) $P\bar{3}1m(1)$ モデル [87].

(i) フォノン軟化

Ti-Ni 合金における TA_2 分枝におけるフォノン分散曲線の軟化は Mercier らによって初めて報告され [106], さらに詳しい実験が Moine らによって行われている [107]. 図 1.3 に Moine らにより報告された Ti-47Ni-3Fe 合金における TA_2 分枝におけるフォノン分散曲線の温度依存性を示す. この図より, TA_2 フォノン分散曲線が $\vec{q}=\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ 付近において温度低下に伴って軟化していることがわかる. このフォノンの軟化位置と R 相に特徴的な反射位置が近いことから彼らは TA_2 分枝におけるフォノンの軟化は R 相の前駆現象であると推察した, 同様の結果は Satija らによっても報告されているが, Satija らは $\vec{q}=\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ ($\zeta\sim 1/3$) の位置の TA_2 分枝のフォノン分散曲線は非調和振動の影響が強いため正確な分散曲線を求めるのは困難であると報告している [108].

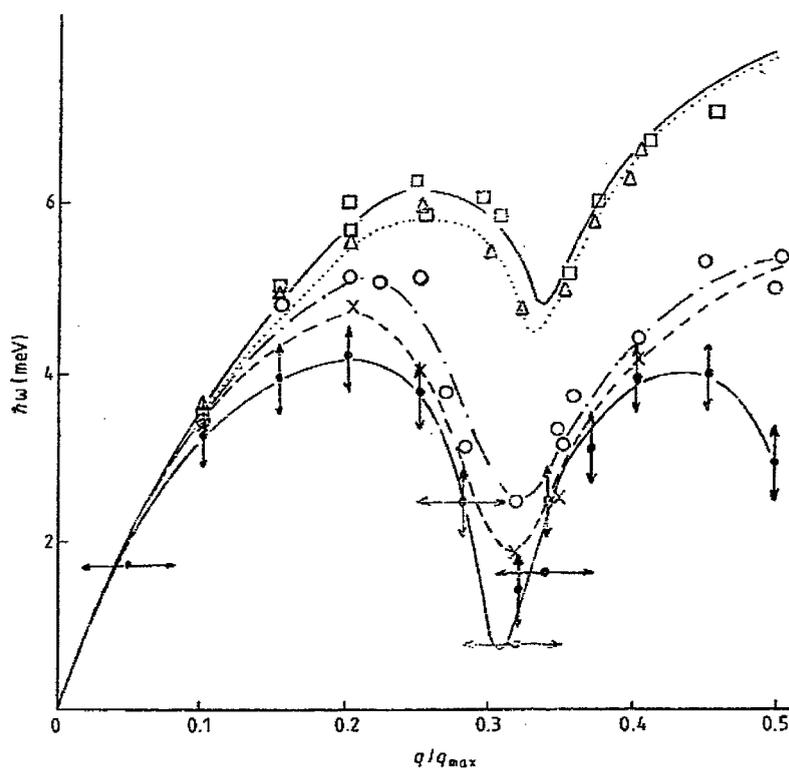


図 1.3 Ti-Ni-3Fe 合金における TA_2 フォノンの分散曲線 [107].

(ii) 散漫な衛星反射

散漫な衛星反射についての調査は Ti-Ni 系合金における前駆現象の中で最も多くの研究者によって調査されてきた。この散漫な衛星反射は電子回折図形上の $\vec{g}_{B_2+1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*}$ 位置付近の非整合な位置に現れる衛星反射のことを差すもので、最初は Salamon と Wayman のグループによって精力的に調査された [98, 99, 109]。彼らは Ti-47Ni-3Fe 合金および Ti-46.8Ni-3.2Fe 合金の電子顕微鏡観察を行い、これらの合金の母相における電子線回折図形には $\vec{g}_{B_2+1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*}$ ($\zeta \sim 1/3$) の非整合な位置に散漫な衛星反射が出現し、この衛星反射は R 相変態に伴い $\vec{g}_{B_2+1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*}$ の整合位置に固定されることを見出している。さらに、この衛星反射出現の原因は電荷密度波 (CDW) によるものとして説明している [109]。また、Shapiro らは単結晶試料を用いて衛星反射の位置を X 線回折実験により詳細に調査し [110]、衛星反射の位置は中心対称性を持たないことおよび各ブリルアンゾーン境界において繰り返さないことを明らかにするとともに、これらを説明するために格子変調緩和モデル (Modulated Lattice Relaxation : MNR) を提案している [111]。近年では Murakami らが Ti-48Ni-2Fe 合金を用いて散漫な衛星反射の温度依存性をエネルギーフィルターを用いた実験により、詳細かつ定量的に調査している [112-115]。すなわち、彼らは散漫な衛星反射への弾性散乱による寄与を抽出することでより明瞭な電子線回折図形を得、これにより衛星反射の強度が最も大きな位置 (ピーク位置) の温度依存性を明らかにした。その結果を図 1.4 に示す。この図からわかるように、散漫な衛星反射は非整合な位置に現れ、温度の低下に伴いピーク位置は非整合な位置から整合な位置へと変化することから判断して、R 相の前駆現象であるとした。また、彼らは衛星反射が非整合な位置に存在する状態において衛星反射の回折スポットから得られる暗視野像を観察し、この状態が直径数ナノメートルの球状ドメイン状組織であることも明らかにしている (図 1.5)。この組織ならびにツイード組織 [116-120] の生成は、母相が有する弾性異方性が関与しているとする議論や [121, 122]、ガラス転移を応用した議論 [123, 124] がなされているが、未だ明確になっていない。

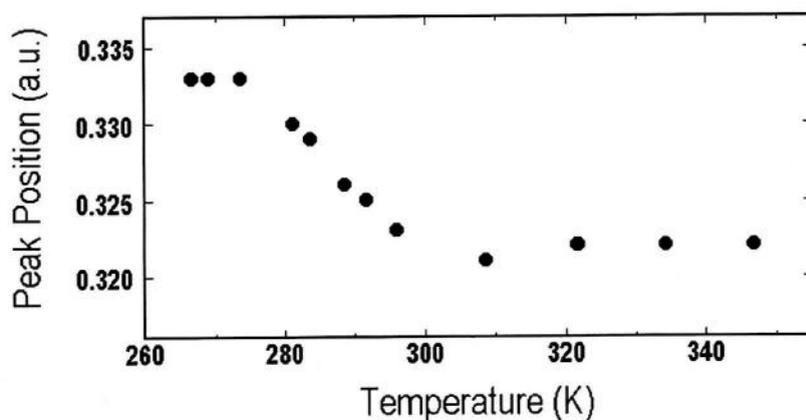


図 1.4 散漫な衛星反射のピーク位置が示す温度依存性 [114].

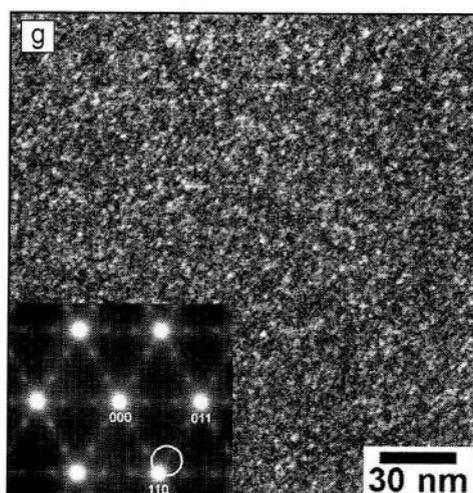


図 1.5 散漫な衛星反射より結像した暗視野像 (ナノドメイン組織) [114].

1.4 Ti-Ni 系合金における物性異常と IC 相および C 相との関係

このように前駆現象はその後に生成する低温相であるマルテンサイト相の出現に不可欠な現象であるとの見解がこれまで多くの研究者に支持されてきた。しかしながら、物理学的な観点から R 相変態にともない種々の物理量が不連続となることを考慮すると、そもそも前駆現象を伴う必然性はないという考え方もできる。すなわち、現象としてはマルテンサイト変態の前触れ現象として現れているように見えるが、本質的には別の 2 次あるいは 2 次に近い相変態の前駆現象であるとも考えられる。Choi らは

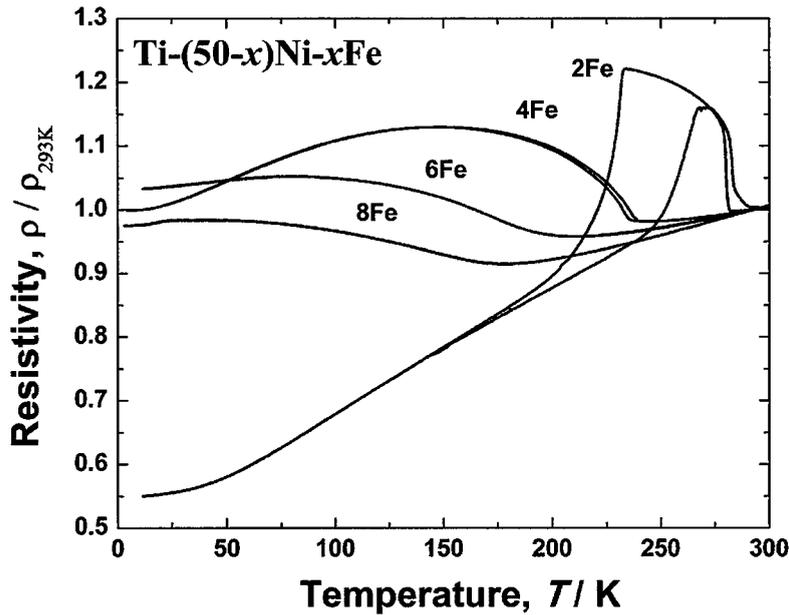


図 1.6 Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 8$) 合金における電気抵抗の温度依存性 [125].

Ti-Ni 合金の Ni サイトの一部を Fe 原子で置換した Ti-(50-x)Ni-xFe 合金を用いてその変態挙動を詳細に調査したところ, Fe 濃度が 6at.% において R 相変態が急激に消失することならびに, この R 相変態が抑制された組成においても電気抵抗の負の温度係数が存在することを見出している (図 1.6) [125]. これらの合金は図 1.7(a) および (b) に示すように電気抵抗の極小値 T_{\min} (Ti-44Ni-6Fe 合金においては $T_{\min}=210$ K) 以下の温度において $\bar{g}_{B2}+1/3\langle\zeta\bar{0}\rangle^*$ ($\zeta \sim 1/3$) の非整合な位置に散漫な衛星反射が出現し, その位置が温度依存性を有していることを明らかにしている. この衛星反射は Murakami らが R 相変態の直上温度にて見出したものと同様のものである. Choi らはさらに Ti-44Ni-6Fe 合金において約 180 K で非整合位置にあった衛星反射が $\bar{g}_{B2}+1/3\langle\zeta\bar{0}\rangle^*$ の整合位置へとシフトすることを確認し, また, この合金において格子定数の不連続や潜熱を示さないことから, Ti-44Ni-6Fe 合金において, 2 次に極めて近い非整合-整合変態 (IC-C 変態) が存在していることを報告している [6]. 彼女らが見出した IC 相や C 相は図 1.7(a) に示すように R 相とは異なったナノスケールの球状ドメイン組織であり [6], Murakami らがマルテンサイト変態を示す合金において観察している IC 相の組織と類似している. これらの結果より, 散漫な衛星反射の出現は 1 次変態である R 相変態の前駆現象というよりは, C 相への前駆現象と考えられ, このような現象は B2 母相の構造的な不安定性を反映した現象であることが考えられる.

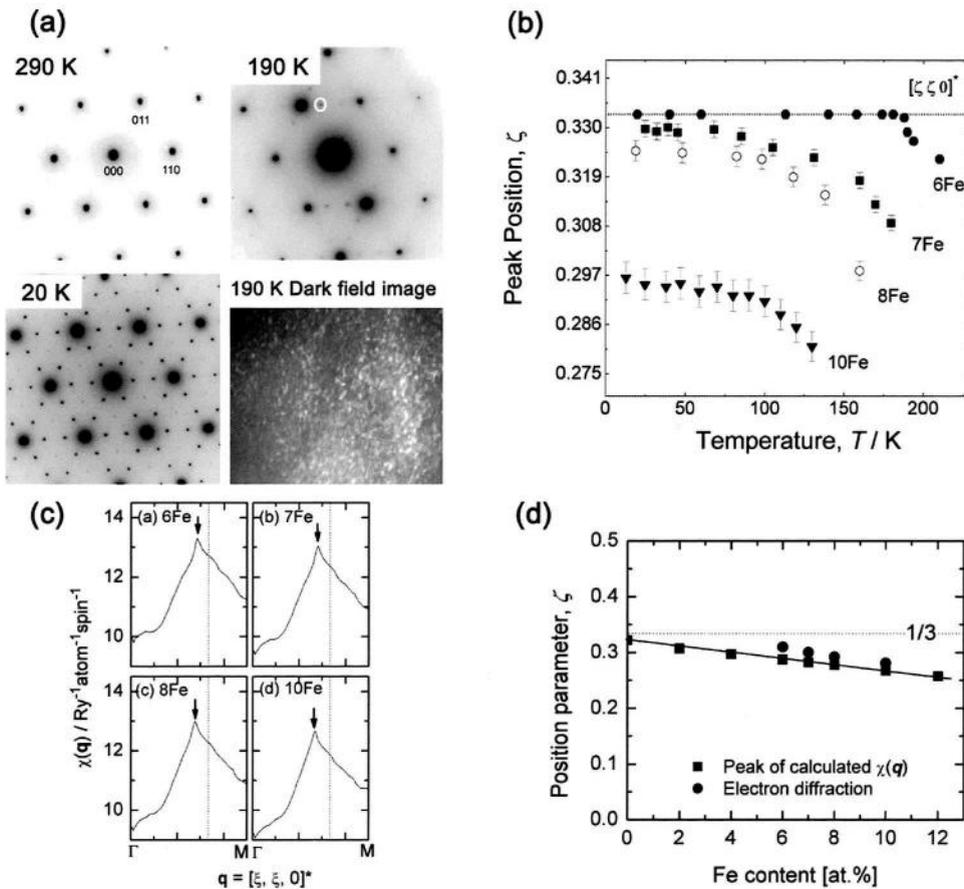


図 1.7 (a) Ti-44Ni-6Fe 合金における電子回折図形の温度依存性 [6], (b) 散漫な衛星反射の出現の温度依存性 [130], (c) バンド計算により得られた一般化感受率 [130], (d) 衛星反射の出現位置とネスティングベクトルとの比較 [130].

この B2 型母相の不安定性として Zhao らはフェルミ面のネスティング効果を指摘している [126, 127]. 彼らは B2 型 TiNi のフェルミ面を計算し, $\vec{q}_n = 1/3 \langle \zeta \zeta 0 \rangle^*$ のネスティングベクトルの存在を予想している. また, 電子-格子相互作用の影響を考慮に入れ, $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向において TA_2 分枝のフォノンが軟化することも予想しており, 事実, マルテンサイト変態が抑制された Ti-44Ni-6Fe 合金や Ti-42Ni-8Fe 合金においても TA_2 分枝のフォノン軟化が生じることが確認されている [128, 129]. Zhao らの提案に対し, Yamamoto らは図 1.7(b) に示すように実際に現れる散漫な衛星反射のピーク位置 \vec{q}_{dmax} を求めるとともに, 図 1.7(c) に示すようにバンド計算により得られたネスティングベクトル \vec{q}_n と比較している (図 1.7(d)), その結果, 両者の絶対値がよい一致を示すことより, 非整合な位置に現れる散漫な衛星反射はフェルミ面のネスティング効果に起因していることを明らかにしている [130].

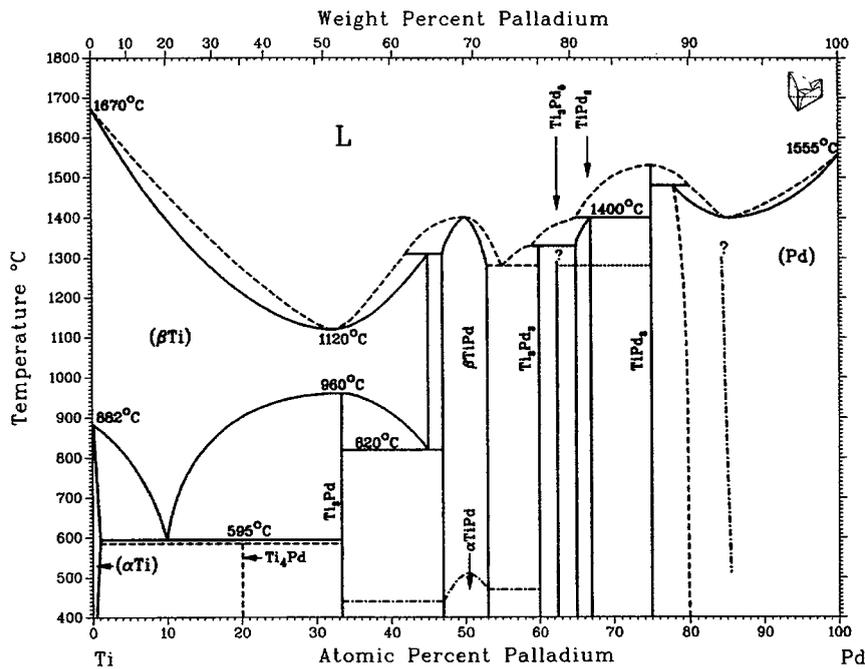


図 1.8 Ti-Pd 二元系平衡状態図 [131].

1.5 Ti-Pd 系合金におけるマルテンサイト変態とその前駆現象

等原子比組成の TiPd 合金は図 1.8 に示すように高温では B2 型構造を示す. H. C. Donkersloot らは約 800 K でこの母相から B19 型構造のマルテンサイト相へと 1 次の構造相変態を示すことを見出し [132], その変態点の温度から高温域で作動する形状記憶合金としての利用が期待されている [133, 134]. Matveeva らや Enami らはこの Ti-Pd 合金の変態温度を制御するため, 等原子比の TiPd 合金における Pd の一部を 3d および 4d 元素で置換した Ti-Pd-X_{3d} (X_{3d} = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) 合金 [26, 28, 31, 135-139], および Ti-Pd-X_{4d} (X_{4d} = Nb, Mo, Ru) [27] 合金を作製し, この変態挙動やマルテンサイト相の微細構造について系統的な調査を行っている. 彼らはこれらの合金における特定の組成において Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と類似した電気抵抗の負の温度係数, 散漫散乱およびツイード組織 (*Tweed structure*) といった前駆現象が現れることを報告している [138]. この中で Ti の組成を 50at.% に固定し, Pd を Fe で置換した Ti-(50-y)Pd-yFe 合金の変態挙動はより詳細に調査されている.

図 1.9 に示すように Ti-(50-y)Pd-yFe 合金は Fe 濃度増加に伴い変態温度が低下

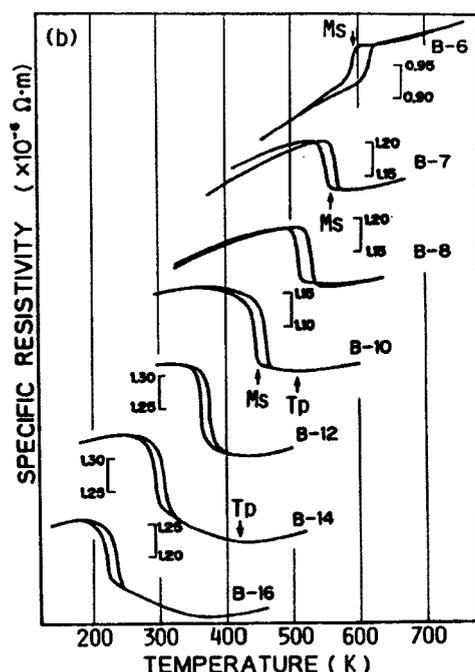


図 1.9 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($5 \leq y \leq 16$) における電気抵抗温度曲線 [26].
(図中に示されている数字が添加された Fe 濃度に対応している：例 B-6 は Ti-44Pd-6Fe 合金となる.)

し、 $y \geq 6.3$ では電気抵抗測定においてマルテンサイト変態に先立って電気抵抗値が負の温度係数を示し、緩やかな上昇の後、急激な増加を示すことが Enami らによって報告されている [138]. 彼らは電気抵抗値の緩やかな上昇は B2 型母相から B2 + Incommensurate (IC) 相への変態に対応しており、電気抵抗値の急激な上昇がマルテンサイト変態に対応しているとした。また、 $8 \leq y \leq 16$ の範囲において室温における電子線回折像において非整合な位置に回折斑点が現れることより、IC 相の存在を確認し (図 1.10) , 9R マルテンサイトの $\langle 001 \rangle^*$ 反射列における基本反射の $1/3$ の位置に存在する超格子反射のずれを δ として表記し、この δ が Fe 濃度増加に伴い直線的に変化することから 9R を Commensurate 相と考え、IC 相を 9R 相の中間相と位置づけた [138, 139] (図 1.11) . しかしながら、Ii らは同合金系の $7 \leq y \leq 16$ の組成範囲において加熱過程における透過型電子顕微鏡その場観察を行い、Enami らが見出した IC 相には 2 種類あることを示した [140]. ひとつは Enami らが 9R + IC 相と位置づけた温度領域における非整合な位置の回折斑点は温度依存性を示さず、逆変態温度において特徴的な回折斑点および微細組織が消滅したことより IC 相そのものが低温相であり、この IC 相が本合金系におけるマルテンサイト相の前駆現象もしくは中間相ではないことを

示した。本論文中ではこの IC 相を非整合マルテンサイト相 (ICM) と表記する。他方は Enami らが B2+IC 相と位置づけた電気抵抗の極小値とマルテンサイト変態点の間の温度領域において B2 型の母相に対応する反射に加えて $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向の散漫散乱が確認できる状態であり、この状態では明視野像からはツイード組織が、暗視野像からは Ti-(50- x)Pd- x Fe 合金と類似したマイクロドメイン (本論文ではナノドメイン) がそれぞれ確認されている (図 1.12)[29, 140]。Murakami らはこの散漫散乱が $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に伸びるロッド状ストリークと $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の位置の衛星反射から構成されており、この衛星反射から結像させた暗視野像において、Ii らが観察したものと同様のナノドメインが現れることを $y=16$ の合金の電子顕微鏡観察から明らかにしている [30, 141]。本論文中ではこの B2 型構造の非整合位置に衛星反射が出現する相を非整合相 (IC 相) と表記する。Bihlmayer らは TiNi 合金と TiPd 合金における電子構造が類似していることを指摘しており [142]、Yamamoto らはバンド計算により Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金と同様に Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金についてもネステイングベクトルの存在を見出している [143]。また、Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金と非常に類似した変態を示す Ti-Pd-Cr 合金においては Shapiro らによって TA_2 分枝のフォノン軟化も報告されている [32]。このように Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金と類似した物性異常が数多く報告されているが、これらと構造相変態との関係についてはほとんど調査がなされておらず、その解明が望まれている。

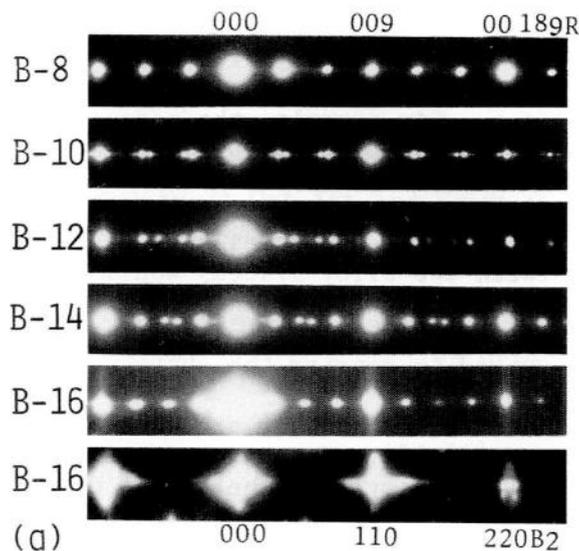


図 1.10 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金 ($8 \leq y \leq 16$) の電気抵抗温度曲線 [141]。(図中に示されている数字が添加された Fe 濃度に対応している：例 B-8 は Ti-42Pd-8Fe 合金となる。)

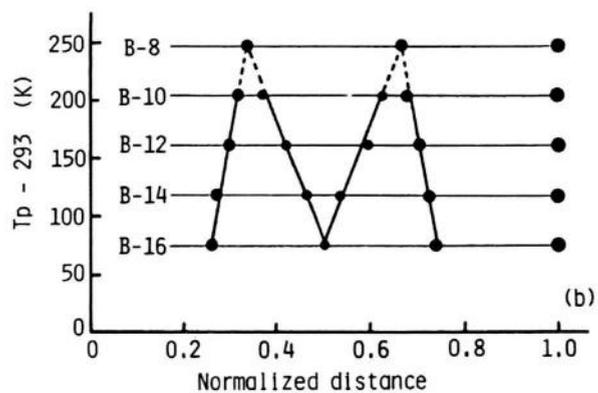


図 1.11 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金 ($8 \leq y \leq 16$) における散漫な衛星反射の整合位置からのずれ $\delta[141]$.

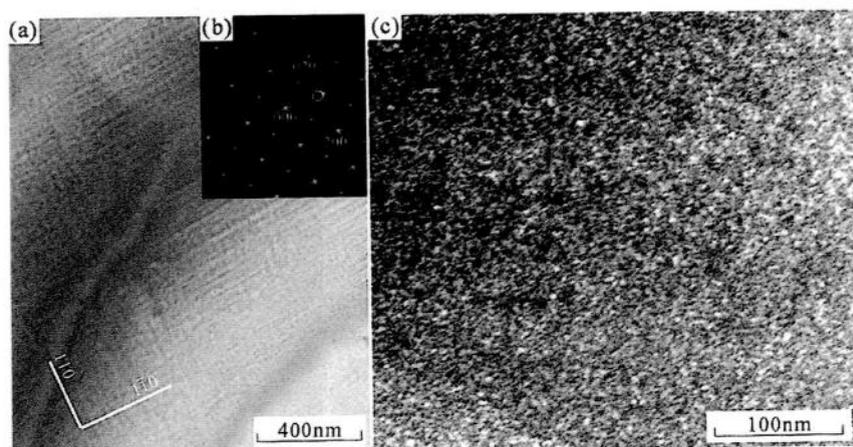


図 1.12 (a)Ti-34Pd-16Fe 合金における明視野像, (b) (a) の明視野像に対応した電子線回折図形, (c) (b) の散漫な衛星反射より結像させた暗視野像 [29].

1.6 β 型 Ti 合金と ω 相変態

ω 相 (ω phase) という言葉を最初に用いたのは Frost らである [144]. 彼らは Ti-(2.35~7.54) % Cr 合金の等温変態特性と焼入焼戻時効の研究において出現した組織中の1つの相を ω 相と名づけた. マルテンサイト変態は原子が互いに連携を保ちながらシアー変形に生じるのに対し, ω 相変態は原子の動きがシアーによるものではなく相隣る2原子相がつぶれて1原子相となる変態である. ω 変態は析出する際, 非常に微細な組織として現れ, 一般にマルテンサイト変態と区別されている. ω 変態には, 組成の変化を伴わず, 高温からの焼入れ時に無拡散変態によって生成する非熱的 ω 相 (*athermal ω phase*) と約 400 K 以下での時効処理時に拡散による組成変化を伴って起こる熱的 ω 変態 (*isothermal ω phase*) がある. ω 相の生成の有無は合金元素量によって大きく影響され, β 安定化元素を含む Ti 合金における生成領域は定性的に図 1.13 に示すような模式図で表される [145]. 図 1.13 が示すように Ti 合金は室温 (図中の横軸が示す温度) における結晶構造より, 主に α 型, $\alpha + \beta$ 型および β 型 Ti 合金に大別される. α 型 Ti 合金は室温において結晶構造が hcp の α 相が大部分を占める合金であり, 同様に室温において $\alpha + \beta$ 相の2相混在の合金を $\alpha + \beta$ 型 Ti 合金, β 相が現れる合金を β 型 Ti 合金と呼ぶ. この β 型 Ti 合金には高温相からの焼入れにより β 相が凍結される準安定 β 型 Ti 合金と室温において β 相が平衡相である安定 β 相の2種類がある. この図からわかるようにおおむね ω 変態はマルテンサイト変態が抑制される付近の組成において現れる. しかしながら, それぞれの合金系において明確に ω 相が出現する組成ならびに熱処理条件は未だ明確になっていない.

図 1.14(a) に β 相の結晶構造と ω 相の格子対応を, (b) に ω 相における結晶と変位波の対応を示した模式図を示す. ω 相は bcc を hcp 格子として表したとき, 単位胞中の原子が c 軸方向に向き合うようび変位 (Suffling) したものである. それらの原子の c 軸上での位置がちょうど $1/2$ ならば空間群は $P_{6/mmm}$ (hexagonal) である. すなわち ω 相の (0001) 面の B' 層の原子密度は六方格子を形成する A' 層の2倍であり, bcc 構造において ABC... の積層を持つ β 相の (111) 面のうち B, C 面上の原子がその中間の高さの位置に互いに変位して起こると考えられている. 熱的 ω 相においては Suffling した原子が $1/2$ の位置にあることが確認されており [146, 147], また, β 相中

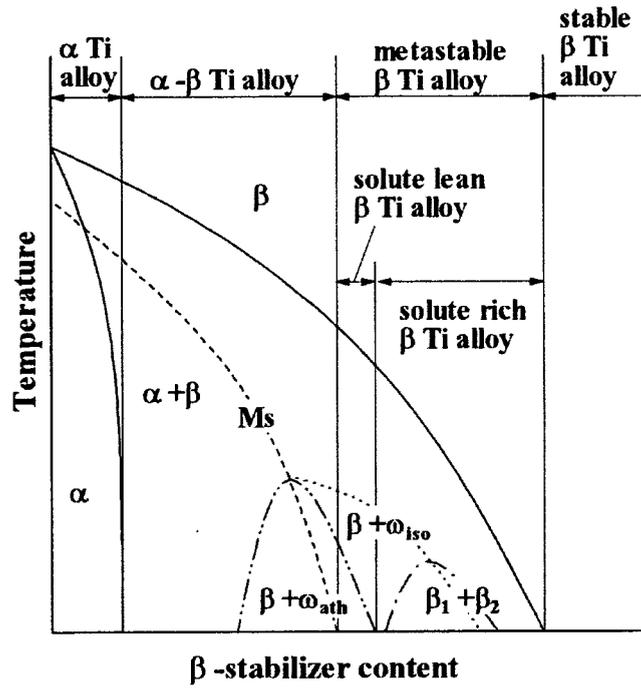


図 1.13 Ti 合金における変態相図の模式図 [145].

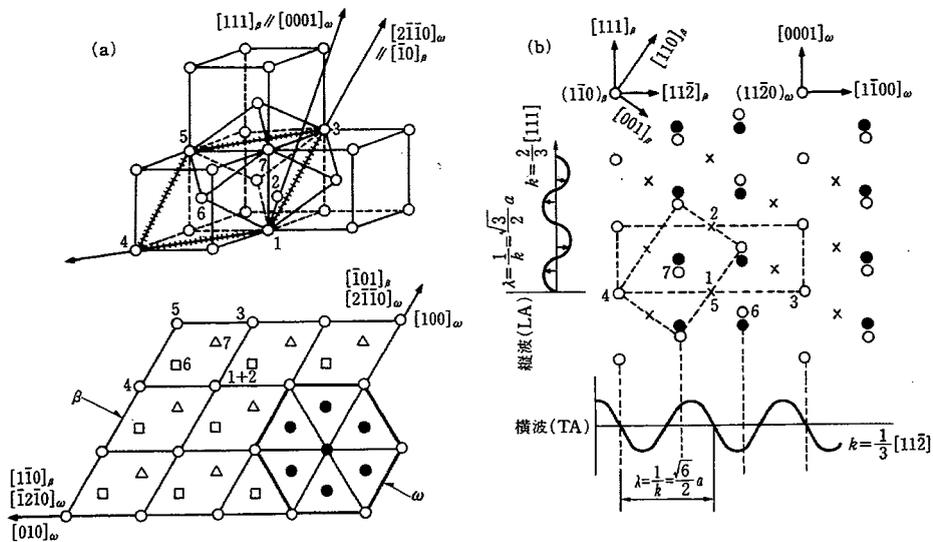


図 1.14 ω 相の結晶構造と変位波との関係の模式図 [146].

で十分に成長した熱的 ω 相の構造決定は振動結晶法等で行なわれている [146, 147].

熱的 ω 相変態は拡散による β 安定化元素の掃きだしと原子の変位が共に起こるのに対し, 非熱的 ω 相変態はこのような変態が無拡散的に生じる. この ω 相変態 (熱的および非熱的ともに) は Ti-V 合金 [149-159], Ti-Fe 合金 [154-166], Ti-Mo 合金 [166, 167], Ti-Mn 合金 [168], Ti-Nb 合金 [169-181] といった Ti 系合金だけではなく, Zr 系

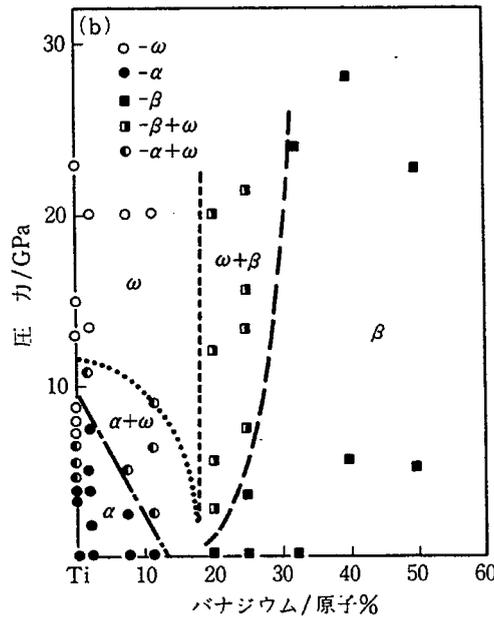


図 1.15 Ti-V 合金の相変態におよぼす静水圧効果 [195].

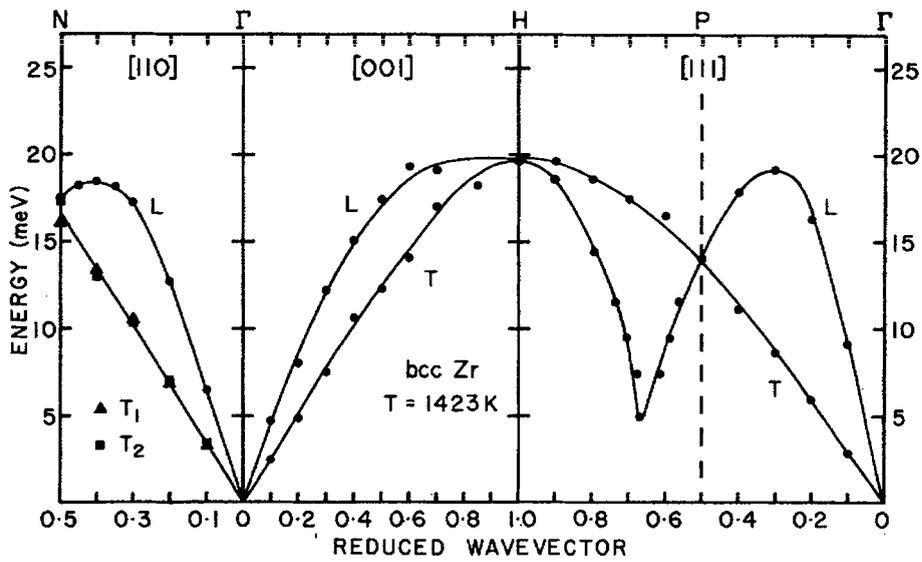


図 1.16 β -Zr におけるフォノン分散曲線 [204].

の合金 [182-193] や Hf の合金 [194] など多くの合金系において存在しており、さらに、図 1.15 に示すように純チタンや Ti 合金に静水圧および一軸応力負荷によっても出現することが確認されている [192-203].

本論文では、拡散が生じず、より相変態が理解し易い非熱的 ω 相変態を研究対象とする。 ω 相変態についての研究のほとんどが熱的 ω 相変態に関するものであり、非熱的

ω 相変態に関するものは少ない。注目すべきことは、この非熱的 ω 相が出現する高温相において、上述した熱弾性型マルテンサイト変態の前駆現象と同様にフォノン軟化が生じることである。図 1.16 は純 Zr における β 相のフォノン分散関係であるが、LA モードのフォノンが $\vec{g}_{B2+2/3\langle 1\bar{1}1 \rangle^*}$ の位置で軟化しているのが見てとれる [204]。また、非熱的 ω 相が出現すると、このフォノンが軟化する位置付近 ($\vec{g}_{B2+2/3\langle 1\bar{1}1 \rangle^*}$) に散漫な衛星反射が現れる。また、その組織は非常に微細である。このことから上述した TA_2 フォノン軟化と IC 相のような関係が予想できる。また、非熱的 ω 相変態が現れる β 型 Ti 合金においてマルテンサイト変態の前駆現象と類似した電気抵抗の負の温度依存性を示すこと [205-211] や、特異な弾性挙動を示すことが報告されている [212]。しかしながら、様々な議論があるものの [206, 212, 213]、これらの物性異常と非熱的 ω 相との関係は未だ明らかとなっておらず、その解明が望まれている。

1.7 本研究の目的

本研究の目的は Ti 系合金において現れる物性異常と構造相変態 (熱弾性型マルテンサイト変態および非熱的 ω 相変態) との関係についてより深く理解することである。この目的遂行のため、以下の調査を行なう。

上述したように、Ti-Ni 系合金において R 相変態の前に現れる TA_2 分枝のフォノン軟化や散漫な衛星反射は本質的には R 相とは関係がなく、別の IC 相および C 相との関連が強いと考えられる。このことをより明確にするために Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における IC 相の出現機構についてフォノン軟化との関わりを調査する。また、以前の報告において C 相と R 相とは不連続であるとされているが、これまで得られた結果では C 相と R 相との関係は完全に明確にされたわけではなくこれら両相の相違についてより明確にする必要がある。そこで、C 相状態から応力誘起により R 相変態が生じるのかを調査する。また、フォノン軟化や散漫な衛星反射は波数空間上の q 点 ($\neq 0$) の異常に起因していたが、この合金系で現れる Γ 点 ($= 0$) の異常については議論がなされていない。そこで、ヤング率の温度依存性調査を調査し、 Γ 点の異常について議論する。これらが理解できた上で、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と類似した物性異常を示す Ti-(50-y)Pd-yFe 合金および Ti-zNb 合金を用いて、これらの系に現れる物性異常の成因と構造相変態との関係を明らかにする。具体的には、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金にお

いてどのような組成において IC 相が出現するのかを明らかにし、この合金系において現れる IC 相が Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れる IC 相と同様の相安定性を示すのか、 TA_2 分枝のフォノン軟化と関係があるのか、ネステイング効果に起因するのか、 Γ 点の異常が存在するのかについて明らかにし、B2 型母相を有する Ti 系形状記憶合金において現れる物性異常と構造相変態との関係の一般性を見出す。さらに、 β 相を母相とする Ti-zNb 合金において、 Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れる IC 相と対応する相が存在するのか、および電気抵抗の負の温度係数と非熱的 ω 相との関係について調査を行い、これらの調査から、B2 相および β 相を母相とする Ti 系合金において現れる物性異常を、波数空間の Σ 軸上における q 点、 Λ 軸上における q 点ならびに Γ 点に現れる母相の不安定性として分類し、それぞれと構造相変態との関係について系統的な理解を得る。

1.8 本論文の構成

上述した目的で議論を進め、以下に示すように各章を構成する。

第1章 本論文は、マルテンサイト変態や非熱的 ω 相変態に先立ち現れる物性異常の起源の解明および構造相変態との関係について明確にすることを目的とするため、それらに関する以前の研究、すなわち、マルテンサイト変態ならびに非熱的 ω 相の前駆現象についての研究経緯を記述した。また、本研究の具体的な目的を記述した。

第2章 Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における IC 相の変調構造を電子線回折実験から明らかにし、IC 相と TA₂ 分枝のフォノン軟化との関係を明らかにする。また、これまで得られた報告を考慮して、電気抵抗異常およびナノドメイン組織の成因と構造相変態との関係について議論する。

第3章 Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における C 相と R 相との関係をより明確にするため、C 相状態において、応力誘起 R 相変態が現れるか否かについて一軸圧縮試験を行うことで明らかにする。また、ヤング率および弾性定数の温度依存性を調査し Γ 点の異常について議論する。

第4章 Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金と類似した物性異常を示す Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における変態挙動を調査し、マルテンサイト変態が抑制される合金組成を明らかにする。また、低温領域における比熱測定を行い、相の安定性について議論する。

第5章 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金において非整合な位置に出現する散漫な衛星反射の温度依存性および組成依存性を調査するとともに、すでに報告されているネステイング効果との関連を議論する。この結果より、Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における散漫な衛星反射の原因について Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金におけるそれと比較し、その原因が両系で同じであるか否かについて調査する。

第6章 非熱的 ω 相変態を示す Ti-zNb 合金において現れる電気抵抗の負の温度係数と非熱的 ω 相変態の出現との関係ならびに非熱的 ω 相の生成過程を明らかにするために電気抵抗測定と透過型電子顕微鏡観察を行なう。この結果ならびに第2章, 第5章の結果をあわせて Ti 系合金における母相の不安定性を統一的に解釈する。

第7章 本論文で得られた結果を総括する。

参考文献

- [1] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, K. Okawa, A. Fujita, T. Kanomata, K. Ishida: *Nature* **439** (2006) 957.
- [2] Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori, K. Ishida: *Science* **327** (2010) 1488.
- [3] T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi and K. Kishio: *J. App. Phys.* **43** (2003) 8647.
- [4] T. Sakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takauchi and K. Kishio: *Mater. Trans.* **44** (2003) 2495.
- [5] N. Okamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi, K. Kishio: *Sci. Tec. Ad. Mater.* **5** (2004) 29.
- [6] M.-S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Mori: *Philos. Mag.* **86** (2006) 67.
- [7] S. K. Sikka, Y. M. Vohra and R. Chidambaram: *Prog. Mater. Sci.* **27** (1982) 245.
- [8] K. Otsuka and X. Ren: *Prog. Mater. Sci.* **50** (2005) 511.
- [9] N. Nakanishi: *Prog. Mater. Sci.* **24** (1979) 143.
- [10] 西山善治：マルテンサイト変態基本編，丸善。
- [11] 藤田英一：金属物理，アグネ技術センター。
- [12] 船久保熙康：形状記憶合金，産業図書。
- [13] F. Osmond: *Compt. Rend.* **118** (1894) 532.
- [14] *Shape memory materials*, edited by K. Otsuka and C. M. Wayman (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1998)
- [15] P. C. Clapp: *Physica D* **66** (1993) 26.
- [16] L. C. Chang and T. A. Read: *AIME* 189 (1951) 47.

- [17] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley: *J. Apply. Phys.* **34** (1963) 1467.
- [18] T. Suburi, T. Tatsumi and S. Nenno: *J. de phys.* **43** (1982) C2-261.
- [19] L. Kaufman and M. Cohen: *Trance. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **188** (1950) 1139.
- [20] L. Kaufman and M. Cohen: *Progress in Met. Phys.* **17** (1958) 165.
- [21] M. Matsumoto and T. Homma: *New Aspects of Martensitic Transformation, Supp. Trans. J. Inst. Metals* **17** (1976) 199.
- [22] S. A. Shabalovskaja, A. I. Lotkov and A. A. Baturin: *Solid St. Commu.* **41** (1982) 15.
- [23] T. Castan, A. Planes and A. Saxena: *Phys. Rev. B* **67** (2003) 134113.
- [24] X. Zhao, X. Wu and T. Ko: *Acta Metall.* **37** (1989) 1783.
- [25] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov and M. Asai: *Mater. Sci. Eng. A* **312** (2001) 196.
- [26] K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno: *Proc. ICOMAT-86, JPN Inst. Met.* (1986) 103.
- [27] K. Enami S. Kojima and K. Inoue: *Proc. of Int. Conf. on Displasive Phase Trans. And Their Appl. Mater. Eng.* (1996) 123.
- [28] H. Hosoda, K. Enami, A. Kamio and K. Inoue: *J. Intelligent Mater. Systems Sruct.* **7** (1996) 312.
- [29] S. Ii, M, Nishida, Y. Murakami and D. Shindo: *J. Phys. IV France* **112** (2003) 1035.
- [30] Y. Murakami, H. Shibuya and D. Shindo: *J. Micr.* **203** (2000) 22.
- [31] K. Enami, K. Horii and J. Takahashi: *ISIJ Int.* **29** (1989) 430.
- [32] S. M. Shapiro, X. Guaungyong, B. L. Winn, D. L. Schlagel, T. Lograsso and R. Erwin: *Phys. Rev.* **B76** (2007) 054305.
- [33] K. Enami, A. Nagasawa and S. Nenno: *Scr. Metall.* **12** (1978) 223.
- [34] L. E. Tanner, D. Schryvers and S. M. Shapiro: *Mater. Sci. Eng. A* **127** (1990) 205.
- [35] M. Fromm, U. Klemradt, G. Landmesser and J. Peisl: *Mater. Sci. Eng. A* **273** (1999) 291.

-
- [36] A. Gonzalez-Comas, L. Mañoa, M. Cankurtaran, G. A. Saunders and F. C. Lovey: *J. Phys.: Condens. Matter.* **10** (1998). 9737
- [37] G. van Tendeloo, M. Chandrasekaran and F. C. Lovey: *Proceedings of ICOMAT-86* (1987) 868.
- [38] S. Hoshino, G. Shirane, M. Suezawa and T. Kajitani: *Jap. J. Phys.* **14** (1975) 1233.
- [39] M. Suezawa and K. Sumino: *Scr. Metall.* **10** (1976) 789.
- [40] N. Nakanishi, T. Takano, M. Hashimoto, H. Morimoto and S. Miura: *Scripta Metall.* **12** (1978) 271.
- [41] M. Mori, Y. Yamada and G. Shirane: *Solid St. Commun.* **17** (1975) 127.
- [42] A. Nagasawa, T. Makita, N. Nsksnih, M. Izumi and Y. Morii: *Metall. Mater. Trans. A* **19** (1988) 793.
- [43] N. Nakanishi, Y. Murakami and S. Kachi: *Scripta Metall.* **5** (1971) 433.
- [44] Y. Murakami and S. Kachi: *Jap. J. appl. Phys.* **13** (1974) 1728.
- [45] S. Kashida and H. Kaga: *J. Phys. Soc. Japan* **42** (1977) 499.
- [46] K. R. Keller and J. J. Hanak: *Phys. Rev.* **154** (1967) 628.
- [47] W. Rehwald: *Phys. Lett.* **27A** (1968) 287.
- [48] J. D. Axe and G. Shirane: *Phys. Rev.* **B8** (1973) 1965.
- [49] E. Pytte: *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 1176.
- [50] G. Shirane and J. D. Axe: *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1803.
- [51] L. R. Testardi and T. B. Bateman: *Phys. Rev.* **154** (1967) 402.
- [52] M. Rosen and H. Klimker: *Phys. Rev.* **184** (1969) 466.
- [53] D. J. Gunton and G. A. Saunders: *Solid St. Commun.* **14** (1974) 865.
- [54] D. Y. Chung, D. J. Gunton, and G. A. Saunders: *Phys. Rev.* **B13** (1976) 3239.
- [55] D. J. Gunton and G. A. Saunders: *Solid St. Commun.* **12** (1973) 569.
- [56] M. R. Madhava and G. A. Saunders: *Solid St. Commun.* **19** (1976) 791.
- [57] S. Muto, S. Takeda, R. Oshima and F. E. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) 1387.
- [58] 大嶋隆一郎: *日本金属学会誌* **28** (1989) 493
- [59] K. Tanaka, K. Hiraga and R. Oshima: *Mater. Trans. JIM* **33** (1992) 215.

- [60] 杉山昌章, 大嶋隆一郎, 藤田英一: 日本金属学会誌 **48** (1984) 881.
- [61] S. Muto, S. Takeda and R. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) 206.
- [62] R. Oshima, M. Sugiyama and F. E. Fujita: Metall. Trans. A **19A** (1988) 803.
- [63] 唯木次男, 清水謙一: 日本金属学会誌 **34** (1970) 77.
- [64] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. A **19A** (1988) 2723.
- [65] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. A **19A** (1988) 2931.
- [66] G. Hausch: J. Phys. Soc. Japan **37** (1974) 819.
- [67] G. Hausch: J. Phys. Soc. Japan **37** (1974) 824.
- [68] T. Tajima, T. Endo, Y. Ishikawa and W. G. Strling: Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 519.
- [69] S. Zirinsky: Acta metall. **4** (1956) 164.
- [70] F. Rothwarf and L. Muldower: J. Appl. Phys. **33** (1962) 2531.
- [71] Y. Noda, M. Takimoto, T. Nakagawa and Y. Yamada: Metall. Trans. **19A** (1988) 265.
- [72] Y. Green and M. Rosen: J. Phy. Chem. Sol. **37** (1976) 669.
- [73] T. Ohba, Y. Emura and K. Otsuka: Meter. Trans. JIM **33** (1992) 29.
- [74] Y. Tsunoda: J. Magne. and Magn. Mater. **31-34** (1983) 67
- [75] R. T. Harley, R. D. Lowde, G. A. Saunders and C. Underhill: Proc. Inst. Acous. (1978)
- [76] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall, L. E. Tanner: Phys. Rev. **B 51** (1995) 11310.
- [77] V. V. Kokorin, V. A. Chernenko, E. Cesari, J. Pons, C. Segui: J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 6457.
- [78] J. Worgull, E. Petti, J. Trivisonno: Phys. Rev. **B 54** (1996) 15695.
- [79] F. Zuo, X. Su, K. H. Wu: Phys. Rev. **B 58** (1998) 11127.
- [80] A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, P. Entel, K. M. Rabe: Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 11903.
- [81] M. Nishida and C. M. Wayman: Metallography **21** (1988) 255.
- [82] T. Honma and H. Takei: J. Jpn. Inst. Met. **39** (1975) 175.

-
- [83] D. P. Dautovich and G. R. Purdy: *Can. Met. Quart.* **4** (1965) 129.
- [84] G. M. Michal and R. Sinclair: *Acta Cryst.* **B 37** (1981) 1803.
- [85] 唯木次男: *日本金属学会会報* **21** (1982) 170.
- [86] T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno: *Mater. Trans. JIM* **33** (1992) 271.
- [87] T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi and K. Otsuka: *Mater. Trans. JIM* **38** (1997) 11.
- [88] C. M. Hwang and C. M. Wayman: *Scripta Metall.* **17** (1983) 381.
- [89] C. M. Hwang and C. M. Wayman: *Scripta Metall.* **17** (1983) 385.
- [90] C. M. Hwang and C. M. Wayman: *Scripta Metall.* **17** (1983) 1345.
- [91] T. Fukuda, T. Saburi, T. Chihara and Y. Tsuzuki: *Mater. Trans. JIM* **36** (1995) 1244.
- [92] T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu: *Mater. Trans. JIM* **31** (1990) 262.
- [93] Y. C. Lo, S. K. Wu and H. E. Horng: *Acta Metall. Mater.* **41** (1993) 747.
- [94] D. P. Dautovich and G. R. Purdy: *Can. Met. Quart.* **4** (1965) 129.
- [95] K. Chandra and G. R. Purdy: *Appl. Phys.* **39** (1968) 2176.
- [96] H. C. Ling and R. Kaplow: *Metall. Trans. A* **12** (1981) 2101.
- [97] E. Goo and R. Sinclair: *Acta Metall.* **33** (1985) 439.
- [98] S. Miyazaki, K. Otsuka and C. M. Wayman: *Acta Metall.* **37** (1989) 1885.
- [99] T. Tamiya, D. Shindo, Y. Murakami, Y. Bando and K. Otsuka: *Mater. Trans. JIM* **39** (1998) 714.
- [100] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **47** (1983) 9.
- [101] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **47** (1983) 31.
- [102] D. Shindo, Y. Murakami and T. Ohba: *MRS Bulletin* (2002) 121.
- [103] Y. Yamada: *Mater. Trans. JIM* **33** (1992) 191.
- [104] H. Tietze, Müllner and B. Renker: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) L529.
- [105] S. Sarkar, X. Ren and K. Otsuka: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 205702.
- [106] O. Mercier, P. Brüsich and W. Bürer: *Helv. Phys. Acta* **53** (1980) 243.

- [107] P. Moine, J. Allain and B. Renker: *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) 2517.
- [108] S. K. Satija and S. M. Shapiro: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6031.
- [109] M. B. Salamon, M. E. Meichle and C. M. Wayman: *Phys. Rev. B* **31** (1985) 7306.
- [110] S. M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii and Y. Yamada, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4314.
- [111] Y. Yamada, *Metal. Trans. A* **19A** (1988) 777.
- [112] Y. Murakami and D. Shindo: *Mater. Trans. JIM* **40** (1999) 1092.
- [113] W. Cai, Y. Murakami and K. Otsuka: *Mater. Sci. Eng. A* **273-275** (1999) 186.
- [114] D. Shindo and Y. Murakami: *Sci. Tech. Adv. Mater.* **1** (2000) 117.
- [115] Y. Murakami and D. Shindo: *Philos. Mag. Lett.* **81** (2001) 631.
- [116] Sivan Kartha: *Phys. Rev. B* **52** (1995) 803.
- [117] James P. Sethna, Sivean Kartha, Teresa Castan and James Krumhansl: *Physica Scripta* **T42** (1992) 214.
- [118] I. M. Robertson and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **48** (1983) 421.
- [119] I. M. Robertson and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **48** (1983) 443.
- [120] I. M. Robertson and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **48** (1983) 629.
- [121] P. Loveras, T. Castan, M. Porta, A. Planes and A. Saxena: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 165707.
- [122] P. Loveras, T. Castan, M. Porta, A. Planes and A. Saxena: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 054107.
- [123] S. Sakar, X. Ren and K. Otsuka: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 205702.
- [124] Yu Wang, X. Ren, K. Otsuka and A. Saxena: *Phys. Rev. B* **76** (2007) 132201.
- [125] M.-S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Scripta Mater.* **53** (2005) 869.
- [126] G. L. Zhao, T. C. Leung, B. N. Harmon, M. Keil, M. Mülner and W. Weber: *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7999.
- [127] G. L. Zhao and B. N. Harmon: *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2031.
- [128] T. Fukuda, M.-S. Choi, T. Kakeshita T. Ohba: *Proc. ESOMAT2006, Mater. Sci. Eng. A* **481-482** (2008) 235.
- [129] T. Ohba, D. Kitanosono, S. Morito, T. Fukuda, T. Kakeshita, A. Q. R. Baron and S. Tsutsui: *Mater. Sci. Eng. A* **481** (2008) 254.

-
- [130] T. Yamamoto, M.-S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: *Philos. Mag.* **88** (2008) 1027.
- [131] J. L. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* pp. 239.
- [132] H. C. Donkersloot and J. H. N. van Vucht: *J. Less Common Met.* **20** (1970) 83-91.
- [133] K. Otuka, K. Oda, Y. Ueno, M. Piao, T. Ueki and H. Horikawa: *Scripta Metall. Et Mater.* **29** (1993) 1355.
- [134] D. Golberg, Ya Xu, Y. Murakami, S. Morito, K. Otsuka, T. Ueki and H. Horikawa: *Scripta Metall. Et Mater.* **30** (1994) 1349.
- [135] N. M. Matveeva, V. N. Khachin and V. P. Sivokha: *Stabil'nye Ii Metastabil'nye Fazovye Ravnovesiya v Metallcheskikh Sistemakh*, (Nauka Publ., Moslva) pp. 25.
- [136] Enami K, Y. Miyasaka and H. Takaura: *Proc. MRS Int'l. Meetings on Advanced Mate.* **9** (1989) 117.
- [137] K. Enami and T. Hoshiya: *Proc. 1st Europ. East-West Symp. on Materials and processes, Int. J. Material and product Technology* **8** (1993) 361.
- [138] K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno: *Proc. ICOMAT-86, JPN Inst. Met.* (1986) 103.
- [139] K. Enami, H. Seki and S. Nenno: *鉄と鋼 (J. of Iron and Steel Inst. Jpn.)* **72** (1986) 563.
- [140] 井誠一郎: 熊本大学大学院自然科学研究科博士論文 (2002).
- [141] Y. Murakami, S. Kidu and D. Shindo: *J. Phys. IV France* **112** (2003) 1031.
- [142] G. Bihlmayer, R. Eibler and A. Neckel: *Phys. Chem.* **96** (1992) 1626.
- [143] T. Yamamoto, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Mater. Trans. JIM* **47** (2006) 594.
- [144] P. D. Frost, W. H. Parris, L. I. Hirsch, J. R. Doig and C. M. Schwartz: *Trans. ASM* **46** (1954) 231.
- [145] 西村孝, 大山英人: *軽金属* **36** (1986) 778.
- [146] 飛田守孝, 助台栄一: *日本金属学会会報* **26** (1987) 887.
- [147] J. M. Silcock: *Acta Metall.* **6** (1958) 281.
- [148] B. A. Hatt and J. A. Roberts: *Acta Metall.* **6** (1960) 575.
- [149] S. A. Spachner: *Trans. Met. Soc. AIME* **212** (1958) 57.

- [150] J. M. Silcock, M. H. Davies and H. K. Hardy: *Nature* **175** (1955) 731
- [151] J. M. Silcock: *Acta Met.* **6** (1958) 481.
- [152] J. M. Silcock, M. H. Davies and H. K. Hardy: *Symposium on the Mechanism of Phase Transformation in Metals*, London, *Inst. of Metals Monogr.* **18** (1955) 93.
- [153] M. J. Blackburn and J. C. Williams: *Trans. Met. Soc. AIME* **242** (1968) 2461.
- [154] J. C. Williams and M. J. Blackburn: *Trans. Met. Soc. AIME* **245** (1969) 2352.
- [155] A. T. Balcerzak, C. W. Dawson, K. K. McCabe and S. L. Sass: *9 me cong. intern. micr. éctr. Grenoble* (1970) 483.
- [156] K. K. McCabe and S. L. Sass: *Philos. Mag.* **23** (1971) 957.
- [157] D. de Fontaine, N. E. Paton and J. C. Williams: *Acta Met.* **19** (1971) 1153.
- [158] 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: *日本金属学会誌* **54** (1990) 743.
- [159] 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: *日本金属学会誌* **55** (1991) 260.
- [160] 吉田秀彦: *金属学会誌* **20** (1956) 292.
- [161] E. U. Lee: *J. Appl. Cryst.* **3** (1970) 413.
- [162] A. E. Curzon, T. S. Luhman and J. M. Silcock: *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 425.
- [163] T. S. Luhman and A. E. Curzon: *J. Mater. Sci.* **7** (1972) 710.
- [164] S. L. Sass and B. Borie: *J. Appl. Cryst.* **5** (1972) 236.
- [165] 大塩英世, 吉賀章政, 足立正雄: *金属学会誌* **33** (1969) 437.
- [166] B. S. Hickman: *Trans. Met. Soc. AIME* **246** (1968) 1329.
- [167] M. Croutzeilles, P. Mirand et A. Saulnier: *Compt. Rend.* **253** (1961) 2685.
- [168] 宮城政和, 森川正樹, 新成夫: *金属学会誌* **32** (1968) 756.
- [169] W. G. Brammer, Jr. and C. G. Rhodes: *Philos. Mag.* **16** (1967) 477.
- [170] A. T. Balcerzak and S. L. Sass: *Met. Trans.* **3** (1972) 1601.
- [171] 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: *日本金属学会誌* **52** (1988) 1206.
- [172] T. Amed and H. J. Rack: *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 4267.
- [173] H. Y. Kim, S. Miyazaki: *Materials Science and Engineering A* **438-440** (2006) 839.
- [174] T. Sasaki and Y. Muto: *Physica B* **165** (1990) 291-291.
- [175] S. Handa, H. Matsumoto: *International Congress Series* **1284** (2005) 239.

- [176] 万谷義和, 竹元嘉利, 飛田守孝, 榊原精: 日本金属学会誌 **66** (2002) 1022.
- [177] 竹元嘉利, 清水一郎, 榊原精, 瀬沼武秀: 日本金属学会誌 **70** (2006) 110.
- [178] Y. Mantani and M. Tajima: *Matr. Sci. Eng. A* **442** (2006) 409.
- [179] 松本創, 助台榮一, 橋本初次郎: 日本金属学会誌 **67** (2003) 635.
- [180] H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mate. Trans.* **45** (2004) 2443.
- [181] H. S. Kim, S-H. Lim, I-D Y, W-Y Kim: *Sci. Eng. A* **449** (2007) 322.
- [182] H. A. Robinson, J. R. Doig, M. W. Mote, C. M. Schwartz and P. D. Frost: *J. Metals* **8** (1956) 1544.
- [183] B. A. Hatt, J. A. Robert and G. I. Williams: *Nature* **180** (1957) 1406.
- [184] B. A. Hatt and J. A. Robert: *Acta Met.* **8** (1960) 575.
- [185] J. O. Stiegler, J. T. Houston and M. L. Picklesimer: *J. Nucl. Mater.* **11** (1964) 32.
- [186] D. J. Cometto, G. L. Houze, Jr. and R. F. Hehemann: *Trans. Met. Soc. AIME* **233** (1965) 30.
- [187] M. Chaturvedi and K. Tangri: *Trans. Met. Soc. AIME* **245** (1969) 259.
- [188] A. J. Perkins, P. E. Yaffe and R. F. Hehemann: *Met. Trans.* **1** (1970) 2785; **4** (1971) 303.
- [189] C. W. Dawson and S. L. Sass: *Met. Trans.* **1** (1970) 2225.
- [190] S. L. Sass: *Acta Met.* **17** (1969) 813.
- [191] T. S. Kuan and S. L. Sass: *Philos. Mag.* **36** (1977) 1473.
- [192] S. C. Moss, D. T. Keating and J. D. Axe: *Mat. Res. Bull. Proc. Conf. on Phase transitions and Their Applications in Materials Science Pergamon Press* (1973) 179.
- [193] S. L. Sass: *J. Less Common Metals* **28** (1972) 157.
- [194] W. A. Jackson, A. J. Perkins and R. F. Hehemann: *Met. Trans.* **1** (1970) 2014.
- [195] S. K. Sikka, Y. K. Vohba and R. Chidambaram: *Prog. Mater. Sci.* **27** (1982) 245.
- [196] M. P. Usikov and V. A. Zilbershtein: *Phys. Status Solidi* **19** (1973) 53.
- [197] A. R. Kutsar, *Fiz. Metal and Metalloved:* **40** (1975), 786.
- [198] O. Bostein, A. Rabinkin and M. talianker: *Scripta Metall.* **15** (1985) 151.

- [199] E. Sarath Kumar Menon: *Scripta Metall.* **16** (1982) 717.
- [200] V. V. Aksenekov, V. D. Blank, Yu. S. Konyayev, A. I. Kuznetsov and E. I. Estrin: *Fiz. Metal Metalloved.* **57** (1984) 394.
- [201] A. V. Dobromyslov, N. I. Taluts, K. M. Demchuk and A. N. Martem'yanov: *Fiz. Metal Metalloved.* **57** (1984) 90.
- [202] Yu. L. Al'shevskiy, B. A. Kul'nitskiy, Yu. S. Konyayev and M. P. Usikov: *Fiz. Metal Metalloved.* **58** (1984), 795.
- [203] Satish C. Gupta, S. K. Sikka and R. Chidambaram: *Scripta Metall.* **19** (1985) 1167.
- [204] C. Stassis and J. Zarestky : *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 1726.
- [205] F. R. Brotzen, E. L. Harmon Jr. A. R. Troiano: *Trans. AIME* **203** (1955) 413.
- [206] E. W. Collings: *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3989.
- [207] J. C. Ho, E. W. Collings: *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3727.
- [208] S. Yoshida and Y. Tsuya: *J. Phys. Soc. Japan* **11** (1956) 1206.
- [209] S. Komatsu, T. Sugimoto: *Titanium'80*, Ed. by H. Kimura and O. Izumi : *Met. Soc. AIME* (1980) 1353.
- [210] S. Komatsu, T. Sugimoto: *Titanium'80*, Ed. by G. Lutjering, *DGM* **3** (1985) 1575.
- [211] S. L. Ames, A. D. McQuillan: *Acta Met.* **2** (1954) 831.
- [212] T Saito and T. Furuta: *Science* **300** (2003) 464.
- [213] J. C. Williams and D. de Fontaine: *Met. Trans.* **4** (1973) 2701.

第 2 章

Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における非整合相と TA₂ フォノン軟化との相関

2.1 緒言

第 1 章で述べたように Ti-Ni 系合金において出現する R 相変態はその変態に先立ち様々な物性異常が現れ [1-4], 多くの研究者の関心を集めてきた. 以前の研究ではフォノン軟化や IC 相における非整合な位置の散漫な衛星反射は R 相変態と関連しているとされてきたが [5-10], Choi らの研究によって非整合な位置に現れる散漫な衛星反射は R 相ではなく C 相の前駆現象であることが示唆されており [11], この散漫な衛星反射はフェルミ面のネスティング効果に起因していることが Yamamoto らによって提案されている [12]. ここで, IC 相における散漫な衛星反射が現れる位置とフォノン軟化が現れる位置が同じ Σ 軸上の $1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ 付近であることから, 衛星反射はフォノンが凍結した結果出現したと考えられる. しかしながら, 直接的に TA₂ 分枝のフォノン軟化と散漫な衛星反射との関係については未だ明確にされていない. この両者の関係を明らかにするためには IC 相の変調構造が TA₂ 分枝のフォノンと対応した伝播ベクトル $\vec{q}=\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ 方向であり, 原子変位方向が $\vec{R}=[110]$ 方向の横波変位波により構成されていることを確認すればよい. そこで, 本章では TA₂ 分枝のフォノン軟化と非整合な位置に現れる散漫な衛星反射との関係について電子線回折実験により明らかにし, Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における物性異常と構造相変態との関係をより詳細に考察することとした.

2.2 実験方法

Ti-44Ni-6Fe 合金は、スポンジチタン (99.7 wt.%), 粒状ニッケル (99.9 wt.%), および電解鉄 (99.9 wt.%) を原料としインゴットをアーク溶解により作製した。溶解は非消耗タングステン電極と水冷銅坩堝を用いてアルゴン雰囲気中で行い、組成を均一にするため、溶解するたびに試料を反転させ数回溶解を繰り返した。このインゴットの形を整えたものを原料供給棒とし、クリスタルシステム社製の四楕円鏡型赤外線加熱焼鈍炉を用いて浮遊帯熔融法 (FZ; Floating Zone method) により、単結晶を作製した。その際、融液の対流を促進するため供給棒と種結晶を逆方向に回転させた。育成速度は 5mm / hour であり、1ℓ / min の Ar 気流中で育成した。得られた単結晶の組成を均一化するため、石英管に真空封入して 1273 K で 24 時間保持した後、氷水中に焼入れた。単結晶から放電加工機を用いて各測定用に試料を切り出した後、エメリー紙により研磨し表面を平坦にし、石英管に真空封入し 1273 K で 1 時間の歪み取り熱処理を行い、電解研磨により熱処理で生じた酸化膜を除去した。電解研磨は、研磨液として 95vol.% CH₂COOH- 5vol.% HClO₄ 混合液を用い、電圧約 25 V, 電流約 1 A の条件で約 1 分間行った。作製した試料が意図した変態挙動を示しているか確認するため電気抵抗測定を行なった。電気抵抗測定は Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) を用い、4 端子交流法にて行った。試料の形状は約 9 mm × 1 mm × 0.3 mm とし、その両端に直径 0.10 mm の 4 本の金線をスポット溶接し、試料に 200 mA の定常電流を流して測定した。測定温度範囲は 4.2 K から 350 K で、加熱・冷却の両過程において測定し、昇降温速度は 1.0 / min とした。電気抵抗測定の結果を図 2.1 に示す。約 210 K において電気抵抗の極小値が出現したこと、および過熱・冷却過程において温度ヒステリシスがないことが見てとれる。このことは以前の報告とよい一致を示しており [11], 意図した組成の試料が作製できたことが確認できた。透過型電子顕微鏡観察用試料は、放電加工機を用いて薄板状とし、これを直径約 3 mm の円盤状に打ち抜いて作製した。最終的な試料はストルアス社製テヌポール 5 を用いて、Twin-jet 法にて作製した。観察には超高圧電子顕微鏡センターの HITACHI H-800 型透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧は 200 kV とした。暗視野像、回折図形の記録にはイメージングプレートを用いた。また、液体窒素による試料冷却を行い、室温から冷却

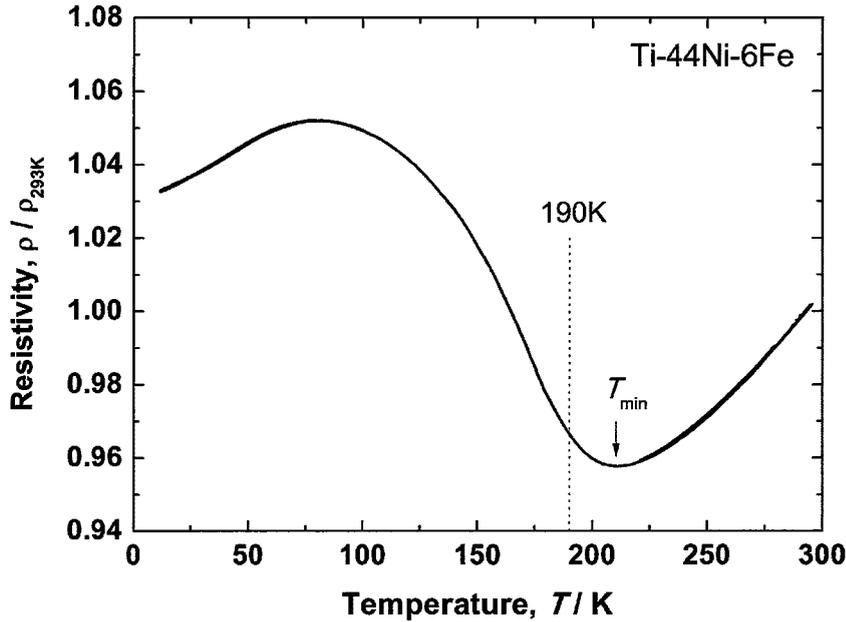


図 2.1 Ti-44Ni-6Fe 合金における電気抵抗の温度依存性.

過程において観察した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Ti-44Ni-6Fe 合金における非整合相の変調構造の決定

まず、IC 相における散漫な衛星反射が横波変位波により構成されていることを確認する。

図 2.2(a) に 190 K における $[111]$ を電子線入射方向としたときの電子線回折図形を、図 2.2(b) に同温度において図 2.2(a) の回折図形を $[1\bar{1}0]^*$ 軸の周りに約 8 度回転させて得た図形を示す。図 2.2(a) の図中点線で囲った部分の一次元強度プロファイルを取り、B2 相に対応する Bragg 反射を単位長さとしたとき衛星反射の位置は $\bar{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{c} 0 \rangle^*$ ($\zeta = 0.31$) の非整合な位置を示す値であった。この結果は以前の報告と良い一致を示し [12]、本試料の 190 K において以前に観察された IC 相が出現していることを確認した。また、図 2.2(a) で確認できる $1/3[1\bar{1}0]^*$ 付近の散漫な衛星反射が (b) では確認できないことがわかる。ここで、それぞれの回折図形において、 $\bar{1}10^*$ 反射を始点とし、 $1\bar{1}0^*$ 反射を終点としたときの一次元強度プロファイルを図 2.2(a') およ

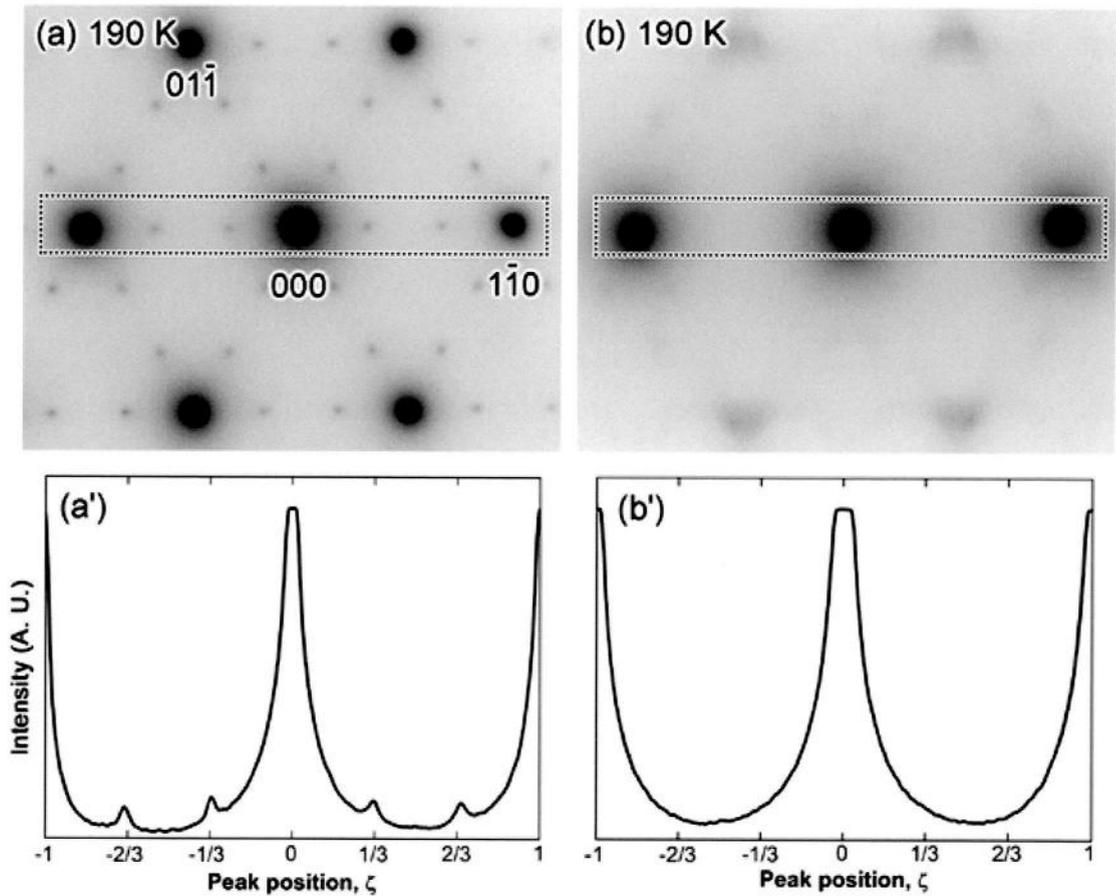


図 2.2 (a)190 K において電子線入射方向を $[111]$ 方向としたときの電子線回折図形, (b) (a) の図を $[1\bar{1}0]^*$ 軸に約 8 度回転させた回折図形.

び (b') に示す. これらの強度プロファイルにより図 2.2(a) では衛星反射が現れており, 図 2.2(b) 図では現れていないことがより明確にわかる. 電子線回折図形において逆格子点の原点を通る軸上に現れる衛星反射は, 縦波変位に由来するものであり, 完全な横波変位の場合には衛星反射は現れないため, Ti-44Ni-6Fe 合金において出現する IC 相の変調構造は横波変位波により構成されていることが確認できた. これらの結果は R 相変態を示す Ti-48Ni-2Fe 合金を用いて Murakami らが行った電子線回折の結果 [13], および Ti-46.8Ni-3.2Fe 合金を用いて Shapiro らが行った X 線回折の結果とよい一致を示している [14].

次に変調構造における原子変位方向を以下のような手法を用いて決定する.

IC 相において出現する散漫な衛星反射は衛星反射の散乱ベクトル \vec{g} と原子変位ベクトル \vec{R} との内積がゼロとなるような条件下では電子線回折図形上に現れないと予想される. ここで, 散乱ベクトル \vec{g} は B2 相の散乱ベクトル \vec{g}_{B2} と伝播ベクトル \vec{q} を用い

ると、散乱ベクトル \vec{g} は $\vec{g} = \vec{g}_{B2} + \vec{q}$ と表せる。また、上述のように IC 相は横波であることより常に $\vec{q} \cdot \vec{R} = 0$ が成り立つ。従って、 $\vec{g} \cdot \vec{R} = 0$ を満たすのは $\vec{g}_{B2} \cdot \vec{R} = 0$ のときである。すなわち、散漫な衛星反射が出現しない回折図形が得られたときの電子線入射方向が変調構造の原子変位方向である。表 2.1 に各種条件において衛星反射の出現の有無を示した。ここで散漫な衛星反射が TA_2 分枝のフォノン軟化と関連しているならば原子変位方向 \vec{R} は $[110]$ となることが予想される。このことから表 2.1 の右の欄のように電子線入射方向が $[110]$ のときのみ衛星反射が回折図形上に現われないと推察できる。図 2.2 より電子線入射方向 $[111]$ においてはすでに衛星反射の出現が確認されている。従って、電子線入射方向 $[001]$ 方向および $[110]$ 方向からの回折図形を調査することとした。

表 2.1 散漫な衛星反射の出現条件.

\vec{R}	Zone axis // $[111]$	Zone axis // $[001]$	Zone axis // $[110]$
$[111]$	Disappear	Appear	Appear
$[001]$	Appear	Disappear	Appear
$[110]$	Appear	Appear	Disappear

図 2.3 は Ti-44Ni-6Fe 合金における電子線入射方向が $[001]$ および $[110]$ 方位での電子線回折図形を示す。いずれの電子線入射方向でも、B2 型母相に由来する Bragg 反射に加えて、散漫散乱が出現した。なお、本論文において電子回折図形をより明確に表現するため、IC 相において出現する衛星反射を散漫な衛星反射とし、特定の方向にのびるストリークをロッド状ストリークと表現することとする。そしてこれらを総合して散漫散乱と呼ぶ。図 2.3(a) より電子線入射方向を $[001]$ としたとき、 T_{min} 以下の 190 K においては $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^* (\zeta \sim 1/3)$ の位置に衛星反射が存在しているのが確認できる、一方で、図 2.3(b) より $[110]$ を電子線入射方向としたときは T_{min} 以下の温度域においても $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^* (\zeta \sim 1/3)$ の位置における衛星反射は確認されなかった。ここで、衛星反射の位置および強度の温度依存をより定量的に議論するため、図 2.3(a) および (b) の図中の点線で囲んだ場所における一次元強度プロファイルをとり、B2 相に対応した Bragg 反射間の距離で規格化し、図 2.3(a') および (b') にそれぞれ示す。強度プロファイルより電子線入射方向が $[001]$ のときは $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^* (\zeta \sim 1/3)$ の位置

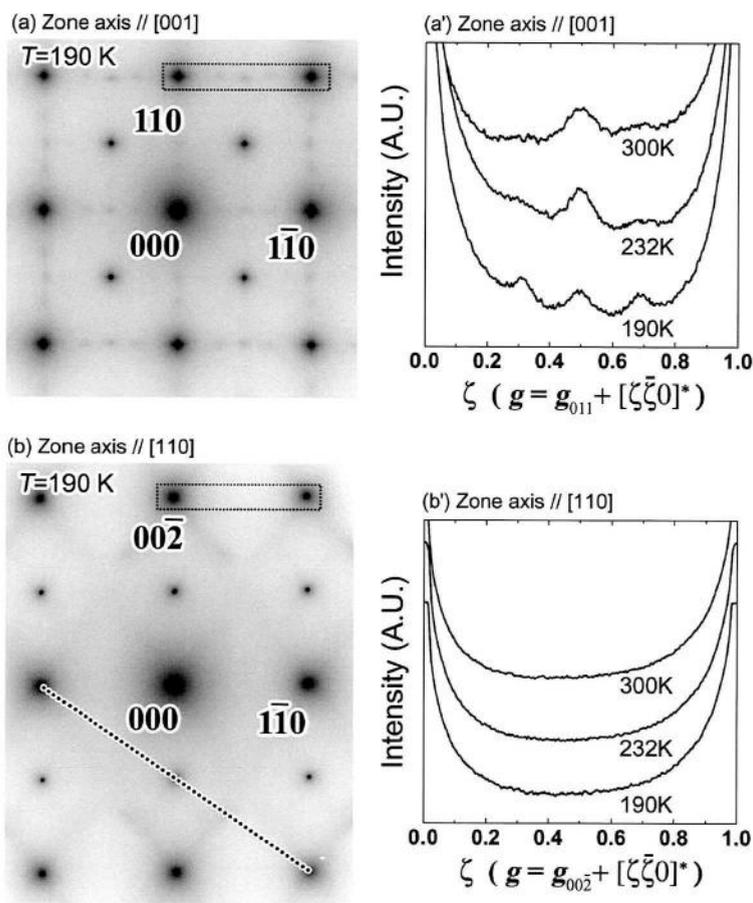


図 2.3 (a) 電子線入射方向 [001] における電子線回折図形, (b) 電子線入射方向 [110] における電子線回折図形, (a') 図 (a) 中の点線で囲った領域における一次元強度プロファイル, (b') 図 (b) 中の点線で囲った領域における一次元強度プロファイル。

に散漫な衛星反射が現れているのに対し, [110] 方向のときは出現していないのが見てとれる。これらの結果は電子線入射方向が [111] および [001] 方向のときは $\vec{g} \cdot \vec{R} \neq 0$ であり, [110] のときは $\vec{g} \cdot \vec{R} = 0$ であることを示唆している。すなわち, 我々の立てた仮説どおり IC 相の変調構造は伝播ベクトル $\vec{q} = [\zeta \bar{\zeta} 0]^*$ 方向および原子変位方向が $\vec{R} = [110]$ 方向の横波変位波により構成されていることが明らかとなり, IC 相は TA₂ 分枝のフォノンが凍結した結果現れたと考えられる。

ここで, 図 2.3 の電子線回折図形において確認できる $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^* (\zeta \sim 1/3)$ 以外の散漫散乱について述べる。図 2.3(a) の図中において確認できる $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^* (\zeta \sim 1/2)$ の位置の散漫な衛星反射の強度およびピーク位置は図 2.3(a') に示す強度プロファイルによると明確な温度依存性を示してことがわかる。このことは $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^* (\zeta \sim 1/2)$ の位置の衛星反射が TA₂ 分枝のフォノン軟化と関係

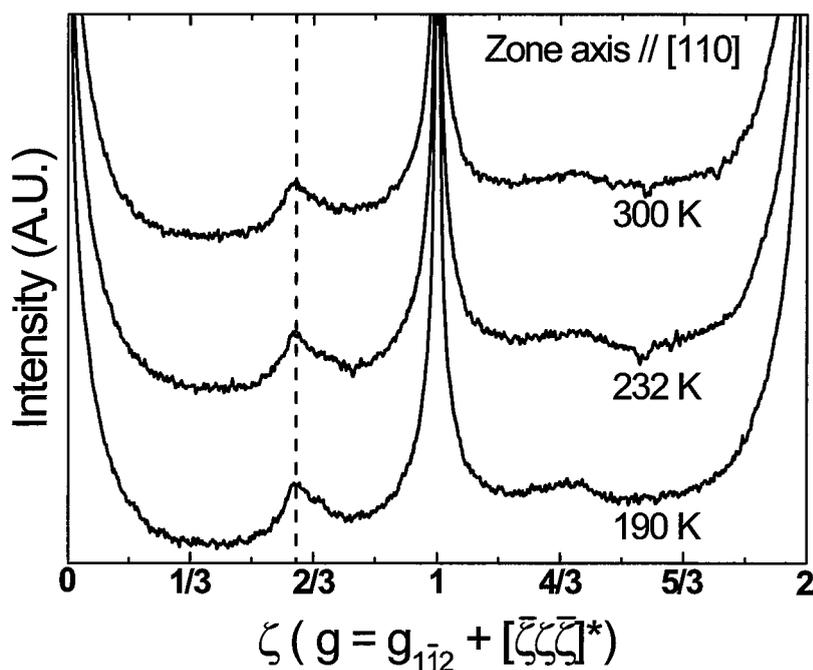


図 2.4 図 2.3(b) において点線で示す場所の一次元強度プロファイル。

していないことを示唆している。また、図 2.3(b) においては B2 相に対応する Bragg 反射から $\langle 112 \rangle^*$ 方向へ伸びるロッド状ストリークが確認できる。このストリークの温度依存性を調査するため、各温度における電子線回折図形の $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]^*$ 方向への一次元強度プロファイルを取り (図 2.3(b) において点線で示した方向)、図 2.4 に示した。この結果より、ロッド状ストリークのピーク位置は 0.62 であり、 $\langle 112 \rangle^*$ 方向から約 5 度ずれた方向へ伸びていることがわかる。また、このストリークも $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta\zeta 0 \rangle^*$ ($\zeta \sim 1/2$) の位置の衛星反射と同様明確な温度依存性を示さず、 TA_2 分枝のフォノン軟化と関係がないと考えられる。これらの結果より、 TA_2 分枝のフォノン軟化と関連している散漫な衛星反射は $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta\zeta 0 \rangle^*$ ($\zeta \sim 1/3$) のみであることが示唆された。

2.3.2 Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における物性異常と構造相変態との相関

上述のように IC 相と TA_2 分枝のフォノン軟化との関係は明らかとなった。本節ではさらにこれまで得られている結果を総合的に考慮し、Ti-44Ni-6Fe 合金において現れる物性異常と構造相変態との相関を考察する。IC 相の出現機構はフォノンのソフト

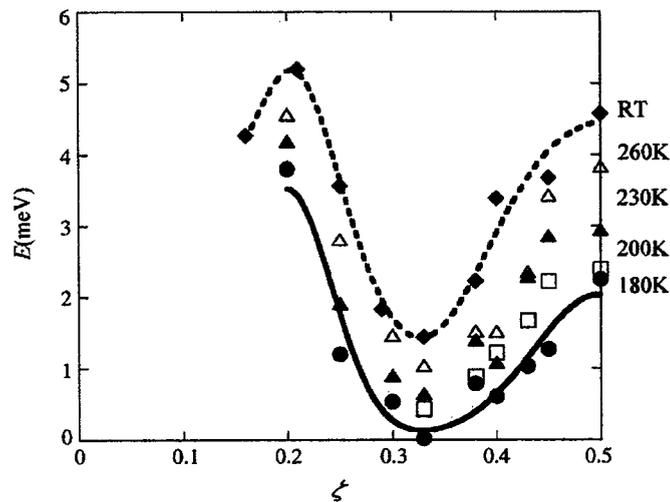


図 2.5 Ti-44Ni-6Fe 合金における TA₂ フォノンの分散曲線 [18].

モードと関連する変位型相変態とみなせることより、以下のように考えられる。Zhao らや Yamamoto らが指摘するように Ti-Ni 系合金の B2 型母相において電子系の不安定性を示すフェルミ面のネスティングが存在し [15, 16], これが強い電子-格子相互作用によりネスティングベクトルに対応した $1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle$ * 付近の TA₂ 分枝のフォノンの軟化が生じる。この考え方を裏付けるように T_{min} 直上の温度における B2 相では TA₂ 分枝に対応した方向に原子が変位している様が蛍光 X 線ホログラフィーから明らかとなっている [17]。さらに温度が低下すると、B2 相から IC 相への変態点でフォノンエネルギーがゼロとなり、変態点以下の温度では軟化した振動モードに対応した静的な歪が電子線回折図形上に現れ、温度の低下とともに、この歪がさらに大きくなると推察される。ここで、フォノンのエネルギーがゼロとなり、B2 相から IC 相への変態が始まるのが、電気抵抗の極小値 T_{min} であると考えられる。しかしながら、Ohba らの報告によると [18], 図 2.5 に示すように、TA₂ 分枝のフォノンは T_{min} 以下の温度においても低下し続け、約 180 K においてゼロになる。

この結果は T_{min} 付近の温度においてフォノンが凍結し、試料全体が一様に B2 相から IC 相へと変態するのではなく、局所的に凍結し、微細な IC 相が母相 B2 相中に均一核生成することを示唆していると考えられる。その後、温度低下に伴いさらに IC 相のドメイン数が増加するとともに、各々の微細な IC 相が成長すると考えられる。従って、変態していない B2 相が T_{min} 以下の温度においても存在しており、結果としてフォノンのエネルギーが T_{min} 以下においても温度低下に伴い減少していると考えられる。

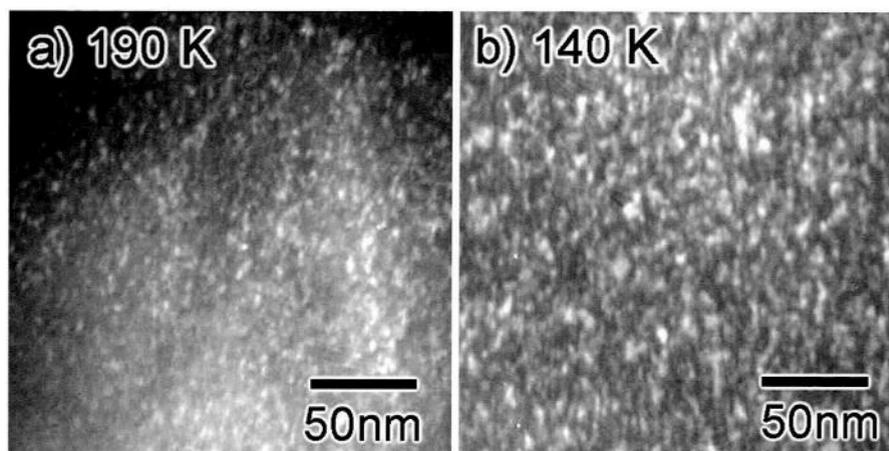


図 2.6 Ti-44Ni-6Fe 合金におけるナノドメイン組織. (a) 190 K, (b) 140 K[11].

そして, 180 K において母相である B2 相が全て微細な球状ドメインへと変態し, 試料全体がナノドメインで埋め尽くされる時点においてフォノンエネルギーが最小となる結果が得られたものと推察できる. また, 一つ一つのドメイン状組織である IC 相は温度低下に伴い IC 相から C 相へと二次的な相変態を示すと考えられる. このドメインは IC 相から C 相へ変態しても温度低下にともなってさらに成長することが確認されている (図 2.6)[11].

次に, この変態過程における電気抵抗の挙動について議論する. T_{min} 付近の温度においてナノドメインが出現しはじめることで電気抵抗値に界面散乱の効果が加味されると考えられる. しかしながら, 温度低下に伴いドメインは成長し, 界面量が減少するため, 抵抗値が 100 K 付近まで増加することは説明できない. このことは界面散乱の効果に加えて, IC 相および C 相のドメインそのものの電気抵抗値が B2 相に比べて高いことが大きな影響を与えていると考えられる. Baba らは Ti-48Ni-2Fe 合金においてレーザー光電子分光を行い, その結果, B2 相よりも電気抵抗値が高い R 相や B19' 相の Fermi 準位近傍の状態密度の減少を報告している [19]. 1 次の相変態が抑制された Ti-44Ni-6Fe 合金や Ti-42Ni-8Fe 合金では, R 相や B19' 相に比べて変化は小さいが, T_{min} 付近の温度において帯磁率が減少することがすでに報告されている [20]. このことは IC 相や C 相状態においても Fermi 準位近傍の状態密度が減少し, 結果的に電気抵抗値が上昇すると考えられる. また, ネスティングを有している母相も変調構造により本来の格子点位置から原子位置が変化しており, 抵抗値が上昇している可能性がある. また, 低温において抵抗値が極大を示すことは, 不安定な母相が消失し, 試料

全体が C 相状態となった後、さらなる温度低下に伴い格子の振動エネルギーが低下することが原因であると考えられる。

2.4 結言

本章では、Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金において現れる散漫な衛星反射と TA₂ 分枝のフォノン軟化の相関について理解するため、電子線回折実験を行った。その結果、IC 相の変調構造は TA₂ 分枝のフォノンと対応した伝播ベクトル $\vec{q} = [\zeta\bar{\zeta}0]^*$ 方向を有しかつ、原子変位方向 $\vec{R} = [110]$ 方向の横波変位波により構成されていることを確認した。このことから IC 相は TA₂ 分枝のフォノンが凍結し、出現することを明確にした。また、これまで得られている実験結果をもとに、IC 相および C 相において現れるナノドメインの核生成・成長機構と電気抵抗の挙動との関係を明らかにした。

参考文献

- [1] P. Moine, J. Allain and B. Renker: *J. Phys. F: Met. Phys.* **14** (1984) 2517.
- [2] S. K. Satija and S. M. Shapiro: *Phys. Rev. B* **29** (1984) 6031.
- [3] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **47** (1983) 9.
- [4] Y. Murakami and D. Shindo: *Philos. Mag. Lett.* **81** (2001) 631.
- [5] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **47** (1983) 9.
- [6] C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **47** (1983) 31.
- [7] D. Shindo, Y. Murakami and T. Ohba: *MRS Bulletin* (2002) 121.
- [8] Y. Yamada: *Mater. Trans. JIM* **33** (1992) 191.
- [9] H. Tietze, Müllner and B. Renker: *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17** (1984) L529.
- [10] S. Sarkar, X. Ren and K. Otsuka: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 205702.
- [11] M.-S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Mori: *Philos. Mag.* **86** (2006) 67.
- [12] T. Yamamoto, M.-S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: *Philos. Mag.* **88** (2008) 1027.
- [13] Y. Murakami and D. Shindo: *Mater. Trans. JIM* **40** (1999) 1092.
- [14] S. M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii and Y. Yamada: *Phys. Rev. B* **30** (1984) 4314.
- [15] G. Geunaer: *Density Waves in Solids* (Addison-Wesley Longmans, Massachusetts, 1994).
- [16] 鹿兒島誠一: 低次元導体 (裳華房, 東京, 2000).
- [17] W. Hu, K. Hayashi, T. Yamamoto, N. Happo, S. Hosokawa, T. Terai, T. Fukuda,

- T. Kakeshita, H. Xie, T. Xiao and M. Suzuki: *Phys. Rev. B* **80** (2009) 060202(R).
- [18] T. Ohba, D. Kitano, S. Morito, T. Fukuda, T. Kakeshita, A. Q. R. Baron and S. Tsutsui: *Mater. Sci. Eng. A* **481** (2008) 254.
- [19] 馬場輝久, 石坂香子, 木須孝幸, 下志万貴博, 幸埴, 渡辺俊太郎, 横谷尚陸, 富樫格, 福田隆, 掛下知行: 2009 年春日本金属学会春季大会講演概要.
- [20] M.-S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Scripta Mater.* **53** (2005) 869.

第3章

Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における整合相および非整合相からの応力誘起変態

3.1 緒言

前章では Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金において出現する IC 相の変調構造を決定し、本合金において現れる TA₂ 分枝のフォノン軟化と散漫な衛星反射の相関について明らかにするとともに、本合金系において現れる一連の構造相変態と物性異常との関係について理解した。本章ではさらに低温において現れる C 相と R 相との関係について理解を深める。

Choi らによると Ti-44Ni-6Fe 合金において、電気抵抗-温度曲線の極小値である約 210 K で $\vec{g}_{B2} + 1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ 付近の非整合な位置に現れる散漫な衛星反射は約 185 K において $\vec{g}_{B2} + 1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ の整合な位置に固定される [1]。さらにこの変態において格子定数の不連続性、潜熱、および電気抵抗-温度曲線における温度ヒステリシスが現れないことから [2]、この変態は 2 次に極めて近い非整合-整合変態 (IC-C 変態) であり、このことより IC 相は C 相の前駆現象であるとしている [1]。ここで、電子線回折図形においては C 相と R 相の両相とも $\vec{g}_{B2} + 1/3\langle\zeta\bar{\zeta}0\rangle^*$ の整合な位置に明瞭な反射が現れ、非常に類似している。しかしながら、彼女らは C 相と R 相との相違を以下のように示しており、これらの結果をもとに、C 相と R 相とは異なる相であるとして

いる。

- i) R 相は $\langle 111 \rangle$ 方向の格子歪が生じるのに対し, C 相は $\langle 111 \rangle$ 方向の格子歪が生じない [1].
- ii) R 相は板状のドメイン組織を有しているのに対し, C 相はナノスケールの球状ドメイン組織から構成されている [1].
- iii) R 相状態における $\vec{g}_{B2} + 1/3\langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の衛星反射は縦波変位波のみから構成されているのに対し, C 相状態における同じ位置に現れる衛星反射は強い横波変位波成分と弱い縦波変位波により構成されている [3].

Choi らの非整合な位置に現れる散漫な衛星反射は整合相の前駆現象であるという解釈において, C 相は R 相とは異なった相であることが非常に重要である. しかしながら, 上述の結果だけでは C 相と R 相とが明確に異なった相であると結論付けるためには得られている情報が少なく, 本当に C 相が R 相と異なった相であるのか否かについて, より深い議論をする必要がある. 従って, C 相と R 相との相違について, より詳細な調査を行なうことが求められる. もし, C 相と R 相との間に物理的な不連続が存在しているのであれば, C 相状態において外場を印加することで熱誘起では現れない, C-R 変態が生じると考えられる. このことを見出すことができれば C 相と R 相とが明確に異なった相であると結論付けられる. 本章では最適な外場として, 一軸応力を選択し, C 相からの応力誘起 R 相変態が生じるのか否かを Ti-44Ni-6Fe 合金を用いて調査する. また, C 相へと連続的に変化する IC 相からの応力誘起変態を Ti-42Ni-8Fe 合金を用いて調査し, Ti-44Ni-6Fe 合金において得られた結果を補完することとした. また, 本章では圧縮試験により得られたヤング率より本合金系における Γ 点の異常についても議論する.

3.2 実験方法

スポンジチタン (99.7mass%), 粒状ニッケル (99.99 mass%) および電解鉄 (99.9 mass%) を原料としてアーク溶解により Ti-(50-x)Ni-xFe ($x=6, 8$) 合金インゴットを

溶製した。アーク溶解は非消耗タングステン電極と水冷銅坩堝を用いてアルゴン雰囲気中で行い、組成を均一にするため、溶解するたびに試料を反転させ数回溶解を繰り返した。このインゴットの形を整えたものを原料供給棒とし、クリスタルシステム社製の四楕円鏡型赤外線加熱焼鈍炉を用いて浮遊帯熔融法 (Floting Zone 法) により単結晶を育成した。その際、融液の対流を促進するため供給棒と種結晶を逆方向に回転させた。育成速度は 5mm / hour であり、1ℓ / min の Ar 気流中で育成した。得られた単結晶の組成を均一にするため、石英管に真空封入して 1273 K で 24 時間保持した後氷水中に焼入れた。単結晶の方位を背面ラウエ法により決定し、放電加工機により切り出した後、石英管に真空封入し 1273 K で 1 時間の溶体化処理を行った。切り出した試料サイズを表 3.1 および表 3.2 に示す。また、熱処理で生じた酸化膜は電解研磨により除去した。電解研磨は研磨液として 87vol.% CH₃COOH-13vol.% HClO₄ 混合液を用い、電圧約 30V、電流 0.5A の条件で行った。

表 3.1 Ti-44Ni-6Fe 合金の単結晶試料.

試料名	試料サイズ	用途
A	$2.7([1\bar{1}0]_p) \times 2.6([001]_p) \times 8.5([110]_p)\text{mm}^3$	熱サイクル試験, 圧縮試験
B	$3.6([1\bar{1}0]_p) \times 2.2([001]_p) \times 9.2([110]_p)\text{mm}^3$	X 線回折実験
C	$2.85([100]_p) \times 3.42([010]_p) \times 3.93([001]_p)\text{mm}^3$	直方体共振法

表 3.2 Ti-42Ni-8Fe 合金の単結晶試料.

試料名	試料サイズ	用途
A	$2.7([1\bar{1}0]_p) \times 2.6([001]_p) \times 8.5([110]_p)\text{mm}^3$	熱サイクル試験, 圧縮試験
B	$3.6([1\bar{1}0]_p) \times 2.2([001]_p) \times 9.2([110]_p)\text{mm}^3$	X 線回折実験

定荷重熱サイクル試験および圧縮試験は、島津製作所の島津オートグラフ AG-I 50kN MODEL M1 型を用いて行った。等温過程により近い状態を実現するために歪み速度を $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ とした。圧縮方向は Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-42Ni-8Fe 合金の試料共に、長手方向である [110] とした。応力は試験機に内蔵されたロードセルにより測定し、歪の測定には共和電業社製の歪ゲージ (KFL-02-120-C1-11) を用い、試料側

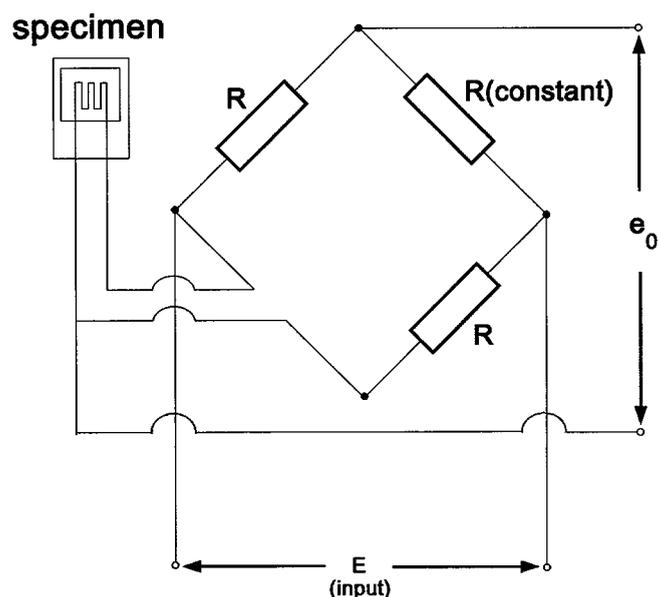


図 3.1 3 線式結線法を用いた歪ゲージによる応力-歪測定の様式図。

面に歪ゲージを接着した。歪ゲージの接続は図 3.1 に示す 3 線式結線法を採用し、リード線による測定誤差を除いた。ブリッジ回路への電圧の印加および出力電圧の測定は動歪測定器（共和電業社製 DPM-711B）により行った。測定される歪量 ε は次式により求まる。

$$\varepsilon = B \frac{e_0}{E}$$

ここで、 e_0 (V) は出力電圧、 E (V) はブリッジ電圧、 B はブリッジ印加電圧 1V の時の出力電圧 $1\mu\text{V}$ に対する歪量を示した校正係数であり、本研究に用いた歪ゲージの校正係数 B は 5×10^{-3} であり、ブリッジ電圧は 0.5 V とした。測定温度範囲は約 100 K から 360 K とした。歪ゲージが温度変化により示す見かけの歪は石英の膨張係数を測定することで補正した。X 線回折実験 (XRD) はマックスサイエンス（現ブルカー・エイエックスエス）社製自動 X 線回折計システム MXP3 を用いて線源として $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、管電圧 40 kV、管電流 30 mA とし、測定範囲はステップ幅 0.02° 、 $2\theta=87^\circ \sim 95^\circ$ で測定を行った。光学系の条件はそれぞれ、発散スリット 1° 、散乱スリット 1° 、受光スリット 0.3 mm、モノクロ受光スリット 0.8 mm とした。測定は室温（約 300 K）と 100 K で行った。尚、内部標準試料として Si 粉末を用いた。

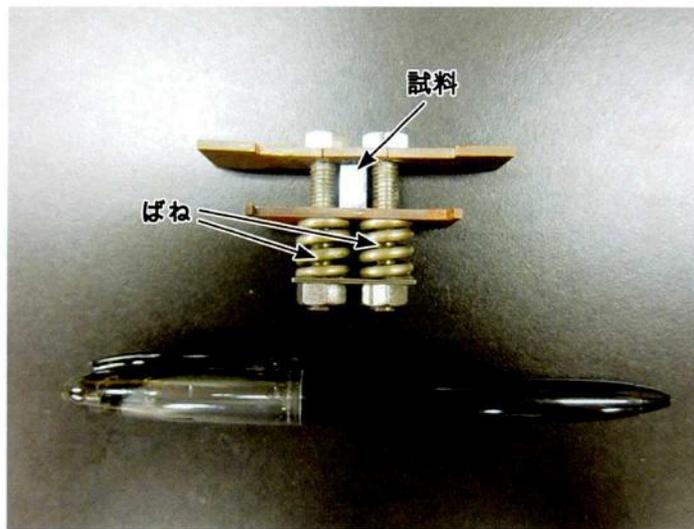


図 3.2 応力負荷 X 線回折実験に用いた圧縮用治具.

また、圧縮応力下での XRD 測定は図 3.2 に示す銅製の治具及び SUS304 製ばねを用いた。

弾性定数測定は、Quantum Design 社製の PPMS(Physical Property Measurement System) を用いて直方体共振法 (RPR: Rectangular Parallelepiped Resonance method) により行った。弾性定数測定には古くからパルスエコー法が用いられているが、この方法で精度の良い測定を行うには 10 mm 角程度以上の比較的大きな単結晶試料が必要となる。対して直方体共振法では 2 mm 角から 3 mm 角程度の小さい試料で、かつ極低温でも測定が可能という利点がある。直方体共振法の測定装置の簡略図を図 3.3 に示す [4]。試料はその対角を 2 枚の圧電素子によって軽く支えられている。この圧電素子の一方に発振器からの信号を加え、試料に振動を与える。また、もう一方の圧電素子から試料の振動の様子を観測する。入力した信号の振動数と試料の固有振動数が一致すると共振を起こし大きな出力が得られる。試料に与えられる振動数を連続的に変化させると同時に試料の振動を観測すると、図 3.4 示すような共振スペクトルが得られる。直方体試料の固有振動は 8 つの振動モードに分類されるが、共振スペクトルを得た段階ではどのピークがどの共振モードに対応するかは不明である。そこで共振スペクトルから弾性定数を得るために、まず適当な弾性定数を仮定し、各共振モードの共振周波数を計算する [5-7]。次に実験で得られた共振周波数と比較しながら、各ピークがどのモードに対応するかを当てはめ、両者が一致するまで弾性定数を変化させながら繰り返し計算を行うことで弾性定数を求めた。測定は 300 K 以下において行なっ

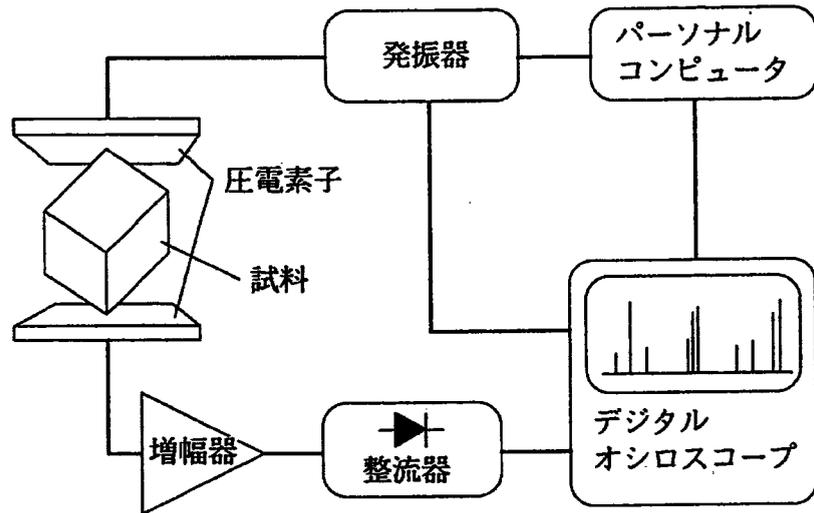


図 3.3 直方体共振法の装置概念図 [4].

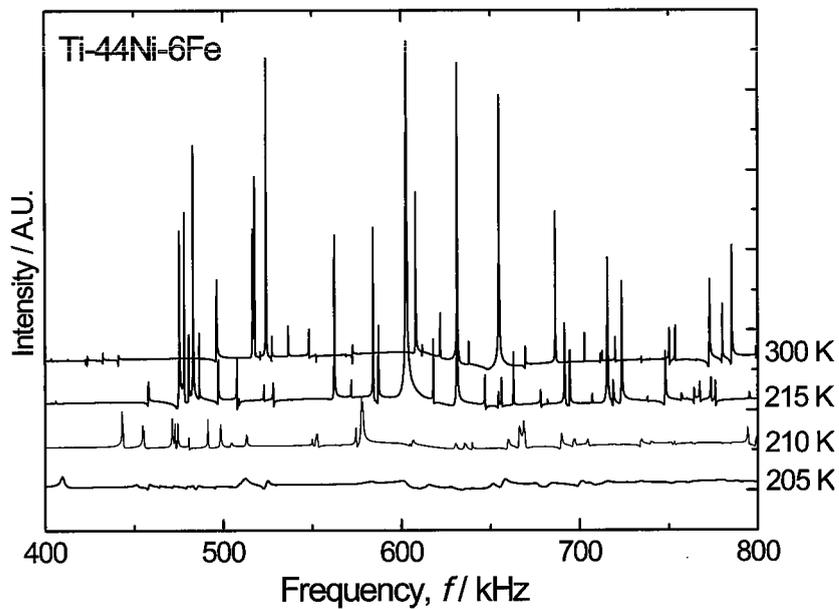


図 3.4 直方体共振法により得られた共振スペクトルの例.

た. 図 3.4 からわかるように 210 K 以下の温度においては明確に共振ピークが得られず, 弾性定数を決定できなかった. このことはナノドメイン組織をともなう IC 相の出現により, 試料に与えた共振振動が減衰したことによると考えられる.

3.3 結果および考察

3.3.1 熱サイクル試験および X 線回折実験の結果

Ti-44Ni-6Fe 合金において熱サイクル試験を行い、その結果を図 3.5 に示す。図 3.5(a) よりこの合金においてはゼロ応力下では応力誘起変態および塑性変形によると考えられる歪は現れなかった。この試験より得られた、線膨張係数は $0.8 \times 10^{-5}/\text{K}$ であり、この値は以前の X 線回折測定より得られた格子定数の温度依存性から計算した約 $1 \times 10^{-5}/\text{K}$ という線膨張係数の値とほぼ一致するため [1]、歪の変化は熱収縮による変化であることがわかる。この結果は XRD 測定結果 (図 3.6) ともよい一致を示していた。応力を負荷していない状態で得られる回折パターンのうち、300 K および 100 K の温度において得られた $2\theta = 91^\circ$ から 94° までの回折パターンを図 3.6(a) および 3.6(b) に示す。300K では B2 相であり、220 反射のピークが見られる。100K では、ピークの分離は見られず、高角側へのピークシフトが見られる。300 K では $2\theta = 92.73^\circ$ にあったピークが 100 K では $2\theta = 92.93^\circ$ へシフトしており、格子定数に換算すると、300K では $a = 0.301 \text{ nm}$ であり、100 K では $a = 0.300 \text{ nm}$ である。これらの値から線膨張係数を計算すると、 $0.8 \times 10^{-5}/\text{K}$ であり、この値は以前求められた線膨張係数の値約 $1 \times 10^{-5}/\text{K}$ とほぼ一致している [1]。また、半値幅をとると、300 K では 0.107° であるのに対し、100 K では 0.168° であった。通常、低温になるにつれ、格子の振動が抑えられるので、ピークは鋭くなり、半値幅は低温になるに伴い小さくなるはずであるが、Ti-44Ni-6Fe 合金の場合には大きくなっている。これらの結果は以前の報告とよい一致を示しており [1, 2]、以前の TEM 観察の結果も合わせて鑑みると [1]、300 K で B2 相であった試料が 100 K においてナノドメイン組織を有する C 相状態となっていることが確認できた。

また、図 3.5 (b), (c) および (d) に示すように 50 MPa, 70 MPa および 100 MPa の応力を負荷した場合、それぞれ室温 (約 300 K) において 0.06% , 0.07% , 0.11% の歪が生じ、その後冷却過程において熱収縮による歪が現れた後、応力誘起変態に伴うと見られる歪量の変化が見られた。歪が生じ始めた温度はどの応力下においてもほぼ 170 K であり、応力による変態温度の依存性は顕著には現れなかった。

100 K において生じた歪の量から、熱収縮による歪量を差し引き、変態歪を算出する

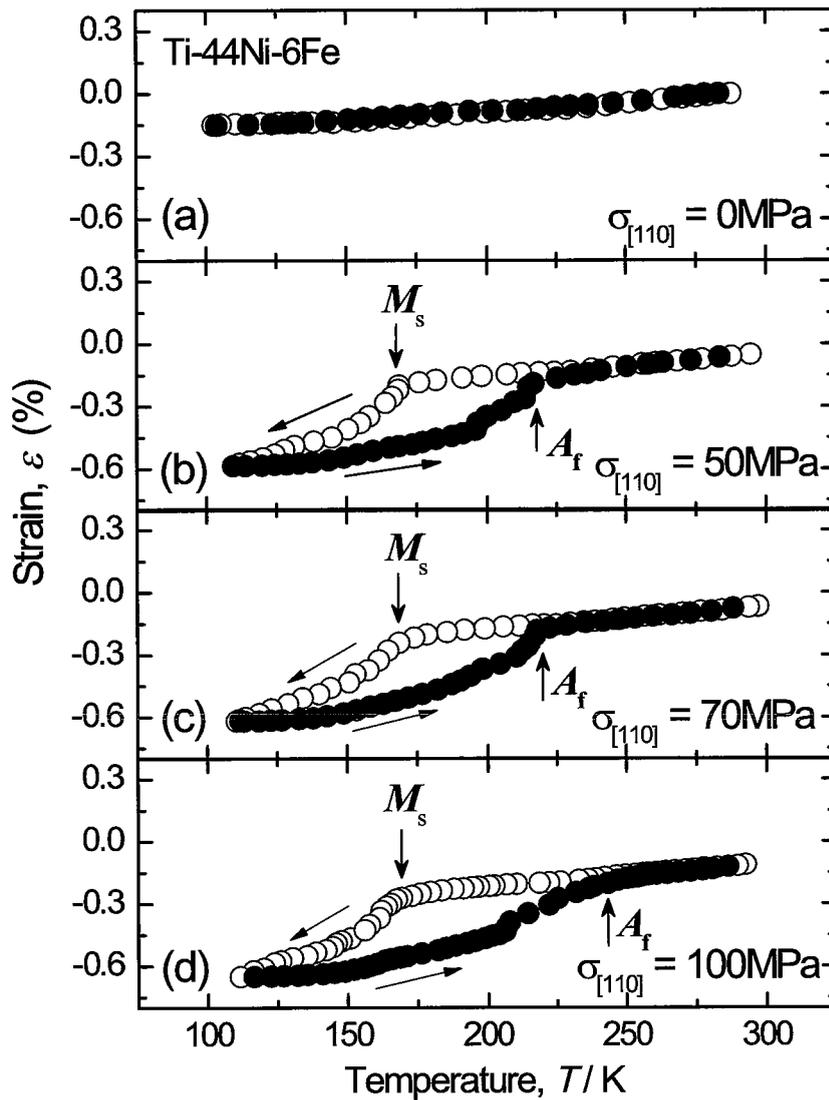


図 3.5 定荷重下での Ti-44Ni-6Fe 合金における歪の温度依存性. (a) $\sigma=0\text{MPa}$, (b) $\sigma=50\text{MPa}$, (c) $\sigma=70\text{MPa}$, (d) $\sigma=100\text{MPa}$.

と、それぞれの応力下において 0.319%, 0.339%, 0.330% であった。また、現れた歪はヒステリシスを描いて加熱過程において全て回復した。歪が完全に回復した温度を逆変態温度 A_f とすると、 A_f はそれぞれ 215 K, 218 K および 247 K であった。一連の過程において温度ヒステリシスを示しているため、応力誘起マルテンサイト変態が生じているのであれば、この変態は 1 次変態であることが示唆される。

次に、応力下における XRD 測定の結果を述べる。図 3.6(c), (d) および (e) に 100 MPa の応力下における 300 K, 170 K および 140 K において得られた $2\theta=91^\circ$ から 94° までの回折パターンを示す。300 K では B2 相であり、 $2\theta=92.71^\circ$ の位置に 220 反射のピークが現れる。このピークはゼロ応力下のときのピーク位置に対して、低角度側にシフトしており、このことは応力負荷に垂直な $(1\bar{1}0)$ 面の面間隔が広がったためである。170 K においては熱収縮により、300 K におけるピーク位置よりも高角度側である $2\theta=93.00^\circ$ にピークがシフトする。一方、熱サイクル試験において変態歪と考えられる歪が現れた 140 K においては、回折ピークが 170 K におけるピーク位置よりも低角度である $2\theta=92.92^\circ$ へとシフトする。この挙動は熱収縮では説明ができない。また、170 K において 0.166° であった半値幅が 140 K では 0.242° へと増加した。300 K において 100 MPa を負荷したときのピークシフトに比べ大きく低角度側へピークがシフトしていることやピークシフトの温度依存性が 170 K から 140 K の間で逆向きになることから、応力誘起変態によりなんらかのマルテンサイト相が出現し (対称性が変化し)、 220_{IC} ピークが分離した後、さらにバリエーション再配列が生じたため、低角度側のピークのみが現れているものと考えられる。

同様に、Ti-42Ni-8Fe 合金において応力誘起マルテンサイト変態に伴う変態歪と形状記憶効果が現れるのか否かについて調査するため、定荷重を付加した状態で熱サイクル試験を行い、その結果を図 3.7 に示す。図 3.7 (a) に示すように Ti-42Ni-8Fe 合金におけるゼロ応力下での熱サイクル試験の結果、加熱・冷却過程において変態および塑性変形に伴う歪は観察されなかった。得られた熱膨張係数は $0.8 \times 10^{-5}/K$ であり、以前 Choi らによって報告されている XRD 測定の結果得られた熱膨張係数の値とよい一致を示す [1]。また、図 3.8(a) に示すゼロ応力下における X 線回折実験の結果より、300 K では、図中でみられるように、220 反射のピークが現れ、100 K においてはこのピークの分離は見られない。また、300 K では $2\theta=92.69^\circ$ にあったピークが熱収縮により 100 K では $2\theta=92.87^\circ$ へシフトし、格子定数に換算すると、300 K では $a=0.301\text{nm}$ であり、100K では $a=0.300\text{nm}$ である。これらの値から線膨張係数を計算すると、 $0.8 \times 10^{-5}/K$ である。この値もまた以前求められた線膨張係数の値約 $1 \times 10^{-5}/K$ とよい一致を示している [1]。半値幅は 300 K では 0.198° であったのに対し、100 K では 0.225° である。従って、この合金においても通常の金属とは異なり、低

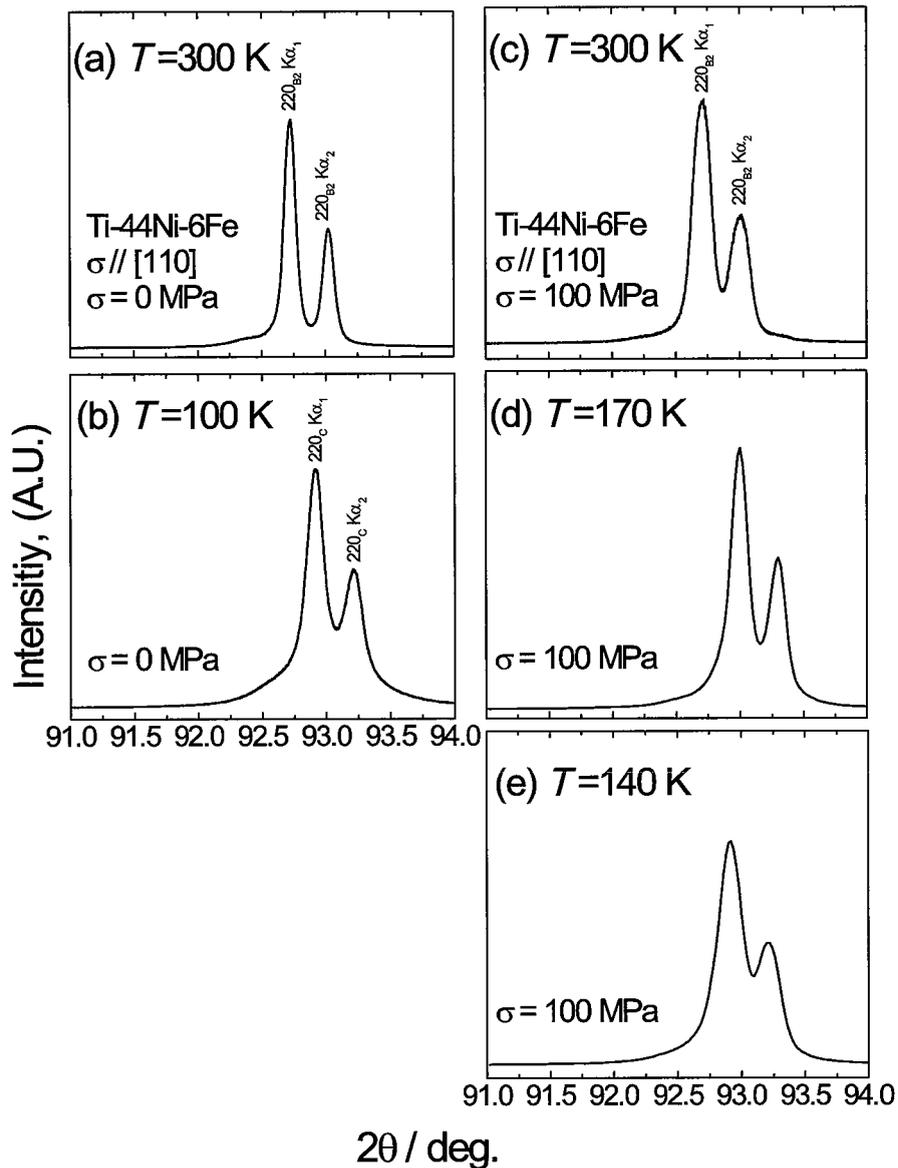


図 3.6 Ti-44Ni-6Fe 合金より得られた X 線回折プロファイル。(a) ゼロ応力, 300 K, (b) ゼロ応力, 100 K, (c) 100 MPa, 300 K, (d) 100MPa, 170 K, (e) 100 MPa, 140 K.

温における半値幅のほうが大きくなっている。これらの結果と以前に行なわれた TEM 観察の結果も合わせると [1], 測定に用いた試料は意図した通り, 300 K においては B2 相であり, 100 K ではナノドメイン組織を有する IC 相状態であることが確認できた。

図 3.7(b), (c) および (d) は 50 MPa, 70 MPa および 100 MPa の応力下における熱サイクル試験の結果を示す。まず, 応力を室温にて負荷した直後, それぞれ 0.06%, 0.07%, 0.10% の歪が現れ, 後述する約 300 K での応力-歪曲線から得られた弾性変形

の歪量がそれぞれの応力下で 0.06 %, 0.08%, 0.11 %であることを確認し, 両実験で得られた歪量がよい一致を示すことを確認した. その後, 冷却過程において, それぞれ約 108 K, 120 K および 139 K において変態歪と考えられる歪が出現した. 100 K において現れた歪量から熱収縮による量を線膨張係数から計算し, 差し引いた歪の大きさはそれぞれ 0.289%, 0.277% および 0.247% であった. また, 現れた歪は加熱過程において全て回復した. 歪が完全に回復した温度を逆変態終了温度 (A_f) としてとると, 50 MPa, 70 MPa および 100 MPa の応力下で A_f はそれぞれ 202 K, 207 K および 214 K であった. 一連の過程において温度ヒステリシスを示しているため, Ti-44Ni-6Fe 合金同様, 応力誘起マルテンサイト変態が生じているのであれば, この変態は 1 次変態であることが示唆される. 現れた歪が相転移によるものであるのかを調査するため約 70 MPa の応力を負荷した状態での X 線回折実験を行い, 300 K および 100 K において得られた $2\theta=91^\circ$ から 94° までの回折プロファイルを図 3.9 に示す. 300 K では 220 反射のピークが $2\theta=92.62^\circ$ に現れた. Ti-44Ni-6Fe 合金同様に, 応力負荷によりゼロ応力下のときよりも低角度側にピークシフトしている. 一方, 100 K ではこの 220 のピークが 2 本に分離しているのが確認できる (4 本のピークが現れているが, そのうち 2 本は $K\alpha_2$ ピークである). この結果から IC 相に応力を負荷することにより応力誘起マルテンサイト変態が生じたことが示唆される. 応力により誘起された相が R 相であるならば, 224_R ピークと 600_R ピークに分離したと考えられ, また, 母相のピークが確認できないことから, おそらく試料全体が変態したと考えられる. ここで, 母相の基底ベクトルを $\vec{a}_c, \vec{b}_c, \vec{c}_c$ (立方晶), R 相を基底ベクトル $\vec{a}_h, \vec{b}_h, \vec{c}_h$ の三方晶とすると, 母相と R 相との間には以下に示す格子対応がある. 格子対応を理解しやすいよう, 図 3.10 に模式図を示した.

$$\begin{aligned}\vec{a}_h &= \vec{a}_c - 2\vec{b}_c - \vec{c}_c \\ \vec{b}_h &= \vec{a}_c + \vec{b}_c + 2\vec{c}_c \\ \vec{c}_h &= -\vec{a}_c - \vec{b}_c + \vec{c}_c\end{aligned}\tag{3.1}$$

この関係式に得られたピークを用いて格子定数を求めると, $a_h=0.743$ nm および

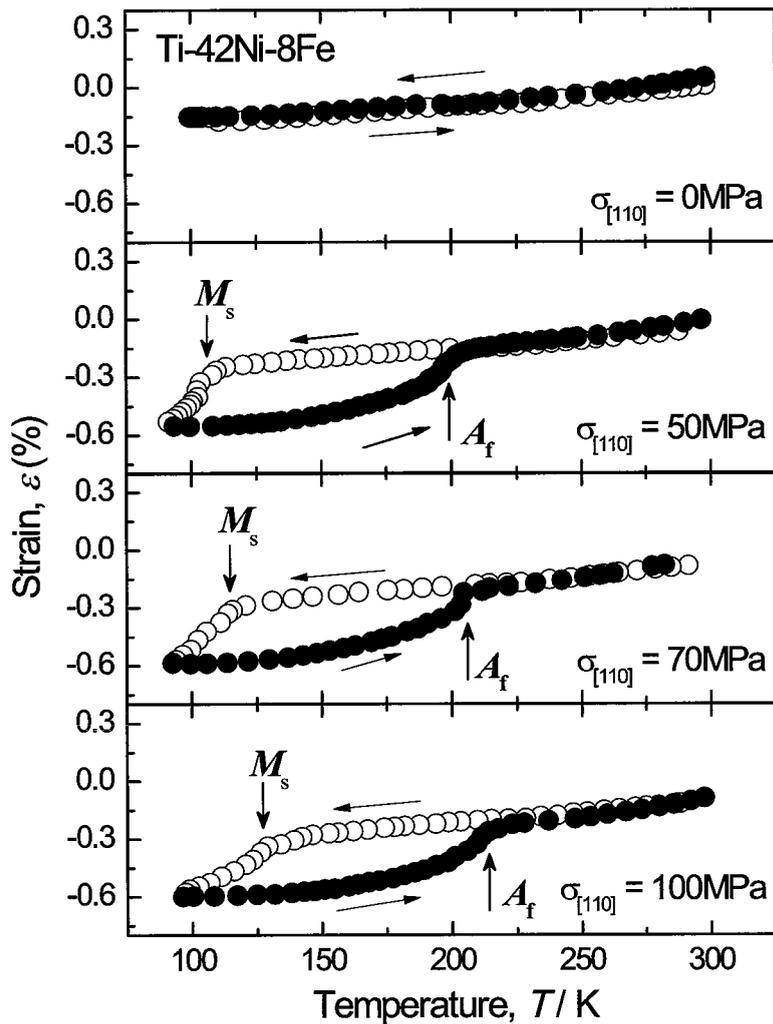


図 3.7 定荷重下での Ti-42Ni-8Fe 合金における歪の温度依存性. (a) $\sigma=0$ MPa, (b) $\sigma=50$ MPa, (c) $\sigma=70$ MPa, (d) $\sigma=100$ MPa.

$c_h=0.523$ nm であった. さらに R 相に特徴的な $\langle 111 \rangle$ の格子の伸び (*Hexagonal distortion, η*) は

$$\eta = \sqrt{2} \frac{c_h}{a_h} - 1 \tag{3.2}$$

で表され, 得られた格子定数から算出すると $\eta=3.6 \times 10^{-3}$ である. ここで, 図 3.11 に以前に報告されている Ti-(50-x)Ni-xFe ($2 \leq x \leq 5.7$) 合金において熱誘起で現れる R 相変態に伴う η の値と, 本研究において得られた Ti-42Ni-8Fe 合金における η の値を比

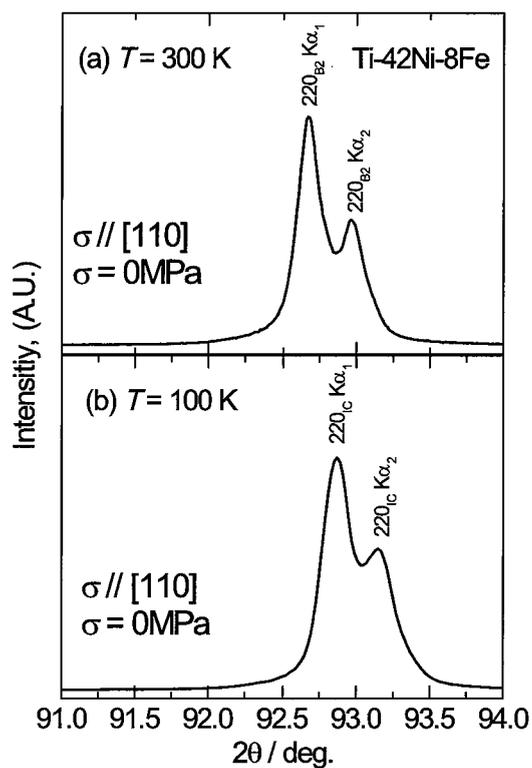


図 3.8 Ti-42Ni-8Fe 合金より得られた X 線回折プロファイル. (a) 300 K, (b) 100 K.

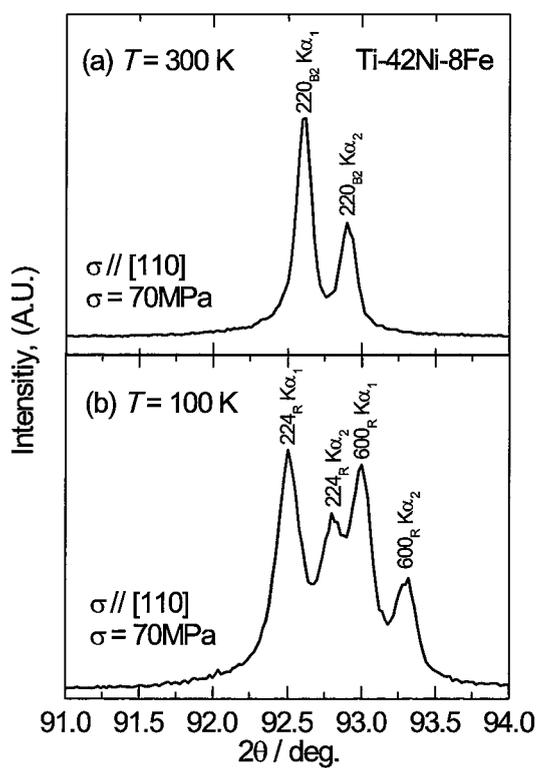


図 3.9 Ti-42Ni-8Fe 合金における [110] 方向への圧縮応力下 (70MPa) において得られた X 線回折プロファイル. (a) 300 K, (b) 100 K.

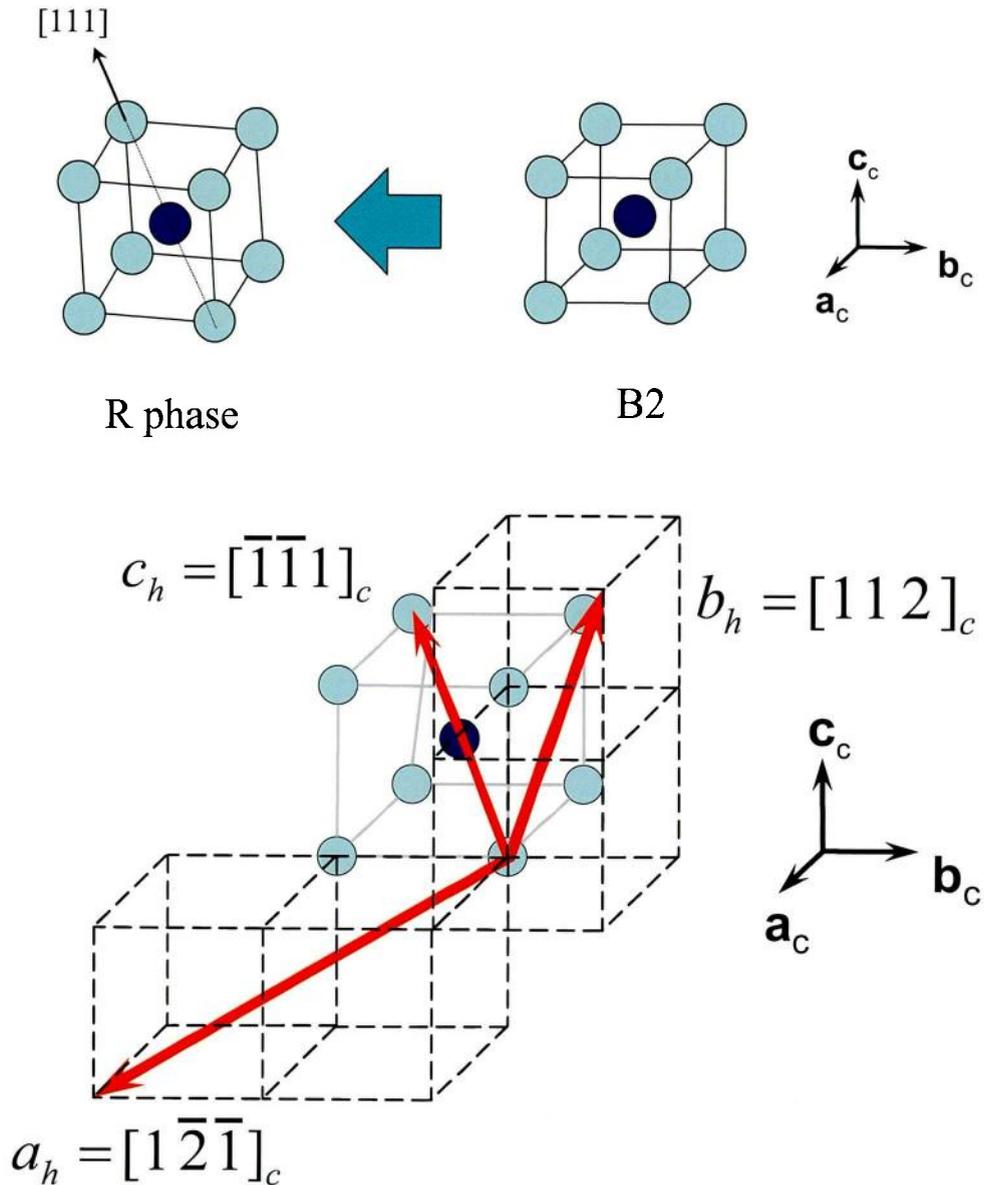


図 3.10 B2 相と R 相の格子対応を示す模式図.

較した [3]. η の値は同じ合金であっても温度変化に伴い変化するため, 図 3.11 には今回の実験と同じ 100 K における各組成の η の値を比較した. $2 \leq x \leq 5.7$ の組成における η の値は Fe 濃度増加に伴い, 連続的に減少している. また, これらの組成におけるプロットの延長線上に Ti-42Ni-8Fe 合金における η の値が存在している. 従って, 応力誘起により現れた相は R 相であることが示唆される. IC 相が現れる Ti-42Ni-8Fe 合金において IC 相から応力誘起 R 相変態が生じている可能性が示唆されたことより, Ti-44Ni-6Fe 合金の C 相からも応力誘起により R 相が現れている可能性高いと考えられる.

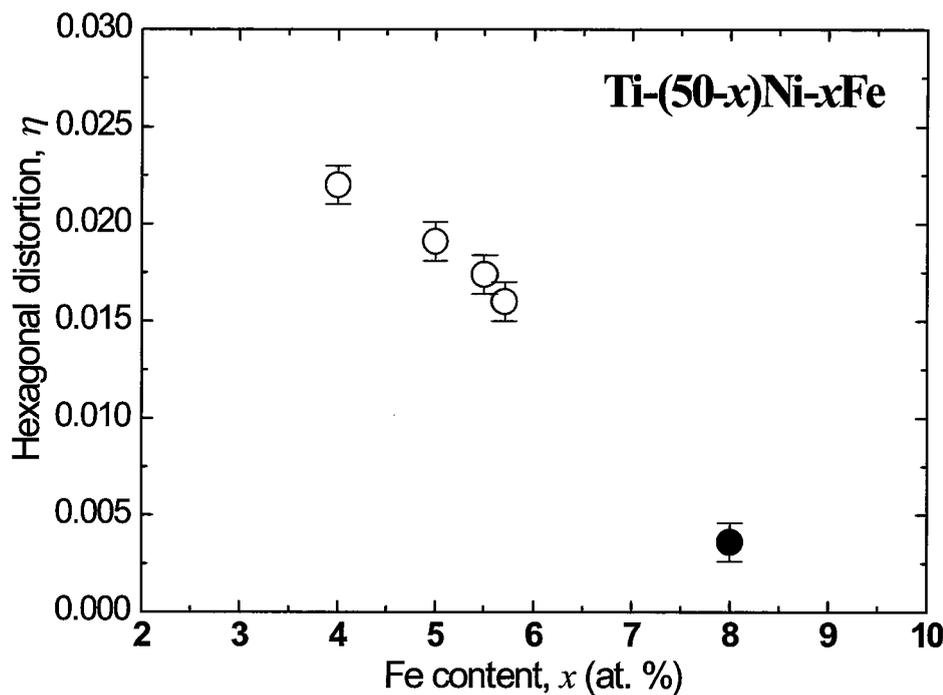


図 3.11 Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における *Hexagonal distortion*, η の Fe 濃度依存性. $2 \leq x \leq 5.7$ 合金の値 (○)[3], $x = 8$ の値は (●) で示した.

3.3.2 応力誘起変態における熱力学的平衡温度とエントロピー変化

上述したように Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-44Ni-8Fe 合金における熱サイクル試験と XRD 測定の結果より C 相および IC 相から 1 次の応力誘起 R 相変態が現れることが示唆されたが, C 相からの変態については XRD 測定により明確に結晶構造を決定するに至らず, 明確にされたとは言えない. そこで, これまで得られた結果より, 熱力学的平衡温度 T_0 と相転移に伴うエントロピー変化 $|\Delta S|$ を算出し, 変態生成相についてさらなる考察を行なう.

定荷重熱サイクル試験において変態歪が現れ始める温度をマルテンサイト変態開始温度 M_s とし, また, 変態歪が全て回復する温度を逆変態終了温度 A_f とすると, 熱力学的平衡温度 T_0 は

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_f) \quad (3.3)$$

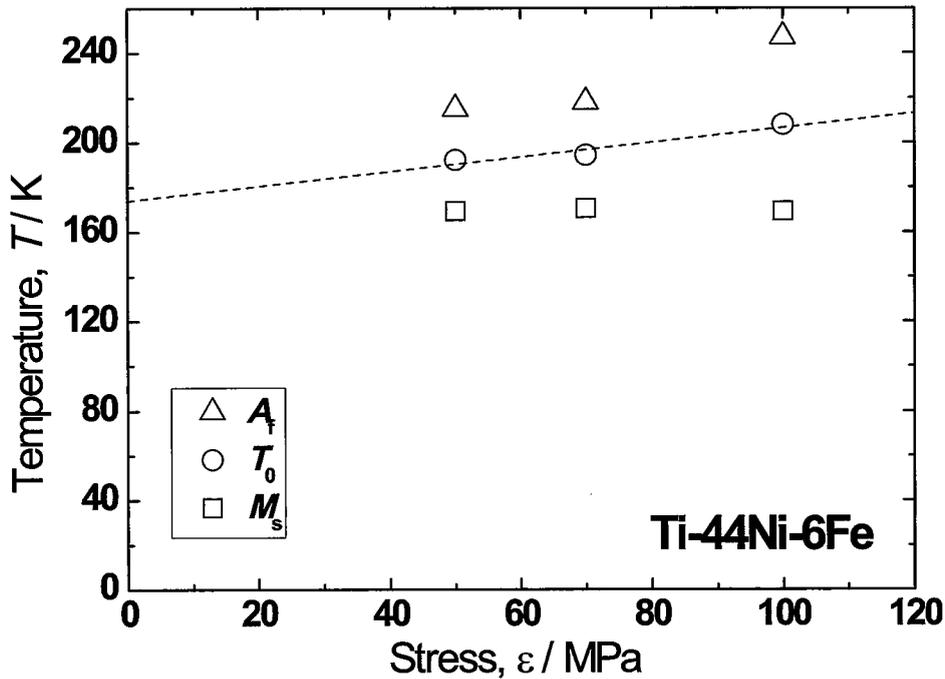


図 3.12 Ti-44Ni-6Fe 合金において 50 MPa, 70 MPa および 100 MPa の定荷重下における熱サイクル試験より得られた M_s 点, A_f 点, および M_s 点と A_f 点の平均である熱力学的平衡温度 T_0 .

と、記述できることが Wayman らにより提唱されている [8]. 図 3.5 および 3.7 よりそれぞれの試験条件における M_s , A_f および T_0 を求め、図 3.12 および図 3.13 にこれらの温度の応力依存性を示す. それぞれの応力において得られた T_0 温度を直線近似し、それを外挿することによって無応力状態における T_0 の値を求めると、Ti-44Ni-6Fe 合金では 174 K であり、Ti-42Ni-8Fe 合金では 133 K であった. これらを以前報告されている Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($2 \leq x \leq 5.7$ の電気抵抗の温度依存性より求めた R 相変態の T_0 とともに図 3.14 に示す [3]. Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($2 \leq x \leq 5.7$) における T_0 温度は Fe 濃度増加に伴ってほぼ直線的に低下する. 本章で得られた Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-42Ni-8Fe 合金の T_0 温度はおおよそこの延長線上に存在している. また、これらの T_0 温度の傾きは $-20.3(\pm 3.8)$ K/at. %Fe であり、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($2 \leq x \leq 5.7$) の -19.0 K/at.% Fe と近い値である. Ti-(50-x)Ni-xFe 合金においては R 相の他に B19' 相が現れるが、この相への変態点の延長線と本章で得られた熱力学的平衡温度とは離れた値であり、変態生成物が B19' 相である可能性は極めて低い.

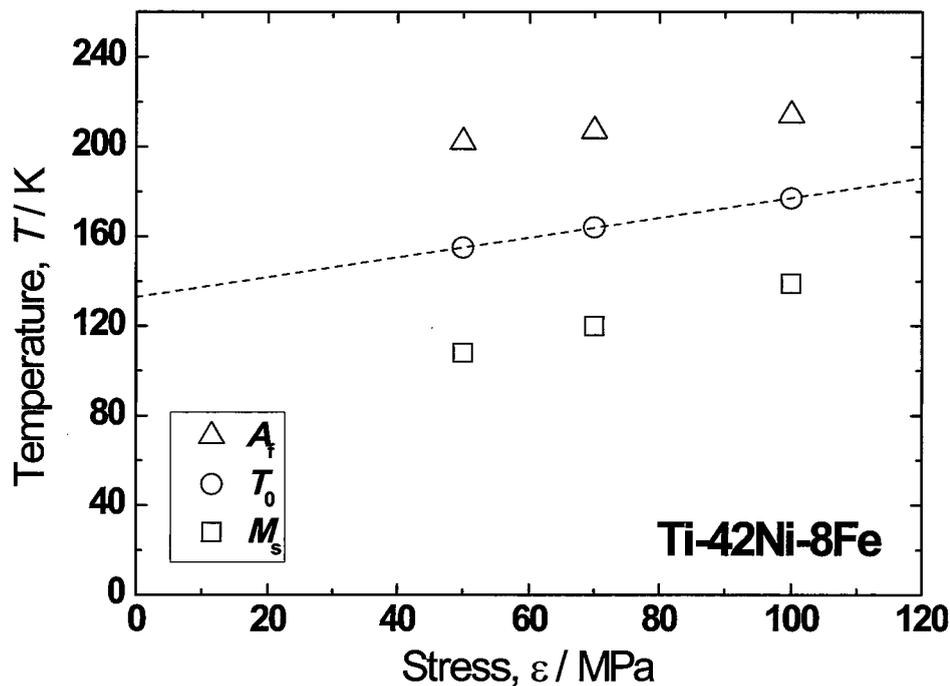


図 3.13 Ti-42Ni-8Fe 合金において 50 MPa, 70 MPa および 100 MPa の定荷重下における熱サイクル試験より得られた M_s 点, A_f 点, および M_s 点と A_f 点の平均である熱力学的平衡温度 T_0 .

熱サイクル試験の結果より, 本章で見出された応力誘起変態は 1 次変態であることから, 次式で表される Clausius-Clapeyron の式を用いて変態に伴うエントロピー変化 $|\Delta S|$ の値を算出, 生成した相についてさらに議論を行なう.

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta\epsilon} \quad (3.4)$$

ここで, σ は一軸圧縮応力, $\Delta\epsilon$ は変態歪である. 図 3.12 および 3.13 から $dT/d\sigma$ の値を, 熱サイクル試験の結果から $\Delta\epsilon$ の値を求め, $|\Delta S|$ を算出し, Fe 濃度に対してプロットし, 図 3.15 に示す. 図中にはすでに報告されている Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($2 \leq x \leq 5.7$) における R 相変態に伴う $|\Delta S|$ も図示している. この図から, Ti-44Ni-6Fe 合金における $|\Delta S|$ の値は以前の報告より得られた Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($2 \leq x \leq 5.7$) の $|\Delta S|$ の値のプロット曲線の延長線上であることが見てとれ, Ti-42Ni-8Fe 合金の $|\Delta S|$ の値へと Fe 濃度増加に伴い, 連続的に減少していると考えられる. ここで, Ti-Ni 合金における B19' 相への変態に伴う $|\Delta S|$ は約 7.96J/mol であり [9], 本実験より得られた $|\Delta S|$ の値に比べて非常に大きな値である. これらの結果から, Ti-(50-x)Ni-xFe

合金における C 相から 1 次の応力誘起 R 相変態が生じていることが考えられ、C 相と R 相は異なった相であることが示唆された。

さらに、本研究で得られた $|\Delta S|$ から以下のようなことが推察できる。図 3.16 に母相およびマルテンサイト相のギブス自由エネルギー差 ΔG の温度依存性の模式図を示す。本研究における Ti-44Ni-6Fe 合金と Ti-42Ni-8Fe 合金において現れたマルテンサイト相が R 相であるならば、図 3.16(a) に示すように、マルテンサイト変態 (R 相変態) は、母相と R 相の両相の自由エネルギーが等しくなる温度、すなわち熱力学的平衡温度 T_0 で生じるのではなく、それよりもさらに過冷された温度 M_s で生じる。この現象は母相とマルテンサイト相の界面形成、マルテンサイト相の生成に伴う弾性歪および塑性歪などに要する非化学的エネルギーが存在するために生じる。その非化学的エネルギーの大きさは過冷された温度 M_s での両相の自由エネルギーの差 δ で表され、これを変態駆動力と称している。Ti-46Ni-4Fe 合金など明瞭な R 相変態を示す合金における変態においても同様に、変態開始温度における母相と R 相の自由エネルギーの差が R 相への変態駆動力となる。一方で、図 3.16(b) に示すように 0 K まで母相から R 相への自由エネルギーの変化の値がこの R 相への変態駆動力 δ よりも小さければ変態は生じない。図 3.15 に示すエントロピー変化の Fe 濃度依存性から、Fe 濃度が高くなるにつれて、上述したように変態に伴うエントロピー変化の値は急激に小さくなっている。変態に伴うエントロピー変化の値が小さければ、変態に伴う自由エネルギーの変化の値も小さくなると予想でき、Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-42Ni-8Fe 合金では、変態に伴う自由エネルギーの変化の値が極低温まで R 相変態の変態駆動力よりも小さいために熱誘起では R 相変態が現れないと考えられる。

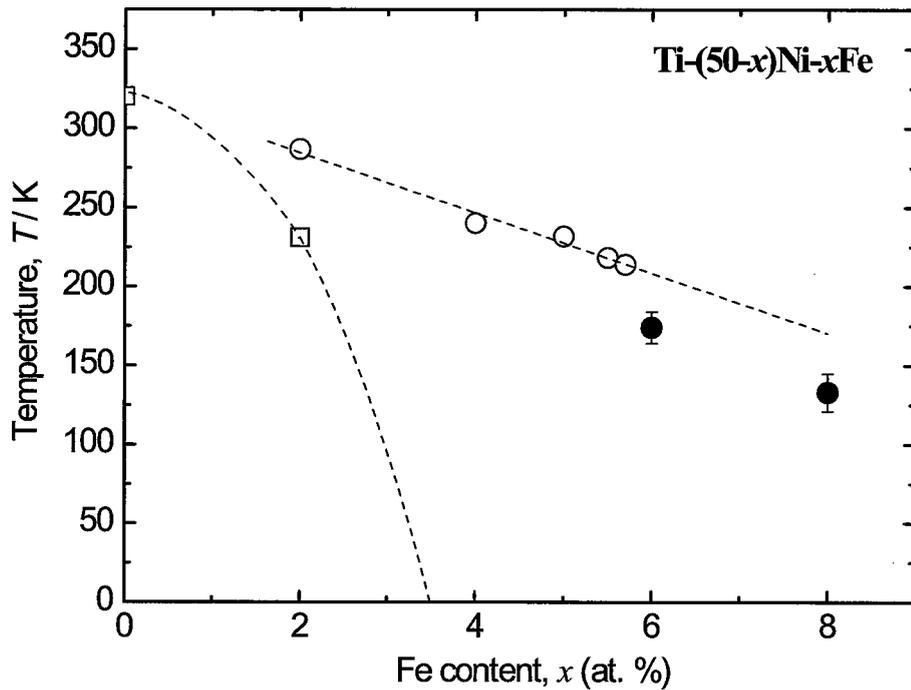


図 3.14 Ti-(50-x)Ni-xFe ($x = 2, 4, 5, 5.5, 5.7$) 合金における R 相変態における T_0 温度 (○), Ti-(50-x)Ni-xFe ($x = 6, 8$) 合金における温度-歪曲線から得られた T_0 温度 (●), および Ti-(50-x)Ni-xFe ($x = 0, 2$) 合金における B19' 相への変態開始温度 (白抜き四角).

3.3.3 Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における応力-歪線図

これまで, Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($x=6, 8$) における C 相および IC 相からの 1 次応力誘起 R 相変態が生じていることを議論した. 本節では, さらに任意の温度における応力 - 歪線図を一軸圧縮試験より得ることで応力誘起変態についてさらなる知見を得る.

Ti-44Ni-6Fe 合金における各測定温度での応力-歪曲線を図 3.17 に示す. 図 3.17(a) および (b) に示すように B2 相領域における応力-歪曲線は, 100 MPa までの応力負荷および除荷時に明瞭なヒステリシスを示さず, 弾性変形のみを示す. ヤング率の温度依存性については後述する. 一方で, IC 相あるいは C 相である 200K よりも低温では応力-歪曲線に明瞭なヒステリシスが見られた. このヒステリシスは試料が弾性変形ではなく, 応力誘起変態により生じたものと推察される. IC 相状態である 190 K においては試験過程で現れた変態歪は除荷時に全て回復し, 擬弾性を示す (図 3.17(c)). C 相状

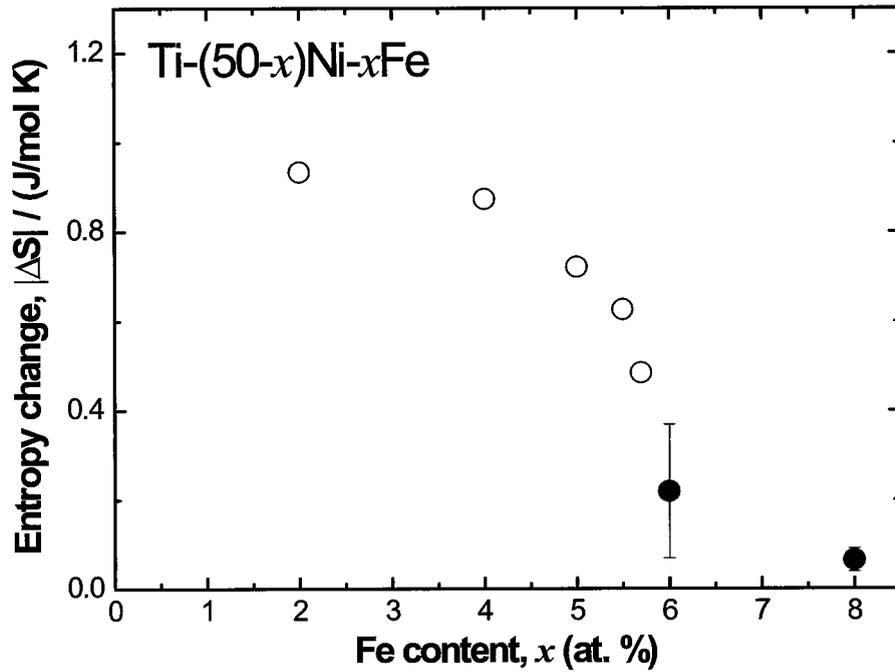


図 3.15 Ti-(50-x)Ni-xFe ($x = 6, 8$) 合金において定荷重熱サイクル試験の温度-歪曲線より得られた数値から計算したエントロピー変化の値 (黒色)、および Ti-(50-x)Ni-xFe ($x = 2, 4, 5, 5.5, 5.7$) 合金の潜熱の値から計算したエントロピー変化 (白丸)。

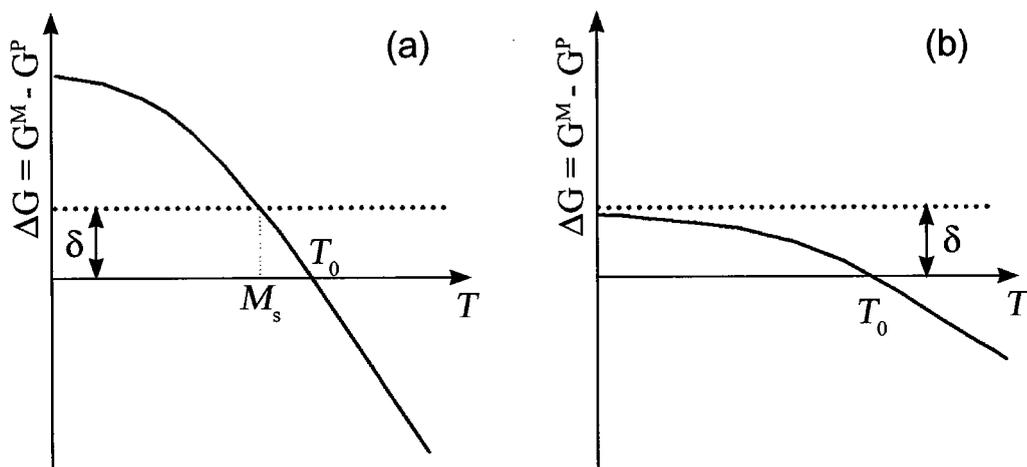


図 3.16 変態に伴う自由エネルギーの模式図。

態である 180 K および 150 K では、応力負荷時に応力誘起マルテンサイト特有のプラトー領域は現れないが、除荷時に変態歪が全て回復せず残留歪が生じた。この残留歪は 180 K および 150 K においてそれぞれ約 0.05% および 0.2 % であった (図 3.17(d), (e))。100 K においては応力負荷時に応力誘起変態が生じたと考えられるプラトー領域が明瞭に現れた。また、この温度における残留歪は 0.35% であった。180 K 以下の温度において生じた残留歪は約 300 K まで加熱すると全て回復した (図 3.17(f))。

次に Ti-42Ni-8Fe 合金における各測定温度での応力-歪曲線を図 3.18 に示す。この合金においても B2 相状態である 300 K から 180 K においては本試験条件では残留歪の値が 0 であり、典型的な弾性変形の応力-歪曲線が得られた (図 3.18(a), (b))。IC 相状態である 165 K では応力負荷および除荷過程においてヒステリシスが現れ、変態歪は除荷過程で全て回復し、擬弾性を示した。150 K では Ti-44Ni-6Fe 合金における 180 K および 150 K と同様の応力負荷時に応力誘起マルテンサイト変態特有のプラトー領域は現れず、除荷後に残留歪が生じる (図 3.18(c))。また、130 K になると応力-歪曲線におけるヒステリシスが大きくなり、除荷後 0.14% の残留歪が生じた (図 3.18(d))。さらに低温である 120 K および 100 K においては、応力誘起変態が生じたと考えられるプラトー領域が明瞭に現れ、除荷後それぞれ約 0.35% および約 0.40% の残留歪が現れた (図 3.18(e), (f))。最後に、図 3.17(f) および図 3.18(e), (f) における応力-歪線図から試験開始時の応力に対して線形に歪が増加している領域の延長線とプラトー領域の延長線を破線で示し、これらが交わる点を応力誘起変態開始応力 σ_Y として求め、図 3.19 に示す。

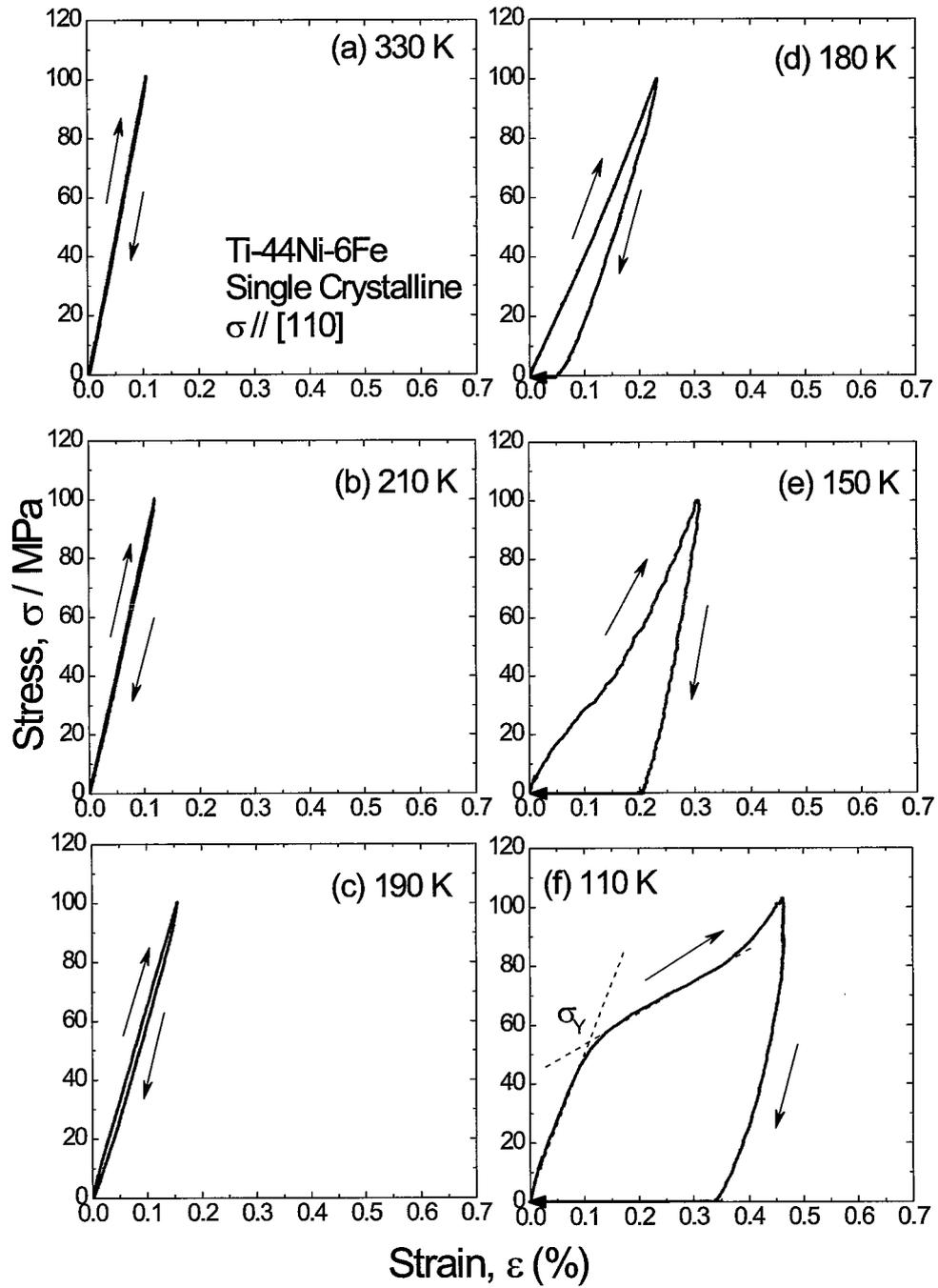


図 3.17 Ti-44Ni-6Fe 合金において [110] 方向を応力負荷方向とした一軸圧縮試験により得られたの応力-歪線図.

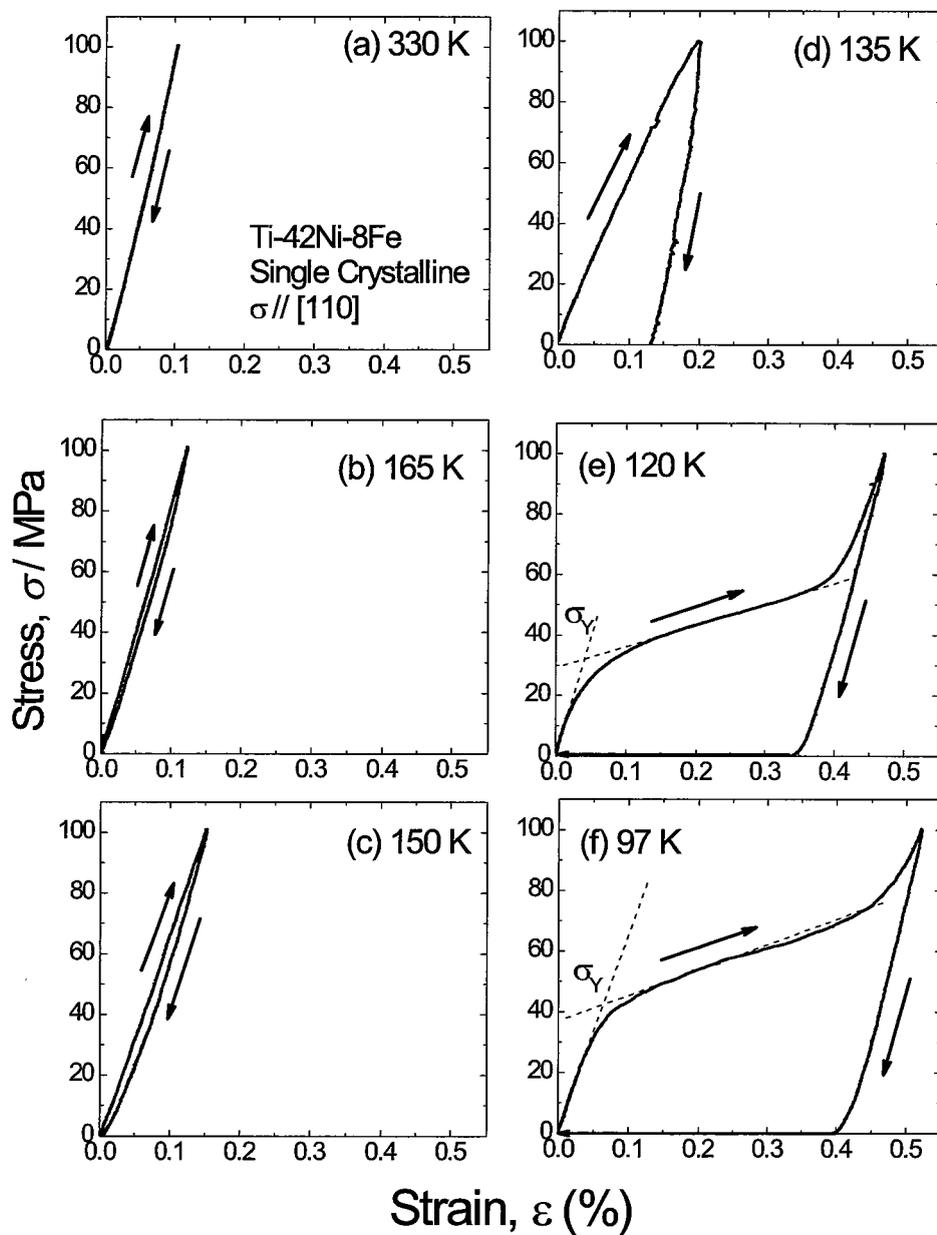


図 3.18 Ti-42Ni-8Fe 合金において [110] 方向を応力負荷方向とした一軸圧縮試験により得られたの応力-歪線図.

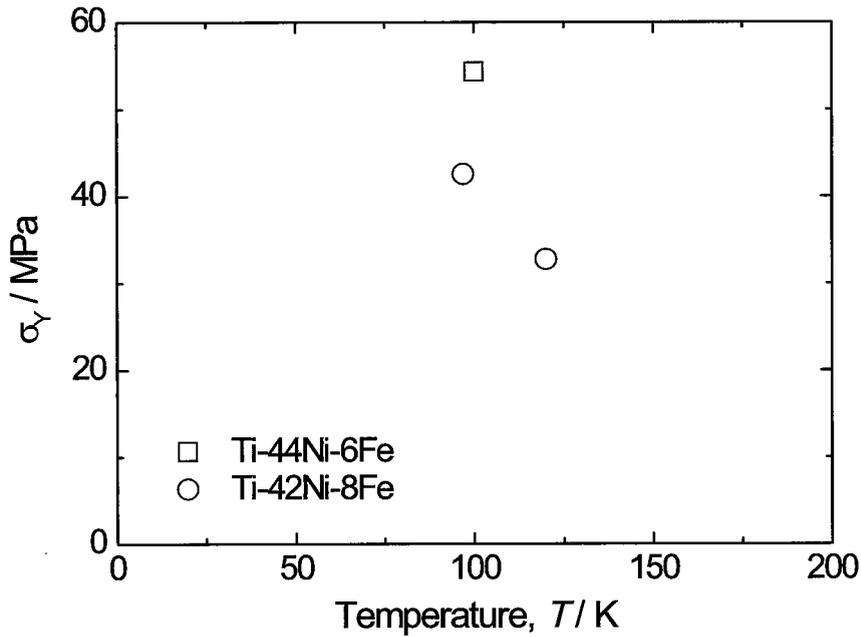


図 3.19 Ti-(50-x)Ni-xFe ($x = 6, 8$) 合金における σ_Y の温度依存性.

3.3.4 Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における R 相変態とカイネティクス

定荷重熱サイクル試験と応力-歪曲線の結果を比較すると変態開始温度について以下のような考察ができる.

今, Ti-44Ni-6Fe における 50 MPa の定荷重を負荷した熱サイクル試験の結果と 100 K における応力-歪曲線に注目する. 50 MPa の定荷重を負荷した熱サイクル試験の結果では変態開始時温度は約 170 K であるのに対して (図 3.5(b)), 圧縮試験では同じ約 50 MPa を負荷したときに変態が開始する試験温度は 110 K であった (図 3.17(f)). 応力を加えた後に冷却した場合と冷却した後に応力を負荷した場合とで明らかにこの系は異なった状態を示していることがわかる. このことを理解するためには熱力学だけでなく, カイネティクスも考慮に入れる必要があると考えられる.

Kskeshita らはいわゆる等温および非等温マルテンサイト変態を統一的に説明するモデルを提案しており [10], このモデルによると, 等温マルテンサイト変態における C 曲線は図 3.20 に示すように種々の外場によって移動することが予想され, このモデルを考慮すると, 上述した熱力学的な矛盾を以下に示すように解釈できる. 理解しやすい

よう図 3.21 に C 曲線の模式図を示す。

本章で研究対象とした Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-42Ni-8Fe 合金は熱誘起ではマルテンサイト変態 (R 相変態) が生じない。このことはこの合金系における C 曲線が Fe 濃度によって大きく変化し、これらの合金においては C 曲線は測定に要する時間 (簡単のため、図 3.21 には示していない) より程遠い長時間側に存在していることで R 相変態が抑制されていると考えられる (図 3.21(a), (b) および (c))。一軸圧縮応力を加えた際にマルテンサイト変態が生じるので、図中の短時間かつ低温側 C 曲線が移動すると予想できる。特に、応力に対し、短時間側へ敏感に反応するものと考えられる。

定荷重熱サイクル試験の場合では応力を負荷した状態で冷却し、変態が生じた。これは、温度を下げる前に応力を負荷することで C 曲線は左下方向へ移動し (図 3.21(a') 短時間かつ低温側へ移動)、縦軸すなわち $t=0$ の軸と交わると推察できる。C 曲線が縦軸と交わっている場合、ノーズ温度よりも高温で変態が生じる (図 3.21(a''))。このため、Ti-44Ni-6Fe 合金では 50 MPa 以上の応力を負荷することで C 曲線が縦軸と交わり、交わった 2 点のうちノーズ温度より高温側の接点が熱サイクル試験の結果から得られた 170 K 付近の温度であると類推できる。

一方、圧縮試験ではまず、温度を下げ、次に応力を負荷する。温度を下げる際には、C 曲線は移動しないため、C 曲線のノーズ温度よりも低温の温度まで冷却しても変態は生じない (図 3.21(b'))。

Ti-44Ni-6Fe 合金において圧縮試験を行った 100 K という温度がノーズ温度よりも低温であったとすると、応力負荷時にノーズ温度よりも低温で変態が生じると推察できる (図 3.21(b''))。以上より、この合金では、熱サイクル試験および圧縮試験において C 曲線と交わった温度が熱サイクル試験では 170 K 付近のノーズ温度より高温側の温度であり、圧縮試験においては 110 K 付近の低温側の温度であることが推察される。さらに、この推論に基づけば、約 50 MPa の応力を加えた状態でのノーズ温度は約 110 K から約 170 K の間の温度であると予想できる。同様のことが Ti-42Ni-8Fe 合金における 50 MPa の応力下での熱サイクル試験の結果 (図 3.7(b)) と 97 K での応力-歪線図の結果 (図 3.18(f)) についてもいえる。変態開始温度は同じ約 50 MPa の応力に対して、97 K と 110 K であった。この値の相違もまた熱力学的に等価でなく、上述したようにカイネティクスに起因していると考えられる。さらに Ti-42Ni-8Fe 合金に

における 50 MPa の応力下での熱サイクル試験の結果 (図 3.7(b)) と 120 K での応力-歪線図の結果 (図 3.18(e)) を比較すると, 約 50 MPa の応力下において前者はまだ変態が開始していないのに後者は 50 MPa 負荷時にほぼ変態が終了している. このことは図 3.21(c') に示すように C 曲線のノーズ温度の直上にまで冷却し, 温度一定にするため保持し, その後応力を負荷すると, 図 3.21(b) から (b'') の過程とは異なり, C カーブの高温側と接することでマルテンサイト変態が生じると考えられる. 圧縮試験は実験方法にも述べたが, 試料温度を一定にするため, 試験温度に到達した後約 30 分間はその温度で保持している. Ti-42Ni-8Fe 合金において約 50 MPa の応力下において 120 K は変態点直上であったと考えられ, このため圧縮試験における保持時間が変態挙動に影響を及ぼしたと考えられる.

さらに Kakeshita らのモデルを用いて任意のパラメータを代入して母相とマルテンサイト相との間のギブスの自由エネルギー差 $|\Delta S|$ が小さいときの TTT 線図を予想した (図 3.22). 図 3.22(a) においてそれぞれの色で母相とマルテンサイト相のギブス自由エネルギーの差を指定したときに M_s 点と A_f 点がどのように変化するかを図 3.22(b) に示した. $|\Delta S|$ が小さくなると (黒色のプロットが最も大きく, ついで青線, 赤線で示すプロットの順に小さくなる) M_s 点は T_0 温度よりも大きく低温側に現れることが予想できる.

一方, A_f 点は M_s 点に比して変化は小さい. 従って, $|\Delta S|$ が小さい場合, 式 (3.3) によって算出される T_0 温度は真の値よりも低温側に算出されると予想できる. 本章において式 (3.3) を用いて T_0 温度を算出したが, 実際の応力誘起変態の T_0 温度よりも小さな値となって算出されたと考えられる. このことを考慮すると, 図 3.16 に示した Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($2 \leq x \leq 5.7$) における R 相変態の T_0 温度の延長線上に Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-42Ni-8Fe 合金の T_0 温度も存在していると考えられ, C 相から応力誘起によって現われた相が R 相であることをより強く示唆している.

以上の考察から本研究で用いた Ti-(50-x)Ni-xFe 合金 ($x=6, 8$) における R 相変態を理解するには, カイネティクスを考慮に入れる必要があることが示唆された.

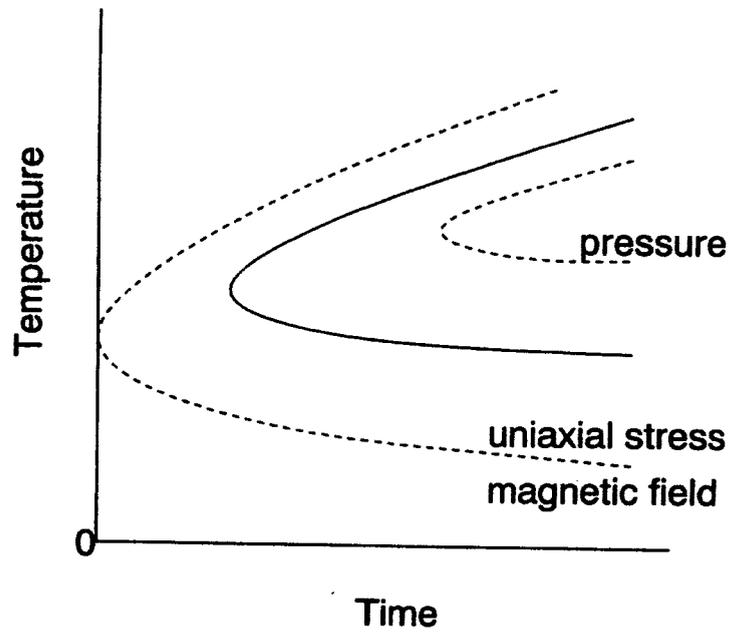


図 3.20 Kakeshita モデルから予想される磁場，静水圧および一軸圧縮下での *TTT* 線図 [10].

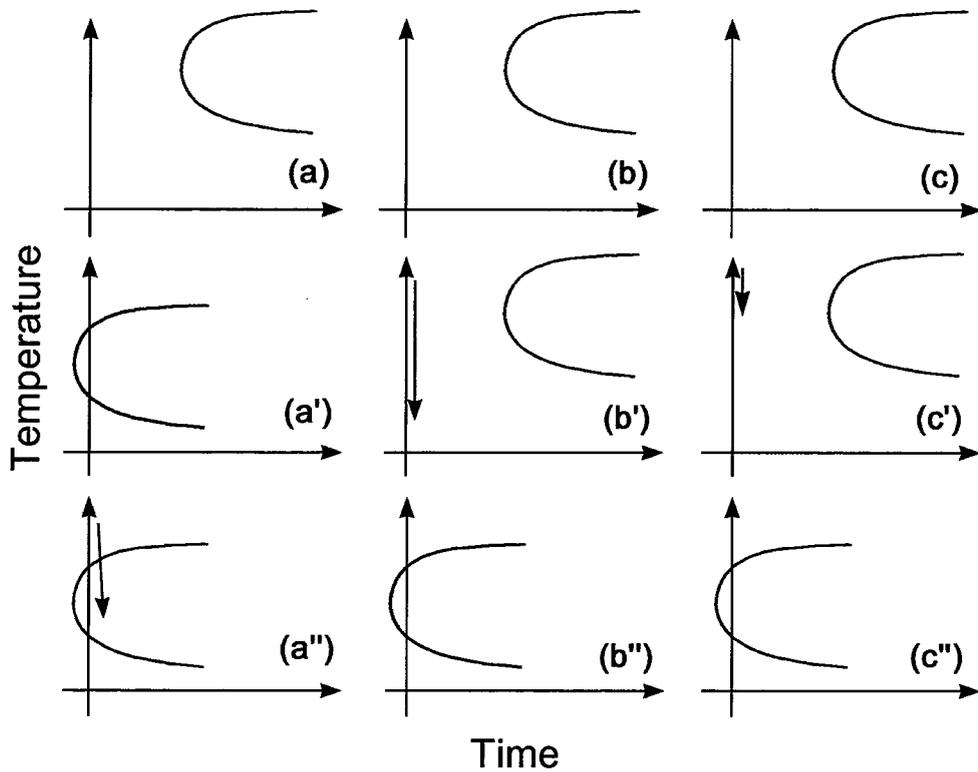


図 3.21 マルテンサイト変態開始温度と潜伏時間の関係を示す C 曲線の模式図.

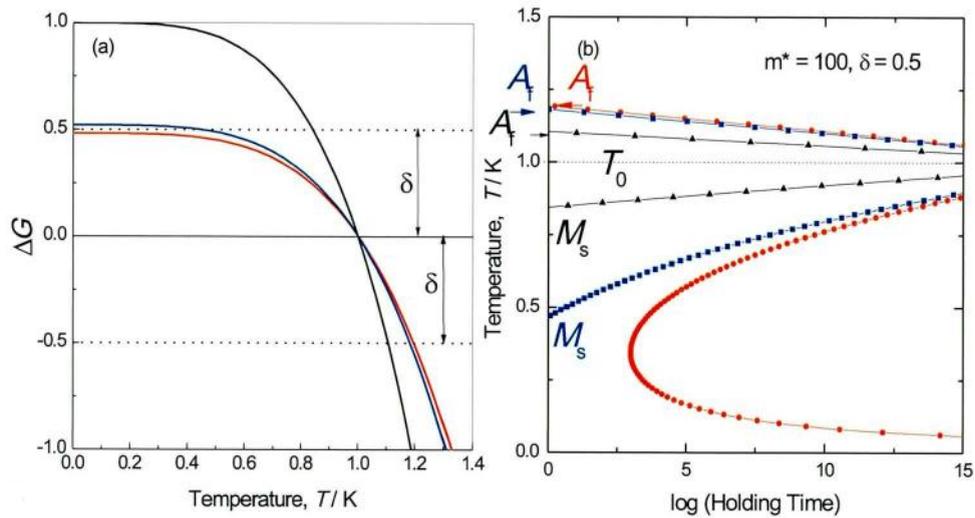


図 3.22 Kakeshita モデルによるカインेटクスを考慮したときの M_s 点と A_f 点のシュミレーション結果.

3.3.5 Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における Γ 点の異常

図 3.17 および図 3.18 に示す任意の温度における一軸圧縮試験の結果から、ヤング率の温度依存性が得られその結果を図 3.23 および図 3.24 に示す。図 3.23 に示すように Ti-44Ni-6Fe 合金における $[110]$ 方向のヤング率は測定温度範囲において温度低下に伴い減少する。その後、150 K 以下において増加している。弾性波はマクロ的な波であるため、波数空間においては Γ 点付近のフォノンとなる。従って、この弾性異常は本質的には B2 相が有する Γ 点の異常に起因していると考えられる。IC 相が現れはじめる温度以下においてプロットの傾きが大きくなっているのは、第 2 章で述べたように、 T_{min} 以下の温度において残留する B2 相の格子が非常に不安定であり、この B2 相の弾性的挙動が顕著に現れていると考えられる。このため、B2 相が完全に消失し、C 相のナノドメインによって試料が構成と考えられる約 150 K 付近の温度に向けて連続的に減少していると考えられる。すなわち、散漫な衛星反射および TA_2 分枝のフォノンとは独立していると考えられる。その後、低温において試料がナノドメインで埋め尽く

されると、温度低下に伴う格子振動の低下により、一般的な金属と同様に格子が硬くなると考えられる。

また、Ti-42Ni-8Fe 合金においても同様に温度低下に伴いヤング率が減少し、約 100 K 付近において増加に転じた。このヤング率の温度依存性は T_{min} 以下の温度において存在する B2 相が約 100 K において全て IC 相のナノドメインに変態し、その後、温度低下に伴い格子の振動エネルギーが低下することで IC 相の格子が硬くなったと考えられる。この 100 K 付近の温度は散漫な衛星反射のピーク位置の移動が鈍化する温度であることや [11]、フォノンのエネルギーが最も低くなる温度である [12] ことも報告されており、ナノドメインの成長過程と関係があると考えられる。

ここで、得られたヤング率の値を確かめるため、Ti-44Ni-6Fe 合金の弾性定数を測定し得られた値からヤング率を算出した。図 3.25 にその結果を示す。本合金系は B2 型の立方晶であるため、独立な弾性定数は C_L , C_{44} , C' の 3 個となる。[110] 方向に伝わる弾性波 K を考えると、変位波の進行方向 [110] と平行となる縦波 LA と、変位がそれぞれ [001] 方向、 $[1\bar{1}0]$ 方向となる横波 TA_1 , TA_2 の計 3 個のモードが存在する。 C_L , C_{44} , C' はそれぞれ縦波 LA, 横波 TA_1 , 横波 TA_2 に対応する弾性定数である。すなわち C_L は [110] 方向の垂直変形に対する抵抗, C_{44} は (110) 面の [001] 方向のせん断変形に対する抵抗, C' は (110) 面の $[1\bar{1}0]$ 方向の剪断変形に対する抵抗に相当する。300 K においては約 220 GPa, 約 40 GPa, 約 20 GPa であった。これまでに Ti-44Ni-6Fe 合金について行われた中性子非弾性散乱により得られた TA_2 フォノンの分散曲線の Γ 点における傾きから求めた弾性定数は 290 K において約 25 GPa であり [13], 直方体共振法による測定と良い一致を示した。一般的な金属が C_L に対して C_{44} は 0.2-0.4 倍, C' は 0.05-0.3 倍であるのに対して, Ti-44Ni-6Fe 合金では, $C_{44}/C_L = 0.18$ となり小さい値だったのに対し, $C'/C_L = 0.09$ であり, この値は一般的な金属と同等の値であった。また, 弾性異方性 $A(=C_{44}/C')$ もマルテンサイト変態を示す合金の中では非常に小さな値であった。このことは, 温度低下に伴って, C' および C_{44} が同時に減少したためであり, この弾性異方性がマルテンサイト変態を示す合金に比べて小さい値をとることがナノドメインを形成する原因であると考えられる。このことは第 5 章においても述べる。一方, これら以外の $A, C_L, C_{11}, C_{12}, B$ は温度に対して顕著な温度依存性は現れなかった。これらの結果は R 相変態を示す合金において報告さ

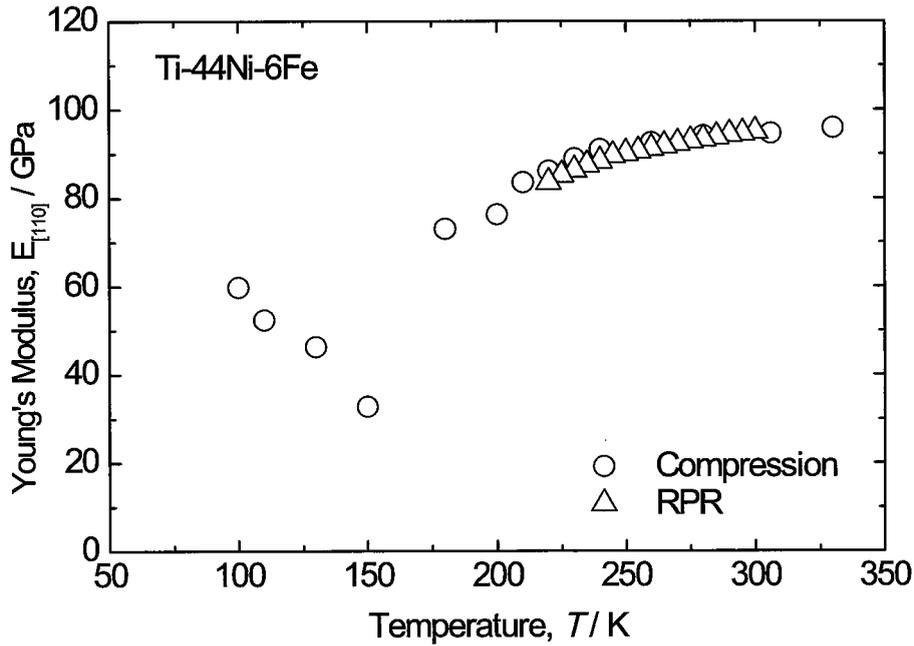


図 3.23 Ti-44Ni-6Fe 合金における [110] 方向のヤング率の温度依存性.

れている結果とよい一致を示しており [14], R相の出現の有無と弾性異常とは関係がないといえる. ここで, Zener により提案されている次式を用いて [15], 得られた弾性定数から [110] 方向のヤング率を算出し, 圧縮試験より得られた結果とともに図 3.23 に示す.

$$\begin{aligned}
 E_{[111]}^{-1} &= (9B)^{-1} + (3C_{44})^{-1} & (3.5) \\
 E_{[110]}^{-1} &= (9B)^{-1} + (4C_{44})^{-1} + \{12(C_{11} - C_{12})/2\}^{-1} \\
 E_{[100]}^{-1} &= (9B)^{-1} + \{6(C_{11} - C_{12})/2\}^{-1}
 \end{aligned}$$

圧縮試験および直方体共振法両者より得られたヤング率がよい一致を示しているのが見てとれる. 以上の結果より, Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において, Σ 軸 ($\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向) の q 点の異常に加えて, Γ 点にも異常があることが示唆された. また, 本合金系における Γ 点異常は Nb_3Sn や V_3Si といった合金とは異なり, 弾性定数がゼロにまで低下していないことから, R 相, IC 相および C 相のいずれの低温相とも関係がないと考えられる.

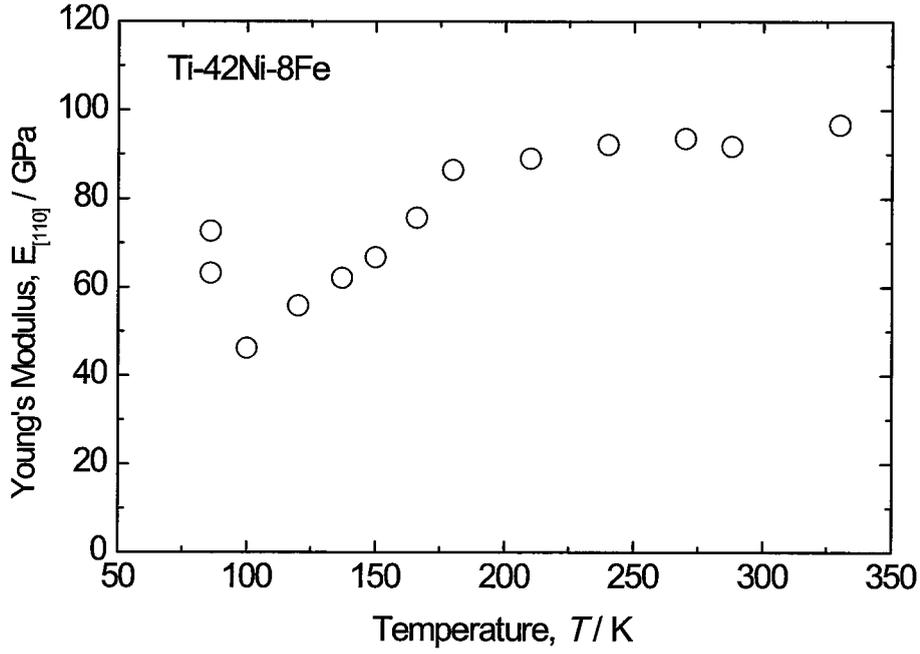


図 3.24 Ti-42Ni-8Fe 合金における [110] 方向のヤング率の温度依存性.

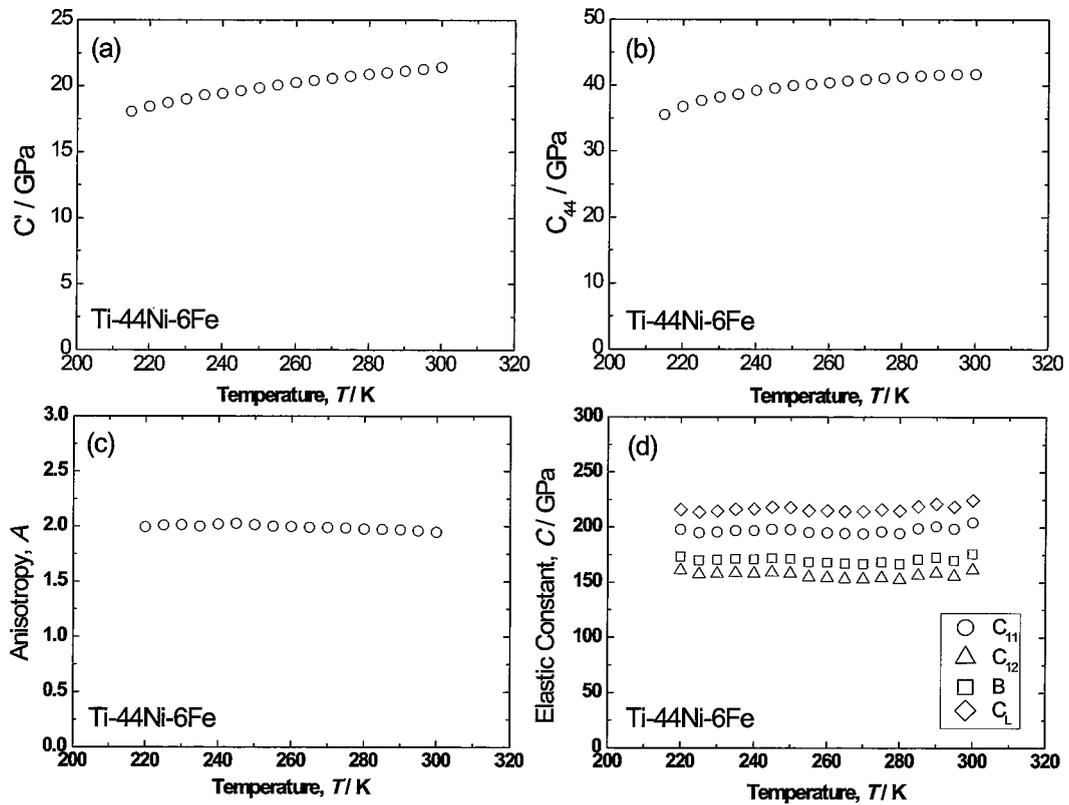


図 3.25 Ti-44Ni-6Fe 合金の B2 相における弾性定数の温度依存性.

3.4 結言

本章では, Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における C 相と R 相との関係を明らかにするため, 定荷重における熱サイクル試験, XRD 測定および一軸圧縮試験を行なった. その結果, Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における C 相より 1 次の応力誘起マルテンサイト変態が生じ, 生成相は R 相であることを示した. また, この調査において Ti-44Ni-6Fe 合金および Ti-42Ni-8Fe 合金においてはカインティクスにより R 相が抑制されていることが予想された. さらに, Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金は波数空間における q 点の異常だけでなく Γ 点の異常も有していることを明らかにした.

参考文献

- [1] M.-S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Mori: *Philos. Mag.* **86** (2006) 67.
- [2] M.-S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Scripta Mater.* **53** (2005) 869.
- [3] M.-S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita, Eiji Taguchi and H. Mori: *Philos. Mag.* **88** (2008) 2449.
- [4] 田中克志, 小岩昌宏: *金属* **69** (1999) 129.
- [5] H. Yasuda and M. Koiwa: *J. Phys. Chem. Solids* **52** (1991) 723.
- [6] K. Okamoto, K. Tanaka and M. Koiwa: *Proc. of PRICOM-2 Korean Inst. Met. Meter.* (1995) 1153.
- [7] 田中克志, 小岩昌宏: *日本金属学会報* **36** (1997) 254.
- [8] C. M. Wayman and H. C. Tong: *Scripta Metall.* **11** (1977) 341.
- [9] F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, K. Otsuka and Y. Suzuki: *Scripta Metall.* **17** (1983) 987.
- [10] T. Kakeshita, T. Yamamoto, K. Shimizu, K. Sugiyama and S. Endo: *Mater. Trans. JIM* **36** (1995) 1022.
- [11] T. Yamamoto, M.-S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: *Philos. Mag.* **88** (2008) 1027.
- [12] T. Ohba, D. kitanosono, T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Hirota, A. Q. Baron and S. Tsutsui: *Proc. ICOMAT 2008* (2008) 319.
- [13] T. Fukuda, M.-S. Choi, T. Kakeshita, T. Ohba: *Proc. ESOMAT2006, Mater. Sci. Eng. A* (2008) 235.
- [14] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov and M. Asai: *Mater. Sci. Eng. A* **312** (2001) 196.

- [15] C. Zener: Phys. Rev. **71** (1947) 846.

第4章

Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における非整合相の不安定性と構造相変態

4.1 緒言

これまでの章において Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における物性異常と構造相変態についてより深く理解するため IC 相と TA₂ 分枝のフォノン軟化との相関および C 相と R 相との関係について調査した。その結果, Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れるマルテンサイト変態の前駆現象は本質的にはマルテンサイト変態とは関係がなく, 別の IC 相および C 相との関わりが深いことを示した。ここで, 第1章ですでに述べたように Ti-(50-x)Ni-xFe 合金に類似した物性異常は多くの合金系において現れることはよく知られており, 本章および次章では, Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において得られた知見をもとに, 同じ B2 相を母相とする Ti 系合金において現れる物性異常と構造相変態の関係について理解を深める。本論文では, Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と同じようにマルテンサイト変態に先立ってツイード組織や波数空間上の $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ に散漫な衛星反射が出現する Ti-(50-y)Pd-yFe 合金を選択し [1-12], これらの物性異常の出現機構について調査を行うとともに, Ti-Ni 系合金で得られた結果を交え, 物性異常と構造相変態との関係を議論する。具体的には, 散漫な衛星反射と TA₂ フォノン軟化との関係を明らかにするため, IC 相状態における変調構造の原子変位方向を決定することや, 衛星反射の原因を明らかにするために衛星反射の温度依存性および組成依存性について調査する。これらの調査の結果から, 波数空間の Σ 軸上 ($\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向) に母相の不安定性を

有する Ti 系形状記憶合金における物性異常と構造相変態との関係の一般的な解釈が可能となる。しかしながら、これまでの報告では、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において電気抵抗の負の温度係数や散漫な衛星反射がどのような組成範囲において現れるのかについて詳細な調査が行われていない。従って、本章では Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における変態挙動を調査し、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と同様に低温までマルテンサイト相が抑制され、IC 相が現れていると考えられる組成を見出す。また、マルテンサイト相が抑制された合金の低温での相安定性について調査し、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において得られている結果を交えて議論する。

4.2 実験方法

Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($y = 0, 14, 16, 18, 19, 20, 22, 30, 40, 50$ at.%) は、スポンジチタン (99.7 wt.%), パラジウムシート (99.9 wt.%), および電解鉄 (99.9 wt.%) を原料とし、アーク溶解により作製した。アーク溶解は非消耗タングステン電極と水冷銅坩堝を用いてアルゴン雰囲気中で行い、組成を均一にするため、溶解するたびに試料を反転させ数回溶解を繰り返した。アーク溶解により得られたインゴットを石英管に真空封入し、1273 K で 24 時間の均一化処理を行った後、氷水中に焼入れた。ファインカッターでそれぞれの測定に適した形状の試料を切り出し、表面をエメリー紙で研磨し、その後、再び石英管に真空封入し 1273 K で 1 時間の溶体化処理を行い、氷水中に焼入れた。さらに、熱処理の際に生じた試料表面の酸化膜を取り除くため電解研磨を施し、最終的な試料とした。電解研磨にはメタノール (99.8 vol.%) と硫酸 (97 vol.%) を 4:1 の体積割合で混合したものを研磨液として用い、電圧は約 12 V, 電流は約 0.8 A の条件で行った。以下の文章において、合金名は置換した Fe 濃度で表すことにする。例えば、Ti-36Pd-14Fe 合金は 14Fe 合金と表す。また、0Fe 合金と 50Fe 合金の表記は紛らわしいため、TiPd 合金および TiFe 合金と表記する。

電気抵抗測定は 350 K 以下の温度においては Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) を用い、4 端子法にて行った。試料の形状は約 9 mm × 1 mm × 0.3 mm とし、その両端に直径 0.10 mm の 4 本の金線をスポット溶接し、試料に 200 mA の定常電流を流して測定した。測定温度範囲は 4.2 K から 350 K で、加熱・冷却の両過程において測定し、昇降温速度は 1.0 /min とした。また、350 K

以上での測定はロータリーポンプおよびターボ分子ポンプにより 10^{-3} Pa 程度まで排気した電気炉中にて直流 4 端子法を用いて測定した。測定は昇降温速度 1.0/min とし、5sec 間隔で測定した。試料両端 4 箇所には $\phi 0.3$ mm の白金線をスポット溶接した。入出力には DC 電流源 (KEITHLEY: Model 6220) とナノボルトメーター (KEITHLEY: Model 2182A) を使用した。これにより電流を周期的に反転させることにより熱起電力による影響を減らし、低ノイズで測定を行った。また、温度測定にはデジタルマルチメーター (岩崎通信電機: VOAC7513) を用い、熱電対 (R-type) は試料自体の温度を測定するため、試料に直接スポット溶接した。

帯磁率測定は Quantum Design 社の超伝導量子干渉計 (SQUID ; Superconducting Quantum Interference Device magnetometer) を用いて行った。試料の形状は、約 3 mm \times 3 mm \times 3 mm, 重量は約 0.25 g とした。測定温度範囲は 4.2 K から 400 K で、加熱・冷却の両過程において測定し、昇降温速度は 1.0 K/min, 印加磁場は 0.1 T とした。

一次の相変態が現れるのか否かを確認するため示差走査型熱分析器 (DSC) を用いて潜熱測定を行った。試料の形状は、約 3 mm \times 3 mm \times 0.5 mm, 重量は約 50 mg とし、アルミニウムを参照試料として窒素雰囲気で行い、冷却には液体窒素を用いた。測定温度範囲は 160 K \sim 400 K で加熱・冷却の両過程において測定し、昇降温速度は 10 K/min とした。測定装置は MAC Science 社の DSC3100 型を使用した。

マルテンサイト変態に伴う表面起伏を観察するため、ノマルスキー微分干渉法を用いて光学顕微鏡観察を行った。真空中にて試料温度を加熱冷却ステージにより 77 K \sim 300 K の範囲で変化させ、冷却・加熱の両過程について観察を行った。

比熱測定は Quantum Design 社の PPMS (Physical Property Measurement System) を用いて行った。比熱の値の算出には緩和法を用いた。具体的には、測定温度 T_1 から 2 % (変態点近傍では 1 %) だけ温度を上昇させ、その温度を T_2 とする。その後、放冷により温度が $T = T_1 + (T_2 - T_1)/e$ (e : 自然対数の底) になるまでの緩和時間から比熱を計算した。また、熱伝導性を良くするため試料とプラットフォームの間に薄くグリスを塗布した。試料の形状は約 2.5 mm \times 2.5 mm \times 0.3 mm の薄板状とし、測定温度範囲は約 350 K から 2 K とした。測定は冷却過程において行った。

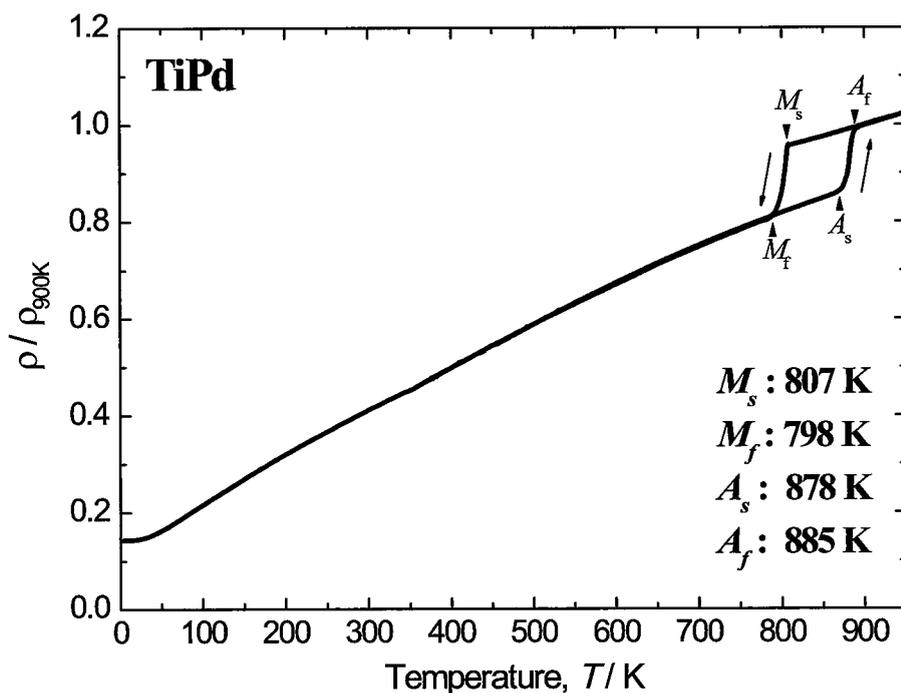


図 4.1 TiPd 合金における電気抵抗の温度依存性.

4.3 結果および考察

4.3.1 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における変態挙動

TiPd 合金の変態挙動を調査するため電気抵抗測定を行った. その結果を図 4.1 に示す. 電気抵抗の値は母相状態である 900 K の値で規格化した. 電気抵抗-温度曲線は約 900 K から冷却過程において温度低下に伴い減少し, 約 810 K においてマルテンサイト変態に伴う急激な減少が見られ, その後, 4.2 K まで単調に減少する. 加熱過程においては温度上昇に伴って単調に増加し, 約 890 K において逆変態に伴う急激な増加を示す. 得られた結果は以前の報告とよい一致を示している [13]. ここで, 母相である B2 相の電気抵抗 ρ は正の温度依存性を示し, 変態点付近において図 1.9 の B6(Ti-44Pd-6Fe) 合金のような異常は見られない. また, マルテンサイト相の電気抵抗 ρ も正の温度依存性を示す.

14Fe, 16Fe および 18Fe 合金の電気抵抗測定の結果は図 4.2 に示す. これらの合金の電気抵抗値は冷却過程において減少し, 極小値をとった後増加に転じ, 負の温度依存性 (NTC: Negative Temperature Coefficient) を示す. この電気抵抗が極小値とな

る温度を图中矢印(↓)で示し、 T_{min} と表記した。 T_{min} はEnamiらの T_p と同義である。 T_{min} はそれぞれ436 K, 372 Kおよび338 Kであり、また、 T_{min} 以下の温度において電気抵抗は二重矢印で示した温度でマルテンサイト変態にともない急激に増加し、その後緩やかに減少する。また、これらの合金は加熱および冷却過程において変態にともなうヒステリシスを示し、この温度幅は14Fe合金が約11 K, 16Fe合金が約16 Kそして18Fe合金が約24 Kであった。また、DSC測定の結果、図4.3に示すように変態が測定可能であった14Fe合金および16Fe合金ではそれぞれ-198J/mol, -184J/molの潜熱ピークが現れた。これらの結果から、14Fe, 16Feおよび18Fe合金において1次相変態が存在していることがわかる。また、これらの合金において冷却過程においてマルテンサイト変態点より少し高い温度で電気抵抗曲線の傾きが変化しているのが確認された。この電気抵抗の変化が最も大きかった14Fe合金の電気抵抗-温度曲線の拡大図を図4.4に示す。この傾きの変化が現れる温度を M'_s と表記する。 M'_s は14Fe, 16Feおよび18Fe合金においてそれぞれ328 K, 255 Kおよび164 Kである。さらに、この温度付近の変態挙動を調査するため、冷却過程においてマルテンサイト変態開始温度の直上において加熱に切り替え電気抵抗を測定した。その結果、図4.5に示すように14Fe, 16Feおよび18Fe合金において電気抵抗の急激な変化は示さないがマルテンサイト変態とは異なったヒステリシスを示す。このヒステリシスにおいて冷却および加熱時で同じ電気抵抗率を示す温度の差を算出し、もっとも大きい値をヒステリシスの温度幅とすると、14Fe, 16Feおよび18Fe合金のそれはそれぞれ7.2 K, 5.1 K, 5.0 Kであり、マルテンサイト変態のそれにくらべ小さいことがわかる。また、変態開始温度、ヒステリシスともにFe濃度増加に伴い減少していることよりマルテンサイト変態と同様にFe濃度増加に伴い抑制されていると考えられる。さらにこの温度ヒステリシスが1次変態によるものなのかを議論するため、温度ヒステリシスが最も大きい14Fe合金おけるDSC測定の拡大図を図4.6に示す。約315 Kにおけるマルテンサイト変態による潜熱ピークよりもすこし高い温度において約2 J/molの小さな潜熱ピークが確認できる。これらの結果より、電気抵抗の傾きの変化は中間相への弱い1次の変態によるものであると考えられる。この中間相をX相とすると、例えば14Fe合金ではIC-X-ICM(非整合な周期をもつマルテンサイト相)の2段階変態を示すことになる。一方で19Fe, 20Fe, 22Fe合金は図4.7に示すように冷却・加熱過程において電

電気抵抗の急激な変化は示さずヒステリシスも示さない。従って、これらの合金は1次の相変態を示さないことが示唆される。しかしながら、マルテンサイト変態を示す合金と同様にこれらの合金の電気抵抗 ρ は電気抵抗の極小値 T_{min} を示し、この温度以下の温度域において電気抵抗は負の温度依存性を示す。その後、極大値を示した後、再び正の温度依存性を示す。 T_{min} は 19Fe, 20Fe および 22Fe 合金においてそれぞれ 310 K, 265 K および 215 K であった。これらの合金では M'_s は現れず、また、図 4.3 に示すように、約 350 K から 160 K において潜熱のピークは現れなかった。さらに Fe 濃度が高い 30Fe 合金や TiFe 合金においては図 4.8 に示すように電気抵抗の負の温度係数は現れず、冷却過程において電気抵抗 ρ は単調に減少を示し、加熱過程においては単調に増加する。以上の結果より、10 K での抵抗値の Fe 濃度依存性を図 4.9 に示す。図 4.9 よりマルテンサイト変態が抑制される付近の 18Fe 合金と 19Fe 合金付近の組成において極大を示し、Fe 濃度増加に伴い抵抗値は減少している。

このような低温における抵抗値の組成依存性の挙動は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金においても同様であり、マルテンサイト変態が抑制される Ti-44Ni-6Fe 合金付近の組成で極大を示し、その後、Fe 濃度増加に伴い抵抗値は減少する。

このことを考慮すると、マルテンサイト変態が低温まで抑制された合金では、低温で IC 相又は C 相が存在していると考えられる。

電気抵抗測定の結果からいくつかの特徴的な温度が得られたが、帯磁率測定においても同様にこれらが現れるか調査した。その結果を図 4.10 に示す。14Fe および 16Fe 合金における帯磁率の温度依存性は冷却過程においてマルテンサイト変態による急激な低下を示し、これらの温度はそれぞれの合金における M_s 点と一致している。その後、帯磁率は 14Fe 合金では約 40 K, 16Fe 合金では、約 60 K まで緩やかに減少する。また、これらの合金は冷却・加熱過程においてヒステリシスを示す。帯磁率はフェルミ面の状態密度に比例するため 14Fe および 16Fe 合金においてマルテンサイト変態にともない帯磁率が減少することはフェルミ面における状態密度が減少するためと考えられる。また、18Fe 合金の帯磁率は 14Fe および 16Fe 合金とは異なり、変態に伴う急激な変化を示さず 80 K 付近まで徐々に減少し、加熱過程と冷却過程の間には、温度幅の狭いブロードなヒステリシスを示す。ここで、これらの合金において電気抵抗により検出された IC-X 変態は帯磁率測定では検出されず、IC-X 変態が非常に弱い 1 次変態で

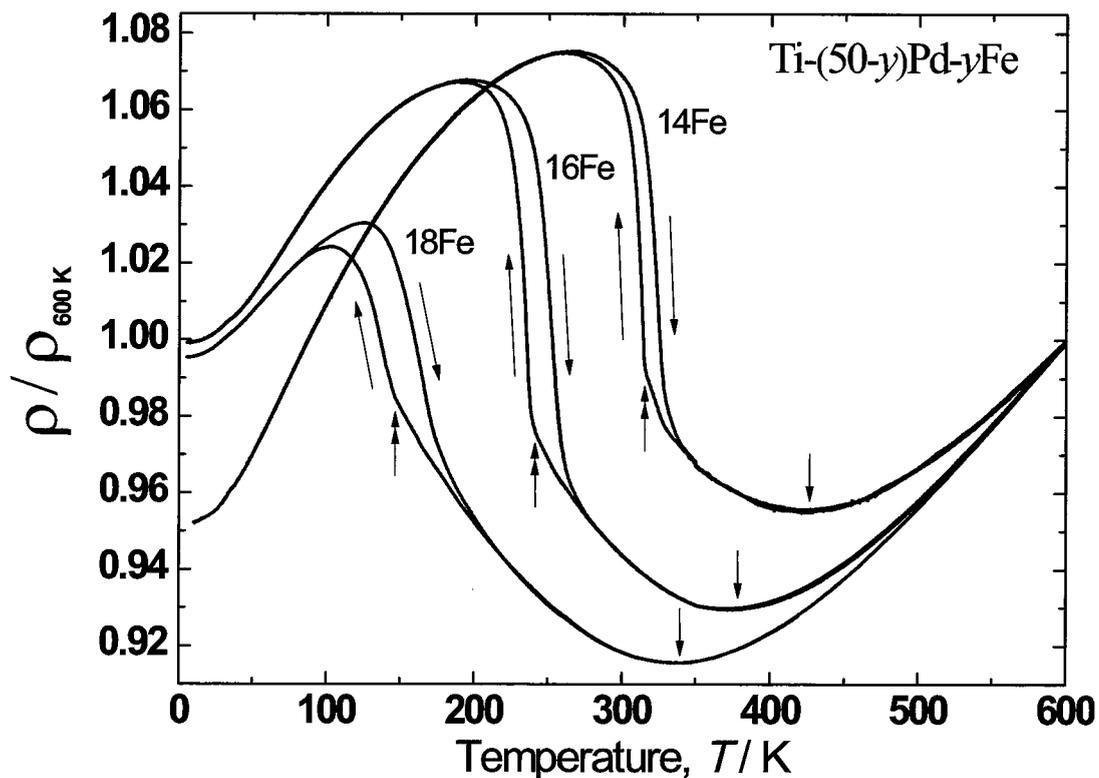


図 4.2 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金 ($y = 14, 16, 18$) の電気抵抗の温度依存性.

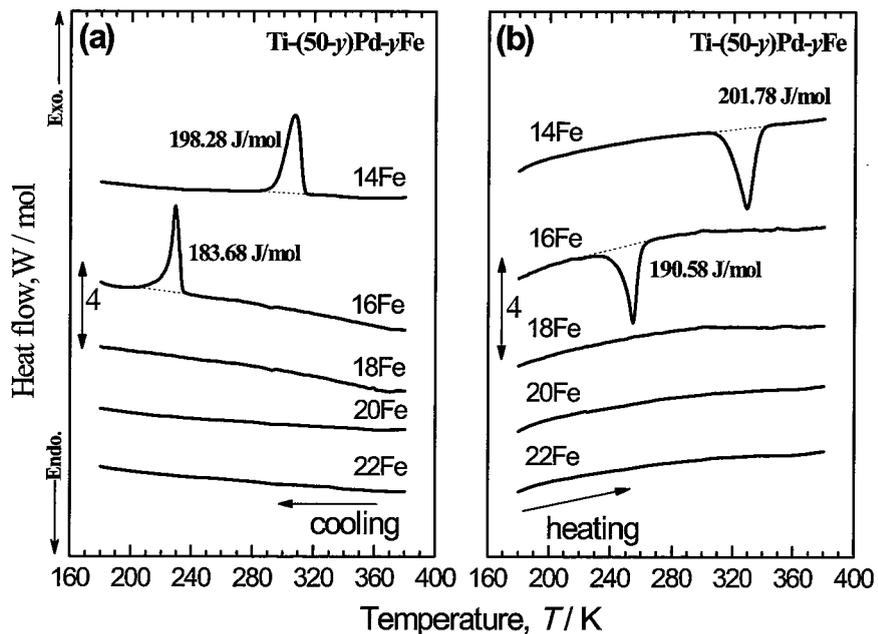


図 4.3 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金 ($14 \leq y \leq 22$) の DSC 曲線.

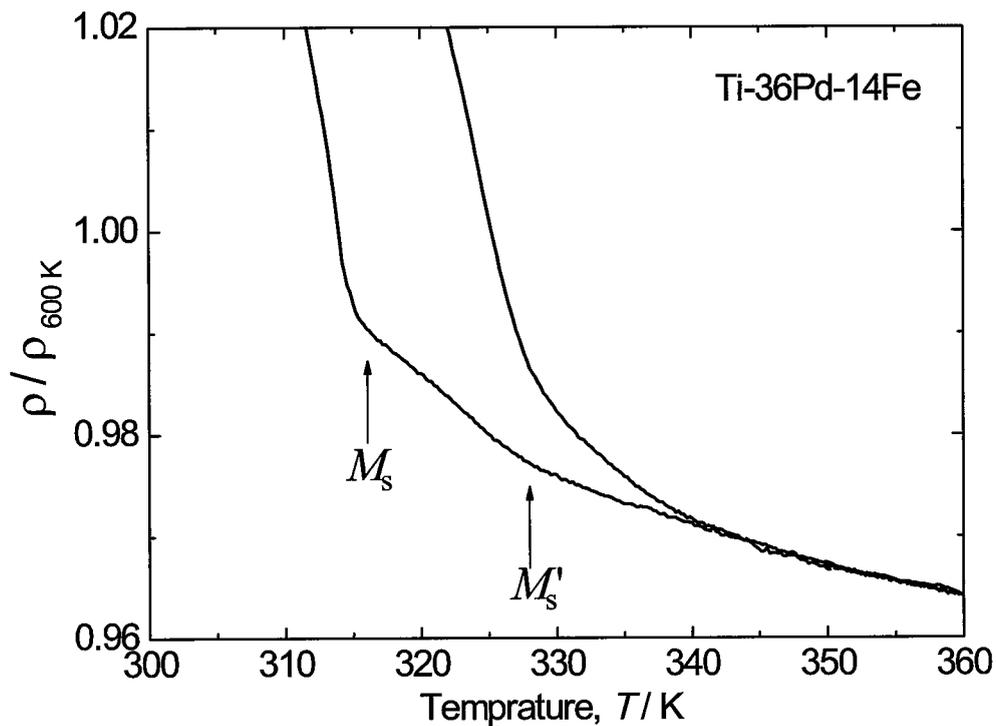


図 4.4 Ti-36Ni-14Fe 合金の電気抵抗温度曲線 (M_s 点付近の拡大図).

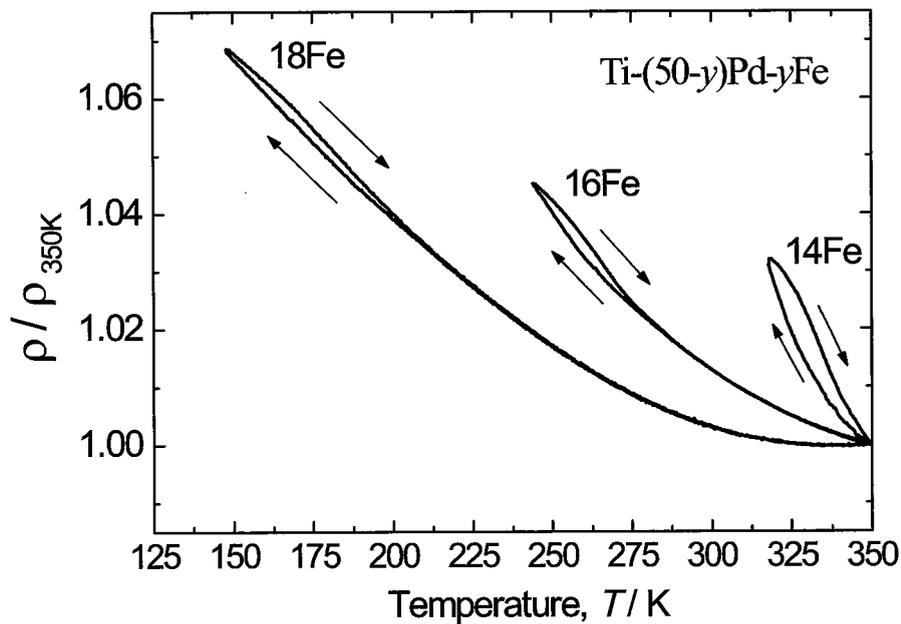


図 4.5 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($y = 14, 16, 18$) の電気抵抗-温度曲線. (350 K より冷却し, M_s 点近傍で加熱したときに得られた曲線.)

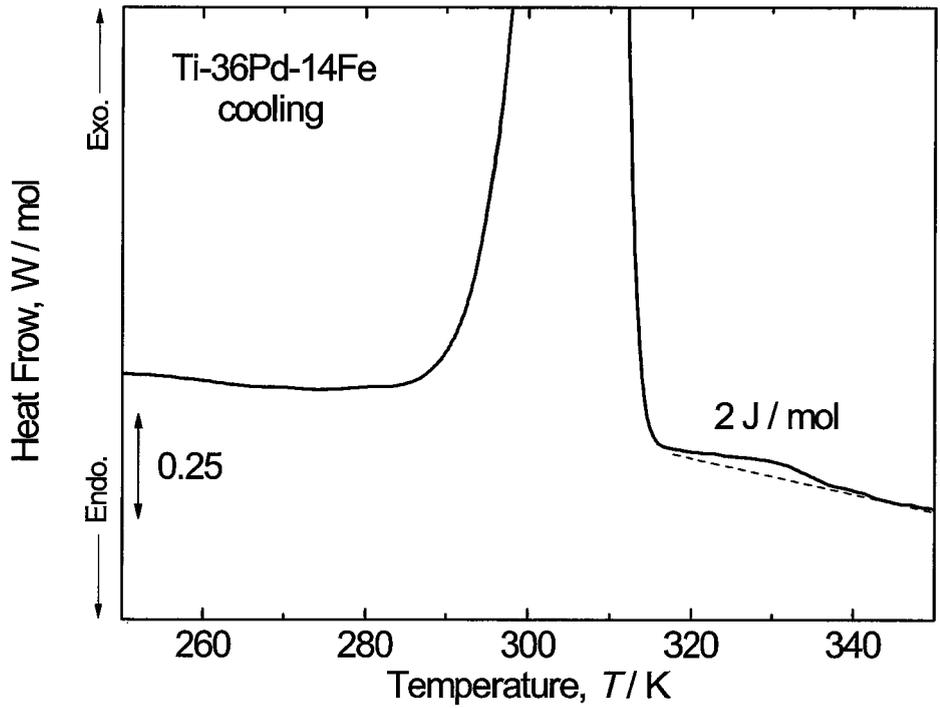


図 4.6 Ti-36Pd-14Fe 合金における M_s 点付近の DSC 曲線.

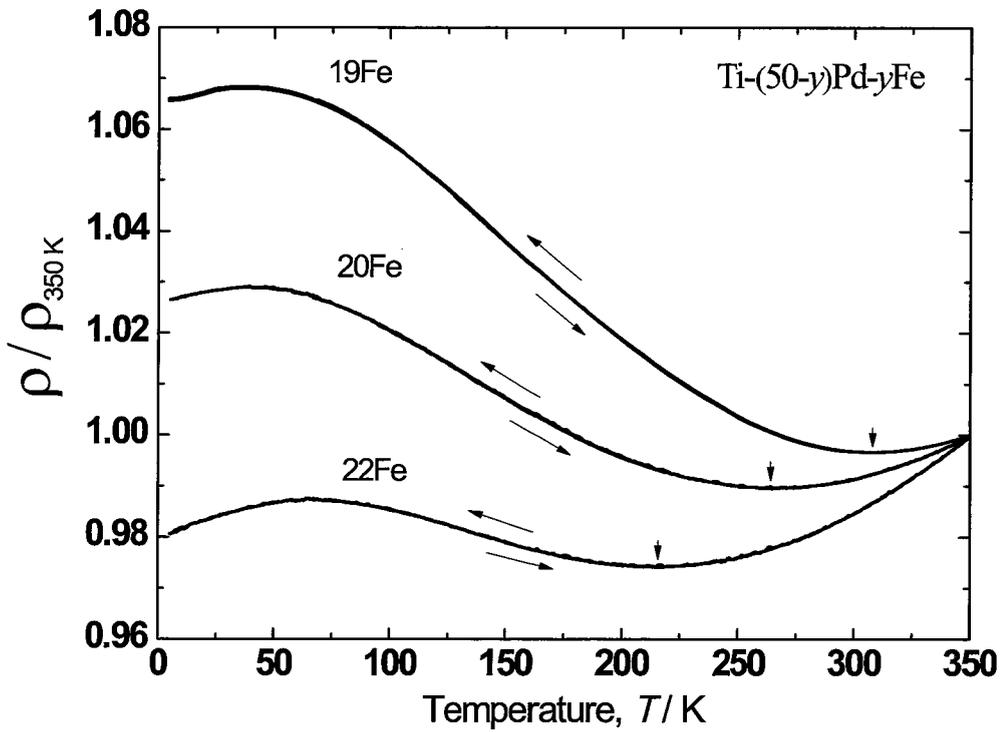


図 4.7 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金 ($y = 19, 20, 22$) の電気抵抗の温度依存性

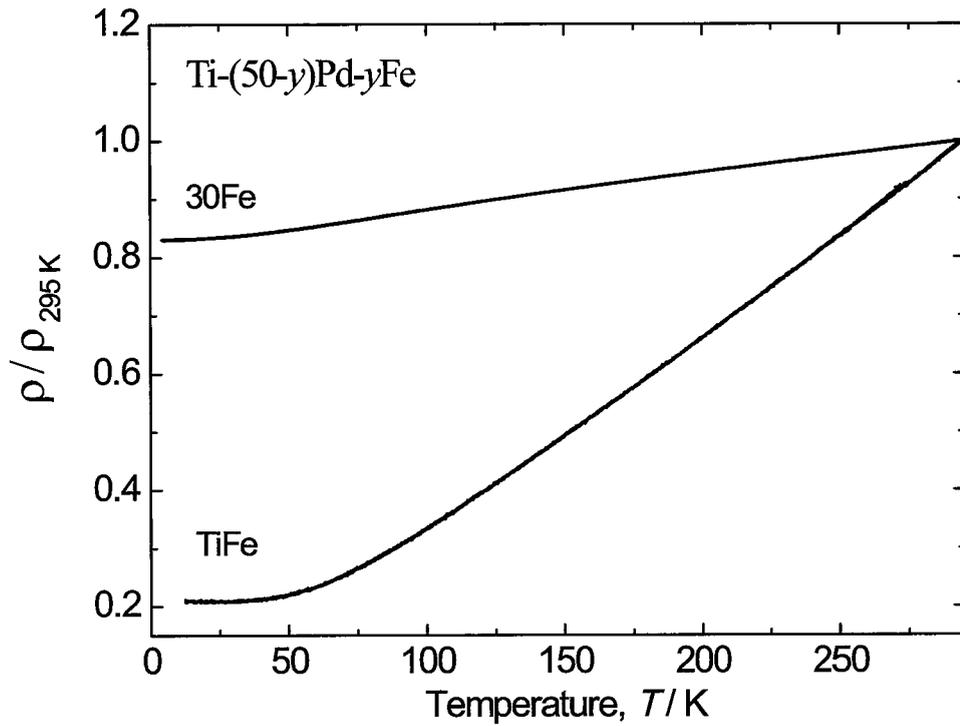


図 4.8 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($y = 30, 50$) の電気抵抗の温度依存性.

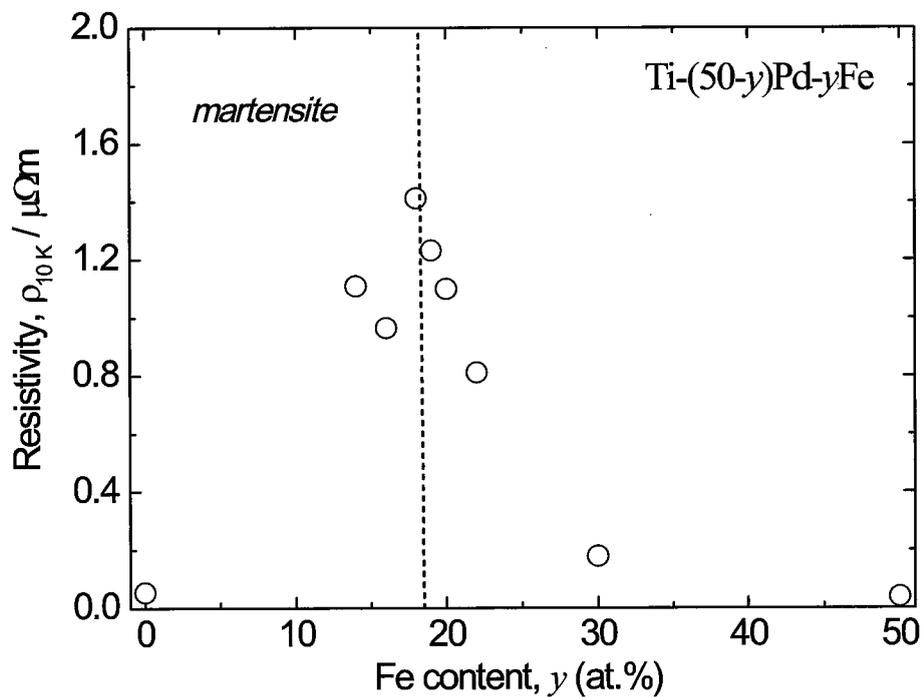


図 4.9 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における 10 K での電気抵抗値の組成依存性.

あるためと考えられる。19Fe 合金の帯磁率は 100 K 付近まで緩やかに減少し、冷却過程と加熱過程との間にヒステリシスは現れない。18Fe および 19Fe 合金においても帯磁率が温度低下にともない減少することはフェルミ面における状態密度の減少によるものであると考えられる。20Fe および 22Fe 合金における帯磁率は、温度依存性がほとんどない温度領域がある。これは電気抵抗が正の温度依存性を示す温度領域とおおよそ対応しており、この領域においては B2 型母相のバンド常磁性の特性が現れていると考えられる。また、これらの合金は電気抵抗測定の結果と同様に加熱・冷却に伴うヒステリシスを示さないことから 1 次の変態は生じていないと考えられる。また、18Fe 合金および 19Fe 合金は電気抵抗の極小値付近の温度において帯磁率温度曲線の傾きが変化していることが見てとれる。この傾きの変化は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において、IC 相の出現に伴って現れることから [14]、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても電気抵抗の負の温度係数を示す温度域において IC 相が存在しており、また、散漫な衛星反射の出現も Ti-(50-x)Ni-xFe 合金のそれと同様の原因を持つと考えられる。20Fe および 22Fe 合金においてはこの帯磁率温度曲線の傾きの変化が小さく、検出するのが困難であった。また、それぞれの合金の帯磁率は低温域において急激に増加しているがこれはパウリ常磁性を示す TiPd 合金への Fe の添加は磁性不純物の混入と考えられ、低温において局在モーメントの影響が大きくなることや Fe 酸化物の影響に起因すると考えられる。

18Fe 合金は電気抵抗測定の結果からは 14Fe, 16Fe 合金と同様の温度ヒステリシスを示したのに対し、帯磁率測定からこれらの合金が有するヒステリシスとは異なるヒステリシスを示しており、1 次のマルテンサイト変態と異なる変態挙動を示している可能性がある。

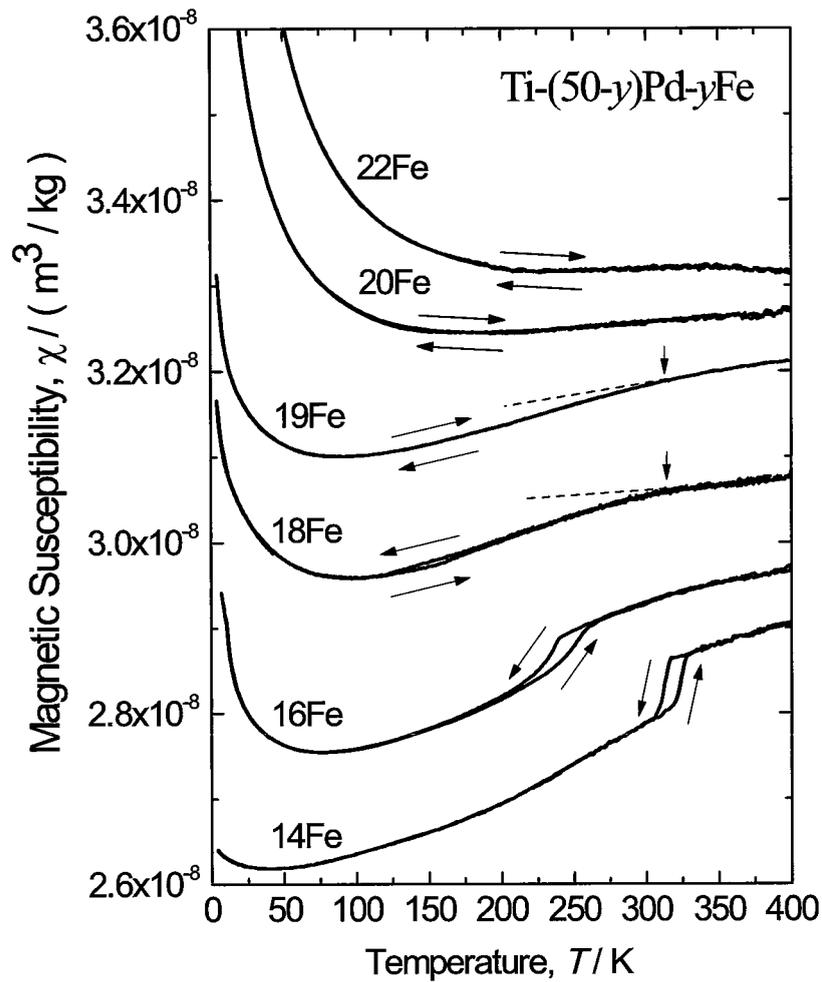


図 4.10 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($14 \leq y \leq 22$) における帯磁率の温度依存性.

このため、マルテンサイト変態特有の表面起伏を観察することで 18Fe 合金の変態挙動を明確にすることにした。図 4.11 に 16Fe, 18Fe, 19Fe, 20Fe 合金における光学顕微鏡観察の結果を示す。観察前、いずれの試料も室温において表面起伏は現れていない。16Fe 合金は冷却過程の条件において 242 K においてマルテンサイト変態にともなう表面起伏が現れはじめ、さらに冷却していくと表面起伏は増加し、180 K において観察視野全面にわたって表面起伏が観察された(図 4.11(a))。さらに加熱過程においてこの表面起伏の現れている領域は 230 K において減少しはじめその後 252 K において消滅する。16Fe 合金と同様に 18Fe 合金も 153 K において表面起伏が観察され、約 80 K

付近において観察視野全面に広がるのが確認された(図 4.11(b)). さらに加熱過程において 160 K において逆変態に伴い表面起伏が現れている領域の減少が観察され, 190 K 付近で消滅する. これらの結果より 18Fe 合金においても 14Fe, 16Fe 合金と同様に 1 次のマルテンサイト変態を示すことがわかった. また, 電気抵抗-温度曲線において観察された IC-X 変態に伴う変化は観察されなかった. 一方で, 19Fe および 20Fe 合金では図 4.11(c) および (d) からわかるように約 83 K まで冷却したも表面起伏は観察されない. さらに 18Fe 合金におけるマルテンサイト相の構造を明確にするために TEM 観察を行った. 試料作製および実験条件については次章の 5.2 節に示した. TEM 観察により得られた電子線回折図形を図 4.12(a) 示す. 回折図形は 25 K において電子線入射方向 [001] にて得られたものである. ここで, 衛星反射の位置をより明確にするため, 図中の点線に示した部分の一次元強度プロファイルを得て, B2 相に対応する Bragg ピーク間で規格化したものを図 4.12(b) に示す. 衛星反射の位置を示すプロファイルのピーク位置がちょうど 0.25, 0.50, および 0.75 の位置あることがわかる. このことから, 18Fe 合金において現れたマルテンサイト相は 4H 構造であることが確認できる.

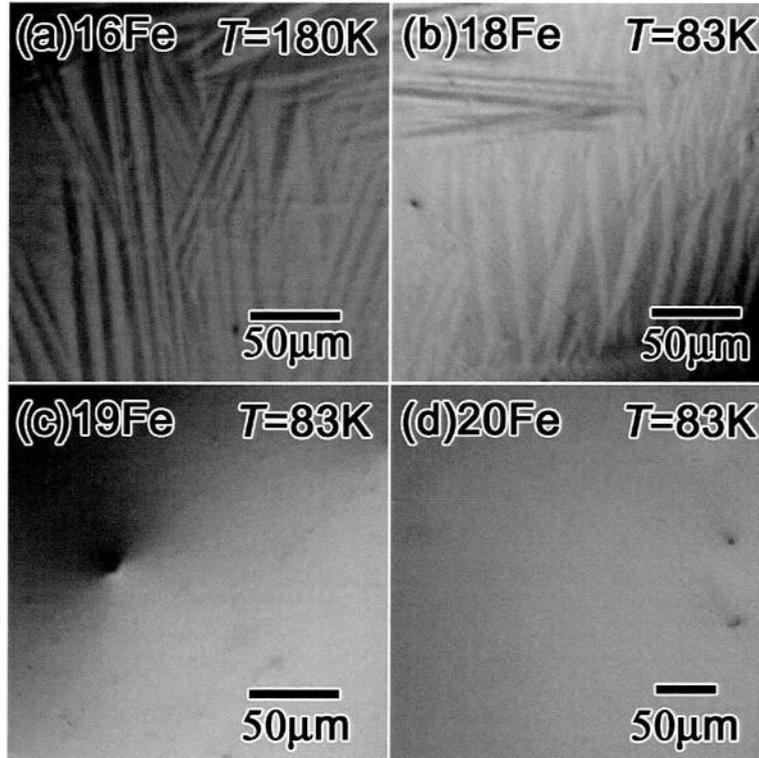


図 4.11 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($y = 16, 18, 19, 20$) 合金の組織.

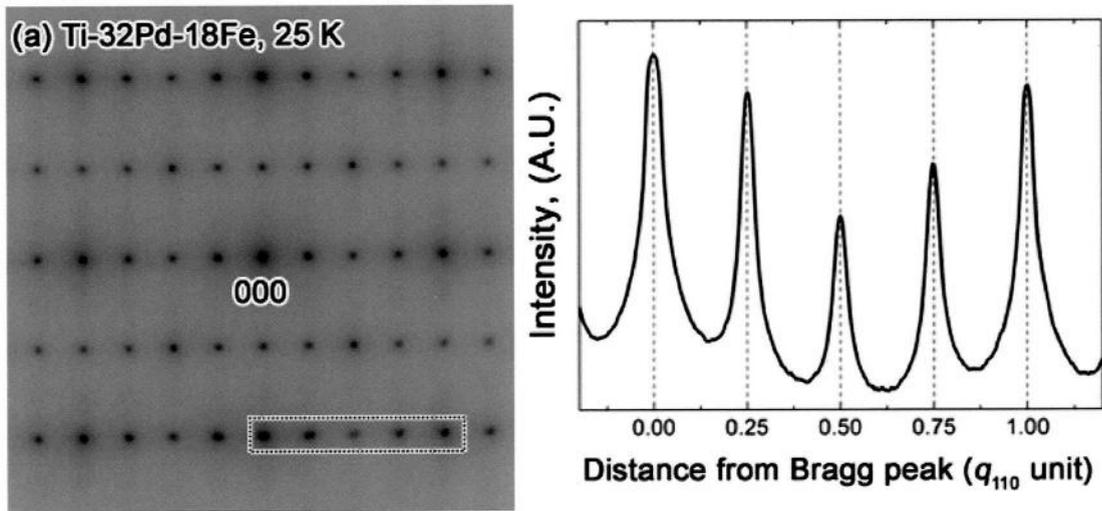


図 4.12 Ti-32Pd-18Fe 合金における電子線回折図形.

4.3.2 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金の変態相図

上述の結果を踏まえ、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金の状態図を作成し、図 4.13 に示す。図中にはこれまで報告されている Enami らの結果も記載した。Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($0 \leq y \leq 22$) において求められた 3 つの特徴的な温度 (電気抵抗の極小点 (T_{min}), マルテンサイト変態点 (M_s) および IC-X 変態点 (M'_s)) はいずれも Fe 濃度増加に伴い直線的に低下する。しかしながら、19Fe, 20Fe および 22Fe 合金は 1 次の相変態を示さず、 M_s および M'_s とともに存在していない。このことを考慮すると T_{min} , M_s および M'_s は Fe 濃度増加に対し直線的に低下するが、後者 2 つは $18 \leq y \leq 19$ において急激に低下すると考えられる。同様に T_{min} は $y=20$ から勾配が変化していることがわかる。

マルテンサイト相の構造は、Enami らによると温度低下にともない $0 \leq y \leq 6.3$ においては、2H マルテンサイトが出現し、同様に $6.3 \leq y \leq 8$ においては 2H+9R, $8 \leq y \leq 14$ においては ICM (非整合な周期をもつマルテンサイト相) が現れる [6]。また、Murakami らによると $x=16$ においては 4H マルテンサイトが現れることが確認されている [9, 12]。

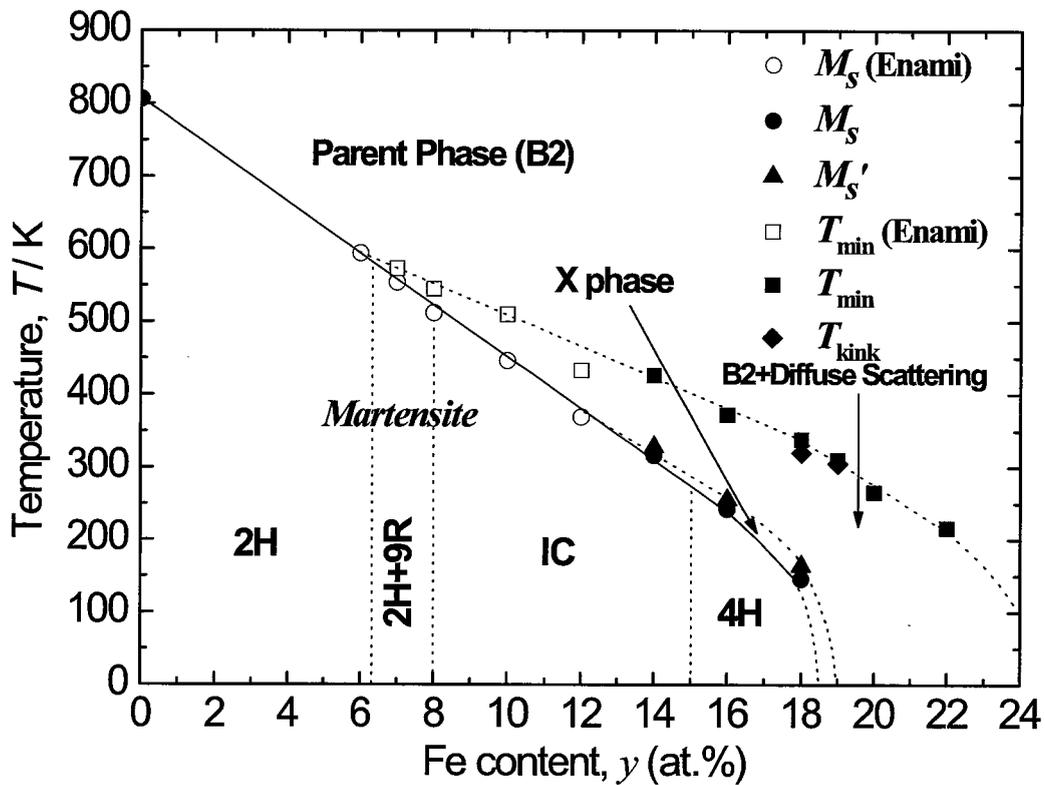


図 4.13 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金の変態相図.

4.3.3 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における低温相の相安定性

上述の結果より Ti-(50-y)Ni-yFe 合金における変態挙動が明らかとなり、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金同様に Fe 濃度がある一定値を超えるとマルテンサイト変態が抑制され、電気抵抗の負の温度係数を伴う、IC 相が現れることが予想された。Ti-(50-x)Ni-xFe 合金においてはこのマルテンサイト変態が抑制された状態は格子が不安定であり、安定した B2 相に比べて低いデバイ温度を有することや電子-格子相互作用が強いことを示す高い電子比熱係数を示すことが報告されている [14]。ここで Ti-(50-y)Ni-yFe 合金においてマルテンサイト変態が抑制された状態が Ti-(50-x)Ni-xFe 合金のそれと類似したデバイ温度や電子比熱係数を示すのか否かについて低温領域における比熱測定より議論する。ここで、低温領域の比熱の温度依存性からデバイ温度と電子比熱係数の算出法について述べる。一般に金属の比熱は以下の式で与えられる。

$$C_v = C_{ph} + C_{el} \quad (4.1)$$

第一項の C_{ph} は格子比熱であり、Debye モデルを用いると以下の式で与えられる。

$$C_{ph} = 9k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.2)$$

ただし、 Θ_D は Debye 温度である。ここで、 $T \ll \Theta_D$ に限定すると、

$$C_{ph} \sim \frac{12\pi^4}{5} k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = \beta T^3 \quad (4.3)$$

と近似することができる。

第二項の C_{el} は電子比熱であり、以下の式で与えられる。

$$C_{el} = \frac{2\pi}{3} D(\varepsilon_F) k_B^2 T = \gamma T \quad (4.4)$$

ここで $D(\varepsilon_F)$ は Fermi エネルギーにおける状態密度であり、 γ は電子比熱係数 (Sommerfeld 係数) である。

従って、低温領域における全比熱の温度依存性は

$$C_v / T = \gamma + \beta T^2 \quad (4.5)$$

と表すことができる。従って、各組成における比熱の温度依存性を緩和法を用いて定圧下で測定し、その結果を図 4.14 に示す。14Fe 合金においてはマルテンサイト変態に伴うピークが確認できたが、16Fe および 18Fe 合金においては現れなかった。これはマルテンサイト変態に伴うヒステリシスが大きいためであると考えられる。ここで、低温における比熱の温度依存性を C_v/T (J/mol K²) を縦軸に、 T^2 (K²) を横軸として図 4.15 に示し、図中の直線的な関係より、勾配 β からデバイ温度 Θ_D を求めた。この結果と、電子比熱係数 γ の Fe 濃度依存性について図 4.16 および 17 に示した。図中には以前に報告されている TiFe の比熱も示した [14]。図 4.16 よりデバイ温度は Fe 濃度の増加とともに減少傾向を示し、 $18 \leq y \leq 19$ において大きく減少した後、極小を示す。Ti-(50-y)Pd-yFe ($14 \leq y \leq 22$) 合金においてマルテンサイト相となる合金が高いデバイ温度を有しているのはマルテンサイト変態により、格子が硬化したためであると考えられる。一方で、マルテンサイト相が低温まで抑制され、IC 相が存在していると考えられる 19Fe、20Fe および 22Fe 合金はマルテンサイト変態を示す合金や安定な B2 型構

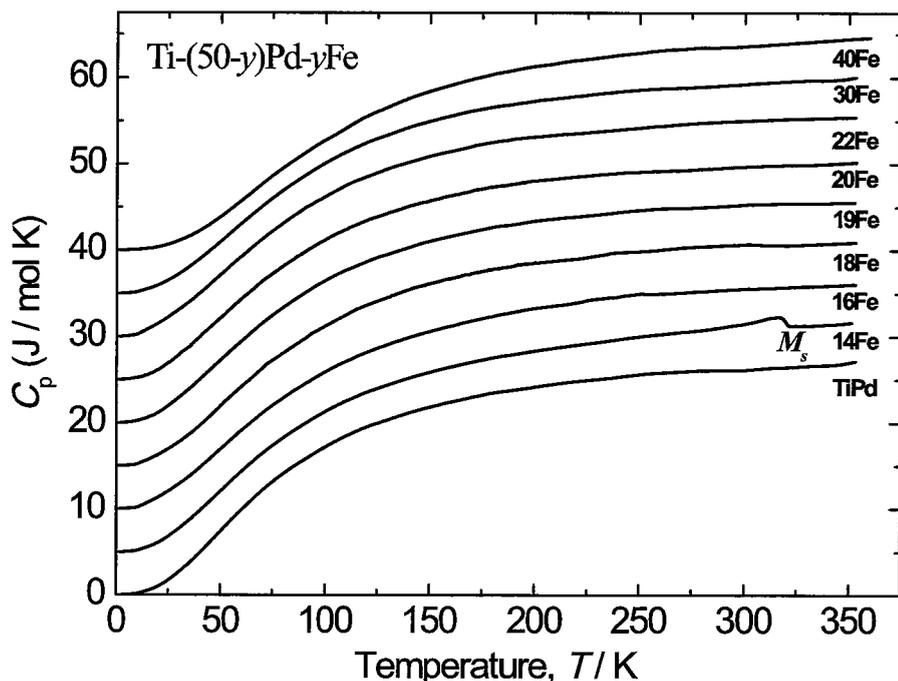


図 4.14 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における比熱曲線.

造を有する TiFe 合金に対し低デバイ温度を示し、IC 相における格子の不安定性を示唆していると解釈できる。これは Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金においてデバイ温度が Fe 濃度増加に伴い減少し、低温で IC 相が存在する Ti-42Ni-8Fe 合金で極小をとった後、増加することに類似した挙動である。従って、Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金においてもマルテンサイト相が抑制された組成において IC 相が出現しているならば、Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金のそれと同様に格子が軟らかく、格子が不安定性であることが考えられる。

次に、電子比熱係数 γ について述べる。 γ の Fe 濃度依存性を見ると、 γ は Fe 濃度増加に伴い、一旦減少した後、増加し、22Fe で極大を示した後再び減少している。ここで、 γ は (4.4) 式で表されるように状態密度 $D(\epsilon_F)$ に比例する量である。低温でマルテンサイト相である合金では、マルテンサイト変態により構造が変化し、状態密度が減少することで電子比熱係数が低い値となっていると考えられる。また、マルテンサイト相が抑制され、IC 相が存在していると考えられる組成で γ が大きな値を示すことは、これらの合金において電子-格子相互作用が強いためであると考えられる。このことについても Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金において低温で IC 相を有する合金が高い電子比熱係数を示すことと類似している。

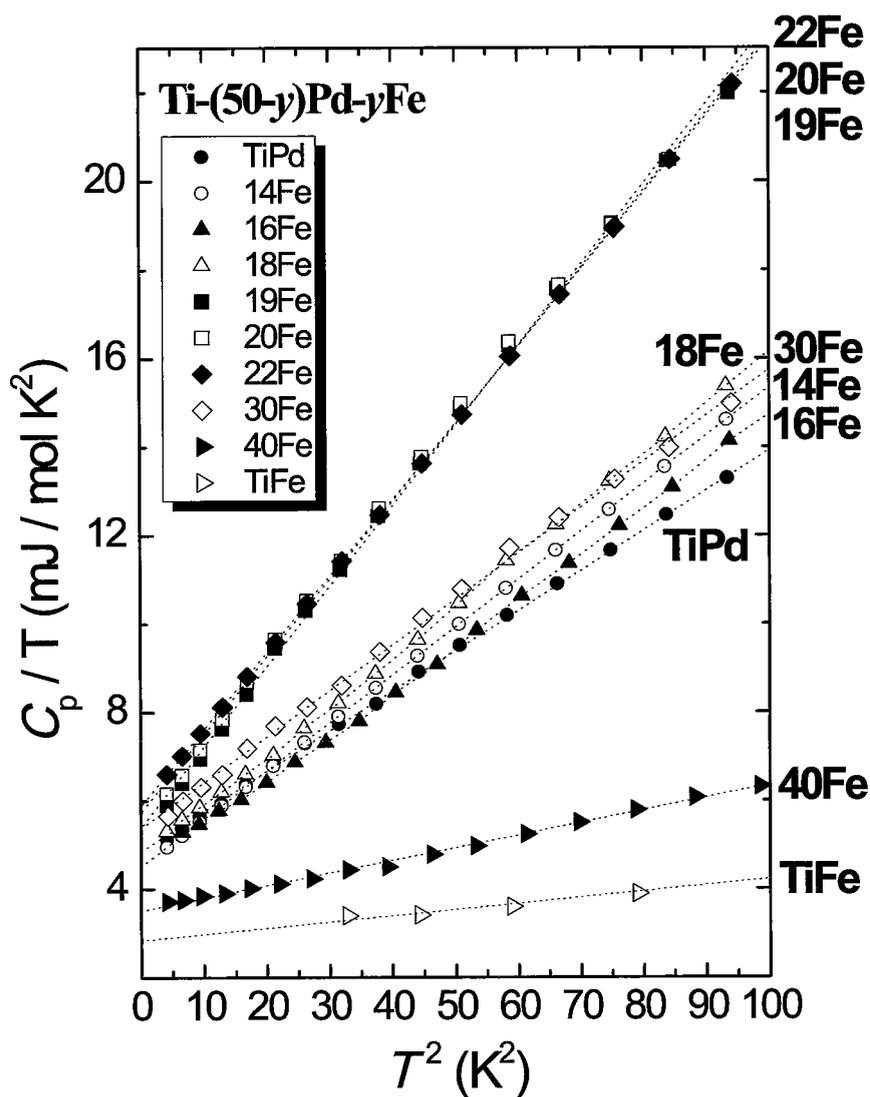


図 4.15 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における低温比熱より求めた C_p - T^2 図.

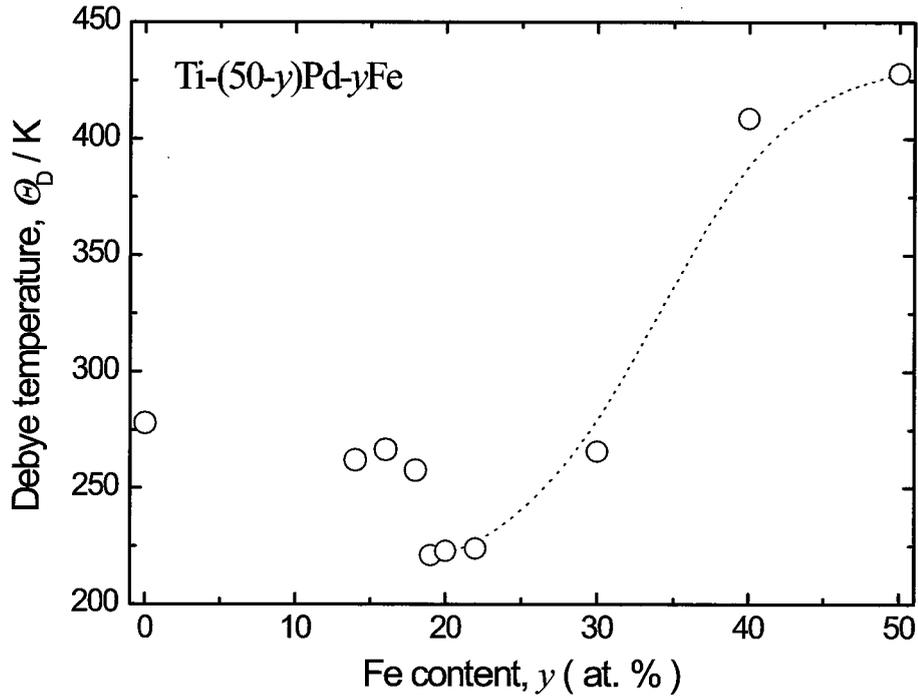


図 4.16 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金におけるデバイ温度の Fe 濃度依存性.

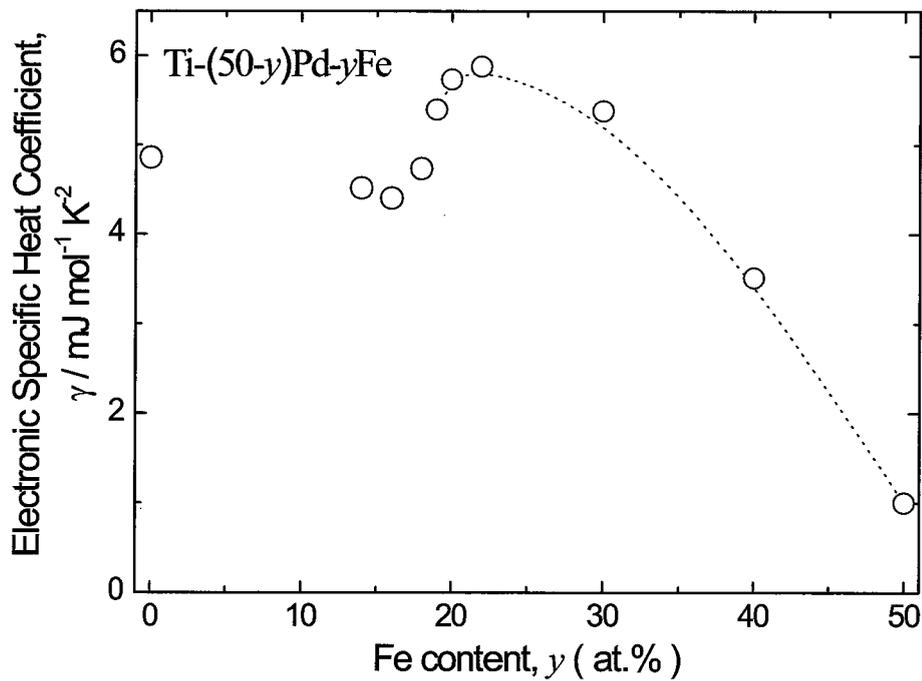


図 4.17 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における電子比熱係数の Fe 濃度依存性.

4.4 結言

Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における変態挙動ならびに低温での相安定性を議論するため、電気抵抗測定、帯磁率測定、光学顕微鏡観察、DSC 測定および低温比熱測定を行った。その結果、Fe 濃度が 19at.% 以上の組成においてマルテンサイト変態は完全に抑制されることを見出した。また、このマルテンサイト相が抑制された合金では Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において R 相変態が抑制された合金と同様に、電気抵抗の負の温度係数を示し、かつ電気抵抗の極小値を示す温度において帯磁率-温度曲線の傾きの変化が見られた。さらにこの合金は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において R 相変態が抑制された合金と同様に、低デバイ温度および高電子比熱係数を示すことを明らかにした。また、本章における電気抵抗測定の結果より、14Fe, 16Fe および 18Fe 合金ではマルテンサイト変態に先立って弱い 1 次変態 IC-X 変態が存在していることも見出した。

参考文献

- [1] K. Enami, K. Horii and J. Takahashi: *ISIJ Int.* **29** (1989) 430.
- [2] H. Hosoda, K. Enami, A. Kamio and K. Inoue: *J. Intelligent Mater. Systems Struct.* **7** (1996) 312.
- [3] Enami, K, Y. Miyasaka and H. Takaura: *Proc. MRS Int'l. Meetings on Advanced Mate.* **9** (1989) 117.
- [4] K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno: *Proc. of Int. Conf. on Martnsitic Transformations (ICOMAT-92), Monterey Inst. Adv. Studies.* (1993) 521.
- [5] K. Enami and T. Hoshiya: *Proc. 1st Europ. East-West Symp. on Materials and processes, Int. J. Material and product Technology* **8** (1993) 361.
- [6] K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno: *Proc. ICOMAT-86, JPN Inst. Met.* (1986) 103.
- [7] K. Enami, H. Seki and S. Nenno: *鉄と鋼 (J. of Iron and Steel Inst. Jpn.)* **72** (1986) 563.
- [8] K. Enami S. Kojima and K. Inoue: *Proc. of Int. Conf. on Displasive Phase Trans. And Their Appl. Mater. Eng.* (1996) 123.
- [9] S. Ii, M, Nishida, Y. Murakami and D. Shindo: *J. Phys. IV France* **112** (2003) 1035.
- [10] 井誠一郎: 熊本大学大学院自然科学研究科博士論文 (2002).
- [11] Y. Murakami, H. Shibuya and D. Shindo: *J. Micr.* **203** (2000) 22.
- [12] Y. Murakami, S. Kidu and D. Shindo: *J. Phys. IV France* **112** (2003) 1031.
- [13] H. C. Donkersloot and J. H. N. van Vucht: *J. Less Common Met.* **20** (1970) 83-91.
- [14] M.-S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Scripta Mater.* **53** (2005) 869.

第5章

Ti-(50-y)Pd-yFe 形状記憶合金における散漫な衛星反射の起源

5.1 緒言

第4章では Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における変態挙動を調査し、その結果、マルテンサイト変態開始温度は Fe 濃度の増加に伴い低温側へシフトし、 $y \geq 19$ においてはマルテンサイト変態が抑制されることが明らかとなった。また、このマルテンサイト変態が抑制された合金は R 相変態が抑制された Ti-(50-x)Pd-xFe 合金と同様に電気抵抗の負の温度依存性が現れた。これらの結果や以前の報告 [1] から、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても T_{\min} 以下の温度において IC 相が現れることが予想された。さらに、比熱測定より、Ti-(50-x)Pd-xFe 合金においてマルテンサイト相が抑制された状態は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れる IC 相と同様に低いデバイ温度および高い電子比熱係数を有していることが明らかとなった。このように類似した物性を示すことから、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において現れる IC 相も Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における IC 相と同様に TA_2 分枝のフォノンが凍結した結果現れ、フェルミ面のネスティング効果に起因していると予想できる。また、2次に極めて近い IC-C 変態の存在も予想できる。従って、本章ではまず、IC 相が存在している組成および温度域を TEM 観察より調査し、その後、以下の3点について調査を行い、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において得られている結果と比較し、議論する。

- i) 散漫な衛星反射と TA_2 フォノン軟化との関係

ii) 散漫な衛星反射とネスティング効果との関係

iii) IC-C 変態の存在

また、第4章の4.1節で述べたように Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においてはマルテンサイト変態に先立ち、散漫な衛星反射に加えて、ツイード組織やロッド状ストリークが現れることや非整合な周期を持つ特異なマルテンサイト相 (ICM) が報告されている [1-6]。しかしながら、これらについては報告が少なく明らかとなっていないことが多い。そこで、本章では TEM 観察の結果よりツイード組織およびロッド状のストリークと Γ 点の異常との関係や ICM の衛星反射の温度依存性についても調査する。

5.2 実験方法

第4章で作製した合金インゴットをクリスタルシステム社製の四楕円鏡型赤外線加熱焼鈍炉を用いて浮遊帯溶融法 (FZ; Floating Zone method) により、単結晶を作製した。その際、融液の対流を促進するため供給棒と種結晶を逆方向に回転させた。育成速度は 5mm / hor であり、1l / min の Ar 気流中で育成した。その後、背面ラウエ法により方位を決定し、放電加工機を用いて薄板状とした。これを直径約 3 mm の円盤状に打ち抜いて試料を作製し、ストルアス社製テヌポール 5 を用いて、Twin-jet 法により、最終試料を作製した。電解研磨液はタノール (99.8 vol.%) と硫酸 (97 vol.%) を 4 : 1 の体積割合で混合したものを研磨液として用いた。観察には超高压電子顕微鏡センターの HITACHI H-800 型透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧は 200 kV とした。また、温度調節には加熱ホルダーおよび液体ヘリウムによる冷却ホルダーを用いて観察した。一軸圧縮試験は島津製作所製オートグラフ AG-I 50kN MODEL M1 型を用いて、第3章と同様の方法で測定を行なった。応力負荷方向は [001] 方向とし、試料サイズは 3.17mm×2.790mm×9.45mm とした。

5.3 結果と考察

5.3.1 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における IC 相と TA₂ フォノン軟化との 相関

Ti-(50-y)Pd-yFe 合金は TiPd 合金の Pd 原子を Fe 原子で置換した系であるが、Pd の位置を Cr 合金で置換した合金系においても電気抵抗の負温度係数が現れ、その温度域において散漫な衛星反射を伴う IC 相が現れる [1, 3, 5]. これまでの研究において Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においては TA₂ 分枝のフォノン軟化は明らかとなっていないが、第 4 章ですでに述べたように Ti-Pd-Cr 合金においては TA₂ 分枝のフォノン軟化が報告されている [7]. フォノン軟化が生じる Ti-Pd-Cr 合金における散漫な衛星反射は $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \vec{0} \rangle^*$ ($\zeta \sim 0.2$) 付近であり、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において現れる散漫な衛星反射の位置とほぼ同じである. これらの報告から、Pd を置換している原子は異なっているが、現れている IC 相の出現機構は本質的には同じであると考えられる. 従って、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても散漫な衛星反射現れる位置でおそらく TA₂ 分枝のフォノン軟化が存在し、このフォノンが凍結した結果、IC 相が現れると考えられる.

TA₂ フォノン軟化と散漫な衛星反射との相関を明らかにするためには第 2 章で述べたように IC 相の変調構造が TA₂ 分枝のフォノンと対応した伝播ベクトル $\vec{q} = \langle \zeta \vec{0} \rangle^*$ であり、原子変位方向が $\vec{R} = [110]$ の横波変位波により構成されていることを示せばよい. ここで、以前の報告において第 2 章と同様の二重回折効果について調査がなされており、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金の IC 相の変調構造は横波変位波であることがすでに確認されている [5]. 従って、本節では、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において現れる IC 相の原子変位方向を決定する. 変位方向決定の手順は第 2 章ですでに述べているため、ここでは割愛する. 本章においても最も基本的である電子線入射方向 [111], [001] および [110] での回折図形を得て、議論する. 図 5.1 に 18Fe 合金における IC 相の電子線回折図形を示す. 図中の指数は母相である B2 型構造に基づいてつけた. また図中 (a)(b)(c) の各電子線回折図形中に示した点線で囲った場所の一次元強度プロファイルを取り、それぞれ B2 相に対応する Bragg 反射間で規格化し、(a')(b') および (c') に示す. 図 5.1(a) および (b) からわかるように電気抵抗が負の温度係数を示す温度域にお

いては散漫散乱が現れている。このことは図 5.1(a') および (b') のプロファイルを見ても明らかである。これらの図中には散漫散乱が現れる [110]*方位のプロファイルに加えて、散漫散乱が現れない [100]*方向のプロファイルも示した。散漫散乱が現れる方位と現れない方位においてプロファイルが大きく異なっているのがわかる。また、散漫散乱は Bragg 反射から $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ *方向に伸びたロッド状ストリークとストリークの先端の衛星反射から構成されている (このことについては次節の 16Fe 合金の TEM 観察で詳細に述べる)。これらの結果は Ti-34Pd-16Fe 合金を用いた Murakami らの報告とよい一致を示している [6]。ここで散漫な衛星反射の位置は $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle$ * ($\zeta \sim 0.19$) であり、非整合な位置であることを確認した。衛星反射の位置については次節において詳しく述べる。

一方で、図 5.1(c) の電子線入射方向が [110] のときは回折図形に散漫散乱 (ロッド状ストリークならびに衛星反射) が現れていないのが見てとれる。同様に、図 5.1(c') に示すプロファイルにおいても散漫散乱にともなうピークは見られなかった。上述の結果から、電子線入射方向が [111] および [001] 方向のときは $\vec{g} \cdot \vec{R} \neq 0$ であり、[110] のときは $\vec{g} \cdot \vec{R} = 0$ であることが示唆される。すなわち、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における IC 相の変調構造も Ti-(50-x)Ni-xFe 合金のそれと同様に伝播ベクトルが $\vec{q} = [\zeta\bar{\zeta}0]$ * 方向であり、原子変位方向が $\vec{R} = [110]$ 方向の横波変位波により構成されており、IC 相は TA₂ 分枝のフォノンが凍結した結果現れたと考えられる。また、本節の実験によりロッド状のストリークも [110]*方位の原子変位方位を持っていると考えられ、TA₂ 分枝の Γ 点の異常が現れたものと考えられる (5.3.3 節で詳細に述べる)。

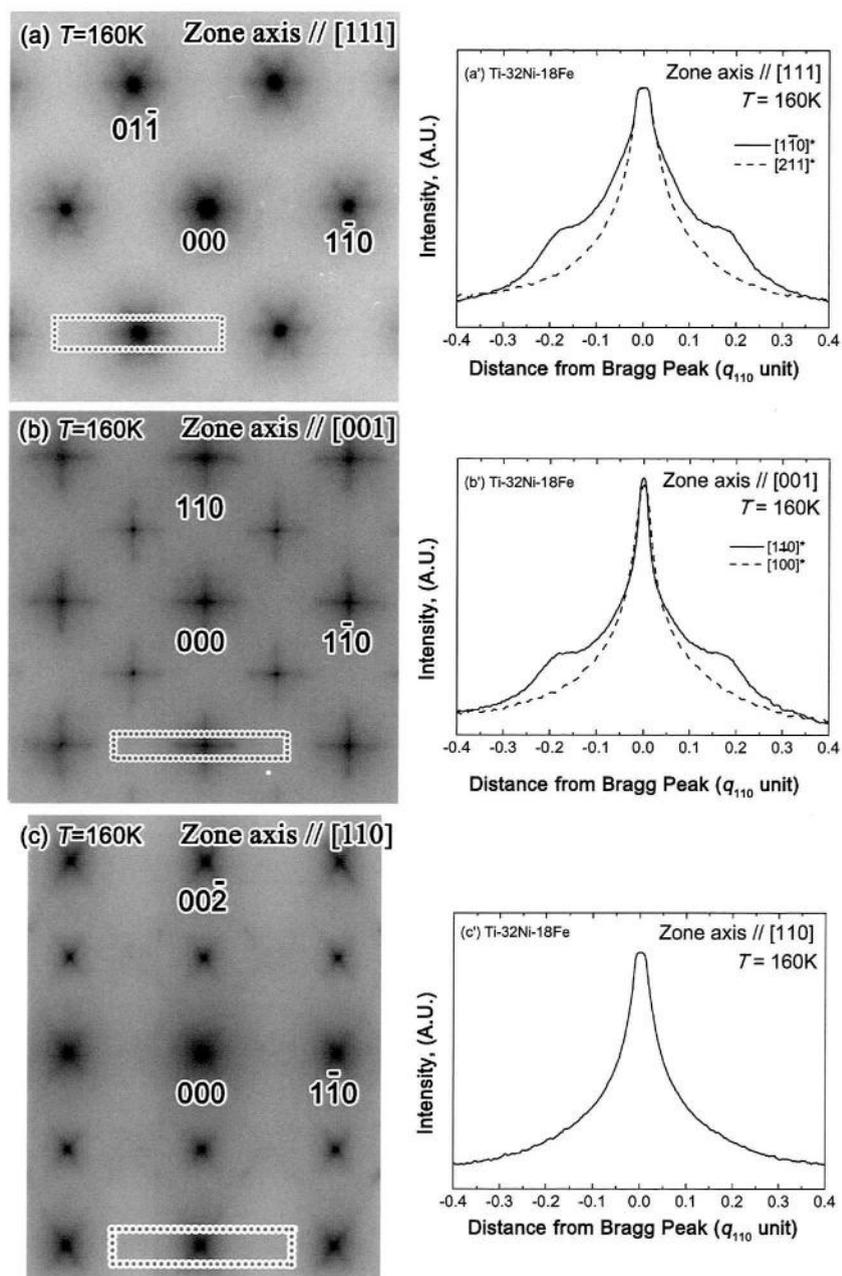


図 5.1 Ti-32Pd-18Fe 合金における 160 K での電子回折図形とそれぞれの図中に示す点線領域より得られた一次元強度プロファイル。(a) 電子線入射方向 $[111]$ における電子線回折図形, (b) 電子線入射方向 $[001]$ における電子線回折図形, (c) 電子線入射方向 $[110]$ における電子線回折図形, (a') (a) の図中の点線で示した領域の位置次元強度プロファイル, (b') (b) の図中の点線で示した領域の位置次元強度プロファイル, (c') (c) の図中の点線で示した領域の位置次元強度プロファイル。

5.3.2 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における散漫な衛星反射の温度依存性および組成依存性

前節において Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における IC 相と TA₂ 分枝のフォノン軟化との関係を調査し、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と同様にフォノン軟化が凍結した結果、IC 相が現れたことが示唆された。これを受け、IC 相とフォノン軟化の原因について理解するため、散漫な衛星反射のピーク位置の温度依存性および組成依存性を Ti-(50-y)Pd-yFe 合金 ($14 \leq y \leq 20$) を用いて TEM 観察により調査した。電子線入射方向は散漫散乱が最も明瞭に観察された [001] 方位とした。ここでは、マルテンサイト変態に先立ち電気抵抗の負の温度係数を示す 16Fe 合金と、Ti-44Ni-6Fe 合金のように一次の相変態が低温まで抑制された 19Fe 合金の電子線回折図形を中心に議論を進める。

図 5.2 は 16Fe 合金の電子顕微鏡の加熱・冷却ステージを用いて温調させながら撮影したものであり、電子線入射方向は [001] である。本図においても電子線回折図形の指数は母相である B2 型構造に基づいてつけた。16Fe 合金における T_{min} および M_s はそれぞれ 378 K および 240 K である。図 5.2 (a) は 405 K における電子線回折図形である。B2 相に対応する Bragg 反射に加えて、 $[1\bar{1}0]^*$ 方向にロッド状ストリークが伸びているのが確認できる。図中の点線で囲った部分の一次元強度プロファイルを図 5.2(a) に示す。ストリークが現れている方向と現れていない方向で、プロファイルに相違が見られる。ここで、図 5.2(a'') に (a') に示した二つのプロファイルの差をとり示した。この図から、ロッド状ストリークに伴うブロードなピークが現れているのが分かる。しかしながら、衛星反射と見られるピークは現れていない。このことから T_{min} 以上の温度における電子線回折図形にはロッド状のストリークは現れているが、衛星反射は現れていないと考えられる。試料温度が低下し、 T_{min} 以下の温度では図 5.2(b) に示すようにロッド状のストリークの先端に衛星反射が見られる。このことをより明確にするために、図中の 200^* 反射付近の強度を色別し、図 5.3 に示す。母相 B2 相に対応する Bragg 反射から、 $[1\bar{1}0]^*$ 方向および $[110]^*$ 方向にロッド状のストリークが伸びているのがわかる。また、図中矢印で示した箇所において強度が強くなっており、衛星反射が存在しているのが確認できる。さらに同箇所を 3 次元プロットし図 5.4 にしめす。この図からも矢印で示すところで衛星反射に伴う小さなピークが確認できる。ここで、

衛星反射の位置を決定するため、図 5.2 中の点線で示した領域の一次元強度プロファイルを取り、図 5.2(b') に示す。散漫散乱の出現をより明確にするために散漫散乱が現れていない $[100]^*$ 方向のプロファイルも図中に破線で示している。図 5.2(b') の強度プロファイルは図 5.2(a') に比べて散漫散乱が現れている方向と現れていない方向のプロファイルの差がより大きくなっているのがわかる。さらに図 5.2(b'') に図 5.2(b') における 2 本のプロファイルの差をとると、散漫散乱の先端でピークが現れているのがより明確となる。ピーク位置は $\bar{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ ($\zeta \sim 0.2$) であり以前の報告とよい一致を示している [5]。これらの結果から T_{min} 以下の温度においてロッド状ストリークの先端に衛星反射が現れることが確認できた。さらに温度が低下し、 M_s 点以下の 220 K ではマルテンサイト相へと変態し、図 5.3(c) のような回折図形が得られた。得られたマルテンサイト相の構造を調査するため、点線で囲った領域の強度プロファイルを調査すると $\bar{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ ($\zeta = 0.25$) の位置に反射が現れており、4H 構造であった (図 5.3(c'))。このことも以前の報告と一致する [1]。

同様の結果がマルテンサイト変態を示す 14Fe 合金および 18Fe 合金においても得られた。図 5.5 に 14Fe 合金の TEM 観察の結果を示す。この合金においても T_{min} の温度において衛星反射が現れ、 M_s 点以下の温度では、マルテンサイト相が現れた。このマルテンサイト相は母相に対応する Bragg 反射間の非整合な位置 $\bar{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ ($\zeta = 0.27$) に反射が現れ、いわゆる ICM であった (図 5.5(b) および (b'))。18Fe 合金の観察結果はすでに図 4.12 および図 5.1 に示しており、16Fe 合金と同様に T_{min} の温度において衛星反射が現れ、 M_s 点以下の温度では、4H マルテンサイト相が現れた。しかしながら、本論文第 4 章にて存在を指摘した X 相は 14Fe、16Fe および 18Fe 合金いずれの合金においてもその存在している温度範囲が狭く、TEM 観察からは明確な構造の変化は観察できなかった。

次に、図 5.6 に 19Fe 合金の電子線回折図形と強度プロファイルを示す。19Fe 合金においても T_{min} 以下の温度においてロッド状ストリークと散漫な衛星反射からなる散漫散乱が観察された。このことは図 5.6(a') および (a'') に示すように一次元強度プロファイルからも明らかである。この散漫な衛星反射は図 5.6(b) に示すように温度低下に伴って強度が増し、また、ピーク位置がわずかに Bragg 反射から $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に遠ざかるのが確認できた。同様の結果が 20Fe 合金においても得られ、図 5.7 に示すよう

に、 T_{min} 以下の温度においてロッド状のストリークと散漫な衛星反射が観察された。

これらの結果から、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と同様に T_{min} 以下の温度において散漫な衛星反射が現れていることが確認できた。ここで、散漫な衛星反射の温度依存性および組成依存性について議論するため、それぞれの合金における衛星反射のピーク位置を求め、図 5.8 に示す。

いずれの合金においても T_{min} 以下の温度において散漫な衛星反射は現れ、温度低下に伴って、 ζ の値が増大する方向へとシフトしている (B2 相に対応する Bragg 反射から $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に遠ざかる)。また、いずれの温度においても Fe 濃度が増加するに従い、 ζ の値は小さくなっていることがわかる。これらの結果は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れる衛星反射の温度依存性および組成依存性と類似している [8]。ここで、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金においては Ti-44Ni-6Fe 合金で 2 次に極めて近い IC-C 変態が現れたが、本研究においてはこの IC-C 変態を明確することはできなかった。14Fe 合金において、 $\bar{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ ($\zeta = 0.2$) の整合位置へと至っているように見えるが、その直後、マルテンサイト相が現れたため、明確ではない。

一般的にマルテンサイト変態を示す合金は表 5.1 および表 5.2 に示すように弾性定数 C' のみが軟化し、弾性異方性 $A (= C_{44}/C')$ は大きな値を示す。一方、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金は第 3 章で示したように C' および C_{44} が同時に軟化することで弾性異方性 A が一般的なマルテンサイト変態を示す合金とは異なり、弾性異方性 A が大きな値とはならず、このことが、球状のナノドメイン状態となると考えられる。Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においては現在において弾性定数は測定されていないが、この合金と類似した挙動を示す Ti-Pd-Cr 合金における弾性異方性 A は約 3.6 と報告されており、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金よりも大きな値となっている。Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても同様の値であるならば、温度低下に伴って球状ドメインが維持できずに IC-C 変態が現れる前に格子が歪み、マルテンサイト相が現れると考えられる。

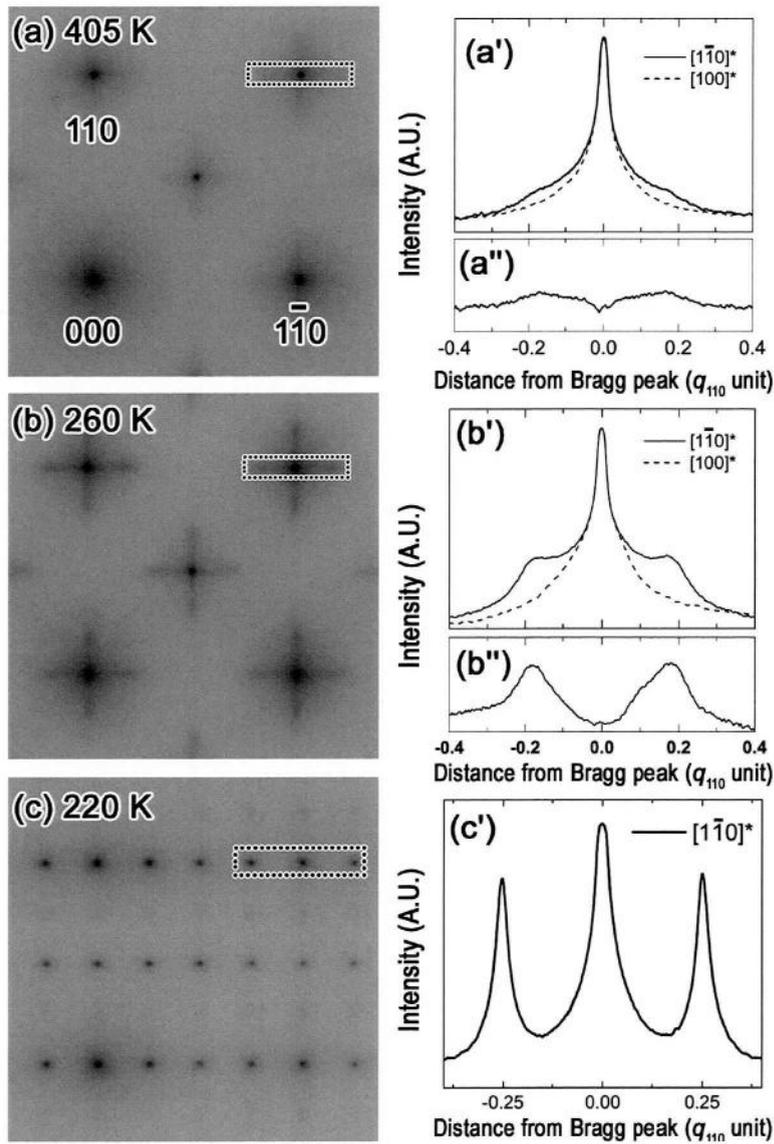


図 5.2 Ti-34Pd-16Fe 合金における電子線入射方向 $[001]$ での電子線回折図形とそれぞれの図中に示す点線領域より得られた一次元強度プロファイル. (a') および (b'') はそれぞれ (a') および (b') における実線と破線の値の差分を示す.

表 5.1 マルテンサイト変態を示す合金における弾性定数 [9]

Erastic properties	Ti-44Ni-6Fe	Cu-Al-Ni	Cu-Zn	Cu-Zn-Al
C' / GPa	17~20	~7	~8	5.8
C_{44} / GPa	40~35	95	90	86
$A = C_{44} / C'$	2.0	13	11	15

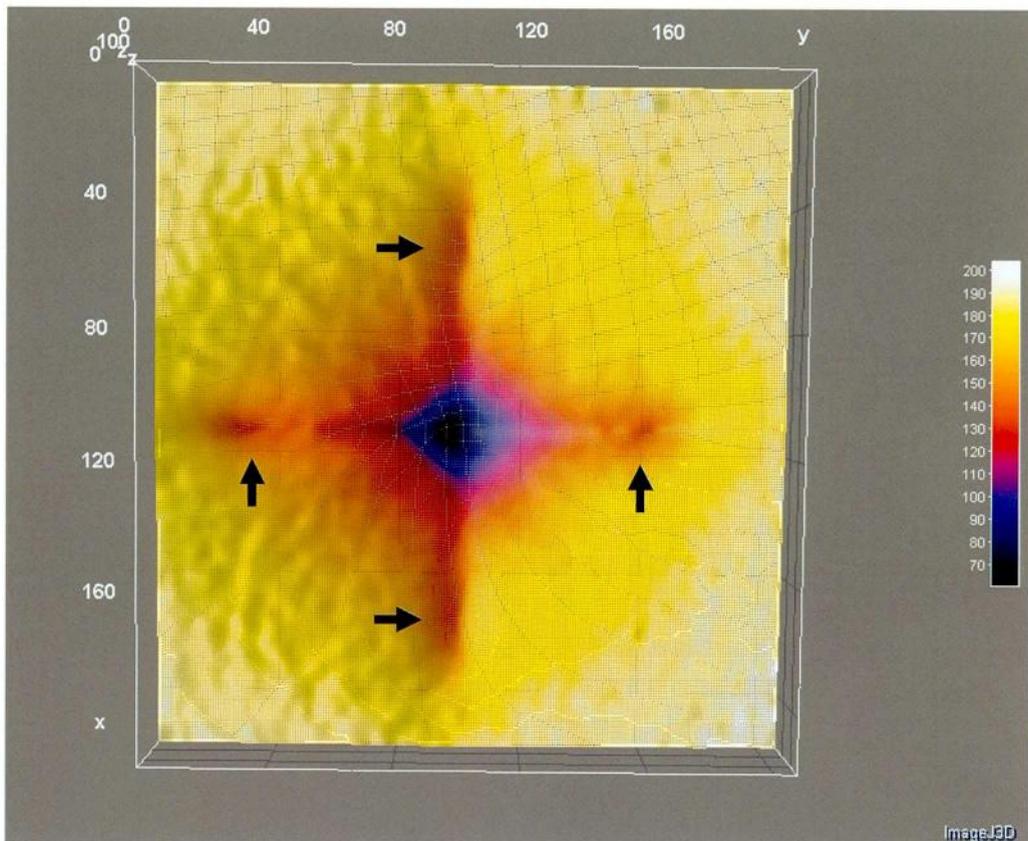


図 5.3 図 5.2(b) における B2 相の 200* 反射に対応する Bragg 反射近辺の強度の色別図. (Ti-34Pd-16Fe, 260 K)

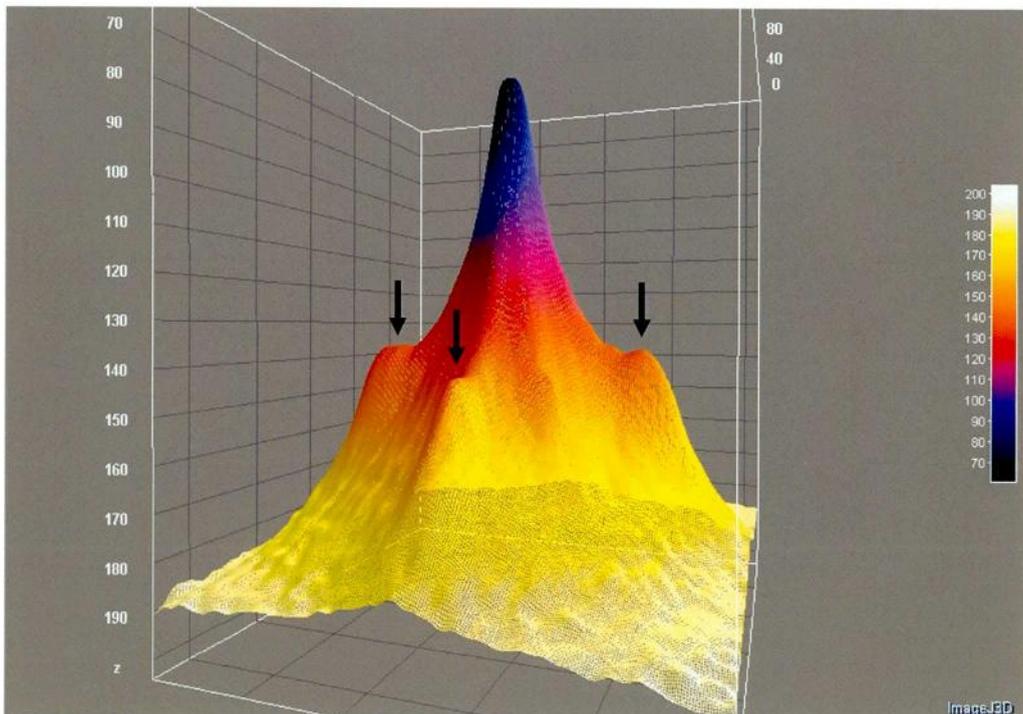


図 5.4 図 5.2(b) における B2 相の 200* 反射に対応する Bragg 反射近辺の強度の三次元プロット. (Ti-34Pd-16Fe, 260 K)

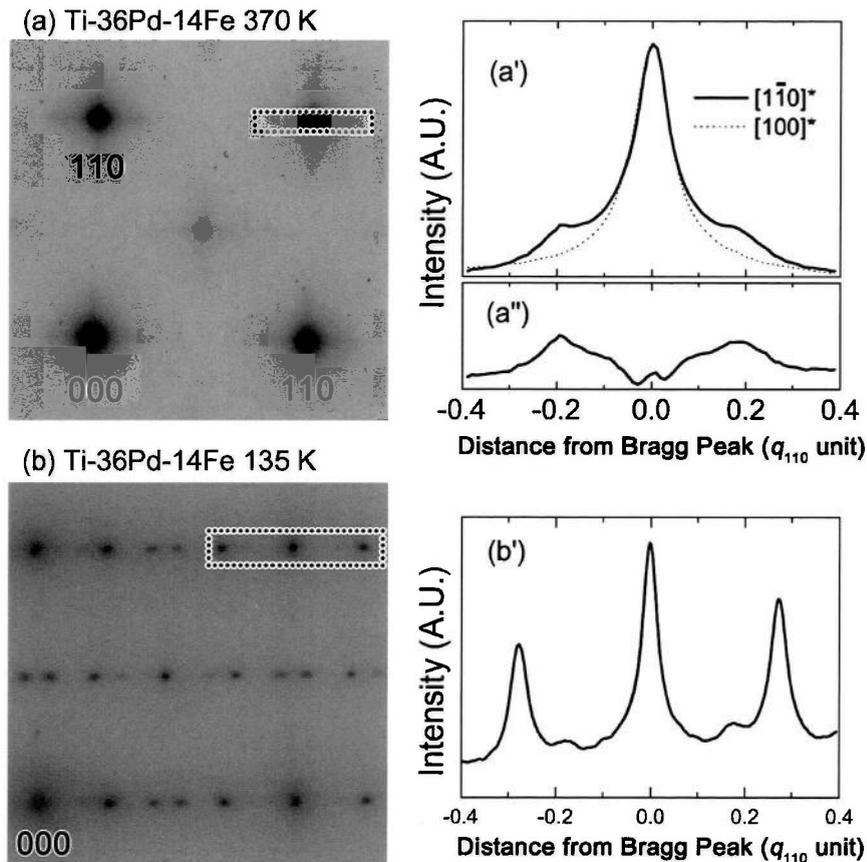


図 5.5 Ti-36Pd-14Fe 合金における電子線入射方向 $[001]$ での電子線回折図形とそれぞれの図中に示す点線領域より得られた一次元強度プロファイル. (a') は (a') における実線と破線の値の差分を示す.

表 5.2 マルテンサイト変態を示す合金における弾性定数 [9]

Erastic properties	Au-Zn-Cu	Au-Cd	Ni-Al	Fe-Pd[10]
C' / GPa	3~5	3~3.8	14.6	3.5~0.5
C_{44} / GPa	~ 60	42	132	7.4~ 7.2
$A = C_{44} / C'$	20~ 12	14~ 11	9	~ 15

IC 相の衛星反射に対して、マルテンサイト相における衛星反射は強度およびピーク位置に顕著な温度変化は現れなかった. 非整合な位置に衛星反射が現れるマルテンサイト相 (ICM) が現れる原因としては、微小な 9R マルテンサイトの積層構造と 4H マルテンサイトの積層構造が混在した組織となっているためであると報告されている [4].

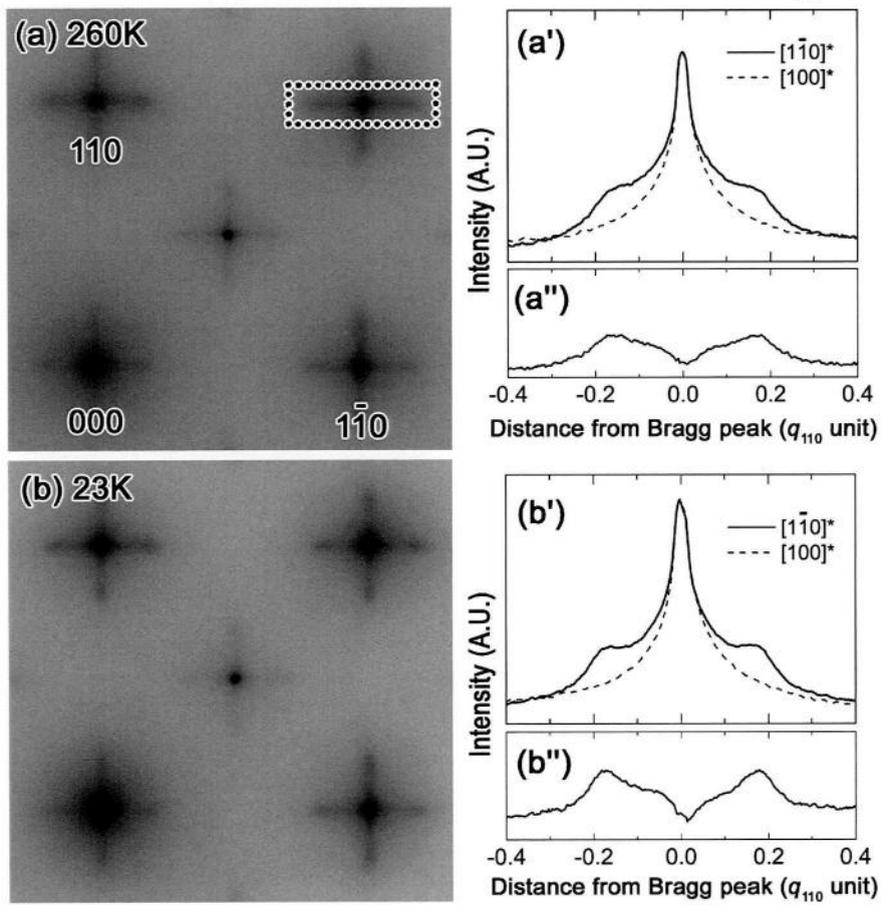


図 5.6 Ti-31Pd-19Fe 合金における電子線入射方向 $[001]$ での電子線回折図形とそれぞれの図中に示す点線領域より得られた一次元強度プロファイル。(a'') および (b'') はそれぞれ (a') および (b') における実線と破線の値の差分を示す。

以上の結果から、散漫な衛星反射の温度依存性が明らかとなったため、この結果と Yamamoto らにより求められたネスティングベクトルを比較することで Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における IC 相の原因について議論する。

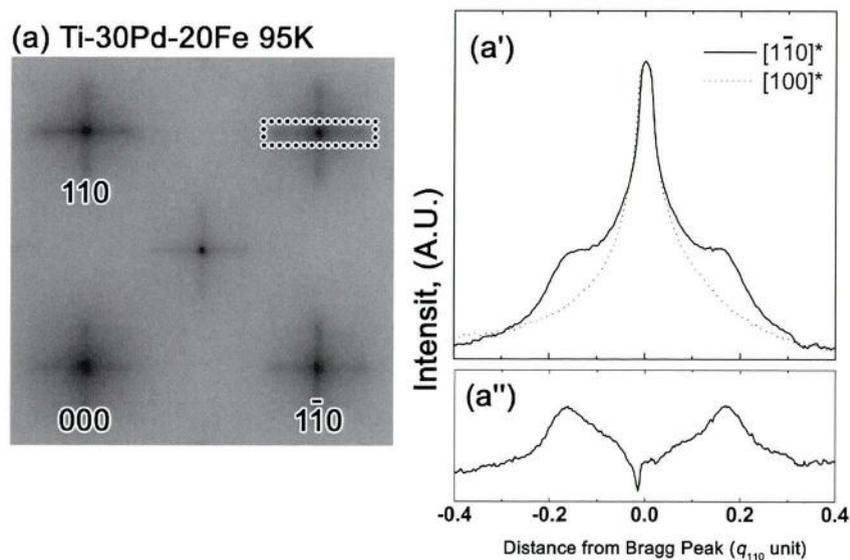


図 5.7 Ti-30Pd-20Fe 合金における電子線入射方向 $[001]$ での電子線回折図形とそれぞれの図中に示す点線領域より得られた一次元強度プロファイル。(a'') は (a') における実線と破線の値の差分を示す。

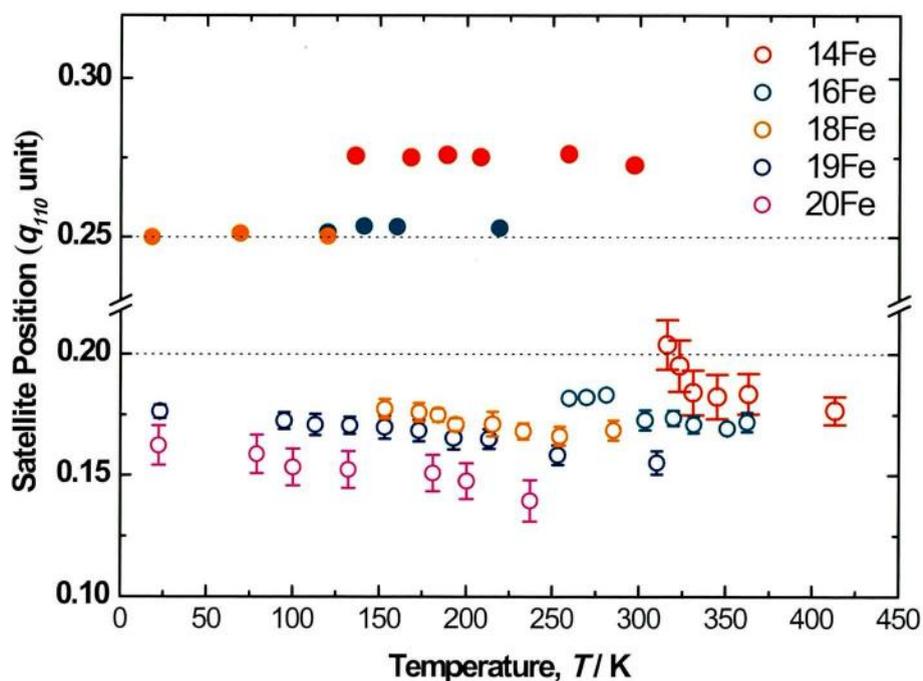


図 5.8 Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金 ($14 \leq y \leq 22$) における散漫な衛星反射のピーク位置の温度依存性。

5.3.3 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における散漫な衛星反射の原因

Yamamoto らは、フェルミ面のネスティング効果を定量的に評価することができる一般化感受率を計算している [11]. この一般化感受率とネスティング効果について少し記述する.

金属電子に弱い摂動ポテンシャルを与えたときの電子系の応答について考察すると、この弱い摂動ポテンシャルとして波数が Q で空間的に変動するポテンシャル $V(r) = V_Q \cdot \text{Re}\{\exp(iQ \cdot r)\}$ を外部から与えられると、電子系は同じ波数 Q の密度変調 ρ_Q を生じる. ここで、 ρ_Q は摂動を受けた後の電子密度 $\rho(r)$ と元の電子密度 $\rho_0(r)$ との差の振幅として次のように定義される.

$$\rho(r) - \rho_0(r) = \rho_Q \text{Re}\{\exp(iQ \cdot r)\} \quad (5.1)$$

V_Q が十分小さい範囲では、密度変調 ρ_Q は V_Q に比例する. すなわち、

$$\rho_Q = -\chi(Q)V_Q \quad (5.2)$$

となる. ここで、 $\chi(Q)$ は外部から与えたポテンシャルに対する密度応答の比例係数で、(電子の) 一般化感受率と呼ばれる. この $\chi(Q)$ は摂動の計算から以下のようになる.

$$\chi(Q) = \frac{1}{V} \sum_{n,n',k} \frac{f(E_n(k+Q)) - f(E_n(k))}{E_n(k) - E_{n'}(k+Q)} \quad (5.3)$$

ここで V は系の体積、 $E_n(k)$ は第 n 番目のエネルギー、 f はフェルミ分布関数である. 式 (5.3) に示した一般化感受率 $\chi(Q)$ の形式から、 $\chi(Q)$ の値を大きくする電子状態についての知見を得ることができる. $\chi(Q)$ の値を大きくするような電子状態は、" $E_n(k)$ と $E_{n'}(k+Q)$ の差が小さく、かつ $E_n(k) < EF < E_{n'}(k+Q)$ もしくは $E_n(k) > EF > E_{n'}(k+Q)$ " となる k を数多く持つバンド構造である. 結果的に、そのような電子状態においては、そのフェルミ面が Q だけ離れて互いに平行な領域を有することになる. すなわち、その平行な領域を結ぶ波数 Q において $\chi(Q)$ は極大となる. このことは物理的には波数 Q の摂動により多くの軌道 ϕ_k が $\phi_k + Q$ へ遷移し、エネルギー固有値の近い両者が強く混成することにより電子系のエネルギーが大きく

低下することを意味する。

もし実在の物質の電子系にネスティングが存在する場合、電子系のエネルギーは上述のような波数 Q の摂動に対し大きく低下することから、そのような波数 Q のポテンシャルを自発的に生じる可能性がある。そのような自発的な挙動には、電荷密度波 (CDW; *charge density wave*) 転移もしくはスピン密度波 (SDW; *spin density wave*) 転移などがある。電荷密度波におけるポテンシャルは格子系に周期的な歪を生じさせることで電子-格子相互作用を通じて生じる。一方、スピン密度波におけるポテンシャルは電子系に周期的なスピン密度を作ることによって電子間クーロン相互作用を通じて生じる。これまでに観測されている Ti-Pd 系合金における散漫な衛星反射やフォノンの軟化等は Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金と同様に CDW に特有な現象であると考えられる [11-13]。このことより、Yamamoto らは Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における散漫な衛星反射を評価するため $\chi(Q)$ の計算を行っている。彼らは B2 型構造の Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金の一般化感受率 $\chi(q)$ を四面体近似法 [14] を用いて計算している。計算に用いたバンドはフェルミレベルと交差する第 7 バンドと第 8 バンドのみである。図 5.9 に彼らの計算に得られた $[1\bar{1}0]^*$ 方向の $\chi(q)$ を示す。

ここで $\chi(q)$ のピーク位置はネスティングベクトル q_n を与える。本章の緒言において述べたように、もし非整合位置に現れる散漫な衛星反射がフェルミ面のネスティング効果に由来するのであれば、散漫散乱が最大値を示す波数 q_{dmax} と q_n とは一致することが期待される [3-5]。 q_n の計算は B2 型構造に対して行っているため、 q_n と対比すべき q_{dmax} の値は散漫な衛星反射が現れ始める温度における値とした。図 5.10 に計算により求めた q_n と衛星反射が現れ始める温度における q_{dmax} をこれらのベクトルを $[\zeta\bar{\zeta}0]^*$ で表したときの ζ の値で示す。この図から、 q_{dmax} と q_n は Fe 濃度増加に伴い、同様に ζ が減少し、ほぼ同様の傾向を示すことがわかる。従って、B2 相を母相とする Ti 系合金における IC 相は本質的にフェルミ面のネスティング効果に由来するものであることが示唆される。しかしながら、Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金と比べて (図 1.7) q_{dmax} と q_n との一致の度合いは低い。これは、Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における計算に用いた Rigid band 近似の精度が低かったことが原因であると考えられる。

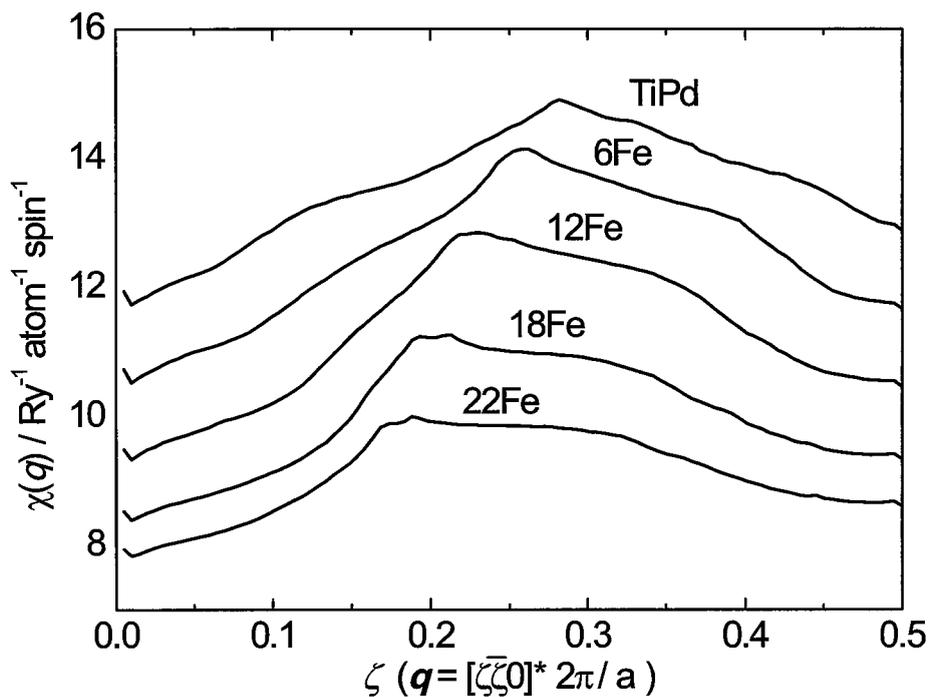


図 5.9 Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における一般化感受率 $\chi(q)$ の Fe 濃度依存性.

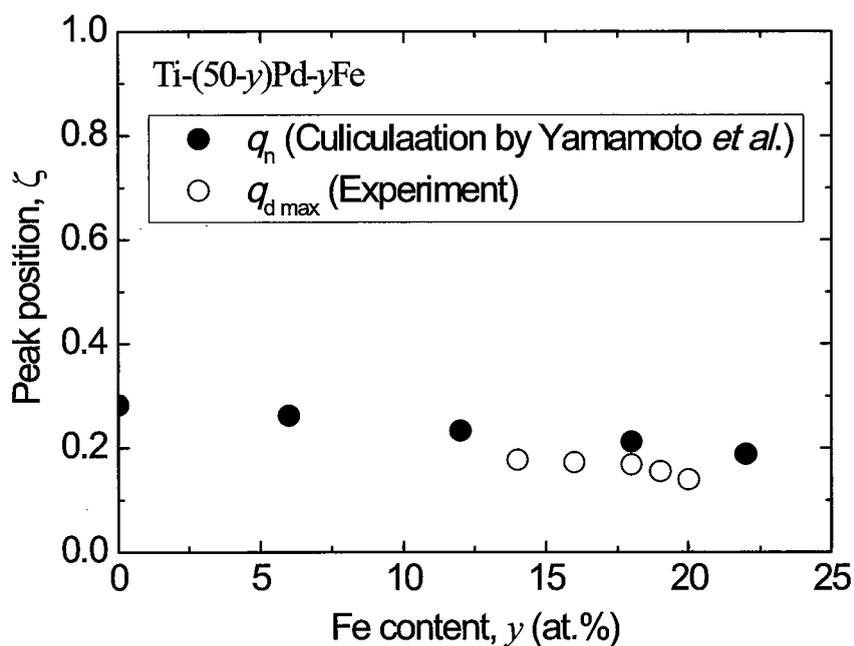


図 5.10 TEM 観察より求めた散漫な衛星反射が現れはじめるピーク位置 q_{dmax} と一般化感受率 $\chi(q)$ におけるピーク位置 q_n の比較.

5.3.4 ツイード組織とロッド状ストリーク

本章で用いた Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における TEM 観察では, Ti-(50-x)Ni-xFe 合金とは異なり, 明視野像においてはツイード組織が観察され, また, 回折図形においては $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に伸びるロッド状のストリークが観察された. これらは以前からマルテンサイト変態の前駆現象として報告されており, 本節では, これらの原因について述べる. 図 5.11 および図 5.12 に 16Fe 合金および 19Fe 合金において観察された回折図形と同温度における明視野像を示す. 図 5.11(a) は上述したように T_{min} 以上の温度であり, この温度においては $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に伸びるロッド状のストリークのみが観察され, 衛星反射は現れなかった. このとき図 5.11(a') に示すようにロッド状ストリークと垂直に伸びるツイード組織が観察された. また, T_{min} 以下の温度においては, 図 5.11(b) および (b') に示すようにロッド状ストリークとその先端に衛星反射が現れ, ストリークに垂直な方向にのびるツイード組織が観察された. マルテンサイト変態が抑制された 19Fe 合金においても同様であり, 図 5.12 に示すようにストリークとそれに垂直な方向に伸びるツイード組織が約 24 K において観察された.

ツイード組織は fcc \rightarrow fct マルテンサイト変態を示す Fe-Pd 合金 [10] や B2 \rightarrow 7R マルテンサイト変態を示す Ni-Al 合金 [15] などにおいてこれまでに確認されており, これらの合金においてもツイード組織に垂直な方向に伸びるロッド状ストリークが確認されている. このことから電子回折像におけるサテライトは IC 相の反射であり, ロッド状ストリークはツイード組織に由来する反射であると考えられる. この考えはサテライトが T_{min} 以上の温度において存在しなかったのに対し, ロッド状ストリークおよびツイード組織が T_{min} 以上の温度においても存在していることから説明できる. 同様の指摘は Murakami らもしており, 彼らは高分解能電子顕微鏡による観察からこの考えを説明している [5]. また, 彼らはツイード組織が伸びる方向に整列したナドメインを観察し, この原因はツイードによる歪場の影響を受け, 弾性歪を緩和するように配向すると説明している [16]. また, Shapiro らは Ti-Pd-Cr 合金における中性子非弾性散乱より, B2 相に対応する Bragg 反射から伸びるストリークを観察しており, これはフォノン異常に起因すると説明している [7]. このことから, ロッド状ストリークおよびツイード組織は衛星反射とは原因が異なり, Γ 点の異常に起因すると考えられ

る。また、本章で得られた結果よりストリークの原子変位方向は [110] 方向であることが示唆され、このことから、TA₂ 分枝の Γ 点の異常が関係していると考えられる。また、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と同様に、 Γ 点の異常は IC 相とは関係がないと考えられる。Robertson と Wayman はツイード組織は高い弾性異方性と $\langle 110 \rangle$ $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ の相互作用が結びついたとき歪場が空間的に変位するとしている [16-18]。上述したようにツイード組織が現れる Fe-Pd 合金等は弾性異方性 A が高く、現れない Ti-Ni 系合金では相対的に低い値となる。Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における弾性異方性 A は Ti-Pd-Cr 合金同様、両者の中間的な値であることが予想されることから、 Γ 点の異常に起因するツイード組織および q 点の異常に起因するナノドメインの両方が現れたと推察される。

ここで、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても Γ 点の異常の存在が予想されたため、20Fe 合金の単結晶試料を用いた圧縮試験 (応力負荷方向 [001] 方向) を行い、その結果を図 5.13 に示す。試験を行なった 350 K から 90 K の温度範囲においては応力負荷および除荷過程においてヒステリシスは現れなかった。また、本合金においても第3章で示した Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と同様に温度低下に伴いヤング率が減少している。各温度において得られた応力-歪線図の傾きからヤング率を算出し、その温度依存性を電気抵抗温度曲線と合わせて示す (図 5.14)。Ti-(50-y)Pd-yFe 合金は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金とは異なり温度に対し、ほぼ直線的に減少している。この傾きは電気抵抗の極小値 T_{min} で変化がないことから弾性異常が q 点の異常とは関係がないことが示唆される。ヤング率の温度依存性が Ti-(50-x)Ni-xFe 合金と異なっているのはツイード組織が影響を与えているためと推察した。また、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金における [001] 方向のヤング率の絶対値は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金のそれと比較すると、約 1/2 であり、小さい値となっている。(3.5) 式に示すように、[001] 方向のヤング率は体積弾性率 B と弾性定数 C' で表される。おそらく C' が Ti-(50-x)Ni-xFe 合金に比べて小さい値であるため、[001] 方向のヤング率も小さい値になったと考えられる。

従って、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においては、 $\bar{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ ($\zeta = 0.2$) の q 点の異常とは独立して、TA₂ 分枝のフォノンが Γ 点付近で軟化していることが予想できる。このフォノン軟化は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金に比べ、顕著に軟化を示しており、これが Ti-(50-x)Ni-xFe 合金では現れないロッド状のストリークやツイード組織、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金よりも低い [001] 方向のヤング率として現れていると考えられる。

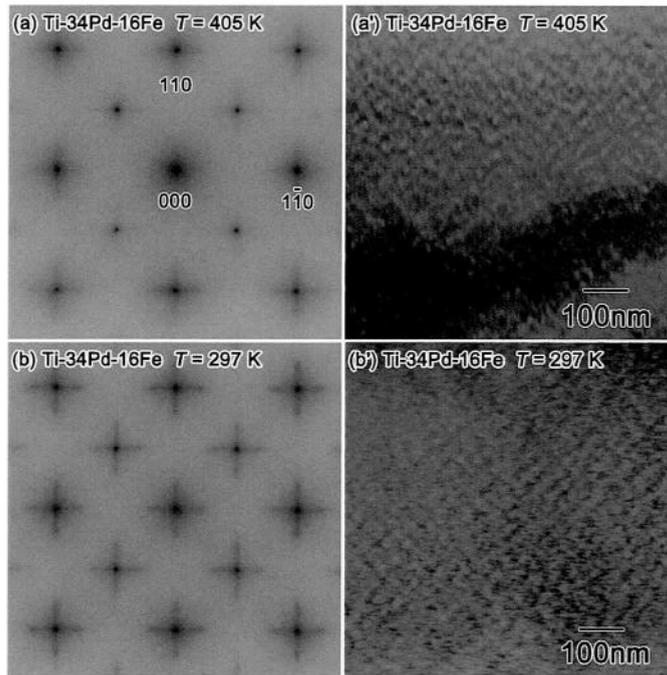


図 5.11 Ti-34Pd-16Fe 合金における電子線回折図形とそれに対応する明視野像.

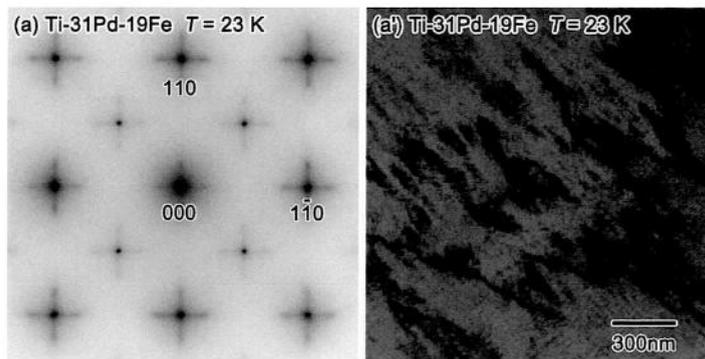


図 5.12 Ti-31Pd-19Fe 合金における電子線回折図形とそれに対応する明視野像.

最後に、本章の圧縮試験では、IC 相状態から応力誘起マルテンサイト変態は観察されなかったが、マルテンサイト変態が抑制される臨界組成にて低温で応力を負荷することで、IC 相から応力誘起マルテンサイト変態が生じると予想される。

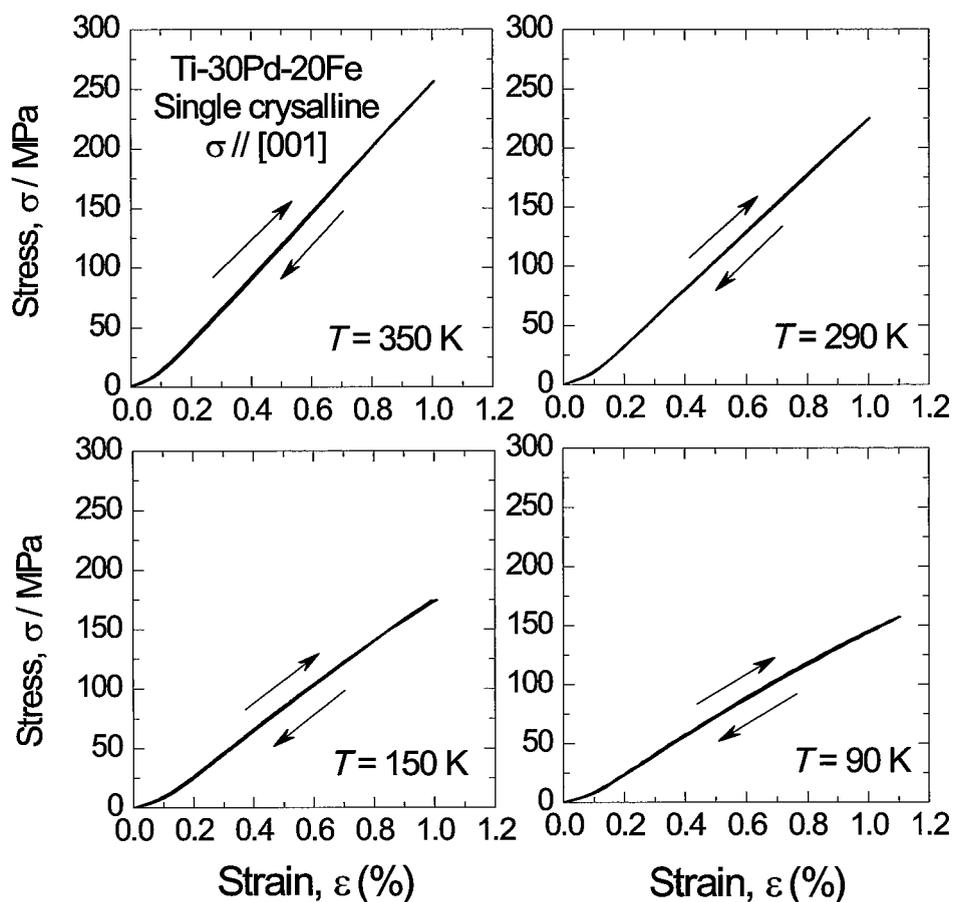


図 5.13 Ti-30Pd-20Fe 合金における応力-歪線図.

5.4 結言

本章では、B2 型母相を有する Ti 系合金において現れる物性異常と構造相変態との関係の共通点を明らかにするため、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において現れる散漫な衛星反射の原因および出現機構について調査を行なった。その結果、Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において現れる IC 相は TA_2 分枝のフォノンと対応した伝播ベクトル $\vec{q} = [\zeta\bar{1}0]^*$ 方

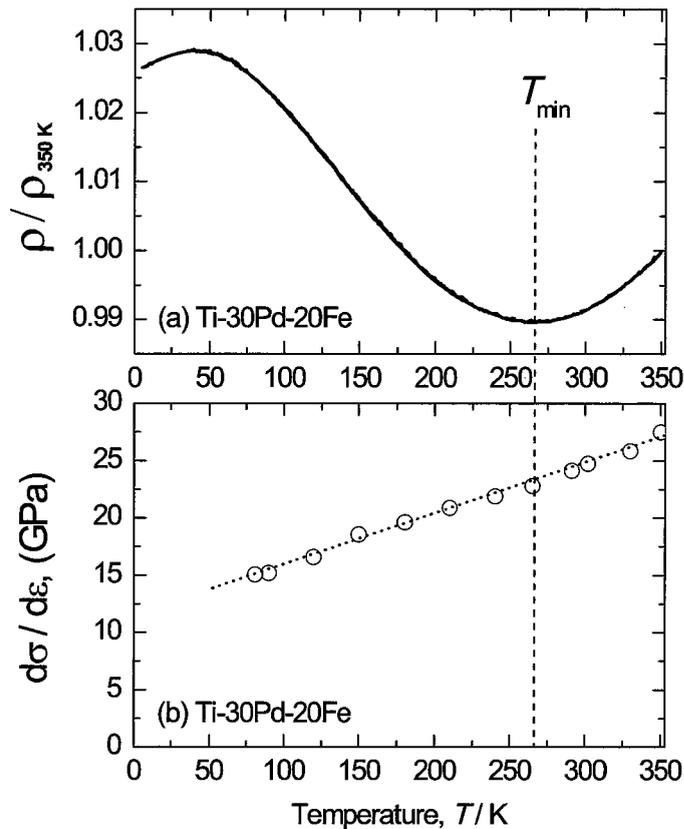


図 5.14 Ti-30Pd-20Fe 合金における (a) 電気抵抗の温度依存性, (b)[001] 方向のヤング率の温度依存性.

向であり, 原子変位方向が $\vec{R} = [110]$ 方向の横波変位波により構成されていることを確認し, この系において現れる IC 相も TA_2 分枝のフォノンが凍結し, その結果出現することを明らかにした. また, Ti-(50-y)Pd-yFe 合金において現れる散漫な衛星反射は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れる散漫な衛星反射と同様に電気抵抗の極小値 T_{min} 以下の温度において $\vec{g}_{B2} + \langle \zeta \bar{c} 0 \rangle^*$ ($\zeta \sim 1/5$) の非整合な位置に現われ, ピーク位置は同様の温度依存性および組成依存性を示すことを見出した. さらにバンド計算との比較より, IC 相がフェルミ面のネスティング効果に起因していることも明らかにした. これらの結果から, B2 相を母相とする Ti 系形状記憶合金において出現する IC 相は一般的に電子系の異常であるフェルミ面のネスティング効果が強い電子-格子相互作用により TA_2 フォノン軟化を誘発し, このフォノンが凍結した結果現れると結論付けられる. さらに Ti-(50-y)Pd-yFe 合金においても q 点の異常とは独立して Γ 点の異常が存在していることを明らかにした.

参考文献

- [1] K. Enami, T. Yoshida and S. Nenno: Proc. ICOMAT-86, JPN Inst. Met. (1986) 103.
- [2] K. Enami, H. Seki and S. Nenno: Tetsu-to-Hagane (J. of Iron and Steel Inst. Jpn.) **72** (1986) 563.
- [3] S. Ii, M. Nishida, Y. Murakami and D. Shindo: J. Phys. IV France **112** (2003) 1035.
- [4] 井誠一郎: 熊本大学大学院自然科学研究科博士論文 (2002).
- [5] Y. Murakami, H. Shibuya and D. Shindo: J. Micr. **203** (2000) 22.
- [6] Y. Murakami, S. Kidu and D. Shindo: J. Phys. IV France **112** (2003) 1031.
- [7] S. M. Shapiro, G. Xu, B. L. Winn, D. L. Schlagel, T. Lograsso and R. Erwin: Phys. Rev. B **76** (2007) 054305.
- [8] T. Yamamoto, M.-S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: Philos. Mag. **88** (2008) 1027.
- [9] K. Otsuka and X. Ren: Prog. Mater. Sci. **50** (2005) 511.
- [10] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Acta. Metall. Mater. **38** (1990) 685.
- [11] 鹿兒島誠一: 低次元導体 (裳華房, 東京, 2000).
- [12] R. E. Peierls: Quantum Theory of Solids (Clarendon Press, Oxford, 1955) 第5章.
- [13] G. Grüner: Density Waves in Solids (Addison-Wesley Longmans, Massachusetts, 1994).
- [14] J. Rath and A. J. Freeman: Phys. Rev. B **11** (1975) 2109.
- [15] K. Enami, A. Nagasawa and S. Nenno: Scr. Metall. **12** (1978) 223.
- [16] Y. Murakami, S. Kidu and D. Shindo: J. Phys. IV France **112** (2003) 1031.
- [17] J. M. Robertson and C. M. Wayman: Philos. Mag. A **48** (1983) 421.

-
- [18] J. M. Robertson and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **48** (1983) 443.
- [19] J. M. Robertson and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A* **48** (1983) 629.

第6章

Ti- z Nb 合金における β 相の不安定性と非熱的 ω 相変態

6.1 緒言

これまでの章では、主に熱弾性型マルテンサイト変態に先立ち現れる物性異常について調査を行い、主に逆格子空間上の $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向すなわち、 Σ 軸上に現れる物性異常と構造相変態との関係について議論を行ってきた。ところで、B2 相の不規則相である β 相を母相とする β 型 Ti 合金においてこれまで議論してきた Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金や Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金と類似した LA フォノン軟化や電気抵抗の負の温度係数などの物性異常が報告されている [1-6]。しかしながら、高温相のフォノン軟化とその低温相である非熱的 ω 相がいかに関わっているかについて、未だ詳細にはされていない。また、電気抵抗の負の温度係数は非熱的 ω 相変態の出現によるものと指摘されているが [2, 5]、この関係についても未だ明確ではなく、これらの解明が望まれている。ここで、 β 相を母相とする β 型 Ti 合金と B2 相を母相とする Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金の間には以下に述べるような共通点があり [7, 8]、

- i) β 型 Ti 合金の母相である β 相の構造は bcc であり、Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における母相 (B2 相) の不規則相である。
- ii) Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金において出現する B19 型構造のマルテンサイト変態と類似した α'' マルテンサイトが低温相として存在する。

iii) β 型 Ti 合金において出現する非熱的 ω 相と Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において出現する IC 相はどちらも微細な球状ドメインである。

これらの共通点を考慮すると、これまでの章において議論してきたように β 相から非熱的 ω 相への変態に際し、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において確認されたような非整合相や非整合-整合変態の出現が予想できる。(以前の報告では、Ti-zNb 合金の非熱的 ω 相の出現に伴う衛星反射の位置の温度依存性について定量的な評価はなされていない) 非熱的 ω 相は $\langle 1\bar{1}1 \rangle^*$ 方向に衛星反射を伴うため、波数空間上の Λ 軸上の母相の不安定性を示していると考えられ、 β 型 Ti 合金における非熱的 ω 相の出現についての情報を得ることで、これまでの章において明らかにした Σ 軸上に現れる物性異常とともに Ti 系合金において現れる物性異常と構造相変態との関係が広く理解ができると考えられる。また、すでに我々は Ti-(50-x)Ni-xFe 合金において現れる電気抵抗の負の温度係数について多くの知見を得ており、電気抵抗の負の温度係数と非熱的 ω 相との関係についてもより深い議論が可能であると考えられる。

そこで本章では、生体材料 [9]、実用超伝導材料 [10]、ゴムメタル [11] として学術、応用の両面において近年注目されている Ti-zNb 合金を用いて、電気抵抗の温度依存性と非熱的 ω 相変態の生成過程について電気抵抗測定および TEM 観察から調査を行い、波数空間上の Λ 軸上に現れる物性異常と非熱的 ω 相変態との関係について明らかにする。

6.2 実験方法

本研究で作製した試料は多結晶の Ti-zNb ($z = 22, 24, 26, 27, 28, 29, 30, 40, 60, 80, 100$) 合金であり、スポンジチタン (99.7 wt.%), ニオブ小塊 (99.5 wt.%) をアーク溶解することによりインゴットを得た。溶解は非消耗タングステン電極と水冷銅坩堝を用いてアルゴン雰囲気中で行い、組成を均一にするため、溶解するたびに試料を反転させ数回溶解を繰り返した。合金組成は以前の報告により作成されている状態図 (図 6.1 および 6.2) より決定した。図 6.1 は Ti-Nb 二元系合金の平衡状態図である。この

系は全組成において固溶体を形成し、約 20at.%Nb~30at.%Nb の間において非熱的 ω 相が現れる。図 6.2 は実際の実験より求められた変態相図である。 $z=7$ より低 Nb 濃度では α' マルテンサイト相が現れ、 $z \geq 7$ では α'' マルテンサイト相が現れる。さらに、 $z=26$ において α'' マルテンサイト相は完全に抑制され、非熱的 ω 相が出現するとされている。そこで、本章では α'' マルテンサイト相が抑制され、非熱的 ω 相のみが析出すると予想できる $z=26$ よりも少し低 Nb 濃度である $z=22$ 以上の組成の合金を作製した。インゴットは石英管に真空封入し、1273 K で 24 時間の均一化処理を行った後、氷水中に焼入れた。インゴットより以下に述べる測定に適した形状の試料を切り出し、表面をエメリー紙で研磨した。その後、再び石英管に真空封入し 1273 K で 1 時間の溶体化処理を行い、氷水中に焼入れた。さらに、熱処理の際に生じた試料表面の酸化膜を取り除くため電解研磨を施し、最終的な試料とした。電解研磨には硝酸 (60 vol.%) と硫酸 (97 vol.%) とフッ化水素 (46 vol.%)、蒸留水を 1:1:1 の体積割合で混合したものを研磨液として用い、電圧は 20 V、電流は約 0.8 A の条件で行った。以下の文章において、合金名は置換した Nb 濃度で表すことにする。例として、Ti-26Nb 合金は 26Nb 合金と記す。

電気抵抗測定は、交流電源を用いて四端子にて測定を行った。試料の形状は、約 9 mm×1 mm×0.3 mm とし、その両端に直径 0.10 mm の 4 本の金線をスポット溶接した。測定電流は 200 mA、周波数は 30 Hz、測定温度範囲は 4.2 K~350 K で加熱・冷却の両過程において測定し、昇降温速度は 1.0 K / min とした。なお、測定装置は Quantum Design 社の PPMS(Physical Property Measurement System) を使用した。

X 線回折実験 (XRD) はマックスサイエンス社 (現ブルカーエイエックス) 製自動 X 線回折計システム MXP3 を用いて測定を行った。測定条件として、ターゲットは Cu を用い、管電圧 40 kV および管電流 30 mA とし、測定範囲はステップ幅 0.02° 、 $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ とした。光学系の条件は、発散スリット 0.5° 、散乱スリット 0.5° 、受光スリット 0.15 mm、モノクロ受光スリット 0.8 mm とした。

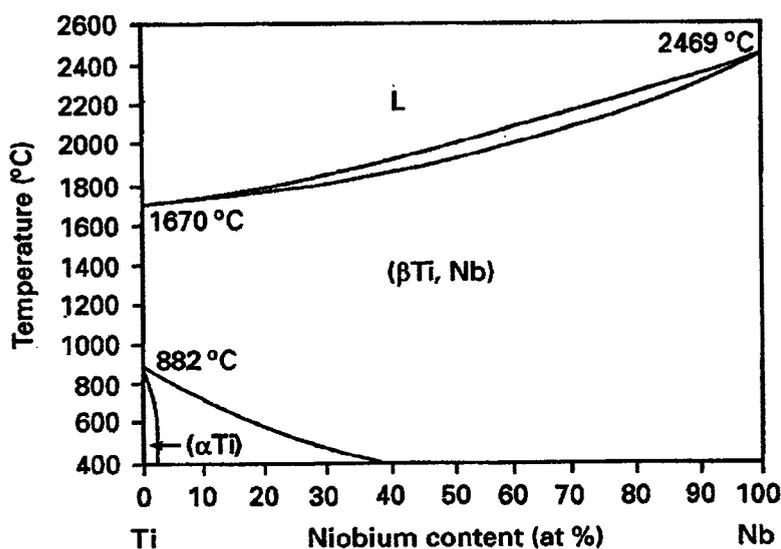


図 6.1 Ti-Nb 合金二元系状態図 [12].

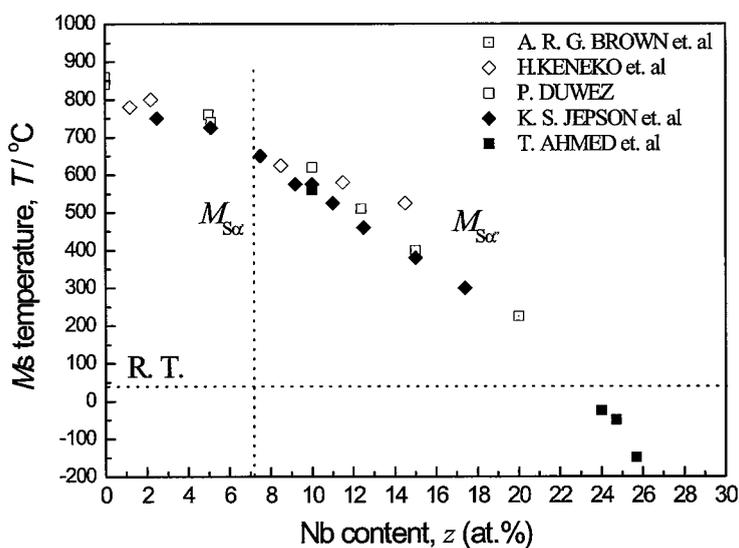


図 6.2 Ti-Nb 合金におけるマルテンサイト変態開始温度 [12].

6.3 結果および考察

6.3.1 Ti-zNb における電気抵抗の温度依存性

Ti-zNb 合金における変態挙動を明らかにするため電気抵抗の温度依存性調査し、図 6.3 に示す。抵抗値の値は 350 K の値で規格化した。22Nb および 24Nb 合金の電気抵

抗-温度曲線は冷却過程において単調に減少した後、超伝導転移に伴い大きく減少する。また、加熱過程では冷却時と同じ経路をたどり、冷却および加熱過程において温度ヒステリシスは現れなかった。

一方、26Nb, 27Nb および 28Nb 合金の電気抵抗は図 6.4 に示すように冷却過程においてまず減少し、極小値を示した後、増加に転じ、負の温度係数を示す。その後、極大値をとった後に再び減少し、超伝導転移に伴い大きく変化する。この電気抵抗が極小値、極大値となる温度をそれぞれ T_{min} および T_{min} とし、矢印および二重矢印で図中に示した。 T_{min} は 26Nb, 27Nb および 28Nb 合金でそれぞれ 311 K, 279 K, 216 K であり、 T_{min} はそれぞれ 86 K, 77 K, 82 K であった。ここで、26Nb において負の温度係数が現れることや電気抵抗-温度曲線における T_{min} は Ikeda らによる報告とよい一致を示していた [13]。また、 T_{min} は Nb 濃度に大きく依存するのに対し、 T_{min} は Nb 濃度依存性がほとんどないことがわかる。さらに、これらの合金は冷却・過熱過程において温度ヒステリシスを示した。母相である β 相から非熱的 ω 相への変態に伴う温度ヒステリシスと考えられる。Ikeda らの報告によると電気抵抗の負の温度係数を示す合金では冷却・加熱過程においてヒステリシスは現れず、 $T_{min}=\omega_s$ としてとり扱っている [13]。しかしながら、一般的に 2 次あるいは 2 次に近い構造相変態では、低温相は高温相の空間群の部分群である。 ω 相は *hexagonal* であり、上記の制約を満たしていない。従って、 $\beta \rightarrow \omega$ 変態は 1 次変態であると考えるのが妥当であると考えられる。Ikeda らの報告を詳細に見ると、電気抵抗-温度曲線の値に若干のばらつきがあり、このことから、著者が得た結果と同様のデータを得ていたと考えられるが、測定誤差が今回の測定より大きく、ヒステリシスが現れているとの結論には至らなかったと考えられる。

ここで、電気抵抗測定の結果より 24Nb 合金と 26Nb 合金との間で変態挙動が明確に異なっていることが確認できた。このことは以前の報告とよい一致を示しており [12]、26Nb 合金において α'' マルテンサイト相が抑制され、非熱的 ω 相が現れたことによると報告されている。そこで、XRD 測定と光学顕微鏡観察から、 α'' マルテンサイト相が抑制されているのかをより詳細に調査した。まず、相構成を調査するため、298 K (室温) と 100 K において X 線回折実験を行った。図 6.5 にその結果を示す。24Nb 合金は室温において β 相、 α'' マルテンサイト相両方からの回折ピークが確認できた。こ

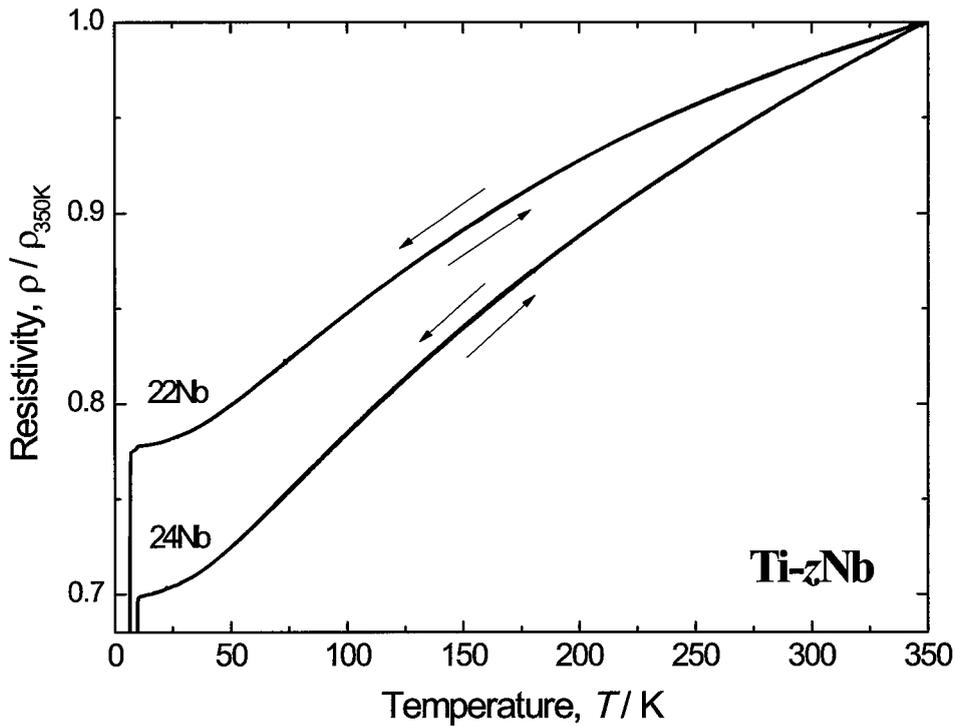


図 6.3 Ti-zNb($z = 22, 24$) 合金における電気抵抗の温度依存性.

の結果は Kim らによる結果とよい一致を示している [8]. しかしながら, Hanada らの電子顕微鏡観察の結果 24Nb 合金において焼入時に存在している ω 相が確認されている [14].

おそらく ω 相の体積率が非常に小さいもので X 線回折ピークが観測できないものと考えられる. また, 100 K における測定においても同様に β 相および α'' マルテンサイト相, 両相に対応する回折ピークが確認できる. 一方で, 26Nb 合金は 298 K および 100 K において β 相の回折ピークのみを示す. 26Nb 合金においても非熱的 ω 相による回折はピーク強度が小さすぎるために確認できなかったと考えられる. また, 26Nb 合金において光学顕微鏡観察を行なった. その結果を図 6.6 に示す. 測定は (a), (b), (c), (d) の順に室温から T_{min} よりも高温である 320 K まで加熱し, その後, 80 K まで冷却した後に再度 320 K まで加熱した. 冷却・過熱両過程において, マルテンサイト変態に伴う表面起伏は確認できなかった. これらの結果から, 26Nb 合金においては α'' マルテンサイト相が抑制されていることがいることが確認できた. ここで, Kim らは 26Nb 合金において種々の応力下で応力誘起マルテンサイトを調査し, 温度ヒステリシ

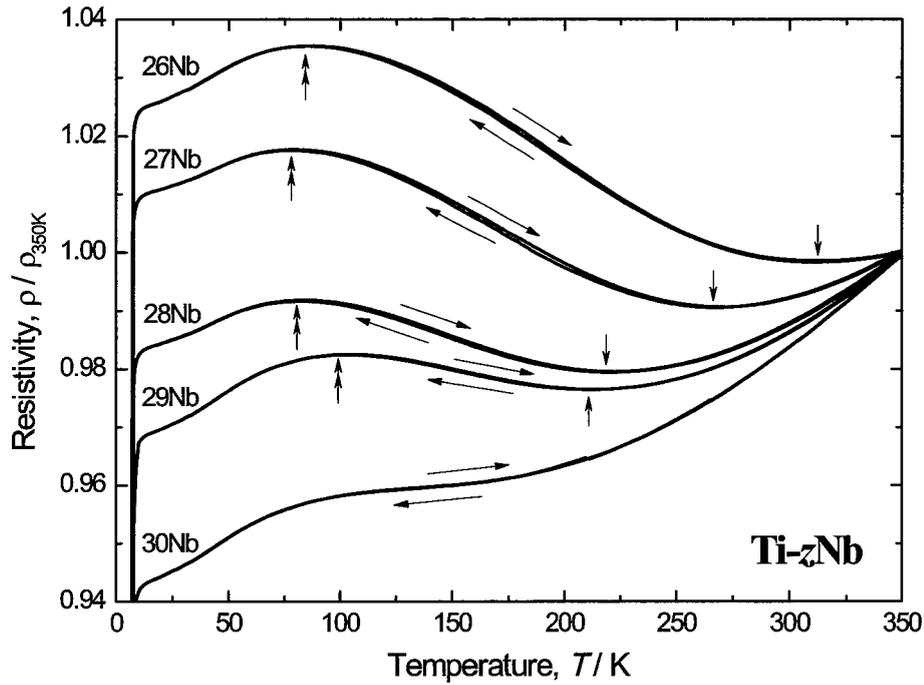


図 6.4 Ti-zNb($26 \leq z \leq 30$) 合金における電気抵抗の温度依存性.

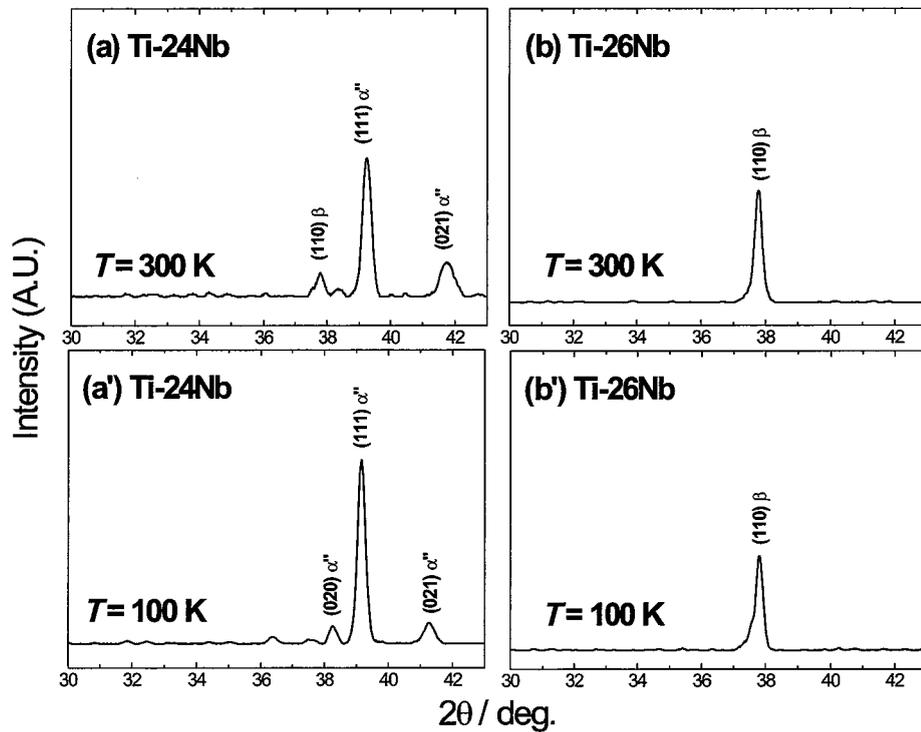


図 6.5 Ti-24Nb 合金および Ti-26Nb 合金における 300 K および 100 K での X 線回折プロファイル.

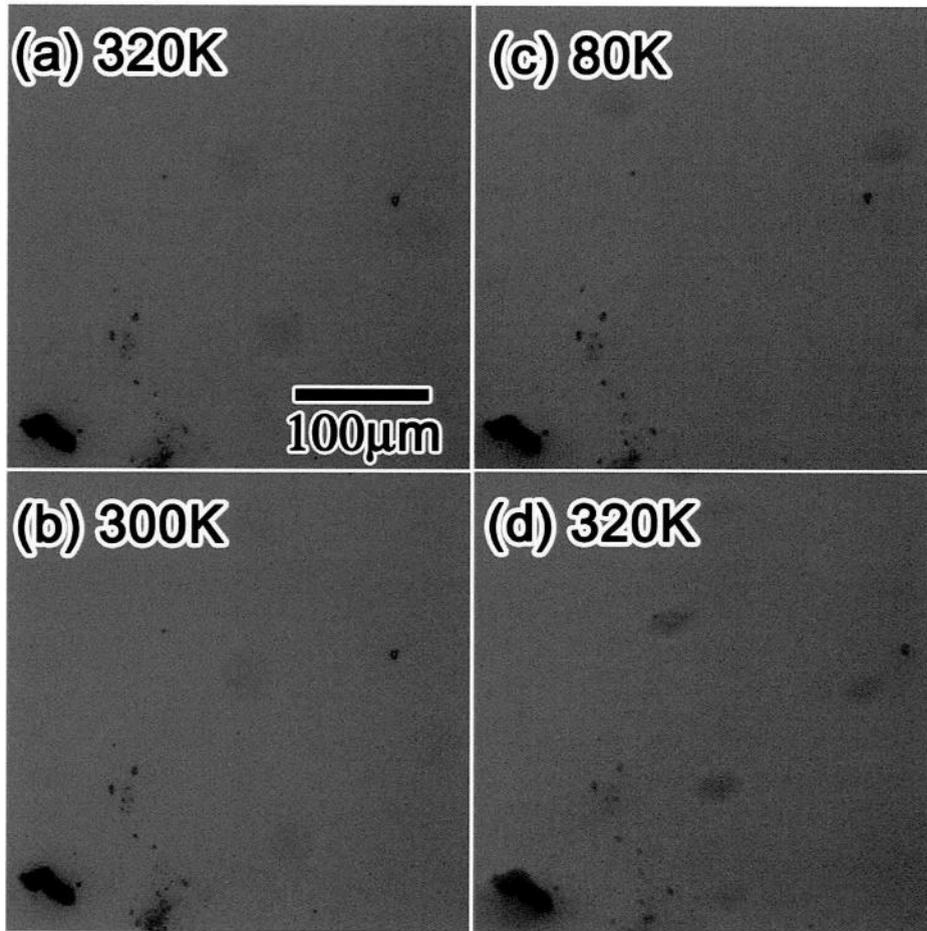


図 6.6 Ti-26Nb 合金における光学顕微鏡観察の結果.

スの大きなマルテンサイト変態を報告していることから、Ti-zNb 合金における α'' マルテンサイト相も Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における R 相変態と同様に速度論的な影響により抑制されていると考えられる [15].

さらに Nb 濃度を増加させた 29Nb 合金においては 26Nb, 27Nb および 28Nb 同様に 212 K で T_{min} を, 100 K で T_{max} を示し, 電気抵抗の負の温度係数を示す (図 6.4). しかしながら, 冷却・加熱過程において温度ヒステリシスは現れず, 26Nb, 27Nb および 28Nb 合金とは異なった挙動を示した. 30Nb 合金においては T_{min} は現れず, 約 200 K から 100 K の間において電氣的インバー効果ともいえるべき, 電気抵抗値が温度に対して一定である現象が見られた (図 6.4). さらに Nb 濃度が高い 40Nb, 60Nb, 80Nb および純 Nb 合金においては T_{min} は現れず, 350 K から約 10 K 付近まで単調に減少を示した後, 超伝導転移に伴い, 急激な電気抵抗の減少を示す (図 6.7). そして加熱過程においては冷却過程における電気抵抗曲線をたどり, 温度ヒステリシスは示

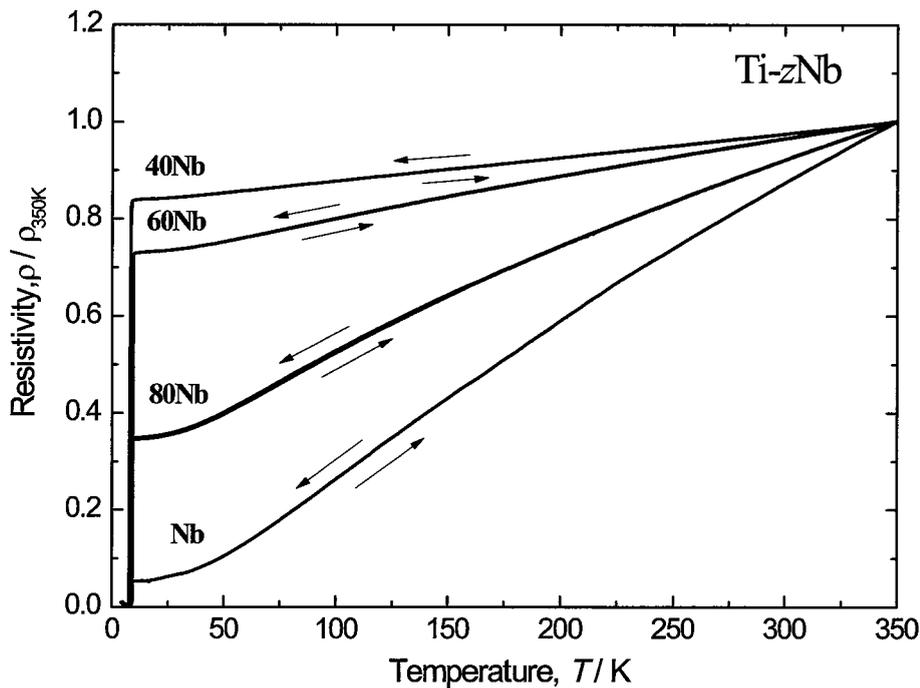


図 6.7 Ti-zNb($40 \leq z \leq 100$) 合金における電気抵抗の温度依存性.

さなかった。尚、測定した合金全てにおいて超伝導転移を示した。図 6.8 に電気抵抗測定より得られた超伝導転移点の Nb 濃度依存性を示す。超伝導転移点はマルテンサイト相が抑制される組成付近で最も低温に位置し、Nb 濃度増加に伴い高温側に移行する。今回の調査では 60Nb 合金が最も高い転移点を示し約 9.7 K であった。これらの結果は以前報告されている結果とよい一致を示している [12]。最後に電気抵抗の絶対値について述べる。図 6.9 に常伝導状態である 15 K での電気抵抗値の組成依存性を示す。マルテンサイト相が抑制され非熱的 ω 相が現れる 26Nb 合金が最も高い値を示しているのが分かる。また、26Nb 合金から Nb 濃度が増加するに従って、抵抗値は減少する。これらの結果は以前の報告とよい一致を示しており [16]、マルテンサイト相が抑制される付近の組成が低温において高い抵抗値を示すことは Ti-(50-x)Ni-xFe 合金や Ti-(50-y)Pd-yFe 合金と類似している。純 Nb においては金線との溶接が困難であり、正確な抵抗値が測定できなかったため、図 6.9 には記載しなかった。

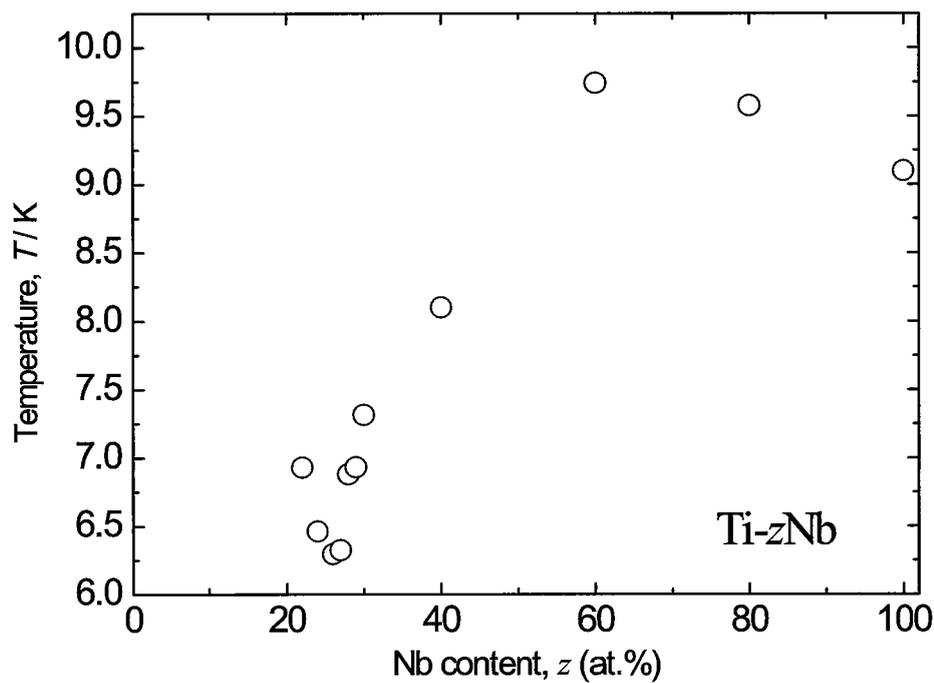


図 6.8 Ti-zNb 合金における超伝導転移点の Nb 濃度依存性.

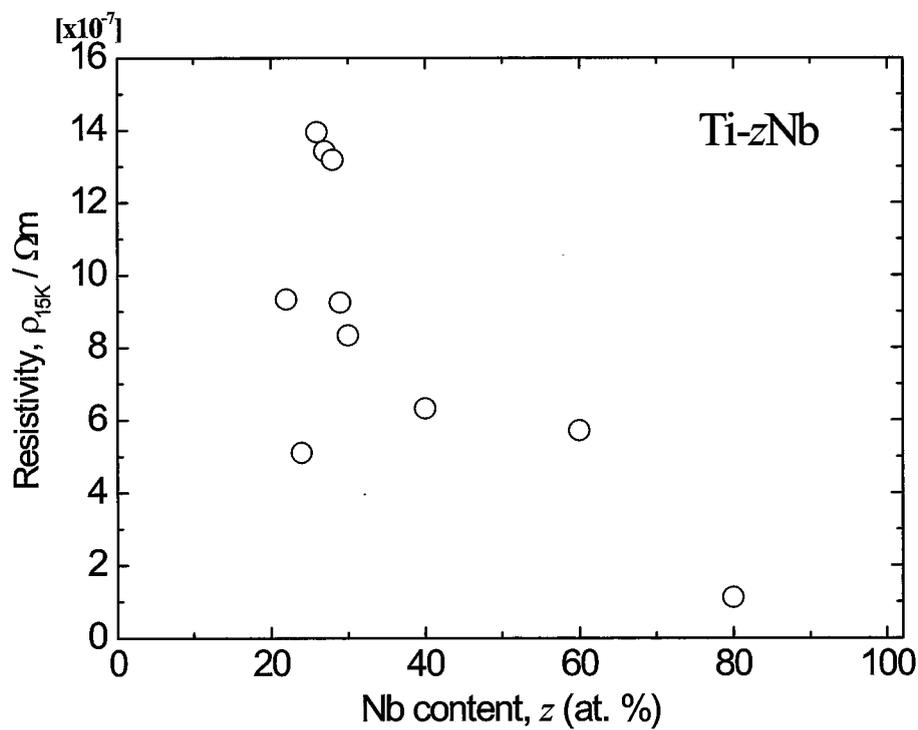


図 6.9 Ti-zNb 合金における 15 K での電気抵抗値の Nb 濃度依存性.

6.3.2 Ti-zNb 合金における非熱的 ω 相変態と電気抵抗の負の温度係数

上述の電気抵抗測定の結果, 26Nb 合金から 29Nb 合金においては α'' マルテンサイト相が抑制され, β 相から非熱的 ω 相への変態がより詳細に調査できると考えられる. 従って, Nb 濃度増加に伴い, 温度ヒステリシス幅が減少していることや 29Nb 合金において温度ヒステリシスが現れなかったことと非熱的 ω 相の生成がどのような関係にあるのかを調査するため, TEM 観察を行なった. 図 6.10 に 26Nb 合金における電子線入射方向 [110] での電子線回折図形を示す. (a) は電気抵抗-温度曲線における T_{min} 付近の温度である 303 K (室温) における電子線回折図形であり β 相に対応した Bragg 反射に加えて $\vec{g}_{\beta}+1/3\langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ および $\vec{g}_{\beta}+2/3\langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ の位置に散漫な衛星反射が確認できた. この結果は Amed らによって観察された 26Nb 合金の室温での電子回折図形とよい一致を示している [12]. 出現した ω 相は焼入れ時に現れた熱的 ω 相であるのか, 非熱的 ω 相なのかは区別できなかった. なお, $\vec{g}_{B2}+1/2\langle 211 \rangle^*$ の位置にも衛星反射が存在しているように見えるが, これは ω 相の反射が重なったため, 反射のように見えたと考えられる. 試料が冷却され, 電気抵抗-温度曲線における温度ヒステリシス幅が最も大きい温度域の 198 K (図 6.10(b)), T_{max} 付近の 92 K (図 6.10(c)) では, 回折図形において明確な変化は見られず, 約 13 K に至るまで ω 相に対応する散漫な衛星反射の強度が増しているのが観察された. この挙動は温度低下に伴い, 非熱的 ω 相が増加したためである. この非熱的 ω 相に対応する散漫な衛星反射の温度依存性を調査するため, 図中に点線で示した $\langle 1\bar{1}1 \rangle^*$ 方向の一次元強度プロファイルをとり, β 相の Bragg 反射間で規格化したものを図 6.11 に示す. この結果より, 電子線回折図形で見られたように $\vec{g}_{\beta}+1/3\langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ および $\vec{g}_{\beta}+2/3\langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ の位置散漫な衛星反射の強度が温度低下に伴って連続的に増加しているのが明らかである. ここで, この強度プロファイルから衛星反射のピーク位置を求め, その温度依存性を図 6.12 に示す. この図から, 非熱的 ω 相に対応する散漫な衛星反射のピーク位置には温度依存性がなく, $\vec{g}_{\beta}+1/3\langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ および $\vec{g}_{\beta}+2/3\langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ の整合位置に固定されていることがわかる.

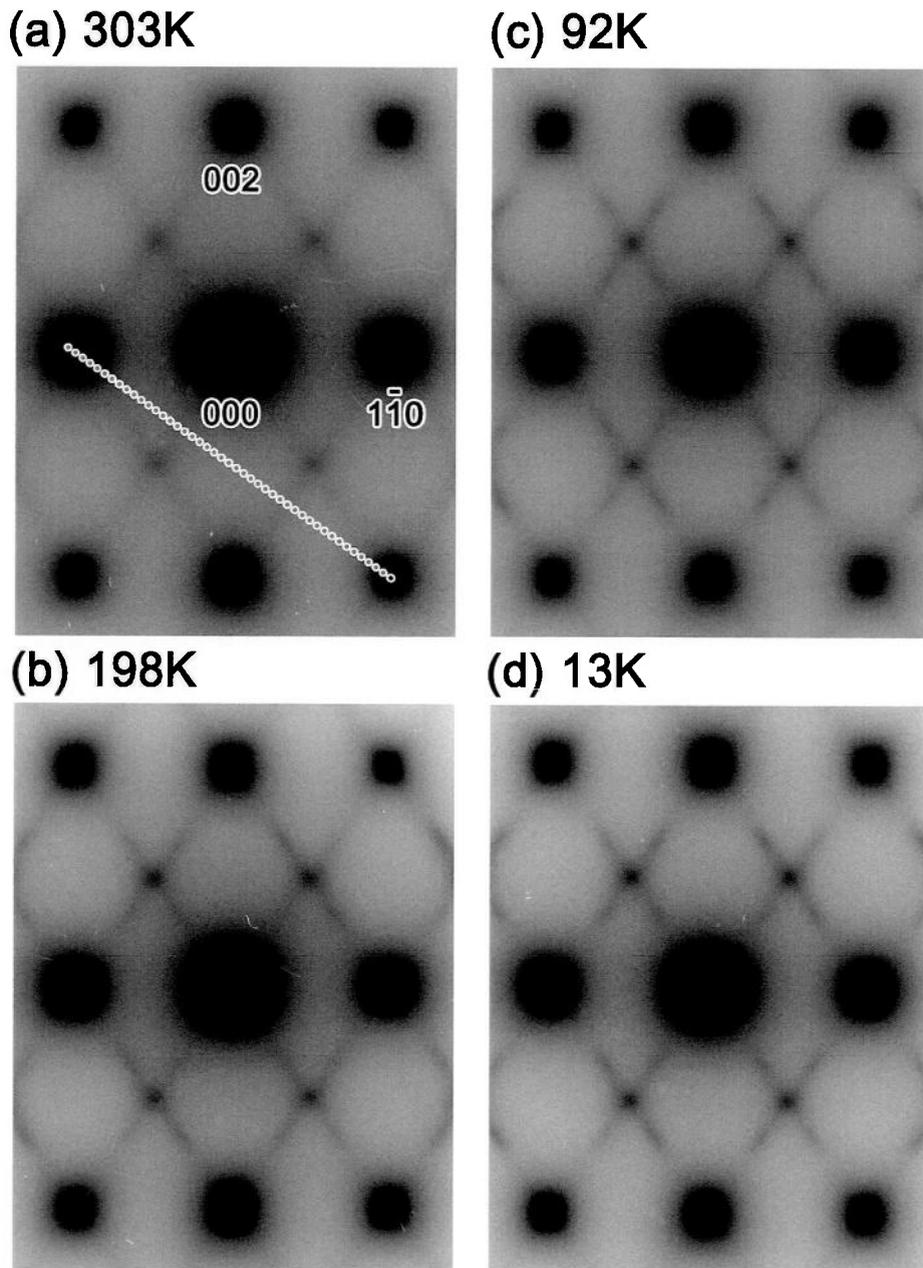


図 6.10 Ti-26Nb 合金の電子線入射方向 $[110]$ における電子線回折図形。

同様の TEM 観察および強度プロファイルによる解析を 28Nb 合金についても行い、その結果を図 6.13 および図 6.14 に示す。図 6.13(a) は 293 K における回折図形であり、 β 相に対応した Bragg 反射に加えて $\langle 211 \rangle^*$ 方向に薄いストリークが現れているのが確認できる。冷却過程において、電気抵抗-温度曲線における T_{min} 以下の温度である 189 K では、非熱的 ω 相に対応する衛星反射の強度が増大した。その後、110 K に至るまで回折図形上において非熱的 ω 相の反射が増大する以外明瞭な変化は観察されなかった。次に、非熱的 ω 相に対応する散漫な衛星反射の強度およびピーク位置を

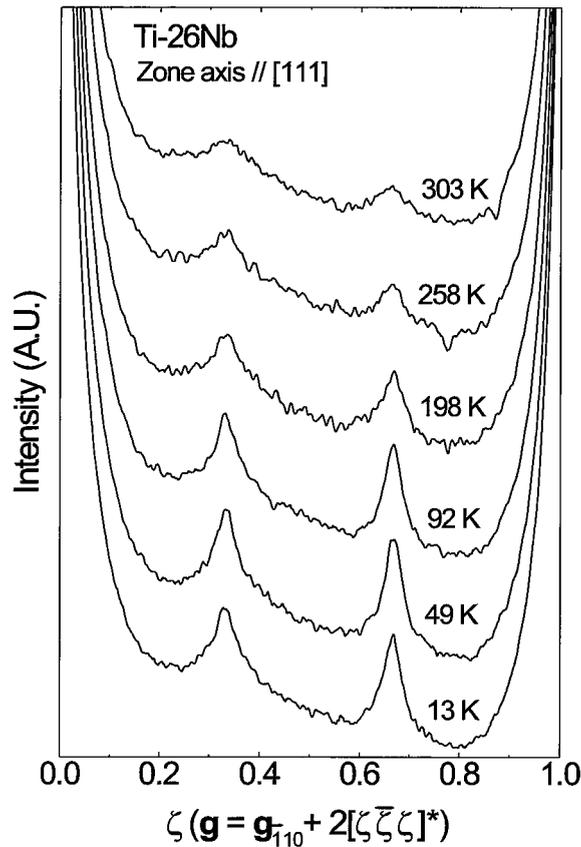


図 6.11 Ti-26Nb 合金における電子線回折図形の $[1\bar{1}1]^*$ 方向の一次元強度プロファイル。

定量的に評価するため、図中の点線で示す場所の一次元強度プロファイルを取り、図 6.14 に示す。293 K において $\langle 1\bar{1}1 \rangle^*$ 方向にブロードなピークが現れており、これは $\langle 211 \rangle^*$ 方向に伸びたストリークである。このブロードなピークは T_{min} 以下の 189 K まで、その強度に変化は現れない。しかしながら、189 K において明確に強度が増大し、その後、温度低下に伴いさらに増大した。このことから、室温においてすでに少量の熱的 ω 相が存在しており、 T_{min} 以下の温度において非熱的 ω 相が析出したと考えられる。ここで、プロファイルより得られたピーク位置を求め、図 6.15 に示す。ピーク位置は、26Nb 合金と同様に $\bar{g}_\beta + 1/3 \langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ および $\bar{g}_\beta + 2/3 \langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ の整合位置に固定されており、明確な温度依存性は示さなかった。このことから、26Nb 合金および 28Nb とともに、B2 型母相を有する Ti 系合金のような非整合な相が前駆的に出現しないことが明らかとなった。従って、 Λ 軸上に現れる $1/3 \langle 2\bar{2}2 \rangle^*$ のフォノン軟化と非熱的 ω 相との間には関係が無いことが示唆される。また、図 6.11 および 6.14 のプロファイルよ

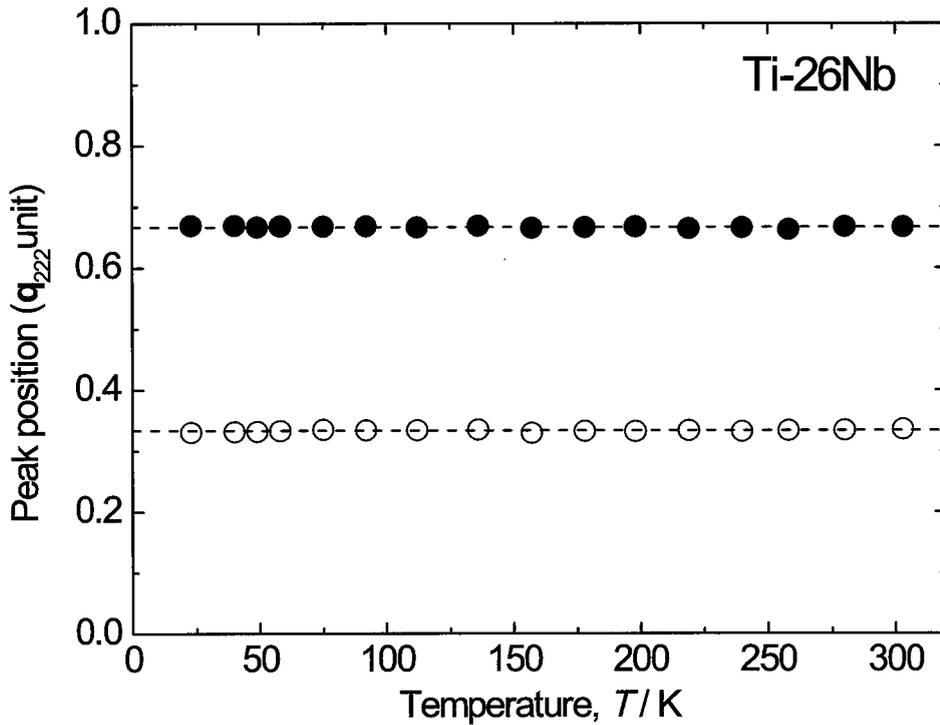


図 6.12 Ti-26Nb 合金における ω 相に対応する散漫な衛星反射のピーク位置.

り, 26Nb 合金に比べ, 28Nb 合金の強度が弱いのが見てとれる. このことは, 非熱的 ω 相の生成量が 28Nb 合金のほうが少ないことを示しており, また, 電気抵抗-温度曲線において現れた温度ヒステリシスの温度幅も非熱的 ω 相の生成量により変化したと考えられる.

一方で, 電気抵抗-温度曲線において温度ヒステリシスが現れなかった 29Nb 合金においては図 6.16 に示すように T_{min} 以上の温度から T_{max} 付近の温度に至るまで, 非熱的 ω 相に対応する衛星反射は現れなかった. これは図 6.17 に示す一次元強度プロファイルにおいても明らかである. 従って, 温度ヒステリシスが現れない 29Nb 合金においては非熱的 ω 相が抑制されていることが明らかとなった. ここで, 29Nb 合金においては非熱的 ω 相が抑制されているにもかかわらず電気抵抗の負の温度依存性を示すことが明らかとなった. このことから Ti-zNb 合金において現れる電気抵抗の負の温度依存性は非熱的 ω 相の出現以外にも影響を与えている原因があると考えられる.

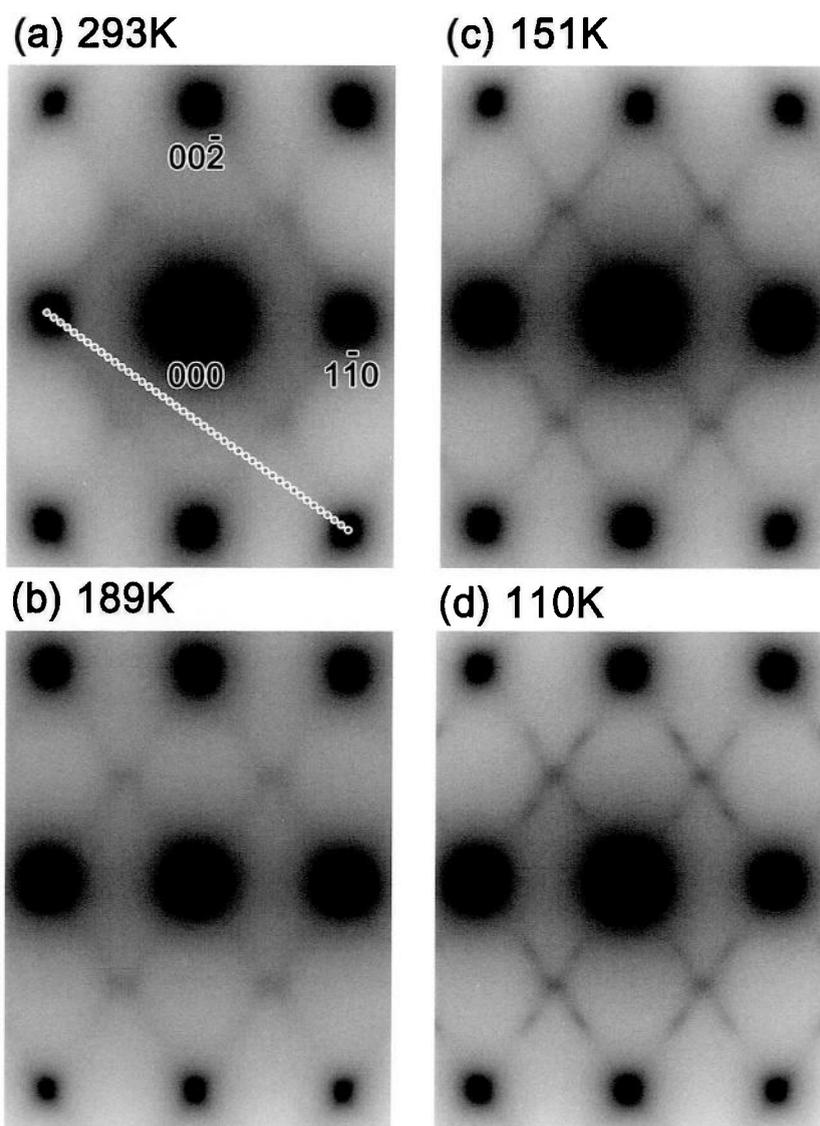


図 6.13 Ti-28Nb 合金の電子線入射方向 $[110]$ における電子線回折図形.

6.3.3 Ti- z Nb 合金における $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向の散漫散乱

これまでの結果から、電気抵抗の負の温度依存性は非熱的 ω 相の出現以外にも影響を与えている原因があると考えられた。本節ではこの原因について調査を行なう。6.1 節で述べたように Ti- z Nb 合金はこれまで物性異常を調査してきた Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金や Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金と類似点があり、これらの合金における $[110]$ 方向からの TEM 観察より、 ω 相に類似した $\langle 112 \rangle^*$ に伸びるロッド状ストリークが観察された。このことから、Ti- z Nb 合金においても波数空間上の Σ 軸に母相の不安定性が存在しているのではないかと考えた。第 2 章および第 5 章で述べたように原子変位方向が

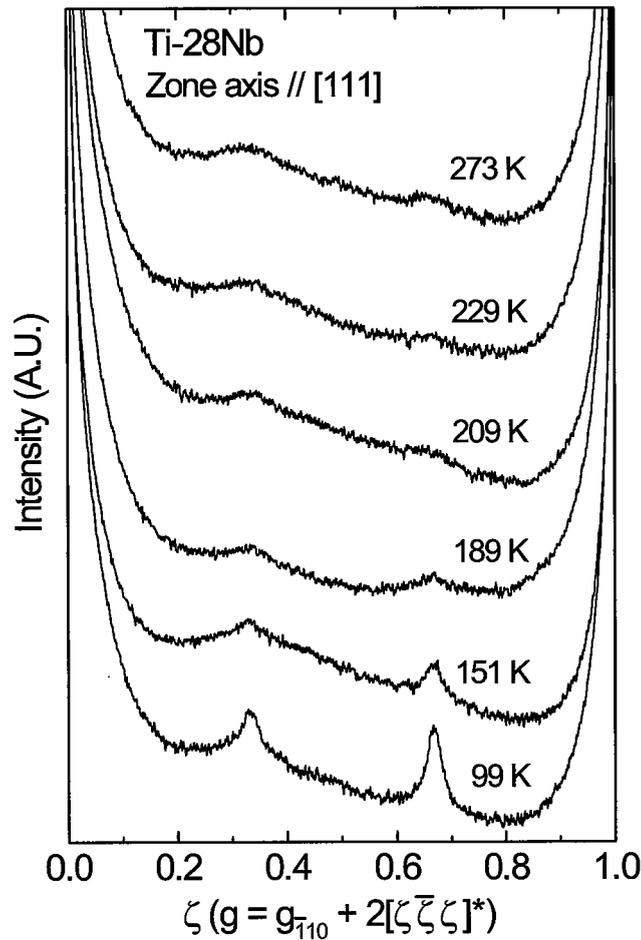


図 6.14 Ti-28Nb 合金の各温度における電子線回折図形の $[1\bar{1}1]^*$ 方向の一次元強度プロファイル.

[110] 方向である横波変位波は電子線入射方向が [110] の場合にはその反射が回折図形上には現れない. 従って, Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金や Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金と同様の横波変位波が存在していることを確認するためには [110] 方向以外の電子線入射方向から回折図形を調査し, 母相の不安定性を表していると考えられる散漫散乱の出現を明らかにすればよい. そこで, 非熱的 ω 相が抑制される前後の 28Nb 合金および 29Nb 合金において電子線入射方向を [111] としたときの電子線回折実験を行った. その結果を図 6.18 および 6.20 に示す. 28Nb 合金においては 291 K で弱いストリークが $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に現れており, 190 K, 148 K, 100 K と温度低下に伴って若干強度が増加しているように見える. ここで, 図中の点線で示した場所の一次元強度プロファイルをとり, 図 6.19 に示す. いずれの温度においてもストリークのバックグラウンドとの差が小さく, 明瞭な散漫な衛星反射が現れていること確認できない. しかしながら, Ti- z Nb 合金に

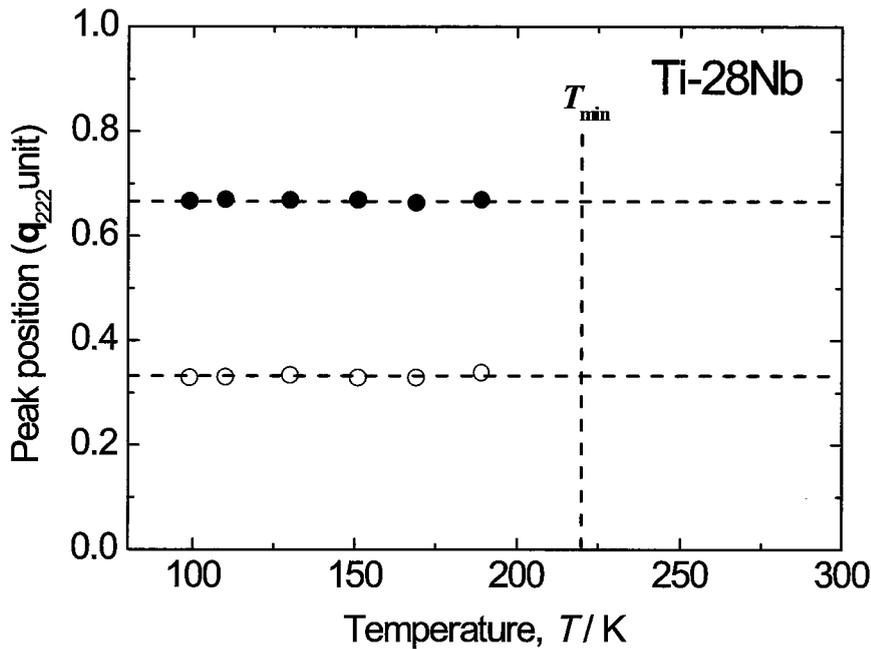


図 6.15 Ti-28Nb 合金における ω 相に対応する散漫な衛星反射のピーク位置.

においても Ti-(50-x)Ni-xFe 合金や Ti-(50-y)Pd-yFe 合金と同様の横波変位波が存在していることが示唆された。

次に、図 6.20 に非熱的 ω 相が抑制された 29Nb 合金における電子線入射方向 [110] での観察結果を示す。29Nb 合金においても T_{min} よりも高温である 293 K において、すでに $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向に非常に弱いストリークが存在しており、 T_{min} 以下の 194 K においては $\vec{g}_\beta + \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ ($\zeta \sim 1/2$) の場所に散漫な衛星反射が現れ始めた。さらに温度低下に伴い、この衛星反射の強度は増し、100 K においては明確にその存在が確認できる。ここで、 $\pm 1/2 \langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 位置に衛星反射が現れていないことが確認でき、これは二重回折効果によるものである。このことから、同じ $\vec{g}_\beta + 1/2 \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の位置に衛星反射が現れる α'' マルテンサイト相ではないことがわかる。この衛星反射の強度および位置をより定量的に評価するため、図中の点線で示した方位の一次元強度プロファイルをとり、その温度依存性を図 6.21 に示す。160 K 以下の温度において $\vec{g}_\beta + \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ ($\zeta \sim 1/2$) にピークが確認でき、その強度は温度低下に伴い増加する。ここで、ピークが確認できた温度においてピーク位置を算出し、図 6.22 に示す。ピーク位置は $\vec{g}_\beta + 1/2 \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ に固定されているのが見てとれる。この散漫な衛星反射が 28Nb 合金に比べて 29Nb

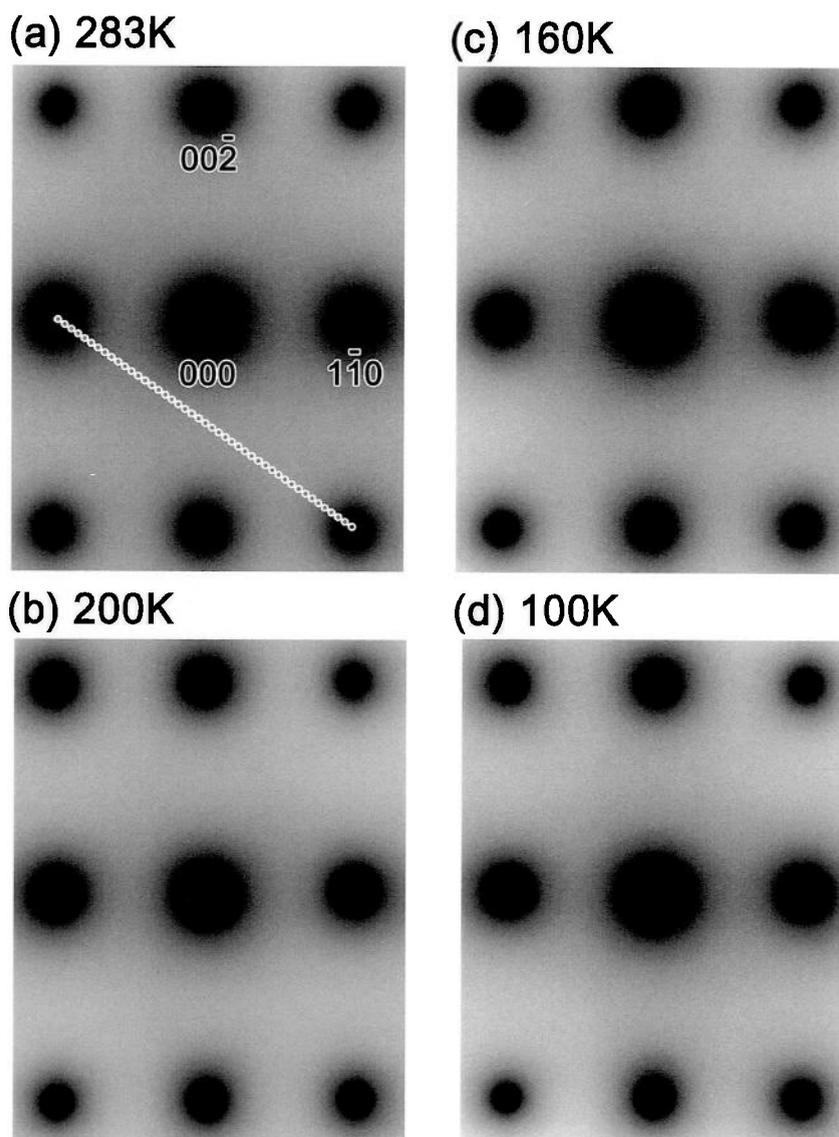


図 6.16 Ti-29Nb 合金の電子線入射方向 $[110]$ における電子線回折図形.

合金のほうがより強度が強いのは、非熱的 ω 相が抑制された 29Nb 合金においてより顕著に現れたためと考えられる。

以上の結果から、非熱的 ω 相が抑制されるにもかかわらず電気抵抗の負の温度係数を示す 29Nb 合金において T_{min} 以下の温度において $\vec{g}_{\beta} + 1/2 \langle \zeta \bar{0} \rangle^*$ の散漫な衛星反射が確認され、かつ温度低下に伴って強度の増加が見られた。このことから Ti-zNb 合金において現れる電気抵抗の負の温度依存性は非熱的 ω 相の出現だけではなく、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向の横波変位波を有する相も影響を与えていると考えられる。しかしながら、B2 相を母相とする Ti 系合金における IC 相とは異なりピーク位置の温度依存性を持たないことから、この相は母相の不安定性とは結びついていないと考えられる。

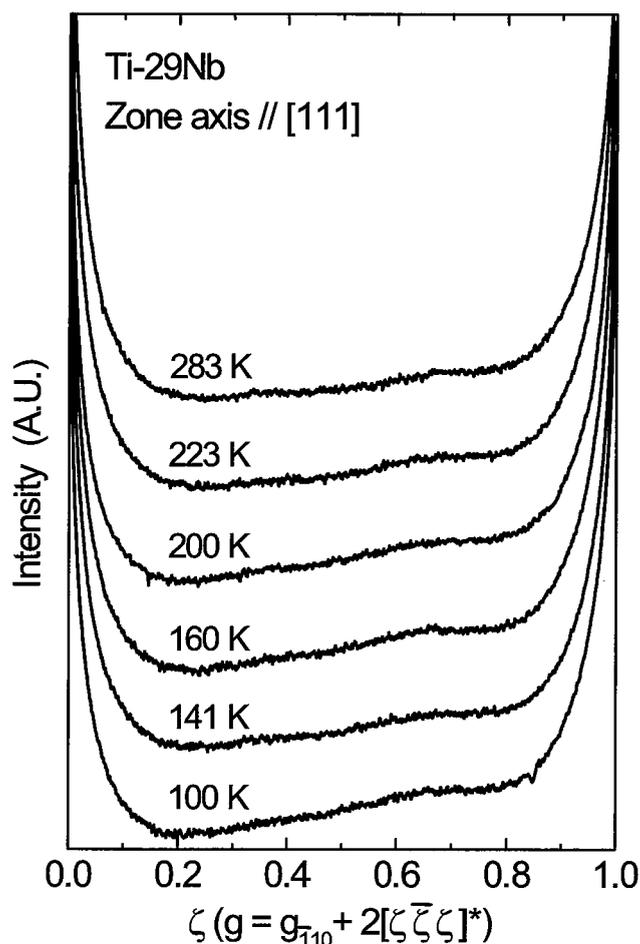


図 6.17 Ti-29Nb 合金の各温度における電子線回折図形の $[1\bar{1}1]^*$ 方向の一次元強度プロファイル。

従って、本章により得られた結果より、非熱的 ω 相の生成はおそらく一次変態の様相が強く、母相の不安定性とは関係がないと推察できる。また、本章で見い出された $\bar{g}_\beta + 1/2 \langle \bar{\zeta}\bar{\zeta}\bar{\zeta} \rangle^*$ に散漫な衛星反射を示す相も、Ti-(50-x)Ni-xFe 合金における IC 相とは異なり母相の不安定性とは関係がないと考えられる。すなわち、本研究から Ti-xNb 合金における母相の不安定性と物性異常とは関係がないと結論付けられる。

最後に、26Nb および 28Nb 合金においては非熱的 ω 相がより多量に析出していると考えられる 26Nb 合金のほうが電気抵抗がより大きく上昇している。このことから、第 2 章で示した Ti-(50-x)Ni-xFe における IC 相のように安定な母相に対して非熱的 ω 相の方が固有の電気抵抗値が高いことがより電気抵抗の上昇に寄与していると考えられる。また、低温において電気抵抗が正の温度係数を示すことは、母相ならびに非熱

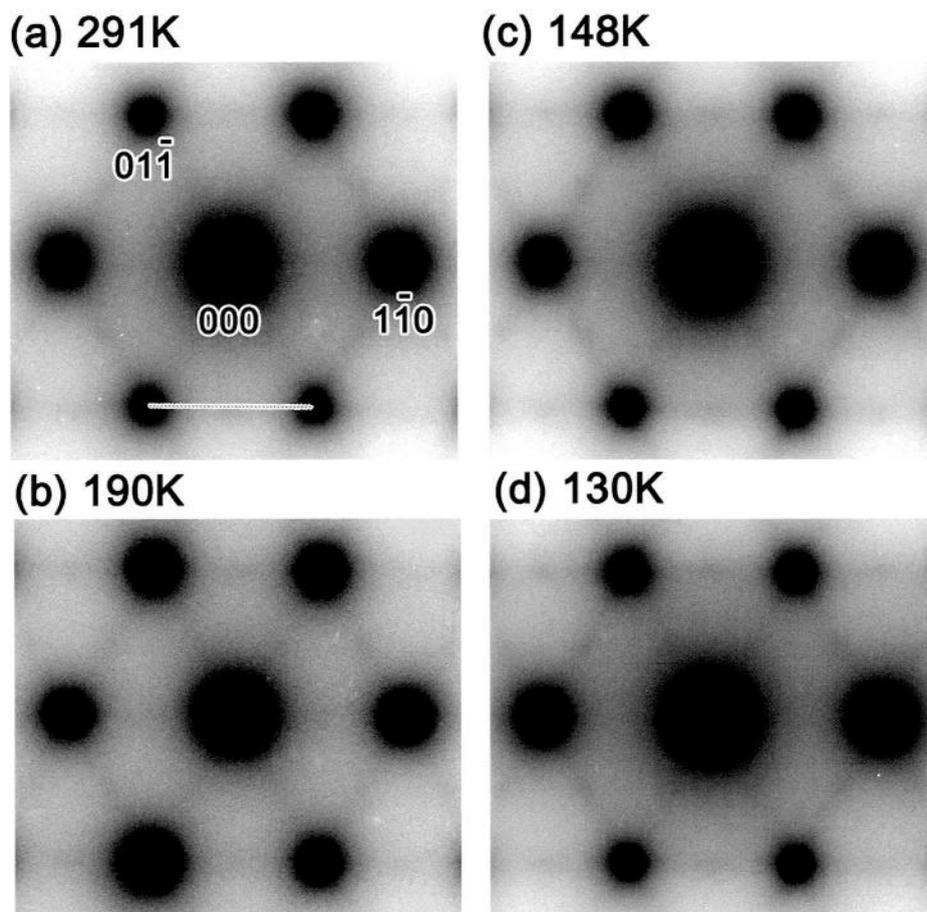


図 6.18 Ti-28Nb 合金における電子線入射方向 $[111]$ での電子線回折図形.

的 ω 相の格子振動が低下したためと考えられる.

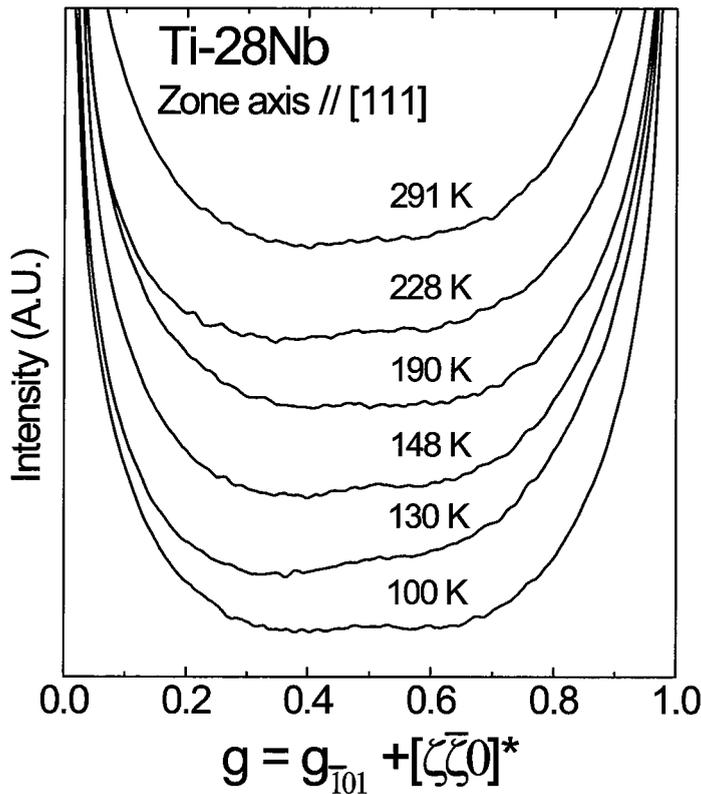


図 6.19 Ti-28Nb 合金の各温度における電子線回折図形の $[\bar{1}\bar{1}0]^*$ 方向の一次元強度ファイル。

6.4 結言

Ti- z Nb ($22 \leq z \leq 100$) 合金における電気抵抗の負の温度係数に代表される物性異常と非熱的 ω 相変態との関係を調査するため、電気抵抗測定および電子顕微鏡観察を行った。その結果、26Nb, 27Nb および 28Nb 合金においては α'' マルテンサイト相が抑制され、電気抵抗の負の温度係数が現れた。また、これらの合金は冷却・加熱過程において温度ヒステリシスを示し、非熱的 ω 相は出現した。一方、29Nb 合金では、電気抵抗の負の温度係数が現れるものの、冷却・加熱過程において温度ヒステリシスは現れず、また、非熱的 ω 相も出現しない。30Nb 合金においては電気抵抗の負の温度依存性は現れなかったが、電気抵抗値が温度変化に対して、一定となる挙動が現れた。40Nb, 60Nb, 80Nb および Nb 合金においては電気抵抗の負の温度係数は現れなかった。また、測定した全ての合金において超伝導転移が現れた。

電子線入射方向を $[111]$ としたときの TEM 観察より、非熱的 ω 相が出現する 28Nb

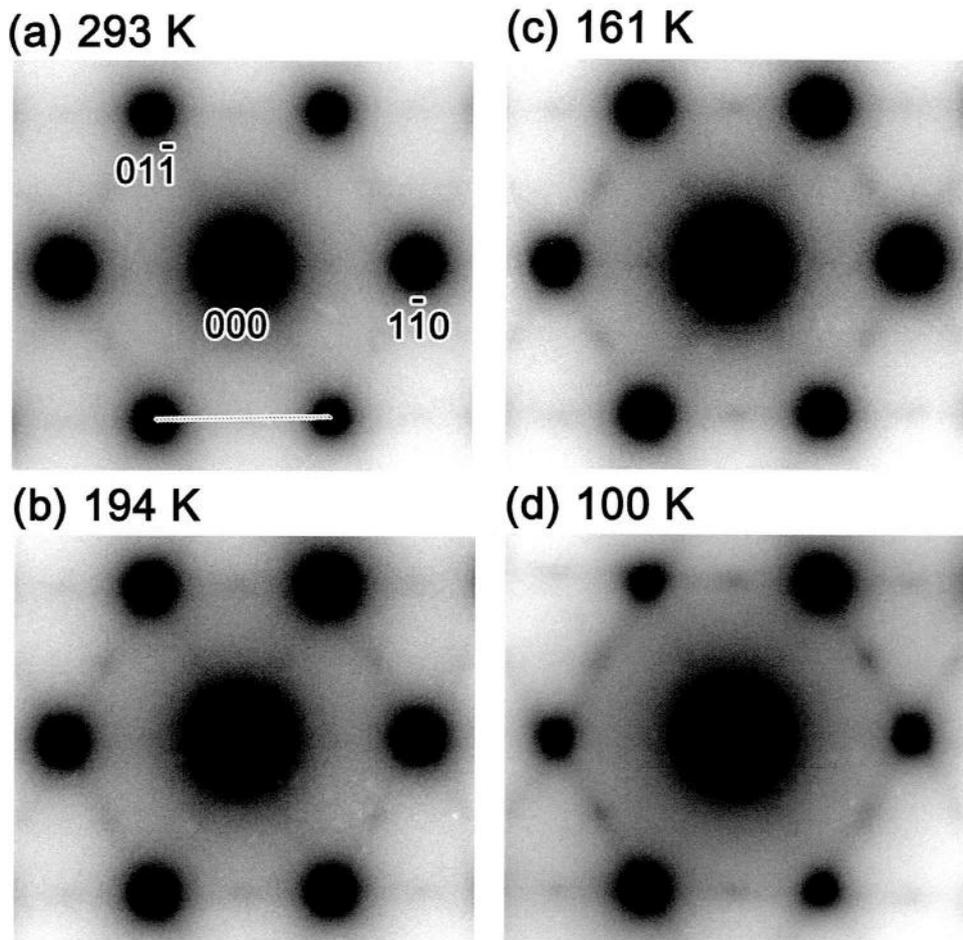


図 6.20 Ti-29Nb 合金における電子線入射方向 $[111]$ での電子線回折図形.

合金においては, $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向にストリークが現れ, 温度低下に伴って強度が増加する. また, 非熱的 ω 相が抑制された 29Nb 合金においても $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向にストリークが現れ, かつ T_{min} 以下の温度において $\bar{g}_{B2+1/2} \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の散漫な衛星反射が現れた. この衛星反射の強度も温度低下に伴い増大した. このことから, Ti-zNb 合金において現れる電気抵抗の負の温度依存性は非熱的 ω 相の出現だけではなく $\bar{g}_{\beta+1/2} \langle \zeta\bar{\zeta}0 \rangle^*$ の散漫な衛星反射が示す相の影響も受けていると推察した. しかしながら, B2 型母相を有する Ti 系合金における IC 相に対応する相は Ti-zNb 合金系では存在せず, β 型母相を有する Ti 系合金では, 母相の不安定性と物性異常との間には関係がないことが結論付けられた.

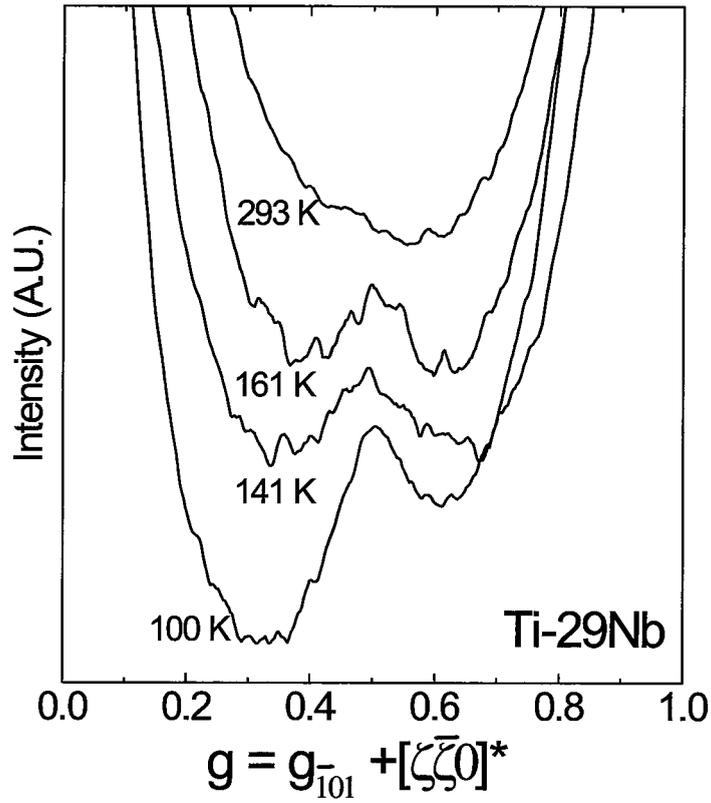


図 6.21 Ti-29Nb 合金の各温度における電子線回折図形の $[1\bar{1}0]^*$ 方向の一次元強度ファイル.

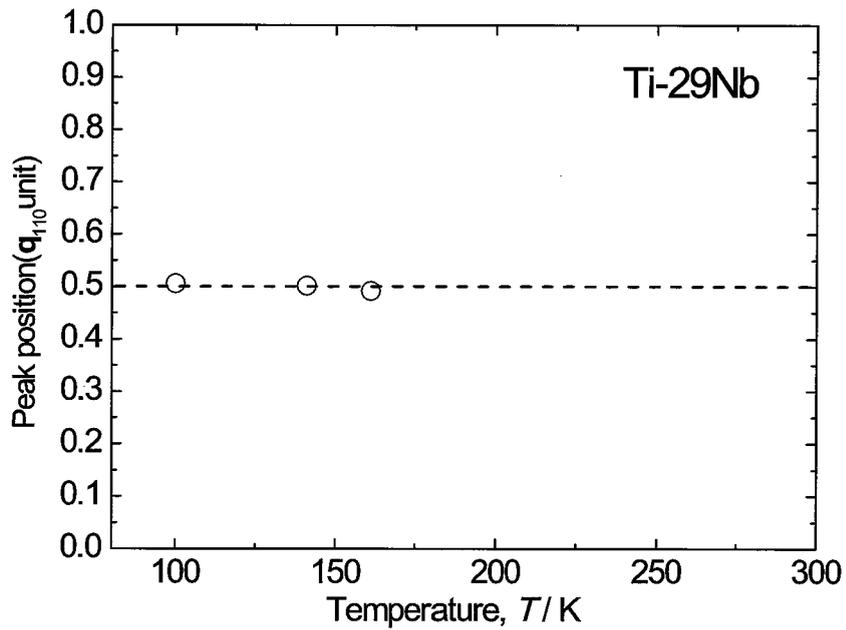


図 6.22 Ti-29Nb 合金において $\langle 1\bar{1}1 \rangle$ 方向に現れる散漫な衛星反射のピーク位置の温度依存性.

参考文献

- [1] F. R. Brotzen, E. L. Harmon Jr. A. R. Troiano: *Trans. AIME* **203** (1955) 413.
- [2] E. W. Collings: *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3989.
- [3] J. C. Ho, E. W. Collings: *Phys. Rev. B* **6** (1972) 3727.
- [4] S. Yoshida and Y. Tsuya: *J. Phys. Soc. Japan*, Vol. 11 (1956) 1206.
- [5] S. Komatsu, T. Sugimoto: *Titanium'80*, Ed. by H. Kimura and O. Izumi : *Met. Soc. AIME* (1980) 1353.
- [6] S. Komatsu, T. Sugimoto: *Titanium'80*, Ed. by G. Lutjering, *DGM* **3** (1985) 1575.
- [7] M. Yu . Gutkin et al.: *Acta Mat.* **54** (2006) 2489.
- [8] Y. Mantani and M. Tajima: *Matr. Sci. Eng. A* **442** (2006) 409.
- [9] H. Y. Kim , Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Mat.* **54** (2006) 2419.
- [10] 長村光造: *超伝導材料 産業図書* 2000.
- [11] T Saito and T. Furuta: *Science* **300** (2003) 464.
- [12] T. Amed and H. J. Rack: *J. Mater. Sci.* **31** (1996) 4267.
- [13] 池田勝彦, 小松伸也, 杉本隆史, 亀井清: *日本金属学会誌* **54** (1990) 743.
- [14] S. Handa, H. Matsumoto: *International Congress Series* **1284** (2005) 239-247.
- [15] H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Mate. Trans.* **45** (2004) 2443.
- [16] T. Sasaki and Y. Muto: *Physica B* **165-166** (1990) 291.

第7章

総括

本論文では、Ti系合金 (Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金, Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金および Ti- z Nb) において現れるマルテンサイト変態や非熱的 ω 相変態に先立つ物性異常の起源の解明、物性異常と構造相変態の関係およびそれと非熱的 ω 相変態と電気抵抗異常との関係について調査した。この解明は、変態の根源的本質論 (核生成・成長, カイネティクス, 変態の起源) を明確にすることにもなる。

第1章では、マルテンサイト変態ならびに非熱的 ω 相変態の前駆現象について、これまでの研究経緯を述べるとともに、本論文の目的および意義について述べた。

第2章では、Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金における IC 相の変調構造を電子線回折実験より調査した。その結果、変調構造は TA₂ 分枝のフォノンと対応した伝播ベクトル $\vec{q} = [\zeta\bar{\zeta}0]^*$ を有しかつ、原子変位方向 $\vec{R} = [110]$ の横波変位波により構成されていることを明らかにした。このことから、IC 相は TA₂ 分枝のフォノンが凍結し、出現することを明確にした。また、これまで得られている実験結果を考慮し、IC 相ならびに C 相において現れるナノドメインの核生成・成長機構と電気抵抗の挙動の関係を明らかにした。

第3章では、Ti-(50- x)Ni- x Fe 合金において現れる C 相と R 相の関係をより明確にするため、C 相状態に一軸圧縮応力を負荷したときの変態挙動を調査した。その結果、C 相から1次の応力誘起相変態が生じていることを見出した。また、この変態に伴う熱力学的平衡温度およびエントロピー変化を算出し、生成相が R 相である可能性を強く示唆するとともに、この生成相の出現には、速度論を考慮する必要があることを指摘した。さらに一軸圧縮試験の結果からヤング率の温度依存性を算出し、 Γ 点にも異常が現れていることを示した。

第4章では、Ti-(50-y)Pd-yFe合金における変態挙動ならびにIC相出現に関する情報を得るために、電気抵抗測定、帯磁率測定、光学顕微鏡観察、DSC測定および比熱測定を行なった。その結果、Fe濃度が $14 \leq y \leq 18$ の組成において中間相であるX相の存在していること、および $y \geq 19$ の組成においてマルテンサイト変態は完全に抑制されることならびに、その低温相にはIC相が存在していることを見出した。得られた結果を考慮して変態相図を作成した。加えて、マルテンサイト変態が抑制された合金は、Ti-(50-x)Ni-xFe合金においてR相変態が抑制された合金と同様に低デバイ温度および高電子比熱係数を有することを見出した。

この結果を踏まえ、第5章では、Ti-(50-y)Pd-yFe合金のIC相において現れる散漫な衛星反射の出現および原因を明らかにするためにTEM観察を行なった。その結果、Ti-(50-x)Ni-xFe合金において現れるIC相と同様に、Ti-(50-y)Pd-yFe合金において現れるIC相は、伝播ベクトル $\vec{q} = [\zeta\bar{c}0]^*$ を有しかつ、原子変位方向が $\vec{R} = [110]$ の横波変位波により構成されていることを明確にした。このことからIC相はTA₂分枝のフォノンが凍結した結果として出現すると結論づけた。また、Ti-(50-y)Pd-yFe合金において現れる散漫な衛星反射はTi-(50-x)Ni-xFe合金において現れるそれと同様に電気抵抗が極小値を示す温度以下において現れることならびに、そのピーク位置がTi-(50-x)Ni-xFe合金と同様な温度依存性および組成依存性を示すことを明らかにした。この系において以前に報告されているバンド計算より得られたネスティングベクトルと散漫な衛星反射が現れ始める位置を比較したところ、Fe濃度増加に対してTi-(50-x)Ni-xFe合金と同様に $|\vec{q}|$ が減少する方向へと変化し、その絶対値も計算されたネスティングベクトルとおおよそ近い値を示すことを見出した。以上のことから、Ti-(50-y)Pd-yFe合金において現れるIC相はTi-(50-x)Ni-xFe合金のそれと同様にフェルミ面のネスティング効果に起因することを示唆した。しかしながら、Ti-(50-y)Pd-yFe合金においてはIC-C変態は見られなかった。上記の散漫な衛星反射とは異なり、Ti-(50-y)Pd-yFe合金においてはロッド状ストリークが観察される。このロッド状ストリークはツイード組織の存在と対応し、その原因は Γ 点異常に起因していると推論した。

第6章では、Ti-zNb($22 \leq z \leq 100$)合金における電気抵抗の負の温度係数と構造相変態の関係进行调查するため、電気抵抗測定およびTEM観察を行なった。 $26 \leq z \leq 28$ の組

成ではマルテンサイト相は抑制されるとともに電気抵抗は負の温度係数を示した。また、冷却・加熱過程において温度ヒステリシスを示し、Nb 濃度増加に伴いヒステリシスは減少した。z=29 の組成では、電気抵抗の負の温度係数が現れるものの、冷却・加熱過程において温度ヒステリシスは現れなかった。これらの結果を考慮して、TEM 観察を行ったところ、 $26 \leq z \leq 28$ の組成の合金では非熱的 ω 相が出現しており、温度低下に伴い生成量は増加する。生成した非熱的 ω 相に伴う衛星反射のピーク位置は、整合な $\vec{g}_{\beta} + 2/3 \langle \zeta \bar{\zeta} \zeta \rangle^*$ である。一方、z=29 では非熱的 ω 相は抑制されていたが、電子線入射方向 [111] において、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向にストリークが現れ、かつ T_{min} 以下の温度において $\vec{g}_{\beta} + 1/2 \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ の散漫な衛星反射が現れることを見出した。これらの結果から Ti-zNb 合金において現れる電気抵抗の負の温度依存性は非熱的 ω 相の出現だけではなく $\vec{g}_{\beta} + 1/2 \langle \zeta \bar{\zeta} 0 \rangle^*$ の散漫な衛星反射が示す相の影響も受けていると推察した。最後に B2 相を母相とする Ti 系の形状記憶合金とは異なり、 β 相を母相とする β 型 Ti 合金においては物性異常と母相の不安定性とは関係ないと考察した。

以上より、本研究において B2 相を母相とする Ti 系合金において現れる物性異常は、母相の不安定性と強く関係しているのに対し、 β 相を母相とする β 型 Ti 合金においては物性異常と母相の不安定性とは関係ないことを明確にした。

Appendices

A-I 体心立方格子 (bcc) のブリルアンゾーン

本論文では波数空間における方位や位置についての記述が多々ある．このため，bcc 構造のブリルアンゾーンを図 I に示すとともに，対称性の高い点および方位を以下に示す．

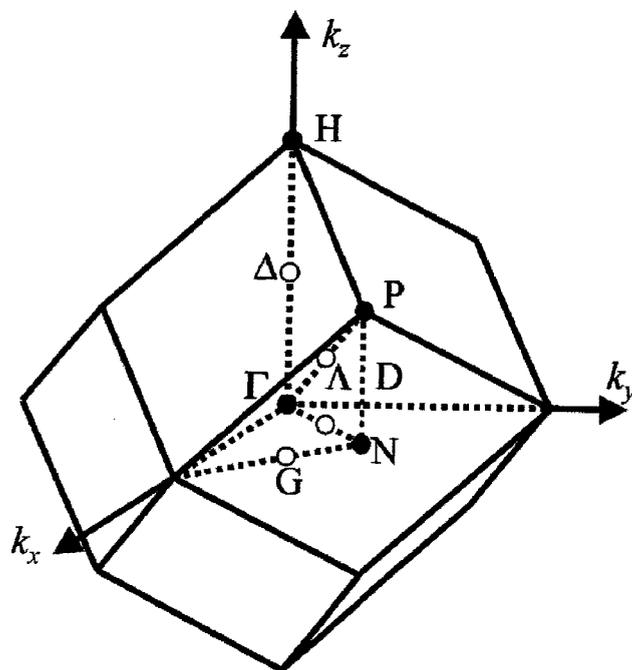


図 I 体心立方格子におけるブリルアンゾーン．

$$\Gamma \quad \frac{2\pi}{a}(0, 0, 0)$$

$$H \quad \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$$

$$P \quad \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$$

$$N \quad \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$$

$$\Delta \quad \Gamma \rightarrow H \quad (\langle 100 \rangle^*)$$

$$\Lambda \quad \Gamma \rightarrow P \quad (\langle 111 \rangle^*)$$

$$\Sigma \quad \Gamma \rightarrow N \quad (\langle 110 \rangle^*)$$

参考文献

- [1] Manijeh razeghi: Fundamentals of Solid State Engineering, Springer.

[2]H. Ibach and H. Luthe: Solid-State Physics, Springer.

A-II フェルミ面のネスティング

図 II に示すように平行移動によって *Fermi* 面が重なることを *Fermi* 面のネスティング (*nesting*) といい、平行移動の方向と大きさに対応するベクトルをネスティングベクトルという。電子系がネスティングを持っているために現れる現象の一つとして *CDW* があり、これはネスティングベクトル q_n の周期に歪む現象である。*CDW* が現れる系の高温相は低温になると q_n の歪に対して不安定な状態となる。この不安定性はフォノン軟化を生み、*Kohn* 効果として知られている。さらに電子線回折図形では、格子に歪が存在していることを示す散漫散乱が q_n 付近で現れる。

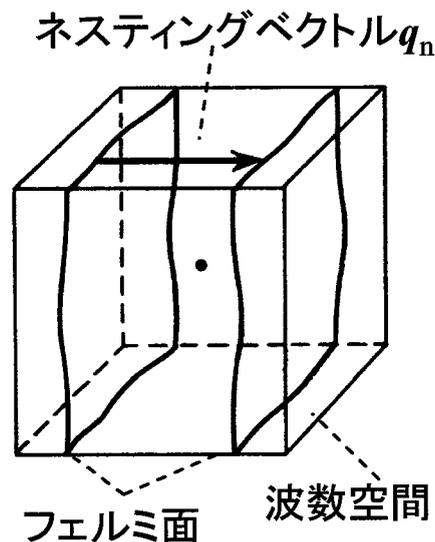


図 II フェルミ面のネスティングについての模式図。

参考文献

- [1] 鹿兒島誠一: 低次元導体, 裳華房.

A-III マルテンサイト変態の熱力学

Fe-Ni などにおける非熱弾性型マルテンサイト変態においては、一つのマルテンサイト晶は瞬時に最終的な大きさにまで成長し、それが温度の低下とともに成長することはない。このようなマルテンサイト晶が逆変態するとき、それが収縮して、母相 (P 相) に戻るのではなく、母相の中にマルテンサイト晶が生成・成長したときと同様に、マルテンサイト晶の中に母相の結晶が生成・成長する。従って、変態のときの駆動力 $\Delta G^{P \rightarrow M}$ と逆変態のときの駆動力 $\Delta G^{M \rightarrow P}$ はほとんど同じであり、 T_0 はそれらがゼロになる温度として求まる。また過冷度 ($T_0 - M_s$) と過熱度 ($A_s - T_0$) が等しいと考えられるので、

$$T_0 = \frac{1}{2}(A_s + M_s) \quad (\text{A.1})$$

と近似できる。

しかし、熱弾性型マルテンサイト変態においては、いったん生成したマルテンサイト晶が温度変化に従って成長あるいは収縮するので、その熱力学的挙動は非熱弾性型の場合と異なる。実際図 II のような電気抵抗-温度曲線は、熱弾性型マルテンサイト変態を示す合金においては図 III のようになり、 A_s が M_s より低温側にあるため、この場合、式 (A.1) が適用されたとすれば、 T_0 は M_s より低いことになり、熱力学的に不都合となる。従って、熱弾性型マルテンサイト変態においては、式 (A.1) が導出されたような熱力学的取り扱いができない。

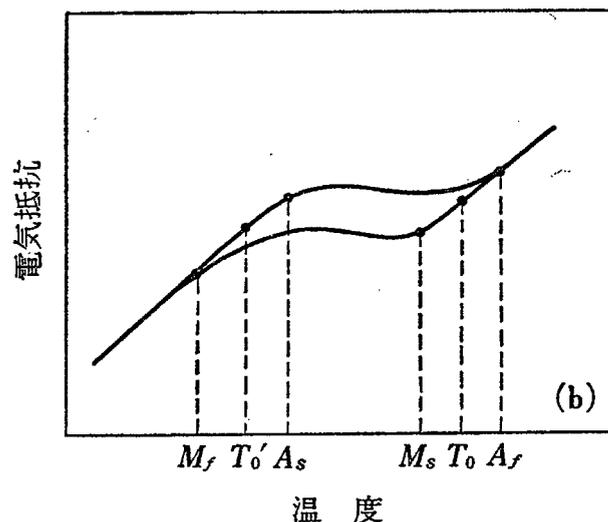


図 III 熱弾性マルテンサイト変態における電気抵抗-温度曲線の例。

熱弾性型マルテンサイト変態では M_s 温度で最初に生成したマルテンサイト晶が A_f 温度で最後に逆変態することが、実験的に観察されている。このような変態における自由エネルギー変化は

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} = \Delta g_c^{P \rightarrow M}(T) + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s^{P \rightarrow M} \quad (\text{A.2})$$

と書ける。また、その逆変態としては、

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} = \Delta g_c^{M \rightarrow P}(T) + \delta(\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s^{M \rightarrow P} \quad (\text{A.3})$$

と書ける。ここで、 Δg_c は化学的自由エネルギーの変化、 $\delta\Delta g_{nc}$ は非化学的自由エネルギーの増加（熱弾性型変態においては蓄積される弾性エネルギーだけを考慮）、そして Δg_s はマルテンサイト晶の成長または収縮あるいは新しいマルテンサイト晶の生成または消滅に対する抵抗力のエネルギー項である。

上述の観察事実から、 $P \rightarrow M$ 変態に対しては、

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} < 0 \quad (\text{A.4})$$

であり、また $T = M_s$ では

$$\Delta G(T)^{P \rightarrow M} = 0 \quad (\text{A.5})$$

である。一方、 $M \rightarrow P$ 変態においては

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} < 0 \quad (\text{A.6})$$

であり、 $T = A_f$ では

$$\Delta G(T)^{M \rightarrow P} = 0 \quad (\text{A.7})$$

となる。式 (A.2) および式 (A.3) の各項は以下の関係がある。

$$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T) = -\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T) \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0) = -\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0) = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M} = \Delta g_{nc}^{M \rightarrow P} \quad (\text{A.10})$$

$$\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M} = \Delta g_{nc}^{M \rightarrow P} = \Delta g_s \quad (\text{A.11})$$

$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T)$ を T_0 で展開すると,

$$\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0) + \frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s \quad (\text{A.12})$$

となるが, $T = M_s$ でゼロになる. 従って, 式 (A.9) より, M_s では,

$$\frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s = 0 \quad (\text{A.13})$$

となる. この展開から,

$$\Delta T = -\frac{\delta(\Delta g_{nc}^{P \rightarrow M}) + \Delta g_s}{\frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT}} \simeq \frac{-\Delta g_s}{\frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT}} \quad (\text{A.14})$$

が得られ,

$$\frac{d\Delta g_c^{P \rightarrow M}(T_0)}{dT} > 0 \quad (\text{A.15})$$

であるから, $\Delta T < 0$ になり, $T = M_s = T_0 + \Delta T$ の関係から,

$$M_s < T_0 \quad (\text{A.16})$$

であることがわかる. 同様にして, 逆変態の場合の $\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T)$ を T_0 の近くで展開すると,

$$\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0) + \frac{d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT} \Delta T + \delta(\Delta g_{nc}^{M \rightarrow P}) + \Delta g_s \quad (\text{A.17})$$

が得られ、これが $T = A_f$ でゼロであることを考慮すると、式 (A.14) の場合と同様に

$$\Delta T \simeq -\frac{-\Delta g_s}{\frac{d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT}} \quad (\text{A.18})$$

が得られる。ここで、

$$\frac{d\Delta g_c^{M \rightarrow P}(T_0)}{dT} < 0 \quad (\text{A.19})$$

$$\Delta g_s > 0 \quad (\text{A.20})$$

であるから、 $\Delta T > 0$ となり、さらに $T = A_f = (T_0 + \Delta T) > T_0$ の関係から、 $A_f > T_0$ となる。結局、

$$A_f > T_0 > M_s \quad (\text{A.21})$$

の関係が得られ、 $(A_f - M_s)$ が小さくかつ過冷度と過熱度がほぼ等しいならば、

$$T_0 = \frac{1}{2}(M_s + A_f) \quad (\text{A.22})$$

とおくことができる。

参考文献

- [1] C. M. Wayman and H. C. Tong: Scripta Metall. 11 (1977) 341.
- [2] 船久保熙康: 形状記憶合金, 産業図書.

A-IV 応力誘起変態の熱力学

M_s 点よりも高い温度において試料に応力を負荷すればマルテンサイト変態が誘起される。一個の晶癖面バリエーションの生成には一定の形状歪が伴う。従って、外力の下ではマルテンサイト変態が生じると、外力は

$$\Delta G^s = m_1^p \tau + m_1^n \sigma_n \quad (\text{A.24})$$

の仕事をする。ここで、 τ および σ_n はそれぞれ負荷応力の晶壁面に平行および垂直な成分を表す。もし、 ΔG^s が正なら外力は変態を助ける方向に作用し、また負なら逆となる。 σ_n 引張り応力に対して正とし、圧縮応力に対して負とする。変態時の体積変化 m_1^n は、一般の Fe 合金における変態を除けば大抵の場合負の値となる。従って、式 (A.24) の右辺第 2 項の符号は応力のそれによって変化する。これに対して、第 1 項は常に正である。その理由は試料に応力を負荷すると、その符号の如何にかかわらず試料にはその負荷応力を緩和するのに最も適した晶癖面バリエーションが選択的に形成され、伸びあるいは圧縮変形が起こるからである。結局、負荷応力の晶癖面に関する剪断成分は常に変形を助ける方向に作用し、その法線成分は負荷応力および体積変化の符号によってその作用の仕方を変えることになる。

負荷応力の大きさと晶癖面の方位を用いて、式 (A.24) は一軸引張りあるいは圧縮のいずれの場合に対しても、

$$\Delta G^s = \frac{1}{2} |\sigma_a| \{ m_1^p \sin 2\varphi \pm m_1^n (1 + \cos 2\varphi) \} \quad (\text{A.25})$$

と表される。ここで、 σ_a は負荷応力、 φ は試料の軸方位と晶癖面法線とのなす角である。右辺の括弧内の正負の符号は、それぞれ負荷応力が引張りおよび圧縮方向の場合のものである。式 (A.24) は試料軸方位と晶癖面とが与えられた中での剪断応力の ΔG^s への最大寄与を表す。通常 $|m_1^n| \ll |m_1^p|$ であり、また φ が $\pi/4$ 近傍では、 $\sin 2\varphi \simeq (1 + \cos 2\varphi)$ であるから、式 (A.25) の右括弧内では第 1 項が支配的になる。従って、応力の符号にかかわらず ΔG^s は正となり、応力は常に変態を助ける方向に作用することがわかる。

図 IV は変態駆動力 $\Delta G^{P \rightarrow M} (= G^M - G^P)$ への ΔG^s の寄与を示す。すなわち、 $\sigma_a = 0$ のときの $\Delta G^{P \rightarrow M} - T$ 曲線は、 $\sigma_a = \sigma_1$ の負荷応力によって全体として押し

下げられる, 従って, もしマルテンサイトの核生成に要する駆動力 $\Delta G^{nucleation}$ が温度および応力に依存しないとすると, M_s 点は図のようにゼロ応力下の $M_s(0)$ から応力下の $M_s(\sigma_1)$ 上昇することがわかる.

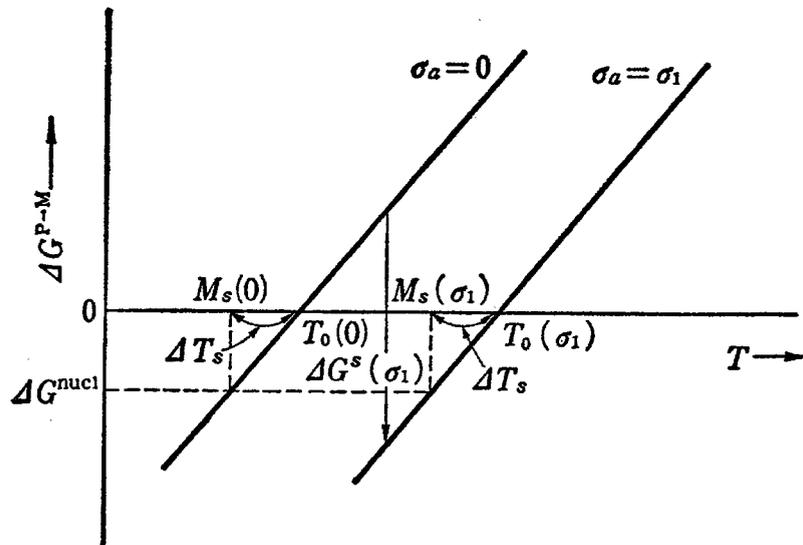


図 IV マルテンサイト変態に及ぼす応力の熱力学効果を示す模式図.

ここで, 応力を一つの独立した状態変数として扱い, 応力下で変形した結晶の状態を記述するために, 通常のエントルピー H と自由エネルギー G に代えて, それぞれ H^* および G^* を導入する.

$$H = U + PV \quad (\text{A.26})$$

$$H^* = U + PV - Fl = H - Fl$$

$$G = U + PV - TS$$

$$G^* = U + PV - TS - Fl = G - Fl$$

とする. ここで, F は試料に与える力, l は試料の長さで, それ以外の記号は通常の意味で用いる. 応力下にある結晶の熱力学的平衡状態は, ゼロ応力下の結晶の場合に類似して G^* の極小値に対応する.

今, 応力下にある母相とマルテンサイト相の自由エネルギーをそれぞれ G^{*P} および G^{*M} とすれば, 両相が平衡状態にあるとき,

$$G^{*P} = G^{*M} \quad (\text{A.27})$$

が成り立ち、従って、

$$\frac{\Delta H^*}{T_0(F)} = \Delta S \quad (\text{A.28})$$

の関係を得る。ここで、 $T_0(F)$ は力 F の下での両相での平衡温度、 ΔH^* および ΔS はそれぞれ T_0 における両相の ΔH^* および ΔS の差である。ここで熱力学第一および第二法則を適用することによって、

$$dG^* = VdP - SdT - ldF \quad (\text{A.29})$$

の関係を得る。一定圧力下では、式 (A.29) は、

$$dG = -SdT - ldF \quad (\text{A.30})$$

となる、すなわち、圧力一定の下では結晶の自由エネルギー G^* は温度 T と力 F の、2つの独立な変数で書き表されることになる。今、母相とマルテンサイトは温度 T 、力 F で平衡状態にあるとする。その温度と力を、平衡状態を保ったままそれぞれ $T \rightarrow T + dT$ および $F \rightarrow F + dF$ へ変化させる場合を考える。このとき、 T と F は独立ではなく、

$$dG^{*P} = dG^{*M} \quad (\text{A.31})$$

より、それらの変数の変化量には、

$$-S^P dT - l^P dF = -S^M dT - l^M dF \quad (\text{A.32})$$

の制約がつく、これより、

$$\frac{dF}{dT} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\Delta l^{P \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(F) \Delta l^{P \rightarrow M}} \quad (\text{A.33})$$

の関係を得る。結晶の断面積を A とすれば $F/A = \sigma$ であり、また、 $\Delta l/l = \epsilon$ と置けば、式 (A.33) は

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S^{P \rightarrow M}}{\varepsilon^{P \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{*P \rightarrow M}}{T_0(\sigma)\varepsilon^{P \rightarrow M}}, \quad (\text{A.34})$$

となる。ただし、 ΔS および ΔH は単位体積あたりの量であり、式 (A.34) は一軸応力下における 1 次の相変態に対する Clausius-Clapeyron の式と見ることができる。

参考文献

- [1] 船久保熙康: 形状記憶合金, 産業図書.

A-V マルテンサイト相の表記法

マルテンサイト変態を示す合金における母相は、そのほとんどが BCC 構造を基本とした結晶構造を持つ。これらの合金におけるマルテンサイト変態は、基本的に母相の稠密面である (110) 面が [110] 方向へ擬せん断変形を起こすことで達成される。この擬せん断変形は B2 型構造では三種類存在し、これら稠密原子面が規則性をもって長周期のマルテンサイト相を生成する。この長周期のマルテンサイト相について *Ramsdell* の表記法と *Zhsanov* の表記法の 2 種類の表記がある。前者はマルテンサイト相の周期数と積層面に垂直な方向の対称性によって表記する。例として 2H 構造とは ABAB... の 2 層周期であり、かつ積層面に垂直な方向の対称性が *Hexagonal* であることを意味する。また、後者は対称性よりもより積層構造を詳細に表している。この表記は (31)3 のように表され、左側の数字は正方向への一様にシアーした層の数であり、右側の数字は正方向のシアーの次に反対方向にシアーした層の数を示す。そしてこれを単位として全積層構造周期で繰り返す回数を下つきで表す。具体的な周期構造の模式図と表記を図 V に示す。

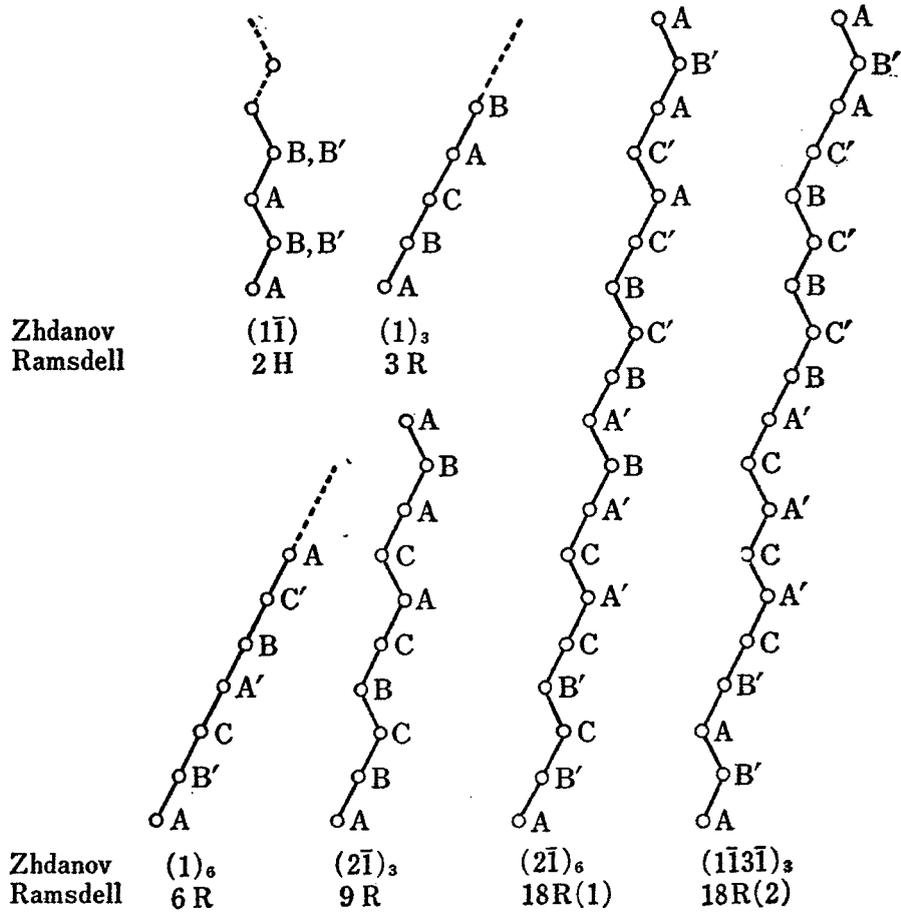


図 V 種々の周期構造の模式図.

参考文献

[1] 船久保熙康: 形状記憶合金, 産業図書.

本研究に関する研究発表

学術雑誌掲載論文

1. M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Relation between incommensurate satellites and phonon softening in Ti-Ni-based shape memory alloys”
Scripta Materialia 64 (2011) 541-543.
2. M. Todai, A. Higaki, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Martensitic transformation from incommensurate state with nano-scale domain structure in a Ti-42Ni-8Fe (at.%) alloy under compressive stress”
Philosophical Magazine Letters 91 (2011) 31-36.
3. M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Premartensitic state of Ti-Pd-Fe shape memory alloys studied by electrical resistivity, magnetic susceptibility and specific heat measurements”
Materials Transactions 51 (2010) 906-910.

学術雑誌掲載論文 (その他の論文)

1. Y-H Lee, M. Todai, T. Okuyama, T. Fukuda, T. Kakeshita and R. Kainuma
“Isothermal nature of martensitic transformation in a $\text{Ni}_{45}\text{Co}_5\text{Mn}_{36.5}\text{In}_{13.5}$ magnetic shape memory alloy”
Scripta Materialia, in press.
2. T. Fukuda, H. Kushida, M. Todai, T. Kakeshita and H. Mori
“Crystal structure of the martensite phase in the ferromagnetic shape memory compound Ni_2MnGa studied by electron diffraction”
Scripta Materialia 61 (2009) 473-476.

国際学会プロシーディングス集掲載論文

1. M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
"Position of incommensurate satellites appearing in Ti-Ni based shape memory alloys"
Proceedings of the PTM 2010, in press, 査読あり.

2. M. Todai, S. Majima, T. Fukuda and T. Kakeshita
"Position of diffuse satellites appearing in Ti-44Ni-6Fe shape memory alloy"
Proceedings of ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations 2009 (<http://dx.doi.org/10/esomat/200902033>), 査読あり.

3. M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
"Anomalies in Physical Properties and Diffuse Scatterings for Iron Doped Ti-Pd Shape memory alloys"
Journal of Physics: Conference Series (JPCS) 165 (2009) 012056, 査読あり.

4. M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
"Temperature dependence of electrical resistivity and diffuse scattering in Ti-(50- x)Pd- x Fe ($14 \leq x \leq 22$) alloys"
Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformation June 29-July 05 (2008) 669-672, 査読あり.

5. M. Todai, K. Wada, M. S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita
"Insatability of B2-type structure in iron doped Ti-Pd shape memor yalloys"
Proceedings of the International Conference of Shape Memory and Superelastic Technologies (December 3-5, 2007) 667-674, 査読あり.

学会発表 (国際学会)

1. ○ M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Position of incommensurate satellites appearing in Ti-Ni based shape memory alloys”
International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, PTM 2010 Avignon, France, 2010 8 June, Oral.
2. ○ M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
“The modulated structure of nano-scale domain like structure in Ti-based shape memory alloys”
6th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium Osaka, Japan, 2010 1 June, Poster.
3. ○ M. Todai, S. Majima, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Position of diffuse satellites appearing in Ti-Ni based shape memory alloy”
The 8th European Symposium on Martensitic Transformations Prague, Czech, 2009 8 September, Oral.
4. ○ M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Structure of incommensurate phase with nano-scale domain in Ti-based shape memory alloys”
5th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium Osaka, Japan, 2009 1 September, Poster.
5. ○ M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita
“Anomalies in Physical Properties and Diffuse Scatterings in Iron-Doped Ti-Pd Shape memory alloys”
International Conference on Advanced Structural and Functional Materials Design

2008” Osaka, Japan, 2008 11 November, Poster.

6. ○ M. Todai, T. Fukuda and T. Kakeshita

“Temperature dependence of electrical resistivity and diffuse scatterings in Ti-(50-x)Pd-xFe alloys”

International conference on Martensitic Transformations” Santa-Fe, USA, 2008 1 July, Poster.

7. ○ M. Todai, K. Wada, M-S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita

“Insatability of B2-type structure in iron doped Ti-Pd shape memory alloys”

The international Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, Tukuba, Japan, 2007 4 December, Oral.

学会発表 (国内学会)

1. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti- x Nb 合金における電気抵抗の負の温度依存性と非熱的 ω 相との関係」

日本金属学会春季大会, 東京都市大学, 2011 年 3 月 26 日, 口頭発表.

2. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-(50- x)Pd- x Fe 合金における応力誘起 R 相変態とその出現についての速度論的考察」

日本金属学会関西支部材料物性工学談話会, 大阪大学, 2011 年 1 月 28 日, ポスター.

3. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-Ni-Fe 合金における整合相および非整合相からの応力誘起マルテンサイト変態」

日本金属学会秋季大会, 北海道大学, 2010 年 9 月 25 日, 口頭発表.

4. ○ 檜垣章夫, 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-44Ni-6Fe 合金における C \rightarrow R 変態」

日本金属学会春季大会, 筑波大学 2010 年 3 月 29 日, 口頭発表.

5. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-(50- y)Pd- y Fe 合金における衛星反射の温度ならびに組成依存性」

日本金属学会春季大会, 筑波大学 2010 年 3 月 29 日, 口頭発表.

6. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-Ni 基形状記憶合金における散漫散乱とフォノン軟化の相関」

日本金属学会関西支部材料物性工学談話会, 大阪大学, 2009 年 12 月, ポスター.

7. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「B2 型母相を有する Ti 系形状記憶合金における散漫散乱の出現方位」

日本金属学会秋季大会, 9 月 16 日, 京都大学, 2009 年 9 月 16 日, 口頭発表.

8. ○ 當代光陽, 真嶋将, 福田隆, 掛下知行

「Ti-44Ni-6Fe 合金における弾性定数の温度依存性」

日本金属学会春季大会, 東京工業大学, 2009 年 3 月 28 日, 口頭発表.

9. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-(50-x)Pd-xFe 合金における電気抵抗異常と散漫散乱」

日本金属学会関西支部材料物性工学談話会, 関西大学, 2008 年 12 月, ポスター.

10. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-(50-x)Pd-xFe 合金における Γ 点異常」

日本金属学会春季大会, 熊本大学, 2008 年 9 月 24 日, 口頭発表.

11. ○ 當代光陽, 福田隆, 掛下知行

「Ti-(50-x)Pd-xFe($14 \leq x \leq 22$) 合金における B2 型母相の不安定性」

日本金属学会春季大会, 武蔵野工業大学, 2008 年 3 月 27 日, 口頭発表.

12. ○ 當代光陽, 和田邦朗, 崔美善, 福田隆, 掛下知行

「Ti-(50-x)Pd-xFe($14 \leq x \leq 22$) 合金における電気抵抗異常と散漫散乱」

日本金属学会秋季大会, 岐阜大学, 2007 年 9 月 20 日, 口頭発表.

謝辞

本研究の遂行と本論文の執筆にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 掛下知行先生に心より感謝の意を表します。

また、本論文作成にあたり、ご多忙中にもかかわらず有益なご教示と懇篤な御高閲を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻教授 中野貴由先生、大阪大学超高压電子顕微鏡センター教授 保田英洋先生に深く感謝し、厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、終始丁寧な御指導と御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授 福田隆先生に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大な御協力ならびに有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻助教 寺井智之先生に深く感謝いたします。

電子顕微鏡観察において御助言を賜りました大阪大学超高压電子顕微鏡センター特任教授 森博太郎先生、同技術専門職員 田口英次様に心から感謝いたします。

本研究の遂行に際し、試料の組成分析をしていただきました大阪大学科学教育機器リノベーションセンター化学分析グループ 田宮滋先生ならびに低温実験にかかせない液体ヘリウムを絶え間なく供給して頂きました大阪大学低温センター 牧山博美様および大寺洋様に感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、多くの御援助頂きましたグローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン研究拠点」の関係各位ならびに特別研究員 (DC2) として支援していただいた日本学術振興会に深く感謝いたします。

本研究に関して多くの御援助頂いた大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 特任助教 Feng Yan 先生、掛下研究室の諸先輩方、同輩、後輩の皆様は深く感謝致します。特に、真嶋将氏 (現 日新製鋼)、松若大介氏 (現神戸製鋼所)、檜垣章夫氏 (現 キヤノン)、吉信皓章氏、伊藤裕介氏、木本裕樹氏、三木俊人氏には多大なる御激励および御助言を頂きました。ここに深く感謝致します。

最後にいつも見守ってくれた家族に感謝いたします。

