

Title	Ti-Ni系形状記憶合金のマルテンサイト変態と析出相に関する研究
Author(s)	福田, 隆
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3151107
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

27593

Ti-Ni系形状記憶合金の
マルテンサイト変態と析出相に関する研究

1998年

福 田 隆

U

Ti-Ni 系形状記憶合金の
マルテンサイト変態と析出相に関する研究

1998 年

福 田 隆

目次

第1章 序論	1
1.1 目的	1
1.2 本論文の構成	3
第2章 Ti-Ni 合金における R 相変態と自己調整	7
2.1 緒言	7
2.2 R相の結晶学	8
2.3 実験方法	9
2.4 実験結果および考察	10
2.4.1 R相の核生成と成長	10
2.4.2 R相の自己調整	13
2.5 結論	18
第3章 準安定 X 相の結晶構造	21
3.1 緒言	21
3.2 X相の構造モデル	21
3.3 実験方法	26
3.4 結果および考察	27
3.4.1 電子線回折	27
3.4.2 格子定数の決定	28
3.4.3 方位関係と晶壁面	30
3.5 結論	31
第4章 引張応力下で時効した Ni 過剰 Ti-Ni 合金の二方向形状記憶特性	33

4.1	緒言	33
4.2	実験方法	34
4.3	結果および考察	35
4.3.1	無負荷状態における変態	35
4.3.2	引張応力下における B2 \leftrightarrow R 変態にともなう形状変化	36
4.3.3	B2 \rightarrow R 変態開始温度に及ぼす付加応力の影響	40
4.3.4	引張応力下での B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19' 変態にともなう形状変化	40
4.4	結論	43
第5章 Ti₃Ni₄ を配向析出させた Ti-Ni 合金における応力誘起 R\rightarrowB2 変態		45
5.1	緒言	45
5.2	実験方法	45
5.3	結果	46
5.4	考察	51
5.4.1	応力誘起 R \rightarrow B2 変態の熱力学的解釈	51
5.4.2	R 相における双晶変形による擬弾性	54
5.4.3	ρ_n -歪曲線について	55
5.5	結論	55
第6章 Ti-Ni-Cu 合金の B2\rightarrowB19\rightarrowB19' 変態機構		57
6.1	緒言	57
6.2	B2 \rightarrow B19' 変態および B2 \rightarrow B19 変態の結晶学	57
6.3	方法	58
6.4	結果および考察	60
6.4.1	相変態の一般的特徴	60
6.4.2	二段階変態の電子顕微鏡観察	62
6.4.3	変態生成物の量	64
6.4.4	格子定数の温度依存性	66
6.5	結論	67

第7章	Ti(NiCu)₂相を析出させた Ti-Ni-Cu 合金のマルテンサイト変態挙動	69
7.1	緒言	69
7.2	実験方法	70
7.3	結果および考察	70
7.3.1	時効にともなう変態温度の上昇	70
7.3.2	マルテンサイト変態にともなう構造変化	73
7.3.3	析出物の構造と形態	76
7.3.4	変態開始温度が上昇する原因	79
7.4	結論	81
第8章	Ti(NiCu)₂相を析出させた Ti-Ni-Cu 合金の形状記憶特性	83
8.1	緒言	83
8.2	実験方法	83
8.3	結果および考察	84
8.3.1	一定荷重下でのマルテンサイト変態にともなう形状変化	84
8.3.2	形状記憶効果と変態擬弾性におよぼす Ti(NiCu) ₂ 析出相の影響	89
8.4	結論	92
第9章	総括	93

第1章 序論

1.1 目的

形状記憶効果は、1951年 Au-Cd 合金において発見された¹⁾。その後、In-Tl 合金²⁾、Ti-Ni 合金³⁾、Cu-Al-Ni 合金⁴⁾をはじめとして多くの合金でも形状記憶効果が見出されており、これらの合金における形状記憶効果は、熱弾性型マルテンサイト変態*に付随する現象であることが知られている⁵⁾。これら多くの形状記憶合金の中で、Ti-Ni 合金は形状回復能が特に優れており⁶⁾加工性も良好であり、現在のところ実質上実用化の進んでいる唯一の形状記憶合金である。

Ti-Ni 合金におけるマルテンサイト変態挙動は加工・熱処理や第三元素・第四元素の添加によりさまざまに変化し、これにともない形状記憶効果も変化することがこれまでの多くの研究により明らかにされている。これらの研究により、Ti-Ni 系合金では冷却過程における変態には、大きく分類すると次の3種類が存在することが知られている。

- (1) 立方晶系 (B2 型構造) の母相から単斜晶系 (B19'型構造) のマルテンサイトへの変態。溶体化処理をした等原子比組成付近の Ti-Ni 合金はこの変態をする⁷⁾。
- (2) B2 型構造の母相から R 相と呼ばれる三方晶系のマルテンサイトへ、さらにこの R 相状態から B19'型構造のマルテンサイトへの変態。Ti-Ni 合金に第三元素として Fe, Co, Cr あるいは Al を適量添加した合金はこの変態をする^{8, 9)}。
- (3) B2 型構造の母相から斜方晶系 (B19 型構造) のマルテンサイトへ、さらにこの B19 型構造から B19'型構造のマルテンサイトへの変態。Ni を適量だけ Cu, Pd あるいは Au で置換した Ti-Ni 合金はこの変態をする^{10, 11)}。

Ti-Ni 系合金においては、これら全てのマルテンサイト変態に付随して形状記憶効果ならびに

*冷却の際に正変態が起こる温度と加熱の際に逆変態が起こる温度の差、すなわち、温度ヒステリシスの小さい変態は熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれる。これにたいして、鋼の $\gamma \rightarrow \alpha'$ のように温度ヒステリシスの大きな変態は非熱弾性型マルテンサイト変態と呼ばれる。

変態擬弾性が現れる。ところが、回復可能な最大の形状変化量と変態ヒステリシスは $B2 \leftrightarrow B19'$, $B2 \leftrightarrow R$, $B2 \leftrightarrow B19$ 変態でそれぞれ異なり、その値はおおよそ Table 1.1 のとおりである。

Table 1-1: Shape change and hysteresis of transformation in Ti-Ni alloys.

Transformation	Shape change(%)	Hysteresis(K)
$B2 \leftrightarrow B19'$	7	50
$B2 \leftrightarrow R$	0.8	2
$B2 \leftrightarrow B19$	3	10

形状記憶合金にはさまざまな用途があるが、その用途により、利用される変態は異なる。大きな形状変化を必要とする用途には $B2 \leftrightarrow B19'$ 変態が最適であり、温度変化に対して敏感に反応するセンサーとしては $B2 \leftrightarrow R$ 変態が適切である。また、これらの中間的な用途には $B2 \leftrightarrow B19$ 変態が適している。

変態挙動は、前に述べたように添加元素の影響を受けるだけでなく、加工や熱処理の影響も強く受ける。たとえば、等原子比付近の Ti-Ni 合金は、溶体化処理状態では $B2 \rightarrow B19'$ 変態をするが、冷間加工後 673K 付近で熱処理した状態や、 $B2 \leftrightarrow B19'$ 変態を何度も繰り返した後の状態では $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ 変態をする^{12, 13)}。また、Ni 過剰の Ti-Ni 合金は溶体化処理状態では $B2 \rightarrow B19'$ 変態をするが、これを 700K 付近で時効すると、準安定な Ti_3Ni_4 相が析出し、その状態でのマルテンサイト変態過程は $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ となる¹⁴⁾。

準安定な Ti_3Ni_4 相は Ti-Ni 合金の $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ の二段階変態をもたらすだけではない。Ti-Ni 合金試料を拘束時効して、 Ti_3Ni_4 相を特定の方向に優先析出させると全方位形状記憶効果とよばれる自発的な形状記憶効果を示すことが知られている¹⁴⁾。通常の形状記憶効果を用いてアクチュエータを作る場合はバイアスばねを必要とするが、この全方位形状記憶効果を利用すると、試料温度の変化だけで二方向の形状変化をさせることが可能であるため、バイアスばねを必要としない。したがってアクチュエータのサイズを非常に小さくすることができ、究極的にはマイクロアクチュエータとしての応用が期待できる。

加工や時効により $B2 \rightarrow R$ 変態が起こりやすくなる理由は、加工により導入された転位や析出物による内部応力によって定性的に説明されているが^{15, 16)}、 Ti_3Ni_4 析出相と R 相変態をさらに有効に応用するには、 Ti_3Ni_4 相の結晶構造や R 相の核生成・成長機構、R 相の自己調整機構についての知見が基本的に重要である。また、全方位形状記憶効果を利用したアクチュエータとしての

能力もまだ未知であり、その評価が必要である。

時効により R 相が出現しやすくなることや全方位形状記憶効果のような特異な現象が現れることは良く知られているが、時効により $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 変態がどのような影響を受けるかということについてはこれまでほとんど調べられていない。これは、Van-Loo らの報告した Ti-Ni-Cu 三元系状態図¹⁷⁾において、B2 単相領域が高温で狭いバンド状の領域になっており、高温から焼き入れた後の適当な低温での時効処理による析出がほとんど期待できなかったためであろう。ところで、スパッタ法により作製したアモルファス状態の Ti-Ni-Cu 合金を熱処理した場合には、C11_b 型構造をもつ析出相が B2 型構造のマトリックスに対して特定の晶癖面を持って生成することが報告されている¹⁸⁾。このことより、適切な組成の Ti-Ni-Cu 合金に適切な熱処理を施せば、バルクの Ti-Ni-Cu 合金にも整合性のある析出相の生成が期待できる。さらに、この析出相により $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 変態挙動や、変態にともなう形状記憶特性を変化させることが期待できる。

本論文では、(i) 二元系 Ti-Ni 合金の $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 変態および三元系 Ti-Ni-Cu 合金の $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 変態について、その核生成・成長過程など変態機構を明らかにすること、(ii) Ti 濃度が 50at% より少し低い Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金を時効する際に現れる析出相の構造を解明すること、(iii) これらの析出相が上記二種類の二段階マルテンサイト変態と形状記憶特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

1.2 本論文の構成

この章につづき、第 2 章から第 5 章は $B2 \leftrightarrow R$ 変態および Ti_3Ni_4 析出相に関する章である。第 2 章では R 相の核生成・成長過程を透過電子顕微鏡観察により明らかにした結果、ならびに $B2 \leftrightarrow R$ 変態による形状記憶機構を理解するうえで最も基本となる R 相のバリエーションの配置の仕方すなわち、自己調整機構を明らかにした結果について述べる。第 3 章では Ti-Ni 合金の降伏応力の向上や全方位形状記憶効果において極めて重要な役割を担っている準安定 Ti_3Ni_4 析出相の結晶構造を解明した結果について述べる。第 4 章では一定応力下で時効処理することにより Ti_3Ni_4 相を特定の方向に配向析出させた Ni 過剰の Ti-Ni 合金の引張試験片を用いて、全方位形状記憶効果の強さと、この効果を利用して取り出すことのできる仕事を定量的に評価した結果について述べる。第 5 章では Ti_3Ni_4 析出相を配向析出させた試料において、従来のマルテンサイト変態の常識では考えることのできない応力誘起逆変態すなわち $R \rightarrow B2$ 変態が起こることを明らかにした結果につい

て述べる。さらに、この応力誘起 $R \rightarrow B2$ 変態が熱力学的に矛盾無く説明できることを示す。

第6章から第8章は $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 変態と $C11_b$ 型構造の $Ti(NiCu)_2$ 析出相に関する章である。第6章では $B2 \leftrightarrow B19 \leftrightarrow B19'$ 変態において $B19$ 相の単一バリエーションから $B19'$ 相が成長する際、 $B19'$ 相は複合双晶を形成することを透過電子顕微鏡像をもちいて明らかにするとともに、 Cu 濃度が 5at% の $Ti-Ni-Cu$ 合金では巨視的には $B2 \rightarrow B19'$ 一段階変態にみえても、微視的には $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 二段階変態となっていることを明らかにした結果について述べる。第7章では Ti 濃度が 50at% よりわずかに少ない $Ti-Ni-Cu$ 形状記憶合金を時効することにより $Ti(NiCu)_2$ 相を時効析出させることが可能であること、ならびにこの析出相の影響を受けた $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 変態挙動を明らかにした結果について述べる。第8章では $Ti(NiCu)_2$ 相を析出させた $Ti-Ni-Cu$ 合金の形状記憶特性を調べ、この析出物が $B19$ 相のバリエーションの再配列を阻止する障害物となっていることを明らかにした結果について述べる。

最後に、第9章において本論文全体の総括をおこなう。

参考文献

- (1) L. C. Chang and T. A. Read: Trans. AIME, **189** (1951), 47.
- (2) M. W. Burkart and T. A. Read: Trans. AIME, **197**(1953), 1516.
- (3) W. J. Buehler, J. V. Gilfrich and K. C. Weiley: J. Appl. Phys., **34** (1963), 1467.
- (4) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Metall., **4** (1970), 469.
- (5) K. Otsuka and K. Shimizu: Scripta Metall., **11** (1977), 757.
- (6) T. Saburi, S. Nenno, Y. Nishimoto and M. Zeniya: J. Iron and Steel Inst. Japan, **72** (1986), 571.
- (7) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: Acta Metall., **33** (1985), 2049.
- (8) C. M. Hwang and C. M. Wayman: Metall. Trans., **15A** (1984), 1155.
- (9) M. Matsumoto and T. Honma: First Japan Institute of Metals International Symposium on Martensite, Kobe (1976), 199.
- (10) Y. Shugo, H. Hasegawa and T. Honma: Bull. Res. Inst. Mineral Dress. Metall., Tohoku Univ., **37** (1981), 118.
- (11) N. M. Matveeva, V. N. Khachin and V. P. Shivokha: "Stable and Metastable Phase Equilibrium in Metallic Systems", ed. M. E. Drits, Moscow, Nauka (1985).
- (12) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: J. de Physique, **43** (1982), C4-255.
- (13) C. M. Wayman, I. Cornelis and K. Shimizu: Scripta Metall., **6** (1972), 115.
- (14) M. Nishida and T. Honma: Scripta Metall., **18** (1984), 1299.

- (15) S. Miyazaki and K. Otsuka: Metall. Trans., **17A** (1986), 53.
- (16) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka: Trans. Jap. Inst. Metals, **27** (1986), 731.
- (17) F. J. J. Vanloo, G. F. Bastin and A. J. H. Leenen: J. Less-Common Metals, **57** (1978), 111.
- (18) L. Chang and D. S. Grummon: Scripta Metall., **25** (1991), 2079.

第2章 Ti-Ni合金におけるR相変態と自己調整

2.1 緒言

等原子比付近の組成の Ti-Ni 合金は、溶体化処理直後の状態では $B2 \leftrightarrow B19'$ 変態をする。これは熱弾性型マルテンサイト変態であり、このマルテンサイト変態にともなって、形状記憶効果が現れる。ところで、この合金に熱サイクル¹⁾ あるいは加工熱処理^{2, 3)} をほどこした場合や、Fe あるいは Al を第三元素として加えた合金^{4, 5, 6)} では $B2 \rightarrow B19'$ 変態開始温度が下がるのに対して $B2 \rightarrow R$ 変態温度はほとんど変化しないため、 $B2 \rightarrow B19'$ 変態に先だつて $B2 \rightarrow R$ 変態が起こる。すなわち、冷却過程における変態は二段階の $B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$ 変態となる。この $B2 \rightarrow R$ 変態もまた熱弾性型マルテンサイト変態であり、この変態による形状記憶効果や擬弾性が現れる^{7, 8)}。

$B2 \rightarrow R$ 変態は二次に近い一次の相変態であり、次のような特徴をもつ。変態にともなう格子定数の変化は小さく、しかも連続的に変化する⁷⁾。変態ヒステリシスは約 2 K と小さく⁹⁾、変態潜熱もまた小さい¹⁰⁾。このことより、R相の核生成に必要な過冷却（変態駆動力）は小さいと考えられている。それでは、R相はどのように生成するのか。通常の熱弾性型マルテンサイトのよう不均一核生成により生成するのであろうか、あるいは二次の相転移のように明瞭な核生成サイトを持たないのであろうか。このようなR相の発生段階に関してはこれまで明らかにされていなかった。

熱弾性型マルテンサイトは、結晶粒界による拘束があるため、マクロ的な形状変化を小さくするようにバリエントが適切に配列する。このことは自己調整 (self-accommodation) と呼ばれており、形状記憶効果において重要な役割をしている^{11, 12)}。R相の自己調整モデルとしては、すでに宮崎ら¹³⁾ による報告があるが、彼らの提案したモデルは二次元的な配列を決めているだけである。また、彼らのモデルでは光学顕微鏡により観察されているR相のバリエントの配列を十分に説明できない。

この章では、透過電子顕微鏡その場観察により明らかとなった $B2 \rightarrow R$ 変態の核生成・成長過程ならびに光学顕微鏡観察結果と透過電子顕微鏡観察結果を組み合わせることにより得られたR相

の3次元的な自己調整機構について述べる。

実験結果について述べる前に、R相の結晶学的特徴について述べる。

2.2 R相の結晶学

R相は、発見当初は母相の立方格子 (B2型構造) をあるひとつの $\langle 111 \rangle_c$ 方向に伸ばした菱面体格子 (Rhombohedral Lattice) をとる構造と考えられていた¹⁴⁾。しかし、その後 Goo ら¹⁰⁾ は収束電子線回折を用いた研究により、空間群 $P\bar{3}1m$ の六方格子 (三方晶系) をとる構造であると主張した。さらに、近年、Hara ら¹⁵⁾ はR相の空間群は、 $P\bar{3}1m$ よりも $P3$ と考えるほうが電子線回折の強度と、粉末X線回折の強度がより良く説明できることを明らかにしている。いずれにせよ、これらの三方晶系空間群に属する構造では、R相の結晶方位と面方位を表すのに菱面体格子の基底をとることができない。そこでそれが可能な六方格子の基底をもとに指数を表示することにする。なお、菱面体構造ではないのでR相という呼び方は適切でないかもしれないが、現在でもそのように呼ぶのが通例であるので、本論文においてもR相と呼ぶこととする。Goo ら¹⁰⁾ の報告によれば母相とR相の間には $(111)_c \parallel (001)_h$, $\langle 211 \rangle_c \parallel \langle 100 \rangle_h$ なる方位関係がある*。変態にともない、R相の単位格子は $[001]_h$ 方向すなわち $\langle 111 \rangle_c$ 方向に母相の格子に対して少し伸びる⁹⁾。母相状態では、 $\langle 111 \rangle_c$ 方向に等価な4つの方向があるため、母相とR相の間には Table 2.1 に示すように4つの格子対応がある†。

Table 2.1: Lattice correspondence. Suffixes c and h denote the parent phase and the R-phase respectively.

Variant	$[100]_h$	$[010]_h$	$[001]_h$	$(001)_h$
1	$[\bar{1}\bar{2}]_c$	$[11\bar{2}]_c$	$[111]_c$	$(111)_c$
2	$[211]_c$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_c$	$[\bar{1}\bar{1}1]_c$	$(\bar{1}\bar{1}1)_c$
3	$[121]_c$	$[11\bar{2}]_c$	$[\bar{1}\bar{1}1]_c$	$(\bar{1}\bar{1}1)_c$
4	$[211]_c$	$[11\bar{2}]_c$	$[\bar{1}\bar{1}1]_c$	$(1\bar{1}\bar{1})_c$

これらの4つの格子対応バリエントは互いに双晶関係にあり、この双晶モードは、結晶学的考察から容易に求めることができる。例として、*variant 1* と *variant 2* の関係について考えると、

*下添字の c, h はそれぞれ cubic lattice の母相および hexagonal lattice のR相の指数であることを示す。

†空間群を $P\bar{3}1m$ とするとバリエントの数は4である。一方、空間群を $P3$ とするとバリエントの数は16となるが、これら16のバリエントのうち形状変化の異なるものは4種類しかないため、ここではバリエントの数を4とした。

Table 2.2 に示すように二種類のモードが存在する。ひとつは $(111)[11\bar{2}]_h$ 型の複合双晶であり、もうひとつは $(11\bar{2})[111]_h$ 型の複合双晶である。これら二種類の双晶モードがすべてのバリエーションの組み合わせに対して存在する。

Table 2.2: Twinning elements of the R-phase.

		K_1	η_1	K_2	η_2
Mode 1	R-phase indices	(111)	$[11\bar{2}]$	$(11\bar{2})$	[111]
	Parent phase indices	(100)	[011]	(011)	[100]
Mode 2	R-phase indices	$(11\bar{2})$	[111]	(111)	$[11\bar{2}]$
	Parent phase indices	(011)	$[\bar{1}00]$	$(\bar{1}00)$	[011]

2.3 実験方法

二種類の合金 Ti-48.2Ni-1.5Fe(at%) および Ti-48Ni-2Al(at%) 合金を真空誘導溶解により作製した。これらの組成は、B2→R 変態開始温度 (M_s^R) が室温より少し高くなるように選んだ。電気抵抗測定より求めた M_s^R はそれぞれ 309 K および 305 K であった。インゴットより試験片を切出し、石英管に真空封入し、1123 K で 3.6 ks の溶体化処理を施した。

光学顕微鏡観察は、母相状態で電解研磨した試料を用いておこなった。電解研磨液として 95vol.% CH_3COOH -5vol.% HClO_4 混合液をつかった。溶解後、坩堝内で徐冷することにより生成させた大きな結晶粒を含むように切出した試料について、背面ラウエ法により母相状態の方位を決め、二面トレース解析をおこなった。電子顕微鏡観察は日立 H-800 を用いて 200 kV の加速電圧でおこなった。試料は、上述の研磨液を用いてジェット研磨法により作製した。

B2→R 変態過程の電子顕微鏡内その場観察は次のようにしておこなった。本研究で用いた合金の M_s^R 温度は室温よりわずかに高く変態ヒステリシスは 2 K 以下と極めて小さいため、これらの合金は室温において R 相状態である。電子顕微鏡内において試料に電子線を照射すると、試料の温度は上昇し容易に M_s^R を超える。このようにして逆変態すなわち R→B2 変態が起こる。電子線の強度が十分に強いと、照射された領域全体が母相へと逆変態する。次に、電子線の強度を弱くすると試料の温度は下がり、B2→R 変態が起こる。このようにして、単に電子線の強度を制御するだけで、R 相変態を電子顕微鏡内で制御することができる。 M_s^R が適切であれば、像の明るさ

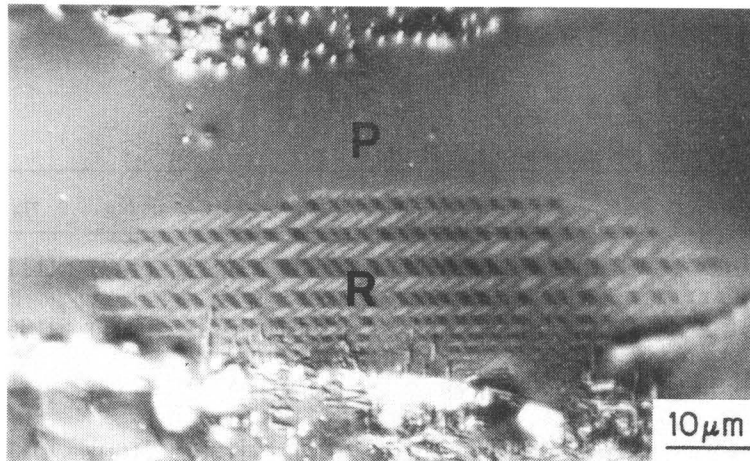


Fig. 2.1: Optical micrograph of an intermediate state of the R-phase transformation in a Ti-48.2Ni-1.5Fe(at%) alloy. P: parent phase. R: R-phase.

は大きな影響を受けない。上述の方法を用いて、R相の核生成・成長過程を観察した。

2.4 実験結果および考察

2.4.1 R相の核生成と成長

Fig. 2.1 は Ti-48.2Ni-1.5Fe 合金の冷却過程における B2→R 変態途中の光学顕微鏡像である。試料表面は、母相状態で研磨してあるので、はじめの母相状態では平坦である。試料を M_s^R 以下まで冷却すると、Fig. 2.1 の中央にみられるように表面起伏が現れた。この表面起伏は、ヘリンボーンパターン（あるいは鋸の刃状）の特徴をもっている。試料をさらに冷却すると、R相の領域は母相を食いながら成長し全面がR相となった。つぎに、試料を加熱するとR相領域は小さくなっていき、313 K まで加熱するとR相は消えてしまった。同様の変態過程は、Ti-48Ni-2Al 合金においても見られた。以上の結果より、R相変態が不均一核生成・成長により進行する典型的な一次の相変態であることがわかる。

R相変態をさらに詳細に調べるために、核生成・成長過程の電子顕微鏡によるその場観察をおこなった結果、マトリックスと介在物の界面や転位などの応力集中している場所で核生成がおこることが明らかとなった。

マトリックスと介在物の界面からR相が核生成・成長する過程の電子顕微鏡像の一例を Fig. 2.2 に示す。Fig. 2.2(a) は変態初期の状態である。マトリックス (P) と介在物の界面で核生成した4

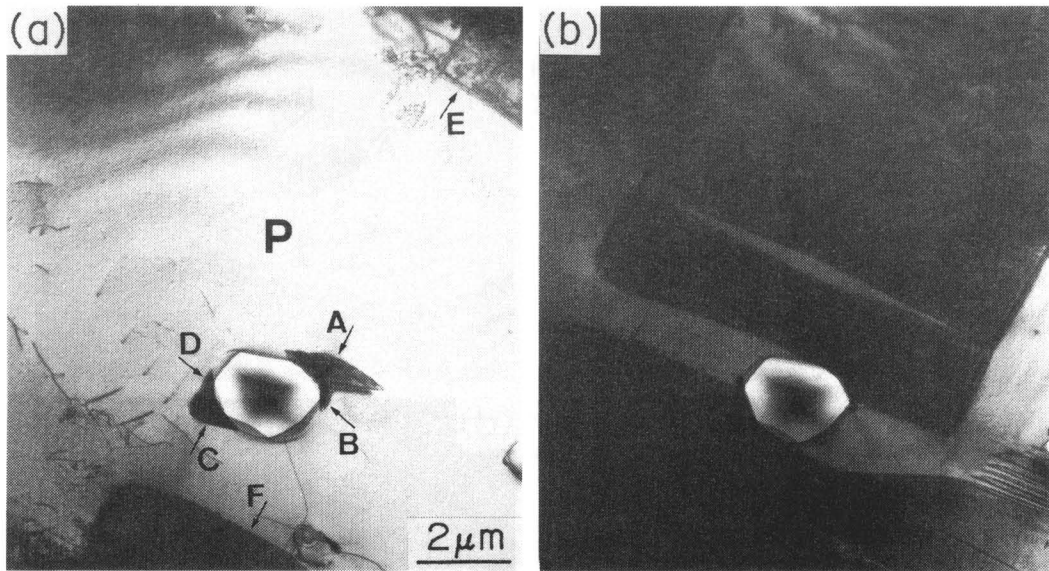


Fig. 2.2: (a) Nucleation of the R-phase form sites along the interface between the matrix and an inclusion particle. (b) Bright field micrograph of the same area as in (a) taken at a temperature slightly lower than that in the state (a).

つの小さなR相領域を A, B, C, D で示してある。この核生成過程は Ti-Ni-Cu 合金の B19 型マルテンサイトの核生成過程¹⁶⁾ と良く似ている。E, F で示した右上および左下の領域は他の場所で核生成した R 相領域である。Fig.2.2(b) は試料をさらに冷却した状態であり C の領域と F の領域はつながって一つの領域になっている。また、A の領域と E の領域はまさにつながろうとしている。これに対して B や D の領域はほとんど成長していない。

ひとつの転位から R 相が生成する過程の電子顕微鏡像の一例を Fig.2.3 に示す。Fig.2.3(a) は R 相が核生成するまえの母相状態である。図中に 1, 2 で示した転位に着目する。これらの転位は、電子顕微鏡観察用試料を作製する際に機械研磨により導入されたものと考えられる。(a) の状態から少し冷却した状態が (b) である。A, B で示した縞模様をした R 相の領域がそれぞれ転位 1, 2 から核生成している。さらに冷却すると、(c) のようにこれらはひとつの領域となっている。図中の左上に R と示しているのは別の場所で核生成した R 相の領域である。Fig.2.3(d) は、(c) のほぼ中央にある R 相の領域からの電子線回折図形であり、R 相の指数を六方格子に基づき付けてある。今、(c) の R 相を Table 2.1 の *variant 1* とすると、母相の方位は格子対応より決まる。(a) に 1, 2 で示した転位線の方角を一面トレース解析により求めると、ほぼ $[010]_c$ に平行となる。コントラスト実験により求めたパーガースベクトルは $[010]_c$ であり、以前の報告¹⁷⁾ と一致する。ゆえ

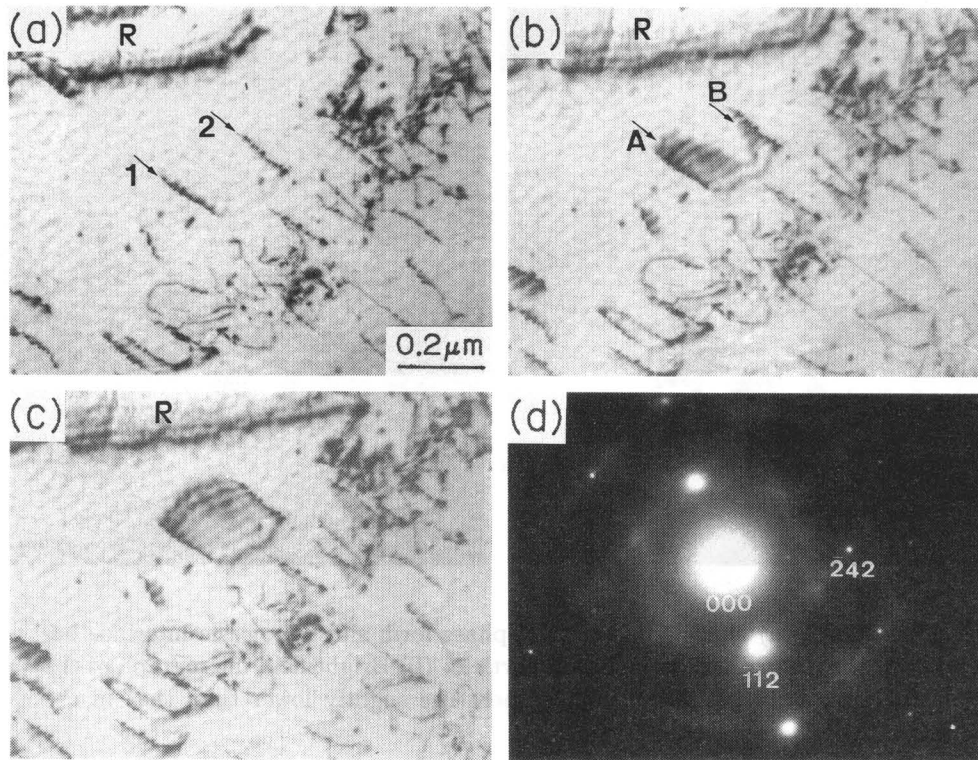


Fig. 2.3: A series of electron micrographs showing the nucleation of the R-phase from single dislocation in a Ti-48Ni-2Al(at%) alloy. (a)-(c) Bright field micrographs. (d) Electron diffraction pattern in the state (c): $[5\bar{1}3]_h$ zone.

に、Fig 2.3 でみられる転位はバーガースベクトル $[010]_c$ のらせん転位と考えられる。一次の変位型相変態において、核生成過程に多大な関心が寄せられているにも拘わらず、ひとつの転位のまわりから核生成するという報告は、これまで全く報告がなされていない。このように、ひとつの転位からでもR相が核生成が可能となっている理由のひとつとして、R相の変態にともなう形状変化が他の多くの変位型一次相変態より小さいことが挙げられる。また、フォノンと転位との相互作用も理由のひとつと考えられる。Ti-Ni合金の母相は、温度低下にともない $[\zeta\zeta 0]_c$ 方向 (Σ 軸) に沿ったフォノン分散曲線が TA_2 モードにおいて $\zeta = 2/3$ 付近でソフトになることが中性子線による非弾性散乱実験により確認されている^{18, 19)}。このソフト化の起源は電子-フォノン相互作用により説明されている²⁰⁾。ソフト化を起こす波数は、電子線回折においてR相の反射のあらわれる位置と一致しているため、 TA_2 モードのソフト化がR相変態において極めて重要であると考えられている。さて、この TA_2 モードはせん断的な振動であり $(110)_c$ 面上で振動している。この面は母相のすべり面と一致しており、すべり面上にある転位のつくる静的なせん断ひずみによるポ

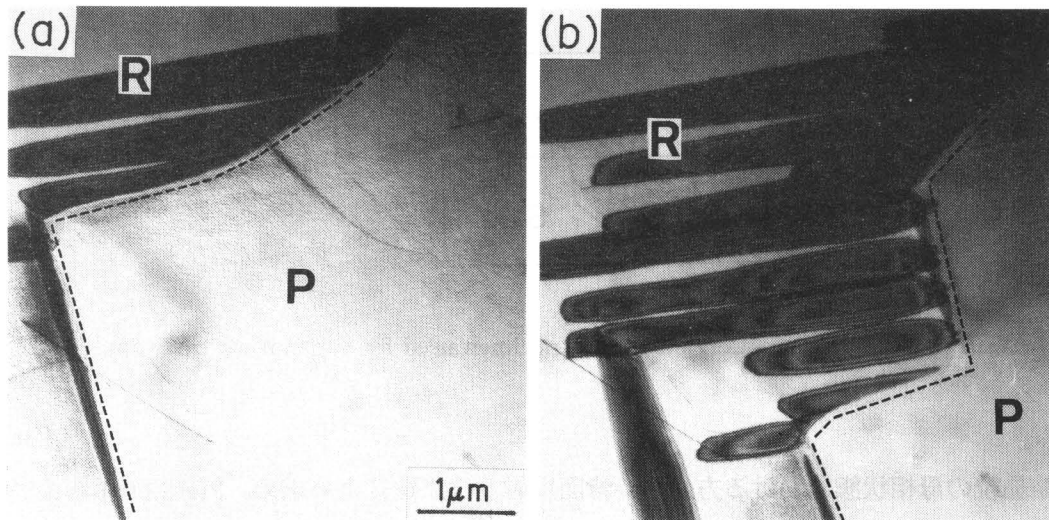


Fig. 2.4: Bright Field image of a moving boundary between the parent and the R-phase in the cooling process from (a) to (b) of a Ti-48Ni-2Al(at%) alloy.

テンシャルの変化が TA_2 フォノンモードに影響を及ぼし^{21, 22)}, R相の生成を促進すると考えられる。

Fig.2.4 はR相領域の成長過程を示している。Fig.2.4(a) の左側はR相の領域、右側は母相の領域である。R相の領域は互いに双晶関係にあるプレート（明るい部分と暗い翼状部分）からなっており、二種類のバリエントから構成されている。母相とR相の境界は図中に点線で示してある。(b) は(a) からさらに冷却した状態であり、R相の領域が広がっている。また、縦方向に走る第三のバリエントもみられる。このようにR相は、他の熱弾性型マルテンサイトと同様に自己調整をしながら成長する。

2.4.2 R相の自己調整

自己調整機構を解明するにはR相のバリエント間の界面方位についての情報が必要である。この情報を得るために、大きな結晶粒内に生成したR相について二面トレース解析をおこなった。二面トレース解析用試料はFig.2.5に示すような形状であり、上面 (Top) と側面 (Side) は互いに直交している。Fig.2.6(a) は上面の光学顕微鏡像であり、二種類のバリエントの配列がある。ひとつは、鋸の刃状（ヘリンボーン状）の形態をしており、もうひとつは直線的な帯状の形態をしている。Fig.2.6(b) は同じ結晶粒の側面の像である。

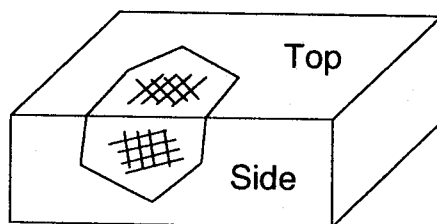


Fig. 2.5: Schematic view of the specimen used for two-surface trace analysis.

この結晶粒の母相状態における方位を、背面反射ラウエ法により求め、Fig.2.6(a) および (b) で見られるバリエント界面の二面トレース解析をおこなった。その結果、トレースA-Aは $(100)_c$ に対応、トレースB-BおよびD-Dは $(010)_c$ に対応、トレースC-Cは $(001)_c$ に対応することがわかった。また、鋸の刃状の界面は $(110)_c$ および $(\bar{1}\bar{1}0)_c$ に対応することがわかった。Table 2.2に示すように母相の $\{100\}_c$ 面はR相の $\{111\}_h$ に対応し、母相の $\{011\}_c$ 面はR相の $\{11\bar{2}\}_h$ 面に対応する。したがって、上述のトレース解析より、Fig.2.6(a)の直線的なバリエント界面は $(111)[11\bar{2}]_h$ 型複合双晶の K_1 面であり、鋸の刃状のバリエント界面は $(11\bar{2})[111]_h$ 型複合双晶の K_1 面であることがわかる。以上の結果を模擬的にFig.2.7に示す。

次に、R相のバリエント配列の3次元的な情報を得るために、透過電子顕微鏡観察をおこなった。Fig.2.8は、Ti-48.2Ni-1.5Fe(at%)合金における観察結果の一例である。(a),(b)ともに明視野像であり、(b)は(a)より0.33ラジアンだけ傾斜してある。(c)は(b)に対応する電子線回折図形である。(a)と(b)では回折条件が異なるため、互いに異なったコントラストをしている。図中、中央から上部に存在するバリエント界面は(a)において明瞭に見え、中央から下部に存在するバリエントの界面は(b)において明瞭に見える。Fig.2.8より、R相のバリエントは平行六面体であり、2種類の界面（直線的な界面と鋸の刃状の界面）から構成されており、4つのバリエントが鋸の刃の刃先の部分で突き当たっていることがわかる。Fig.2.8より一面トレース解析をおこなった結果、直線的な部分のバリエント界面は $(111)_h$ であり、鋸の刃状の部分のバリエント界面は $(11\bar{2})_h$ であることがわかった。この結果はFig.2.6における二面解析の結果と一致する。

上述の結果より、R相の自己調整のモデルとしてFig.2.9に示すようなバリエントの配置を提案する。本来、R相状態にあるから、R相の指数を用いるべきであるが、バリエントごとに指数

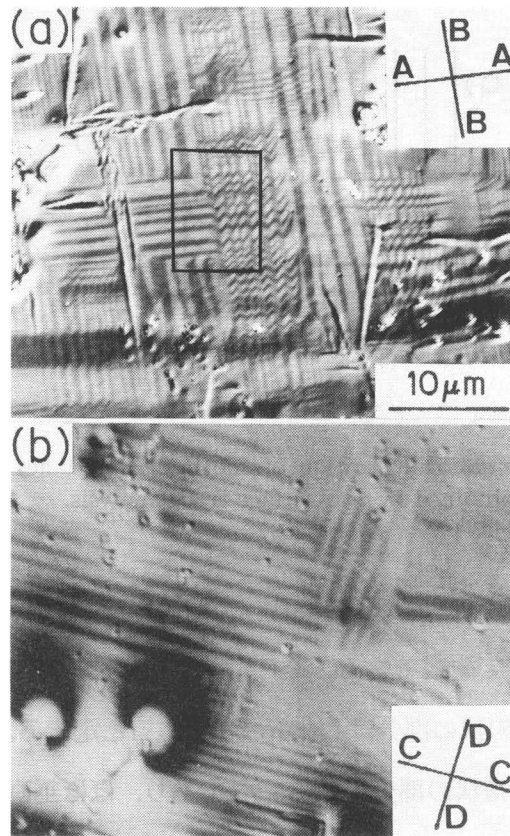


Fig. 2.6: Optical micrographs of the R-phase used for two-surface analysis (Ti-48.2Ni-1.5Fe alloy). (a) Top surface of the grain shown schematically in Fig.2.5. (b) Side surface of the same grain.

が異なるので、Fig.2.9 では母相の指数で示してある。自己調整は、平行六面体の形状をしたR相の4つのバリエント（1， 2， 3， 4）が $[001]_c$ 軸のまわり集まることにより達成される。この配列の仕方として、Fig.2.10 に示すように6種類ある。Group 1a と Group 1b は $[100]_c$ の周りに4つのバリエントを配置した状態である。Group 2a と Group 2b は $[010]_c$ の周りに、Group 3a と Group 3b は $[001]_c$ の周りに4つのバリエントを配置した状態である。Fig.2.9 は Group 3b に相当する。

このモデルによると、Fig.2.1, Fig.2.6 の光学顕微鏡像の表面起伏は次のように解釈することができる。もし、Fig.2.9 のように自己調整した状態を $[100]_c$ あるいは $[010]_c$ 方向から観察すれば、直線的な帯状の形態に見えるであろう。一方 $[001]_c$ 方向から観察すれば、鋸の刃状の形態に見えるであろう。

Fig.2.6(a) の光学顕微鏡像は $\langle 001 \rangle_c$ のうちの1つに近い方向から観察している（背面反射

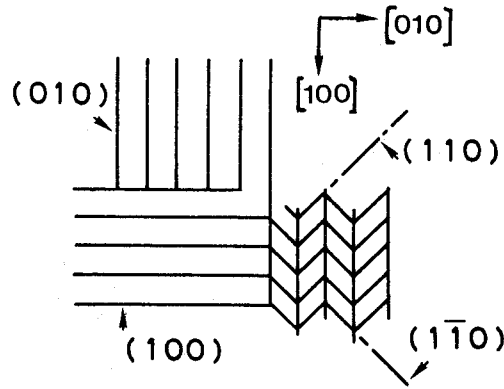


Fig. 2.7: Schematic illustration of the interface planes. Indices of the parent phase are obtained by two-surface trace analysis.

ラウエ法より求めた)。その方向をここでは $[001]_c$ と決める。そうすると、Group 3a と Group 3b だけが鋸の刃状の形態として観察できる。そこで、更に、Fig. 2.7 のように $[100]_c$ と $[010]_c$ の方向を決めると Fig. 2.6 の鋸の刃状の部分は Group 3b であると定まる。

また、ほぼ水平な直線的な帯状の部分は Group 2b であり、ほぼ垂直な帯状の部分は Group 1b であると定まる。以上のようにして、Fig. 2.6(a) の黒枠内部のバリエント配置は Fig. 2.11 のように決めることができる。

次に、任意の自己調整単位 (Fig. 2.10 のいずれかの Group) において、4つのバリエントが同じ体積だけ母相から生成する場合の形状変化について考える。R相の *variant 1* の形状変化行列 E_1 は

$$E_1 = R_1 B R_1^{-1} \quad (2.1)$$

で表すことができる。ここで、B はベイン変形をあらわす行列であり、

$$B = \begin{pmatrix} a_h/\sqrt{6}a_c & 0 & 0 \\ 0 & a_h/\sqrt{6}a_c & 0 \\ 0 & 0 & c_h/\sqrt{3}a_c \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

である。また、 R_1 はベイン変形を定義した座標系から母相の座標系への変換行列であり、

$$R_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -2 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

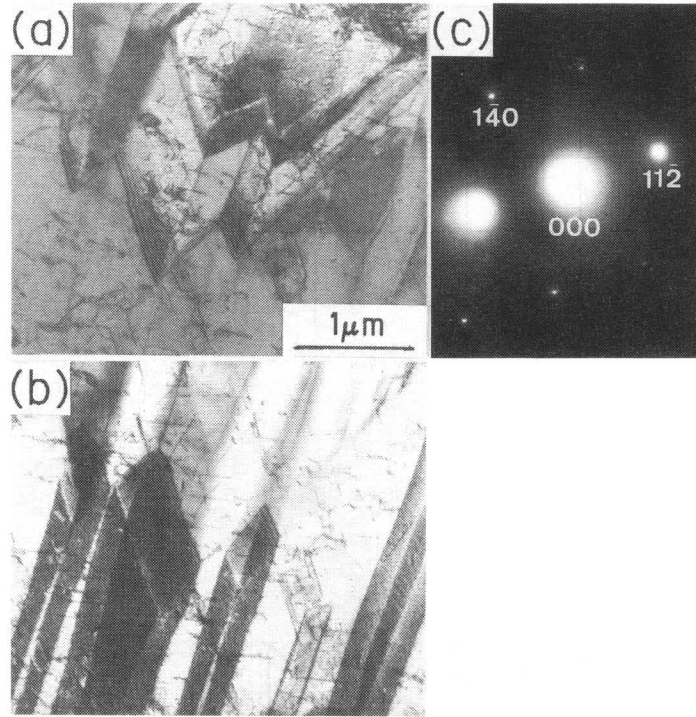


Fig. 2.8: Electron micrographs showing three dimensional view of the R-phase in Ti-48.2Ni-1.5Fe(at%) alloy. (a) Bright field image. (b) Bright field image tilted 0.33 radian from (a). (c) Diffraction pattern corresponding to (b): $[852]_h$ zone.

である。Ti-48.5Ni-1.5Fe(at%) 合金における母相の格子定数 (a_c) とR相の格子定数 (a_h, c_h) は、X線回折実験より、 $a_c = 0.3019\text{nm}$, $a_h = 0.7355\text{nm}$, $c_h = 0.5283\text{nm}$ と求まった。これらの格子定数を用いると、*variant 1* の形状変化行列は、

$$E_1 = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0052 & 0.0052 \\ 0.0052 & 1.0000 & 0.0052 \\ 0.0052 & 0.0052 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

となる。同様にして、*variant 2, 3, 4* についても形状変化行列 (E_2, E_3, E_4) が求まる。これら4つを平均したマクロな形状変化 (E_{average}) は、

$$E_{\text{average}} = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 1.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 1.0000 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

となり、これは単位行列である。したがって、完全に自己調整すればB2→R変態によるマクロな形状変化は現れないことがわかる。

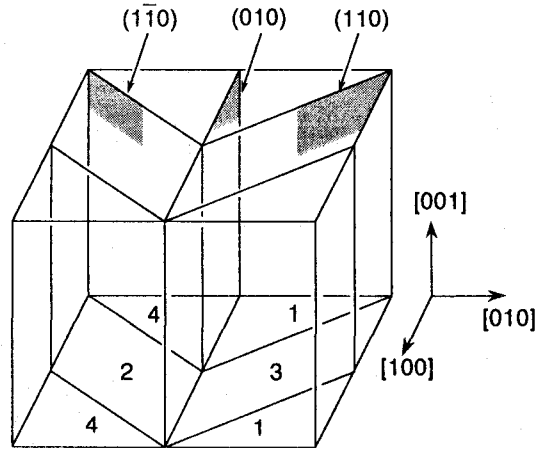


Fig. 2.9: Model of the three dimensional variant arrangement of the R-phase

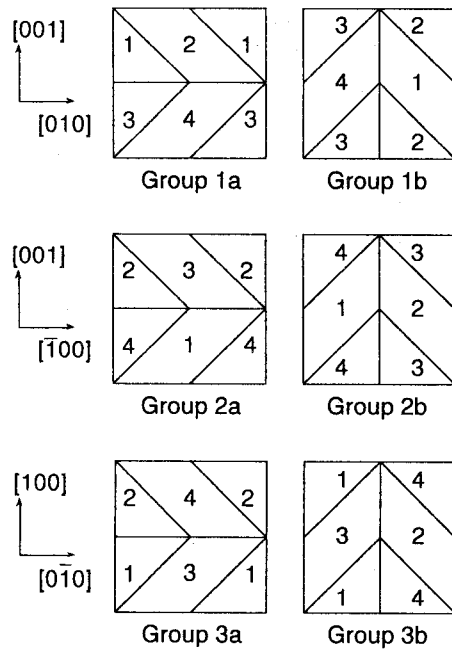


Fig. 2.10: Six self-accommodation schemes around $\langle 001 \rangle_c$ axes.

2.5 結論

- (1) B2 型の母相から R 相への変態は典型的な 1 次相変態であり、核生成・成長により進行する。
- (2) R 相は 1 つの転位の周りからでも核生成することができる。
- (3) R 相は成長過程において自己調整によりマクロな形状変化を緩和する。自己調整は 4 つのバ

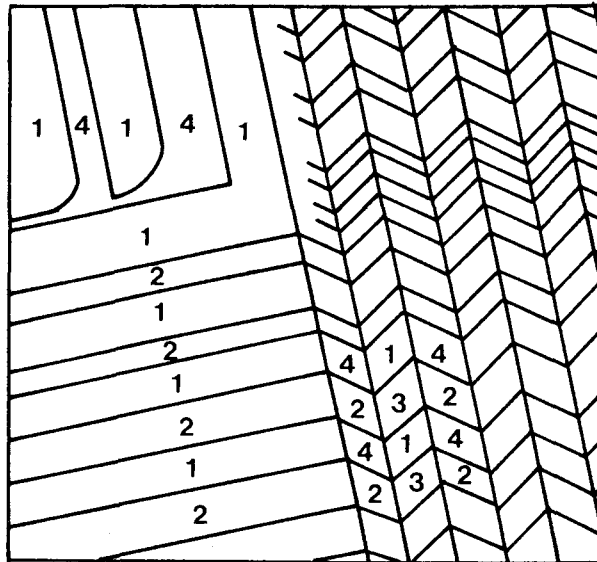


Fig. 2.11: Variant arrangement of the framed area in Fig.2.6(a).

リアントが $\langle 001 \rangle_c$ 軸の周りに配置することにより起こる。これらのバリエーションは互いに双晶関係にある。この双晶モードは $(111)[11\bar{2}]_h$ および $(11\bar{2})[111]_h$ である。自己調整単位として6種類存在する。

参考文献

- (1) C. M. Wayman, I. Cornelis and K. Shimizu: *Scripta Metall.*, **6** (1972), 115.
- (2) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: *J de Physique*, **43** (1982), C4-255.
- (3) V. N. Khachin, V. E. Gunter, V. P. Sivokha and A. S. Savvinov: *Proc. Intern. Conf. on Martensitic Transformation*, MIT, (1979), pp. 747.
- (4) M. Matsumoto and T. Honma: *New Aspects of Martensitic Transformations* (1st Japan Inst Metals Intern. Symposium on Martensite, Kobe, Japan), (1976), pp. 199.
- (5) C. M. Hwang, M. Meichle M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phil. Mag. A*, **47** (1983), 9.
- (6) C. M. Hwang and C. M. Wayman: *Scripta Metall.*, **17** (1983), 381
- (7) H. C. Ling and R. Kaplow: *Metall. Trans. A*, **11** (1980), 77.
- (8) S. Miyazaki and K. Otsuka: *Phil. Mag. A*, **50** (1984), 393.
- (9) H. C. Ling and R. Kaplow: *Metall. Trans. A*, **12** (1981), 2101.
- (10) E. Goo and R. Sinclair: *Acta Metall.*, **33** (1985), 439.
- (11) T. Saburi and C. M. Wayman: *Acta Metall.* **28** (1980), 1.
- (12) T. Saburi, C. M. Wayman, K. Takata and S. Nenno: *Acta Metall.* **28** (1980), 15.

- (13) S. Miyazaki and C. M. Wayman: *Proc. Intern. Conf. on Martensitic Transformation* Japan Inst. Metals., (1986), pp. 665.
- (14) K. Chandra and G. R. Purdy: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 2176.
- (15) T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi and K. Otsuka: *Mater. Trans. JIM*, **38** (1997), 11.
- (16) T. Saburi, T. Komatsu, S. Nenno and Y. Watanabe: *J. Less-Common Metals*, **118** (1986), 217.
- (17) W. J. Moberly, J. L. Proft, W. Duerig and R. Sinclair: *Acta Metall. Mater.*, **38** (1990), 2601.
- (18) H. Tietze, M. Müllner and B. Renker: *J. Phys. C, Solid State Phys.*, **17** (1984), L529.
- (19) S. K. Sajita, S. M. Sapiro, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Phys. Rev. B*, **29** (1984), 6031.
- (20) G. L. Zhao and B. N. Harmon: *Phys. Rev. B*, **48** (1993), 2031.
- (21) J. A. Krumhansl and R. J. Gooding: *Phys. Rev. B*, **39** (1989), 3047.
- (22) J. A. Krumhansl: *Solid State Commun.*, **84** (1992), 251.

第3章 準安定X相の結晶構造

3.1 緒言

Ni濃度が50.5at%以上のTi-Ni合金を約900 K以下の温度で時効すると、時効初期にX相*と呼ばれる準安定な相が析出する^{1, 2, 3)}。時効時間を長くするとこの相は消え、代わりにTi₂Ni₃相や、安定なTiNi₃相が析出する^{3, 4)}。X相はTi-Ni合金のマルテンサイト変態挙動ならびに形状記憶効果にさまざまな影響を及ぼす^{5, 6, 7)}。X相の構造として、これまでに面心立方格子をとる構造^{1, 2, 3)}、単斜晶系の構造⁸⁾、あるいは菱面体構造⁴⁾が提案されてきた。しかし、これまでに提案された構造では、生成するバリエーションの数、EDXによる組成比等の実験結果の全てを説明することはできなかった。この章では、これらの実験結果を全て説明可能なX相の構造モデルを作り、このモデルによる消滅則を導き出し、種々の方向からの電子線回折図形と照合させることによりX相の結晶構造を決定した結果について述べる。

3.2 X相の構造モデル

X相に関するこれまでの研究により、次のことが明らかとなっている。

- X相はB2型の母相と整合性が良く、特定の方位関係をもって析出する。X相の反射はFig.3.1(a)に模式的に示したように母相の{123}反射を7等分するように現れる^{3, 4)}。
- X相の反射が最も密に現れるのは電子線を<111>方向から入射した場合であり、この方向からの電子線回折図形はFig.3.1(a)からわかるように6回回転対称性をもっている³⁾。
- EDXによる分析によるとX相の組成比は約Ti: Ni \simeq 11: 14である⁸⁾。

以上の情報をもとにX相の構造モデルをつくる。

*現在では、この章で述べる構造が広く認められ、Ti₃Ni₄相とよばれているが、この構造が発表されるまではX相あるいはTi₁₁Ni₁₄相と呼ばれていた。現在でも、このような呼称がしばしば用いられている。

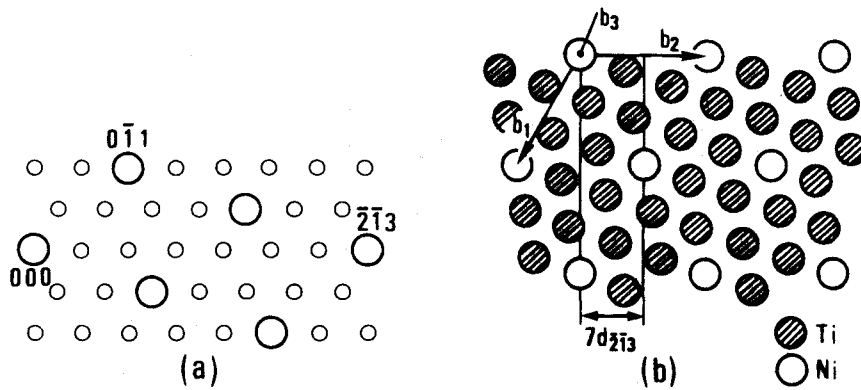


Fig. 3.1: (a) A schematic illustration of electron diffraction pattern from a mixture of the B2 matrix (M) and the X-phase precipitates. Electron beam is parallel to $[111]_M$ direction. The $1/7$ reflection should be noted. (b) Modification of one of the Ti layer parallel to $(111)_M$

まず、整合性が良いということならびに組成比が1:1から大きくずれていないということより、X相は母相のB2型構造においてTiの一部をNiで置き換えた構造であると考え。次に、電子線回折図形が6回回転対称性をもつということより、晶系は立方晶系・六方晶系・三方晶系のいずれかに限られる。ところで、後に電子顕微鏡像で示すようにX相は母相の $\{111\}$ を晶癖面としてレンズ状に析出する。このような析出形態は立方晶系のマトリックスから立方晶系の析出物が出る場合には起こり得ない。したがって、晶系は六方晶系または三方晶系のいずれかである。

そこで、六方格子を導入し、その格子並進ベクトルを $(b_1 \ b_2 \ b_3)$ で記述する。 b_3 は母相の $[111]$ に等しくとることにする。ところで、X相の反射は母相の $\{123\}$ 反射を7等分するように現れる。このことより $\{123\}$ 方向に、7層周期の積層構造になっていると考えられる。 b_1 と b_2 は $\{123\}$ 方向の積層が7層周期になるように定める。

このような格子並進ベクトルのうち、六方格子において最小のものは、Fig. 3.1(b)で示すベクトルであり、母相(B2型構造)の基本並進ベクトル $(a_1 \ a_2 \ a_3)$ を用いると次のように記述できる。

$$(b_1 \ b_2 \ b_3) = (a_1 \ a_2 \ a_3) \ T, \quad T = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 1 \\ 3 & -1 & 1 \\ -2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

次に、この格子内で原子がどのように配列しているかを考える。先に述べたように、X相は母相のTiの一部をNiで置き換えた構造になっていると考えられるので、まず母相の原子配列につ

いて述べる。母相 (B2 型構造) における Ti 原子位置 p_{Ti} および Ni 原子位置 p_{Ni} は l_1, l_2, l_3 を任意の整数として

$$\begin{aligned} p_{\text{Ti}} &= l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3 \\ p_{\text{Ni}} &= p_{\text{Ti}} + \frac{1}{2} (a_1 + a_2 + a_3) \end{aligned} \quad (3.2)$$

で表わされる。これを格子並進ベクトル ($b_1 \ b_2 \ b_3$) を用いてを記述すると

$$\begin{aligned} p_{\text{Ti}} &= n_1 \left(\frac{1}{7} b_1 + \frac{3}{7} b_2 \right) + n_2 \left(\frac{3}{7} b_1 + \frac{2}{7} b_2 \right) + n_3 \left(\frac{2}{3} b_1 + \frac{1}{3} b_2 + \frac{1}{3} b_3 \right) \\ p_{\text{Ni}} &= p_{\text{Ti}} + \frac{1}{2} b_3 \end{aligned} \quad (3.3)$$

と書ける。ここで、 n_1, n_2, n_3 は任意の整数である。 b_3 軸に垂直な面は Ti だけの面と Ni だけの面が交互に積み重なっており 6 層周期になっている。 $(b_1 \ b_2 \ b_3)$ でつくられた単格子内においては各積層面内には 7 個の原子があることが上式の形より直ちにわかる。

次に、組成比が $\text{Ti} : \text{Ni} \simeq 11 : 14$ になるように Ti の一部を Ni で置き換えることを考える。いま、Ti の層の 7 個の原子のうち 1 個が Ni に置き換わり、Ni の層は 7 個全てが Ni のままであるとする。この場合組成比は $\text{Ti} : \text{Ni} = 6 : 8 = 3 : 4$ であり $11 : 14$ に近い。したがって、X 相では、このような置き換えが起こっているものとする。次に、各 Ti 層内でどのような位置の原子が置き換わっているかについて考える。

いま、式 3.3 において

$$\left(\frac{2}{3} b_1 + \frac{1}{3} b_2 + \frac{1}{3} b_3 \right) = r$$

とあらわすと、 $3r$ はここで導入した六方格子の格子並進ベクトルである。このことより、 r は六方格子を菱面体格子で取り直した場合の格子並進ベクトルとなっていることがわかる。したがって、 m_1, m_2, m_3 を整数として、 $m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 r$ の位置の Ti 原子を全て Ni 原子で置換しても菱面体格子としての並進対称性を維持することができる。

このような置き換えをおこなった構造は空間群 $R\bar{3}$ に属し、その原子位置を *International Table for Crystallography* の表記に従って記述すると Table 3.1 のようになる。また、1 つの Ti 面内の置き換えの様子を Fig. 3.1(b) に、6 層周期の積層の様子を Fig. 3.2 に示す。

Table 3.1: Atom position of X phase (Ti_3Ni_4) with space group $R\bar{3}$ (hexagonal axis).

atom	site	coordinates
		$(0, 0, 0; 1/3, 2/3, 2/3; 2/3, 1/3, 1/3)+$
Ti	18f	$x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, y - x, \bar{z}, x - y, y, \bar{z}$ $(x, y, z) = (5/7, 1/7, 0)$
Ni	18f	$x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; y, y - x, \bar{z}, x - y, y, \bar{z}$ $(x, y, z) = (4/21, 5/21, 1/6)$
Ni	3b	$0, 0, 1/2$
Ni	3a	$0, 0, 0$

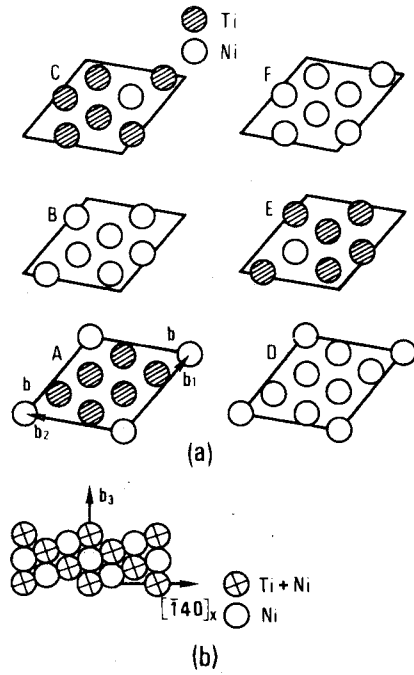


Fig. 3.2: (a) Atom arrangement in the six layers composing the unit cell of the X phase; (b) stacking of the six layer in (a).

なお、次のような基底変換をおこなうと菱面体格子の基底ベクトル(c_1 c_2 c_3)が得られる。

$$(c_1 \ c_2 \ c_3) = \frac{1}{3} (b_1 \ b_2 \ b_3) \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

このようにして基底を取り直した場合の原子位置は Table 3.2 のようになる。

Table 3.2: Atom position of X phase (Ti_3Ni_4) with space group $R\bar{3}$ (rhombohedral axis).

atom	site	coordinates
Ti	6f	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ $(x, y, z) = (5/7, 3/7, 6/7)$
Ni	6f	$x, y, z; z, x, y; y, z, x; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}; \bar{y}, \bar{z}, \bar{x}$ $(x, y, z) = (5/14, 3/14, 13/14)$
Ni	b	$1/2, 1/2, 1/2$
Ni	a	$0, 0, 0$

以上のようにして導いたX相構造に対して構造因子を求める。六方格子を基底とすると $(h \ k \ l)$ 面に対する構造因子 F_{hkl} は

$$F_{hkl} = (f_{\text{Ti}}V_{\text{Ti}} + f_{\text{Ni}}V_{\text{Ni}}) \left(1 + e^{2\pi i(2h/3+k/3+l/3)} + e^{2\pi i(h/3+2k/3+l/3)} \right) \quad (3.5)$$

と表すことができる。ここで, $f_{\text{Ti}}, f_{\text{Ni}}$ は原子散乱因子であり, $V_{\text{Ti}}, V_{\text{Ni}}$ はそれぞれ

$$\begin{aligned} V_{\text{Ti}} &= e^{2\pi i(5h/7+k/7)} + e^{2\pi i(6h/7+4k/7)} + e^{2\pi i(3h/7+2k/7)} \\ &\quad + e^{2\pi i(2h/7+6k/7)} + e^{2\pi i(h/7+3k/7)} + e^{2\pi i(4h/7+5k/7)} \\ V_{\text{Ni}} &= 1 + e^{2\pi i(h/3+2k/3+l/6)} + e^{2\pi i(4h/21+5k/21+l/6)} \\ &\quad + e^{2\pi i(16h/21+20k/21+l/6)} + e^{2\pi i(h/21+17k/21+l/6)} + e^{2\pi i(10h/21+2k/21+l/6)} \\ &\quad + e^{2\pi i(19h/21+8k/21+l/6)} + e^{2\pi i(13h/21+11k/21+l/6)} \end{aligned}$$

で与えられる。これを整理すると Table 3.3 のようになる。ここで, $2h + k + l \neq 3m$ の反射が消滅するのは, r による並進対称性を残したためである。

Table 3.3: Structure Factor of the Ti_3Ni_4 (hexagonal axis).

		$5h + k = 7n$	$5h + k \neq 7n$
$2h + k + l = 3m$	$l = 2p$	$F = 6(3f_{\text{Ti}} + 4f_{\text{Ni}})$	$F = -3(f_{\text{Ti}} - f_{\text{Ni}})$
	$l \neq 2p$	$F = 6(3f_{\text{Ti}} - 4f_{\text{Ni}})$	$F = -3(f_{\text{Ti}} - f_{\text{Ni}})$
$2h + k + l \neq 3m$		$F = 0$	

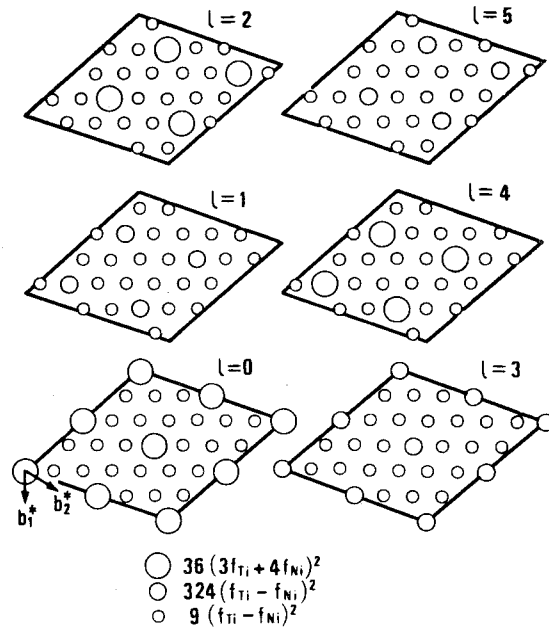


Fig. 3.3: The distribution of the intensity of reflections from the postulated structure in the reciprocal lattice.

Table 3.3 の構造因子より、本モデルの構造は逆空間においても $(001)_X$ 方向に 6 層周期をもつことがわかる。Fig. 3.3, Fig. 3.4 に $(001)_X$ ($\parallel [001]_X$) 方向および $(\bar{1}20)_X$ ($\parallel [010]_X$) 方向から見た逆空間の断面をそれぞれ示す。

なお、母相と X 相の逆格子関係は式 3.1 の格子対応行列 T をもちいて、

$$(b_1^* \ b_2^* \ b_3^*) = (a_1^* \ a_2^* \ a_3^*) \ {}^tT^{-1}, \quad {}^tT^{-1} = \frac{1}{21} \begin{pmatrix} -4 & -5 & 7 \\ 5 & 1 & 7 \\ -1 & 4 & 7 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

のように表すことができる。

3.3 実験方法

前節のモデルの正当性を評価するために、電子顕微鏡観察をおこなった。また、X 相の格子定数を正確に求めるために X 線回折実験をおこなった。

†この章ではマトリックスである母相の指数には M を、また X 相の指数には X をつけてある。

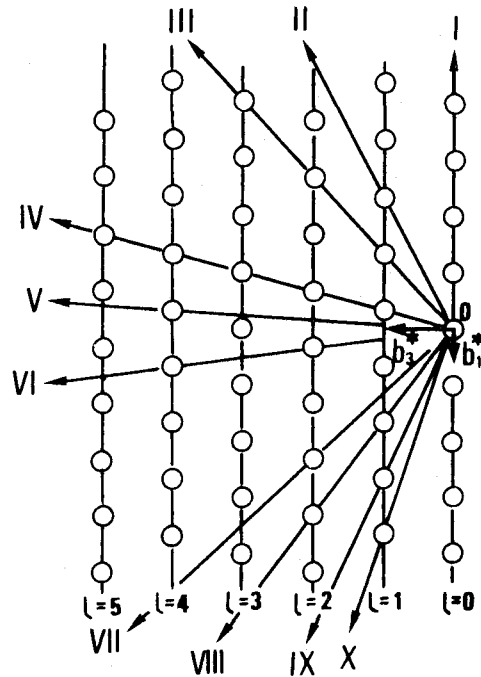


Fig. 3.4: The projection of the reciprocal lattice along $(\bar{1}20)_X$ ($\parallel b_2$) direction. The circles represent projections of the reciprocal lattice lines perpendicular to the plane of the drawing. The reciprocal lattice plane containing $(\bar{1}20)_X$ and O-I direction is defined as section I and so forth.

Ti-52at%Ni 合金を真空誘導炉を用いて溶製したのち約 1123K で 1.3 mm のシートに熱間圧延した。適切な大きさの試験片をこのシートより切出し、1273 K で 3.6 ks の溶体化処理をほどこし氷水中に焼き入れた。つづいて、873 K で 72 ks の時効処理を施し、X 相を析出させた。

電子顕微鏡観察用試料はジェット研磨により作製した。用いた研磨液は 90vol%CH₃COOH-10vol%HClO₄ である。電子顕微鏡観察には日立 H-800 をもちいた。加速電圧は 200 kV である。X 線回折は Ni フィルターをかけた CuK α 線を用い、ディフラクトメータおよび背面反射集中カメラによりおこなった。集中カメラのカメラ長の校正のために、試料表面に Al の薄膜をつけた。

3.4 結果および考察

3.4.1 電子線回折

Fig.3.4 の断面 I—X に対応する 10 種類の電子線回折図形を撮った。その結果を Fig.3.5 に示す。すべての回折図形は本結晶構造モデルで矛盾なく説明できる。

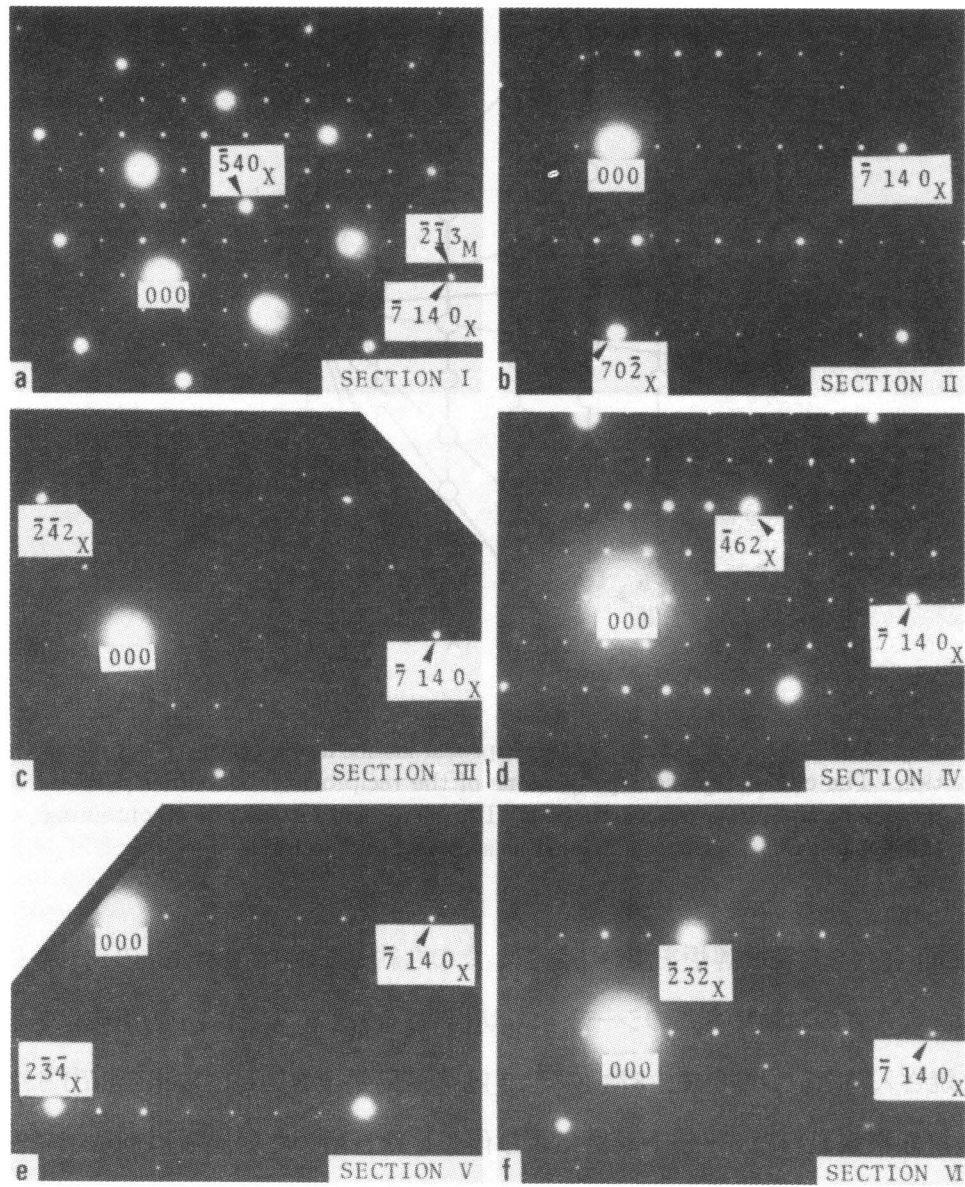


Fig. 3.5: Electron diffraction patterns from a mixture of the matrix and the X phase precipitates. (a) corresponds to the section I in Fig.3.4, (b) to II and so forth. Zone axes are (a) $[001]_X$, (b) $[217]_X$, (c) $[214]_X$, (d) $[211]_X$, (e) $[841]_X$, (f) $[\bar{4}21]_X$.(Continued.)

3.4.2 格子定数の決定

ディフラクトメータおよび背面反射集中カメラによるX線回折パターンは母相と、上記の構造を有するX相との混在状態として矛盾なく説明できた。Alの422反射を用いて、集中カメラのカメラ長を校正した。この校正を用いた背面反射集中カメラによる回折位置をTable 3.4に示す。

X線回折の結果より求めた母相の格子定数は $a_M = 0.30117 \pm 0.00003\text{nm}$ である。また、X相

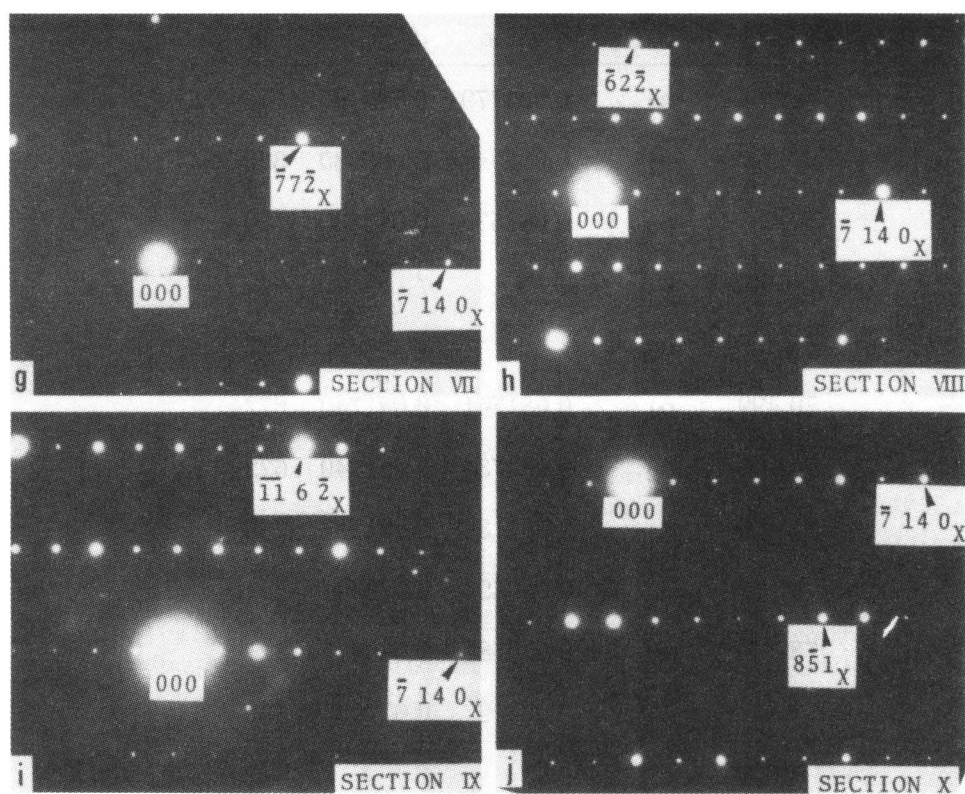


Fig. 3.5: (Continued.) Zone axes are (g) $[427]_X$, (h) $[215]_X$, (i) $[218]_X$, (j) $[\bar{2}, \bar{1}, 11]_X$

の格子定数は六方格子では $a_X = 1.1235 \pm 0.0001 \text{nm}$, $c_X/a_X = 0.4519 \pm 0.0002$ であり、菱面体格子では $a_X = 0.6704 \pm 0.0001 \text{nm}$, $\alpha = 113.854 \pm 0.005 \text{degree}$ である。Table 3.4 の d_{cal} はこの格子定数より算出した面間隔である。

母相とX相の格子対応より、X相の母相に対する形状変化をもとめることができる。 $[100]_X$ 方向の形状変化は

$$\varepsilon(a_X) = \frac{a_X - \sqrt{14}a_M}{\sqrt{14}a_M} \times 100 = -0.3\%$$

であり、 $[001]_X$ 方向の形状変化は

$$\varepsilon(c_X) = \frac{c_X - \sqrt{3}a_M}{\sqrt{3}a_M} \times 100 = -2.7\%$$

である。したがって、X相は母相に対して c_X 軸方向に 2.7% 縮んでおり、 c_X 軸に垂直な方向に 0.3% 縮んでいる。

Table 3.4: X-ray reflections of the matrix and the X-phase.

θ	X-ray	d -value	$d_{\text{cal.}}$	index
65.309	α_1	0.084779	0.084763	814 _X
67.227	α_1	0.083540	0.083530	320 _M
67.58	α_2	0.08353	0.083530	320 _M
68.7201	α_1	/	/	422 _{A1}
68.0888	α_2	/	/	422 _{A1}
70.499	α_1	0.081741	0.081740	672 _X
70.868	α_2	0.081734	0.081740	672 _X
71.686	α_1	0.081138	0.081133	265 _X
73.121	α_1	0.080496	0.080491	321 _M
73.624	α_2	0.080485	0.080491	321 _M
81.31	α_1	0.07792	0.07794	333, 511 _{A1}

3.4.3 方位関係と晶壁面

母相 (M) と X 相の間には Fig. 3.3 の電子線回折図形より

$$(100)_X \parallel (111)_M \quad [010]_X \parallel [\bar{2}\bar{1}3]_M \quad (3.7)$$

なる方位関係があることがわかる。式 3.1 の格子対応, 前節の格子定数, および式 3.7 の方位関係より, 母相の結晶格子ベクトル ($a_1 \ a_2 \ a_3$) と X 相の結晶格子ベクトル ($b'_1 \ b'_2 \ b'_3$) の関係は

$$(b'_1 \ b'_2 \ b'_3) = (a_1 \ a_2 \ a_3) AT, \quad A = \begin{pmatrix} a_X/\sqrt{14}a_M & 0 & 0 \\ 0 & a_X/\sqrt{14}a_M & 0 \\ 0 & 0 & c_X/\sqrt{3}a_M \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

のようになる。ここで, T は式 (3.1) に示した行列である。

Fig. 3.6 は母相の $(111)_M$ 方向からみた電子顕微鏡明視野像である。X 相は A, B, C, D で示すように 4 つの方位に析出している。A, B, C の晶癖面はそれぞれ $(11\bar{1})_M$, $(11\bar{1})_M$, $(11\bar{1})_M$ のトレースに平行であり, D は $(111)_M$ に平行である。このことより, 晶癖面は $\{111\}_M$ であることがわかる。また, 析出物の形態はレンズ状であることが Fig. 3.6 よりわかる。Fig. 3.7 はレンズ状の析出

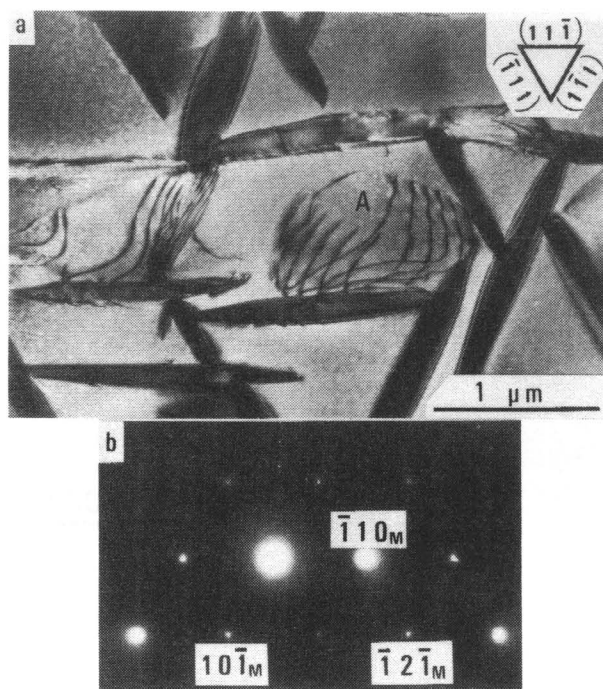


Fig. 3.6: Electron micrograph of the X phase in the B2 matrix. Electron beam is parallel to $[111]_M$

物を別方向から観察した明視野像である。1枚のレンズが2種類のバリエントから構成されているのがわかる。したがって、X相には8個のバリエントが存在することがわかる。

バリエントの数が8個であることが上記の構造モデルで説明がつくかどうかについて考察する。X相の空間群 $R\bar{3}$ において最も対称性の良い点は Table 3.2 の b サイトである。この点の点群は $\bar{3}(S_6)$ でありその位数は6である。この点に対応する母相 (B2型構造) における点群は $m3m(O_h)$ でありその位数は48である。ところで、点群 $\bar{3}$ は点群 $m3m$ の部分群である。したがって、点群 $m3m$ は点群 $\bar{3}$ により $48/6 = 8$ の剰余類に分割できる⁹⁾。この剰余類の数がバリエントの数となるから¹⁰⁾、母相から析出したX相には8個のバリエントが存在することになる。この構造モデルは実験により観察されたバリエントの数をも矛盾無く説明できる。

3.5 結論

X相は空間群 $R\bar{3}$ の三方晶系の構造であり、六方格子をとったとき単位格子内には18個のTi原子と24個のNi原子があり、格子定数は $a_X = 1.1235\text{nm}$, $c_X/a_X = 0.4519$ である。また、原

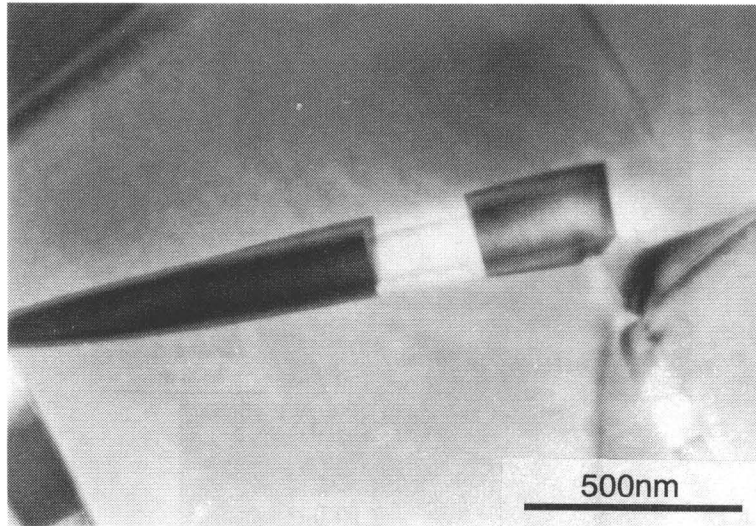


Fig. 3.7: Electron micrograph showing a plate of the precipitate. The plate consists of two variants.

子位置は Ti(18f), $x = 5/7, y = 1/7, z = 0$; Ni(18f), $x = 4/21, y = 5/21, z = 1/6$; Ni(3b); Ni(3a) である。

X相と母相とは $(001)_X \parallel (111)_M$, $[010]_X \parallel [\bar{2}\bar{1}3]_M$ なる関係がある。X相はレンズ状に析出し、その晶癖面は $(111)_M$ である。X相のバリエーションの数は8個である。X相は母相に対して c_X 軸に沿って2.7%, a_X 軸に沿って0.3% 縮んでいる。

参考文献

- (1) D. Koskimaki, M. J. Marcinkowski and S. Sastri: Trans. Metall. Soc. AIME, **235** (1969)1883.
- (2) S. P. Gupta, K. Mukherjee and A. A. Johnson: Mater. Sci. Eng.,**11** (1973) 283.
- (3) V. I. Kolomysev, V. A. Lobadyuk, L. G. Khandros: Phys. Status Solidi A, **65** (1981) 87.
- (4) J. Beyer: *Ph. D. Theses*, Twente University of Technology, Enschede, 1982.
- (5) T. Saburi, T. Tatsumi and S. Nenno: J. Phys. (Paris), Coll. C4 (1982) 261.
- (6) M. Nishida and T. Honma: Scr. Metall., **18** (1984) 1293.
- (7) S. Miyazaki, Y. Ohmi, K. Otsuka and Y. Suzuki: J. Phys. (Paris), Coll. C4 (1982) 255.
- (8) M. Nishida, C. M. Waymann and T. Honma: Scr. Metall., **19** (1985) 983.
- (9) たとえば, 犬井, 田辺, 小野寺: 応用群論 (増補版), (1980) 裳華房, 第1章.
- (10) G. Van Tendeloo and S. Amerinckx: Acta Cryst., **A30** (1974) 431.

第4章 引張応力下で時効したNi過剰Ti-Ni合金 の二方向形状記憶特性

4.1 緒言

Ni 過剰の Ti-Ni 合金を 773 K 付近の温度で拘束時効すると「全方位形状記憶効果」とよばれる二方向形状記憶効果が現れる^{1, 2, 3, 4, 5)}。全方位形状記憶効果を要約すると次の通りである。Ni 過剰の Ti-Ni 合金の板状試料を円筒の内側に強制的にフィットさせ、輪の形になるようにセットする。つぎに試料を円筒に入れたまま 773 K 付近で時効し、円筒状の形を憶え込ませる。試料を円筒から取り出すと、試料は円筒の直径より少し大きな直径の曲がった形状となる。これが初期状態である。この試料を冷却し B2→R 変態開始温度 (M_s^R) 以下にすると試料形状は徐々に変化し平坦となる。この形状変化は B2→R 変態によって起こる。さらに冷却を続けると、憶えさせた方向と逆方向に曲がり始める。この形状変化は主に R→B19' 変態によって起こる。加熱過程においては、逆の形状変化が起こり、試料は R→B2 変態終了温度 (A_f^R) 以上で元の形状に戻る。

全方位形状記憶効果においては時効中に析出した Ti_3Ni_4 相*が重要な役割をしている。 Ti_3Ni_4 相はレンズ状の形状をしており、晶癖面は母相の $\{111\}_c$ である^{6, 7, 8)}。時効初期において、析出物は母相と整合であり、 $[001]_h$ 方向に約 2.7 % 縮んでいる[†]。したがって、もし外部から応力を加えた状態で時効すると析出物は配向して生成する。引張応力の下で時効すると晶癖面は引張応力の向きに平行になり、圧縮応力の下では応力に対して垂直になる傾向がある。 Ti_3Ni_4 相の析出物はその晶癖面に垂直な方向にマトリックスである母相に対し引張応力を及ぼす^{7, 9, 10)}。

もし、板状の試料を円筒内部に拘束すれば、試料の中心より外側の部分は引張応力が働いた状態にあり、中心より内側の部分は圧縮応力が働いた状態にある。ゆえに、この状態で試料を時効すると析出物の晶癖面は外側の部分においては試料表面に平行になり、内側においては試料表面に垂直になる傾向がある。このように配向析出させた試料を冷却すると、B2→R→B19'変態は析

*第3章のX相のこと

†下添字の c, h はそれぞれ cubic lattice の母相および hexagonal lattice の Ti_3Ni_4 相の指数であることを示す。

出物が作り出す応力場の下で起こることになる。この場合、この応力場を打ち消すようなR相(およびB19'相)のバリエントが形成し易くなる。このようなバリエントは、中心から外側においては表面に垂直な方向に最も伸びるバリエントであり、中心より中側においては表面に沿って最も伸びるバリエントである。このように優先的にR相(およびB19'相)のバリエントが形成するため、自発的な形状変化が起こり、拘束下で時効処理した試料は全方位形状記憶効果を示す。

この章では、全方位形状記憶効果の能力、すなわち、応力が付加された状態での自発変形能力について定量的な評価をおこなった結果について述べる。この評価のためには、Nishidaら^{1, 2)}がおこなった曲げ試験より引張試験の方が適している。そこで、本実験ではTi₃Ni₄を優先析出させるために板状の試験片に引張応力を付加した状態で時効処理をおこない、引張応力を付加した状態での自発変形能力を評価した。このような試料は単に伸びるかあるいは縮むだけであるので全方位形状記憶効果という名称は適当ではない。以下では全方位形状記憶の代わりに二方向形状記憶と呼ぶことにする。

4.2 実験方法

Ti-51Ni(at%)合金を真空誘導溶解により作製し、熱間圧延により1.7 mmの板にした。この板より、幅3 mm、厚さ0.5 mm、標点間距離30 mmの引張試験片を圧延方向と引張軸方向が一致するように切出し、真空中で1123 Kで3.6 ks溶体化処理を施した。ついで、引張試験片に応力を付加した状態で773 Kで6 ksの時効処理を施した。付加した応力(σ_{Age})は0, 165, 300, 500 MPaである。500 MPa以下の応力を付加した場合は、時効中に試料の形状変化はほとんど起こらなかったが、900 MPaの応力を付加した試料は時効中に破断した。時効の後、90vol.% HClO₄-10vol.% CH₃COOH 混合液をもちいて電解研磨した。

時効処理した引張試験片の中央から3×3×0.5mm³の大きさの走査示差熱分析(DSC)用試料を切出し、DSC測定を10 K/minの冷却・加熱速度でおこなった。

500 MPaの荷重の下で時効処理した試料を用いて透過電子顕微鏡観察をおこなった。試料を加熱ステージにセットし、日立H-800を用い200 kVの加速電圧で観察した。

試験応力(σ_{Test})を付加した状態での熱サイクル試験(定荷重熱サイクル試験)は、加熱・冷却速度0.5 K/minでおこなった。定荷重熱サイクル試験は二種類の温度領域についておこなった。ひとつは340 Kと260 Kの間であり、B2↔R変態の温度範囲である。もうひとつは340 Kと200 K

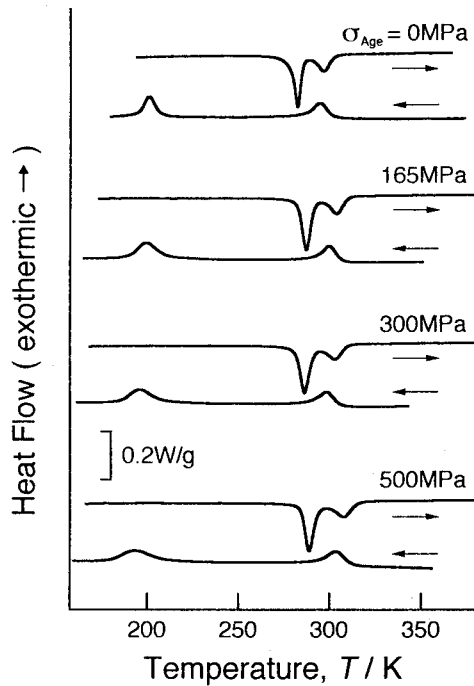


Fig. 4.1: DSC cooling and heating curves of specimens of a Ti-51Ni(at%) alloy aged under applied stresses (σ_{Age}) of 0, 165, 300 and 500 MPa.

の間であり、 $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$ 変態の温度範囲である。熱サイクル試験は次のようにおこなった。

- (i) 最低の試験荷重 (約 7 MPa) を付加した状態で温度を 340 K まで上昇させる。
- (ii) 温度を 260 K あるいは 200 K まで下げ、その後 340 K まで上昇させる。
- (iii) 荷重を増して、(ii) を繰り返す。

4.3 結果および考察

4.3.1 無負荷状態における変態

Fig.4.1 は各種応力下 (σ_{Age}) で時効処理した試料の DSC 冷却曲線および加熱曲線である。測定は試験荷重をかけない状態 ($\sigma_{Age} = 0\text{MPa}$) でおこなった。全ての試料について冷却曲線にはふたつのピークがありそれぞれ $B2 \rightarrow R$ および $R \rightarrow B19'$ 変態によるものである^{11, 12, 13})。また、加熱曲線にはその逆変態によるふたつのピークがある。Fig.4.1 からわかるように $B2 \rightarrow R$ 変態および $R \rightarrow B2$ 変態によるピーク温度はともに時効の際の応力が大きくなるにつれ高くなっており、 σ_{Age} が大きいほど Ti_3Ni_4 の量が多いかあるいは Ti_3Ni_4 が作り出す応力場が R 相の生成に有利になっ

ていることを示唆している。時効の際に応力を加えていない試料の B2→R 変態と R→B2 変態のヒステリシスは無視できるほど小さいが、165 MPa 以上の応力下で時効した試料では約 5 K のヒステリシスがある。また、 σ_{Age} が大きくなるにつれ R→B19' 変態にともなうピークはブロードになり、その温度は低くなっている。これに対して、B19' →R 変態にともなうピークはあまり変化していない。

B2→R, R→B19' およびそれらの逆変態にともなう変態潜熱は σ_{Age} が変化してもあまり変化していない。変態潜熱の値は B2→R, R→B19', B19' →R, R→B2 変態についてそれぞれ約 5, 6, 9, 5 J/g であった。R→B19' 変態と B19' →R 変態の潜熱が異なる理由は R 相と B19' 相の比熱の相違により説明されている¹¹⁾。Fig. 4.2(a) は 500 MPa の応力下で時効した試料の電子顕微鏡明視野像である。観察は約 350 K でおこなった。Ti₃Ni₄ の周りにひずみによるコントラストがみられる。(b) は母相と Ti₃Ni₄ 相の両方を含んだ領域からの電子線回折図形である。(c) は電子線回折図形における Ti₃Ni₄ 相の (120)_h 反射による暗視野像であり、Ti₃Ni₄ の析出物はその長手方向が引張方向に平行になるように配列しているようすがみられる。このことは、析出物の縮む方向 ([001]_h)^{6, 7)} が引張方向に垂直になっていることを意味している。この結果は、円筒に拘束した状態で時効した試料における結果⁵⁾ と一致している。

4.3.2 引張応力下における B2↔R 変態にともなう形状変化

Fig. 4.3(a) に無負荷で時効した ($\sigma_{Age} = 0$ MPa) 試料の各種試験応力 (σ_{Test}) 下での歪-温度曲線を示す。 $\sigma_{Test} = 6.4$ MPa の応力下で試験した場合、試料は B2→R 変態および R→B2 変態にともないほとんど形状変化を示さない。これは、R 相の自己調整¹⁴⁾ が完全におこなわれているためである。試験を 55 MPa あるいは 104.4 MPa でおこなった場合、試料は B2→R 変態にともなう伸び、R→B2 変態にともなう縮む。104.4 MPa の応力下での伸びは約 0.2% であり、実験的に得られている B2→R 変態の最大伸び (約 0.8%)^{15, 16)} の 1/4 である。

Fig. 4.3(b) は $\sigma_{Age} = 300$ MPa の応力下で時効した試料の各種試験応力 ($\sigma_{Test} = 6.7, 49.1, 96.7, 127.9$ MPa) での歪-温度曲線である。この試料は B2→R 変態にともない、試験荷重に抗して収縮している。その収縮量は σ_{Test} が大きくなるにつれ小さくなっている。また、すべての試験荷重において、試料は 1 回の熱サイクルが終わると完全にもとの形状に戻っている。歪-温度曲線に現れている冷却過程と加熱過程のヒステリシスを Fig. 4.3(a) と (b) をで比べると、300 MPa で時

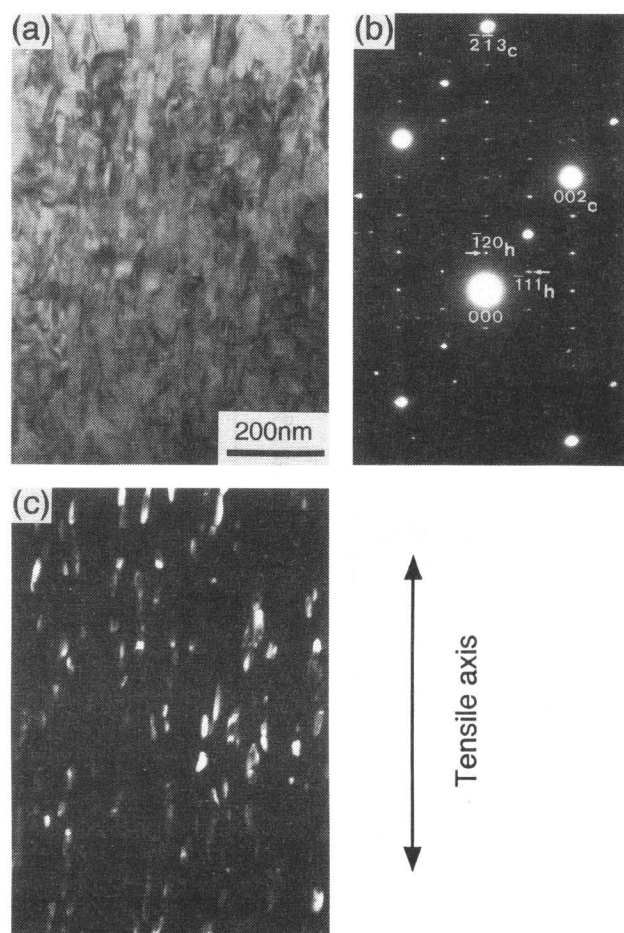


Fig. 4.2: TEM image of a Ti-51Ni(at%) alloy aged under an applied stress of 500 MPa, (a) the bright field image, (b) the corresponding diffraction pattern consisting of the parent and Ti_3Ni_4 reflections, (c) the dark field image taken by using the $(\bar{1}20)_h$ reflection. The suffixes 'c' and 'h' are used to express the matrix and Ti_3Ni_4 . Observation was made at a temperature around 350K.

効した場合の方が無負荷で時効した場合よりも大きく、Fig.4.1 に示した DSC の結果と一致している。165 MPa および 500 MPa で時効した場合もほぼ同様の結果が得られた。

Ti_3Ni_4 析出相を含んだ試料の $\text{B2} \leftrightarrow \text{R}$ 変態に及ぼす熱サイクルの効果は無視できることが知られているが¹¹⁾、荷重を付加した状態での熱サイクルの効果は知られていない。そこで、この効果を明らかにするために 165, 300, 500 MPa の応力下で時効した試料に 100 MPa の荷重を付加した状態で熱サイクル試験をおこなった。100 回の熱サイクルを施した後の歪-温度曲線は熱サイクルを施す前とほぼ同じであり、熱サイクルの影響はみられなかった。

$\text{B2} \rightarrow \text{R}$ 変態にともなう形状変化を評価するために、 M_s から 40 K だけ冷却するあいだの形状変

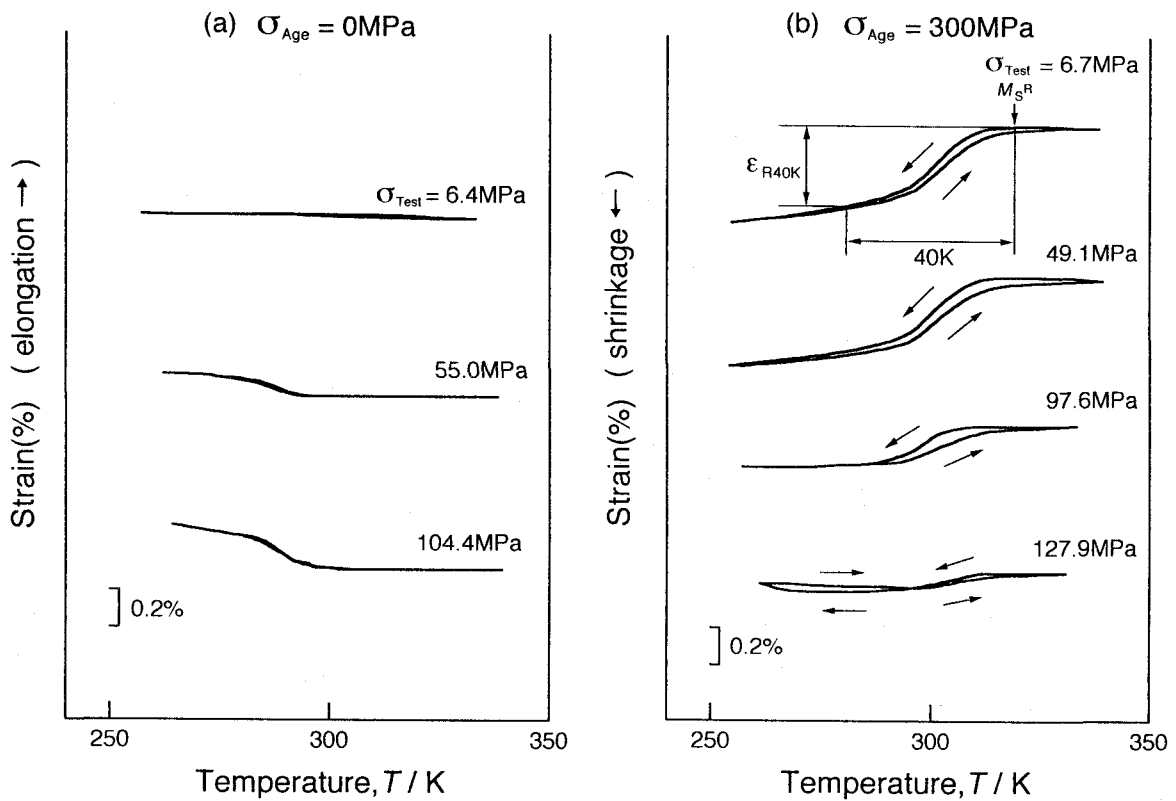


Fig. 4.3: Strain versus temperature curves obtained by thermal cycling tests made under various applied stresses (σ_{Test}) of specimens (a) aged under no applied stress ($\sigma_{Age} = 0 \text{ MPa}$), (b) aged under an applied stress of 300 MPa.

化を取り出すことにする。この温度範囲を採用するのは、この温度範囲で B2→R 変態はほぼ完了しているからである。この形状変化を Fig.4.3(b) に示すように ϵ_{R40K} と表すことにする。 σ_{Test} と ϵ_{R40K} の関係を Fig.4.4 に示す。無負荷で時効した試料では ϵ_{R40K} は正であり σ_{Test} に対してほぼ直線的に増加している。これに対して、165, 300, 500 MPa の応力下で時効した試料では ϵ_{R40K} は負である。収縮量 ($-\epsilon_{R40K}$) は σ_{Test} が 6 から 50 MPa の間でほぼ一定であるが、50 MPa を超えると σ_{Test} に対してほぼ直線的に減少している。この σ_{Test} の範囲においては、時効の際の応力が $\sigma_{Age} = 165 \text{ MPa}$ の試料は $\sigma_{Age} = 300, 500 \text{ MPa}$ の試料に比べて収縮量が少し小さくなっている。

M_s^R から 40 K だけ冷却する間に試料になされる仕事は ϵ_{R40K} と σ_{Test} の積に比例する。試料

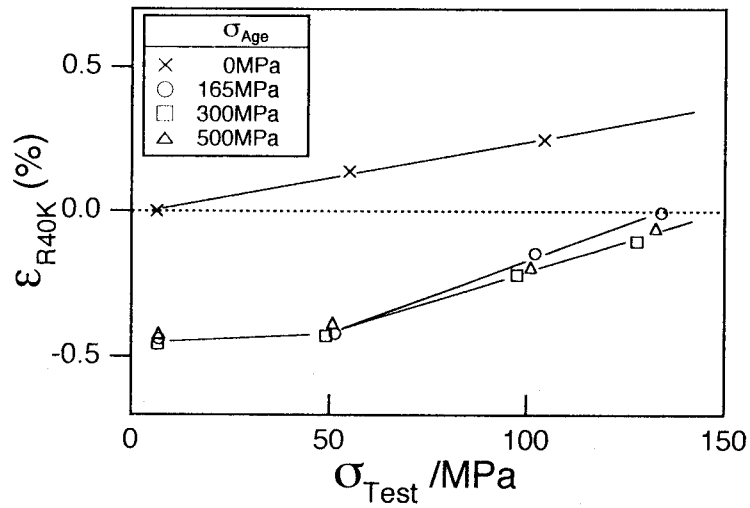


Fig. 4.4: Relation between the test stress (σ_{Test}) and the shape change associated with the B2→R transformation (ϵ_{R40K}).

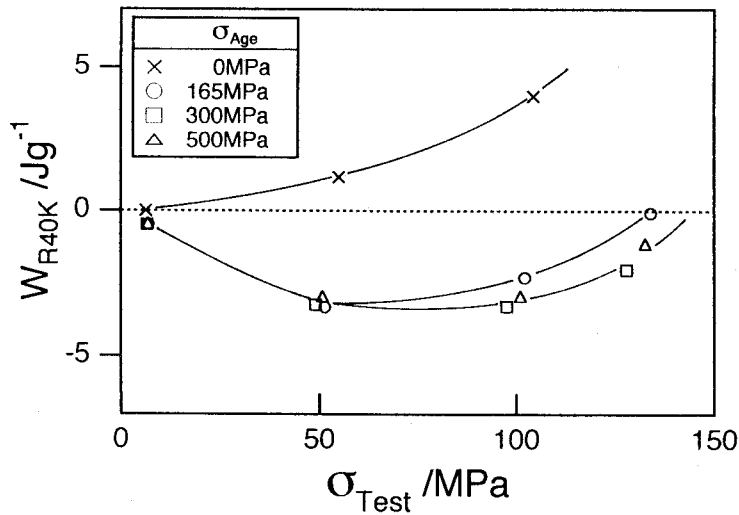


Fig. 4.5: Relation between the test stress (σ_{Test}) and the work (W_{R40K}) done on the unit mass of aged specimen. The value $-W_{\text{R40K}}$ is the work done by the specimen on the outside through the B2→R transformation

の単位質量あたりに対してなされる仕事 W_{R40K} は,

$$W_{\text{R40K}} = \frac{1}{\rho} \epsilon_{\text{R40K}} \sigma_{\text{R40K}} \quad (4.1)$$

と表すことができる。ここで、 ρ は試料の密度である。 W_{R40K} が負であれば試料は正の仕事 ($-W_{\text{R40K}}$) をする。したがって、 $-W_{\text{R40K}}$ は二方向形状記憶効果が機械を駆動する能力を示す

ひとつの指標となる。 W_{R40K} と σ_{Test} の関係を Fig. 4.5 に示す。無負荷で時効した試料 ($\sigma_{Age} = 0$ MPa) では、 W_{R40K} は正であり、その値は σ_{Test} の増加にともない単調に増加している。これに対して、 $\sigma_{Age} = 165, 300, 500$ MPa の応力下で時効した試料では W_{40K} は負であり、 $-W_{40K}$ は σ_{Test} が 50 から 100 MPa の間で最大をとる。このことは、本合金が二方向形状記憶効果により、機械を駆動する場合 50 から 100 MPa の付加応力に対して最も効率が良いことを意味している。 $-W_{40K}$ の値は $\sigma_{Age} = 165$ MPa で時効した試料より、 $\sigma_{Age} = 300, 500$ MPa で時効した試料の方が少し大きい。

4.3.3 B2→R 変態開始温度に及ぼす付加応力の影響

試験応力を付加した状態での B2→R 変態開始温度 (M_s^R) は Fig. 4.3(b) に示すように歪-温度曲線から求めることができる。ここで M_s^R を次のように定義する。すなわち、無負荷で時効した試料に対しては試料が冷却過程において伸びはじめる温度とし、応力下で時効した試料にたいしては収縮しはじめる温度とする。

無負荷で時効した試料における M_s^R と σ_{Test} の関係を Fig. 4.6(a) に示す。この図によると、 M_s^R は σ_{Test} が大きくなるにともない上昇することがわかる。これは一般的に熱弾性型マルテンサイト変態でみられる挙動である^{17, 18)}。

引張応力下で時効した試料における M_s^R と σ_{Test} の関係を Fig. 4.6(b) に示す。この図から、これらの試料では、 M_s^R は σ_{Test} が大きくなるにつれ低下することがわかる。これは無負荷で時効した場合と反対の挙動である。この理由については、第5章で考察する。

Fig. 4.6(b) に示した M_s^R と σ_{Test} の関係より、応力下で時効した試料では応力誘起 R→B2 変態が起こることが予想される。いま、試料に M_s^R より少し低い温度において Fig. 4.6(b) の矢印で示すように応力を付加する場合を考えてみる。応力が図中の実線を超えると R 相は完全に消える、すなわち外部応力により R 相から母相が誘起される筈である。実際に応力誘起 R→B2 変態が起こることを第5章で示す。

4.3.4 引張応力下での B2↔R↔B19' 変態にともなう形状変化

これまでの、B2↔R 変態にともなう形状変化と変態温度についての結果を述べてきた。ここでは、B2↔R↔B19' 変態にともなう形状変化と変態温度についての結果を述べる。

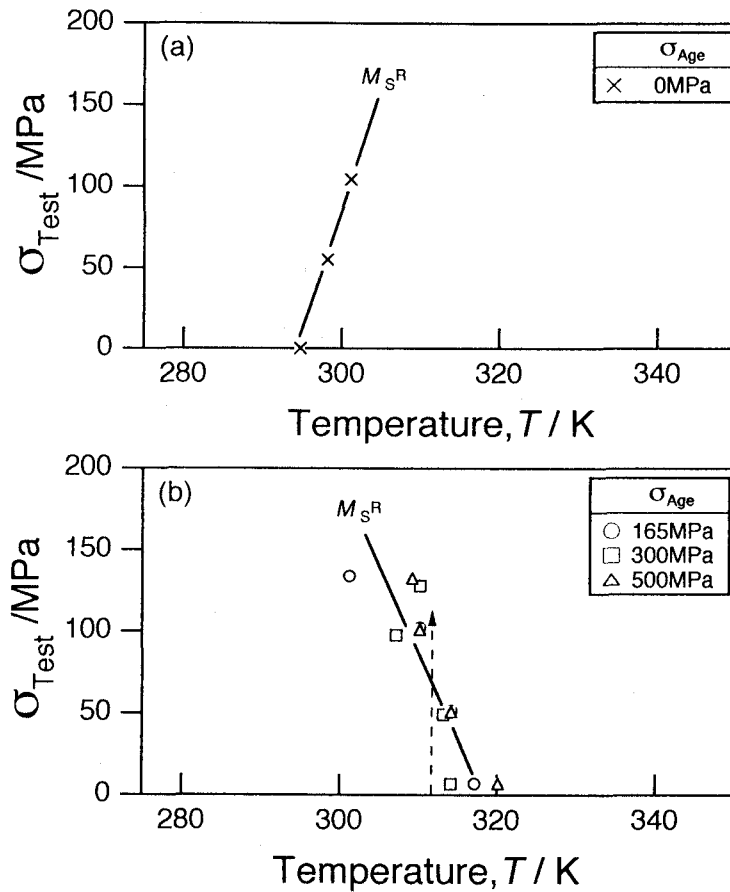


Fig. 4.6: Relation between test stress (σ_{Test}) and the B2→R transformation start temperature (M_s^R) of specimens (a) aged under no applied stress, (b) aged under applied stress of 165, 300 and 500 MPa.

Fig. 4.7(a) は無負荷で時効した試料の歪-温度曲線である。冷却過程において、試料は B2→R 変態および R→B19' 変態にともなって伸び、その大きさは、 σ_{Test} が大きくなるにつれ、増加している。50 MPa あるいは 100 MPa の荷重下で熱サイクルをおこなうと、B2→B19' 変態により回復不能な歪が残存する。

Fig. 4.7(b) は 300 MPa の引張応力下で時効した試料の歪-温度曲線である。試験荷重が小さい場合 ($\sigma_{\text{Test}} = 6.7 \text{ MPa}$) 試料は B2→R 変態および R→B19' 変態にともなって収縮し、B19' →R 変態および R→B2 変態にともなって伸びている。これらの変態開始温度 M_s^R , $M_s^{B19'}$, $A_s^{B19'}$, A_s^R を図中に示した。熱サイクル試験を 49.1 MPa 以上の試験応力下でおこなった場合は、B2→R 変態にともなって試料は収縮するが R→B19' 変態にともなって試料は伸びる。R→B19' 変態にともなう伸びは σ_{Test} が大きいほど大きい。この挙動は無負荷で時効した試料の R→B19' 変態にと

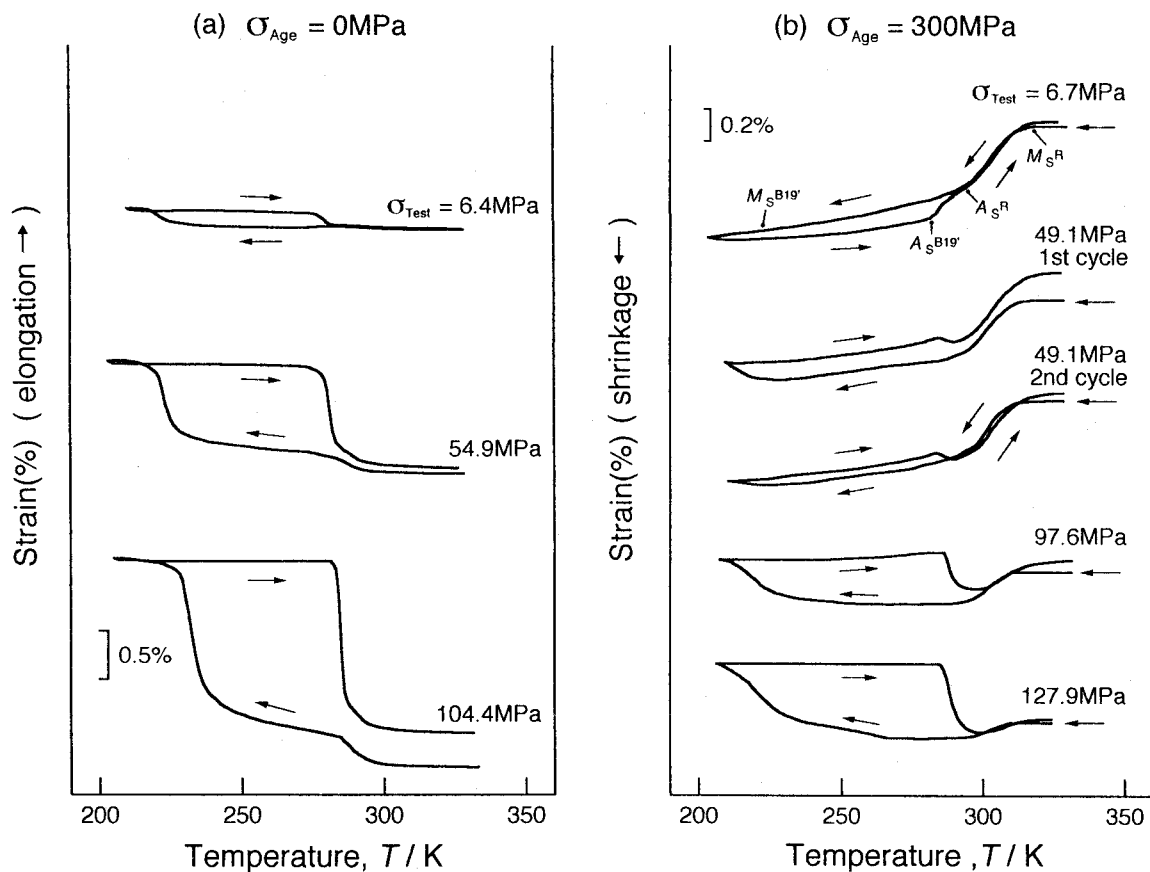


Fig. 4.7: Strain versus temperature curves obtained by thermal cycling tests made under various applied stress (σ_{Test}) of specimens (a) aged under no applied stress, (b) aged under an applied stress of 300 MPa.

もなう挙動と似ている (Fig.4.7(a))。 $\sigma_{\text{Test}} = 49.1$ MPa 以上で熱サイクル試験をおこなった場合、回復不能な歪が残留している。この回復不能な歪は熱サイクルを繰り返すと小さくなる。たとえば、49.1 MPa の試験荷重での2回目の熱サイクル (図中の 2nd cycle と記した曲線) 試験での回復不能歪は1回目の熱サイクル (図中の 1st cycle と記した曲線) のそれより小さくなっている。

同様の熱サイクル試験を 165 MPa, 500 MPa の応力下で時効した試料に対しておこない、300 MPa の応力下で時効した場合とほぼ同様の結果を得た。

Fig.4.8 に熱サイクル試験より求めた σ_{Test} と R \rightarrow B19' 変態開始温度 ($M_s^{B19'}$) および B19' \rightarrow R 変態開始温度 ($A_s^{B19'}$) の関係を示す。すべての試料について、 $M_s^{B19'}$, $A_s^{B19'}$ はいずれも σ_{Test} が大きいほど高くなっている。このことより、Ti₃Ni₄ が優先的に配向して析出しているか否かは、 $M_s^{B19'}$, $A_s^{B19'}$ の試験応力依存性に影響しないことがわかる。すなわち、Ti₃Ni₄ 相の析出物は R \rightarrow B19' 変

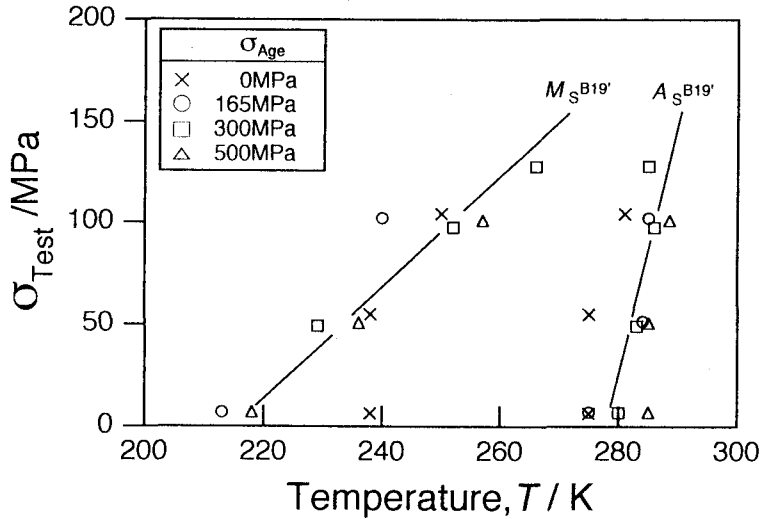


Fig. 4.8: Relation between test stress (σ_{Test}) and transformation start temperatures of the R \rightarrow B19' transformation ($M_S^{\text{B19}'}$), and its reverse transformation ($A_S^{\text{B19}'}$).

態およびその逆変態に大きくは影響しないといえる。

4.4 結論

引張応力下 ($\sigma_{\text{Age}} = 0, 165, 300, 500$ MPa) で時効処理した Ti-51Ni(at%) 合金のマルテンサイト変態と二方向形状記憶効果を透過電子顕微鏡観察, 走査示差熱分析, 定荷重熱サイクル試験により調べ, 以下の結果を得た。

- (1) すべての試料は B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19' 変態を示す。B2 \rightarrow R 変態および R \rightarrow B2 変態開始温度は σ_{Age} が大きくなるにつれわずかに高くなる。Ti₃Ni₄ 析出物はその晶癖面が σ_{Age} の方向に垂直になるように析出する。
- (2) 無負荷で時効処理 ($\sigma_{\text{Age}} = 0$ MPa) した試料のマルテンサイト変態挙動と形状記憶挙動は溶体化処理状態で B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19' 変態を示す試料の挙動と類似している。ただし, 形状変化量は溶体化処理した試料の約 1/4 程度である。
- (3) 引張応力下で時効処理 ($\sigma_{\text{Age}} = 165, 300, 500$ MPa) した試料は B2 \rightarrow R 変態にともない収縮し, その収縮量は試験荷重 (σ_{Test}) が大きくなるにつれ減少する。これらの試料は σ_{Test} が 50 MPa から 100 MPa のとき最も効率よく仕事をする。B2 \rightarrow R 変態開始温度は σ_{Test} が大きくなるにつれ低下する。これらの試料は σ_{Test} が 7 MPa 程度であれば R \rightarrow B19' 変態にと

もない収縮するが、 σ_{Test} が50 MPa 以上では R \rightarrow B19' 変態にともない伸びる。回復不能な歪は B2 \leftrightarrow R 変態の温度範囲では残留しないが、B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19' 変態の温度範囲では残留する。

参考文献

- (1) M. Nishida and T. Honma: *Scripta Metall.*, **18** (1984), 1293.
- (2) M. Nishida and T. Honma: *Scripta Metall.*, **18** (1984), 1299.
- (3) M. Nishida, C. M. Wayman and T. Honma: *Scripta Metall.*, **18** (1984), 1389.
- (4) T. Honma: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*, Nara, (1986), pp 706.
- (5) R. Kainuma, M. Matsumoto and T. Honma: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*, Nara, (1986), pp717.
- (6) T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda: *J. Less-Common Metals*, **125** (1986), 157.
- (7) T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu and K. Otsuka: *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **27** (1986), 731.
- (8) M. Nishida, C. M. Wayman, R. Kainuma and T. Honma: *Scripta Metall.*, **20** (1986), 731.
- (9) D. Y. Li, X. F. Wu and T. Ko: *Phil. Mag. A*, **63** (1991), 603.
- (10) Q. Chen, X. F. Wu and T. Ko: *Scripta Metall.*, **29** (1993), 49.
- (11) T. Tadaki, Y. Nakata and K. Shimizu: *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **28** (1987), 883.
- (12) E. Goo and R. Sinclair: *Acta Metall.*, **33** (1985), 1717.
- (13) G. Airoidi, S. Besseghini, G. Riva and T. Saburi: *Mater. Trans. JIM*, **35** (1994), 103.
- (14) T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno: *Mater. Trans. JIM*, **33** (1992), 271.
- (15) H. C. Lin and R. Kaplow: *Metall. Trans. A*, **12** (1981), 2101.
- (16) S. Miyazaki and K. Otsuka: *Metall. Trans. A*, **17** (1986), 53.
- (17) N. Nakanishi: *Shape Memory Effects in Alloys*, Edited by J. Perkins, Plenum Press, New York and London (1975) pp. 172.
- (18) I. Tamura and C. M. Wayman: *Martensite*, Edited by G. B. Olson and W. S. Owen, ASM International (1992), Chapter 12.

第5章 Ti_3Ni_4 を配向析出させた Ti-Ni 合金に おける応力誘起 R \rightarrow B2 変態

5.1 緒言

マルテンサイト変態をする多くの合金において、一軸外部応力はマルテンサイトの生成を助ける。それゆえ、Fig. 5.1(a) に示すように、これらの合金の変態開始温度は応力を付加すると上昇する。^{1, 2)} このような合金では、変態開始温度より少し上の温度で応力を付加すると応力誘起マルテンサイト変態が起こる。^{3, 4)} この過程を Fig. 5.1(a) に矢印で示してある。このような現象は多くの熱弾性型マルテンサイト変態をする合金で見られている。

ところが、前章で示したように応力下で時効することにより Ti_3Ni_4 を優先析出させた Ti-51Ni 合金においては、Fig. 5.1(b) に示すように応力が大きくなるにつれ B2 \rightarrow R 変態開始温度が下がる。したがって、変態開始温度以下で応力を付加すると Fig. 5.1(b) に矢印で示すような応力誘起 R \rightarrow B2 変態が起こるものと予想される。この章では応力誘起 R \rightarrow B2 変態が実際に起こることを確かめるとともに、その理由を熱力学的に説明した結果について述べる。

5.2 実験方法

Ti-51Ni(at%) 合金を真空誘導溶解により作製し、熱間圧延により 1.3 mm の板とした。この圧延板より、評点間距離 30 mm、幅 3 mm、厚さ 0.5 mm の引張試験片を圧延方向が引張方向と一致するように切り出した。引張試験片には 1123 K で 3.6 ks の溶体化処理をおこなった後、300 MPa の引張応力の下 773 K で 6 ks の時効処理を施した。この処理により、 Ti_3Ni_4 相はその晶癖面が引張方向に平行になるように配向析出する (Fig. 4.2 参照)。

応力誘起の相変態は試験片を引張変形させながら応力と電気抵抗を同時に測定することにより検出した。このように、電気抵抗により相変態が検出できる理由は、B2 \rightarrow R 変態およびその逆変態にともない電気抵抗が顕著に変化するからである。

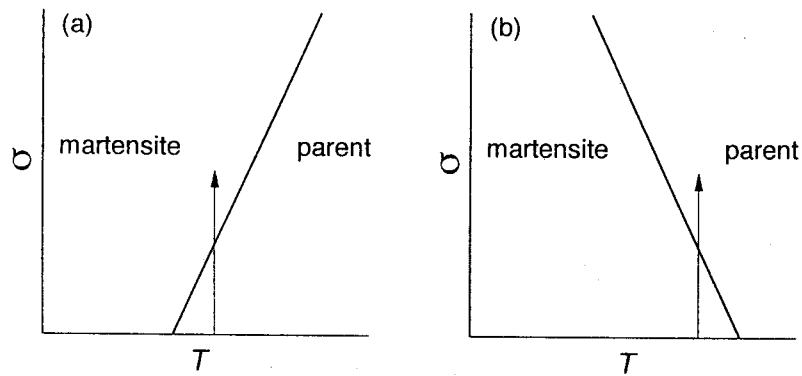


Fig. 5.1: Schematic illustrations showing stress (σ) dependence of transformation temperature. In (a), transformation temperature increases as σ increases; in (b), it decreases as σ increases. The arrows in (a) and (b) are the path of stress induced transformation.

引張試験は一定の温度に保った 3M の フロリナート FC-77 の中に試験片を浸けて、歪速度 $\dot{\epsilon} = 2.5 \times 10^{-4}/\text{s}$ でおこなった。電気抵抗測定は直流四端子法により 500 mA の電流を流しておこなった。

5.3 結果

この章においては、抵抗率を表すのに真の抵抗率ではなく、次式で定義する公称抵抗率 ρ_n を用いる。

$$\rho_n = R \frac{t_0 \cdot w_0}{l_0} \quad (5.1)$$

ここで、 t_0 , w_0 , l_0 はそれぞれ外部応力が付加されていない状態での室温における試料の厚み、幅、長さであり、 R は抵抗値である。

この定義に基づく ρ_n は、通常の金属あるいは合金の電気抵抗率の温度依存性測定において、(真の) 抵抗率として用いられている。これは、試料の相変態あるいは熱膨張にともなう形状変化が小さいためである。この章においてわざわざ“公称”と呼ぶのは相変態にともなう試料の自発形状変化ならびに引張変形による試料の形状変化が電気抵抗値に及ぼす影響を無視することができないためである。このように形状変化が大きい場合、上式の ρ_n はみかけの抵抗率であり、真の抵抗率とは異なる。

ρ_n が形状変化によりどのように変化するかについて考える。いま、ある特定の温度において、

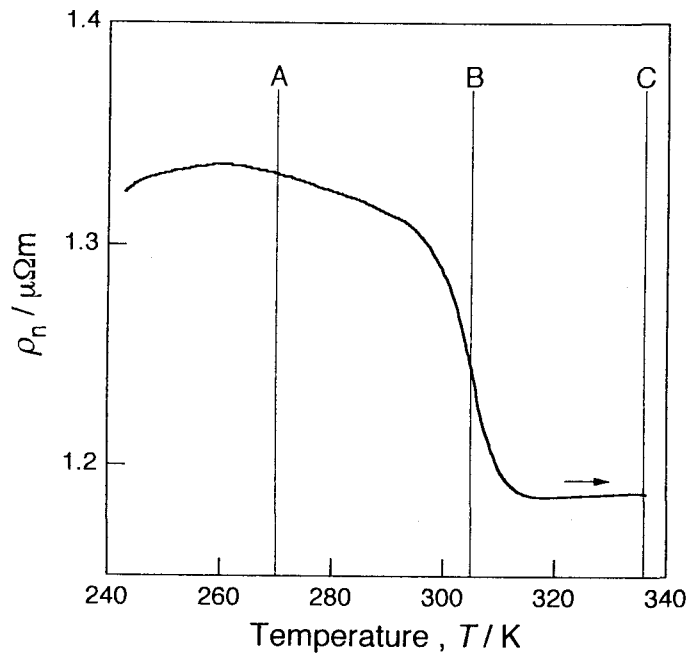


Fig. 5.2: Temperature dependence of the "nominal" resistivity (ρ_n) of a Ti-51Ni(at%) alloy aged under an applied stress of 300 MPa. Measurement was made in the heating process.

試料に変形を与えていない状態での公称抵抗率を ρ_{n0} であるとする。試料に引張変形を与えた場合、もし試料の真の抵抗率が変化しないとすると、変形した状態における公称抵抗率は

$$\rho_n = \rho_{n0}(1 + (1 + 2\nu)\epsilon) \quad (5.2)$$

のように表すことができる。ここで、 ν はポアソン比、 ϵ は試料の引張方向への歪量であり、 $\epsilon \ll 1$ であると仮定した。式 (5.2) より、真の抵抗率が変化しなければ ρ_n は ϵ に対して直線的に増加することがわかる。式 (5.2) を用いて引張応力下で時効処理した Ti-51Ni 合金の自発形状変化による抵抗率変化を推定する。前章の Fig.4.3(b) より低温から加熱する際試料は約 0.5% 伸びることがわかり $\epsilon = 0.5\%$ である。 $\nu = 1/3$ と仮定すると $\rho_n = 1.008\rho_{n0}$ となる。すなわち、もし試料の真の電気抵抗率が変化しないならば、引張応力下で時効処理した Ti-51Ni 合金は昇温において R→B2 変態にともなう形状変化により公称抵抗率が 0.8% だけ増加することとなる。

Fig. 5.2 に Ti_3Ni_4 を配向析出させた Ti-51Ni(at%) 合金における ρ_n -温度曲線を示す。測定はいったん 240 K まで冷却した後の加熱過程においておこなった。なお、240 K はこの合金の R→B1' 変態開始温度よりも上であり、この温度で試料は R 相状態である。295 K から 315 K

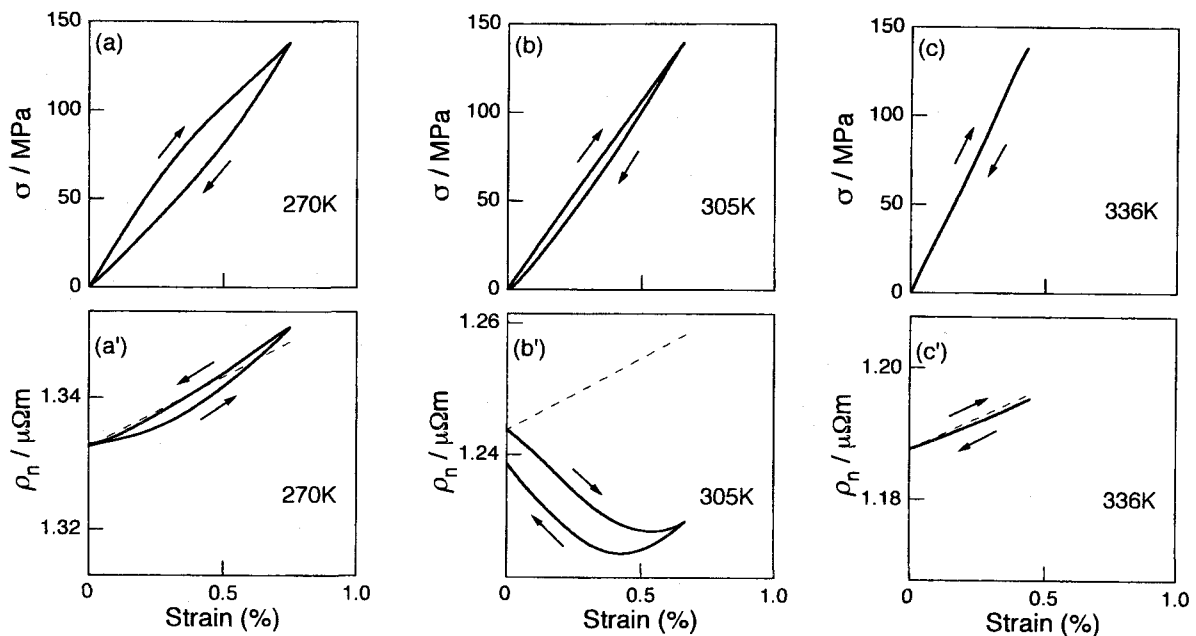


Fig. 5.3: Results of tensile tests combined with simultaneous resistance measurements of a Ti-51Ni(at%) alloy aged under an stress of 300 MPa. (a), (b) and (c) are stress vs strain curves. (a'), (b') and (c') are corresponding "nominal" resistivity (ρ_n) vs strain curves. Tests were made at the temperatures indicated in. The change in ρ_n due to shape change is shown by dashed lines.

の温度範囲では ρ_n の値はほぼ一定である。315 K 以上では温度上昇にともない ρ_n の値は急激に小さくなっている。これは熱誘起 R→B2 変態により真の抵抗率が下がっているためである。B2 相における ρ_n の値は R 相における値より約 10% ほど小さくなっている。この変化の大きさは形状変化から予想される ρ_n の変化 (約 0.8%) の約 10 倍である。したがって、たとえ試料が形状変化しても、応力誘起の相転移は十分に検出可能であることがわかる。

ここで、Fig.5.2 の B で示した温度すなわち R 相と B2 相が共存する温度において引張応力を加えると ρ_n の値はどのように変化するかについて考える。もし、応力誘起 R→B2 変態が起これると ρ_n は小さくなり、応力誘起 B2→R 変態が起これると ρ_n は大きくなるはずである。すなわち、 ρ_n の変化により、いずれの相変態が起こっているかがわかることになる。

そこで、Ti₃Ni₄を配向析出させた Ti-51Ni(at%) 合金の加熱過程の種々の温度において、試験片を引張変形させながら応力と電気抵抗を同時に測定することにより、応力誘起相変態の検出をおこなった。Fig.5.3 は 270 K, 305 K, 336 K における結果であり、それぞれ Fig.5.2 の A, B, C の温度に対応する。Fig.5.3(a),(b),(c) は応力-歪曲線であり、(a'),(b'),(c') は対応する ρ_n -歪曲線

である。ここで、横軸の歪には治具の弾性変形による歪が含まれており、試料の実際の歪（特に弾性域における値）は表示している値より小さい。(a'),(b'),(c')において、実線は測定値であり、破線は形状変化による ρ_n の変化であり式(5.2)から求めた。ここでポアソン比は1/3とした。

Fig.5.3(a)(a')の温度(270 K)はR→B2変態開始温度より十分に低く、この温度においては応力を付加していない状態で試料はR相の状態にある。⁷⁾(a)でみられるように、この温度における応力-歪曲線には負荷過程と除荷過程の間にヒステリシスがある：この理由については後に考察する。また、対応する ρ_n -歪曲線において、 ρ_n は歪の増加にともない増加している。測定値は計算値(破線)と近いので、 ρ_n の変化は主に試料の形状変化によるといえる。

Fig.5.3(b)(b')の温度(305 K)においては、応力を付加していない状態で試料はR相とB2相の混在状態となっている。この温度における応力-歪曲線(b)にはわずかにヒステリシスがみられる。対応する ρ_n -歪曲線(b')において、 ρ_n は歪の増加にともない減少している。この ρ_n の減少は応力誘起R→B2変態が起きていることを強く示唆している。

Fig.5.3(c)(c')の温度(336 K)においては応力を付加していない状態で試料はB2相の状態にある。この温度はR→B2変態終了温度より充分高く、応力誘起変態は起こらないと考えられる。応力-歪曲線(c)は直線的であり、ヒステリシスは存在しない。対応する ρ_n -歪曲線(c')もまた直線的である。 ρ_n の実測値は形状変化から求めた計算値(破線)とよく一致している。

次節で考察するように、応力誘起R→B2変態が起こり得るのは Ti_3Ni_4 を配向析出させているためであり、 Ti_3Ni_4 を含まないで熱誘起B2↔R変態をするTi-Ni合金は応力誘起B2→R変態をすることが知られている。したがって、 Ti_3Ni_4 を含まないような合金についてB2相とR相が共存状態となっている温度で引張応力を加えると、B2→R変態が起こるために、 ρ_n は歪の増加とともに増加するはずである。このことを確認するために上記と同様の実験を溶体化処理直後のTi-48.5Ni-1.5Fe(at%)合金についてもおこなった。この合金は、 Ti_3Ni_4 を含まないでB2↔R変態を起こす。

Fig.5.4にTi-48.5Ni-1.5Fe(at%)合金における ρ_n の温度依存性を示す。測定は270 Kまで冷却した後の加熱過程についておこなった。 ρ_n の急峻な減少は熱誘起R→B2変態によるものである。

Ti-48.5Ni-1.5Fe合金について270 Kまで冷却した後の加熱過程の種々の温度において、試験片を引張変形させながら応力と電気抵抗を同時に測定した結果をFig.5.5に示す。試験温度は270 K, 305 K, 336 Kであり、それぞれFig.5.4のA, B, Cの温度に対応する。

Fig.5.5(a)(a')の温度(281 K)において、応力を付加していない状態で試料はほぼR相の状態に

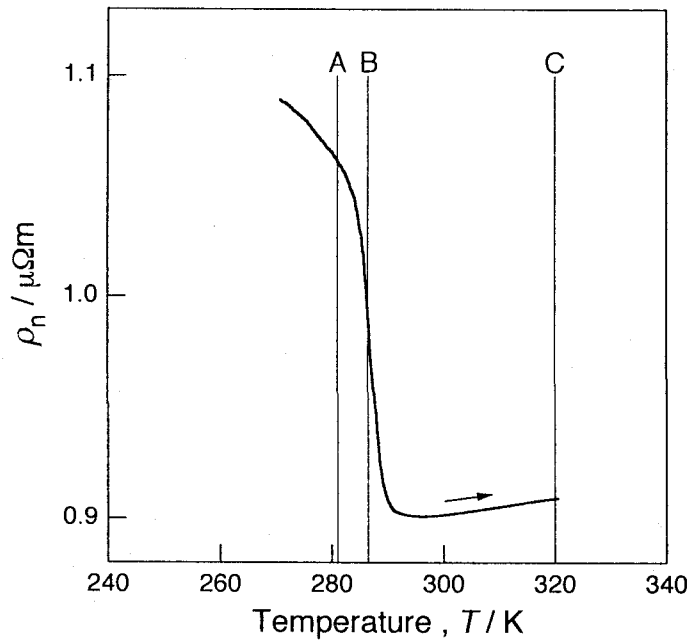


Fig. 5.4: Temperature dependence of the "nominal" resistivity (ρ_n) of a Ti-48.5Ni-1.5Fe(at%) alloy. Measurement was made in the heating process.

ある。応力-歪曲線 (a) にはヒステリシスおよび残留歪がある。また、対応する ρ_n -歪曲線 (a') において ρ_n は歪が大きくなるにつれ大きくなっており、Ti-51Ni(at%) 合金における同じR相状態における測定結果 (Fig. 5.3(a')) と類似している。

Fig. 5.5(b)(b') の温度 (286 K) において、応力を付加していない状態で試料はB2相とR相の共存状態である。応力-歪曲線 (b) はTi-51Ni(at%) のそれ (Fig. 5.3(b)) と類似している。ところが、 ρ_n -歪曲線 (b') はTi-51Ni(at%) のそれ (Fig. 5.3(b')) と著しく異なっている。すなわち、歪が増すにつれ、この合金においては ρ_n は増加しているが、Ti-51Ni(at%) 合金においては ρ_n は減少している。この合金における ρ_n の歪に対する増大率は、形状変化から予想される値 (破線) に比べはるかに大きい。この大きな ρ_n の変化は応力誘起B2→R変態によるものである。

Fig. 5.5(c)(c') の温度 (320 K) はR→B2変態終了温度より充分高く、この温度で試料はB2相の状態にある。応力-歪曲線 (c) ならびに ρ_n -歪曲線 (c') はともに直線的であり、Ti-51Ni(at%) 合金の対応する温度における結果 (Fig. 5.3(c)(c')) と類似している。

Fig. 5.3, Fig. 5.5の結果を総括すると、Fig. 5.3(b') における歪の増大 (応力の増大) にともなう ρ_n の減少は、応力誘起R→B2変態に由来すると結論づけることができる。

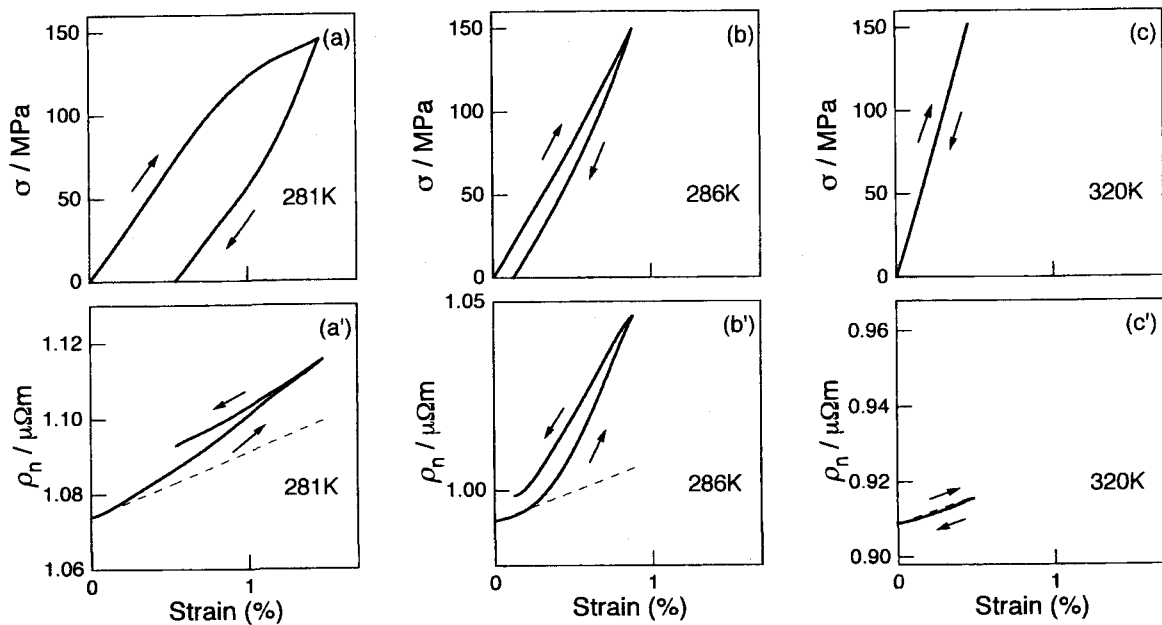


Fig. 5.5: Results of tensile tests combined with simultaneous resistance measurements of a Ti-48.5Ni-1.5Fe(at%) alloy. (a), (b) and (c) are stress vs strain curves. (a'), (b') and (c') are corresponding "nominal" resistivity (ρ_n) vs strain curves. Tests were made at the temperatures indicated in. The change in ρ_n due to shape change is shown by dashed lines.

5.4 考察

5.4.1 応力誘起 R→B2 変態の熱力学的解釈

応力下で時効処理した Ti-51Ni(at%) 合金において応力誘起 R→B2 変態が起こることを前節で示した。この節では、この変態が起こる理由を熱力学的に説明する。

簡単にするために、変態過程は可逆過程であるとして取り扱う*。したがって、ここでは正変態開始温度 (M_s) や逆変態終了温度 (A_f) のかわりに平衡温度 T_0 を用いて議論をおこなう。母相 (B2 相) およびマルテンサイト (R 相) のギブスの自由エネルギーをそれぞれ G_p , G_m とし、その差を $\Delta G (= G_m - G_p)$ とする。 $\Delta G < 0$ であればマルテンサイトが安定であり、 $\Delta G > 0$ であれば母相が安定である。変態に及ぼす応力の影響を考えるために、 ΔG を 3 つの項に分割する。

$$\Delta G = \Delta G_{el}^i + \Delta G_{el}^e + \Delta G_{ot} \quad (5.3)$$

ここで、 ΔG_{el}^i は内部応力による弾性エネルギーの差、 ΔG_{el}^e は外部応力による弾性エネルギーの

*B2→R 変態のヒステリシスは極めて小さいので、可逆過程として取り扱っても大きな問題は生じない。

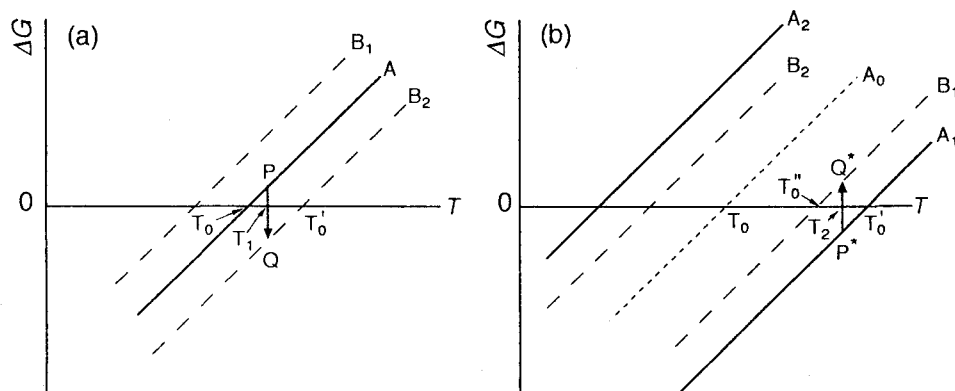


Fig. 5.6: Schematic illustrations of ΔG vs T relations. The arrow from P to Q in (a) is the path of stress induced martensitic ($B_2 \rightarrow R$) transformation. The arrow from P^* to Q^* in (b) is the path of stress induced reverse ($R \rightarrow B_2$) transformation.

差, ΔG_{ot} はその他の一般化力による自由エネルギーの差である[†]。外部応力が付加されていない状態では ΔG_{el}^e は零である。外部応力の効果をふたつの場合について考察する。

はじめに, マトリックスに微細な析出物が無い状態あるいは, 析出物の効果が無視できる場合について考える。この場合, ΔG_{el}^e は生成するどのバリエントに対しても同じであると考えられる。また, ΔG_{ot} も同様であると考えられる。したがって, 応力を付加していない状態での ΔG と T の関係はどのバリエントに対しても Fig. 5.6(a) の A のようになる。外部応力を付加した場合, ΔG_{el}^e はバリエントごとに異なった値となる: 外部応力に対して有利なバリエントでは $\Delta G_{el}^e < 0$ であり, 不利なバリエントでは $\Delta G_{el}^e > 0$ である。したがって, 外部応力下における ΔG の温度依存性は外部応力に対して有利なバリエント, 不利なバリエントについてそれぞれ B_2 , B_1 のように表される。したがって, 外部応力下における冷却過程において変態は T_0 より高温の T_0' で起こる。このようにして, 外部応力により変態温度は上昇する。いま, T_0 より少し高い温度 T_1 において外部応力を付加すると, ΔG は P で示した正の値から Q で示した負の値へと変化し, 応力誘起マルテンサイト変態が起こる。

つぎに, 微細な析出物が特定の応力場をマトリックスに形成している場合について考える。引張応力下において時効することにより Ti_3Ni_4 を配向析出させた Ti-51Ni(at%) 合金は, この場合に相当する。先の場合と同様に ΔG_{ot} はすべてのバリエントについて同じ値であると考えられる。内部応力, 外部応力がともに働いていないという仮想的な状態においては $\Delta G-T$ の関係は Fig. 5.6(b)

[†]温度による自由エネルギー差もこの項に含まれる。

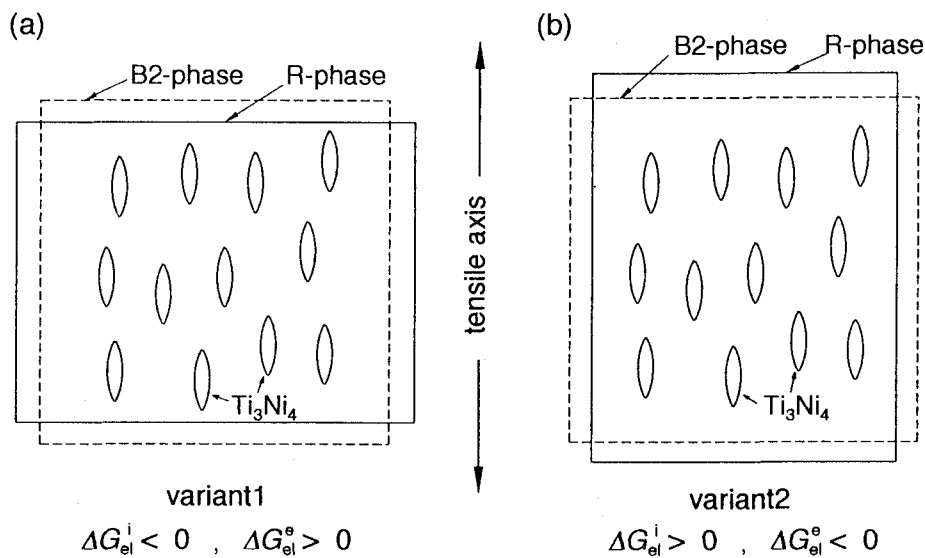


Fig. 5.7: Schematic illustrations showing aligned particles of Ti_3Ni_4 and shape change due to B2→R transformation. The shape of the B2-phase shown by dashed rectangle changes to that of the R-phase shown by solid rectangle. In (a), the R-phase expands to the habit plane normal of the particles and contracts to the direction of the tensile axis. In (b), the R-phase contracts to the habit plane normal of the particles and expands to the direction of the tensile axis.

の A_0 のように表すことができる。この仮想的な状態における平衡温度を T_0 で示してある。微細な析出物が特定の応力場をマトリックスに形成している場合、マルテンサイト (R 相) の ΔG_{el}^i はバリエントごとに異なった値となる。この内部応力場は配向させた析出物の晶癖面に垂直な方向に伸びるバリエントに対して有利に働き、この方向に収縮するバリエントに対して不利に働く。前者のバリエントのひとつを *variant 1* と呼び、後者のバリエントのひとつを *variant 2* と呼ぶことにする。*variant 1* については $\Delta G_{el}^i < 0$ であり、*variant 2* については $\Delta G_{el}^i > 0$ である。したがって、外部応力が付加されていない状態における ΔG と T の関係は *variant 1*, *variant 2* についてそれぞれ Fig.5.6(b) において A_1 , A_2 のように表すことができる。外部応力が負荷されていない状態において B2→R 変態は T_0' で起こる。

Fig.5.7 に示すように、*variant 1* は引張方向に縮むため、このバリエントに外部から引張応力が付加される場合、 $\Delta G_{el}^e > 0$ である。*variant 2* は引張方向に伸びるため、このバリエントについては $\Delta G_{el}^e < 0$ である。したがって、外部引張応力下での ΔG と T の関係は *variant 1*, *variant 2* についてそれぞれ Fig.5.6(b) において B_1 , B_2 のように表すことができる。したがって、引張応力下での冷却過程において、変態は T_0' より低温の T_0'' で起こる。このようにして、外部引張応力が

働くと変態温度は低下する。

今、 T_0 より少し低温の T_2 において引張応力を付加すると ΔG は P^* で示した負の値から Q^* で示した正の値に変化する。したがって、引張応力を付加することにより、マルテンサイト (R 相, *variant 1*) から母相に変態することになる。引張応力の増大にともない、曲線 B_1 は上方へシフトし、曲線 B_2 は下方へシフトする。もし、温度 T_2 において、曲線 B_2 における ΔG が負になれば応力により誘起した母相は、再度マルテンサイト (R 相, *variant 2*) に変態することになる。したがって、もし外部引張応力が降伏応力を超えない範囲にあれば、応力誘起変態は $R(\textit{variant 1}) \rightarrow B2 \rightarrow R(\textit{variant 2})$ と記述できる。

5.4.2 R 相における双晶変形による擬弾性

Fig. 5.3(a) と Fig. 5.5(a) の応力-歪曲線はいずれもマルテンサイト (R 相) の状態で引張試験をおこなった結果であり、いずれにもヒステリシスが見られるが、これらの間には大きな相違がある。Fig. 5.3(a) においては残留歪があるのにたいして、Fig. 5.5(a) にはない。前者に存在する残留歪は逆変態終了温度以上に加熱すると完全に消失し、応力を付加する前の形状に戻る。これは、形状記憶効果に他ならない。これに対して、後者の挙動は擬弾性である。試験は変態温度より十分に低い温度でおこなっており、この擬弾性は応力誘起マルテンサイト変態[†]あるいは応力誘起逆変態によるものとは考えられない。この擬弾性は双晶変形によるものに違いない。

双晶変形による擬弾性は銅基の形状記憶合金や Au-Cd 形状記憶合金において現れることが知られており、ゴム弾性的挙動と呼ばれている。銅基形状記憶合金や Au-Cd 形状記憶合金におけるゴム弾性的挙動はマルテンサイト状態で時効することによる局所的な構造の変化により説明されている。^{8, 9)} ところが、Ti-Ni 合金ではマルテンサイト状態での時効の効果はほとんど無いことが知られており、R 相状態での擬弾性もこれまで報告されていなかった。それでは、なぜ応力下で時効処理した Ti-51Ni(at%) 合金において R 相状態で擬弾性が現れるのであろうか。

Fig. 5.3(a) に示した擬弾性は Ti_3Ni_4 がつくる内部応力により説明することができる。外部応力を付加する前の状態では、試料は Ti_3Ni_4 がつくる内部応力に対して有利なバリエーション[†]だけから構成されている。このバリエーションは外部引張応力に対しては不利であるため、引張応力を付加すると部分的に引張応力に対して有利なバリエーションへと変化するであろう。ところが、この変化し

[†]通常、形状記憶合金を変態温度より少し高い温度で応力誘起マルテンサイト変態させると擬弾性が現れる。

た後のバリエーションは内部応力に対しては不利であるため、外部応力を取り除くともとのバリエーションへと戻ってしまう。このようにして、 Ti_3Ni_4 を配向析出させたTi-Ni合金は擬弾性をしめすことになる。

5.4.3 ρ_n -歪曲線について

Fig. 5.3 および Fig. 5.5 に示した ρ_n -歪曲線の特徴について考察する。

母相状態で試験をおこなった場合 (Fig. 5.3(c'), Fig. 5.5(c')) は ρ_n -歪曲線にはヒステリシスは現れないが、R相状態で試験をおこなった場合 (Fig. 5.3(a'), Fig. 5.5(a')) や母相とR相の共存状態で試験をおこなった場合 (Fig. 5.3(b'), Fig. 5.5(b')) にはヒステリシスが現れている。

このヒステリシスが現れる理由のひとつはR相において電気抵抗率に異方性があるためと考えられる。すなわち、R相の電気抵抗率に異方性があり、かつ負荷過程と除荷過程においてR相のバリエーションの配置が異なっているとすると、歪が同じだとしても電気抵抗率は負荷過程と除荷過程とで異なった値を示すであろう。

また、引張試験において等温過程を厳密に保持することが困難であることもヒステリシスが現れる理由のひとつとして挙げられる。等温過程が保持できないのは、相変態にともなう潜熱が原因である。B2→R 変態をすると発熱するので、この変態により試料温度は少し上昇する。これにともない、電気抵抗率は等温過程が厳密に保持されている場合より、少し小さくなる。一方、R→B2 変態をすると吸熱するので試料温度は少し降下する。これにともない、電気抵抗率は等温過程が厳密に保持されている場合より少し大きくなる。

Fig. 5.3(c') および Fig. 5.5(c') において、 ρ_n の歪に対する変化は、形状変化からもとまる計算値 (破線) とよく合っている。このことより何ら変態が関与しない場合には、式 (5.2) は ρ_n -歪曲線にたいする近似式となっていることがわかる。したがって、弾性の範囲内においては、真の電気抵抗率は一軸引張応力の影響を顕著には受けないと考えられる。

5.5 結論

引張応力下で時効することにより Ti_3Ni_4 相を配向析出させた Ti-51Ni(at%) 合金における応力誘起相変態を引張試験と同時に電気抵抗測定をおこなうことにより調べ、以下の結果を得た。

- (1) この合金において、応力誘起 R→B2 変態が起こる。
- (2) 上記の変態が起こるのは、熱的に誘起した R 相のバリエントは配向析出物による応力場には有利であるが、外部引張応力には不利であるためである。
- (3) この合金に対して R 相状態で引張試験をおこなうと、ゴム弾性的な挙動を示す。
- (4) ゴム弾性的な挙動をしめすのは、外部引張応力によりバリエントが変換されるが、変換されたバリエントは、内部応力に対して不利であるためである。

参考文献

- (1) J. R. Patel and M. Cohen: *Acta Metall.*, **1** (1953) 531
- (2) H. Warlimont, L. Delaey, R. V. Krishnan and H. Tas: *J. Mater. Sci.*, **9** (1974) 1545.
- (3) I. Tamura and C. M. Wayman: *Martensite*, Edited by G. B. Olson and W. S. Owen, ASM International (1992), Chapter 12.
- (4) 清水謙一, 唯木次男: 形状記憶合金, 舟久保熙康編, 産業図書 (1984), 第 1 章.
- (5) H. C. Lin and S. K. Wu: *Metall. Trans. A*, **24** (1993) 293.
- (6) R. Kainuma, M. Matsumoto and T. Honma: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*, Nara, (1986), p 717.
- (7) M. Nishida and T. Honma: *Scripta Metall.*, **18** (1984), 1293, 1299.
- (8) K. Marukawa and K. Tsuchiya: *Scripta Metall.* **32** (1995) 77.
- (9) T. Ohba, T. Finlayson, and K. Otsuka: *J. Phys. IV C8, PT.2*, **5** (1995), 1083.

第6章 Ti-Ni-Cu合金のB2→B19→B19'変態機構

6.1 緒言

等原子比組成付近のTi-Ni合金は高温でB2型構造をとる。Niの一部をCuで置換してもB2型構造をとり、最大約30at%まで、置換しても単相である¹⁾。ところが、7.5at%以上Cuを含有する合金は二元系Ti-Ni合金と変態過程が異なる。二元系Ti-Ni合金のマルテンサイト変態が母相(B2型構造)から単斜晶マルテンサイト(B19'型構造²⁾)あるいは母相からR相³⁾(三方晶系)を経て単斜晶マルテンサイトへと変態するのに対し、7.5at%以上Cuを含有する合金では、母相から斜方晶マルテンサイト(B19型構造)を経て単斜晶マルテンサイトへと変態する。^{4, 5, 6)} B2→B19'変態やB2→B19変態に関する格子対応・方位関係・せん断機構等はこれまでこれまでに報告がなされてきているが、^{7, 8, 9, 10, 11, 12, 13)} B19→B19'変態におけるこれら結晶学的特徴に関しては報告がなされていない。この章では、B2→B19→B19'変態がどのように進行するかを明確にした結果について述べる。

6.2 B2→B19'変態およびB2→B19変態の結晶学

B2→B19→B19'変態過程についての研究結果を述べる前に、B2→B19変態およびB2→B19'変態の結晶学について要約する。B2→B19変態における格子対応は、Table 6.1に示すとおりであり、¹²⁾ 変態にともない6つの格子対応バリエーションが生成する。また、変態初期において母相とB19相は明瞭な晶癖面をもち、晶癖面は母相指数の $\{334\}_p$ である¹¹⁾。B19相のバリエーション間にはTable 6.2に示すような二種類の双晶モードが存在し、バリエーションがぶつかり合うことにより生じる界面はこのような双晶モードに基づく界面である。

B2→B19'変態における格子対応は、Table 6.3の通りであり、12種類の格子対応バリエーションが存在する。バリエーションの間にはTable 6.4の双晶モードの存在が確認されている。⁹⁾

Table 6.1: Lattice correspondences between parent and orthorhombic (B19) martensite. p: parent, o: orthorhombic martensite.

Variant	$[100]_o$	$[010]_o$	$[001]_o$
1	$[100]_p$	$[011]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
2	$[100]_p$	$[0\bar{1}1]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
3	$[010]_p$	$[101]_p$	$[10\bar{1}]_p$
4	$[010]_p$	$[10\bar{1}]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
5	$[001]_p$	$[110]_p$	$[\bar{1}10]_p$
6	$[00\bar{1}]_p$	$[1\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$

Table 6.2: Twinning Modes observed in B19-martensite of Ti-Ni. K_1 : twinning plane; η_1 direction of shear in K_1 ; K_2 the second undistorted plane; η_2 intersection of K_2 and plane of shear; s : magnitude of twinning shear.

Twin	K_1	η_1	K_2	η_2	s
Type I	(111)	$[5.88 \bar{1} 4.88]$	$(4.06 \bar{1} 7.11)$	[211]	0.17
Compound	(011)	$[01\bar{1}]$	$(01\bar{1})$	[011]	0.11

6.3 方法

透過電子顕微鏡による変態過程の直接観察は変態機構を理解するうえで有効な手法である。観察中、試料の温度は電子線の照射により室温よりわずかに上昇し、その上昇温度は電子線の照射強度により調整することが可能である。したがって、 $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 変態温度が室温 (約 293 K) より少し高い合金を用いると、加熱・冷却ステージを用いることなしに、この変態過程を電子顕微鏡により直接観察することが可能となる。

Ti-Ni-Cu 合金において、明確に二段階の $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 変態を示すのは Cu 濃度が 7.5at% から 15at% の範囲であることが報告されているが、この濃度範囲の合金の $B19 \rightarrow B19'$ 変態開始温度は室温より低く、上述の条件を満足しない。ところで、 $B19 \rightarrow B19'$ 変態開始温度は Cu 濃度の減少にともない上昇するので、上述の条件を満足する合金は、Cu 濃度 7.5at% 以下の合金に限られる。

予備実験をおこなった結果、Ti-45.5Ni-5.0Cu(at%) 合金がほぼ、上述の条件を満足した。しかし、この合金の $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 変態を電子線の照射強度によりコントロールすることは困難であった。その理由は、この合金の変態温度が少し高すぎたためと考えられる。試みに、Al を

Table 6.3: Lattice correspondences between parent and monoclinic (B19') martensite. p: parent, m: monoclinic martensite.

Variant	$[100]_m$	$[010]_m$	$[001]_m$
1	$[100]_p$	$[011]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
1'	$[\bar{1}00]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
2	$[100]_p$	$[0\bar{1}1]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
2'	$[\bar{1}00]_p$	$[01\bar{1}]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
3	$[010]_p$	$[101]_p$	$[10\bar{1}]_p$
3'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$	$[10\bar{1}]_p$
4	$[010]_p$	$[10\bar{1}]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
4'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}01]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
5	$[001]_p$	$[110]_p$	$[\bar{1}10]_p$
5'	$[00\bar{1}]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}10]_p$
6	$[001]_p$	$[\bar{1}10]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$
6'	$[00\bar{1}]_p$	$[1\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$

Table 6.4: Twinning Modes observed in B19'-martensite of Ti-Ni.

K_1 : twinning plane; η_1 direction of shear in K_1 ; K_2 the second undistorted plane; η_2 intersection of K_2 and plane of shear; s : magnitude of twinning shear.

Twin	K_1	η_1	K_2	η_2	s
Type I	$(\bar{1}11)$	$[0.540 \ 0.460 \ 1]$	$(0.247 \ 0.506 \ 1)$	$[\bar{2}11]$	0.310
Type I	(111)	$[\bar{1}.512 \ 0.512 \ 1]$	$(\bar{0}.669 \ 0.338 \ 1)$	$[211]$	0.142
Type II	$(\bar{0}.72\bar{1} \ 1 \ 1)$	$[01\bar{1}]$	$(01\bar{1})$	$[\bar{1}.57\bar{3} \ 1 \ 1]$	0.280
Compound	(001)	$[100]$	(100)	$[001]$	0.238

1at%だけ添加すると、これらの変態温度は少しだけ低下し、電子顕微鏡内での変態過程の直接観察に適した合金となることがわかった。そこで、直接観察用として Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al(at%) 合金を、また変態終了後の組織観察に適した合金として Ti-45.5Ni-5.0Cu(at%) 合金を選び二段階変態過程を調べた。なお、次節で示す通り、これら二種類の合金の変態過程ならびに変態生成物は基本的には同じであり、変態温度が異なるだけである。

上記の二種類の合金を真空誘導溶解により作製し、熱間圧延により約 1 mm の板にした。これ

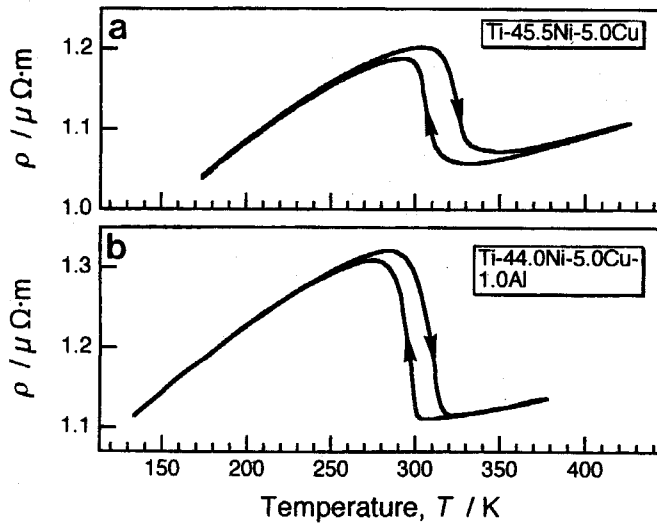


Fig. 6.1: Temperature dependence of electrical resistivity: (a) Ti-45.5Ni-5.0Cu(at%) alloy, (b) Ti-44.0Ni-5.0Cu-1Al(at%) alloy.

らの板に 1123 K で 3.6 ks 溶体化処理を施し、氷水中に焼き入れた。全般的な変態挙動を調べるために、電気抵抗の温度依存性を直流四端子法で測定した。変態生成物の相の同定のために、加熱・冷却ステージ付きのディフラクトメータを用いて X 線回折実験をおこなった。線源として Cu ターゲットを用い、湾曲モノクロメータにより $K\alpha$ 線に単色化した。ディフラクトメータの加熱・冷却ステージ上の試料について、温度を変化させる際のオーバーシュート・アンダーシュートは 0.5 K 以内であり、測定中の温度ゆらぎは 0.2 K 以内である。内部標準試料として Si 粉末を測定試料表面に薄く塗布した。電子顕微鏡観察は、日立 H-800 を用いて加速電圧 200 kV でおこなった。電子顕微鏡観察用試料は 10vol% HClO_4 - 90vol% CH_3COOH 混合液を用い、双ジェット研磨法により作製した。

6.4 結果および考察

6.4.1 相変態の一般的特徴

Fig.6.1(a) に Ti-45.5Ni-5Cu 合金の電気抵抗率-温度曲線を示す。冷却曲線・加熱曲線ともにひとつの極小とひとつの極大がある。冷却曲線におけるそれらの温度は 330 K および 292 K であり、加熱曲線におけるそれらの温度は 351 K および 306 K である。冷却曲線と加熱曲線の間のヒステリシスは約 18 K である。

Fig.6.1(b) は Ti-44.0Ni-5Cu-1Al 合金の電気抵抗率-温度曲線であり、その特徴は Ti-45.5Ni-

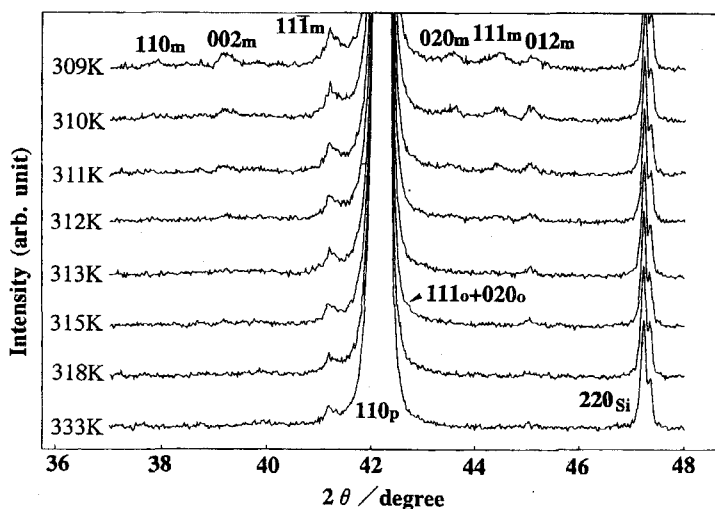


Fig. 6.2: X-ray diffraction patterns of the Ti-45.5Ni-5.0Cu alloy around transformation start temperature in the cooling process. They are obtained at temperatures given in the figure. Peaks of the orthorhombic phase and the monoclinic phase start to appear at a temperature between 318 and 315 K.

5Cu 合金のそれと類似している。冷却曲線において極小，極大をとる温度はそれぞれ 308 K と 270 K である。冷却曲線と加熱曲線の間のヒステリシスは約 13 K である。

Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金および Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al 合金の冷却過程における構造変化を明らかにするために 423 K から 213 K の間の温度においてX線回折実験をおこなった。

Fig. 6.2 は Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金のX線回折パターンの一部であり，冷却過程において電気抵抗率が極小をとる温度付近の結果である。333 K と 318 K では，標準試料である Si の反射と $2\theta = 41.3\text{degree}$ 付近にある未解明なピークを除けば，全ての反射は B2 相によるものである。315 K では，B2 相の 110_p 反射に加えて，極めて弱いながらも B19 相による 020_o および 111_o^* 反射がみられる。また，315 K においては B19' 相による 012_m 反射もみられる。このことより，B19 相の生成開始温度と B19' 相の生成開始温度は極めて近いことがわかる。315 K からさらに冷却すると，B19' 相による反射強度は強くなるが，B19 相の反射強度は強くなっていない。このことより，Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金においては変態の過程を通して，斜方晶マルテンサイトの占める体積率は常に小さいことがわかる。

Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al 合金についても冷却過程においてX線回折実験をおこない，同様の結果を得た。

*本章において添字 p, o, m はそれぞれ母相 (parent), B19 型構造の斜方晶 (orthorhombic) マルテンサイト, B19' 型構造の単斜晶 (monoclinic) マルテンサイトの指数であることを示す。

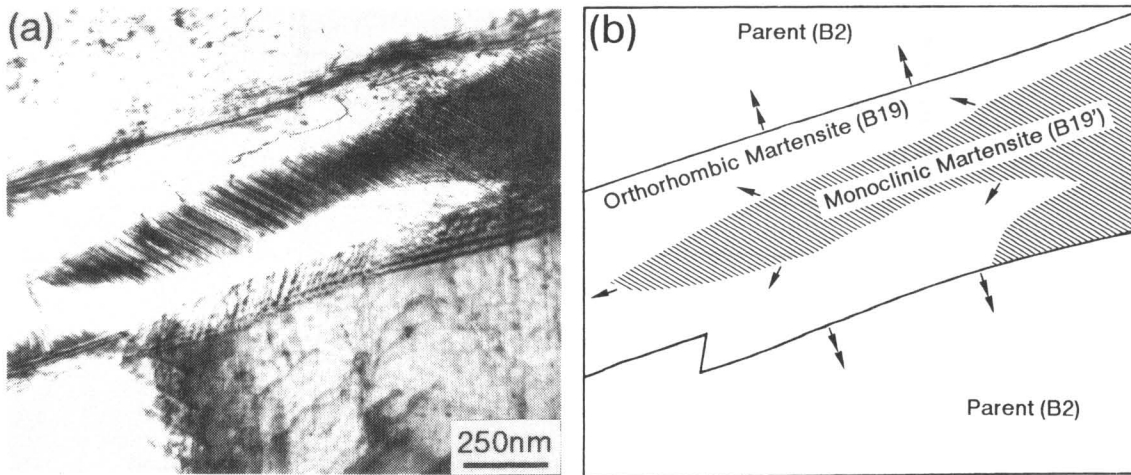


Fig. 6.3: The successive transformation of Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al(at%) alloy from the parent (B2) to the orthorhombic martensite(B19) and then to the monoclinic martensite (B19') in the cooling process: (a) bright field image and (b) the corresponding schematic drawing.

6.4.2 二段階変態の電子顕微鏡観察

B2→B19→B19' 変態の透過電子顕微鏡による直接観察を Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al 合金についておこなった。この合金が、直接観察に適している理由は、B2→B19 変態開始温度、B19→B19' 変態開始温度がともに、室温よりわずかに高く、変態ヒステリシスも小さいところにある。

Fig.6.3(a) は B2→B19→B19' 変態過程のある温度における電子顕微鏡明視野像であり、(b) はその描画である。変態の経過はつぎの通りである。変態が始まる前の高温で、Fig.6.3(a) の領域はすべて B2 相であった。冷却をはじめると、B19 相のプレート (双晶が無い) が写真の右側の特定の場所から核生成し、Fig.6.3(b) に二重矢印で示しているように、領域を広げながら成長した。その後、B19 相領域の特定の場所から B19' 相が核生成し、一重の矢印で示すように B19 相の領域を置き換えながら B19' 相は成長した。なお、B19' 相の成長過程においても、B19 相は成長を続けていた。Fig.6.3(a) から、(i)B19' 相に双晶があること、(ii)B19 相と B19' 相の界面は特定の晶癖面を形成しないことがわかる。

Fig. 6.4(a) は B2→B19→B19' 変態過程を示した別の例であり、(b) はその描画である。変態の経過は Fig. 6.3(a)(b) の場合と同様である。対応する電子線回折図形より、C の領域は B2 相、D の領域は B19 相、E の領域は B19' 相であることがわかる。また、(e) より、E の領域の双晶は

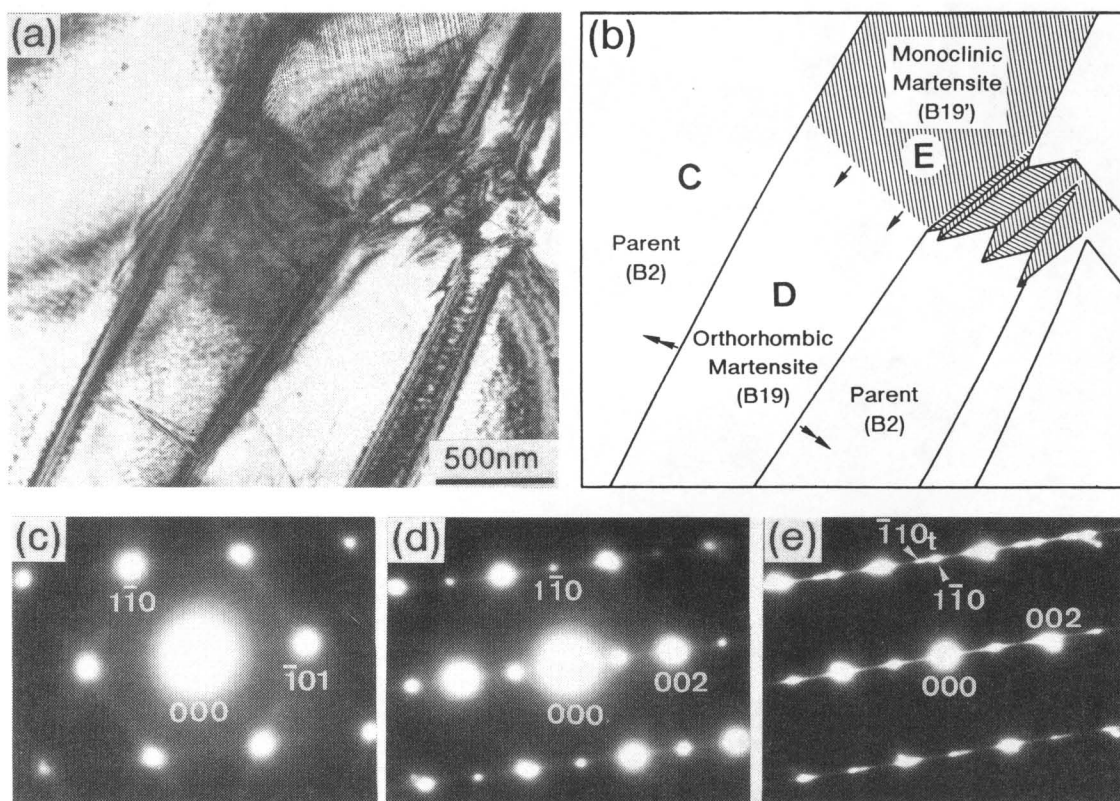


Fig. 6.4: Identification of the phases appearing in the successive transformation of the Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al(at%) alloy: (a) bright field image, (b) schematic drawing and (c),(d),(e) selected area diffraction patterns taken from the regions marked C, D, E respectively.

(001)_m 複合双晶であり、双晶面はB19相の(001)_o面に平行であることがわかる。

室温における透過電子顕微鏡観察において Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金は、ほぼ全体が B19'相であり、わずかに B2 相領域が存在していた。この結果は X 線回折実験の結果 (Fig.6.2) と一致している。Ti-45.5Ni-5.0Cu において、Fig.6.5(a) に示すように単斜晶マルテンサイトの領域が特定の方向をもつ界面により取り囲まれている様子がしばしば観察された。このような領域のほとんどは結晶粒界あるいは介在物と接していた。図中 X で示したこのような領域からの電子線回折図形より、この領域は (001)_m 複合双晶により構成されていることがわかる。一方、この領域をとりかこむ Y で示した領域は対応する電子線回折図形 (Fig.6.6(d)) より [011]_m 第二種双晶により構成されていることがわかる。領域 X と領域 Y を区切る界面は B2 相の {334}_p に対応している。この {334}_p は B2 相から B19 相が生成する際の晶癖面であることが知られている。したがって、{334}_p により取り囲まれた (001)_m 複合双晶を持つ B19'相の領域 X は Fig.6.3(a) や Fig.6.4(b) と同じよ

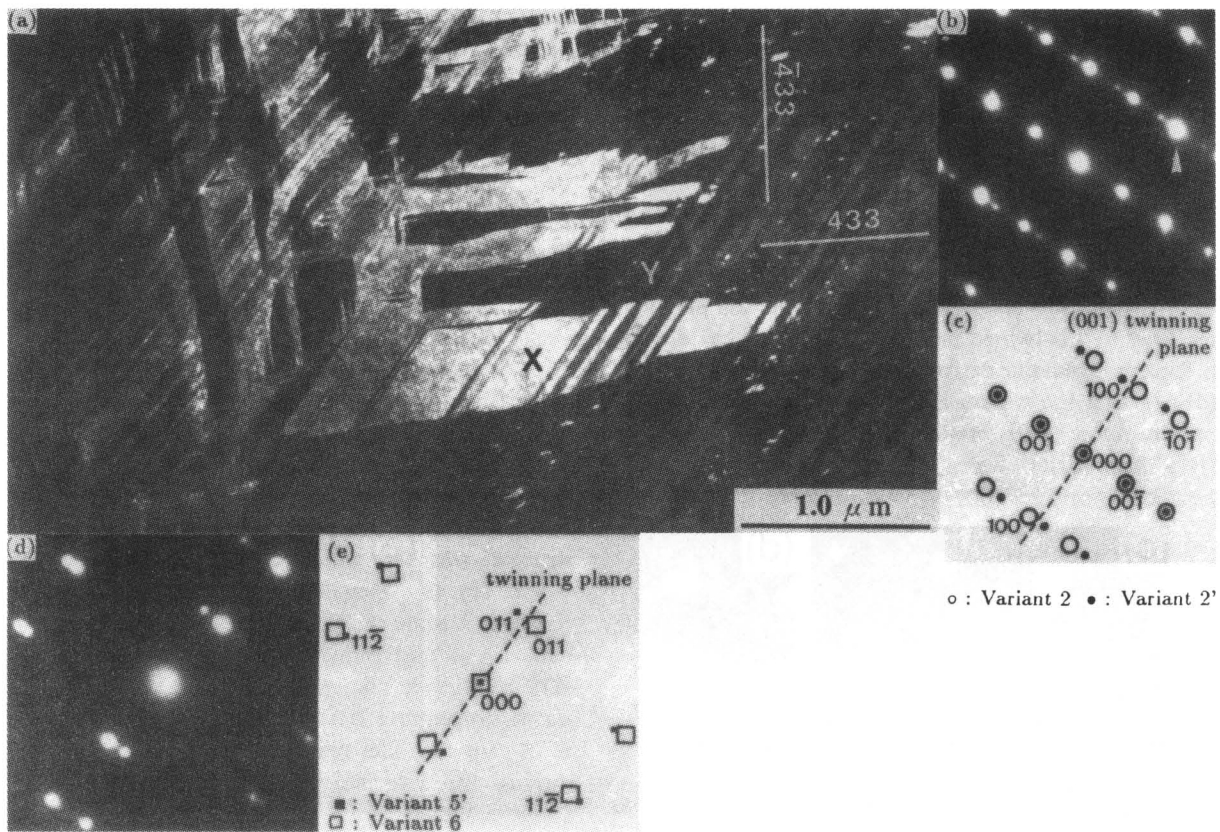


Fig. 6.5: (a) Dark field image of Ti-45.5Ni-5.0Cu alloy taken by the marked spot in (b). (b) Selected area diffraction pattern taken from region X in (a). (c) Schematic drawing of (b): note the $(001)_m$ compound twinning. (d) Selected area diffraction taken from region Y. (e) Schematic drawing of (d): note the $[011]_m$ type II twinning.

うに二段階 $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ 変態により生成したものと考えられる。Tadaki らは $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x = 4 \sim 9$) 合金においてしばしば $(001)_m$ 複合双晶がみられると報告している¹³⁾。これらの合金に現れる複合双晶は上記のような経過により、生成したものであろう。

6.4.3 変態生成物の量

本研究で用いた合金においては、Fig. 6.2 からわかるように B19 相の量は二段階変態を通して極めて少ない。しかしながら、このことは B2 相のうちほんの一部が B19' 相へと変態することを意味するわけではない。Fig. 6.3, Fig. 6.4 で見たように、 $B2 \rightarrow B19$ 変態が終了するより前に、 $B19 \rightarrow B19'$ 変態が起こるため、変態過程を通して B19 相はほんの少ししか存在しないことになる。同様の理由により、電気抵抗率の温度依存曲線 (Fig. 6.1) においても、 $B2 \rightarrow B19$ 変態と $B19 \rightarrow B19'$

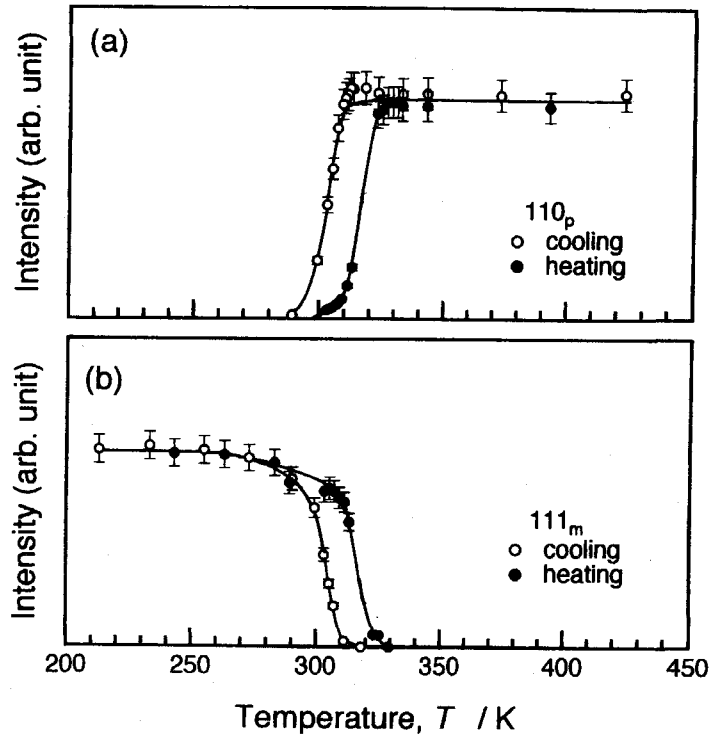


Fig. 6.6: Temperature dependence of X-ray intensities of the Ti-45.5Ni-5.0Cu(at%) alloy: (a) 110_p reflection of the parent (B2) phase and (b) 111_m reflection of the monoclinic (B19') martensite. Open circles are of the cooling process and solid circles are of the heating process.

変態を分離することはできない。

Fig.6.6 には冷却・加熱過程のX線回折より得られた母相の 110_p 反射強度およびB19'相の 111_m 反射強度の温度依存性を示してある。B19 相の反射は上述したように弱いので、プロットしていない。冷却過程において母相の 110_p 反射強度が減少し始め、B19'相の 111_m 反射強度が増加し始める温度は約 315 K であり、電気抵抗率が極小をとる温度とほぼ合っている。さらに冷却を続けると、約 289 K ではB2 相の強度は非常に弱くなった。この温度は電気抵抗率が極大をとる温度とほぼ合っている。B2 相の 110_p 反射は非常に弱いながらもX線回折実験をおこなった最低の温度 (210 K) まで存在していた。B19'相の 111_m 反射強度は 289 K 以下ではほとんど変化しなかった。上記の結果より、Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金の二段階変態開始・終了温度はそれぞれ電気抵抗率の冷却曲線が極小・極大をとる温度にほぼ対応していることがわかる。

Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金において、Fig.6.6(a) の Y のように [011]_m 第二種双晶を含むB19'相がしばしばみられた。この双晶モードはB19 相の単相からB19'相が形成する場合には起こり得ない。このことは、この合金に生成したB19'相の一部がB2 相から直接生成していることを示唆している。しかし、電子顕微鏡直接観察においては Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金、Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al 合

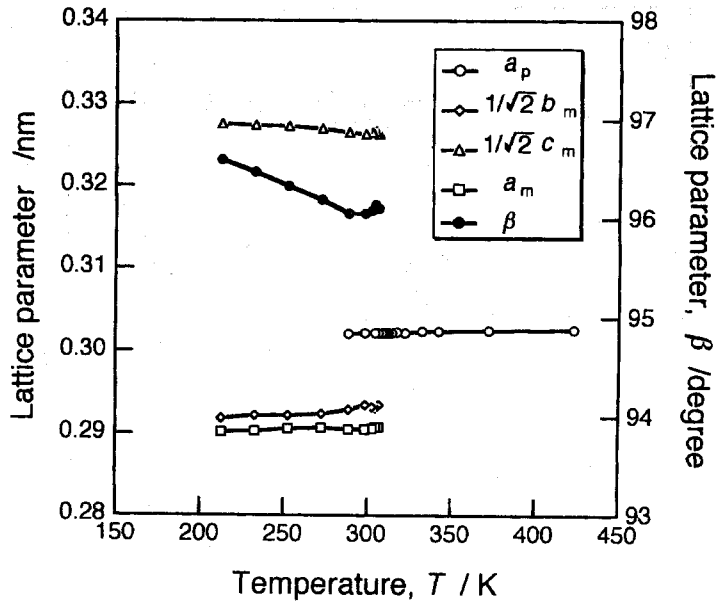


Fig. 6.7: Temperature dependence of lattice parameters of the parent and monoclinic (B19') martensite of Ti-44.5Ni-5.0Cu alloy in the cooling process. The values of monoclinicity angle β are to be referred to the right-hand side axis and those of others are to be to the left-hand axis.

金のいずれにおいても、B2→B19'直接変態をみることはできなかった。

6.4.4 格子定数の温度依存性

Fig.6.7 は冷却過程におけるX線回折実験から求めたTi-45.5Ni-5.0Cu合金の格子定数(B2相, a_p ; B19'相 a_m, b_m, c_m, β)の温度変化である。B2相とB19'相の格子対応より、 $1/\sqrt{2}b_m$ および $1/\sqrt{2}c_m$ が a_p に対応するので、これらの値を b_m, c_m のかわりにプロットしてある。 β は変態温度においてB2相における値(90 degree)から約96 degreeに急激に変化しており、典型的な一次変態の特徴を示している。温度が下がるにつれ、 β 値は単調に大きくなっている。 a_m と b_m は温度降下にともない小さくなっているが、 c_m は温度降下にともない大きくなっている。これらの格子定数から得られる単位胞の体積は温度の降下にともない減少している。Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al合金の変態温度付近におけるB2相およびB19'相の格子定数はそれぞれ、 $a_p = 0.3023\text{nm}$, $a_m = 0.2912\text{nm}$, $b_m = 0.4156\text{nm}$, $c_m = 0.4605\text{nm}$, $\beta = 95.8\text{ degree}$ であり、これらの温度依存性はTi-45.5Ni-5.0Cu合金と同様であった。Loらは明瞭な二段階B2→B19→B19'変態を示すTi-40.0Ni-10.0Cu(at%)合金のB19'相の格子定数の温度依存性について類似の結果を得ている¹⁴⁾。これに対して、B2→B19'変態をする合金の β は98度付近であることが知られている。

B2→B19→B19'変態により生成したB19'相の β はB2→B19'変態により生成したB19'相の β より小さい傾向にある。

6.5 結論

Ti-45.5Ni-5.0Cu 合金および Ti-44.0Ni-5.0Cu-1Al 合金はともに二段階 B2→B19→B19'変態を示す。この二段階変態は次のように起こる。冷却過程において、B19 相が B2 相の特定の場所から核生成する。B19 相が成長過程にある途中で、B19'相が B19 相の特定の場所から核生成し、B19 相の領域を消費しながら成長する。B19 相から B19'相への変態は(001)₀。面上の [100]₀方向へのせん断変形により起こる。このようにして生成した B19'相は(001)_m複合双晶により構成されている。上記の二種類の合金においては B2→B19'変態と B19→B19'変態が同時進行でおこるため X線回折実験あるいは電気抵抗測定等の手段により、これらふたつの変態を独立に観測することは困難である。

参考文献

- (1) F. J. J. Vanloo, G. F. Bastin and A. J. H. Leenen: *J. Less-Common Metals*, **57** (1978), 111.
- (2) Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki and K. Otsuka: *Acta Metall.*, **31** (1985), 262.
- (3) T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi and K. Otsuka: *Mater. Trans. JIM*, **38** (1997), 11.
- (4) Y. Shugo, H. Hasegawa and T. Honma: *Bull. Res. Inst. Mineral Dress. Metall., Tohoku Univ.*, **37** (1981), 79.
- (5) T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 959.
- (6) T. H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata and K. Shimizu: *Mater. Trans., JIM*, **31** (1990), 1050.
- (7) C. M. Wayman: *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*, Japan Inst. Metals, (1986), pp. 645.
- (8) K. M. Knowles and D. A. Smith: *Acta Metall.*, **29** (1981), 101.
- (9) O. Matsumoto, S. Miyazaki, K. Otsuka and H. Tamura: *Acta Metall.*, **35** (1987), 2137.
- (10) T. Onda, Y. Bando, T. Ohba and K. Otsuka: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 354.
- (11) T. Saburi, K. Komatsu, S. Nenno and Y. Watanabe: *J. Less-Common Metals*, **118** (1986), 217.
- (12) T. Saburi, Y. Watanabe and S. Nenno: *ISIJ International*, **29** (1989), 405.
- (13) T. Tadaki and C. M. Wayman: *Metallography*, **15** (1982), 247.
- (14) Y. C. Lo, S. K. Wu and H. E. Hong: *Acta Metall. Mater.*, **41** (1993), 747.

第7章 Ti(NiCu)₂相を析出させたTi-Ni-Cu合金のマルテンサイト変態挙動

7.1 緒言

等原子比組成より僅かにNi過剰のTi-Ni合金を適当な条件の下で時効すると、Ti₃Ni₄相がマトリックスであるB2相に整合に析出し、そのマルテンサイト変態挙動および形状記憶特性がさまざまに変化することが知られている¹⁾。ところが、二元系のTi-Ni合金と並んで優れた形状記憶合金であるTi-Ni-Cu合金についてはこれまで、時効析出にともなう変態挙動あるいは形状記憶特性の変化に関する研究は全くなされていない。

Ti-Ni-Cu形状記憶合金の変態過程はB2→B19→B19'であり²⁾ Ti-Ni二元系における変態過程(B2→R→B19')と異なるが、Ti-Ni-Cu形状記憶合金においても、適切な時効処理により、整合な析出相をマトリックス中に分散することができれば、マルテンサイト変態挙動や形状記憶特性が変化すると考えられる。三元系Ti-Ni-Cu平衡状態図において、TiNiとTiCuを結ぶB2型構造の单相領域は広く、³⁾ Ti濃度を50at%で固定したTi-Ni-Cu合金では、時効効果は期待できない。時効効果を期待するにはTi濃度を50at%からずらす必要がある。

予備実験として、Ti濃度を50at%より僅かに少なくした49.5Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%)合金のマルテンサイト変態に及ぼす熱処理の影響を示差熱分析(DSC)により調べたところ、873 K付近で熱処理するとDSC曲線のB2→B19変態にともなう発熱ピークがふたつに分離するという結果を得た。このようにピーク分離が起こるのは熱処理中の相分離によると考えられる。ところで高温(1073 K)におけるTi-Ni-Cu三元系状態図³⁾によると上記の組成の合金は1073 KでB2单相であり、また時効温度付近の状態図は存在しないため、相分離が起こったか否か不明である。

この章では、Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%)合金において、(1)相分離が873 K付近で起こるか否か、(2)もし相分離が起こるとすると生成する析出物の構造と形態はどのようなになっているのか、(3)この析出物はB2→B19→B19'変態にどのような影響を及ぼすのか、について明らかにした結果を述べる。

7.2 実験方法

Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%) 合金を真空誘導溶解により作製し、約 7 mm の厚さに熱間圧延した。厚さ 0.5 mm から 0.8 mm の薄板を圧延板より切り出し、1123 K で 3.6 ks の溶体化処理をおこなった。その後、873 K で 0 ks から 720 ks 時効処理をおこなった。

溶体化処理状態の試料ならびに時効処理を施した試料の相変態を走査示差熱分析 (DSC)、電気抵抗率測定および X 線回折により調べた。また、試料の組織観察を透過電子顕微鏡 (TEM) を用いておこなった。

DSC 測定は、直径 3 mm、質量約 10 mg の円盤状試料を用い、加熱・冷却速度 10 K/min でおこなった。電気抵抗率測定は直流四端子法により、加熱・冷却速度 0.5 K/min でおこなった。X 線回折は、試料を加熱・冷却ステージ付きのディフラクトメータにセットし、Cu-K α 線を用いておこなった。その際、内部標準試料として Si 粉末を試料表面に塗布した。TEM 観察用試料は電解研磨により作製した。試料を加熱ステージにセットし、日立 H-800 を用い加速電圧 200kV で観察した。

7.3 結果および考察

7.3.1 時効にともなう変態温度の上昇

Fig. 7.1 (a) は 873K で時効した Ti-40.5Ni-10.0Cu 合金の DSC 冷却曲線である。時効時間が 0 ks(溶体化処理状態)、0.6 ks の試料の DSC 曲線においては温度幅約 20 K 程度のピークがひとつだけある。冷却曲線が基準線からずれはじめる温度を T_1 で表すことにする。時効時間が 6 ks の試料にはふたつのピークがある。ひとつは時効時間が 0 ks、0.6 ks の試料のピークと同じ温度にあり、もうひとつはそれより少し高い温度にある。このように、時効処理をほどこした試料において冷却曲線が基準線からずれはじめる温度（すなわち右側のピークの高温側の立ち上がりの温度）を T_2 で表すことにする。時効時間が増えるにつれ、低温側のピークは小さくなり、高温側のピークは大きくなっている。時効時間が 720 ks の試料では低温側のピークは完全に消え、高温側のピークだけとなっている。時効時間が 0 ks の試料、720 ks の試料ともに DSC 冷却曲線にピークはひとつしか存在しないが後者のピークは前者のピークより鋭いという特徴がある。

Fig. 7.1(b) でみられるように、時効時間の増加にともなう DSC 加熱曲線の変化は冷却曲線の場

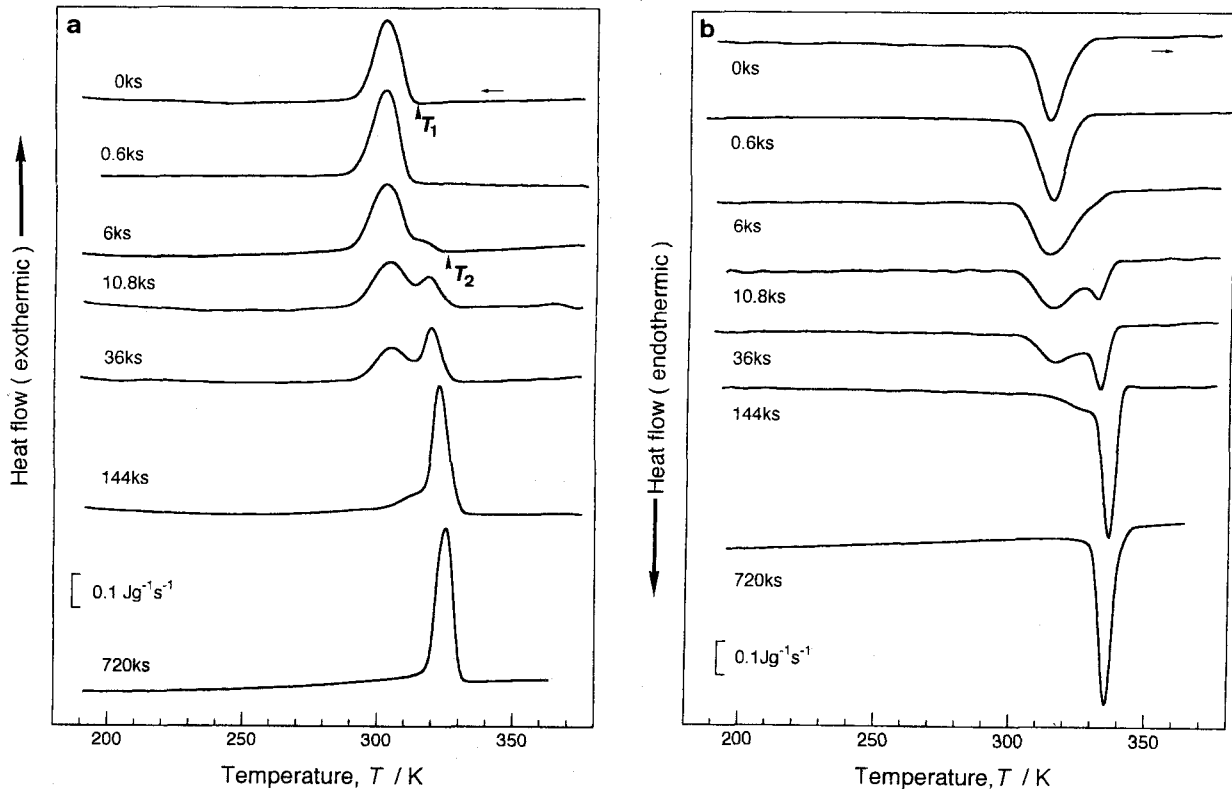


Fig. 7.1: DSC curves of the Ti-40.5Ni-10.0Cu alloy in the cooling process (a) and heating process (b). Measurements were made after aging for periods indicated in at 873K.

合とよく似ている。すなわち、ひとつのいくぶん温度幅の広いピークが時効時間の増加とともにふたつに分離し、720ksの時効ではひとつの鋭いピークとなっている。

冷却曲線と加熱曲線のピークの温度差（温度ヒステリシス）は、時効時間が0 ksの試料、720 ksの試料ともに約10 Kである。時効時間が36 ksの試料にはピークがふたつあるが、それぞれのピークの温度ヒステリシスはともに約10 Kである。このヒステリシスの大きさはTi-40Ni-10Cu(at%)合金におけるB2↔B19変態の温度ヒステリシスの大きさ⁴⁾と一致している。このことは、Fig.7.1のDSC曲線にみられるピークがすべてB2↔B19変態によるものであることを示唆している。

各試料について、373 Kと173 Kの間でDSC測定を数回繰り返すことにより相変態に及ぼす熱サイクルの影響を調べた。その結果、DSC加熱・冷却曲線の形状、ピーク温度ともに数回の熱サイクルの影響をほとんど受けないことがわかった。

Fig.7.2は電気抵抗率の温度依存性の時効にともなう変化をしめしている。時効時間が0 ksの試料を400 Kから冷却すると抵抗率は、はじめ温度とともにほぼ直線的に減少するが、315 K付近で直線関係からずれ始める。この温度はDSC曲線において定義した T_1 と一致している。さら

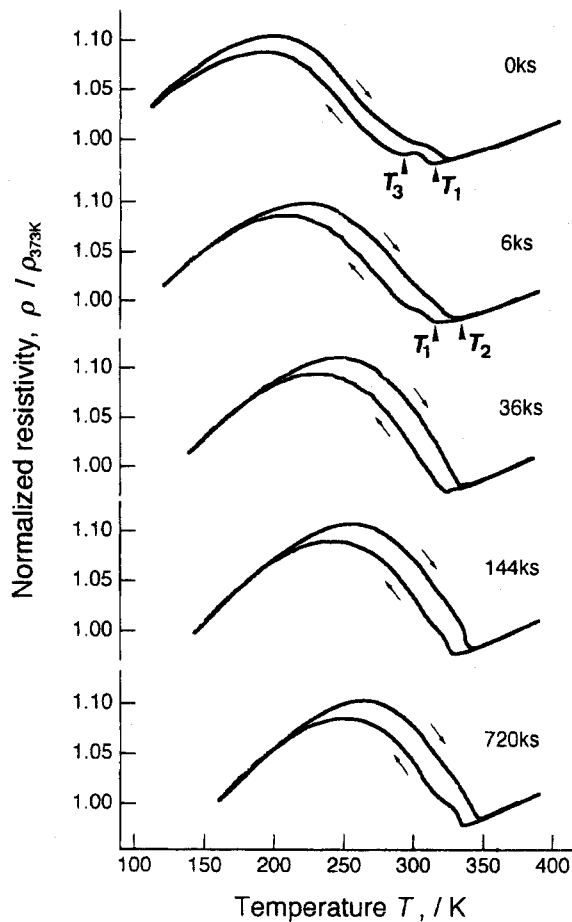


Fig. 7.2: Temperature dependence of normalized electrical resistivity in the cooling and heating processes after aging for periods indicated in at 873 K.

に冷却をつづけると抵抗率は極小をとり、つぎに極大をとり、さらに極小をとる。この低温側の極小の温度を T_3 で表すことにする。時効した試料の冷却曲線では抵抗率が高温の直線関係からはずれ始める温度は DSC 曲線で定義した T_2 温度と良く一致している。

次節で明らかとなるが、時効により $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相が析出し、析出物の周囲とマトリックスとで $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ 変態開始温度が異なる。 T_2 は $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相の周囲において B19 相が生成し始める温度であり、 T_1 は析出相のないマトリックスから B19 相が生成し始める温度である。また、 T_3 は $\text{B19} \rightarrow \text{B19}'$ 変態開始温度である。

抵抗率が最大を示す温度は二段階 $\text{B2} \rightarrow \text{B19} \rightarrow \text{B19}'$ 変態がほぼ完了する温度であるが、この温度も時効時間の増加にともない上昇している。また、Fig. 7.2 により、二段階変態の温度範囲は時効時間の増大にともない狭くなっていることがわかる。

Fig. 7.3 は 373 K における抵抗率の時効時間に対する変化を示している。この温度において、全ての試料は母相状態であり、マルテンサイトは生成していない。抵抗率は時効時間の増加にとも

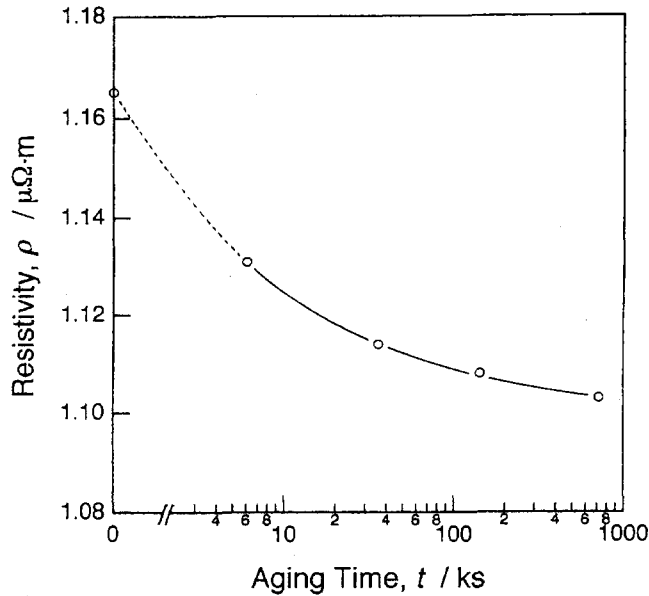


Fig. 7.3: Aging time dependence of electrical resistivity at 373 K. The aging temperature is 873 K.

ない減少している。ところで、Fig.7.2 でみられるように 373 K 付近での抵抗率の温度係数は時効時間に関係なくほぼ一定である。したがって、Fig.7.3 にみられる抵抗率の減少は残留抵抗の減少によるものと考えられる。このことは、時効にともない局所的な濃度ゆらぎが減少していることを示唆している。

7.3.2 マルテンサイト変態にともなう構造変化

Fig.7.1(a) の DSC 冷却曲線にみられる発熱ピークをともなう変態における構造変化を明確にするために、373 K からの冷却過程におけるさまざまな温度において X 線回折実験をおこなった。時効時間が 0 ks, 36 ks, 720 ks の試料における B2 相, B19 相, B19' 相の反射強度を Table 7.1 にまとめて示す。

時効時間が 0 ks の試料の 373 K における反射はすべて B2 相 (母相) によるものであった。300 K においては、B2 相の反射に加え、B19 相の反射がみられた。このことより、Fig.7.1 にみられる、やや幅のひろい単一ピークは B2→B19 変態に由来するものであることがわかる。263 K においては B2 相, B19 相のピークに加え、B19' 相のピークもみられた。B19→B19' 変態は DSC 曲線に明瞭なピークを示さないが、電気抵抗率-温度曲線には T_3 温度以下の抵抗率の上昇として現れている。これらの結果は、以前に Ti-40Ni-10Cu 合金について報告された結果⁴⁾ とよく一致している。

Table 7.1: Intensity of X-ray reflections of the B2-, B19- and B19'-phases at selected temperatures in the cooling process of the Ti-40.5Ni-10.0(at%) alloy after aging treatment at 873 K for various periods.

Aging time	Temperature(K)	B2	B19	B19'
0 ks	373	very strong	none	none
	300	strong	weak	none
	263	none	strong	weak
36 ks	373	very strong	none	none
	318	strong	weak	none
	308	weak	strong	none
	298	none	very strong	none
	273	none	strong	weak
720 ks	373	very strong	none	none
	328	strong	weak	weak
	318	none	strong	weak
	273	none	weak	strong

時効時間が 36 ks の試料における結果は以下のとおりであった。373 K では、次節でのべる Ti(NiCu)₂析出相による反射を除けば、すべての反射は B2 相のものであった。高温側のピークトップ温度付近の 318 K においては、B2 相の反射に加え、B19 相の反射がみられた。低温側のピークの低温側の裾野の温度付近の 298 K においては、B19 相の反射のみであり、B2 相や B19' 相の反射はみられなかった。273 K においては、B19 相の反射に加え、B19' 相の反射があらわれた。このことより、時効時間が 36 ks の試料における DSC 曲線の 2 本のピークはともに B2→B19 変態によるものであることがわかる。

時効時間が 720 ks の試料の 373 K における X線回折図形は B2 相による反射と Ti(NiCu)₂ 相による反射から成っていた。この結果は、時効時間が 36 ks の試料における同じ温度の結果と類似しているが、B2 相の反射の半値幅は、時効時間が 720 ks の試料の方が小さくなっていた。このことは、時効過程において、B2 相の濃度ゆらぎが小さくなったことを示唆している。DSC 曲線に見られるただひとつのピークの高温側の裾野付近の温度である 328 K においては、B2 相の反射に加え、B19 相、B19' 相の反射がみられた。このことは、十分に時効処理した試料において

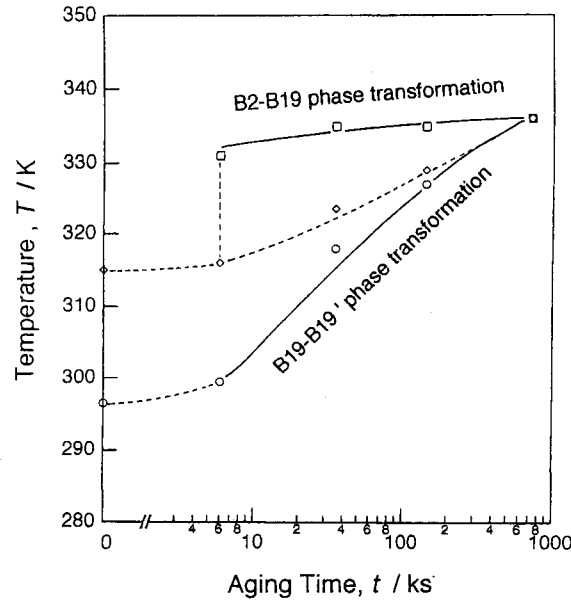


Fig. 7.4: Aging time dependence of transformation start temperature determined with electrical resistivity curves. Open squares and circles indicate the B2→B19 transformation and the B19→B19' transformation, respectively. Open diamonds is T_1 which is nearly the minimum of resistivity cooling curve.

は、B2→B19 変態開始温度と B19→B19' 変態開始温度に近いことを意味している。同じピークの低温側の裾野付近の温度である 318 K まで冷却すると、B2 相の反射強度は減少し、B19 相の反射強度は増加した。ところが、この過程において B19' 相の反射強度はほとんど変化しなかった。したがって、DSC 曲線にみられるシャープなピークは主に B2→B19 変態によるものといえる。さらに、273 K まで冷却すると、B19 相の反射強度は減少し、B19' 相の反射強度は増加した。

以上の結果より、 T_1 、 T_2 ともに B2→B19 変態開始温度に対応することがわかる。B2→B19 変態開始温度がふたつあるのは試料の不均質性によると考えられる。すなわち、 T_2 は時効処理した試料において、析出物の周りから B2→B19 変態がおき始める温度であり、 T_1 は析出物の無いマトリックスが B2→B19 変態を開始する温度に対応すると考えられる（このことについては後にもう一度考察する）。また、 T_3 は B19→B19' 変態開始温度に対応することがわかる。Fig.7.4 に時効時間に対する変態開始温度の変化を示す。 T_1 (◇) は溶体化処理状態で 315 K であり、時効時間の増加にともない単調に増加している。 T_2 (□) は時効時間が 6 ks の試料で 330 K であり、時効時間の増加にともない少しかだけ増加している。時効時間が 720 ks の試料では T_1 と T_2 は一致している。 T_3 (○) もまた時効時間の増大にともない徐々に上昇しており、時効時間が 720 ks の試料においては、 T_3 は T_1 、 T_2 と一致している。ただし、先に述べたように、720 ks の試料において T_3 温度

で生成する B19'相の量は決して多くはない。

7.3.3 析出物の構造と形態

Table 7.2: Observed d -values (d_{obs}) obtained from the X-ray diffraction pattern at 373 K of the Ti-40.5Ni-10.0Cu (at%) alloy taken after aging at 873 K for 720 ks, and calculated d -values (d_{calc}) using the following lattice parameters: $a_t = 0.3132$ nm, $c_t = 0.7991$ nm for the tetragonal C11_b phase, and $a_c = 0.3029$ nm for the cubic B2-phase with asterisk.

d_{obs}	d_{calc}	Index	Intensity
0.3028	0.3029*	100 _c	weak
0.2216	0.2215	110 _t	strong
0.2143	0.2142*	110 _c	very strong
0.2027	0.2029	103 _t	strong
0.1567	0.1566	200 _t	weak
0.1515	0.1515*	200 _c	strong
0.1337	0.1332	006 _t	weak
0.1237	0.1240, 0.1237*	213 _t , 211 _c	strong
0.1140	0.1141	116 _t	weak
0.1071	0.1071*	220 _c	strong
0.1013	0.1014	206 _t	weak
0.0991	0.0990	310 _t	weak
0.0958	0.0958*	310 _c	weak

373 K における X 線回折図形において、溶体化処理状態の試料は B2 相の反射のみであるが、時効処理をした試料においては B2 相以外の反射があらわれ、その強度は時効時間の増大にともない強くなった。時効時間が 720 ks の試料におけるこれらの反射に対する面間隔 d 値を Table 7.2 にしめす。これらの反射は正方晶系の C11_b 型構造で指数付けが可能である。Vanloo らの Ti-Ni-Cu 三元系状態図³⁾ に基づいて判断すると、この C11_b 型構造の相は Ti(NiCu)₂ 相であるといえる。X 線回折より求めた 373 K における C11_b 型構造の格子定数は $a_t = 0.3132$ nm, $c_t = 0.7991$ nm であり、B2 相の格子定数は $a_c = 0.3029$ nm である。 d_{calc} はこれらの格子定数より得られる d 値である。

B2 型構造と C11_b 型構造の間には 3 つの格子対応が存在する。C11_b 型構造の基本並進ベクトル

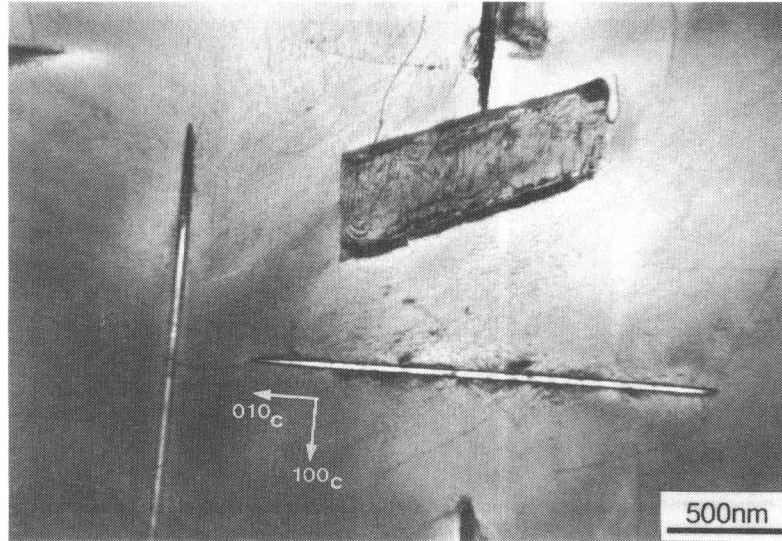


Fig. 7.5: Bright field TEM image of a Ti-40.5Ni-10.0Cu alloy aged for 36 ks at 873 K. Observation was made at a temperature around 350 K. Three variants of thin plates of precipitate having a habit plane $\{001\}_c$ are seen.

を a_t, b_t, c_t とする。 a_t, b_t はそれぞれB2型構造の基本並進ベクトル(a_c, b_c, c_c)のいずれかに対応し、 c_t は残りのB2型構造の基本並進ベクトルの3倍の大きさのベクトルに対応する。したがって、B2型構造のマトリックスからC11_b型構造の析出物が生成する場合、3種のバリエーションが存在することになる。

Fig.7.5に873 Kで36 ks時効処理した試料の電子顕微鏡明視野像を示す。観察は約350 Kでおこなっている。析出物に3つのバリエーションが存在することが確認できる。Fig.7.5上部にある析出物は試料表面により切断されている。これは試料表面と析出物が平行でないためである。

各々の析出物粒子は厚さ約25 nmの板状である。B2相とTi(NiCu)₂相の間には $[100]_c \parallel [100]_t$, $[001]_c \parallel [001]_t$ の方位関係が存在することがわかった。また、B2相とTi(NiCu)₂相の間には明瞭な晶癖面が存在し、その面指数は $\{100\}_c$ であった。Fig.7.5と類似のTi(NiCu)₂相が、スパッタ法により作製した後973 Kで焼鈍したTi_{47.5}(NiCu)_{52.5}合金において観察されている。⁵⁾

本研究における873 Kで時効処理を施した試料では、いずれの時効時間においても析出物の厚さは、ほぼ25 nmであった。しかし、時効時間が720 ksの試料ではFig.7.6に示すように厚さ約100 nmの析出物もしばしばみられた。このように厚い析出物の晶癖面はもはや平坦ではないが、電子線回折図形から明らかのように、B2相とTi(NiCu)₂析出相の間には上述の方位関係が保存さ

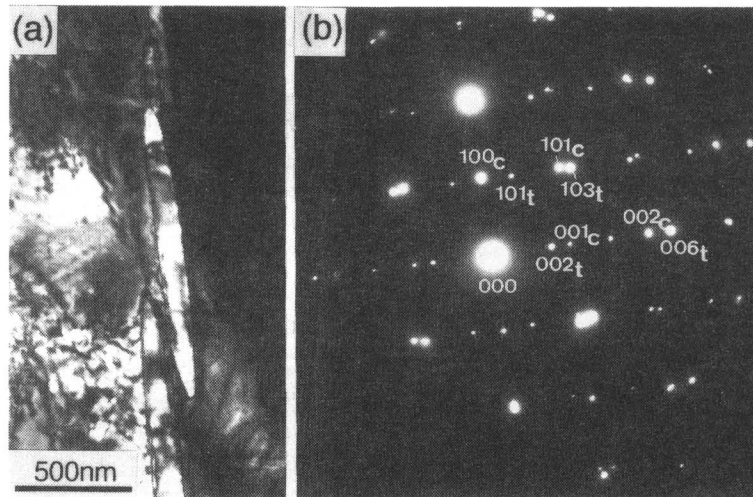


Fig. 7.6: (a) Bright field TEM image showing thick particles of $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ precipitate of the Ti-50.5Ni-10.0Cu alloy aged for 720 ks at 873 K. (b) Corresponding selected area diffraction pattern taken from the area including both the precipitate and the matrix.

れている。

X線回折より得られた母相・析出相の格子定数と電子顕微鏡観察より得られた方位関係より、母相と析出相の間の界面構造を推察することができる。格子対応より、 $[100]_t$ 方向と $[010]_t$ 方向の原子配列のミスマッチは $3.4\% (= (a_t - a_c)/a_c)$ であり、 $[001]_t$ 方向では $-12.1\% (= (c_t - 3a_c)/3a_c)$ である。このように、 $[100]_t$ 方向と $[010]_t$ 方向に関する整合性は $[001]_t$ 方向の整合性より良い。この整合性の違いが析出物の形態が板状であること的主要要因であると考えられる。母相と析出相の間のミスマッチによる歪は界面転位を周期的に導入することにより解消される⁶⁾。この周期は格子定数だけから求めることができる。補足で述べた式を用いると、 $[100]_t$ 方向と $[010]_t$ 方向では $9.2 \text{ nm} (= a_c a_t / (a_t - a_c))$ ごとに界面転位導入され、 $[001]_t$ 方向には $2.3 \text{ nm} (= a_c a_t / (3a_c - c_t))$ ごとに界面転位が導入されることがわかる。

Fig. 7.7 は $[010]_t$ 方向からみた母相と析出物の原子配列の模擬図である。 $[001]_t$ 方向において、 $8a_c$ と $3c_t$ がほぼ同じ長さとなっており、この周期の中に1つの界面転位が存在している。この界面転位を含めた周期構造を考えた場合、マトリックスと析出物のミスマッチは $(3c_t - 8a_c)/8a_c$ であり、本合金の場合この値は -1.07% となる。したがって、析出物はマトリックスに対して $[001]_t$

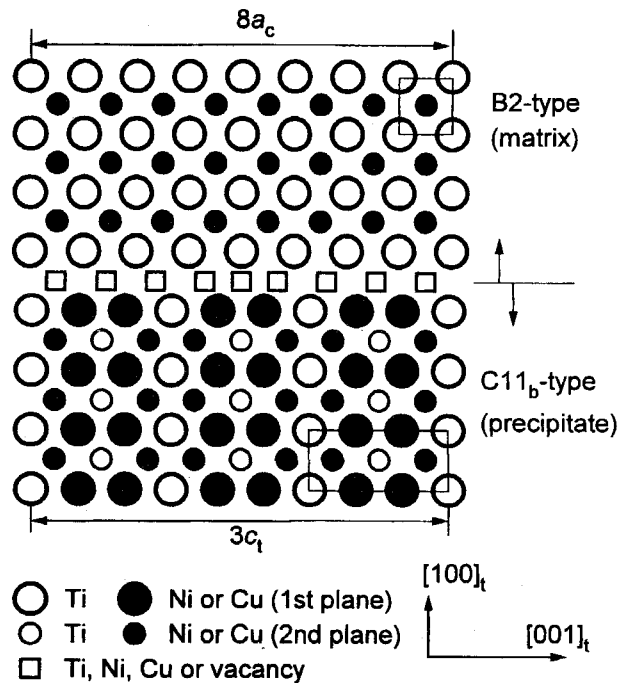


Fig. 7.7: Schematic drawing of the atomic configuration near the boundary between the matrix and the precipitate. Note that $8a_c$ (2.423 nm) corresponds to $3c_t$ (2.397 nm).

方向に引張の内部応力を及ぼすことになる。

析出物の厚さが増えるに従い、上述のミスマッチは蓄積され、マトリックスと析出物の界面は Fig. 7.7 にしめした構造を維持することができなくなる。Fig. 7.7 の界面構造を維持することができる臨界の厚さは $3a_c c_t / (8a_c - 3c_t)$ で表すことができ、本合金の場合この値は 28 nm である。析出物の厚さがこの値を超えると新たな界面転位が必要となる。したがって、析出物がこの厚さを超えるには、この新たな界面転位を形成するだけの余分の駆動力を必要とすることになる。このことが理由で、ほとんどの析出物（特に時効時間が短い場合）の厚さが約 25 nm となると考えられる。この場合、析出物は Fig. 7.5 にみられるように晶癖面は平坦である。析出物の厚さが 28 nm を超えると Fig. 7.6 にみられるように晶癖面は平坦でなくなっている。

7.3.4 変態開始温度が上昇する原因

Fig. 7.4 において述べたように、時効時間が増すにつれ B2→B19 および B19→B19' 変態開始温度は上昇する。本節ではその理由を考察する。二元系の Ti-Ni 合金においては Ti 濃度が高いほ

ど B2→B19'変態開始温度が上昇することが知られている。すなわち、B2相はマルテンサイトに対して、相対的に不安定となる。時効により、Ti(NiCu)₂相が 49.5Ti-40.5Ni-10.0Cu 合金のマトリックスから析出するとマトリックスの Ni 濃度は減少することになる⁷⁾。その結果、二元系合金と同じように B2相はマルテンサイトに対して相対的に不安定となり、変態開始温度は上昇することとなるであろう。もし、濃度変化のみが変態開始温度上昇の理由であれば、時効処理を施した試料の変態開始温度は溶体化処理状態の Ti-40Ni-10Cu 合金の変態開始温度を超えることはないであろう。しかし、時効時間が 720 ks の試料の B2→B19 変態開始温度はこれまで報告されている Ti-40Ni-10Cu 合金の変態開始温度より高い。すなわち、変態開始温度の上昇は、濃度だけでは説明ができない。

変態開始温度を上昇させる別の原因として Ti(NiCu)₂析出物がつくる内部応力の影響が考えられる。もし、析出物がつくる内部応力が B19相の生成を補助するならば、変態開始温度は上昇することになる。

前節で述べたように、Ti(NiCu)₂析出物はマトリックスに対して晶癖面に垂直な方向すなわち母相の [001]_c方向に引張の内部応力を及ぼす。ところで、B19相は [011]_o方向に約 2.3%伸びており、この方向は母相の [001]_c方向に対応している。したがって、析出物の晶癖面に垂直な方向に伸びる B19相のバリエーションの生成は析出物がつくる内部応力のため生成しやすくなる。このように、Ti(NiCu)₂析出物が B2→B19 変態に及ぼす役割は、準安定な析出物 Ti₃Ni₄が B2→R 変態に及ぼす役割と類似していると考えられる。すなわち、変態温度の上昇は析出による濃度変化と内部応力の相乗効果によると考えられる。

このことを確認するために、時効処理した試料について B2→B19 変態の電子顕微鏡によるその場観察をおこなった。その結果、Ti(NiCu)₂析出相は B19相の生成サイトとなっていることが明らかとなった。その一例を Fig. 7.8 に示す。Fig. 7.8(a) は時効時間が 6 ks の試料を約 350 K で観察した明視野像である。電子線の入射方向はほぼ [100]_cに平行である。Ti(NiCu)₂析出物が直線状に配置しており、析出物の周囲には歪コントラストがみられる。この温度から試料を冷却すると、Fig. 7.8(b) にみられるように B19相が析出物の周りから生成した。

時効処理した試料の DSC 冷却曲線において、ふたつの発熱ピークをともなう B2→B19 変態は次のように進行すると考えられる。冷却にともない、Fig. 7.8(b) に示したように Ti(NiCu)₂析出物の周囲の B2相がまず B19相に変態する。これが、T₂で始まる高温側のピークに対応する。さらに冷却するとマトリックスの B2相が B19相に変態する。これが、T₁で始まる低温側のピーク

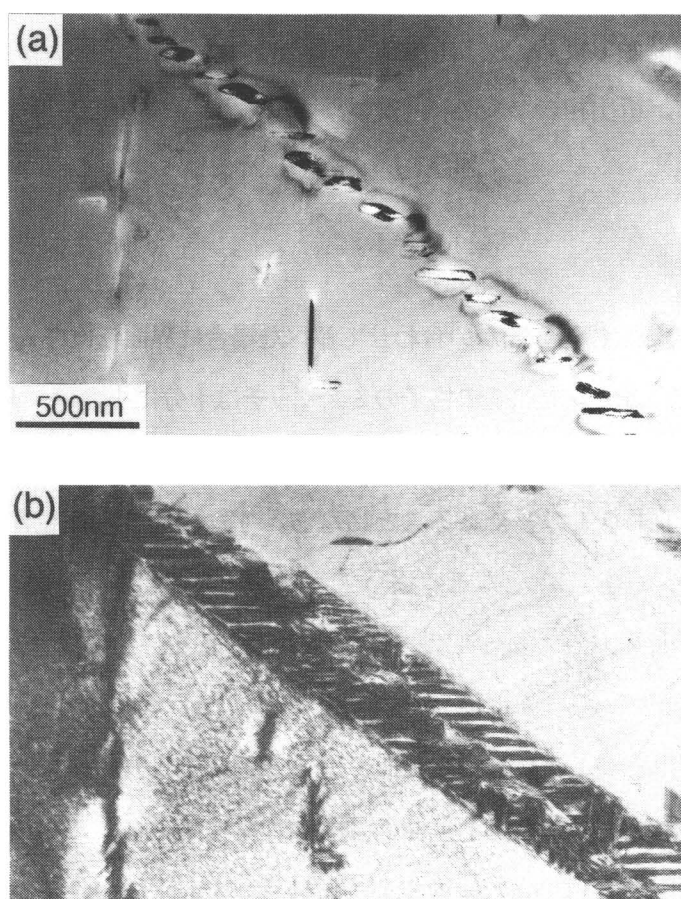


Fig. 7.8: Bright field TEM images observed in the specimen aged at 873 K for 6 ks in the cooling process from (a) to (b). Note the strain contrast of the matrix around precipitate of $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ in (a). In (b) B19 martensite is formed around the precipitate.

に対応する。

7.4 結論

Ti 濃度が 50at% より少し低い Ti-40.5Ni-10.0(at%) 合金を 873 K で時効すると、時効時間の増加にともない、B2→B19、B19→B19' 変態開始温度はともに上昇する。この上昇は C11_b 型構造の析出相の生成により起こる。

$\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 析出相はマトリックスに対して、半整合であり母相の $\{001\}_c$ 面を晶癖面とし板状に析出する。析出相には 3 つのバリエントがあり、母相と析出相の方位関係は $[100]_c \parallel [100]_t$,

$[001]_c \parallel [001]_t$ である。

マルテンサイト変態開始温度の上昇は時効にともなう $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 析出相の生成により Ti 濃度が上昇するためである。析出相のつくる内部応力もまた、B19 マルテンサイトの生成を助ける。

補足

格子定数 a と b の 2 種類の格子を向かい合わせて並べた場合に界面転位の入る周期を求める。ここでは便宜上 $a < b$ とする。また、それらの格子のミスマッチは十分に小さい、すなわち $(b-a)/a \ll 1$ とする。これらの格子を向かい合わせて並べる場合、 $(n+1)a = nb$ の条件が満足されると、長さ a の格子は長さ b の格子より 1 つ多くあることになる。すなわち界面転位が必要となる。これを n に関して解くと、 $n = a/(b-a)$ となる。よって、界面転位の間隔は、 $nb = ab/(b-a)$ となる。

次に、 $3a$ と b が対応しており、 $3a > b$ の場合について考える。この場合、 $(3n-1)a = bn$ が成り立つ長さで界面転位がはいる。 n について解くと $n = a/(3a-b)$ となる。したがって、界面転位の間隔は、 $bn = ab/(3a-b)$ となる。

最後に、 $8a$ と $3b$ が対応しており、 $8a > 3b$ の場合について考える。この場合、 $(8n-1)a = 3bn$ が成り立つ長さで界面転位がはいる。 n について解くと、 $n = a/(8a-3b)$ となる。したがって、界面転位の間隔は $3bn = 3ab/(8a-3b)$ となる。

参考文献

- (1) M. Nishida and T. Honma: *Scripta Metall.*, **18** (1984) 1293.
- (2) Y. Shugo, H. Hasegawa and T. Honma: *Bull. Res. Inst. Mineral Dress. Metall., Tohoku Univ.*, **37** (1981), 79.
- (3) F. J. J. Vanloo, G. F. Bastin and A. J. H. Leenen: *J. Less-Common Metals*, **57**, (1978) 111.
- (4) T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu: *Mater. Trans. JIM*, **31** (1990), 959.
- (5) D. Vavier, Y. Liu and P. G. McCormick: *Scripta Metall.*, **28** (1993), 669.
- (6) P. B. Hirsh, H. Howie R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Chapter 14, London Butterworths, (1965).
- (7) T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Saburi: to be published.

第8章 Ti(NiCu)₂相を析出させたTi-Ni-Cu 合金の形状記憶特性

8.1 緒言

Ti-40.5Ni-10.0Cu 合金を 873 K で時効すると同合金の B2→B19→B19' 二段階マルテンサイト変態挙動が変化すること、さらにその変化の原因が C11_b型構造の Ti(NiCu)₂相の析出によるものであることを前章で示した。この析出相が変態挙動を変えるとという事実より、この析出物により Ti-Ni-Cu 形状記憶合金の機械的性質を改善すること、あるいは新しい機能性を付加できることが期待できる。

この章では、Ti(NiCu)₂析出物が Ti-Ni-Cu 合金の形状記憶特性および変態擬弾性に及ぼす主要な影響を明らかにした結果について述べる。

8.2 実験方法

Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%) 合金を真空誘導溶解により作製し、7 mm の厚さの板に熱間圧延した。定荷重熱サイクル試験片、引張試験片、X線回折用試料、透過電子顕微鏡観察用試料をこの圧延板より切り出した。定荷重熱サイクル試験片および引張試験片の大きさは評点間距離 30 mm、厚さ 0.5 mm、幅 3 mm である。これらの試験片に 1123 K、3.6 ks の溶体化処理を施した後 873 K で 0 ks、36 ks あるいは 720 ks の時効処理を施した。

定荷重熱サイクル試験は昇降温速度 0.5 K/min でおこなった。引張試験は歪速度 2.8×10^{-4} /s でおこなった。X線回折は Cu-K_α線を用い、加熱・冷却ステージ付きのディフラクトメータを用いておこなった。電子顕微鏡観察は試料を加熱ステージにセットし、日立 H-800 を用い加速電圧 200 kV でおこなった。

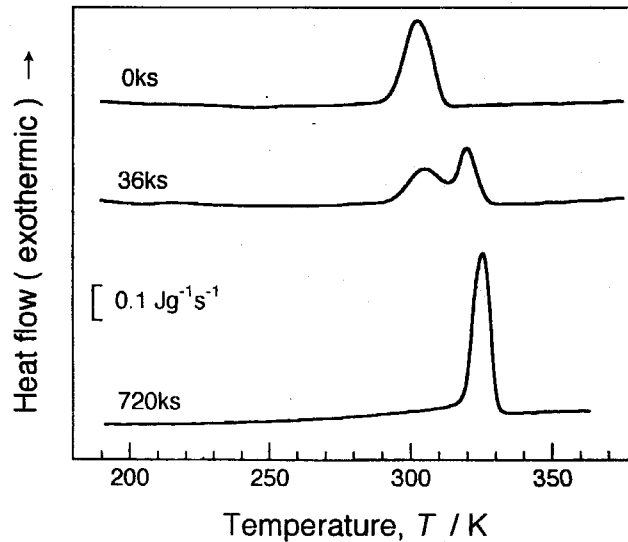


Fig. 8.1: DSC cooling curves of the Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%) alloy aged at 873 K for periods 0 ks, 36 ks and 720 ks. The exothermic peaks are mainly due to the B2→B19 transformation. The single peak in the 0ks specimen separates to two peaks in the 36 ks specimen, and the change to a sharp peak in the 720 ks specimen.

8.3 結果および考察

8.3.1 一定荷重下でのマルテンサイト変態にともなう形状変化

Fig.8.1はFig.7.1(a)の抜粋であり、873 Kでの時効にともなう走査示差熱分析(DSC)冷却曲線の変化を示している。前章で示したように、Fig.8.1の全ての発熱ピークは主にB2→B19変態にともなうものである。時効にともなうピーク形態の変化ならびに変態開始温度の上昇はTi(NiCu)₂相の析出によるものであることも前章で明らかとした。

Fig.8.2は溶体化処理状態(0 ks)を含めた各種時間の時効処理を施した試料に対する定荷重熱サイクル試験の結果である。外部から付加した引張荷重は各パネルの中に記してある。すべての試料について、今回付加した荷重の範囲内では1回の熱サイクルの後の形状回復は完全である。溶体化処理状態の試料(0 ks)の歪-温度曲線の形はNamらにより報告された¹⁾溶体化処理状態のTi-40Ni-10Cu合金のそれと極めて類似している。Namらの報告によれば、冷却過程における急激な伸びはB2→B19変態によるものであり、その後のゆっくりとした伸びはB19→B19'変態によるものである。時効時間が36 ksの試料の付加応力8.5 MPaでの冷却過程における歪-温度曲線(Fig.8.2(c))には矢印で示してあるような二段階の伸びがみられる。この二段階の伸びの各段階はそれぞれFig.8.1の二本のDSC発熱ピークの片方に対応すると考えられる。この二段階の伸

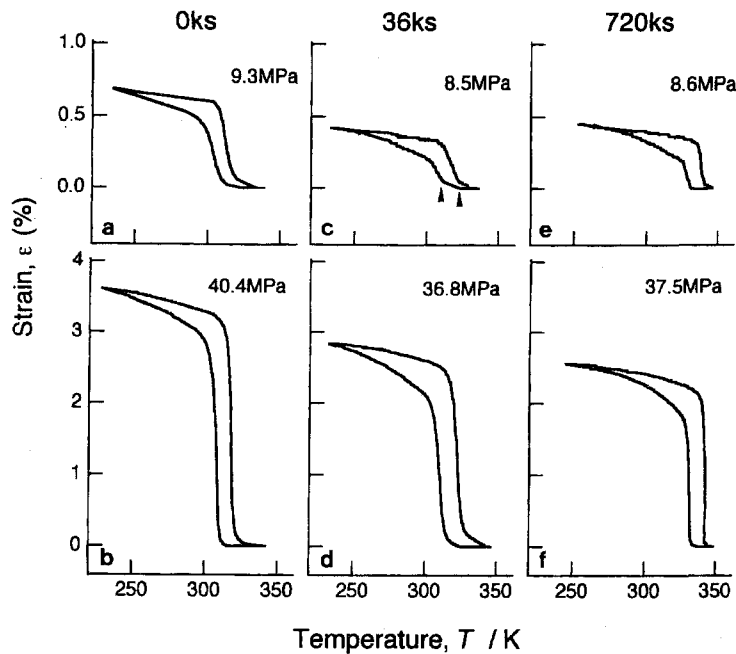


Fig. 8.2: Strain vs temperature curves of the Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%) alloy aged at 873 K for periods 0ks, 36ks and 720 ks.

びは 36.8 MPa の付加応力のもとでは顕著にはみられない。時効時間が 720 ks の試料においては、B2→B19 変態にともなう形状変化は溶体化状態の試料に比べ、狭い温度範囲で起こっている。このことは、DSC 冷却曲線がシャープなピークを示すことと対応している。

全ての試料について、定荷重熱サイクル試験の際の試験荷重の大きさに対する B2→B19 変態にともなう全形状変化を Fig.8.3 に示す。Fig.8.3 より全ての荷重範囲で時効時間の増加にともない変態にともなう伸びは減少していることがわかる。時効時間の増加にともない伸びが小さくなる原因について以下に考察をおこなう。

多結晶の試料が熱弾性型マルテンサイト変態をするとき、変態にともなう形状変化の大きさに影響を及ぼす主要な因子がふたつ存在する。ひとつは各結晶粒の変態にともなう伸びであり、もうひとつは結晶粒の配向と分布である。本研究においては、試料はすべて、同一の圧延板の互いに隣接する場所から切り出しており、時効処理の温度より充分高い温度で溶体化処理を施しているためすべての試料について、結晶粒の配向と分布はほぼ同じであると考えられる。したがって、時効処理した試料において伸びが小さい理由は各結晶粒の伸びが小さいためと言える。

熱弾性型マルテンサイト変態にともなう単結晶の全形状変化行列 (P_{total}) は、バリエーション i の形

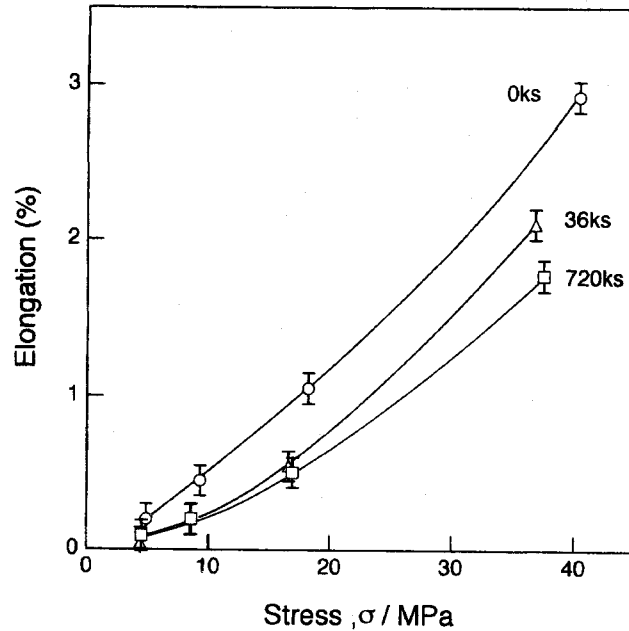


Fig. 8.3: The elongation due to B2→B19 transformation plotted against the applied stress. Data are obtained from the constant-load thermal cycling test.

形状変化行列 (P_i) とそのバリエーションの体積率 (f_i) を用いて

$$P_{\text{total}} = \sum_i f_i P_i \quad (8.1)$$

と表すことができる。もし、自己調整が達成されていれば、 P_{total} は単位行列に近くなる²⁾。もし、全てのバリエーションが単一のバリエーションへと変換されてしまえば P_{total} はその単一となったバリエーションの形状変化行列と等しくなる。当然のことながら自己調整された状態のまま、バリエーションの変換がなければ形状変化はほとんどない。バリエーション i の形状変化行列は、格子不変変形を表す行列 P 、ベイン変形 (格子変形) を表す行列 B ならびに剛体回転 R を用いて

$$P_i = RPB \quad (8.2)$$

と表すことができる。^{3, 4)} B2→B19 変態にともなう格子不変変形は小さく⁵⁾ P は単位行列であると近似することができる。 R は剛体回転であり実質上形状変化に寄与しない。よって、形状変化行列 P_i にもっとも寄与するのはベイン変形 B である。したがって、定荷重熱サイクル試験において時効処理した試料の伸びが小さいのは時効によりベイン変形が小さくなったためであるか、バリエーションの再配列が困難となったかのいずれかである。

Ti₅₀Ni_{50-x}Cu_x 合金における B2→B19 変態にともなう伸びは Cu 濃度が増加するとともに減少

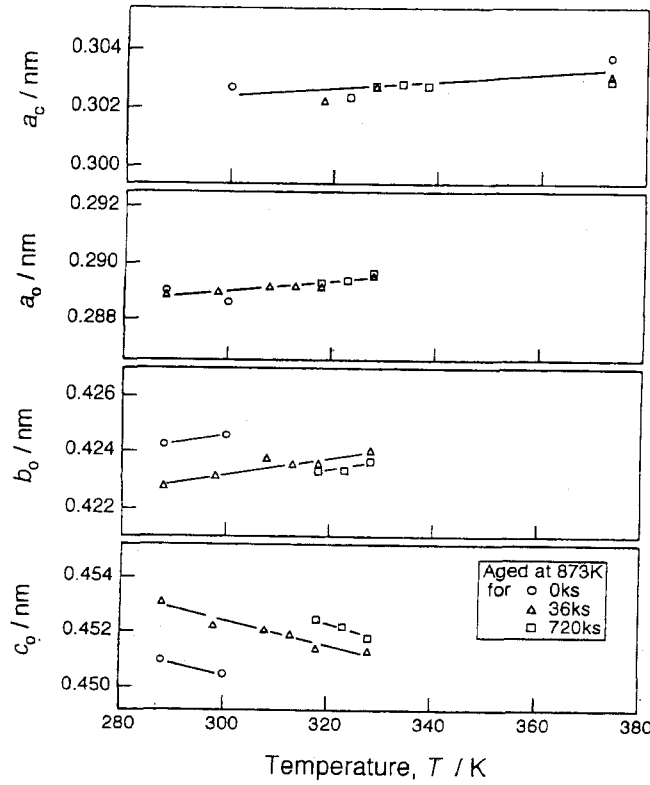


Fig. 8.4: Temperature dependence of lattice parameters for the cubic B2-phase a_c and orthorhombic B19-phase a_o , b_o , c_o of the Ti-40.5Ni-10.0Cu alloy aged at 873 K for periods 0 ks, 36 ks and 720 ks.

することが知られており¹⁾，これはCu濃度が増加するとベイン変形が小さくなることにより説明されている。そこで，時効によりベイン変形の大きさがどのように変化するかを初めに調べる。ベイン変形行列は

$$B = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad (8.3)$$

のように表すことができる。対角項 η_1 , η_2 , η_3 はB2相の格子定数 a_c とB19相の格子定数 a_o , b_o , c_o を用いて, $\eta_1 = a_o/a_c$, $\eta_2 = b_o/(\sqrt{2}a_c)$, $\eta_3 = c_o/(\sqrt{2}a_c)$ と書ける。単結晶の試料がB2→B19変態をするときの最大の変形はB19相の $\langle 001 \rangle_o$ 方向に起こる。これはB2相の $\langle 110 \rangle_c$ 方向に対応する。議論を簡単にするために，以後，引張方向が $\langle 001 \rangle_o$ の場合について述べる。この場合最大の伸びは $\eta_3 - 1$ である。

X線回折より求めた，B2相，B19相の格子定数の温度依存をFig.8.4に示す。この格子定数より求まる最大の伸び $\eta_3 - 1$ は溶体化処理状態の試料では5.3%，時効時間が36 ksの試料では5.6%，

時効時間が 720 ks の試料では 5.7%である。この結果は、もし単一バリエントを得ることができたならば時効時間が 720 ks の試料の伸びが最大となることを意味する。また、単一バリエントが得られなくとも、バリエントの配列が同等であったなら時効時間が 720 ks の試料の伸びが他の 2 つの試料より大きくなることを意味する。しかし、実際には Fig. 7.3 でみられるように、時効時間が 720 ks の試料の伸びが最も小さい。したがって、時効処理により伸びが小さくなるのはバリエントの再配列が困難となったためであると結論できる。

バリエントの再配列が困難となるのは $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 析出相の周りには、析出相がマトリックスに及ぼす応力を緩和するような特定のバリエントが配置するためと考えられる。 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相の周りに B19 相の特定のバリエントが配置しているようすの一例を Fig. 8.5 に示す。Fig. 8.5(a) は時効時間が 720 ks の試料の明視野像であり、(b) はその模擬図である。 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相を矢印で示してある。Fig. 8.5 においては $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相の 3 つのバリエントのうち 2 つだけがみられる。析出物の多くは B19 相の単一バリエントと接触している。すなわち、析出物の両側は単一かつ同じバリエントの B19 相となっている。このように析出物の周りに特定のバリエントが配置する理由は以下のように説明できる。前章で述べたように $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相は晶癖面に垂直な方向 $[001]_t$ にマトリックスである B2 相に対して 1.07% だけ収縮している。したがって、この析出相の周りには、その方向に伸びる B19 相が優先的に生成することになる。この方向は B2 相と $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相の格子対応および B2 相と B19 相の格子対応から、B19 相の $\langle 011 \rangle_0$ あるいは $\langle 100 \rangle_0$ に対応することが容易に求まる。ところで、Fig. 8.4 の格子定数より、B19 相は B2 相からの変態にともない $\langle 011 \rangle_0$ 方向に伸び、 $\langle 100 \rangle_0$ 方向には収縮することがわかる。したがって、析出物の周りにはその晶癖面に垂直な方向が、 $\langle 011 \rangle_0$ となるような B19 マルテンサイトが生成することになる。実際に、Fig. 8.5 の例ではこの方位関係が満足されている。

このように析出物の周囲に特定のバリエントの B19 相が配置することがバリエントの再配列を困難にしている理由であろう。 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相が存在する場合には、存在しない場合に比べバリエントの再配列には余分の外部応力を必要とすることになる。このようにして、 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相はバリエントの再配列に対する障害物となっており、定荷重熱サイクル試験において歪が小さく現れる要因となる。

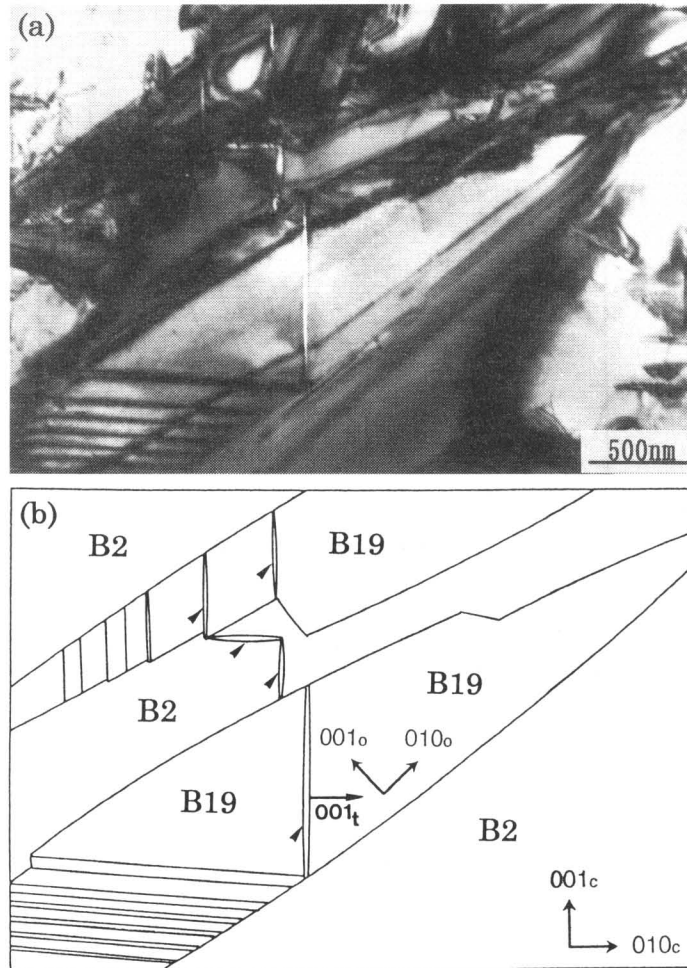


Fig. 8.5: (a) Bright field TEM image observed around 325 K in the cooling process of the Ti-40.5Ni-10Cu alloy after aging at 873 K for 720 ks. (b) Schematic drawing of (a).

8.3.2 形状記憶効果と変態擬弾性におよぼす $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 析出相の影響

時効時間が 0 ks, 36 ks, 720 ks の試料について 234 K と 347 K の間のさまざまな温度で引張試験をおこなった。応力-歪曲線より求まる 0.5% オフセット応力を温度に対してプロットした結果を Fig. 8.6 に示す。B2→B19 変態開始温度以下におけるオフセット応力の値は、溶体化処理状態の試料と時効時間が 36 ks の試料とで同程度の大きさであるが、時効時間が 720 ks の試料の変態温度以下でのオフセット応力は溶体化処理状態の試料における値の約 1.5 倍である。このようにオフセット応力が大きいのは、前節で述べたようにこの試料ではバリエーションの再配列が困難なためである。溶体化処理状態の試料のオフセット応力は 301 K 付近で極小をとっており、この温度は Fig. 8.1 の DSC 曲線の発熱ピークの頂点の温度とほぼ一致している。これに対して、時効時間が 36 ks の試料のオフセット応力は 308 K 付近にブロードな極小をとっており、この温度は Fig. 8.1

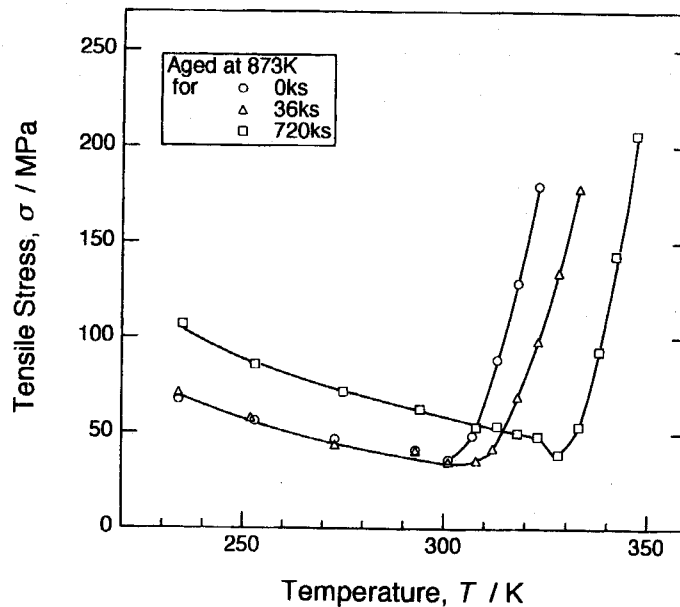


Fig. 8.6: Temperature dependence of the 0.5% offset stress obtained from the tensile tests for the Ti-40.5Ni-10Cu alloy aged at 873 K for 0 ks, 36 ks, 720 ks.

の DSC 曲線の高温側のピークの頂点の温度より約 10 K 低い。このことは、DSC 曲線の高温側のピークの際に生成した B19 相の再配列は、低温側のピークの際に生成した B19 相の再配列より困難であるためと考えられる。すなわち、DSC 曲線の高温側のピークの際に生成する B19 相は $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相の周りに生成すると考えらる。このことは、前章 Fig. 7.8 における観察結果と一致している。時効時間が 720 ks の試料のオフセット応力は 328 K 付近に鋭い極小をとり、Fig. 8.1 の DSC 曲線のピーク温度に対応している。

時効時間の異なる 3 種類の試料における代表的な応力-歪曲線を Fig. 8.7 に示す。Fig. 8.7 (a), (c), (e) はそれぞれオフセット応力が最小となる温度における結果である。3 種類の試料はすべて完全な形状記憶を示した。すなわち除荷の後試料を 373 K まで加熱すると残留歪みはすべて消え、元の形状に戻った。時効時間が 36 ks の試料における応力-歪曲線 (c) の形は溶体化処理状態のそれ (a) と類似しているが、時効時間が 720 ks の応力-歪曲線 (e) の形は溶体化処理状態のそれとは異なっている。すなわち、あらゆる歪の範囲において応力が大きくなっている。720 ks の試料において、歪が 1%~2% における応力-歪曲線の傾き $d\sigma/d\varepsilon$ は溶体化処理状態の試料における値の約 2 倍となっている。Fig. 8.7 (a), (c), (e) に現れている歪は主に B19 相のバリエーションの再配列によるものであるため、時効時間が 720 ks の試料において $d\sigma/d\varepsilon$ の値が大きいことは歪が大きくなるにともないバリエーションの再配列がますます困難となること、すなわち、 $\text{Ti}(\text{NiCu})_2$ 相がバリエーション

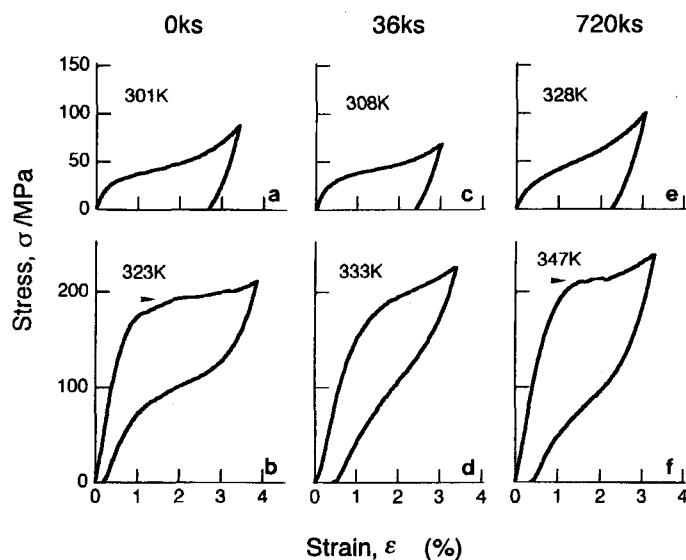


Fig. 8.7: Stress vs strain curves of the Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%) alloy aged at 873 K for 0 ks ((a),(b)), 36 ks ((c),(d)) and 720 ks ((e),(f)). (a), (c) and (e) are tested slightly below transformation start temperatures. (b), (d) and (f) are tested slightly above them.

トの再配列を阻止する効果が強くなることを意味している。

Fig.8.7(b), (d), (f) はB2→B19 変態開始温度以上における応力-歪曲線である。すべての試料において負荷の際の変形は除荷するとほぼ完全に消失しており、変態擬弾性はほぼ完全であることがわかる。溶体化処理状態の試料 (b) および時効時間が 720 ks の試料においては応力-歪曲線に矢印で示すような平坦な部分が存在するが、時効時間が 36 ks の試料 (d) においては平坦な部分は存在しない。変態開始温度以上に平坦な部分が存在することは応力誘起マルテンサイト変態に必要な駆動力が歪が増加しても変化しないことを意味している。したがって、時効時間が 36 ks の試料において平坦な部分が存在しないことは、歪が増すに従い (すなわち、マルテンサイトの量が増すに従い) 変態の駆動力が増加することを意味している。このことは、熱誘起マルテンサイト変態において Fig.8.1 にみられるように DSC 発熱ピークが広がっている結果と一致している: B2→B19 変態を誘起するのに必要な過冷度 (駆動力) は歪の増加 (マルテンサイトの量の増加) にともない大きくなっている。

8.4 結論

C11_b型構造の Ti(NiCu)₂相が Ti-Ni-Cu 合金の形状記憶特性と変態擬弾性に及ぼす影響を Ti-40.5Ni-10.0Cu(at%) 合金を用いて調べ以下の結果を得た。(1) 一定応力の下, 熱誘起 B2→B19 変態にともなう変形は, 時効時間が充分長い試料においては溶体化処理状態の試料に比べ狭い温度範囲で起こるが, 熱処理時間が長くない場合, 溶体化処理状態の試料に比べ広い温度範囲で起こる。(2) 時効の際に析出する Ti(NiCu)₂相の周りには特定バリエーションの B19 相が優先的に生成するため, この析出相は B19 マルテンサイトのバリエーションの再配列の障害となる。(3) 時効の際に Ti(NiCu)₂相を生成させた試料を B19 相の状態において変形させると歪の増大にともないバリエーションの再配列は困難となる。

参考文献

- (1) T. H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 262.
- (2) T. Saburi, Y. Watanabe and S. Nenno: ISIJ International, **29** (1989), 405.
- (3) M. S. Wechsler, D. S. Lieberman and T. A. Read: Trans AIME, (1953), 1503.
- (4) J. S. Bowles and J. K. Mackenzie: Acta Metall., **2** (1954), 129, 138 and 225.
- (5) T. H. Nam, T. Saburi, Y. Nakata and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **31** (1990), 1050.

第9章 総括

Ni 過剰の Ti-Ni 合金を適当な条件下で時効すると全方位形状記憶効果が現れる。この効果が現れるのは配向析出させた Ti_3Ni_4 相が R 相のバリエントを優先的に生成させるためであることは知られているが、R 相の変態機構については十分に理解されておらず、 Ti_3Ni_4 相の構造も、明らかにされていなかった。また、実際に負荷を掛けた状態での全方位形状記憶効果に関しては、これまで全く評価がなされていなかった。Ti-Ni-Cu 形状記憶合金については、そのマルテンサイト変態や形状記憶特性に及ぼす時効析出の効果については全く調べられていなかった。

本研究は、(i) 二元系 Ti-Ni 合金の $\text{B2} \leftrightarrow \text{R} \leftrightarrow \text{B19}'$ 変態および三元系 Ti-Ni-Cu 合金の $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19} \leftrightarrow \text{B19}'$ 変態について、その変態機構を明らかにし、(ii) Ti 濃度が 50at% より少し低い Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金を時効する際に現れる析出相の構造を解明するとともに、(iii) これらの析出相が上記のマルテンサイト変態と形状記憶特性に及ぼす影響を明らかにしたものである。

第1章では、本研究背景と目的について述べた。

第2章では、R 相の核生成と自己調整について調べ、(i) R 相変態が典型的な一次の変態であり、核生成・成長により変態が進行すること、ならびに核生成がひとつの転位の周りからですら起こること、(ii) R 相の自己調整は4つのバリエントが母相の $\langle 001 \rangle$ 軸の周りに配置することにより起こり自己調整単位として6種類存在すること、(iii) これらのバリエント間の双晶面は R 相の (111) および $(11\bar{2})$ 面であること、を明らかにした。

第3章では、等原子比組成より Ni 過剰の Ti-Ni 合金を時効する際に析出する準安定な Ti_3Ni_4 相の結晶構造を調べ、(i) Ti_3Ni_4 相は空間群 $R\bar{3}$ の三方晶系の構造であり、六方格子をとったとき単位格子内には 18 個の Ti 原子と 24 個の Ni 原子があり、原子位置は Ti(18f), $x = 5/7, y = 1/7, z = 0$; Ni(18f), $x = 4/21, y = 5/21, z = 1/6$; Ni(3b); Ni(3a) であること、また格子定数は $a = 1.1235\text{nm}$, $c/a = 0.4519$ であること、(ii) Ti_3Ni_4 相はレンズ状に析出し、その晶癖面は母相の (111) 面であること、 Ti_3Ni_4 相のバリエントの数は 8 であること、(iii) Ti_3Ni_4 相は母相に対して c 軸に沿って 2.7%, a 軸に沿って 0.3% 縮んでいること、を明らかにした。

第4章では、引張応力下で時効処理することにより Ti_3Ni_4 相を配向析出させた Ti-51Ni 合金を用いて二方向形状記憶効果の能力を調べ、(i) Ti_3Ni_4 相を配向析出させた試料に引張応力を加えた状態で冷却すると B2→R 変態にともない試料は引張応力に抗して収縮すること、その際に取り出せる仕事は引張応力が 50 から 100MPa のとき最も大きくなること、(ii) Ti_3Ni_4 相を配向析出させた試料では B2→R 変態開始温度が引張応力の増加にともない降下すること、を明らかにした。

第5章では、引張応力下で時効処理することにより Ti_3Ni_4 相を配向析出させた Ti-51Ni 合金は通常の応力誘起 B2→R 変態を起こすのではなく、代わりに応力誘起 R→B2 変態を起こすことを明らかにし、その理由を熱力学的に解釈した。さらに、 Ti_3Ni_4 相を配向析出させた合金は、R 相状態では通常の形状記憶効果を示さず、代わりに双晶変形による擬弾性を示すことを明らかにした。

第6章では、Ti-44.5Ni-5.0Cu 合金および Ti-44.0Ni-5.0Cu-1.0Al 合金を用いて、B2→B19→B19' 変態機構について調べ、(i) B19 相から B19' 相への変態は B19 相の (001) 面上の [001] 方向へのせん断変形により起こり、B19 相から生成した B19' 相は (001) 複合双晶をもつこと、(ii) B19 相と B19' 相の界面には明確な晶癖面が無いこと、(iii) 上記の合金においては B2→B19 変態と B19→B19' 変態が同時進行するため、B2 相から B19 相に直接変態しているように見えること、を明らかにした。

第7章では、Ti 濃度が 50at% よりわずかに低い Ti-Ni-Cu 合金のマルテンサイト変態に及ぼす時効効果を調べ、(i) 上記の合金を溶体化処理後時効することにより $C11_b$ 型構造の $Ti(NiCu)_2$ が析出し、時効時間の増加にともない、B2→B19 変態温度が上昇すること、(ii) $Ti(NiCu)_2$ 相は母相の {001} 面を晶癖面として板状に析出すること、(iii) 析出相には3つのバリエントがあり、方位関係は $[100]_{母相} \parallel [100]_{析出相}$ 、 $[001]_{母相} \parallel [001]_{析出相}$ であること、(iv) $Ti(NiCu)_2$ 相は B19 マルテンサイトの核生成サイトとなっていること、明らかにした。

第8章では、 $Ti(NiCu)_2$ 析出相が Ti-Ni-Cu 合金の形状記憶特性に及ぼす影響を調べ、(i) $Ti(NiCu)_2$ 相が析出していると、一定の応力下での B2→B19 変態にともなう変形量が小さくなること、(ii) 変形量が小さくなる理由は、 $Ti(NiCu)_2$ 相が B19 マルテンサイトのバリエントの再配列の障害となっているためであること、を明らかにした。

謝辞

本研究の遂行と本論文の作成にあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学工学部教授 佐分利敏雄先生に心より感謝の意を表します。

また、本論文の作成にあたり、御多忙中にもかかわらず有益な御教示と懇篤な御高閲を賜りました大阪大学工学部教授 山本雅彦先生、大阪大学工学部教授 馬越佑吉先生、大阪大学産業科学研究所教授 弘津禎彦先生に厚く感謝の意を表します。

日頃より種々有益な御助言を頂き、また討論を頂いている大阪大学工学部助教授掛下知行先生、同技官 川村良雄氏、新居浜工業高等専門学校助教授 刑部富夫先生に心よりお礼申しあげます。

共同研究者として、本研究の遂行に御協力頂きました土井謙之氏、都築秀和氏、千原知幸氏、北山誠氏、出口晶祥氏に心より感謝いたします。

本研究に関する投稿論文

- (1) *Crystal structure and morphology of the metastable X-phase in shape memory Ti-Ni Alloys.*
T. Saburi, S. Nenno and T. Fukuda
J. Less-Common Metals, **125** (1986) 157.
- (2) *Nucleation and self-accommodation of the R-phase in Ti-Ni alloys.*
T. Fukuda, T. Saburi, K. Doi and S. Nenno
Mater. Trans. JIM, **33** (1992) 271-277
- (3) *Sequential B2→B19→B19' phase transformation in Ti-45Ni-5Cu and Ti-44Ni-5Cu-1Al alloys.*
T. Fukuda, T. Chihara, Y. Tsuzuki and T. Saburi
Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **18B** (1994) 1065.
- (4) *Effect of aging on martensitic transformation in a shape memory Ti-40.5Ni-10Cu alloy.*
T. Fukuda, T. Kakeshita, M. Kitayama and T. Saburi
J. de Physique, **C8-5** (1995) 717.
- (5) *Mechanism of B2→B19→B19' transformation in shape memory Ti-Ni-Cu alloys.*
T. Fukuda, T. Saburi, T. Chihara and Y. Tsuzuki
Mater. Trans. JIM, **36** (1995) 1244.
- (6) *Martensitic transformation behavior of a shape memory Ti-40.5Ni-10Cu alloy affected by the C11_b-type precipitates.*
T. Fukuda, M. Kitayama, T. Kakeshita and T. Saburi
Mater. Trans. JIM, **37** (1996), 1540.
- (7) *Shape memory behavior of Ti-40.5Ni-10Cu alloy affected by C11_b-type precipitates.*
T. Fukuda, T. Saburi, T. Kakeshita and M. Kitayama
Mater. Trans. JIM, **38** (1997), 107.
- (8) *Two-way shape memory properties of a Ni-rich Ti-Ni alloy aged under tensile stress.*
T. Fukuda, A. Deguchi, T. Kakeshita and T. Saburi
Mater. Trans. JIM, **38** (1997), 514.
- (9) *Stress induced R→B2 transformation and pseudoelasticity associated with twinning in a Ti-Ni alloy including aligned particles of Ti₃Ni₄.*
T. Fukuda, A. Deguchi, T. Kakeshita and T. Saburi
Mater. Trans. JIM, **38** (1997), 1057.