



Title	Ti-Ni系形状記憶合金に現れる非整合な衛星反射とその起源
Author(s)	福田, 隆; 掛下, 知行
Citation	大阪大学低温センターだより. 2010, 150, p. 9-15
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3519
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」

拠点リーダー：掛下 知行（工学研究科）

事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
掛下 知行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	拠点リーダー、先進材料に関する教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
荒木 秀樹	工学研究科付属原子分子イオン制御理工学センター・教授	教育企画・実施担当、原子分子レベルでの構造欠陥の物理的評価法の確立と信頼性向上のための最適材料設計
宇都宮 裕	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	広報企画・実施担当、加工プロセスによる材料の高機能化法確立
桐原 聡秀	接合科学研究所附属スマートプロセス研究センター・准教授	研究企画担当、光造形法によるフォトニッククリスタルおよびフラクタルの創製
白土 優	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	広報企画・実施担当、磁性先進材料デザイン法の構築
節原 裕一	接合科学研究所（加工システム研究部門）・教授	運営企画担当、新しい加工エネルギー源ならびに高度プロセス制御法の開発、材料創製への応用と高機能化
田中 敏宏	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施総括、環境調和型材料の開発とリサイクル・再資源化プロセスの構築
土谷 博昭	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	教育企画・実施担当、構造・機能融合型表面創製に向けた電気化学ナノ加工プロセスの構築
寺井 智之	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・助教	自己点検・評価担当、先進磁性材料の高機能化
中嶋 英雄	産業科学研究所第2研究部門（材料・チーム科学系）・教授	研究企画担当、材料のポーラス化による高機能化
永瀬 文嗣	超高压電子顕微鏡センター・助教	自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡を用いた照射損傷に関する研究
中谷 亮一	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	教育企画・実施担当、高集積磁気記録用材料の設計・開発とデバイス化
中野 貴由	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、ナノ組織制御による先進構造材料・生体再建用構造材料の開発と信頼性評価
平田 好則	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	自己点検・評価担当、プラズマ・レーザを用いた新規電子デバイスの創製
廣瀬 明夫	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	広報企画・実施総括、構造・機能先進材料の実用化プロセスの開発と高機能化
福田 隆	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	運営企画担当、相変態を用いた新規機能性材料・デバイスの創製
藤井 英俊	接合科学研究所（機能評価研究部門）・准教授	研究企画担当、構造・機能先進材料の摩擦攪拌接合技術の確立
藤本 慎司	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画総括、構造・機能材料の耐環境性評価と表面改質、生体再建用材料の生体適合性の電気化学的検討
藤原 康文	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	研究企画総括、光デバイス用材料の設計・開発とデバイス化
望月 正人	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・教授	運営企画担当、溶接構造物・鉄鋼材料などの構造化デザインと破壊特性評価
森 博太郎	超高压電子顕微鏡センター・教授	自己点検・評価担当、超高压電子顕微鏡による格子欠陥の解析と超微細粒の物性評価
安田 秀幸	工学研究科（知能・機能創成工学専攻）・教授	自己点検・評価総括、磁場を用いた材料生産プロセスの構築
安田 弘行	工学研究科（マテリアル生産科学専攻）・准教授	教育企画・実施担当、電子線・磁場を用いた材料評価法の確立と信頼性評価

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

Ti-Ni系形状記憶合金に現れる 非整合な衛星反射とその起源

工学研究科 †福田 隆 (内線7483)

掛下 知行 (内線7482)

† E-mail: fukuda@mat.eng.osaka-u.ac.jp

1 . はじめに

幾つかの合金において見出されている形状記憶効果は、一般に熱弾性型マルテンサイト変態に由来した現象である。これらマルテンサイト変態に関連してさまざまな前駆現象が見出されており、代表的な形状記憶合金であるTi-Ni系合金においても、電気抵抗異常^[1]、弾性定数の低下^[2]、フォノンの軟化^[3-5]や散漫な衛星反射の出現^[6-10]などの現象がこれまでに報告されている。これらのいわゆる前駆現象とマルテンサイト変態との関連について多くの議論がこれまでに行われているが、その起源については十分に解明されていない。

ZhaoらはB2型構造のTiNiの電子構造を計算し、そのフェルミ面がネスティングしており、ネスティングベクトルが $q_n \approx 1/3\langle 110 \rangle^*$ であることを見出した^[11-12]。この q_n は、フォノンの軟化や散漫散乱が見出されている波数とほぼ一致することより、フェルミ面のネスティング効果が上述した異常の原因であることを提唱した。この解釈は、フェルミ面がネスティングを生じる波数の摂動ポテンシャルに対して電子系のエネルギーが低下し、電子-格子相互作用が強い場合、その波数において格子変調が生じるという一般論に基づくものである。

上記の解釈が正しいとすると、電子濃度を変化させることによりフェルミ面の形状が変化すると、フォノン軟化や散漫な衛星反射の出現する位置 q_d が変化するとともに、いずれの電子濃度においても q_d はネスティングベクトル q_n と一致するはずである。そこで我々は、Ti-Ni合金におけるNiの一部をFeで置換したTi(50-x)Ni-xFe合金を用いて電子濃度を変化させ、 q_d の温度依存性を電子線回折により求めるとともに、 q_n をバンド計算により求めこれらの比較を行った^[13]。

2 . Ti(50-x)Ni-xFe合金の相変態挙動

電子線回折図形に現れる散漫な衛星反射について述べる前に、電気抵抗測定ならびにX線回折を用いて調べたTi(50-x)Ni-xFe合金の相変態挙動について述べる。

図1はTi(50-x)Ni-xFe合金の電気抵抗率-温度曲線であり、293 Kにおける抵抗率₂₉₃で規格化し

である。2Fe合金（それぞれの合金をFe濃度により記述する）の冷却過程において抵抗率は283 Kで急激に上昇し、233 Kにおいて急激に低下している。これらはそれぞれB2相からR相へのマルテンサイト変態開始温度ならびにR相からB19'相へのマルテンサイト変態開始温度に対応しており、加熱過程ではこれらの逆変態が温度ヒステリシスをともなって起きている。4Fe合金の冷却過程においては、239Kにおいての急激な上昇があり、その温度付近で加熱過程と冷却過程に小さな温度ヒステリシスがある。これは、B2相からR相へのマルテンサイト変態とその逆変態によるものである。ここで述べた2Fe合金ならびに4Fe合金の変態は温度ヒステリシスを伴うとともに、走査示差熱分析で潜熱が検出できることより、明瞭な一次の相変態であることがわかる。

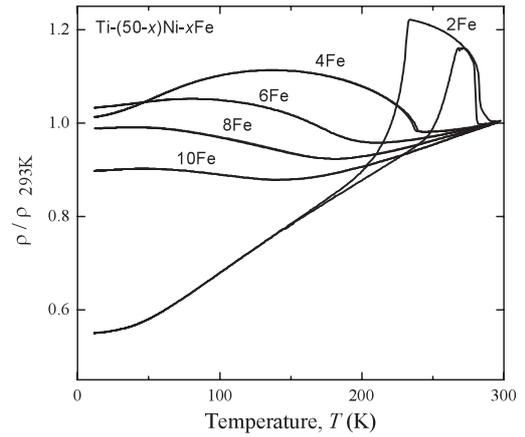


図1 Ti(50-x)Ni-xFe合金における電気抵抗率の温度依存性

Fe濃度が $x \geq 6$ の合金には、電気抵抗の急激な上昇は現れず、また冷却過程と加熱過程の間に明瞭な温度ヒステリシスを検出することができない。また、走査示差熱分析で潜熱が検出できない。このことより、明瞭な一次のマルテンサイト変態がこれらの合金では起きないことがわかる。しかしながら、6Fe, 8Fe, 10Fe合金においては、電気抵抗率に極小が存在し、その温度(T_{min})以下のある温度範囲での温度係数が負となっている。これは、通常の金属の電気抵抗の温度依存性とは大きく異なり、何らかの構造変化が起きていることを示唆している。

そこで、6Fe合金における構造変化についての知見を得るため、X線回折実験によりピークプロファイルの変化ならびに、格子定数の温度依存性を求めることとした。まず、典型的なB2-R変態を示す4Fe合金のX線回折プロファイルの一部を図2(a), (b)に示す。298K(a)においてB2相の110ピークが見られ(a)、100Kでは、このピークが、R相の300ピークと112ピークに分裂しており(b)、変態にともなう格子定数の変化を明瞭に見ることができる。これに対して、6Fe合金では、298KにおけるB2相の110反射(c)は、100K(電気抵抗率において極小となっている温度よりも十分低い温度)においても分裂しない(d)。なお、この温度において6Fe合金は、B2相ではなく、 $1/3\langle 110 \rangle$ 反射が現れる整合相(C相)となっていることが、次節に述べる電子顕微鏡観察の結果から明らかとなる。

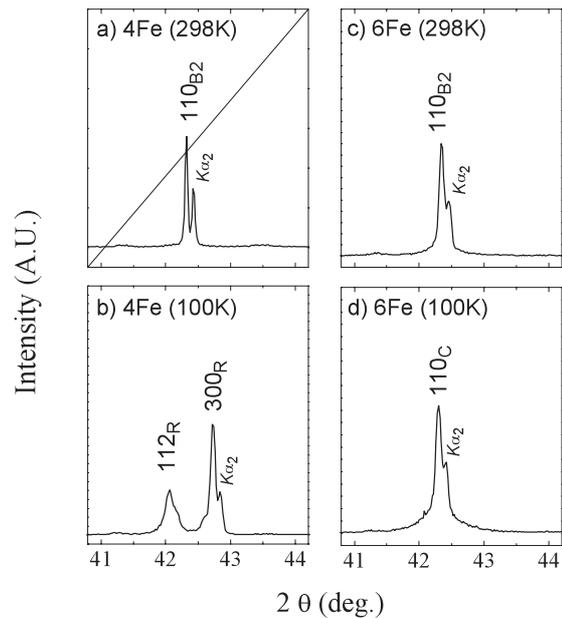


図2 Ti-46Ni-4Fe合金ならびにTi-44Ni-6Fe合金のX線回折図形

図3は、X線回折実験より求めた2Fe, 4Fe, 6Fe, 8Fe合金における格子定数の温度依存性である。2Fe, 4Fe合金では、R相変態開始温度において、格子定数の急激な変化が現れ、それ以外の温度では格子定数が連続的に変化している。ここで、R相の格子定数 c_R ならびに a_R については、B2相との格子対応を考慮にいれ、 $c_R/3$ ならびに $a_R/6$ で示してある。明瞭な一次の変態を示さない6Fe, 8Fe合金においては、格子定数の不連続はなく、300 Kから100 Kの範囲において格子定数は温度に対してほぼ線形に変化していることがわかる。すなわち、これらの合金では図2で見たようにピーク分裂がないだけでなく、体積の不連続も生じていない。

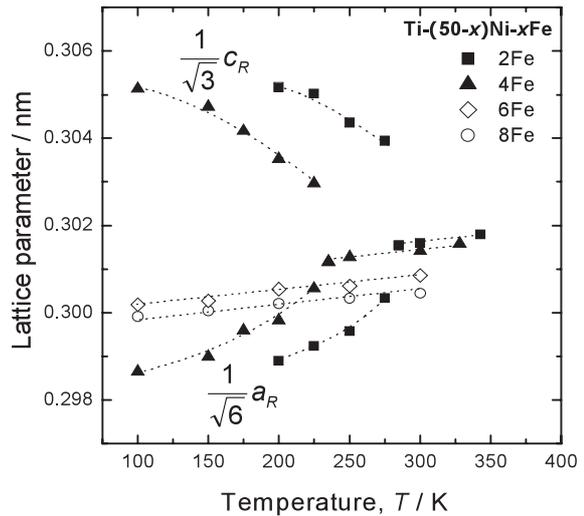


図3 Ti(50-x)Ni-xFe合金における格子定数の温度依存性。

3. 散漫な衛星反射の温度・組成依存性

図4に、6Fe合金の電子線回折図形の温度依存性を示す。290 Kにおける回折図形(a)は、B2型構造によるものである。電気抵抗が極小を示す210 Kにおける回折図形(b)は、B2型構造では説明のつかない散漫な衛星反射が $1/3\langle 110 \rangle^*$ 付近に弱く現れている。この散漫な衛星反射の強度は(c), (d)から分かるように温度低下に伴い強くなる。また、この散漫な衛星反射に対物絞りをいれて暗視野像を観察すると、(c'), (d')に示すように5 nmから10 nm程度のナノドメイン状の組織が現れる。このナノドメインの大きさは温度に依存し、温度低下にともない増大することが190 Kにおける暗視野像(c')と140 Kにおける暗視野像(d')を比較することにより分かる。

7Fe, 8Fe, 10Fe合金においても、6Fe合金と同様に電気抵抗率が極小を示す温度以下において $1/3\langle 110 \rangle^*$ 付近に散漫な衛星反射が現れ始め、その強度は温度低下にともない増加する。また、衛星反射に対物絞りをいれて暗視野像を観察すると、6Fe合金と同様のナノドメイン状の組織が

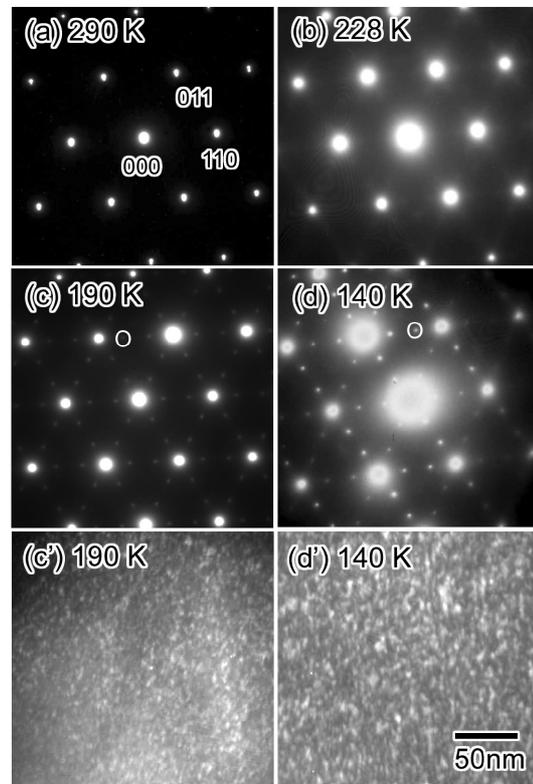


図4 Ti-44Ni-6Fe合金における電子線回折図形の温度依存性(a)(d)とマークを入れた衛星反射からの暗視野像(c')(d')

現れる。

散漫な衛星反射が最大強度を示す位置はB2相の逆格子ベクトル g と、 g から衛星反射までの逆格子ベクトル $q_d = \langle 0 \rangle^*$ を用いて $g+q_d$ と表すことができる。6Fe, 7Fe, 8Fe, 10Fe合金における ζ の値の温度依存性を図5に示す。いずれの合金においても、散漫な衛星反射が現れ始める温度において、 ζ の値は1/3より明らかに小さな値をとっている。このことは、いずれの合金もB2相から、B2相の格子に対して非整合周期の変調構造をもった非整合相 (incommensurate phase, IC相) へと変態することを意味する。また、いずれの合金においても温度の低下にともない ζ の値は大きくなるのが図5から分かる。

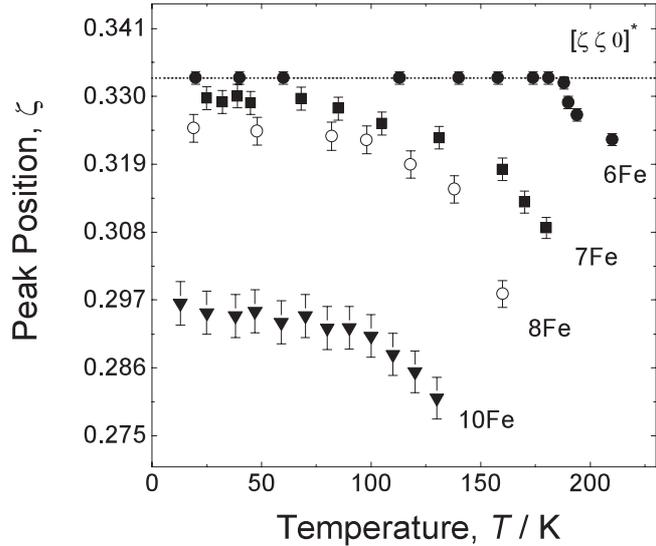


図5 Ti(50-x)Ni-xFe合金の電子線回折図形に現れる散漫な衛星反射位置 $q_d = \langle 0 \rangle^*$

7Fe, 8Fe, 10Fe合金における ζ の値は約20 Kまで冷却しても整合位置に達しない。しかしながら6Fe合金における ζ の値は約180 K (電気抵抗率が変曲点を示す温度) で1/3の整合位置に凍結する。このことより、6Fe合金はIC相から整合相 (commensurate phase, C相) へと変態することが分かる。したがって、図4(c), (c') はIC相のものであり、図4(d), (d') はC相のものである。図4(c') と(d') を比べると、IC相のナノドメイン状組織がC相に引き継がれていることがわかる。

4. フェルミ面のネスティングベクトルと散漫な衛星反射の関係

はじめに述べたように、前節で示した散漫な衛星反射が現れるのはフェルミ面のネスティング効果と強い電子 - 格子相互作用の結果であると考えられる。以下では、このことを確かめるために、フェルミ面のネスティングベクトル q_n をバンド計算により求め、衛星反射の位置 q_d と比較した結果について述べる。

まずTiNi合金の電子構造をL/APW+lo法^[14]により求めた。Ti(50-x)Ni-xFe合金の電子構造はTi-Niの電子構造に対してリジッドバンドモデルを適応することにより求めた。ネスティングベクトル q_n は次の一般化感受率

$$\chi(\vec{q}) = \sum_{m,n,\vec{k}} \frac{f[\varepsilon_m(\vec{k})] \{1 - f[\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{q})]\}}{\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{q}) - \varepsilon_m(\vec{k})}$$

がピークをとる波数として求めた^[15]。ここで、 $f(\)$ はフェルミ分布関数である。なお、 q_n において (q) がピークをとるのは、 q_n において分母が零に近づくためである。

図6は8Fe合金における ζ の温度依存性であり、 q としては $[110]^*$ 方向について示してある (図中の M は $[000]^*$, M は $1/\sqrt{2} [110]^*$ に対応する)。 $\zeta = 0.27$ 付近にあるピークが温度の上昇にともな

いわずかにブロードとなることがわかる。しかしながら、0 Kから300 Kまでの温度範囲において (q) のピーク位置はほとんど変化しないことより、B2相における q_n は、300 K以下でほぼ一定と考えてよい。他の組成の合金においても同様の結果が得られた。

このようにして求めたB2相におけるフェルミ面のネスティングベクトル q_n をFe濃度に対して図7に のマークで示す。 q_n の大きさはFe濃度の増加にともない小さくなるのがわかる。この q_n と衛星反射の位置 q_d とを比較するにあたり、 q_d としてはB2相から衛星反射が現れ始める温度における q_d を求め、図7に で示した。 q_d と q_n を比較すると、これらはいずれの試料においてもほぼ一致することがわかる。このことより、図4に示したTi(50-x)Ni-xFe合金における散漫な衛星反射はフェルミ面のネスティング効果によるものであると結論づけることができる。

謝辞

本研究はグローバルCOEプログラム（構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点）の支援を得て行われました。ここに謝意を表します。電子顕微鏡観察は、大阪大学超高压電子顕微鏡センターの施設を利用して行いました。ご協力いただきました同センター長

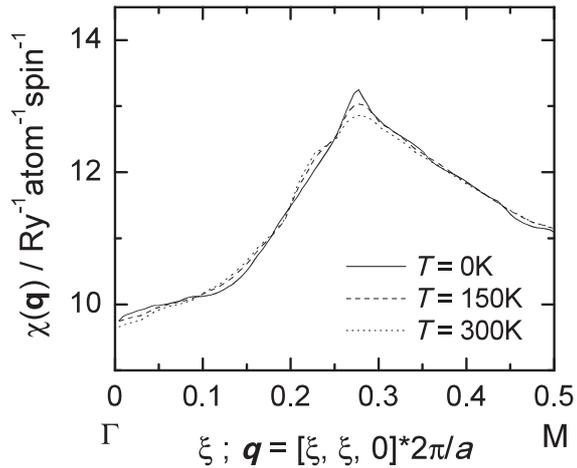


図6 B2型構造のTi-42Ni-8Fe合金における一般化感受率 (q) の温度依存性

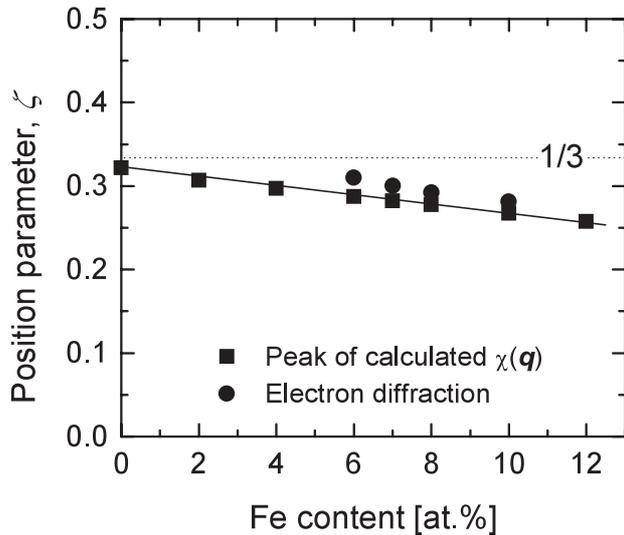


図7 一般化感受率よりもとめたネスティングベクトル q_n () と散漫な衛星反射位置 q_d () のFe濃度依存性

森博太郎先生ならびに技術専門職員 田口英次氏に感謝します。

参考文献

- [1] T. Kakeshita, T. Fukuda, H. Tetsukawa, T. Saburi, K. Kindo, T. Takeuchi, M. Honda, S. Endo, T. Taniguchi and Y. Miyako: Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998), 2535.
- [2] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu.I. Chumlyakov, M. Asai: Mater. Sci. Eng. A312 (2001) 196.
- [3] P. Moine, J. Allain and B. Renker: J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) 2517.

- [4] T. Ohba, T. Fukuda, T. Tabata, T. Kakeshita: J. Phys. IV France 112 (2003) 639.
- [5] S. M. Shapiro, M. B. Salamon, C. M. Wayman: Phys. Rev. B 29 (1984) 6031.
- [6] M. B. Salamon, M. E. Meichle, C. M. wayman: Phys. Rev. B 31 (1985) 7306.
- [7] S. M. Shapiro, Y. Noda, Y. Fujii and Y. Yamada: Phys. Rev. B 30 (1984) 4314.
- [8] Y. Murakami and D. Shindo: Philos. Mag. Lett. 81 (2001) 631.
- [9] Y. Murakami and D. Shindo: Mater. Trans. JIM 40 (1999) 1092.
- [10] M.-S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Mori, Philos. Mag. 86 (2006) 67.
- [11] G. L. Zhao, T. C. Leung, B. N. Harmon, M. Keil, M. Müllner and W. Weber: Phys. Rev. B 40 (1989) 7999.
- [12] G. L. Zhao and B. N. Harmon: Phys. Rev. B 48 (1993) 2031.
- [13] T. Yamamoto, M-S. Choi, S. Majima, T. Fukuda, T. Kakeshita, E. Taguchi and H. Mori: Philos. Mag. 88 (2008) 1027.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [15] J. Rath and A. J. Freeman: Phys. Rev. B 11 (1975) 2109.