

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)・	拠点リーダー、先進材料に関する教育プロジェクト、
141	VHIJ	教授	研究プロジェクトの総括
荒木	秀樹	上字研究科何属原子分子イオン制御埋上字	教育企画・実施担当、原子分子レベルでの構造火陥の物
	レノター・教授 工学研究科(フテリアル生産科学専攻)・		
宇都雷	宮 裕	上手術九杆(マグラグル王座杆手寺攻) 准教授	高機能化法確立
		接合科学研究所附属スマートプロセス研究	研究企画担当、光造形法によるフォトニッククリ
桐原	聡秀	センター・准教授	スタルおよびフラクタルの創製
	/m	工学研究科 (マテリアル生産科学専攻)・	広報企画・実施担当、磁性先進材料デザイン法の
H	逻	助教	構築
節原	裕—	接合科学研究所(加工システム研究部門)・	運営企画担当、新しい加工エネルギー源ならびに高度
	ТН	教授	ブ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	上字研究科(マテリアル生産科字専攻)・	教育企画・実施総括、境境調相型材料の開発とり
		教授	サイクル・冉賀源化ノロセスの構築 教会へ両 安佐担火 様法 機能融合刑主否約制
土谷	博昭	上子研九科(マナリアル王座科子等以)・ 助教	教育正回・夫加担当、 伸迫・ 機能融 古 空衣 山 剧 表 に 向けた 雪 気 化 学 ナ ノ 加 工 プロ セ フ の 構筑
		□ □□叔 □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □ □	自己占権・評価相当 先進磁性材料の高機能化
寺井	智之		
	++ + A	産業科学研究所第2研究部門(材料・ビー	研究企画担当、材料のポーラス化による高機能化
甲嶋	英雄	ム科学系)・教授	
シ浦	ナ目	招喜に雪子顕微鏡センター・助教	自己点検・評価担当、超高圧電子顕微鏡を用いた
7人/积	又刪		照射損傷に関する研究
中谷	高一	工学研究科(マテリアル生産科学専攻)・	教育企画・実施担当、高集積磁気記録用材料の設計・
	50		
中野	貴由	上字研究科(マテリアル生産科字専攻)・	連宮企画担当、ナノ組織制御による先進構造材料・ 佐まな思想、たけ約の開発に信頼地部の
		教授 工学研究科 (フテリアル生産科学専攻)。	生体冉建用桷垣材料の開光と信頼性評価 白コ占絵・評価担当 プラブフ・レーザを用いた
平田	好則	工子研九件(マブリアル主座科子等以)。 教授	日に忌候・計画担当、フラスマ・レーリを用いた 新損雷子デバイスの創制
		丁学研究科(マテリアル生産科学専攻)・	広報企画・実施総括、構造・機能先進材料の実用
廣瀬	明夫	教授	化プロセスの開発と高機能化
*= m	D-faz.	工学研究科 (マテリアル生産科学専攻)・	運営企画担当、相変態を用いた新規機能性材料・
11日	産	准教授	デバイスの創製
藤土	茁俊	接合科学研究所 (機能評価研究部門)・	研究企画担当、構造・機能先進材料の摩擦攪拌接
194K7T		准教授	
藤本	愼司	工学研究科(マテリアル生産科学専攻)・	運営企画総括、構造・機能材料の耐環境性評価と表面改
		教授	一 買、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	上子伽九科(マナリアル王座科子等以)・ │	研究正回総括、元ナハ1 ス用材料の設計・開発と デバイマル
		初短	「ハイスに 逼受企画担当 恣接構造物・鉄鋼材料かどの構造
望月	正人		化デザインと破壊特性評価
	*		自己点検・評価担当、超高圧電子顕微鏡による格
称	嘲乙即	超局圧電 ナ 顕 侃 顕センター・教授 	子欠陥の解析と超微細粒の物性評価
中日	禾去	工学研究科 (知能・機能創成工学専攻)・	自己点検・評価総括、磁場を用いた材料生産プロ
	乃千	教授	セスの構築
安田	以行	工学研究科(マテリアル生産科学専攻)・	教育企画・実施担当、電子線・磁場を用いた材料
		准教授	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 ~ 1/3<110>* 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、293Kにおける抵抗率 203で規格化し

てある。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



図 1 Ti(50-x)Ni-xFe合金における電気抵抗率 の温度依存性

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。

Fe濃度がx ≥ 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)(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<110>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。290K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<110>*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 りを入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<110>*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入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gと、gから衛星反 射までの逆格子ベクトルg。()>*を用 いてg+q」と表すことができる。6Fe,7Fe, 8Fe,10Fe合金におけるの値の温度依存性 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、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



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qd= 0]*

も温度の低下にともないの値は大きくなることが図5から分かる。

7Fe, 8Fe, 10Fe合金における 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 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*。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 (q)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 は[000]*, Mは1/2[110]*に対応する)。 = 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。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 ことがわかる。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。 $q_d \ge q_n$ 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 高圧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 森博太郎先生ならびに技術専門職員 氏に感謝します。

14 $\chi(\mathbf{q})$ / Ry⁻¹atom⁻¹spin⁻¹ 12 T = 0K*T* = 150K 10 T = 300 K0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0 Γ Μ $\xi; q = [\xi, \xi, 0] * 2\pi/a$

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



田口英次

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.