

# Ti-Ni 基合金の低温における マルテンサイト変態と Intermediate 相

木村 雄太\*

## 1. はじめに

形状記憶効果および超弾性効果は、熱弾性型マルテンサイト変態 (M 変態) が現れる合金系において出現する。その中でも Ti-Ni 合金は、優れた形状記憶特性および良好な機械的特性、耐食性を有することから、現在最も実用に供されている形状記憶合金である。形状記憶合金として利用するためには M 変態温度を制御する必要があるが、Ti-Ni 基合金の M 変態温度は組成に強く依存することが知られている<sup>(1)-(5)</sup>。近年、著者らは低温域において動作する超弾性合金を探索する中で、M 変態前に Commensurate-Incommensurate 転移 (C-IC 転移) が存在することを  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金ではじめて見出した。本稿では、Ni 組成を制御した  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金の低温における構造相転移、特に  $x \geq 1.4$  の組成域で M 変態前に出現する C-IC 転移に関する Intermediate 相 (I 相) についての著者らの最近の研究<sup>(6)</sup> について紹介する。

C-IC 転移は、M 変態前の母相状態が変態温度に近づくと、母相中にひずみのゆらぎとも言える変調構造等が現れるというもので、主に熱弾性型 M 変態をする合金系で見られる現象である。Ti-Ni 基の C-IC 転移は、1982年に Salamon らにより  $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$  合金ではじめて報告されている。B2 相から R 相に M 変態する B2/R 相変態の C-IC 転移は、電子回折図形に現れる  $1/3\{110\}_{\text{B2}}$  散漫散乱と関連して議論される<sup>(7)</sup>。C-IC 転移における IC-state は、電子回折図形において  $1/3\{110\}_{\text{B2}}$  の回折点付近のオフセット位置に現れる散漫散乱反射を特徴とし、温度の低下とともに散漫散乱反射は正確な  $1/3$  位置に観察される。このような特徴を有する C-IC

転移は、主に化学量論組成の Ti-Ni-Fe 系合金で多く報告されている<sup>(8)-(10)</sup>。 $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金の低温における M 変態についての基礎研究を行ったところ、非化学量論組成において偶然 C-IC 転移の存在を見出した。本稿では、B2/B19, B19/B19', B2/I (C-IC 転移または中間相) および I/B19 の相転移を対象としている。

## 2. 低温におけるマルテンサイト変態

$\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金を 1373 K で 30 min 溶体化処理した試料の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性を図 1 に示す。図 1 の  $\rho$ - $T$  曲線から B2 相から B19 相、さらに B19' 相への二段階 M 変態は Ni = 41.6 at% ( $x = 1.6$ ) まで起きることが明らかとなった。また化学量論組成 (Ti = 50.0 at%) に近い領域では、B19/B19' 変態に伴う電気抵抗率  $\rho$  の変化を明瞭に確認できたが、Ni 組成が増大するにつれ B2/B19 変態に伴う電気抵抗率  $\rho$  の変化が増大し、B19/B19' 変態に伴う  $\rho$  の変化は減少することが明らかとなった。この  $\rho$ - $T$  曲線の振る舞いは、化学量論組成から Ni 組成を増大することで、B19/B19' 変態温度が低温側へシフトし B2/B19 変態のみが生じることに起因していると推測した。さらに  $x \geq 2.2$  になると B2/B19 および B19/B19' 変態による電気抵抗率の変化は確認できなかった。

図 2 に DSC 曲線を示す。DSC 測定の結果から、M 変態温度は Ni 組成の増大に伴い低下する結果が得られた。この結果は、前述した電気抵抗測定により決定した変態温度とよく一致していることから妥当であるといえる。また Ni = 41.2 at% ( $x = 1.2$ ) 以上では B19/B19' 変態温度は、DSC の測定限界温度 123 K 以下であることが明らかとなった。

\* 東北大学金属材料研究所 附属新素材共同研究開発センター；助教 (〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1) Martensitic Transformation and Intermediate-phase at Low Temperatures in Ti-Ni Based Alloys; Yuta Kimura (Cooperative Research and Development Center for Advanced Materials, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)  
Keywords: Ti-Ni based alloy, shape memory alloy, martensitic transformation, commensurate-incommensurate transition, entropy change  
2018年10月9日受理 [doi:10.2320/materia.58.33]

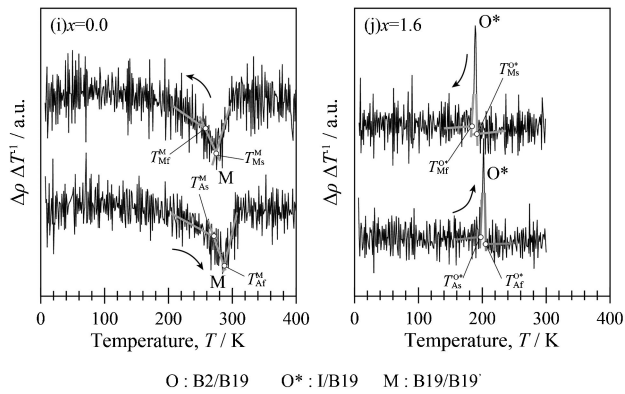
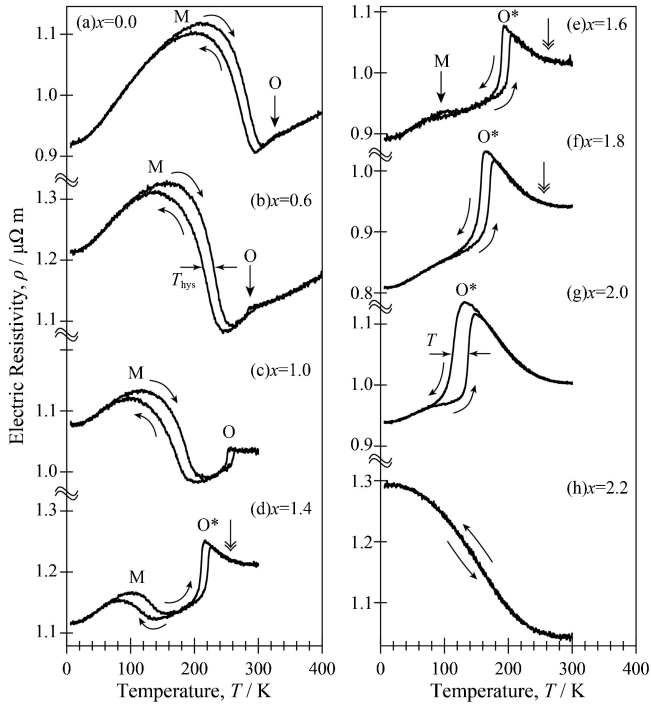


図1  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金の電気抵抗率  $\rho$  の温度依存性.

さらに  $1.2 \leq x \leq 2.0$  では 250 K 付近でブロードなピークが観察された. ここでは便宜上, 中間相 (Intermediate phase: I-phase) への変態に伴うピークと定義する. しかしながら, DSC 曲線に観察された I 相によるピークはブロードであるため変態温度の決定は困難である. 本研究では, このブロードなピークを詳細に調査するために, 高分解能 DSC を用いた熱分析を行った.

### 3. C-IC 転移の出現と相転移相図

$x=1.2$  以上で観察されたブロードなピークの起源およびエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) を調査するため, 定圧比熱  $C_p$  の調査を行った. 図3に加熱過程の定圧比熱  $C_p$  の温度依存性を示す. 比熱による逆 M 変態温度は, 前述した電気抵抗および DSC により決定した M 変態温度とよく一致していることから妥当であるといえる. また I 相によるブロードなピークも

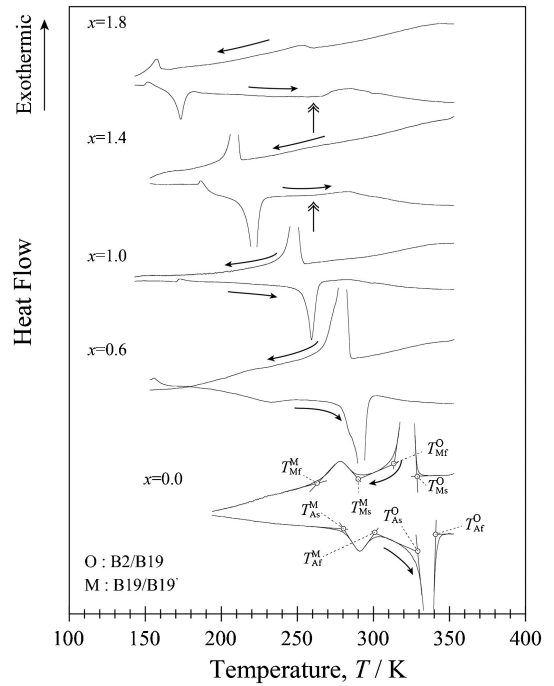


図2  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金の DSC 曲線.

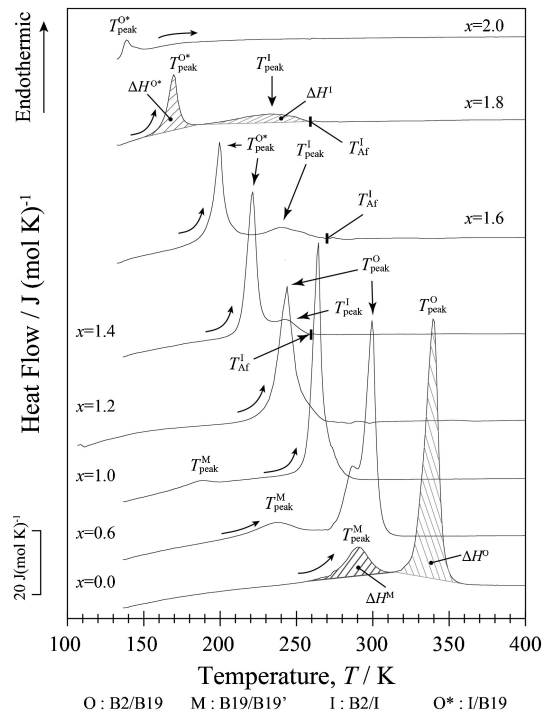


図3  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金の  $C_p$ - $T$  曲線.

$C_p$ - $T$  曲線に観察された. B2/B19 および B19/B19' 変態のシャープなピークと比較して, B2/I 変態のピークはブロードであることが明らかとなった.  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金において, 先行研究<sup>(5)-(11)</sup>と同様に  $C_p$ - $T$  曲線に C-IC 転移と考えられる二次変態的なピークが観察されているが, C-IC 転移に由来するピークか判断するためには, 電子線回折図形に現れる散漫散乱による回折点,  $1/3[\zeta\zeta 0]$  位置の温度依

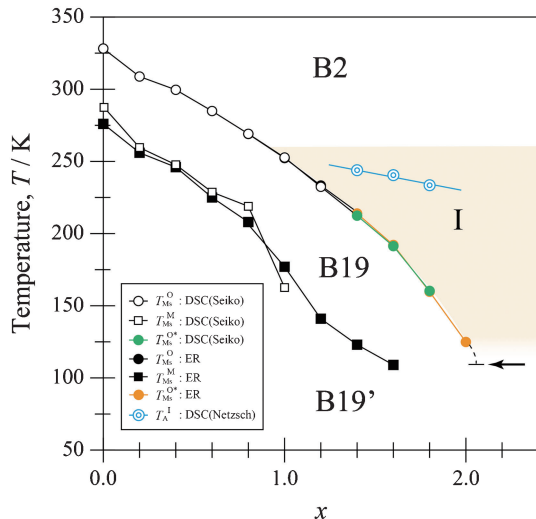


図4  $\text{Ti}_{50.0-x}\text{Ni}_{40.0+x}\text{Cu}_{10.0}$  合金の相転移温度のNi依存性。(オンラインカラー)

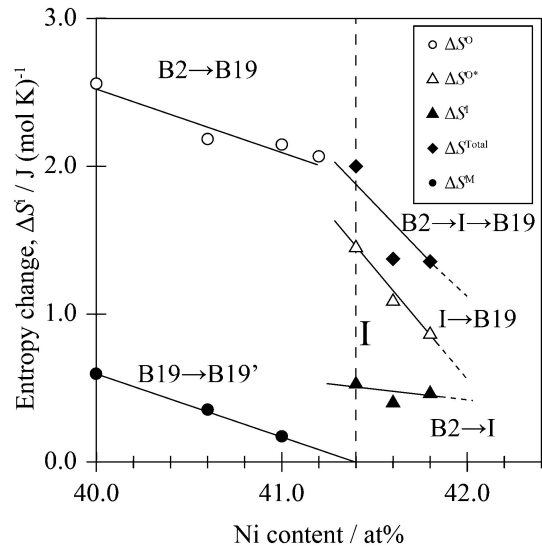


図5 エントロピー変化 $\Delta S$ のNi依存性。

存性などさらなる調査が必要である。

これらの結果をまとめた相図を図4に示す。 $T_{Ms}^O$ および $T_{Ms}^M$ は、Ni組成の増大とともに線形的に低下する。また $x \geq 1.4$ で出現するI相の逆変態温度 $T_A^I$ は、Ni組成の増大に対してわずかに低下する。ここでI/B19変態温度 $T_{Ms}^O$ を見ると、 $x \geq 1.4$ を境に変態温度の傾きがわずかに変化する。

#### 4. C-IC 転移の熱力学的考察

$C_p$ - $T$ 曲線(図3)から算出した $\Delta S$ のNi組成依存性を図5に示す。ここで $\Delta S$ はM変態に伴う潜熱 $\Delta H$ (図3中の斜線で示した領域)およびM変態のピーク温度 $T_{\text{peak}}$ から、式(1)により算出した。

$$\Delta S = \Delta H / T_{\text{peak}} \quad (1)$$

$\Delta S^{\text{B19/B2}}$  および  $\Delta S^{\text{B19'/B19}}$  は、Ni組成の増加と共に減少することが明らかとなった。比熱測定で得られた結果から、Ni量が41.4 at% ( $x = 1.4$ )以上の領域ではB2母相からI相、I相からB19とI相を経由してM変態する。この $x \geq 1.4$ での変態エントロピー変化の総和 $\Delta S^{\text{Total}}$ は、I/B2変態におけるエントロピー変化 $\Delta S^{\text{I/B2}}$ とB19/I変態におけるエントロピー変化 $\Delta S^{\text{B19/I}}$ の和( $\Delta S^{\text{Total}} = \Delta S^{\text{I/B2}} + \Delta S^{\text{B19/I}}$ )で与えられる。この $\Delta S^{\text{Total}}$ は、低Ni側の $\Delta S^{\text{B2/B19}}$ と連続的であった。ただし、Ni=41.4 at% ( $x = 1.4$ )を境に $\Delta S$ の傾きが変化する。なお $x \geq 1.8$ 以上は、変態点が低く測定できなかった。Ni=41.4 at% ( $x = 1.4$ )を境界とした $\Delta S$ の傾き変化の原因については、以下の2つの可能性が考えられる。

(1) B19相の熱力学安定性がI相を経由する影響を全く受けないと仮定すれば、 $\Delta S^{\text{I/B2}} + \Delta S^{\text{B19/I}}$ は $\Delta S^{\text{B19/B2}}$ と熱力学的に等価であり、Ni=41.4 at%を越えて連続した1本の連続した曲線で結べる。この時、M変態における $\Delta S$ の温度(あるいは組成)変化は、必ずしも線形とは限らない。従って、 $\Delta S$ の組成依存性が、たまたま上に凸のなだらかな曲線とな

っているなら、 $\Delta S$ が折れ曲がるように見える。

(2) B19相の熱力学安定性がI相を経由する影響を受けると仮定した時、その影響の度合いが組成や変態温度に依存するならば、傾きの変化が生じる。

本結果では、41.4 at%付近において $\Delta S^{\text{B19/B2}}$ と $\Delta S^{\text{I/B2}} + \Delta S^{\text{B19/I}}$ がほぼ一致することから、B19相の熱力学安定性がI相を経由する影響を強く受けているとは言えず、(1)の可能性が高いと考えられる。

図6(a)に変態ヒステリシス $T_{\text{hys}}$ のNi組成依存性を示す。図6(a)よりDSC測定の結果からB2/B19変態における $T_{\text{hys}}$ ( $\equiv T_{\text{Af}} - T_{\text{Ms}}$ )は、Ni組成の増加と共に約12 Kから17 Kまで徐々に広がることが明らかとなった。

そこで、M変態における $T_{\text{hys}}$ の組成依存性について熱力学的な考察を行った。図6(b)は $T_{\text{Ms}}$ における変態の駆動力(非化学的エネルギー項) $\Delta G_{\text{NC}}$ および変態エントロピー変化 $\Delta S^{\text{B2/B19}}$ 、 $\Delta S^{\text{I/B19}}$ のNi組成依存性を示す。ここで $\Delta G_{\text{NC}}$ は、熱力学的平衡温度 $T_0$ からの過冷度 $\Delta T$ ( $\equiv T_0 - T_{\text{Ms}}$ )と変態エントロピー変化 $\Delta S$ の積で与えられ、 $\Delta T$ を $T_{\text{hys}}$ の1/2と近似すれば次式(2)で示される<sup>(12)</sup>。

$$\Delta G_{\text{NC}} \approx \Delta T \cdot \Delta S \approx \frac{1}{2} T_{\text{hys}} \Delta S^{\text{B2/B19 or I/B19}} \quad (2)$$

図6(b)から、 $\Delta S$ はB2/B19とI/B19の境界で明確な段差を示し、 $\Delta G_{\text{NC}}$ はNi組成の増加と共に低下する。このような $\Delta G_{\text{NC}}$ の組成依存性は、上式から、もし $\Delta S$ が一定であればむしろ $T_{\text{hys}}$ の減少を招いてしかるべき結果である。しかし、Ni組成の増加により $T_{\text{hys}}$ が増大した事実から、この最大の要因は $\Delta S$ の著しい低下にあると結論づけられる。

ここで、I相の出現によるM変態に与える影響について、各相の自由エネルギー $G^i$ の観点から考察を行う。図7に(a)実験結果(図4参照)に基づく $T_0$ - $x$ 相図、(b)各組成において予想される自由エネルギー-温度曲線( $G^i$ - $T$ 曲線)の模式図を示す。今回は簡単化のため、B19'相の自由エネル

ギー ( $G^{B19}$ ) は省略する.  $Ti_{50.0-x}Ni_{40.0+x}Cu_{10.0}$  合金では, I 相の平衡温度  $T_0^I$  は, Ni 組成に依存せずほぼ一定であることから, B2 相の自由エネルギー  $G^{B2}$  と I 相の自由エネルギー  $G^I$  の交点は, 組成によって大きく変わらないと言える. また  $\Delta S$  は自由エネルギー曲線の交点における傾きの差であり,  $\Delta S^{I/B2}$  は非常に小さいことから, 自由エネルギー曲線  $G^{B2}$  と  $G^I$  は似たような自由エネルギー曲線になることが予想される.

図 7 の  $x=x_1$  の組成では,  $G^{B2}$  と B19 相の自由エネルギー

$G^{B19}$  の交点の温度 ( $T=T_1$ ) が平衡温度  $T_0^O$  となる. ここで I 相が存在しない場合を考えると, 図 7(a) 中において  $T_0^O$  は点線で示すような組成依存となり,  $x=x_2$  の組成では  $G^{B2}$  と  $G^{B19}$  の交点 ( $T=T_3$ ),  $x=x_3$  の組成では  $G^{B2}$  と  $G^{B19}$  の交点 ( $T=T_5$ ) でそれぞれ  $T_0^O$  点となる. しかしながら,  $x=x_2$  の組成では I 相が現れるため,  $G^{B2}$  と  $G^I$  の交点 ( $T=T_2$ ) が  $T_0^I$  点となる. その後,  $G^I$  と  $G^{B19}$  の交点が  $T_0^{O*}$  点となる. 同様に  $x=x_3$  の組成では,  $G^{B2}$  と  $G^I$  の交点 ( $T=T_2$ ) が  $T_0^I$  点,  $G^I$  と  $G^{B19}$  の交点 ( $T=T_6$ ) が  $T_0^{O*}$  点となる. したがって, I 相の存在により  $G^I$  と  $G^{B19}$  の交点が低温側にシフトし, 結果として I 相が出現する  $x \geq 1.4$  を境に変態温度の傾きがわずかに変化する.

## 5. ま と め

本稿では  $Ti_{50.0-x}Ni_{40.0+x}Cu_{10.0}$  合金における M 変態と C-IC 転移に関する実験結果を紹介した.  $Ni \geq 41.4$  at% 以上で B2/B19 変態前に, C-IC 転移に起因する I 相が出現することを初めて見出した. 本稿では, I 相の存在が M 変態温度およびエントロピー変化 ( $\Delta S$ ) に影響を与える熱力学的に重要な相転移であることを紹介した.

これまで Ti-Ni 基合金を低温で動作する超弾性合金として利用するための研究が取り組まれてきたが<sup>(6)(13)</sup>, 応力ヒステリシス ( $\sigma_{hys} = \sigma_{Ms} - \sigma_{Af}$ ) が低温で著しく拡大する問題があり実用化には至っていない. C-IC 転移は, M 変態に影響を与える相転移であることから, 低温における形状記憶特性などの材料物性に影響を与えると推測できる. このように Ni 組成を高めた Ti-Ni 基合金を用いた物性調査を行うことで, C-IC 転移の本質理解が進展すれば, Ti-Ni 基合金の低温利用など新たな応用の可能性が期待できる.

本研究は筆者が大学院在籍時にスタートしたテーマである. 東北大学大学院マテリアル・開発系の貝沼亮介教授, 大森俊洋准教授, 許 崑助教には全体にわたり研究の指導を頂きました. ここに謝意を表します.

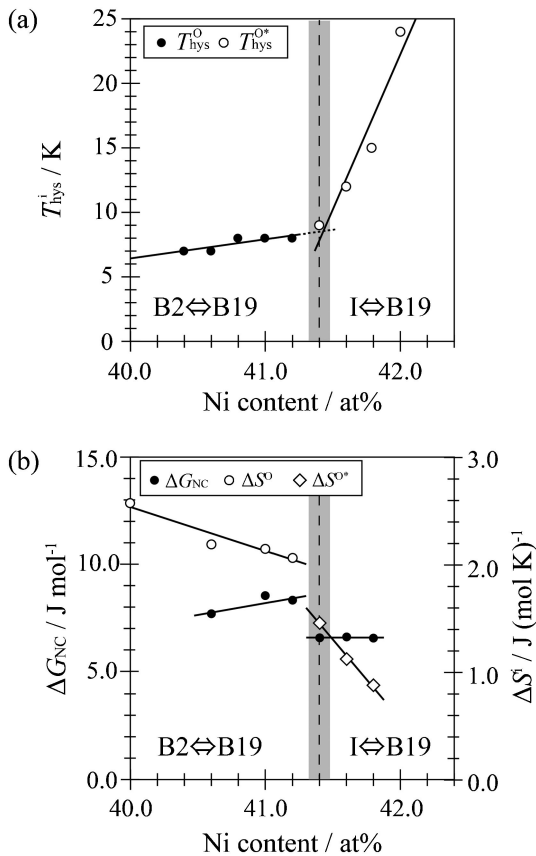


図 6 (a) 変態ヒステリシス  $T_{hys}$ , (b)  $\Delta G_{NC}$  および  $\Delta S$  の Ni 組成依存性.

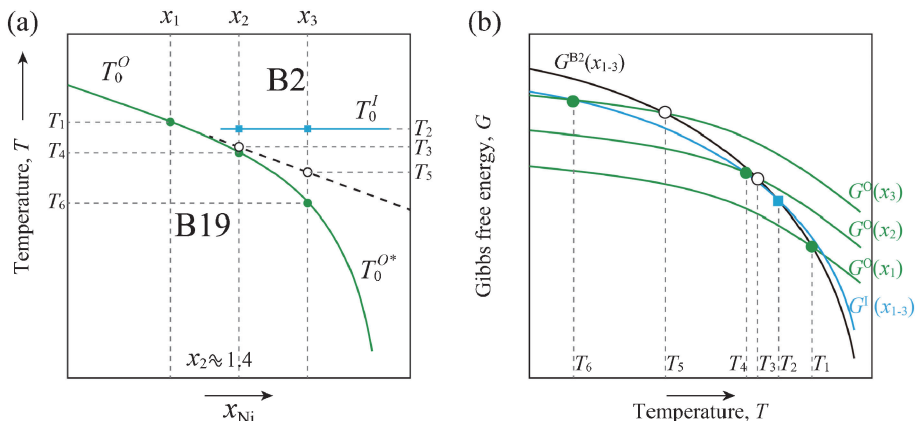


図 7 (a) 実験結果(図 4)に基づく  $T_0^I-x$  相図, (b) 各相の  $G^i-T$  曲線の模式図. (オンラインカラー)

文 献

(1) W. Tang: *Metall. Mater. Trans. A*, **28**(1997), 537-544.  
 (2) T. H. Nam, T. Saburi and K. Shimizu: *Mater. Trans.*, **31**(1990), 959-967.  
 (3) S. M. Tan, S. Miyazaki, T. Ueki and H. Horikawa: *Mater. Sci. Eng. A*, **230**(1997), 132-138.  
 (4) M. S. Choi, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Scripta Mater.*, **53**(2005), 869-873.  
 (5) M. Todai, A. Higaki, T. Fukuda and T. Kakeshita: *Philos. Mag. Lett.*, **91**(2011), 29-34.  
 (6) Y. Kimura, X. Xu, K. Niitsu, T. Omori and R. Kainuma: *Mater. Trans.*, **57**(2016), 269-277.  
 (7) C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: *Philos. Mag. A*, **47**(1983), 9-30.  
 (8) Y. Murakami and D. Shindo: *Mater. Trans.*, **40**(1999), 1092-1097.  
 (9) M. S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Mori: *Philos.*

*Mag.*, **86**(2006), 67-78.  
 (10) T. Fukuda, M. S. Choi, T. Kakeshita and T. Ohba: *Mater. Sci. Eng. A*, **481-482**(2008), 235-238.  
 (11) M. S. Choi, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Mori: *Philos. Mag.*, **86**(2006), 67-78.  
 (12) K. Otsuka and C. M. Warman, (ed.): *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, (1998).  
 (13) K. Niitsu, T. Omori and R. Kainuma: *Appl. Phys. Lett.*, **102**(2013), 231915.



木村雄太

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 2018年3月 東北大学大学院工学研究科博士後期課程  
 修了  
 2018年4月 東北大学金属材料研究所 附属新素材共  
 同研究開発センター 助教  
 2018年4月- 現職  
 専門分野：形状記憶合金  
 ◎Ti-Ni 基合金の低温における構造相転移に関する研  
 究に従事。  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★