

# TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> の 2 段型マルテンサイト変態と機械的性質

守護嘉朗\* 本間敏夫\*\*

Two-Step Martensitic Transformation and Yield Strength in TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>. By Yoshiro SHUGO and Toshio HONMA.

X-ray diffraction and DSC measurement revealed that TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> undergoes two-step phase transformation during cooling. The first transforms from the B2 structure to an orthorhombic martensitic phase at  $M_s'=332\text{K}$  and then to a monoclinic martensitic phase at  $M_s=280\text{K}$ . The corresponding heats of transformations are 0.93 kJ/mol and 0.29 kJ/mol, respectively.

The yield stress of TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> was about one fourth stronger than that of Ti-50.3 mol% Ni at a parent state. On the other hand it was about one third softer than that one at a martensitic state.

According to the stress-strain curves for TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>, two-step types with easy glide region appeared immediately up to the  $M_s$  temperature and over a temperature range where the orthorhombic martensitic phase was thermally stable. The formers were according to stress-induced transformations from B2 type parent phase to orthorhombic martensitic phase and from orthorhombic martensitic phase to monoclinic martensitic phase in succession. The latters were due to reorientation of thermally stable martensitic phase with orthorhombic system and to stress-induced transformation from orthorhombic to monoclinic martensitic phase. (Received Oct. 5, 1987)

**Keywords:** shape memory alloy, martensitic transformation, orthorhombic martensite, monoclinic martensite, mechanical property, TiNi, copper addition, TiNiCu alloy, two-step transformation, stress-induced transformation.

## 1. 緒 言

等原子比近傍組成の TiNi 合金は、B2 型母相<sup>1),2)</sup> から歪んだ B19 型マルテンサイト相<sup>2),3)</sup> への熱弾性型変態に伴う、顕著な形状記憶効果を有すること<sup>4)</sup> が知られている。その変態温度は Ni 濃度<sup>5)~8)</sup> や熱処理条件<sup>8),9)</sup> によって著しく変化するのみならず、Ni 濃度過剰の TiNi 合金を低温時効処理した場合、菱面体晶構造の中間相を経由する二段変態を起こすこと<sup>9),10)</sup> が明らかにされている。

このような変態挙動を示す TiNi 合金に第三元素を添加したときの変態に及ぼす影響について

選鉱製錬研究所報告 第1022号 日本金属学会昭和60年秋期大会(1985, 10.5)にて発表

\*東北大学選鉱製錬研究所

\*\*東北大学選鉱製錬研究所(昭和62年7月16日逝去)

- 1) Dautovich, D. P.; Purdy, G. R.: Can. Met. Quart., 4 (1965), 129.
- 2) Otsuka, K.; Sawamura, T.; Shimizu, K.: Phy. Stat. Sol., (a) 5 (1971), 457.
- 3) 守護嘉朗, 長谷川文紀, 本間敏夫: 選研彙, 37 (1981), 79.
- 4) Buehler, W. J.; Gilfrich, J. V.; Wiley, R. C.: J. Appl. Phys., 34 (1963), 1467.
- 5) Wang, F. E.; Buehler, W. J.; Pickart, S. J.: J. App. Phys., 36 (1965), 3232.
- 6) Purdy, G. R.; Parr, J. G.: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), 636.
- 7) Kornilov, I. I.; Kachur, Ye. V.; Belousov, O. K.: Phys. Met. Metallog., 32 (1971), 420.
- 8) 本間敏夫, 武井広見: 日本金属学会誌, 39 (1975), 175.
- 9) 守護嘉朗, 山内 清, 宮川量, 本間敏夫: 選研彙, 38 (1982), 11.
- 10) Khachin, V. N.; Gjunter, V. E.; Sivokha, V. P.; Savvinov, A. S.: Proc. of ICOMAT-1979, Cambridge, (1979), 474.

二三の研究がなされている。本間ら<sup>11),12)</sup>は, TiNi 合金の Ti を V, Cr, Mn であるいは Ni を Fe, Co で置換した場合, 前者では一段変態, 後者では中間相を経由する 2 段変態を起こすという違いはあるものの, 置換元素濃度の増加と共に急激に変態温度が低温側に移行することを見いだしている。また, Ti を Zr, Al で, Ni を Pd で数 mol% 置換した場合も変態温度は低下する<sup>13),14)</sup>ように, 一般的には第三元素の置換によって変態温度は下がる傾向を示すが, TiNi 合金の Ni を Cu で置換した場合は例外である<sup>3)</sup>。

この合金系に関し, TiNi 相が Ni を Cu で置換した形で 35 mol% まで Cu を固溶し, 単一相を形成するという Vanloo ら<sup>15)</sup>の拡散実験による状態図の報告, 25 mol% Cu 置換した TiNi 合金が形状記憶効果を有すると言う Melton ら<sup>16)</sup>の結果がある。また, 変形機構については, TiNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub> 合金 ( $X=0\sim 0.5$ ) が Cu 濃度に依存せず B2 型母相から単斜晶 マルテンサイト相へ変態し, その変態温度が Cu 濃度の増加に伴い僅かながら上昇することを Mercier<sup>16),17)</sup>は明かにしている。しかし, 守護ら<sup>3)</sup>は,  $X=0.2$  を境に, 低 Cu 濃度側では立方晶母相から単斜晶 マルテンサイト相への変態を, 高 Cu 濃度側では立方晶母相から斜方晶 マルテンサイト相の変態を起こし, 変態機構が Cu 濃度に強く依存することを見いだしている。特に,  $X=0.2$  の組成では, 異常な抵抗増加と DSC 曲線での二つの発熱現象に対応する未知の相が中間相として出現すると言う。他の組成のものに比較して特異な現象を示すことを報告した。

本研究では, このような特異な挙動を示す TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> を取り上げ, 種々の温度での光顕観察, X線回折を行い, 相の同定, 変態過程について明らかにすると共に, 室温近傍の引っ張り試験を行い機械的性質を明らかにすることを目的にしている。

## 2. 実験方法

原料としてスポンジ状 Ti (99.9%純度), 電解 Ni (99.9%純度) 及び粒状 Cu (99.99%純度) を用い, 秤量配合の後アルゴン雰囲気のアーク溶解を行い, TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> を作製した。均一な合金を得るため溶解を 4~5 回繰り返し, さらに 1273 K, 14.4 ks, 10<sup>-5</sup> torr で均一化熱処理後, 各試験用に試料を切断し, 1023 K, 7.2 ks, 10<sup>-5</sup> torr にて歪取り処理を行った。特に, 引っ張り試験用のものは 1073 K 熱間圧延 (圧下率 60%) を行い均一化処理した。作製した合金の組成は EPMA 分析の結果, 原料配合比とほぼ一致した。実験に供した試料は表面の酸化膜層をエメリー研磨によって除去した後, 276 K の液温で電解研磨 (電解液・メタノール 100:硫酸 25:硝酸 6 cc) を行いマルテンサイト相の表面起伏を出現させた。

温度変化に伴う表面起伏の様子を微分干渉顕微鏡及び低温光学顕微鏡を用いて観察を行った。

X線回折は水平ゴニオメータ, グラファイト単結晶モノクロメータを付帯している X線デフレクトメータにより CuK $\alpha$  線 ( $\lambda=0.15418$  nm) を使用して行った。用いた試料は約 10×15×2 mm の板状である。また, 反射ピークの相対強度を求めるため一部はやすりがけで得た粉末を使用した。その際, 1023 K, 3.6 ks で歪取り処理を行ったが, 粉末表面には Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>O の酸化膜の

11) 本間敏夫, 守護嘉朗, 松本 実: 選研彙, 28 (1972), 209.

12) Honma, T.; Matsumoto, M.; Shugo, Y.; Nishida, M.; Yamazaki, I.: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, 2 (1980), 1455.

13) 守護嘉朗, 本間敏夫: 日本金属学会大会概要, (1984, 10), 560.

14) Eckelmeyer, K. H.: Scripta Met., 10 (1976), 667.

15) Vanloo, F. J. J.; Bastin, G. F.; Leenen, A. J. H.: J. Less-Common Met., 57 (1978), 111.

16) Melton, K. N.; Mercier, O.: Met. Trans., 9A (1978), 1487.

17) Mercier, O.; Melton, K. N.: Met. Trans., 10A (1979), 387.

生成がX線回折図形より認められた。X線回折の測定温度範囲は190~423 Kであるが、室温以下では液体窒素の蒸発ガスを、室温以上では熱風を試料表面に吹き付け、加熱冷却を行った。回折中の試料表面温度のずれは±1 K以内であった。

引張試験は、ゲージ部長15 mm、幅3 mm、厚さ1 mmの試片を用いクロスヘッド速度8.3 μm/s (0.5 mm/min)で行った。試験温度は223~473 Kの温度範囲で行い、室温以下ではメチルアルコールとドライアイス混液の冷媒、室温以上ではシリコンオイルの恒温槽を用いて試験温度を制御した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 DSC 測定

1023 K、7.2 ks 焼き鈍し水焼き入れしたTiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>のDSC測定を行い、昇温および降温過程において各々二つの吸熱および発熱ピークが認められた。X線回折の結果で述べるように、この合金の昇温過程では2段の変態が出現し、低温側のピークは単斜晶マルテンサイト相から斜方晶マルテンサイト相へ、高温側のピークは斜方晶マルテンサイト相から等方晶母相への変態に対応している。DSC曲線から得られた個々の変態温度は以下の通りである。

$M_s'$  温度：332 K,  $M_f'$  温度：300 K,  $M_s$  温度：280 K,  $M_f$  温度：257 K

$A_s$  温度：274 K,  $A_f$  温度：299 K,  $A_s'$  温度：323 K,  $A_f'$  温度：338 K

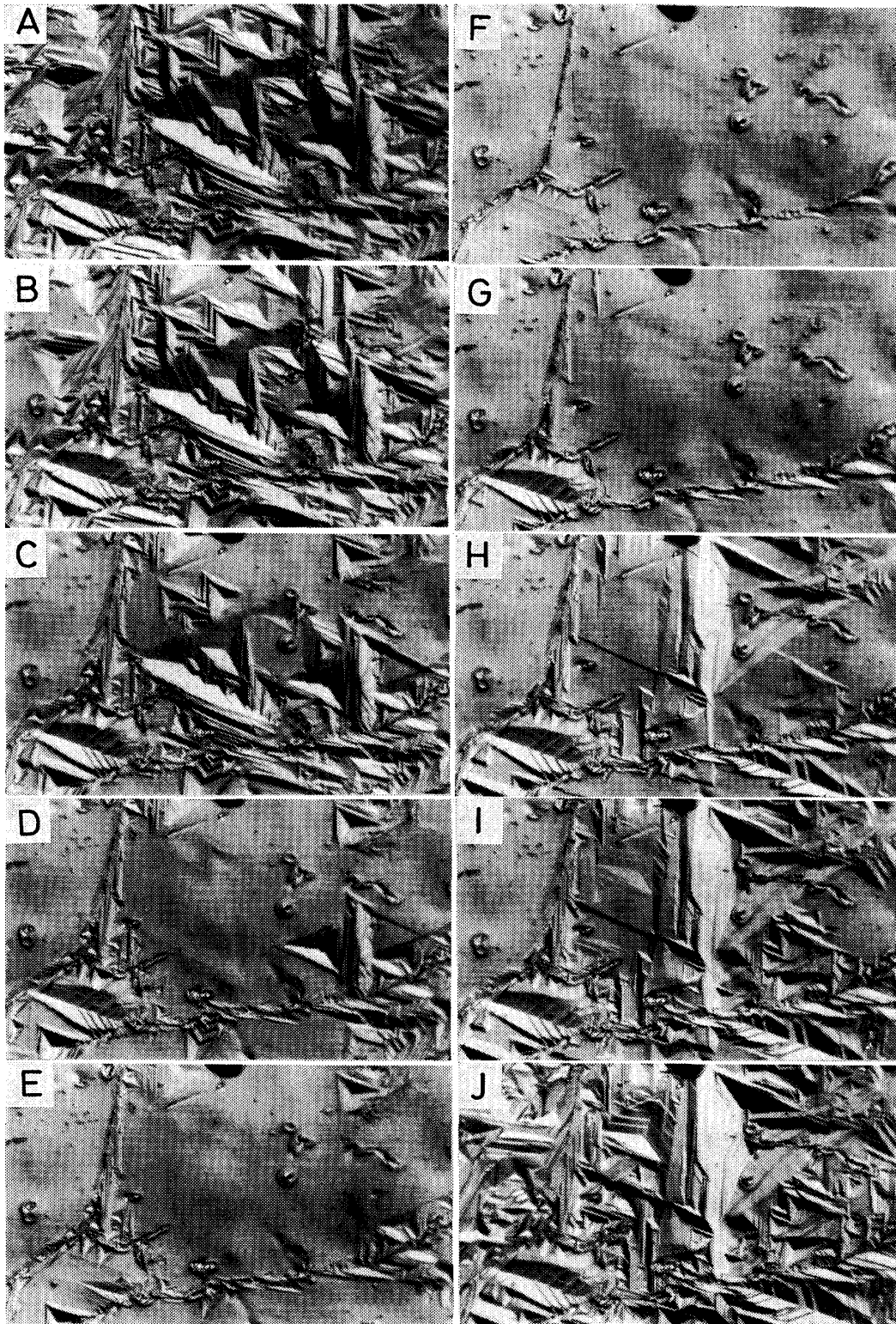
また、低温側および高温側の、各々の変態熱は0.29 kJ/molと0.93 kJ/molである。

TiNi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>合金における $X=0, 0.06, 0.13$ の試料は立方晶母相から単斜晶マルテンサイト相の変態を起こすが、それぞれの変態熱は1.7, 1.55, 1.40 kJ/molである。これらの値をCu濃度を横軸にとって整理すると、Cu濃度の増加に従い減少するという直線関係を示す。この場合、 $X=0.2$ への外挿値は約1.2 kJ/molになる。本研究の試料の変態は2段に出現するものの、この値は2段の変態のそれぞれの変態熱の和を取ったものにほぼ等しくなる。

#### 3.2 光学顕微鏡観察

本研究に用いたTiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>は、電解条件を適当に選ぶことによってマルテンサイト相の表面起伏を得ることができ、さらに、加熱冷却を繰り返すことによって表面起伏の消失生成を観察することができる。Photo.1に光顕組織の変化の様子を示した。A→Fは室温から335 Kまでの昇温過程、F→Jは335 Kから室温までの降温過程である。Aの室温(295 K)での個々のマルテンサイトは三角錐から成り直線性のよい形態をしている。これを320 Kに加熱(B)すると結晶粒中央部のマルテンサイトが消失し始め、昇温にともない消失量が増えるが、粒界近傍のマルテンサイトは残存している。さらに、335 Kにまで加熱(F)することによってほとんどの起伏は消失する。降温過程での組織変化は加熱の場合と逆の変化をたどる。即ち、粒界近傍のマルテンサイトが生成した後(G)、粒界中央部に粗大なマルテンサイトが形成し(H)、さらに、その間隙を小さなマルテンサイトが埋めていく(I, J)ような形態の変化をたどる。このようにマルテンサイトの消失生成の機構は可逆的であるが、室温での組織(A, J)を比較すると、粒界中央部のマルテンサイトの分布は大きく異なるものの、粒界近傍ではほぼ同じ形態を示す。このことは、粒界近傍にマルテンサイトの核となる内部欠陥あるいは歪場が存在し易いために粒界近傍のマルテンサイトが優先的に生成し、熱サイクルによっても粒界付近のマルテンサイトの形態は変わらないものと考えられる。

これまで述べた光顕組織の温度変化は、後述のX線回折の結果と合わせてみると、立方晶母相



**Photo. 1** Microstructural change of the surface relief associated with the orthorhombic martensite to the cubic parent phase upon heating (A→F) and cooling (F→J).

から斜方晶マルテンサイト相への変態に対応するものである。また、本研究の試料は DSC 測定では、280 K で 2 段目の変態を起こす。そこで、この変態に対応する表面起伏の変化を冷却装置付きの光顕微鏡を用いて調べたが、室温から約 190 K まで冷却しても何等表面起伏の変化は認められなかった。

## 3. 3 X線回折

Fig. 1 に板状試料を用いて得た X 線回折図形の典型的な例を示す。3 個の回折図形とも同じ試料を用いている。(A) は 192 K, (B) は 322 K, (C) は 384 K の温度での回折図形で、それぞれ単一相の状態である。図中の指数はそれぞれ単斜晶、斜方晶、立方晶に基づいている。(C) に示す母相の図形には立方晶の (110)<sub>c</sub> 反射のほか微弱な (100)<sub>c</sub>, (200)<sub>c</sub> 反射が認められるが、母相は B2 型構造を取ると言うこれまでの報告<sup>18)</sup> と強度的に一致していない。この原因は用いた試料が板状であるためと考えられる。このため、やすりがけした粉末試料を用いて回折を行った。結果を Table 1 に示す。ここで  $I_{o, obs}$  は観察した相対強度、 $I_{o, cal}$  は母相を B2 型構造として算出した強度  $I = |F|^2 \cdot P \cdot L_o$  ( $F$ : 構造因子,  $P$ : 多重度因子,  $L_o$ : Lorentz かつより因子) の相対値である。表に示すように、測定値と計算地の相対強度はほぼ一致していると見なせ、母相は B2 型構造を有すると言える。一方、マルテンサイト相の構造は温度によって異なり、Fig. 1 (A), (B) に示すような単斜晶と斜方晶の 2 種が見いだされた。最小自乗法を用いて得られた格子定数は、斜方晶マルテンサイト相の場合  $a_o = 0.28956$ ,  $b_o = 0.42378$ ,  $c_o = 0.45251$  nm であり、単斜晶マルテンサイト相では  $a_m = 0.29120$ ,  $b_m = 0.41481$ ,  $c_m = 0.46230$  nm,  $\beta = 96.170$  degree である。Table 2 には、これらの格子定数を用いて計算した面間隔  $d_{cal}$  と測定によって得られた実測面間隔  $d_{obs}$  を示す。どの  $d_{cal}$  と  $d_{obs}$  も  $\pm 0.0002$  nm の範囲でよく一致している。このことは指数付けは正確で結晶系の適用も正しいと見なせる。

昇温過程における回折図形の変化を調べた結果について述べる。Fig. 2 は、単斜晶相マルテンサイト相から斜方晶マルテンサイト相へ昇温したときの X 線回折図形の変化である。(A), (B), (C), (D), (E) および (F) はそれぞれ 192, 263, 281, 285, 292, 322 K での測定で、図中の指数は (A) では単斜晶、(F) では斜方晶に基づいている。(B), (C) と昇温して行くと (002)<sub>o</sub> と (020)<sub>o</sub>。あるいは (111)<sub>o</sub> 反射の出現が認められ、さらに昇温するとこれらの反射強度は増大して行く。一方、(002)<sub>m</sub>, (111)<sub>m</sub>, (020)<sub>m</sub>, (111)<sub>m</sub> 反射等の単斜晶の強度は昇温と共に減少

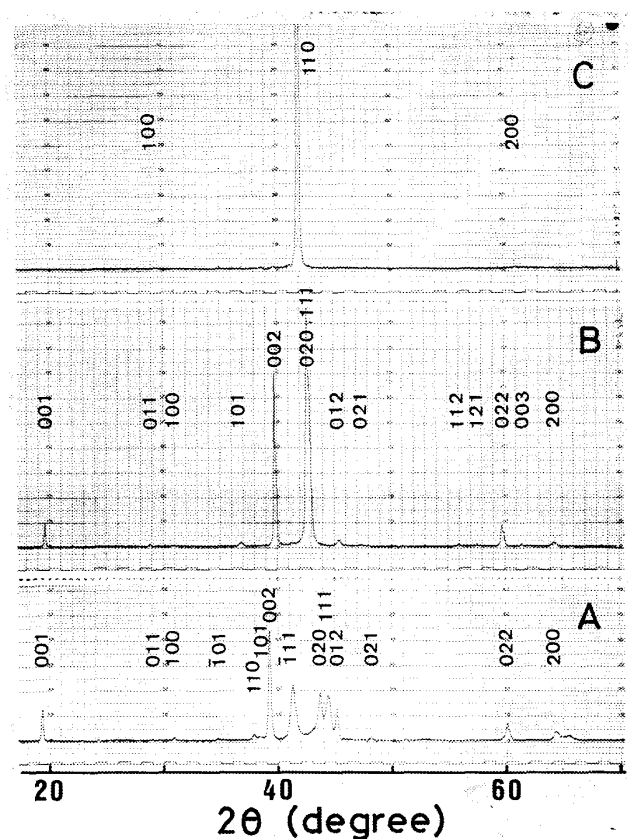


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>, using CuK $\alpha$ . (A) monoclinic at 192 K, (B) orthorhombic at 322 K, (C) cubic at 384 K.

Table 1 Comparison of intensities of observed  $d$ -spacings with calculated ones for parent phase in TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>.

hkl	$I_{o, obs}$	$I_{o, cal}$
100	1	2.5
110	100	100
111	—	0.7
200	12	15

**Table 2** Comparison of observed  $d$ -spacings with calculated ones for orthorhombic martensite ( $a_o=0.28956$ ,  $b_o=0.42378$ ,  $c_o=0.45251$  nm) and monoclinic martensite ( $a_m=0.29120$ ,  $b_m=0.41481$ ,  $c_m=0.46230$  nm,  $\beta=96.170$  degree) in  $\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ .

orthorhombic martensite					monoclinic martensite		
hkl	$d_{obs}$	$d_{cat}$	$I_{o, obs}$	$I_{o, cat}$	hkl	$d_{obs}$	$d_{cat}$
001	0.4529	0.4525	3	1	001	0.4599	0.4596
010		0.4238		0	010		0.4148
011	0.3094	0.3093		2	011	0.3075	0.3079
100	0.2894	0.2896		1	100	0.2894	0.2895
101	0.2438	0.2493	5	19	$\bar{1}01$	0.2580	0.2578
110		0.2391		0	110	0.2374	0.2374
					101	0.2342	0.2339
002	0.2265	0.2263	18	8	002	0.2297	0.2298
					$\bar{1}11$	0.2186	0.2189
020	0.2117	0.2119	100	100	020	0.2074	0.2074
111		0.2114			111	0.2041	0.2037
012	0.1997	0.1996	10	31	012	0.2007	0.2010
					$\bar{1}02$		0.1902
021	0.1918	0.1919		0.2	021	0.1891	0.1890
					$\bar{1}12$	0.1731	0.1729
					102		0.1713
120		0.1710		0.5	120		0.1686
					$\bar{1}21$		0.1616
112	0.1644	0.1643	2	0.7	112		0.1583
121	0.1600	0.1600	2	9	121		0.1552
022	0.1547	0.1547	15	4	022	0.1540	0.1540
003	0.1508	0.1508	4	0.2	003		0.1532
200	0.1448	0.1448	5	8	200	0.1447	0.1448

し、322 K で完全に単斜晶の反射は消滅し斜方晶の図形を呈している。このように 263~292 K の温度範囲では単斜晶と斜方晶の2相共存状態をなしている。また、斜方晶マルテンサイト相から立方晶母相への変化は、図示しないが、317~338 K の温度範囲で両者の2相共存状態を経て、368 K で立方晶母相のみを示す回折図形が得られた。

Fig. 3 に X線回折によって得られた三つの相の格子定数の温度変化を示す。図より明らかなように、単斜晶→斜方晶マルテンサイト相の逆変態に伴うそれぞれの格子定数の変化は不連続である。また、単斜晶、斜方晶マルテンサイト相の存在する温度範囲で  $c_m$ ,  $c_o$  が昇温と共に縮小し、異方性を示すことが特徴である。

B2 型母相→斜方晶マルテンサイト相への変態を考えた場合、 $\sqrt{2} a_c=0.429$  nm (348 K) は  $c_o=0.452$  nm よりも  $b_o=0.424$  nm (330 K) に近い値を取ることから、B2 型母相の (110)<sub>c</sub> 面が斜方晶マルテンサイト相の (001)<sub>o</sub> 面でなくて (010)<sub>o</sub> 面に変換するとした方が格子変形による歪エネルギーは少ない。ここで、斜方晶マルテンサイト相の結晶構造について考えてみる。斜方晶マルテンサイト相の (010)<sub>o</sub> 面が稠密な積層であると言う仮定のもとに、Fig. 4 に示す結晶構造モデルを考える。Ti と Ni あるいは Cu の原子位置は、それぞれ、

$$\text{Ti}; \quad (0\ 0\ 0), (0\ 1/2\ 1/3)$$

$$\text{Ni, Cu}; (1/2\ 0\ 1/2), (1/2\ 1/2\ 5/6)$$

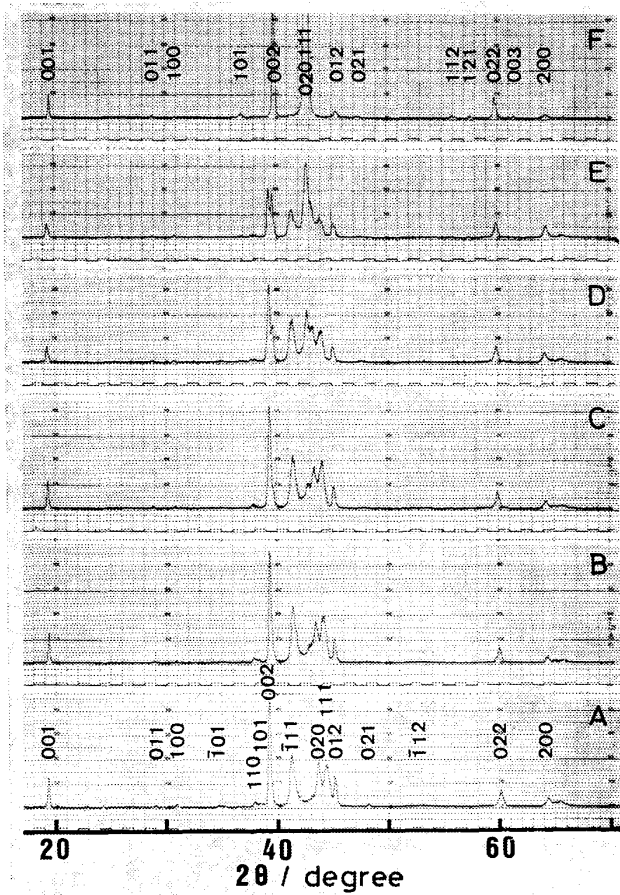


Fig. 2 Successive change of X-ray diffraction patterns associated with the monoclinic (A) to orthorhombic (F) transformation upon heating in TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>, using CuKα.

である。このモデルの構造因子  $F$  は

$$F = [f_{Ti} + (-1)^{h+l} f_{Ni,Cu}] [1 + (-1)^k \exp(2\pi i l/3)]$$

となる。ここで、 $f_{Ti}$  は Ti 原子の原子散乱因子、 $f_{Ni,Cu}$  は Ni 原子と Cu 原子が無

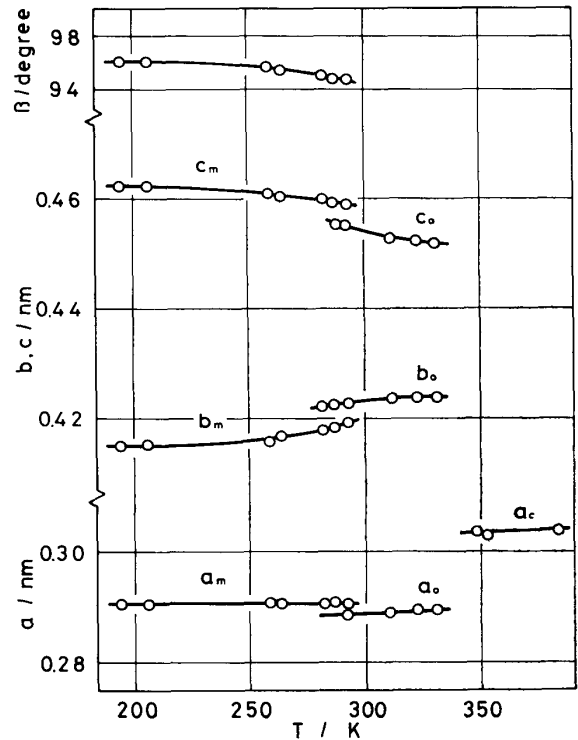


Fig. 3 Temperature variation of the lattice parameters upon heating in TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>.

秩序に置換していると考えた重み付きの原子散乱因子である。Table 2 には、上式より求めた構造因子のほかにも多重度因子、Lorentz かつより因子を考慮して算出した相対強度  $I_{o,cal}$  を示した。なお、(020)<sub>o</sub> と (111)<sub>o</sub> 反射は測定上分離できないため、両度の強度を加え合わせたものを 100 として  $I_{o,cal}/I_{o,obs}$  を求めた。また  $I_{o,obs}$  は Fig. 2 の回折図形より求めたものでなく、やすりがけして得た粉末状試料の回折強度から求めたものである。この場合、バックグラウンドに隠れる反射が多数存在する。 $I_{o,cal}$  と  $I_{o,obs}$  を比較すると多少の差は認められるが、よく一致していると思わせる。結晶構造モデルによる計算強度のうち、(010)<sub>o</sub>、(110)<sub>o</sub> 反射は  $I_{o,cal}=0$  となっている。これら二つの反射は、粉末試料の回折では強度が零となっているが、本来的に零になっているのか、あるいは、バックグラウンドに隠れているために見かけ上零になっているのか判定できない。しかし、板状試料の回折図形を見ても反射ピークを認めら

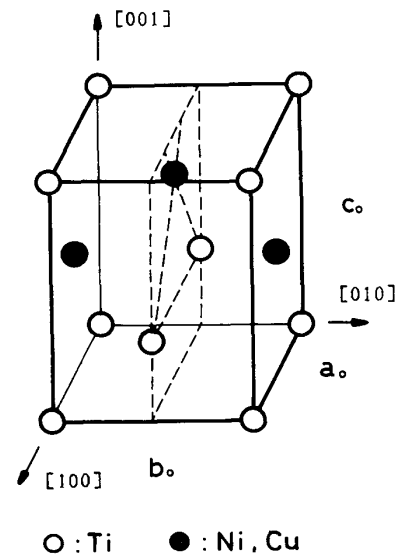


Fig. 4 Model of orthorhombic martensitic unit cell in TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>.

れないことから、これらの反射の構造因子は  $F=0$  であると考えられる。なぜなら、斜方晶状態の試料表面は、B2 型母相状態のものとは異なり、結晶粒内に種々の方向の兄弟晶が存在しているため、異方性は少ないと思われる。事実、 $(010)_o$ ,  $(110)_o$  反射を除いた全ての反射が現れている。

上述の結晶構造モデルは単位格子の取り方を替えると B19 型である。また、斜方晶→単斜晶マルテンサイト相の変態に伴い構造因子が変化しないとすると、単斜晶マルテンサイト相の構造は歪んだ B19 型になる。Otsuka ら<sup>2)</sup> は Ti-49.5 mol% Ni の X 線、電子線回折を行い、B2 型母相→歪んだ B19 型マルテンサイトの変態が、2 段の過程 (B2 型→B19 型の変態と  $(001)_{B19}$  面上の  $[100]_{B19}$  方向の均一すべりによる B19 型→歪んだ B19 型の格子変形) をたどると推論している。本研究で用いた  $\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  では、この 2 段の過程が明瞭に分離し、B19 型マルテンサイト相が安定相として出現していることが分かる。

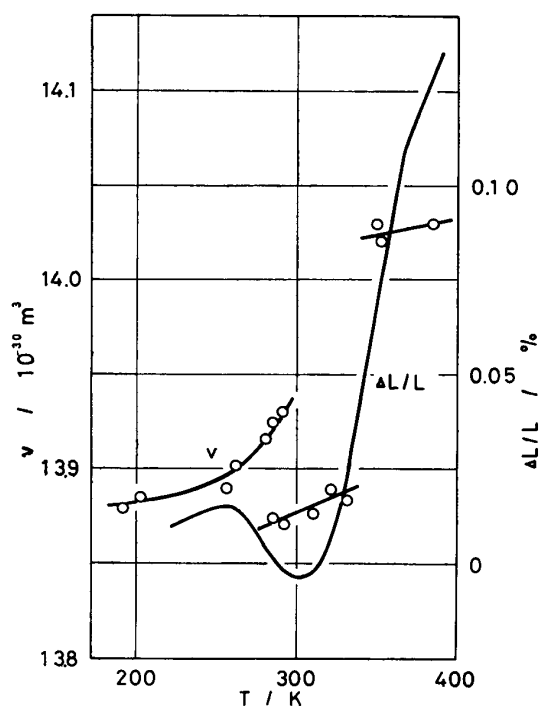


Fig. 5 Comparison of atomic volume (lattice volume per atom)  $v$  with dilatation  $\Delta L/L$  upon heating in  $\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ .

格子定数より算出した原子容 (単位格子の体積を単位格子に含む原子数で除したもの)  $v$  の温度変化を Fig. 5 に示す。また、 $\phi 3 \times 20$  mm の棒状試料を用いて行った示差膨張測定の結果も併せて示した。ここで、B2 型母相、斜方晶マルテンサイト相、単斜晶マルテンサイト相は単位格子当たりそれぞれ 2 個、4 個、4 個の原子を含んでいる。原子容  $v$  と熱膨張  $\Delta L/L$  の温度変化は、図に示すように、良い対応を示す。熱膨張曲線では斜方晶マルテンサイト相の領域が判然としないが、原子容の曲線では明瞭に直線領域が現れている。原子容から求めた変態に伴う体積変化は、B2 型母相→斜方晶マルテンサイト相では 0.98% の収縮、斜方晶マルテンサイト相→単斜晶マルテンサイト相では 0.27% の膨張である。後者の変化量は前者の約 1/4 と減少している。この事が、斜方晶マルテンサイト相→単斜晶マルテンサイト相の変態に伴う表面起伏を観察できなかった原因の一つではないかと考えられる。

### 3. 4 引張試験

1023 K, 7.2 ks 焼き鈍し水焼き入れした  $\text{TiNi}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$  について 256~395 K の温度範囲で引張り試験を行った。Fig. 6 にその応力-歪曲線を示す。図に示すように、変形挙動は試験温度によって著しく異なる。すなわち、 $M_s$  温度以下の曲線 (試験温度: 256~272 K) では通常の TiNi 合金と同じように三つの領域 (降伏に続く容易歪領域、一次硬化領域、塑性変形領域) が現れ、その降伏応力は約 40 MPa と小さな値を示す。試験温度が 293~328 K では容易歪領域が二段階に出現した後、二次硬化領域、塑性変形領域が現れ、五つの領域に分割できる。また、338 K 以上の試験温度では降伏が起きた後、容易歪領域が始まり、さらに明瞭な一次硬化を起こさずに塑性変形が生じ破断に至る。一般に、fcc 構造の単結晶の応力-歪曲線には容易歪の出現がみられ、その発生は単一の容易迂り系の転位の運動によるものである。しかし、TiNi 合金の容易歪領域の出現については、 $M_s$  温度以下では単斜晶マルテンサイト相の兄弟晶の再配列と  $M_s$  温度直上で



は母相→単斜晶マルテンサイト相の応力誘起変態の二種類があることが見いだされている<sup>19),20)</sup>。また、この変形では転位の迂りによる塑性は生ぜず、 $A_f$  温度以上の加熱によって元に回復する。

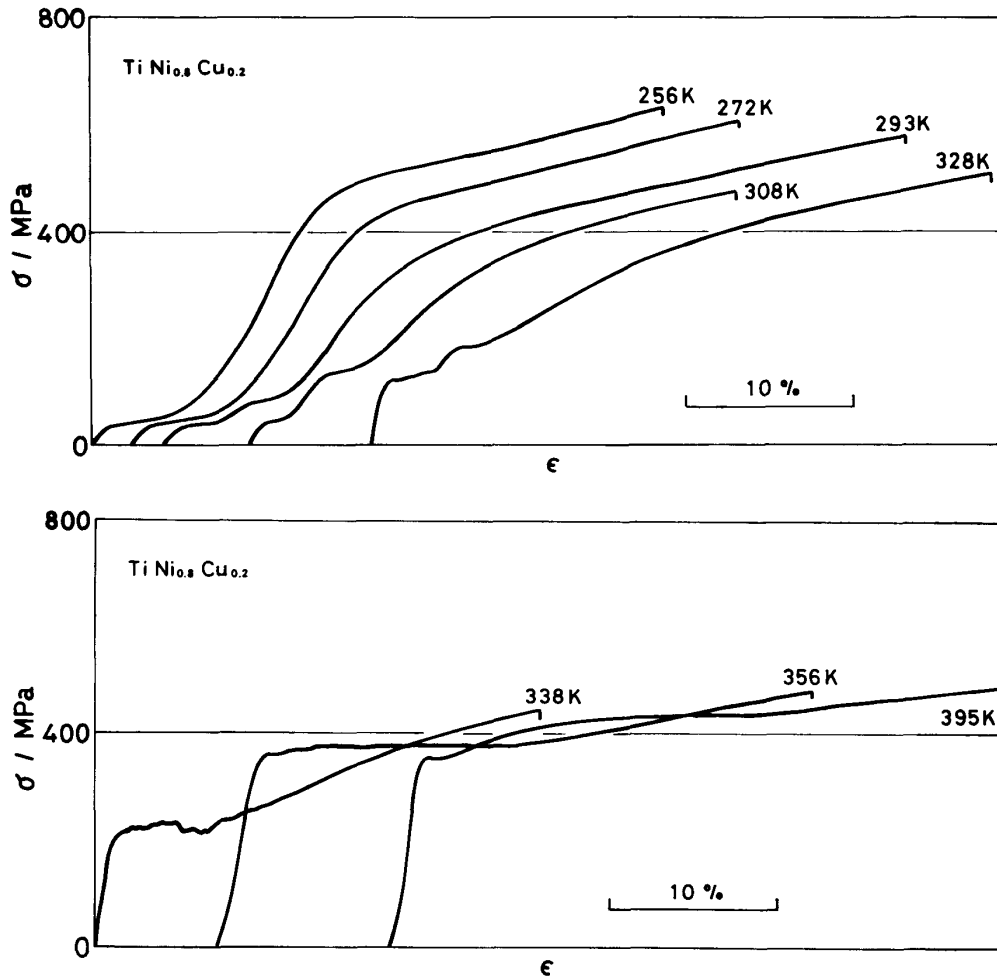


Fig. 6 Tensile stress-strain curves at various temperatures in TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>.

Fig. 7 に容易歪が開始する降伏応力  $\sigma_Y$ 、 $\sigma_{SY}$  と試験温度の関係を示す。同図には参照のため Ti-50.3 mol% Ni の値も併せて示した。 $\sigma_{SY}$  は第二段目の容易歪が開始する降伏応力である。TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> の降伏応力  $\sigma_Y$  は、Ti-50.3 mol% Ni のものと比較すると、低温域では約 40 MPa で約 1/3 に減少し、高温域では 24% 大きい値を示すことであり、かつ、293~328 K の温度範囲で 2 段の降伏が現れる点異なる。Ti-50.3 mol% Ni の降伏応力の温度変化は、上述したように、293 K 以下では単斜晶マルテンサイト相の兄弟晶の再配列、293~328 K では B2 型母相→単斜晶マルテンサイト相の応力誘起変態、360 K 以上では転位の迂りによる塑性変形がそれぞれ対応している。また、応力誘起変態による降伏応力は Clausius-Clapeyron like の式<sup>21)</sup> に従い、試験温度の上昇と共に直線的に増加する。

一方、TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> の変形挙動において注目すべき点は二段階に容易歪領域が現れることである。応力下での容易歪の発生に寄与すると考えられ得る素過程として、次の四つを挙げることができる。

19) Mohamed, H. A.; Washburn, J.: J. Mat. Sci., 12 (1977), 469.

20) Miyazaki, S.; Otsuka, K.; Suzuki, Y.: Scripta Met., 15 (1981), 287.

21) Warlimont, H.; Delaey, L.; Krishnan, R. V.; Tas, H.: J. Mat. Sci., 9 (1974), 1545.

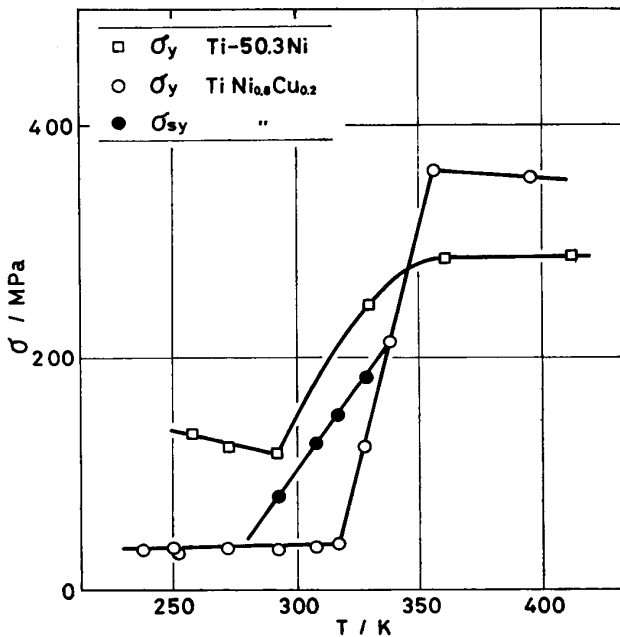


Fig. 7 Yield stress  $\sigma_y$ ,  $\sigma_{sy}$  as a function of temperature.

- (a) 単斜晶マルテンサイト相の再配列
- (b) 斜方晶マルテンサイト相の再配列
- (c) 斜方晶マルテンサイト相 → 単斜晶マルテンサイト相の応力誘起変態
- (d) B2型母相 → 斜方晶マルテンサイト相の応力誘起変態

Fig. 7 に図示した降伏応力を温度依存性の面から整理すると、以下の五つの温度範囲に分類できる。すなわち、

- (1) 約 40 MPa の低応力で 1 段のみの降伏を起こす 275 K 以下の温度範囲
- (2) 約 40 MPa の応力で 1 段目の降伏を起こし、2 段目の降伏応力が試験温度の上昇と共に増大する 275~322 K の温度範囲
- (3) 1 段目、2 段目の降伏とも試験温度と共に増大する 322~338 K の温度範囲
- (4) 測定点はないが、1 段のみの降伏を起こし試験温度と共に降伏応力が増大する 338~357 K の温度範囲
- (5) 1 段のみの変態を起こし、試験温度の上昇と共に降伏応力が低下する 357 K 以上の温度範囲

である。

これらのうち、降伏応力が温度の上昇と共に増加する試験温度は、(2)、(3) および (4) であるが、このうち、(2) と (3) の温度範囲で出現する 2 段目の降伏応力の温度係数  $d\sigma/dT$  は、(3)、(4) の温度範囲での 1 段目のものに比較すると、約 1/3 の値である。この値は、斜方晶マルテンサイト相 → 単斜晶マルテンサイト相の変態熱 ( $\Delta H = 0.29 \text{ kJ/mol}$ ) と B2 型母相 → 斜方晶マルテンサイト相の変態熱 ( $\Delta H = 0.93 \text{ kJ/mol}$ ) の比率にほぼ等しい。このことは、Clausius-Clapeyron like の式<sup>21)</sup> を満足し、各々の降伏応力が対応する応力誘起変態に基づいていることを意味している。以上のことおよび X 線回折の結果から、本合金の応力-歪曲線に出現する 2 段容易歪を解釈すると、(2) の温度では熱的に安定な斜方晶マルテンサイト相が先ず低応力で兄弟晶の再配列を起こし ((b) の素過程)、さらに、高応力状態で応力誘起によって単斜晶マルテンサイト相が生成する ((c) の素過程)。また、(3) の温度では熱的に安定な B2 型母相が応力誘起変態によって斜方晶マルテンサイト相になり ((d) の素過程)、さらに高応力状態で単斜晶マルテンサイト相が応力誘起 ((c) の素過程) されたものであると言える。このような逐次的応力誘起マルテンサイト変態が発生する現象は CuAlNi 合金の単結晶<sup>22)</sup> を用いた例などで報告されているが、TiNi 系形状記憶合金では初めてである。

また、(1) の温度範囲では、単斜晶マルテンサイト相が熱的に安定であり、降伏によって (1) の素過程である単斜晶マルテンサイト相の再配列が起きている。従って、単斜晶、斜方晶マルテンサイト相の再配列に必要な応力を比較すると、ほとんど等しいと言える。

22) Otsuka, K.; Sakamoto, H.; Shimizu, K.: Acta Met., 27 (1979), 585.

#### 4. 結 言

TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> を用い、二三の実験を行い、以下の結論を得た。

(1) TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> は、B2 型母相→斜方晶マルテンサイト相→単斜晶マルテンサイト相の 2 段変態を起こす。各々の変態熱は 0.93 kJ/mol ( $M_s'=332$  K), 0.29 kJ/mol ( $M_s=280$  K) である。

(2) B2 型母相→斜方晶マルテンサイト相の変態に伴う表面起伏の消滅生成を観察した。粒界近傍には優先的にマルテンサイトが生成し、かつ、その形態は加熱冷却を繰り返しても同一の形状を呈する。

(3) TiNi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub> の降伏応力は、Ti-50.3 mol%Ni のものに比較して、母相状態で 24% 高く、マルテンサイト相状態で約 1/3 に減少した値を示す。

(4) 328~338 K の試験温度範囲では B2 型母相→斜方晶マルテンサイト相→単斜晶マルテンサイト相のいずれも応力誘起変態による 2 段の容易歪、293~322 K の温度範囲では斜方晶マルテンサイト相の再配列と斜方晶マルテンサイト相→単斜晶マルテンサイト相の応力誘起変態に起因する 2 段の容易歪の出現が認められる。