

Ti-(Pt, Au) 合金における B2 → B19 型マルテンサイト 変態と形状記憶効果

三井 和博*・高橋 正雄*・落合 鐘一**

B2 → B19 Type of Martensitic Transformation and Shape
Memory Effect in Ti-(Pt, Au) Alloys

Kazuhiro MITSUI*, Masao TAKAHASHI*
and Shouichi OCHIAI*

Abstract

The thermoelastic type of martensitic transformation taken place by quenching from B2 phase field to B19 phase field in Ti-Au-Pt alloy system is investigated and it is examined whether these alloys have the shape memory effect or not. Observation of microstructures by microscope equipped with polarizer reveals that the lath twin structure which is the characteristics of the thermoelastic martensite is formed by quenching from 1573K in all the present alloys except the Ti-50at%Pt. Electrical measurement reveals that the electrical resistivity of B2 phase is higher than that of B19 phase and the difference between the electrical resistivity of B2 and B19 phases increases as Pt concentration is higher. Also, the hysteresis of the electrical resistivity change increases with increasing Pt concentration. The transformation temperature lowers with Pt concentration till about 15at%Pt but elevates dramatically as the Pt concentration becomes higher than 15at%Pt. Furthermore, it is found that all alloys except the Ti-50at%Pt alloy have the shape memory effect. However, it is difficult to give the large deformation for all samples, especially having the composition of Pt rich side, because of the lack of ductility.

1. 緒 言

形状記憶効果とは、物質に外力を加え変形させた後、加熱または冷却することでその物質が元の形状に戻る性質のことをいい、この効果を示す材料には金属、高分子およびセラミックスなどの多くの物質が知られている¹⁾。なかでもこの形状記憶効果が最も顕著に現れるのは Ni-Ti 系の合金で、米国海軍兵器研究所の Buehler らによって発見されたものであるが、研究が進むにつれてその他の合金でも同様な効果を示すことが知られるようになった^{2,3)}。この形状記憶効果の発現機構については、現在のところ固体における一つの相転移であるマルテンサイト変態と深く関係することが

わかっている¹⁾。

マルテンサイト変態は、鋼の組織でよく知られている無拡散変態の一つで、熱弾性型と非熱弾性型の2つのタイプに分けられるが、このうち形状記憶効果を示すものは熱弾性型のマルテンサイト変態である⁴⁾。また、形状記憶効果が発現するためには逆変態過程で、マルテンサイト相からの母相の出現が可逆的に起こらなければならない。母相とマルテンサイト相との原子配列の関係が一意的に決まる必要がある。このため、これまで主に研究されてきた形状記憶合金は、原子を配列する際の自由度がより少ない金属間化合物や規則合金であることが多い。

現在、広く実用されている形状記憶合金の利用可能な温度範囲は、低温では -190°C、高温では 100°C 程度である⁵⁾。しかし最近では、さらに高温で形状記憶効果を示すものが要求され、これを実現するのに Pt, Pd お

1994 年 9 月 13 日受理

* 一般科

** 西東京科学技術大学、物質工学科

よび Au の添層が有効であることが知られている。しかしながら、その詳細については明らかになっていない。また、マルテンサイト変態の温度を著しく高温化すれば、形状記憶効果の原因となっている双晶変形(原子の配列のずれがどこか1箇所に発生し、これが順次ずれていくことにより起こる変形)が起こる前に、熱活性化された転位がすべりだすためにすべり変形が起こり、形状記憶効果が阻害されることになるが、変態温度と形状記憶効果の消失との関係については十分に理解されていない。

本実験では、高温化の母体となっている Ti-Au 合金の B2 → B19 型の熱弾性マルテンサイト変態に着目し、変態温度をさらに上昇させるため Pt を添加した Ti-Au-Pt 系合金におけるマルテンサイト変態領域を明らかにするとともに、この合金系での変態温度、マルテンサイト組織および形状記憶効果の有無などを調べることによって、形状記憶効果の限界と性能向上に対する問題点を検討した。また、現在報告されている Ti-Au 系合金の状態図では B19 相の形成領域に不確定な部分があるため、この状態図の確認も行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

本研究で使用した合金試料は、純度 99.99% の Pt および Au と純度 99.9% の Ti を用いてアークメルト法により溶製した。合金試料の組成は、50at% の Ti を基に Pt と Au の量を 10at% ずつ変化させ全部で 6 種類とした。また、これとは別に Ti-Au 合金状態図の確認のため、Ti-42at%~48at% Au までの 4 種類の合金を作製した。これらの合金は溶製後、すべて石英管内に真空封入し、1,370K で均質化熱処理を行い、さらに各測定試料に合わせた所定の熱処理を行った。

示差走査熱量測定 (DSC) 用ならびに光学顕微鏡観察用の試料については、均質化熱処理後の試料を 1,570K から水中急冷し、適当な大きさに切り出したものを用いた。

電気抵抗測定用の試料については、均質熱処理後の試料を長さ 30 mm、幅 1 mm、厚さ 0.5 mm 程度に成形したものを用いた。

2.2 光学顕微鏡による組織観察

形状記憶合金に見られるマルテンサイト組織については、オリンパス社製落射型光学顕微鏡 13HM313MD

を偏光顕微鏡として用い、50~200 倍で観察を行った。また、光学顕微鏡観察用の試料は、所定の熱処理をほどこした合金片をアクリル系樹脂 SCANDIQUICK のブロック中に埋め込んだ後、BUEHLER 社製の ECOMET2 を用いて精密研磨を行って作製した。精密研磨は、最初エメリー紙 (600 #) を用いて平面を出し、つづいてエメリー紙 (1,000 #) で仕上げた後、ダイヤモンドペースト 7~0.25 μm までを用いて鏡面になるように行った⁶⁾。

2.3 示差走査熱量測定

示差走査熱量測定 (DSC) は、セイコー電子製 SDM5500, DSC300 を用い、試料の酸化を防ぐため、高純度窒素ガス雰囲気中において 10K/min の昇温速度で行った。1 回の測定における試料の重量は約 35~45 mg とし、中性体には Pt の小片を用いた。

2.4 電気抵抗測定

電気抵抗の測定は、Fig. 1 に示す装置を用い、0.3~0.4A の電流を通電して直流電位差計法 (四端子法) により行った。また測定は、まず 1,073~1,323K まで約 10K/min で昇温し、5 分間一定温度で保持した後、10K/min で 373K まで降温して行った。なお試料の加熱には、真空理工製の赤外線イメージ炉を用い、炉内の温度制御には、同社のプログラム温度コントローラー (HPC-9700) を用いた。また定電流電源には、高砂製定電圧電源 (GPO35-5) を用いた⁷⁾。

測定に際し、試料両端の外側および内側にそれぞれ電流を通電するための白金線と電位差を測定するための白金線をスポット溶接し、試料ホルダーの先端部に取り付けた。試料ホルダーには、Fig. 1(a)で示すように、試料温度の測定ならびに温度コントロールのための熱電対をセラミックス棒の先端部の試料中央付近に配置してあり、さらにこの先端部が上下左右に移動できるようにスライドステージが取り付けられている。この試料ホルダーを Fig. 1(a)で示すように、赤外線イメージ炉に設置した透明石英管に取り付け、スライドステージを調節し、ホルダー先端の試料部がイメージ炉の中央にくるようにした。さらに、酸化防止のために、透明石英管内を真空ポンプにより 10^{-2} Pa 程度の圧力に保った。なお熱電対には、いずれも白金-白金 13% ロジウム熱電対 (PR-13) を用いた。

試料の温度ならびに電気抵抗の値は、TEAC 製直流増幅機 (SA56) を用い、熱起電力および試料両端での電

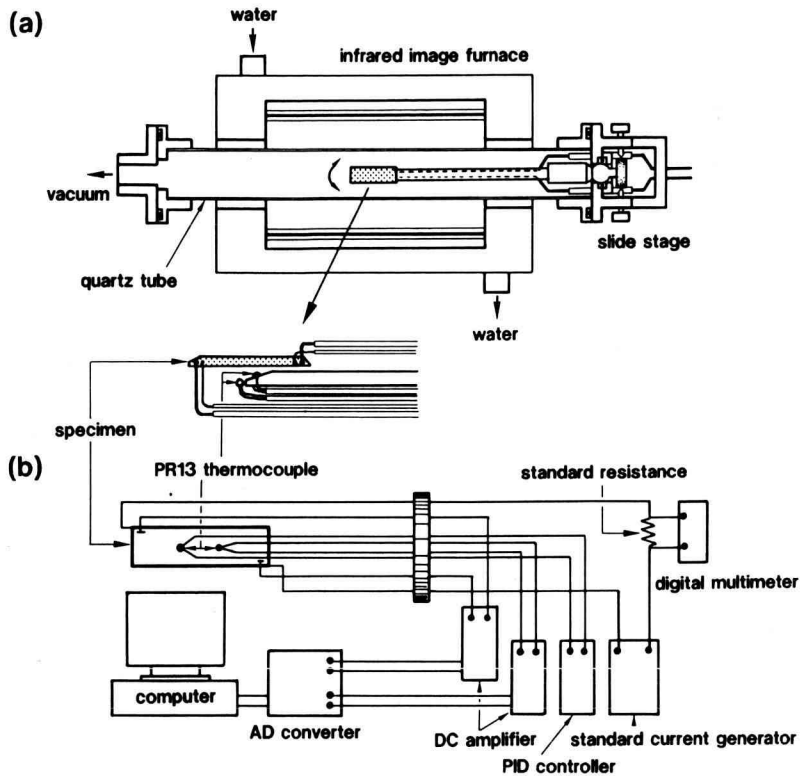


Fig. 1. Illustration of apparatus for electrical resistivity measurement. (a) indicates the arrangement of the holder and the specimen in the infrared image furnace and (b) indicates the electrical circuit for the measurement.

位差をそれぞれ 500 倍と 250 倍に増幅した後、AD 変換器 (PC-MODULE AD14-88MCONTEC) を通し日本電気製パーソナルコンピュータ (PC-9801VX) を使用して取り込み、これを解析して求めた。

2.5 形状回復率の測定

合金の形状回復率は、厚さ 1~2 mm 程度の試料を破損寸前まで曲げ、その曲がり角 (変形角) を測定した後、屈曲した試料をマルテンサイト変態温度以上に加熱し、形状が復元したときの残留角 (戻り角) を測定することによって最大変形角に対する (変形角-戻り角) の比からもとめた。

3. 結果および考察

3.1 室温における光学顕微鏡組織

一般に多くの B2 → B19 の相変態では、B2 相から急

冷することによって熱弾性型のマルテンサイト変態が起こるため、ラス状のマルテンサイト組織を形成する。本合金の Ti-50at%Au および Ti-50at%Pt 合金でも B2 → B19 の相変態をすることから⁸⁾、その他の Ti-40at%Au-10at%Pt から Ti-10at%Au-40at%Pt までの 3 元系合金においても、同様な相変態が起こるものと考えられる。特に Ti-50at%Au 合金では、形状記憶効果が発現するため、このマルテンサイト相は、熱弾性型のものと考えられる。そこで、Ti-Au-Pt 系合金の B19 相においても、同様な熱弾性型のマルテンサイト組織が認められるか否かを調べた。その結果を Fig. 2 に示す。この図は各組成の合金試料を 1,570K より急冷したときの金属組織を示す偏光顕微鏡写真であり、(a), (b), (c), (d), (e), (f) は、それぞれ Ti-50at%Au, Ti-40at%Au-10at%Pt, Ti-30at%Au-20at%Pt, Ti-20at%Au-30at%Pt, Ti-10at%Au-40at%Pt および Ti-50at%Pt 合金に対するものである。

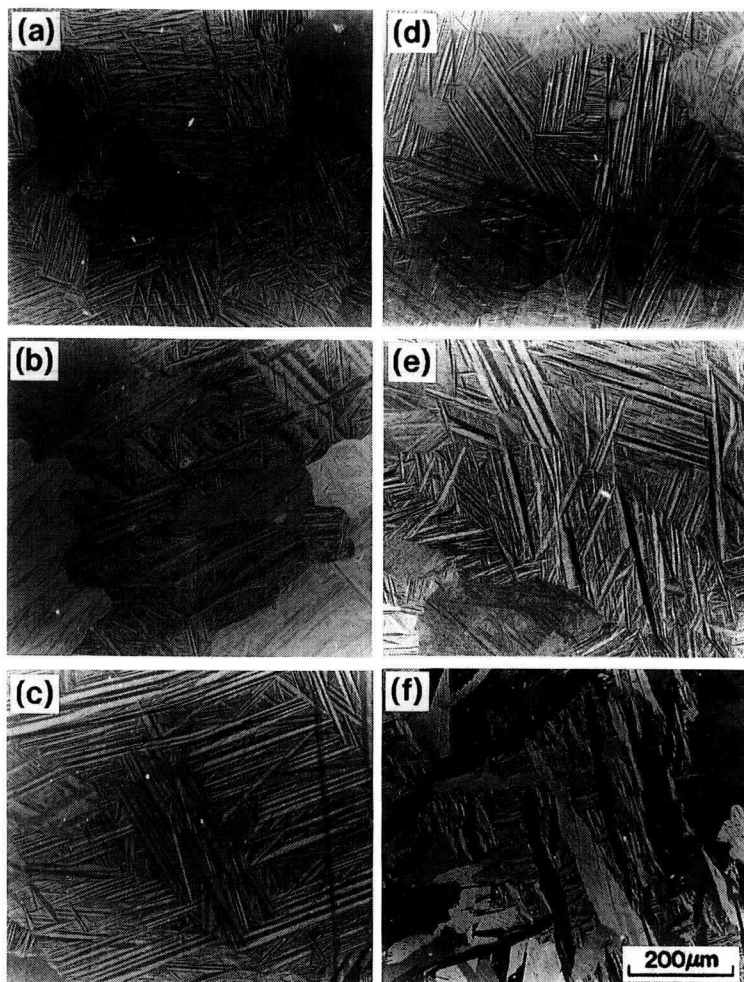


Fig. 2. Optical micrographs of alloy samples quenched from 1573K above the B2-B19 transformation temperature. (a), (b), (c), (d), (e) and (f) are for Ti-50at%Au, Ti-40at%Au-10at%Pt, Ti-30at%Au-20at%Pt, Ti-20at%Au-30at%Pt, Ti-10at%Au-40at%Pt and Ti-50%Pt alloys, respectively.

(f) の Ti-50at%Pt 合金を除いて、いずれの試料でも同様なマルテンサイト組織が認められ、試料の表面には、ラス状の双晶（ある結晶面を境に原子の配列が面对称な鏡像関係をなすもの）が無数に見られる。この双晶に見られる明暗のコントラストは、その界がマルテンサイトの双晶界面にあたっていることを示すものである。このように試料全体が無数のラス状の双晶から成るマルテンサイト組織は、Cu-Zn-Al 合金などでよく知られている熱弾性型のマルテンサイト晶に特有なものである⁹⁾。この双晶のコントラストの幅は、Pt

濃度が増加するにつれ広がる傾向があり、マルテンサイト変態の種類が熱弾性型から非熱弾性型へと変化する可能性がある。また、いずれの急冷試料も変態点以上の温度から徐冷した場合は、このラス状の双晶は部分的にしか認められなくなる。従って、これらの合金では双方向性の形状記憶効果は期待できない。結晶粒の大きさは、組成および試料の場所によって多少異なるが、いずれの合金でもおよそ $300\mu\text{m}$ ~ $800\mu\text{m}$ 程度である。また結晶粒の形態は、(a) および (b) の試料では不規則な形をもち粒界がやや波状の曲線を描いて

いるが、その他の (d) および (e) の試料では直線的な粒界が多くなっている。これは Au 濃度の高い合金ほど樹枝状晶になりやすいためと考えられる。ところで、それぞれの結晶粒や双晶面は、互いに光の反射に対する偏光角が違うため、偏光板を通すことによって、それぞれの面は異なったコントラストをもつようになるが、この偏光角は合金組成に依存する。ここでは、Pt 濃度の高い合金ほど、双晶界面での明暗のコントラストが高くなっており、双晶面間の偏光角差が大きくなるものと予想される。

Ti-50at%Pt 合金の場合は、(f) の写真からわかるように他の試料とは全く異なり、比較的大きな針状のマルテンサイト組織が多く見られ、ラス状の双晶は針状のマルテンサイト晶の中にわずかに見られるだけである。このような組織は、この試料の B2 相から B19 相への変態が主として非熱弾性型のマルテンサイト変態

になることを示している。従って、この場合では良好な形状記憶効果を期待することができない。

3.2 電気抵抗曲線の組成による変化

Fig. 3 および Fig. 4 は、今回測定を行った合金の降温および昇温による電気抵抗曲線を比較した一例で、Fig. 3 が Ti-50at%Au 合金に対するものであり、Fig. 4 が Ti-20at%Au-30at%Pt 合金に対するものである。図中の A_s は、昇温時におけるマルテンサイト晶からの逆変態開始温度であり、 A_f はその終了温度である。また同様に、 M_s は降温時におけるマルテンサイト変態の開始温度であり、 M_f はその終了温度である。さらに、 T_0 および T_0' は母相とマルテンサイト相の自由エネルギーが等しくなる温度であり、昇温と降温でヒステリシスがあるためにそれぞれ 2 つの温度が求められる。一般に、熱弾性型マルテンサイト変態の場合は、熱力学的な関係からそれぞれの温度に対し、

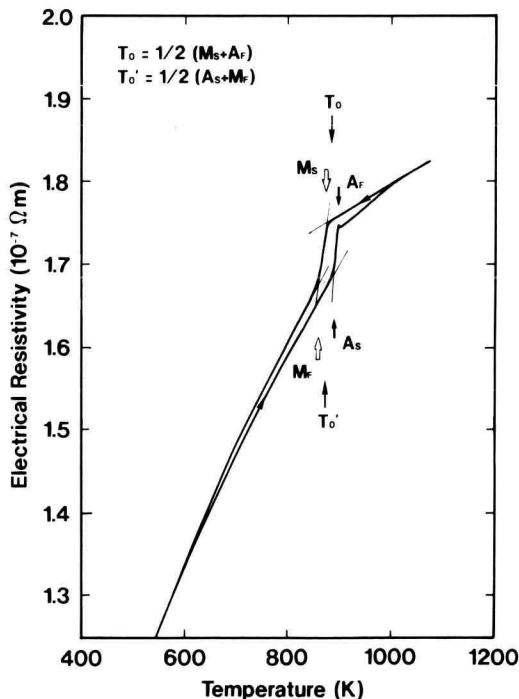


Fig. 3. Electrical resistivity curves of Ti-50at%Au alloy, obtained by continuous heating and cooling at 10K/min (indicated by the arrow on each curve). M_s and M_f = start and finish martensite reaction. A_s and A_f = start and finish of martensite reverse reaction.

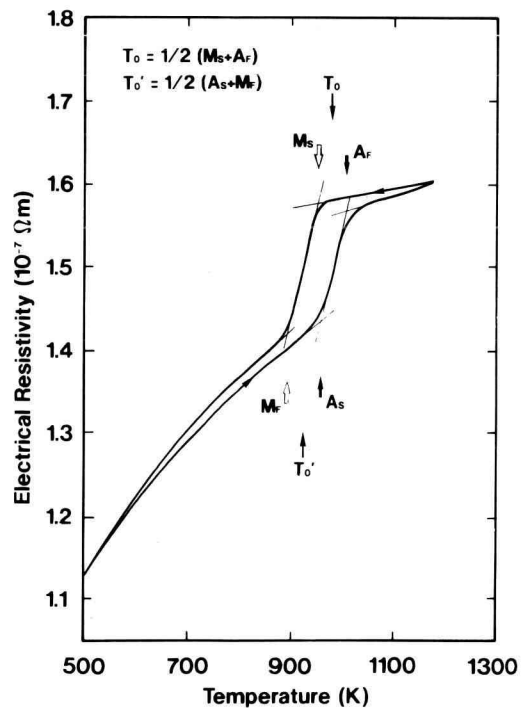


Fig. 4. Electrical resistivity curves of Ti-20at%Au-30at%Pt alloy, obtained by continuous heating and cooling at 10K/min (indicated by the arrow on each curve). Symbols have the same meaning as in Fig. 3.

$$T_0 = 1/2 (M_s + A_F)$$

$$T_0' = 1/2 (A_s + M_F)$$

の近似式が求められる¹⁰⁾。

Fig. 3 では、昇温と降温の変態温度に 30K 程度の一ヒステリシスが認められるが、このヒステリシスは一般の非熱弾性型マルテンサイトと比べ非常に少ない。通常このようにヒステリシスの少ないマルテンサイト変態は、熱弾性型であることが多く、さらに Fig. 2 の組織写真が示唆する結果とも併せて考えると、この合金のマルテンサイト変態が熱弾性型であることがわかる。また、この図において A_F 点以上での電気抵抗の差は、試料の酸化によるもので、本来ならば一致するはずのものと考えられる。

Fig. 4 の Ti-20at%Au-30at%Pt 合金では電気抵抗曲線の全体的な傾向は、Fig. 3 の Ti-50at%Au 合金の

場合と同様であるが、昇温と降温では変態温度に 60K 程度の差があり、ヒステリシスの拡大が認められる。このようなヒステリシスの拡大は、一般に熱弾性型のマルテンサイト変態には好ましくなく、形状記憶効果が低下する恐れがある。

また、種々の組成の合金試料に対して行った電気抵抗測定の結果を Fig. 5 および Fig. 6 にまとめて示す。Fig. 5 が昇温(10K/min)での測定結果で、図中には曲線ごとに組成を示し、昇温時における逆変態開始温度である A_s 点およびその終了温度である A_F 点を矢印(↑は A_s 点を、↓は A_F 点を指す)で記してある。また Fig. 6 は降温での測定結果で、図中にはマルテンサイト変態開始温度である M_s 点およびその終了温度である M_F 点を矢印(↓は M_s 点を、↑は M_F 点を指す)で記してある。

Fig. 5 の A_s 点までが B19 型の規則構造、 A_F 点以上

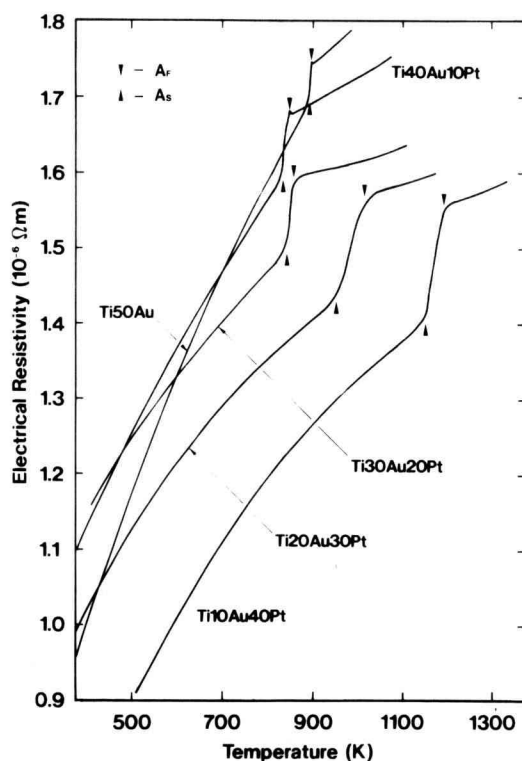


Fig. 5. Electrical resistivity curves of various alloys, obtained by continuous heating at 10K/min. Two arrows of up and down indicate the A_s temperature and A_F temperature, respectively.

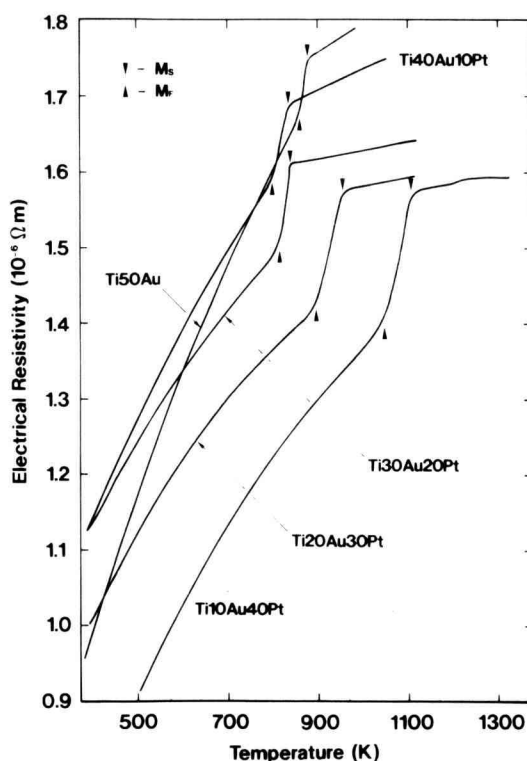


Fig. 6. Electrical resistivity curves of various alloys, obtained by continuous cooling at 10K/min. Two arrows of down and up indicate the M_s temperature and M_F temperature, respectively.

では B2 型の規則構造であり, また Fig. 6 の M_s 点までは B2 型の規則構造, M_F 点以下では B19 型の規則構造であることから判断すると, 電気抵抗は, B19 相のほうが低いことがわかる。電気抵抗の温度係数 (温度上昇に伴う電気抵抗の増加量) は B2 相のほうが小さく, ほぼ一定になっているのに対し, B19 相では温度の上昇とともに減少しているのがわかる。また全体の傾向としては, B2 相と B19 相の電気抵抗差は Pt の濃度が増加するにつれて増大し, 変態温度での電気抵抗の絶対値は減少する傾向にある。さらに A_F 点や M_s 点は, Pt の濃度が増加するにつれて一旦下がってから再び上昇しているのがわかる。ところで, Ti-50at%Au 合金試料と Ti-40at%Au-10at%Pt 合金試料の電気抵抗曲線には, A_F 点で若干ピークが認められる。このようなピークは, Cu_3Pd 合金や Cu_3Pt 合金の規則-不規則転移でも見られ, その場合は 2 つの結晶構造で電気

抵抗の温度係数に違いのあることが主要因であると考えられている¹¹⁻¹³⁾。本合金の場合でも, B19 相の変態温度直下での電気抵抗の温度係数は, B2 相の温度係数より大きく, また小さなピークの認められる合金では, 変態点での B2 相と B19 相の電気抵抗差が比較的に少ないことから, Cu_3Pd などの合金の場合と同様に, 低温度相の温度係数が高温相よりも大きい場合, 変態温度付近で電気抵抗値の逆転現象が起こっている可能性が強い。

Ti-50at%Pt 合金では, B2 相から B19 相への変態によると見られる電気抵抗の変化は, 今回測定した温度範囲においては認められなかった。しかし, Fig. 2 (e) の 1,570K から急冷した試料の顕微鏡写真ではマルテンサイト組織が見られることから, この合金の変態温度が 1,323K 以上であることが予想される。

Fig. 5 および Fig. 6 から得られた各種の温度を Pt 濃度に対してプロットした結果を Fig. 7 に示す。図中

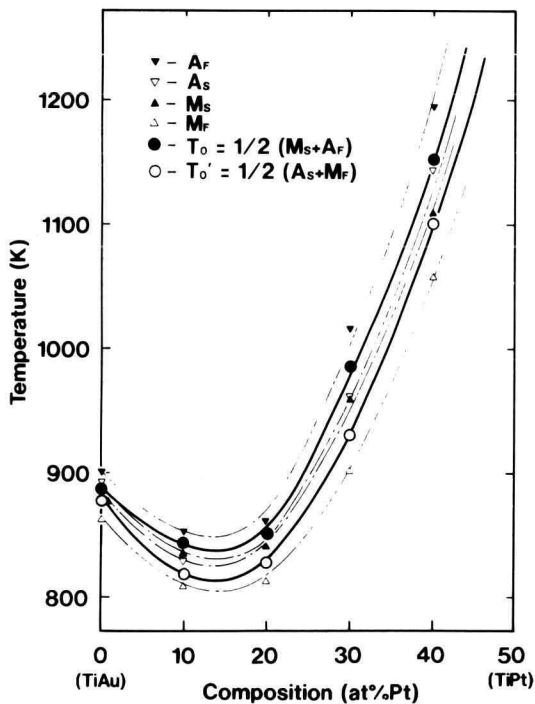


Fig. 7. Composition dependence of A_s , A_F , M_s , M_F , T_0 and T_0' temperatures in Ti-Au-Pt ternary alloy system, showing that each temperature increases with increasing Pt concentration above 15at%Pt. Symbols have the sample meaning as in Fig. 3.

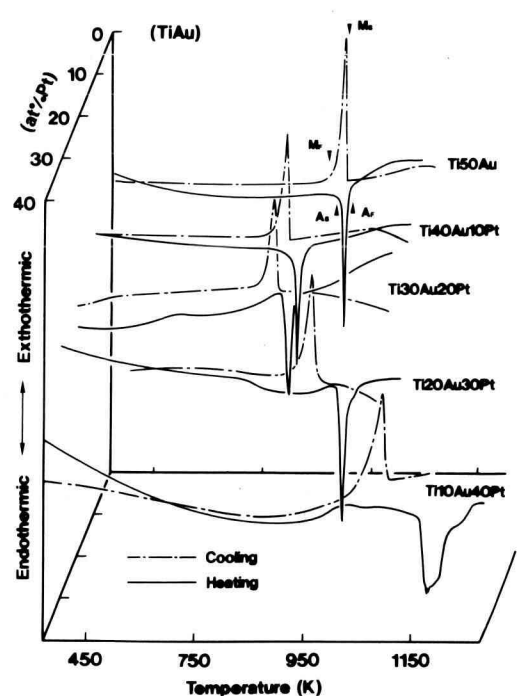


Fig. 8. Heating and cooling DSC curves of various alloys, showing the composition dependence of endothermic and exothermic peak is similar to the results from the resistivity measurement. Symbols have the same meaning as in Fig. 3.

の A_F , A_S , M_S , M_F , T_0 および T_0' の意味は既に述べたとおりである。この図では、Pt の濃度が増加するに従い、各変態温度間の差も大きくなっていくのがわかる。また、各温度はいずれも Pt の添加量が 15at% ぐらいまで減少し、その後 Pt の増加に伴い急激に上昇しているのがわかる。なお、この図の傾向から Ti-50at%Pt 合金の変態温度は 1,400K 程度と推定される。

3.3 各組成の試料における DSC 曲線

種々の組成の合金試料について行った示差走査熱量分析(DSC)の結果を Fig. 8 にまとめて示す。図は、測定で得られた DSC 曲線を組成ごとに並べたもので、それぞれの DSC 曲線には組成を記してある。また、実線は 10K/min での昇温測定、一点鎖線は 10K/min での降温測定の結果を示したものであり、矢印で記した A_S , A_F , M_S , M_F の各記号は、Fig. 3 に示したものと同一意味をもつ。ただしここでは、昇温時における吸熱の開始温度を A_S 点、その終了温度を A_F 点とし、また降温時における発熱の開始温度を M_S 点、その終了温度を M_F 点としている。この DSC 曲線においては、発熱ピークは B2 型の規則構造から B19 型の規則構造を基本とする単斜晶系へのマルテンサイト変態、吸熱ピークは B19 型規則構造から B2 型規則構造への逆変態によるものであると考えられる。

この図では、Pt の濃度が 15at% ぐらいまで吸熱および発熱ピーク温度の低下が続き、その後急激に上昇しており、電気抵抗測定の結果ともよく一致することがわかる。また、Pt の濃度が増加するにつれてヒステリシスの幅が広がり、昇温と降温では吸熱および発熱ピークの温度差も増加している。このように DSC 測定の結果は電気抵抗曲線から推定される結果とほぼ同様であることから、電気抵抗の急激な変化が B2 相から B19 相への変態によるものであることが確認できる。なお、Ti-50at%Pt 合金は、電気抵抗測定の場合と同様に今回測定した温度範囲では相変態による吸・発熱ピークは認められなかった。

3.4 Ti-Au 系合金の 2 元状態図

Ti-Au-Pt 系合金における B19 領域の 3 元状態図を作成するにあたり、これまでに報告されている Ti-Au 系合金の状態図に若干の食い違いが見られたので、それを確かめるため Ti-Au 系合金の示差走査熱量測定(DSC)を行った。ここで測定を行った組成の範囲

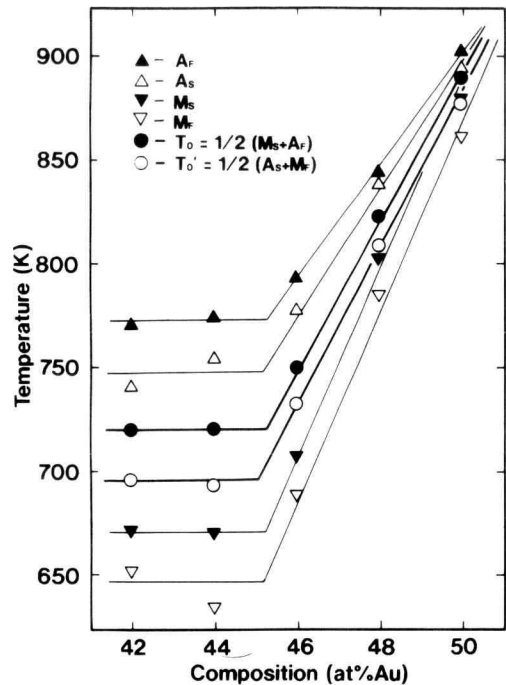


Fig. 9. Composition dependence of A_S , A_F , M_S , M_F , T_0 and T_0' temperatures in Ti-Au alloy system. Symbols have the same meaning as in Fig. 3.

は、42~50at%Au である。

この DSC 測定で得られた各合金の A_S , A_F , M_S , M_F , T_0 および T_0' を組成に対してプロットした結果を Fig. 9 に示す。ここでは、 A_S , A_F , M_S , M_F は細い実線で示し、 T_0 , T_0' は太い実線で示してある。この図では、45at%Au の組成まで T_0 がおよそ 720K で一定温度を示し、その後急激に上昇し、50at%Au の組成では 900K 程度まで高くなっているのがわかる。同様な傾向は、 T_0' およびその他の温度についても見られるが、 A_F 点と M_F 点との温度差は、Au の濃度が高いほど減少している。またこの図において、45at%Au 以下の組成では、すでに述べたように T_0 および T_0' が一定の温度であることから、 T_0 以下の温度で B19 相と隣合った相との 2 相混合領域であると考えられ、45at%Au 以上の組成では、Ti-50at%Au 合金がマルテンサイト変態を起すことから、 T_0 より高温側が B2 型規則構造の TiAu であり、 T_0 より低温側が B19 型規則構造の TiAu であると考えられる。

以上の結果から得られた状態図を既に報告されてい

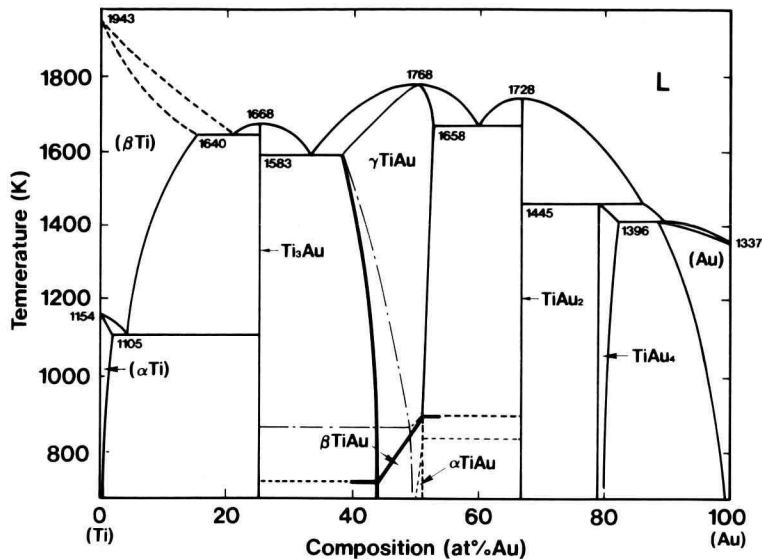


Fig. 10. Phase diagram of Ti-Au alloy system, revised on the basis of the results in Fig. 9. Dotted lines indicate the previous diagram and wide solid lines are the diagram revised in the present work.

る状態図とともに Fig. 10 に示す。図中の太い線が今回の測定により得られた結果であり、一点鎖線がこれまでに報告されているものである¹⁴⁾。この図において α TiAu は、B11 型規則構造をもつ金属間化合物であり、 β TiAu および γ TiAu は、それぞれ B19 型規則構造および B2 型規則構造をもつ金属間化合物である。また 25at%Au 付近に見られる Ti_3Au は、A15 型規則構造をもち、66.5at%Au 付近に見られる $TiAu_2$ は、C11b 型規則構造をもつ金属間化合物である¹⁴⁾。これを見ると γ TiAu ならびに β TiAu を形成する組成領域は従来の状態図に比べ広がっているのがわかる。さらに、 Ti_3Au と γ TiAu の共存する領域および γ TiAu 単相の領域で、 γ TiAu から β TiAu への変態温度はこれまでに報告されているものよりもかなり低くなっていることがわかる。

3.5 Ti-Au-Pt 系合金の 3 元状態図における B19 領域

Fig. 11 は、従来の Au-Pt 系合金および Ti-Pt 系合金の状態図と Fig. 10 で明らかにした Ti-Au 系合金の状態図を用いて作成した、650K 付近における Ti-Au-Pt 系合金の 3 元状態図上で B19 型のマルテンサイト相を形成する領域を示したものである。

この 3 元状態図中の黒丸は、今回実験を行った Ti-Au-Pt 合金の各組成に対応している。影をつけてある部分は、B19 型の基本構造をもつマルテンサイト相を形成する領域であり、Ti-Au 系合金から Pt-Ti 系合金にはほぼ平行に存在していると考えられる。これは、Ti-Pt 系合金でもほぼ同じ組成域で同じ基本構造をもつ結晶相となることから推定される。またこのことから、Ti-Au 合金に Pt を添加した場合、Pt は B19 型の規則格子中の Au 原子が占める格子位置に置換して入り、Ti の格子位置にはほとんど入らないことがわかる。Pt-Au 系 2 元状態図からわかるように、400K では Pt は Au をほとんど固溶せず、また Au は Pt を 15% しか固溶しないため 2 相組織となるが、このことは Au と Pt の結合エネルギーよりも Ti と Au および Ti と Pt の結合エネルギーの方が大きくなることを示している。従って、Au 原子や Pt 原子はそれぞれの原子を取り囲む Ti 原子の数が減少しないような格子位置を占めることになる。

3.6 Ti-Au-Pt 系合金の高温形状記憶効果とその有効性

各試料の形状記憶効果をまとめて Table 1 に示す。表には試料を曲げたときの変型角 (R)、マルテンサイ

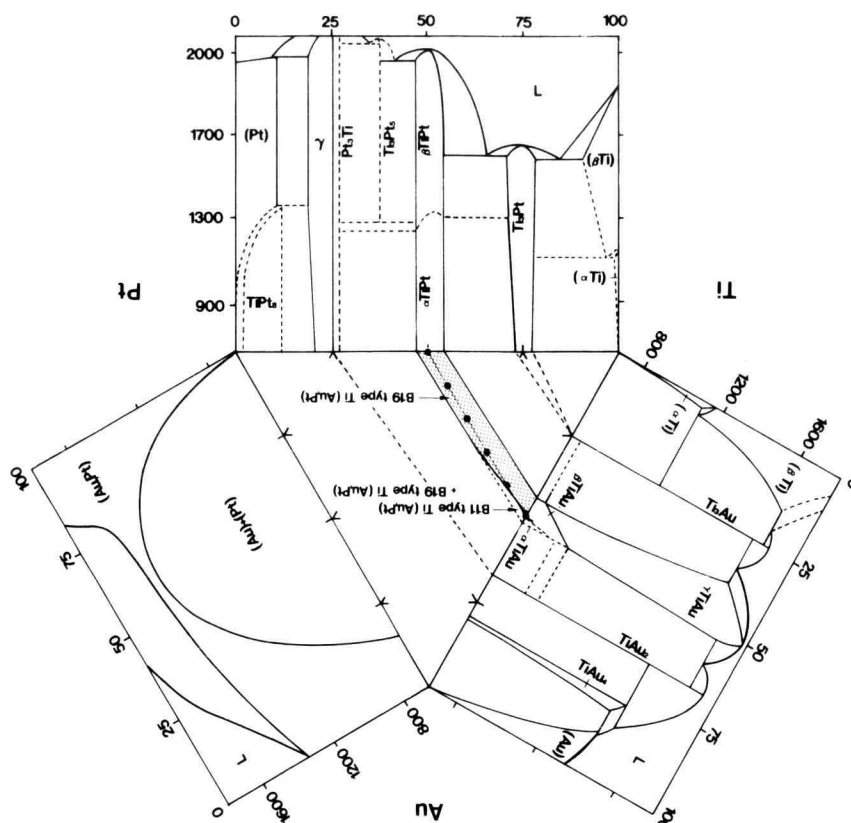


Fig. 11. Phase field having B19 type structure on the ternary phase diagram of Ti-Au-Pt alloy system, induced from the present results and the binary phase diagrams of Ti-Au and Ti-Pt system.

Table 1. Bending angle (R), leaving angle (r), restoration ratio (ϵ), A_S , A_F , M_S and M_F of each alloy. A_S , A_F , M_S and M_F are the same as that in Fig. 3.

Composition (at%)	R (°)	r (°)	ϵ (%)	A_S (K)	A_F (K)	M_S (K)	M_F (K)
Ti-50Au	9	0	100	892	900	877	862
Ti-40Au-10Pt	2	0	100	829	852	836	809
Ti-30Au-20Pt	3	0	100	844	861	841	813
Ti-20Au-30Pt	2	0	100	960	1,017	957	901
Ti-10Au-40Pt	2	0	100	1,145	1,195	1,109	1,058

ト逆変態点まで昇温した際の変型戻り角(r) および試料の回復率(ϵ)を, A_S 点, A_F 点, M_S 点および M_F 点とともに記載してある。表からわかるように, いずれの試料も回復率は100%で, Ti-50at%Ptを除くすべての合金で形状記憶効果を示すことがわかる。しかしな

がら, この100%の回復率は今回の実験における変形角が非常に小さかったためで, 変形角をさらに大きくとった場合には, 形状の回復率はPtの添加量の増加とともに減少する可能性がある。なぜならば, これまでの実験結果からPtの濃度が増加すると, 熱弾性型

のマルテンサイト組織に特有な双晶の幅が増大し、変態温度のヒステリシスも大きくなり、さらに Ti-50at%Pt 合金では非熱弾性型のマルテンサイト組織となって、熱弾性型の特性が失われていく傾向が認められるからである。この原因としては、Pt の添加量が増大すると単位格子のせん断変形量が減少し、マルテンサイト変態に伴うひずみエネルギーが減少することや、変態温度の高温化のために熱活性化された転位がすべりやすくなるため、マルテンサイト変態によって生じた格子のひずみを双晶変形によってではなく、すべり変形によって緩和することなどが考えられる。このことは熱力学的には、Pt の添加量が増大すると相変態に伴う化学的自由エネルギーと弾性エネルギーとの間の熱力学的平衡状態が失われることを意味している。したがって、この合金系では Pt の添加によって熱弾性型のマルテンサイト変態から非熱弾性型のマルテンサイト変態へと変わることが予想されるが、これはすでに述べた光学顕微鏡組織の結果とも一致する。

一方、Pt を添加すると粒界が弱まり合金の延性が失われるため、変形角 2~3 度程度で試料は粒界破壊することがわかった。今回の実験では、この粒界破壊のためにもっと大きな変形角での実験が困難であった。これは、この合金の形状記憶効果を利用する上では、致命的な欠点であるが、例えば、硼素のような粒界を強化する元素を添加することで改善できる可能性はある。

以上のことから、本実験では試料のもろさのために正確な形状の回復率が得られなかったが、Pt の添加量の増加に伴い形状の回復率が低下することは十分予想されるため、変態温度の高温化を進める上で添加する Pt の量は 30at% 程度が限度であると思われる。

4. 結 言

Ti-Au 合金に Pt を添加した種々の合金試料について光学顕微鏡による組織の観察、示差走査熱量測定 (DSC)、昇・降温過程での電気抵抗測定、および形状回復率の測定の結果から以下のことが明らかになった。

(1) 光学顕微鏡観察から Ti-50at%Pt を除くすべての組成で熱弾性型のマルテンサイト組織が認められる。この組織に見られるラス状の双晶は、Pt の添加量が増加するに従い幅が大きくなり、Ti-50at%Pt では非熱弾性型のマルテンサイト組織になる。

(2) 各組成での DSC 曲線と電気抵抗曲線とはお互いによく対応し、これらより得られた種々の変態温度は、Pt の添加量が 15at% 程度まで減少し、その後急激に上昇する。またそれに伴い各組成での変態温度のヒステリシスも大きくなる。

(3) 各試料の形状回復率は、試料の変形角がわずかなである場合は Ti-50at%Pt を除きいずれ合金でも 100% であるが、Pt を添加することにより延性が失われ粒界破壊が起こりやすくなる傾向がある。

(5) Pt の添加量の増加に伴い変態温度は上昇するが、熱弾性型マルテンサイトに特有な可逆性を失い形状の回復率は低下することが予想され、変態温度の高温化を進める上で Pt の添加量は 30at% 程度が限度と思われる。また、Pt の添加による合金のぜい化を防ぐために、B などの第 4 元素を添加する必要がある。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご便宜を図って下さった井口昭洋教授に感謝するとともに、この研究に協力を惜しまなかった工業化学工学科の二重作祐之君ならびに中津川昭良君に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 井口昭洋著, “形状記憶合金の話”, アグネ, pp. 79-89.
- 2) L. Kaufman and M. Cohen, Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformation, Progress in Metal Physics., 7, 165 (1958).
- 3) H.C. Tong and C.M. Wayman, Scripta Metall., 8, 93 (1974).
- 4) R.R. Hashiguchi and K. Iwasaki, J. Appl. Phys., 39, 2182 (1968).
- 5) 舟久保康編, “形状記憶合金”, 産業図書, p. 8.
- 6) 三井和博, 高橋正雄, 神奈川工科大学研究報告 B, 18, 278 (1994).
- 7) K. Mitsui and M. Takahashi, Phil. Mag. Letter, 68, 137 (1993).
- 8) H.C. Donkersloot and J.H.N. Van Vucht, J. Less-Common Met., 20, 83 (1970).
- 9) R. Oshima and N. Yoshida, Proc., ICOMAT '82, Belgium, C4, 803 (1992).
- 10) 舟久保康編, “形状記憶合金”, 産業図書, pp. 11-12.
- 11) 三井和博, 神奈川工科大学研究報告 B, 13, 229

- (1989).
- 12) 三井和博, 万代敏夫, 高橋正雄, 神奈川工科大学研究報告 B, **16**, 401 (1991).
- 13) K. Mitsui and M. Takahashi, *Phil. Mag. B*, **70**, in press.
- 14) "Binary Alloy Phase Diagrams", ed., Thaddeus B. Massalski, (ASM, Metals Park), p. 326.