

形状記憶合金の擬弾性と熱量測定

三浦 精*

(昭和63年5月6日受理)

Pseudoelasticity and Calorimetric Measurements in Shape Memory Alloys

Sei Miura

The relation between pseudoelastic behavior and the thermoelastic martensitic transformation has been studied by means of the measurements of stress-strain curves in the temperature range above and below the martensitic transition temperatures in so called shape memory alloys. Thermodynamical analysis for the pseudoelasticity associated with the stress-induced martensitic transformation have been briefly reviewed and in conjunction with the measurements of latent heat of transformation, the thermoelastic martensitic properties are discussed from a thermodynamic point of view. It was found that using the Clausius-Clapeyron equation concerning the stress-strain relation obtained by the experiments, the entalpy change was calculated and agreed reasonably well with the experimental values. The importance of the measurement of latent heat of transformation was emphasized for the justification of thermodynamical analysis of the pseudoelasticity associated with the stress-induced martensitic transformation in the shape memory alloys.

1. はじめに

形状記憶合金が実用に供される様になってからかなりの年月がたった。形状記憶効果 (Shape Memory Effect, SME) は一般に母相からマルテンサイト相へ熱弾性的に変態をおこす熱弾性型マルテンサイト合金で見出されているが、これは通常マルテンサイト変態温度 M_f 点以下に冷却してマルテンサイト相の状態に変形を加えた試片を逆変態温度 (A_f 点) 以上に加熱すると変形前の形状に戻る現象である。また A_f 点より少し高い温度で応力を加えかなり変形させてもゴムのように元に戻り、弾性回復を示す現象が見出され、この現象は擬弾性あるいは超弾性と呼ばれている。これら二つの現象は相互に関連を有している。形状記憶合金の性質を理解するためには、これらの合金の示すマルテンサイト変態に関係した応力下における変態挙動の本質を知らねばならない。そのためには応力-ひずみ曲線の解析と熱力学的な解析が必要とな

る。

その基本的応力-ひずみ曲線 ($S-s$ 曲線) は大別すると強弾性¹⁾ (Ferroelasticity) と擬弾性 (Pseudoelasticity) あるいは超弾性 (Superelasticity) に分けられる。強弾性は形状記憶効果と直接関係をもつものである。後者の擬弾性は更に変態擬弾性と双晶擬弾性に分けられる。これらの擬弾性に関してはすでに数多くの解説^{2),5)} や成書⁶⁾ で詳しくのべられている。ここではとくに応力誘起マルテンサイト (Stress Induced Martensite 以下 SIM と記す) によって生ずる変態擬弾性とその熱力学的解析、それを正当化するための変態熱測定の重要性についてのべることにする。

2. 擬弾性ループと強弾性ループ

ここで Au-47.5 at % Cd 合金単結晶の A_f 点以上と以下で見られる特徴的な二つの応力-ひずみ曲線を説明する。

Fig. 1 に A_f 点温度より上で引張りと圧縮応力を加えた場合の応力-ひずみ曲線を示す¹⁾。応力によって誘起される SIM は M 点で形成され、鋸歯状の変形をするが、応力を除荷するとループを描いてもとの母相に戻る。こ

* 京都大学工学部物理工学科：京都市左京区吉田本町
〒606

Department of Engineering Science, Faculty of Engineering Kyoto University, Kyoto 606, Japan

の現象を擬弾性あるいは超弾性という。引張りと圧縮で擬弾性ループの形が異なるのはSIMのバリエントが異なるためである。この擬弾性は高温ですべりをおこす温度 M_d まで得られ、 M あるいは M' 点の臨界応力は A_f から M_d の温度範囲で温度とともに直線的に増加する。

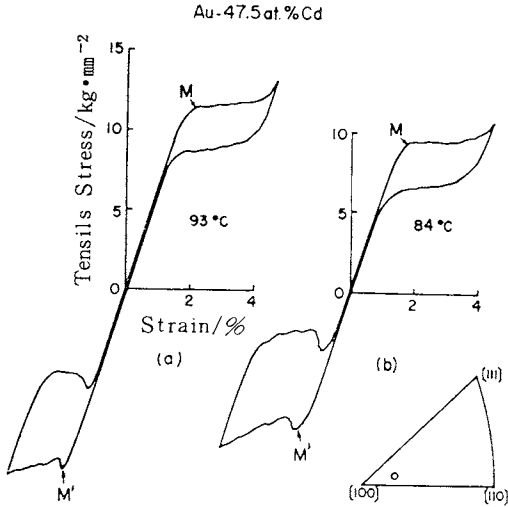


Fig. 1 Double hysteresis curves obtained by tension-compression test in the temperature range $A_f < T < M_d$ for Au-47.5at.%Cd (Superelastic loops)¹⁾.

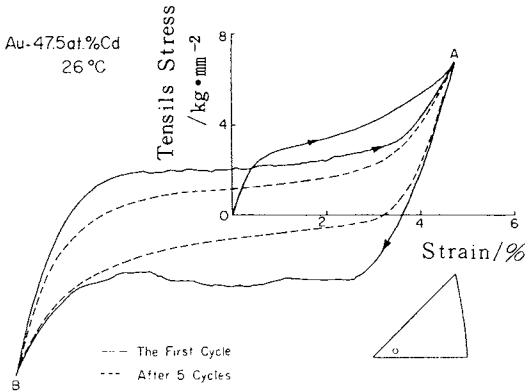


Fig. 2 Tension-compression hysteresis loops below M_f for Au-47.5at.%Cd (Ferroelastic loops)¹⁾.

これに対しマルテンサイト相(M_f 点以下)における応力-ひずみ曲線は強弾性挙動と呼ばれ¹⁾、Fig. 2に示すようにマルテンサイト相に引張圧縮応力を加えるとヒステリシスループを描く。図の特徴として第2回以降のサイクルでは同一のループが得られ、何回交替変形を加えても加工硬化しない。このヒステリシスループを著者ら

は強弾性ループと名付けた。これはちょうど強磁性体あるいは強誘電体のH-I、E-Pヒステリシス曲線と類似の現象として理解されるからである。この場合マルテンサイト相内の双晶境界、あるいはバリエント同志の界面が外力の作用に対応して可逆的に移動することによって変形を生じており、ちょうど強磁性体での磁区境界の移動と類似の機構である。この強弾性ループは試料を加熱して逆変態($A_s \sim A_f$)点に達すると消失して残留ひずみも消失し試料はもとの形状に戻る。これが形状記憶効果である。ここで得られた塑性ひずみはすべりによる永久変形ではないために、換言すればマルテンサイトの逆変態と同時に回復可能な変態ひずみであるために、元の形状に戻るのである。

上述した擬弾性ループは A_f 点の上の温度ではSIMにより生ずるわけであるが、 M_f 点以下のマルテンサイト相でも変態後時効することによって強弾性ループが擬弾性ループに変化することによっても得られるがこれは双晶擬弾性と呼ばれる。

3. 変態擬弾性の熱力学⁷⁾

同一組成のマルテンサイト(M)と母相(P)の化学自由エネルギーの温度変化はFig. 3のように示される。通常

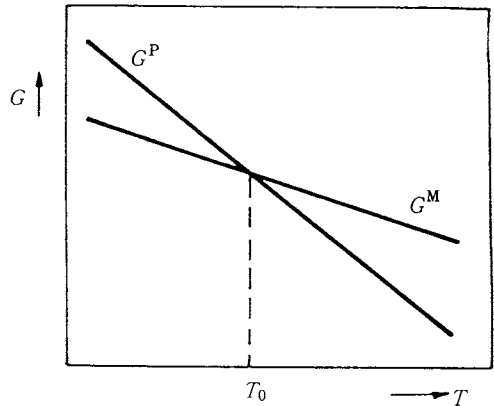


Fig. 3 Temperature dependence of the free energy G^P and G^M of a parent (P) and martensitic product (M) phase⁷⁾.

の冷却ではP相とM相の自由エネルギーの等しい平衡温度 T_0 より過冷され自由エネルギー差による駆動力がある大きさに達した温度でマルテンサイト変態がおこるがその温度が M_s 点である。この駆動力 $\Delta G^{P \rightarrow M}$ は $\Delta H^{P \rightarrow M}$ 、 $\Delta S^{P \rightarrow M}$ をそれぞれ変態のエントルピーとエントロピーとすると、

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = G^P - G^M = \Delta H^{P \rightarrow M} - T \Delta S^{P \rightarrow M} \quad (1)$$

で示される。平衡温度 T_0 では $\Delta G^{P-M} = 0$ であるから、

$$\Delta H^{P-M} = T \Delta S^{P-M} \quad (2)$$

である。 ΔH^{P-M} は熱量的に測定でき、そして T_0 はマルテンサイト変態開始、終了温度を M_s, M_f 、母相への逆変態温度のそれを A_s, A_f とすると大体、

$$T_0 \approx (M_s + A_s) / 2 \approx (M_f + A_f) / 2$$

で求められ、従って、

$$\Delta S^{P-M} = \Delta H^{P-M} / T_0 = d \Delta G^{P-M} / dT \quad (3)$$

を求めることができる。 ΔS^{P-M} は T_0 から離れるに従って自由エネルギーの差の変化の割合を与えるので応力が働いているか、いないかに係らず変態挙動に関連する本質的に重要な量である。Table 1 にこれら熱力学的諸量を示した。

いま M_s と T_0 の間の温度で外部応力の助けによって M_s

点での駆動力 $\Delta G_{M_s}^{P-M}$ と同じ大きさの駆動力が作用すると変態がおこると考え単軸引張りまたは圧縮変形時に、付加応力がマルテンサイト変態に伴うせん断変形を助けてなす力学的仕事量を力学的に付加される駆動力と考えると、

$$W = \tau r_0 + \sigma \epsilon_0 \quad (4)$$

がそれに当る。ここで τ は晶癖面上で変態せん断方向にかかるせん断応力、 r_0 はせん断方向への変態のためのせん断量、 σ は晶癖面法線方向に働く応力で引張り応力では正、圧縮応力では負、また ϵ_0 は晶癖面法線方向の膨脹(+)または収縮量(-)である。

自由エネルギー変化の応力依存性は

$$W = \Delta G_{\sigma}^{P-M} = \frac{1}{2} \sigma_a \{ r_0 \sin 2\theta \pm \epsilon_0 (1 + \cos 2\theta) \} V_m \quad (5)$$

と表わされる。ここで ΔG_{σ}^{P-M} は応力下での自由エネルギーの差、 σ_a は作用応力、 θ は晶癖面法線と応力軸のな

す角、 V_m はモル体積を示している。最大の効果は

$$\Delta G_{\sigma}^{P-M} = 0 \quad (6)$$

になるような変態せん断系に対して得られる。これから変態が最もおこりやすいせん断系への作用応力の方向をきめる条件は、

$$\tan 2\theta = \pm r_0 / \epsilon_0 \quad (7)$$

で与えられる。

もしも $G(T)$ が一次関数で $\Delta G_{M_s}^{P-M}$ が一定ならば、

$$\frac{d \Delta G_{\sigma}^{P-M}}{d T} = \frac{d \Delta G^{P-M}}{d T} = \frac{\Delta H^{P-M}}{T_0} = \Delta S^{P-M} \quad (8)$$

また

$$\frac{d \Delta G_{\sigma}^{P-M}}{d \sigma_a} = \frac{1}{2} \{ r_0 \sin 2\theta \pm \epsilon_0 (1 + \cos 2\theta) \} V_m = \epsilon_M \quad (9)$$

ϵ_M は変態の全ひずみである。これから次式が得られる。

$$\frac{d T_0}{d \sigma_a} = \frac{d T}{d \Delta G^{P-M}} \cdot \frac{d \Delta G_{\sigma}^{P-M}}{d \sigma_a} = \frac{T_0}{\Delta H^{P-M}} \{ r_0 \sin 2\theta \pm \epsilon_0 (1 + \cos 2\theta) \} V_m = \frac{\epsilon_M}{\Delta S^{P-M}} \quad (10)$$

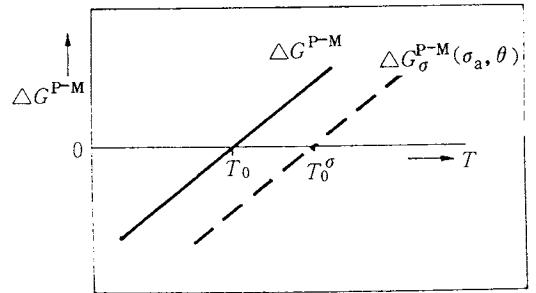


Fig. 4 Temperature dependence of the transformation free energy G^{P-M} and the influence of stress⁷⁾.

Table 1 Typical thermodynamic data of martensitic transformations⁷⁾.

Alloy	$\Delta H_{T_0}^{P-M}$ (J mol ⁻¹)	T_0 (K)	ΔS^{P-M} (J mol ⁻¹)	$\Delta G_{M_s}^{P-M}$ (J mol ⁻¹)	$\Delta T = A_f - M_f$ (K)	Ref.
AuCd	281.2 - 410.0	330 - 350	0.8 ± 0.4	8 ± 4	20	(8)
	368 - 443	266 - 363	1.3 ± 0.4	-	-	(1)
Au-Cu-Zn	502 - 711	0 - 275	3.14 ± 1.05	15 ± 4	10 - 50	(9)
Cu-Al	167 - 272	300 - 800	0.33 ± 0.08	21 ± 8	40	(10)
Cu-Zn	314	0 - 300	1.1	13	48	(10)
Ti alloy	-	-	-	209 - 251	-	(11)
Fe-C	-	-	5.9	628 - 1883	-	-
Fe-Ni	2510 - 2929	-	-	-	200 - 400	(12)
Fe-Cr	-	-	-	293 - 1464	-	-

Fig. 4はこの関係を図式的に示したものである。変態に伴う自由エネルギー変化 ΔG^{P-M} の曲線は外力の関数として移動する。この移動量は ΔS^{P-M} に逆比例しており、Table 1に示すようにFe系合金よりCu, Au系合金の方がもし ϵ_M が大体等しいとするとずっと大きいことが期待される。式(10)は近似として次式となる。

$$\frac{d\sigma_a^{P-M}}{dT} = \frac{\rho \cdot \Delta H^{P-M}}{\epsilon^{P-M} \cdot T_0} \quad (11)$$

ここで σ_a^{P-M} は変形温度 T で応力誘起マルテンサイトが生ずるときの応力、 ρ は密度、 ϵ^{P-M} は変態が完了するまでのひずみで σ^{P-M} と ϵ^{P-M} は応力-ひずみ曲線から求める。この式はいわゆるClausius-Clapeyronの関係式であり、応力ひずみ曲線から計算された ΔH^{P-M} と変態熱量の測定値はよい一致を示すことを著者らの測定した事例について述べることにする。またこのような応力誘起マルテンサイト変態は低応力で形成されたマルテンサイト(M_1)から高応力で他のマルテンサイト(M_2)へと変態することが熱力学的に可能であり、実際にそのような例がみとめられている。

4. 熱弾性型マルテンサイトの擬弾性と変態熱の測定

4.1 Au-Cd合金^{11), 13)}

すでにFig. 1に示したようにAu-47.5at% Cd合金

単結晶は $A_f < T < M_d$ でSIMによる擬弾性(超弾性)を生じその臨界応力 σ_M は温度とともに直線的に上昇する。Fig. 5は, Au-47.5at% Cd-0.7at% Cu単結晶を用いて表面観察をしたものである¹³⁾。0.7at% Cuを添加したのは変態点を調節して $T_0 = 6^\circ\text{C}$ として、室温 25°C で β_1 相(bcc)を得て引張変形が M_s 点以上になるようにしたためである。臨界応力に達すると、試片の一端より界面が現れ他端へと進行する。この動く界面のうしろに β_1 (bcc)相とSIM(β'_s)が交互に層状になったバンドが現れ界面から遠ざかるにつれ消失してマルテンサイトの単結晶になること、またこのマルテンサイトは斜方晶で $a:b:c = 1:1.48:1.43$, 母相(CsCl型格子)との格子方位関係は、 $(011)_{\text{CsCl}} \parallel (011)_{\text{orth.}}$, $(\bar{1}\bar{1}1)_{\text{CsCl}} \parallel (\bar{1}\bar{1}0)_{\text{orth.}}$ で、ChangとRead¹⁴⁾が熱的に形成したマルテンサイトで得た結果と一致することが確かめられた。SIMの晶癖面は熱的マルテンサイトのものより(110)に近い。応力を除去すると界面はもとに戻りもとの β_1 相にもどり擬弾性(超弾性)を示す。

さてここで T_0 すなわち M_f 点以下での応力-ひずみ曲線を示したのがFig. 6である¹³⁾。Au-47.5at% Cd合金では図に見られる T_0 温度以下で二段階降伏を示し、第一段の降伏はFig. 2と同様の強弾性ループを描くかこの変形はマルテンサイトの内部双晶の移動によるものである。第二段降伏は擬弾性を示すがこれはマルテンサイトから

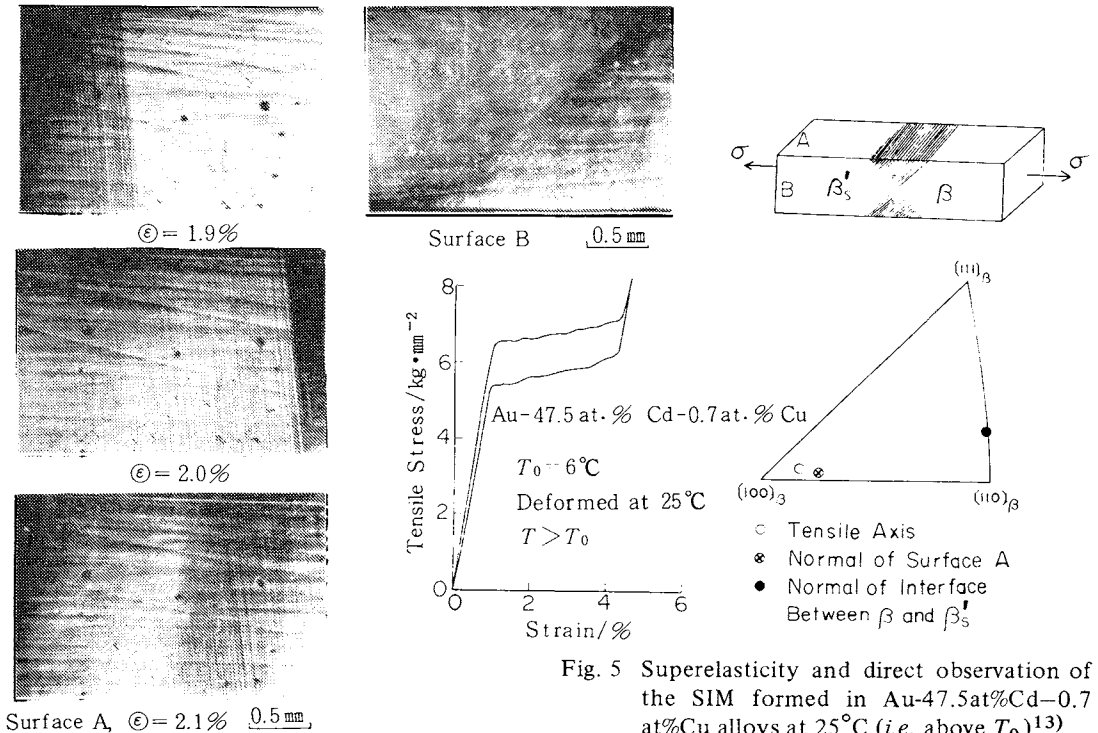


Fig. 5 Superelasticity and direct observation of the SIM formed in Au-47.5at% Cd-0.7 at% Cu alloys at 25°C (i.e. above T_0)¹³⁾.

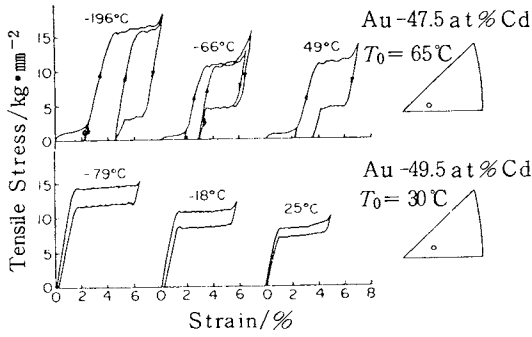


Fig. 6 Stress-strain curves obtained below T_0 in Au-47.5 and 49.5at%Cd alloys¹⁾.

別のマルテンサイトが応力誘起されたためにおこるものである。一方 Au-49.5 at % Cd 単結晶合金では M_f 点以下であるのに除荷後も残留ひずみを残さず擬弾性挙動を示し、降伏応力は温度の降下と共に増大している。この合金では熱的に形成されたマルテンサイト β'' (三方晶¹⁵⁾) には双晶をふくまざりしたがって図の降伏点では、熱的マルテンサイトから新しく別の結晶構造を持ったマルテンサイトが、応力誘起されていることを示している。

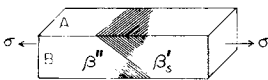
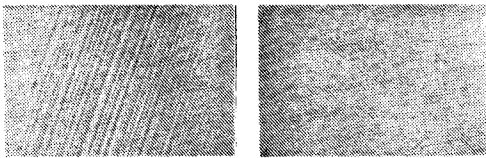
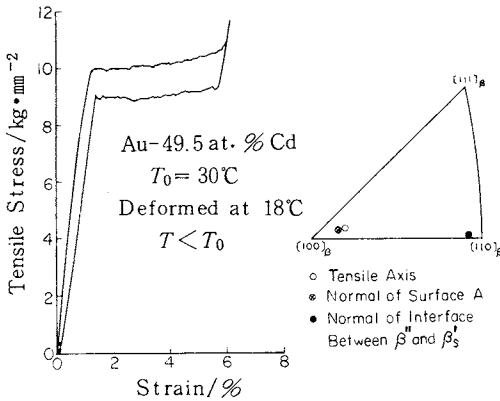


Fig. 7 Superelasticity and surface observation of the SIM in Au-49.5at%Cd alloy at 18°C (i.e. below T_0)¹³⁾.

実際、このことを実証したのが Fig. 7 である¹³⁾。降伏点に達すると、細い線状の SIM が現われ、これが引張りと共に移動して行く。ここで新しく応力誘起されたマルテンサイト β'_s も応力下で単結晶になるので、結果的には 6% 引張ひずみで単結晶 β'_s となる。これを除荷すると、逆変態がおこり擬弾性ループを画いて、最終的には熱的形成の β'' マルテンサイトに戻る。右側の写真に示した側面 B では、 β'' と β'_s との界面を示し、これに平行な細い板状のマルテンサイトが観察され、界面から遠ざかるにつれ板状のマルテンサイトが消失し単結晶 β'_s が形成されていることを示している。

上述の Figs. 1, 2, 5, 6, 7 のように、単結晶 Au-Cd 合金で Cd 含有量を 46.5 at % から 50.0 at % までの 5 種類試料について、変態温度前後の温度領域 (-200°C ~ +200°C) でマルテンサイトを形成させる臨界応力と温度の関係を求め、Fig. 8 に示した¹⁾。いずれの試料でも M_s 点以上の

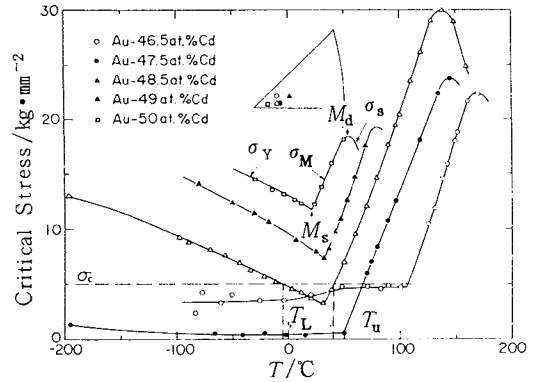


Fig. 8 Temperature variation of the critical stresses, σ_M and σ_Y , above and below T_0 , and σ_s for slip¹⁾.

温度では、臨界応力は温度とともに上昇し、ある臨界温度 (M_d) を越えるとすべりが引越こされるので、臨界応力は降下する。また M_s 点以下では、Cd 含有量が 48.5 at % 以上では温度の降下とともに臨界応力は上昇しているが、46.5, および 47.5 at % Cd では、臨界応力はほとんど温度変化しない。これは Fig. 2 のような強弾性ループを画く場合は Fig. 6 に示したように、この臨界応力はほとんど温度変化しないためである。したがって、この臨界応力が温度の低下とともに上昇している試料は、熱的に形成されたマルテンサイト β'' から SIM (β'_s) を新たに形成する場合に対応しておりマルテンサイト → マルテンサイト変態の臨界応力が、温度の低下とともに増加することを示している。これらの結果より Au-49.5 at % Cd 合金の β_1 , β'' , β'_s 各相の自由エネルギー温度曲線は

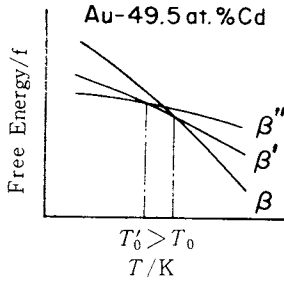


Fig. 9 Schematic free energy-temperature diagram for Au-49.5at.%Cd alloy. T_0 and T_0' are almost equal¹³⁾.

Fig. 9のように示される。また 48.5 at % Cd以上の試料では、三方晶構造の熱的マルテンサイトはその内部組織として双晶を含まず、したがって応力下で双晶界面が移動することがなく、またマルテンサイト同志の結晶方位関係も双晶関係になっていなくてバリエント界面も移動出来ぬものと考えられる¹⁵⁾。

以上の結果より式(11)の Clausius-Clapeyron の式を用いて変態転移点 T_0 における変態潜熱 ΔH_{T_0} を計算によって求めた値と示差熱量計によって測定した値を Table 2 に示した¹³⁾。ここで 48.5 at % Cd 以下の変態 β (b.c.c.) $\rightleftharpoons \beta'$ (orthrombic) は T_0 以上の結果から求められ 48.5 at % 以上の場合、 β (b.c.c.) $\rightleftharpoons \beta''$ (trigonal) は Fig. 9 に示すように、

$$\Delta H_{T_0}^{\beta-\beta''} = \Delta H_{T_0}^{\beta-\beta'_s} - \Delta H_{T_0}^{\beta''-\beta'_s} \quad (12)$$

で計算される。この計算値は Table 2 に示すように熱量測定値とよい一致を示している。また $\beta'' \rightleftharpoons \beta'_s$ のマルテンサイト-マルテンサイト変態の変態潜熱は $\beta-\beta'$ や $\beta-\beta''$ 変態に比し大変小さい値であることは興味深い。

Table 2 Calculated and measured latent heat of transformation in the Au-Cd alloys¹³⁾.

At.%Cd	$T > T_0$			$T < T_0$			Calculated ΔH_{T_0} (J mol ⁻¹)	Measured ΔH (J mol ⁻¹)
	$\Delta\epsilon$ (%)	$\frac{d\sigma}{dT}$ Kg mm ² ·°C	$\frac{\Delta H_{T_0}^{\beta-\beta'_s}}{\rho}$ (J mol ⁻¹)	$\Delta\epsilon$ (%)	$\frac{d\sigma}{dT}$ Kg mm ² ·°C	$\frac{\Delta H_{T_0}^{\beta''-\beta'_s}}{\rho}$ (J mol ⁻¹)		
46.5	3.4	0.30	420	0	0	0	420	-
47.5	3.8	0.25	357	0	0	0	357	370
48.5	3.5	0.24	286	4.3	-0.048	-71	357	-
49.0	3.3	0.26	286	4.0	-0.065	-88	374	445
49.5	3.6	0.26	315	4.3	-0.060	-88	403	-
50.0	3.5	0.24	286	5.4	-0.053	-97	382	412
51.0	-	-	-	-	-	-	-	420

$$H_{T_0} = \frac{T_0 \Delta\epsilon}{\rho} \cdot \frac{d\sigma}{dT}, \quad H_{T_0}^{\beta-\beta''} = \frac{\Delta H_{T_0}^{\beta-\beta'_s}}{\rho} - \frac{\Delta H_{T_0}^{\beta''-\beta'_s}}{\rho}$$

Au₂₆-Cu₂₆-Zn₄₈ No. 1
 $M_s = -20^\circ\text{C}$
 $M_f = -24^\circ\text{C}$
 $A_s = -21^\circ\text{C}$
 $A_f = -15^\circ\text{C}$

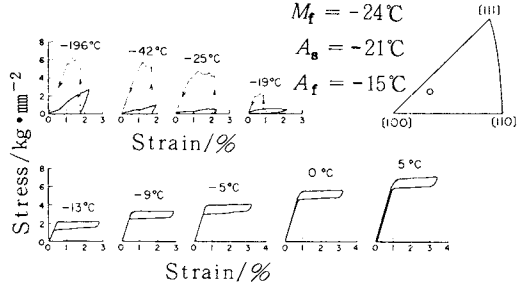


Fig. 10 Typical stress-strain curves obtained above and below T_0 in Au₂₆-Cu₂₆-Zn₄₈ alloy¹⁶⁾.

4.2 Au-Cu-Zn 合金¹⁶⁾

β -Au₂₆Cu_{74-x}Zn_x合金は高温より不規則 bcc(β), CsCl 型の規則相(β_1), さらに $x \approx 44$ を中心に Heusler 型規則相(H), 低温ではマルテンサイト相(M)が見れる。このマルテンサイト変態は熱弾性型であり、その形状記憶効果、擬弾性は著者らにより詳しく報告された¹⁶⁾。

Fig. 10 は Au₂₆-Cu₂₆-Zn₄₈ 合金単結晶の応力-ひずみ曲線を示したものであるがマルテンサイト変態転移点 T_0 以上では SIM による擬弾性、以下では強弾性挙動を示し変形による残留ひずみは試片を T_0 以上に加熱すると矢印のようにひずみが 0 に回復して形状記憶効果を示す。その臨界応力の温度変化を $x = 45, 46, 47, 48$ at % (電子濃度 $e/a = 1.45, 1.46, 1.47, 1.48$ に相当する) 合金単結晶について示したのが Fig. 11 であり、臨界応力の零応力の外挿点は Table 3 に示すようにマルテンサイト変態転移点温度 T_0 (正確には M_s 温度) に一致する。また T_0 以上での $d\sigma_M/dT$ の値はすべての e/a の値に対し

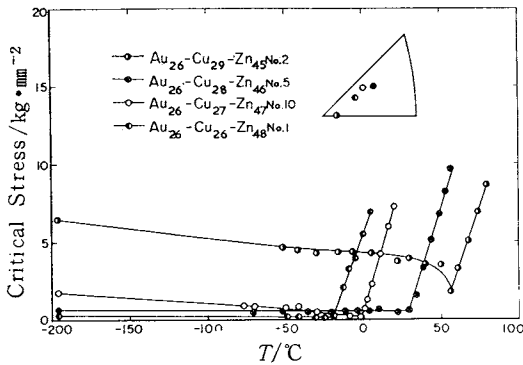


Fig. 11 Temperature variation of critical stresses, σ_M and σ_Y , above and below T_0 16).

Table 3 Measured latent heat and T_0 in the Au-Cu-Zn alloys 16).

Alloys	Transformation heat, ΔH (J mol ⁻¹)	T_0 (°C) ($M_S + A_S$)/2
Au ₂₆ -Cu ₂₉ -Zn ₄₅	200 ± 40	67 ± 3
Au ₂₆ -Cu ₂₈ -Zn ₄₆	160 ± 40	35 ± 3
Au ₂₆ -Cu ₂₇ -Zn ₄₇	160 ± 40	- 3 ± 3
Au ₂₆ -Cu ₂₆ -Zn ₄₈	155 ± 40	-21 ± 3

ほぼ一定で約 0.31 Kg mm⁻² °C⁻¹であった。本合金では擬弾性ループから SIM 終了時の変態ひずみを明確に求めることが困難であるが、式(11)による ΔH_{T_0} の計算値として約 130 ~ 200 J mol⁻¹ の値が得られた。この値は Table 3 に示した変態潜熱の実測値にほぼ一致している。

4.3 Au-Ag-Cd合金 17)

Au_{52.5-x}Ag_xCd_{47.5} 擬 2 元系合金の擬弾性挙動はこの合金系に対する Ag 置換の効果および、2つの型の規則格子すなわち CsCl 型 (AuAg)₁Cd₁ と Heusler 型 Au₁Ag₁Cd₂ が M_S 温度で存在することなどの理由で詳細に研究された 17)。

一例として Fig. 12 に Au₂₀-Ag_{32.5}-Cd_{47.5} at% 単結晶試料について変態温度前後の応力-ひずみ曲線の挙動を、さらにその時の臨界応力と温度の関係を Fig. 13 に示したものである。図からわかる様に、 M_f 点以下で 2 段降伏を示し、第 1 段の臨界応力は小さく、第 2 段目は大きい。2 段目はマルテンサイト → マルテンサイト変態によるものであり当然除荷とともにひずみもとへ戻る。これが A_f 点以上になると、やはり 2 段降伏を持つ擬弾性ループが得られており、これも前述と同様にマルテンサイト → マルテンサイト変態によるものである。さらに温度が上昇すると、1 段降伏のみの幅の狭い擬弾性ループ

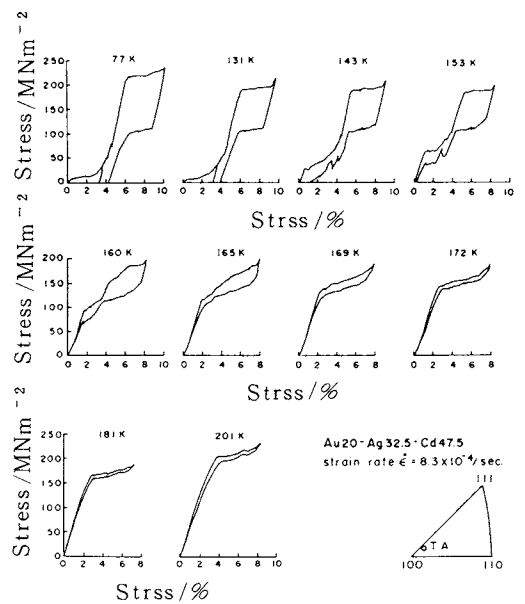


Fig. 12 Variation of stress-strain curves in Au-32.5at%Ag-47.5at%Cd alloys quenched from 823 to 273 K 17).

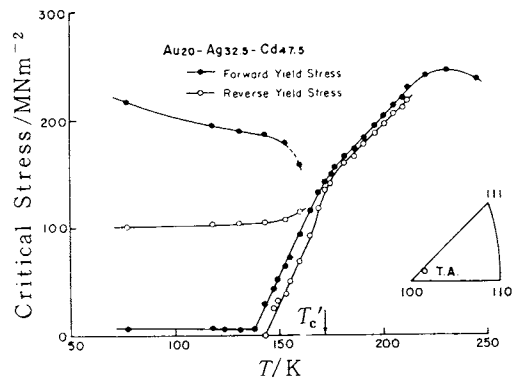


Fig. 13 Critical stress-temperature curves in Au-32.5at%Ag-47.5at%Cd alloys quenched from 823 to 273 K 17).

となる。また Fig. 13 では、明らかに臨界応力の大きく異なった二つの降伏点が現れる。この場合第 2 段目の降伏応力は正変態と逆変態で大きい開きがある。これらの結果より式(11)を用いて ΔH および ΔS を求めこれを熱量測定からの実測値 ΔH_R 、 ΔS_R と比較したのが Table 4 であり、ほぼ比較しうる値といえよう。 ΔH の値は Ag 濃度とともに減少するが、 T_0 が Ag 濃度とともに減少する傾向と似ている。またエントロピー変化 ΔS は Ag 濃度によらず殆んど変化しない。 $\Delta S \approx 1.0 \text{ J md}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の値は Nakanishi らの示差熱量測定による値とよい一致を示している 18)。一方 Table 1 に示したマルテンサイト変態における熱力学的データが示すように鉄系マルテンサイト

Table 4 Latent heat and entropy values of the martensitic transformation calculated from the Clausius-Clapeyron equation and obtained experimentally in the $Au_{52.5-x}Ag_xCd_{47.5}$ pseudobinary alloys¹⁷⁾.

Ag (at.%)	$\Delta\epsilon$ (%)	$d\sigma/dT$ ($MN\ m^{-2}\ K^{-1}$)	T_0 (K)	ΔH ($J\ mol^{-1}$)	ΔH_R ($J\ mol^{-1}$)	ΔS ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)	ΔS_R ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
2.5	4.4†	2.1†	315†	314.6†		1.00†	
	4.4	2.1	305	304.6		1.00	
5.0	4.3	2.2	278	284.5	318	1.02	0.81
26.25	2.0	4.7	152	153.1	162	1.01	1.06
32.5	1.6†	3.5†	183†	109.6†	157†	0.60†	1.05†
	2.4	4.2	140	151.9	184	1.09	1.34
35	2.0	4.6	120	145.0	170	1.21	1.41
47.5	1.0	4.1	151	67.4	100	0.45	0.66

† Slowly cooled alloys.

(Fe-C 合金で $\Delta S = 5.9\ J/mol\cdot k$) を除いて β -相合金では約 $3.2 \sim 0.5\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ の範囲にある。

4.4 In-Tl 合金^{19),20)}

In-Tl 合金の熱弾性型マルテンサイト変態に関連した応力-ひずみ曲線は次の様な特徴を示す。すなわち Fig. 14 に示す如く、 $M_s \cong 320\ K$ (22.0 at % Tl) 以上で SIM

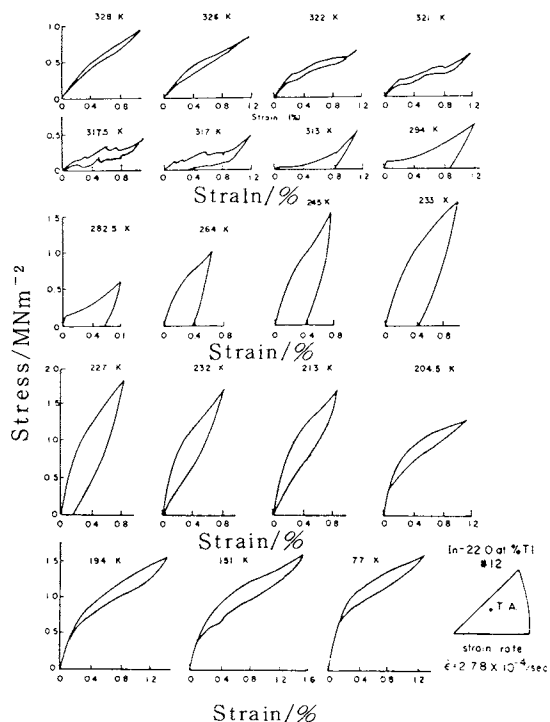


Fig. 14 Variation of stress-strain curves with temperatures in In-22.0at%Tl single crystal^{19),20)}.

による擬弾性、 M_s 点以下では除荷によりひずみを残留するが、次第に低温になると臨界降伏応力値は上昇し、残留ひずみ量は減少し、遂に 232K で再び擬弾性ループを画くようになる^{19),20)}。これはマルテンサイトの内部双晶の移動による擬弾性であるがなぜこのような回復力が働くのかその原因はよくわかっていない。また Fig. 15 に見られる如く、各種 (6 種類) の合金単結晶で、応力

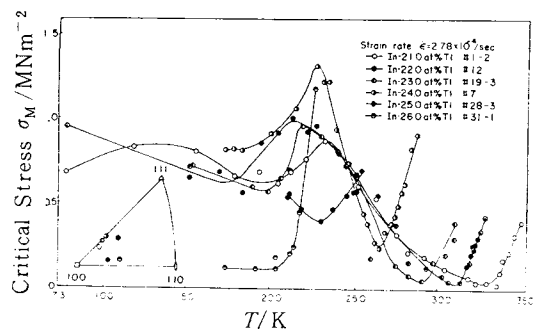


Fig. 15 Temperature variation of critical stress in In-21.0~26.0at%Tl single crystal^{19),20)}.

Table 5 Calculated latent heat of transformation in the In-Tl alloy single crystals²⁰⁾.

At%Tl	$\Delta\epsilon(\%)$	$\frac{d\sigma_M}{dT} \times 10^{-3}$ ($MN\ m^{-2}/K^{-1}$)	T_0 (K)	ΔH ($J\ mol^{-1}$)
21	0.95	25.0	333	1.25
22	0.95	23.0	311	1.08
23	0.55	19.0	290	0.50
24	0.76	18.0	253	0.54
25	0.61	12.6	230	0.29
26	0.63	78.8	211	1.67

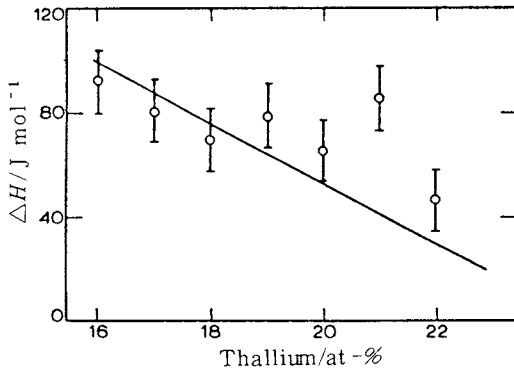


Fig. 16 ΔH vs alloy composition in In-Tl alloys (after Patel and Ahmed)²³⁾.

ひずみ曲線から求めた臨界降伏応力はTl含有量の変化にもかかわらず、ほぼ 230 K 附近で最大値を示すことがわかる。このような現象は他の β 相合金では認められず、非常に興味深い、著者らはこれを双晶界面と Tl 原子の動的相互作用によるものと解釈している^{20),21)}。SIM による M_s 点以上の擬弾性の結果 (11) により求められた ΔH は Table 5 に示すように非常に小さい値であり、この合金の変態ヒステリシスが殆んど零に近いことを裏づける。この合金の変態潜熱の測定データはほとんどなく Predel が In-20.5 at % Tl について $2.06 \pm 0.13 \text{ J mol}^{-1}$ を報告している²²⁾。その後 Patel と Ahmed²³⁾ は 16~21 at % Tl 濃度合金について熱量測定を行い Fig. 16 の結果を得たが、これは非常に大きな値である。これについて Bonte らは著者らの結果を引用し Patel らの求めた ΔH の値は実験の誤りであろうと述べている²³⁾。変態潜熱の値が極めて小さいので信頼されるデータが未だ得られていない。精密な熱量測定との比較が望まれる。

4.5 β -Cu-Sn 合金^{25),27)}

Sn-15 at % の近傍の β_1 相 Cu-Sn 合金単結晶を焼入れ β_1 相で引張変形すると SIM によって擬弾性を示し、また残留した SIM を A_f 点以上に加熱することによって顕著な形状記憶効果を示すことは著者らによって報告された²⁵⁾。Cu-15 at % Sn 単結晶の変態温度ヒステリシスは非常に大きく 150 K にも達し、熱弾性と非熱弾性の中間の性質を有する。また焼入によって得られた β_1 相での時効によって M_s 点の低下および変態誘起応力の増加など時効の効果が著しい。最近著者らによってこの合金単結晶のマルテンサイト-マルテンサイト相変態が引張試験によって始めて確認された^{26),27)}。Fig. 17 はそれを示すもので a 点で β_1 相 (bcc) より γ_1' マルテンサイト (Orthorhombic 2H 構造) が応力誘起され、つづいて b 点で γ_1' より β_1' マルテンサイト (18R 構造) が応力誘起され

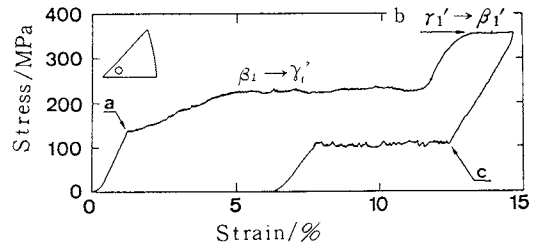


Fig. 17 Stress-strain curve in Cu-15.0at%Sn alloy single crystal^{26),27)}.

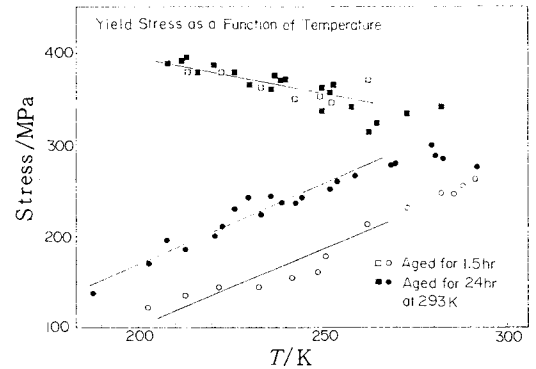


Fig. 18 Temperature variation of the critical stresses in Cu-15.0at%Sn alloy single crystals^{26),27)}.

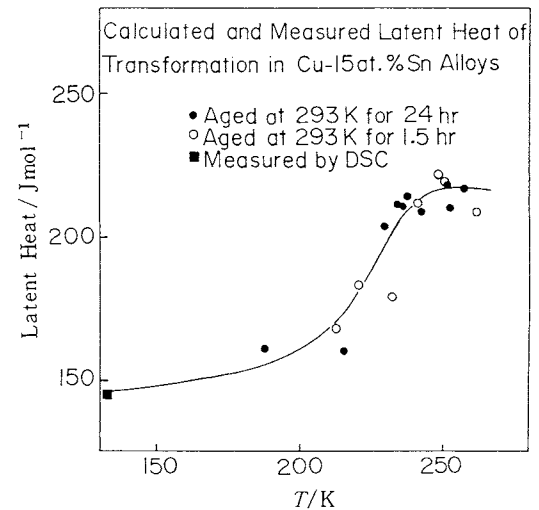


Fig. 19 Calculated and measured latent heat of transformation in Cu-15.0at%Sn alloy single crystals^{26),27)}.

る。その臨界応力と温度の関係を Fig. 18 に示した。993 K より 273 K に焼入れ 293 K での時効で 1 段目の臨界応力は著しく上昇するが 2 段目のそれは変化しない。この結果と 1 段目の変態ひずみの測定値より ΔH を式(11)

から計算した値を Fig. 19 に示した。変形温度が高くなるとすべりが導入されやすくなり見かけの ΔH が大きくなるがその零応力への外挿点つまり M_s 点温度における $\beta_1 \rightarrow \gamma_1'$ 変態の ΔH は計算値と熱量測定による実測値は 140 Jmol^{-1} とよい一致を示している。

5. おわりに

形状記憶合金において熱弾性型マルテンサイト変態と関連して得られる擬弾性(超弾性)挙動を変態点上下の応力-ひずみ曲線の測定結果より概説した, 応力誘起マルテンサイト変態によりおこる擬弾性には熱力学的解析が可能であり, 応力-ひずみ関係から Clausius-Clayperon の式を用いて計算された変態潜熱と実際に示差熱量計によって求めた値は In-Tl 合金の例を除いてよく一致している。このことは応力誘起マルテンサイトによる擬弾性の熱力学的解析の正当性を裏づけるものであり, 変態潜熱の測定が重要な意味を持っていることを強調したい。

謝 辞

本稿で述べた結果の多くは長年にわたる甲南大学理学部中西典彦教授との共同研究の成果によるものであり, 同教授に深甚なる謝意を表する。また本稿執筆の機会を作って戴いた畏友 東京工業大学 森勉教授(総合理工研究科材料科学専攻)に感謝する。

文 献

- 1) N. Nakanishi, T. Mori, S. Miura, Y. Murakami, S. Kachi, *Phil. Mag.* **28**, 277 (1973).
- 2) 三浦 精, 伊藤政和, 塑性と加工 **16**, 1029 (1975).
- 3) K. Otsuka, C.M. Wayman, "Rev. on the Deformation Behavior of Materials" Freund Pub. House Ltd., Israel (1977) p. 81.
- 4) K. Otsuka, K. Shimizu, *Metal Forum* **4**, 142 (1981).
- 5) N. Nakanishi, *Arch. Mech.* **35**, 1 (1983).
- 6) 舟久保熙康編, "形状記憶合金" 産業図書(株) (1984).
- 7) H. Warimont, L. Delaey, R.V. Krishnan, H. Tas, *J. Mat. Sci.* **9**, 1545 (1974).
- 8) B. Predel, W. Schwerman, *Z. Naturf.* **22A**, 1499 (1967).
- 9) N. Nakanishi, Y. Murakami, S. Kachi, *Scripta Met.* **5**, 433 (1971).
- 10) H. Warlimont, L. Delaey, *Prog. Mat. Sci.* **19**, (1974).
- 11) Y.C. Huang, S. Suzuki, H. Kaneko, T. Sato, "The Science, Technology and Application of Titanium" Pergamon Press, Oxford (1970) p. 691, 695.
- 12) L. Kaufman, M. Cohen, *Prog. Met. Phys.* **7**, 165 (1958).
- 13) S. Miura, T. Mori, N. Nakanishi, Y. Murakami, S. Kachi, *Phil. Mag.* **34**, 337 (1976).
- 14) L.C. Chang, T.A. Read, *Trans AIME* **189**, 47 (1951).
- 15) 唯木次男, 日本金属学会々報 **21**, 170 (1982).
- 16) S. Miura, S. Maeda, N. Nakanishi, *Phil. Mag.* **30**, 565 (1974).
- 17) S. Miura, F. Hori, N. Nakanishi, *Phil. Mag.* **40**, 611 (1979).
- 18) N. Nakanishi, M. Takano, H. Morimoto, S. Miura, F. Hori, *Scripta Met.* **12**, 79 (1978).
- 19) S. Miura, M. Ito, K. Kondi, N. Nakanishi, *1st JIM Int. Symp., Suppl. to Trans JIM* **17**, 221 (1976).
- 20) S. Miura, M. Ito, K. Endo, N. Nakanishi, *Mem. of Faculty of Eng., Kyoto Univ.* **18**, 287 (1981).
- 21) S. Miura and N. Nakanishi, "Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations" Japan Inst. Metals, Nara (1986) p. 1015.
- 22) B. Predel, *Z. Metallkde* **55**, 117 (1964).
- 23) J. Patel, S. Ahmed, *Met. Sci.* **12**, 149 (1978).
- 24) M. De Bonte, P. Wollants, J.R. Roos, *Met. Sci.* **14**, 117 (1980).
- 25) S. Miura, Y. Morita, N. Nakanishi, "Shape Memory Effects in Alloys" Plenum Press, N.Y. (1975) p. 389.
- 26) 三浦 精, 加藤博之, 橋本 敏, 日本金属学会講演概要昭和62年秋期第101回大会 (1987. 10) p. 333.
- 27) H. Kato, S. Hashimoto, S. Miura, to be presented MRS Int. Meeting on Adv. Materials, Met. Res. Soc. Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo (1988, May).