

Ti-Ni 形状記憶合金の熱測定

松本 實

(平成2年8月1日受理)

Calorimetry of TiNi Shape Memory Alloy

Minoru Matsumoto

Shape memory alloys are one of the new functional materials and they have a unique property which shows the shape recovery phenomena by heating after deformation. Many applications using shape memory effect are developing. TiNi shape memory alloy has excellent material properties among shape memory alloys. These shape memory effects are caused by thermoeleastic martensitic transformation and reverse transformation.

The phase transformation temperatures in TiNi shape memory alloy were measured by adiabatic method, DSC and DTA. These temperatures were affected by many factors, such as Ni concentration, thermal cycling and substitution of Ni by third elements. TiNi shape memory alloy transformed from martensite phase to parent phase by heating after solution treatment. By thermal cycling or substitution of Ni by third elements, intermediate phase was observed between martensite phase and parent phase. By heating, the CsCl type ordered structure of TiNi parent phase changed to the BCC disordered structure at high temperature.

1. 緒 言

現在、形状記憶材料と呼ばれているものには次の3種類がある。第一は形状記憶合金で後に詳しく述べる。第二は焼結ファインセラミックで Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 , ZrO_2 などである。第三は形状記憶樹脂でポリノルボルネン、トランス1,4ポリイソプレン、スチレンブタジエン系、三成分系ポリウレタンなどである。これらの材料はいずれも予め与えられた変形が加熱によって消失するという現象、すなわち形状記憶効果を持っている。

形状記憶合金は機能性材料の1つとしてその特異な形状変化が知られている。現在知られている形状記憶合金は20～30種類以上ある。この中で実用材として使

われているのは、TiNi, Cu-Zn系, Cu-Mn-Si系等である。

形状記憶効果には、一方向、二方向、全方向および過剰の4種類があり、それぞれ特徴のある自発形状変化を行う。このような形状記憶効果の原因は形状記憶合金における熱弾性型マルテンサイト変態とその逆変態にある。

形状記憶合金はまた、超弾性の性質をもっている。この性質は、形状記憶合金がゴムのように振舞い、応力に対して変形し、応力を取り去ると元の形状に戻る現象である。この現象はマルテンサイト変態の逆変態終了温度以上から約40度の温度範囲で起こり、応力によるマルテンサイト変態に起因している。

形状記憶合金の研究は変態機構、結晶構造、機械的性質等多岐にわたっているが、熱測定によって変態温度とその逆変態温度を決定することは基本的な性質を知るうえで大切なものである。

形状記憶合金ではその特異な形状変化を利用した幅広い分野の応用開発がある。形状記憶合金は温度セン

東北大学 選鉱製錬研究所：仙台市青葉区片平2-1-1
〒980

Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980, Japan.

サーとアクチュエーターの2つの機能を同時に備えているので、従来のものより小型化、軽量化された装置や部品の開発が容易である。このため、工業、建築、医療、電気、生活等の分野で幅広い応用開発が行われている。

一般の金属材料はJISによって細かくその規格が定められている。しかし、形状記憶合金は新しい材料のため、このような規格が定められていない。現在、規格の制定のため種々の試みがなされているが、熱測定はこのための有力な測定手段の1つである。

本論文では形状記憶合金、特にTiNi形状記憶合金における相変態温度についての熱測定における結果を著者らのこれまでの研究結果を基に述べることを目的とする。

2. 熱測定法

形状記憶合金は合金の一種であり、その熱測定の方法は通常の合金の場合と同様である。すでに述べたように、形状記憶効果はこの合金の相変態に起因するので、変態温度と変態熱の測定が必要である。このための熱測定法として比熱測定、示差熱分析、示差走査熱量計による測定等の方法を用いた²⁾。

3. TiNi 形状記憶合金における熱測定

3.1 形状記憶効果

形状記憶合金の一般的な性質を紹介するための例として一方向形状記憶効果をあげる。一方向形状記憶効果は形状記憶効果の中で最も基本的なもので、歴史的にはAuCdにおいて初めて発見された形状記憶効果である。

この現象は次のような例に見られる。TiNi形状記憶合金の線を密着したコイルに巻いた状態で、673 Kで1.8 ks熱処理し、室温の状態にすると密着して巻いたコイルの状態をそのまま保持している。これに力を加え、引き伸ばすとコイルは伸びた状態を保っている。この状態でコイルを沸騰水に漬け加熱すると、伸びたコイルは自発的かつ瞬間的に密着したコイルになる。つまり、変形されたコイルは加熱によって密着したコイルとなり、あたかも元の状態を記憶して形状が変化するような振舞いをする。再びこの効果を起こすにはコイルを伸ばさねばならない。

この形状記憶効果の現象は次のように説明することができる。マルテンサイト相の状態にある試料を引き

伸ばすと、マルテンサイトの兄弟品の中で、ある結晶方位をもつ兄弟品が優先的に大きくなる。つぎにこれを加熱すると母相への逆変態が起こるが、母相の原子配列が規則構造のため逆変態による原子配列の変化には方向性があり、このため試料は元の形状に戻る。

形状記憶効果には、この他、二方向、全方位および過剰の4種類がある。二方向形状記憶効果は加熱時だけでなく、冷却時においても自発形状変化を示す現象である。全方位および過剰形状記憶効果は拘束時効したNi過剰TiNiにおいて観測される現象である。

TiNiは室温付近では50~50.4 at%Niの狭い組成幅であるが、高温では幅広い組成領域を有するCsCl型規則格子構造(B2)の相をもつ。この母相は高温からの冷却に伴い、マルテンサイト変態開始温度(Ms)で熱弾性型マルテンサイト変態が始まり、更に冷却を続けるとマルテンサイト変態終了温度(Mf)でこの変態は終了し、マルテンサイト相(B19')となる。一方、加熱によりマルテンサイト相はオーステナイト変態開始温度(As)で熱弾性型マルテンサイト変態の逆変態が始まり、オーステナイト変態終了温度(Af)でこの変態は終了し、元の母相へ戻る。

電気抵抗の温度変化の測定ではMs、Mfは冷却時での電気抵抗値の急激な温度変化から観測出来るが、加熱時の電気抵抗値には急激な温度変化は無くAs、Afを明確に観測出来ない。しかし、熱分析ではMs、Mf、As、Afの変態温度はいずれも相変態に伴う発熱または吸熱曲線から決定出来る。

3.2 熱測定

著者らはTiNi形状記憶合金における相変態温度のNi組成、熱サイクル、第3元素による置換、高温の影響について熱測定を行った。

3.2.1 TiNi⁴⁾

Fig. 1にTi₅₀Ni₅₀の比熱-温度曲線を示す。試料は円柱状(直径20 mm×長さ20 mm)で、断熱型熱量計を用いて比熱を測定した。溶体化処理(1073 K×7.2 ks)後の測定で390 K近傍にピークを持つ幅広い比熱曲線が得られた。この曲線上400 K近傍に小さいピークが観測された。

さらに、この試料を液体窒素と沸騰水に交互につけ、これを20回繰り返すという熱サイクルを行った後、比熱を測定すると、2つのピークを持った比熱曲線が得られた。これはマルテンサイト相から中間相(菱面体構造)を経て母相へと変態する2段の相変態を示す。すなわち、低温側のピークはマルテンサイト相から中

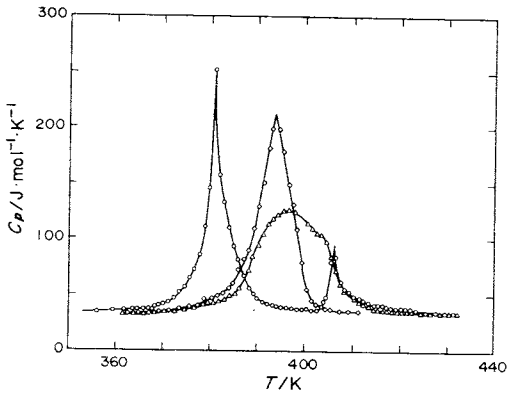


Fig. 1 Experimental molar capacities of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ measured by adiabatic method. Δ : Heat treated at 1173K for 7.2ks, $\circ$: 20 thermal cyclings between liquid nitrogen temperature and 373K, $\diamond$: heat treated at 673K for 3.6ks⁴⁾.

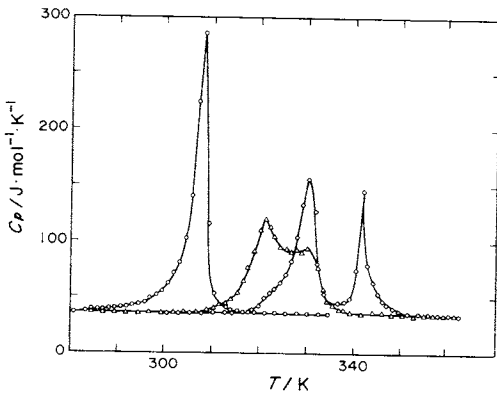


Fig. 2 Experimental molar capacities of $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ measured by adiabatic method. Δ : Heat treated at 1173K for 7.2ks, $\circ$: 20 thermal cyclings between liquid nitrogen temperature and 373K, $\diamond$: heat treated at 673K for 3.6ks⁴⁾.

間相への変態、高温側のピークは中間相から母相への変態に伴う比熱曲線である。これより、溶体化処理後の比熱-変態曲線で見られた幅広い曲線は2つの相変態が接近した温度領域で起こり、このためマルテンサイト相から中間相への変態に伴う比熱曲線と、中間相から母相への変態に伴う比熱曲線とが重なりあって2つのピークを持つ比熱曲線となっているものである。

またこの試料を673 Kで3.6 ks熱処理すると、1つの大きなピークをもつ比熱曲線となり、これはマルテ

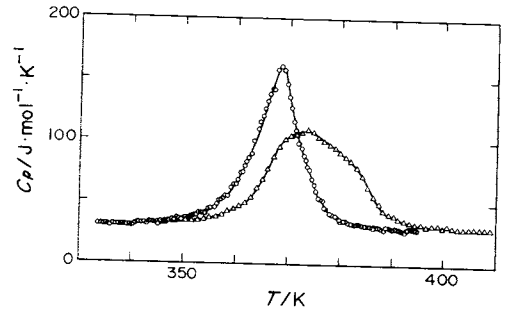


Fig. 3 Effect of thermal cycling on experimental molar capacities of $\text{Ti}_{49.7}\text{Ni}_{50.3}$ measured by adiabatic method. Δ : First thermal cycling, $\diamond$: second thermal cycling⁴⁾.

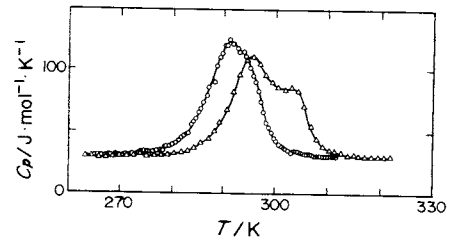


Fig. 4 Effect of thermal cycling on experimental molar capacities of $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$ measured by adiabatic method. Δ : First thermal cycling, $\diamond$: second thermal cycling⁴⁾.

ンサイト相から母相への変態に対応する。

このように、TiNiでは熱処理条件によって中間相が現れ、また変態温度が変化する。

Fig. 2に $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ の比熱-温度曲線を示す。 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ の場合と同様な熱処理を行った場合、液体化処理(1073 K×7.2 ks)後の測定では比熱曲線は明瞭な2つのピークをもち、2つの相変態による比熱曲線が重なっていることがわかる。しかし、 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ の場合とは異なり、熱サイクルや673 Kで3.6 ksの熱処理の場合にはそれぞれ1つおよび2つの相変態に対応する比熱曲線が観測された。

$\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ と $\text{Ti}_{49}\text{Ni}_{51}$ とは比熱曲線が熱処理によって大きく変化する。そこで初期の熱サイクルの影響を調べた結果について Fig. 3に $\text{Ti}_{49.7}\text{Ni}_{50.3}$ 、および Fig.

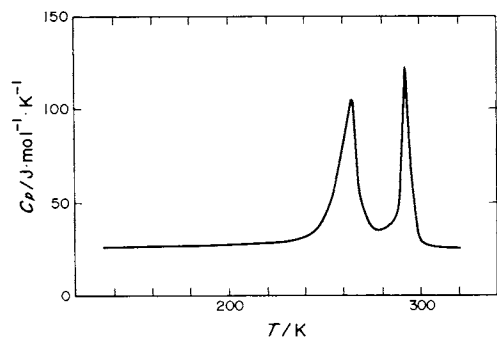


Fig. 5 Experimental molar capacities of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47.5}\text{Fe}_{2.5}$ measured by adiabatic method⁵⁾.

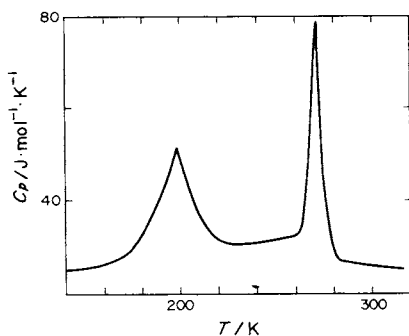


Fig. 6 Experimental molar capacities of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{46.5}\text{Fe}_{3.5}$ measured by adiabatic method⁵⁾.

4に $\text{Ti}_{48.7}\text{Ni}_{51.3}$ の場合を示す。いずれの場合も1回および2回の熱サイクルで比熱-温度曲線は異なり、熱サイクルを行うと2つの変態に伴う2つのピークをもつ比熱曲線が1つの比熱曲線となることが観測された。これは変態温度が低下したことを示している。すなわち熱サイクルによりマルテンサイト相から中間相への変態温度が低下すると共に中間相から母相への変態温度も大きく低下してマルテンサイト相から中間相への変態温度に接近した結果であることを示す。このように熱弾性型マルテンサイト変態は熱処理により大きく影響を受ける。

3.2.2 第三元素による置換 ($\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$)⁵⁾

TiNi の Ti または Ni の一部を他の元素、例えば 3d 遷移金属元素で置き換えた場合、この相変態の様子が変わってくる。

TiNi の Ni の一部を Fe で置換した場合の比熱-温度曲線を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Ni を Fe で 2.5 および 3.5 at% 置換した場合、相変態は初めからマルテンサイト相から中間相を経て母相へ変わるいわゆる

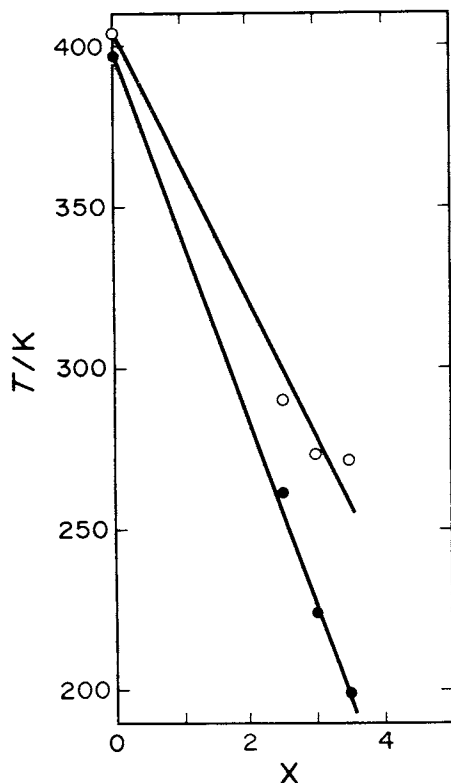


Fig. 7 Peak temperatures of anomalous specific heat vs. Fe concentration (X) of TiNi and $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Fe}_x$. ● : from martensite phase to intermediate phase, ○ : from intermediate phase to parent phase⁵⁾.

2 段相変態となる。それぞれの相は X 線回折により確認されている。ここでの特徴は Fe の増加に伴い 2 つのピーク間の温度幅が広くなること、またこの温度区間での比熱が他の温度区間の比熱に比べ大きくなっていることである。

Fig. 7 に 2 つのピーク温度の Fe 濃度依存性を示す。これらのピーク温度は Fe 濃度の増加と共に直線的に減少し、中間相の存在する温度幅は Fe 濃度 3 % に対して 50 度に達する⁶⁾。

この他、TiNi の Ti または Ni の一部を V, Cr, Mn, Co, Cu 等で置換した場合の相変態および形状記憶特性におよぼす影響が研究されている。

3.2.3 Ni 過剰 TiNi

Ni 過剰 TiNi とは TiNi の非化学量論組成領域の Ni 側から TiNi_3 の領域の Ti-Ni 合金をいう。この組成領域にある試料の薄板を長さ方向に沿って円形にし、パイプの内側に沿って円形に固定し時効を行うい

わゆる拘束時効により、全方位形状記憶効果と過剰形状記憶効果をもつ形状記憶合金を作り出すことができる。

貝沼ら⁷⁾はNi過剰TiNiの時効と形状記憶効果との関係について系統的な研究を行い、全方位および過剰形状記憶効果の原因を解明した。Ni過剰TiNiとして $Ti_{48}Ni_{52}$ 、 $Ti_{46}Ni_{54}$ 、 $Ti_{44}Ni_{56}$ の3種の試料について実験を行った。溶体化および時効熱処理を行った後、等温変態図と全方位および過剰形状記憶効果における自発形状変化量等高線を示した。

全方位および過剰形状記憶効果の原因は時効による Ti_3Ni_4 析出物が拘束された試料の伸張側と圧縮側とで異方性を持って析出するようになり、温度低下によって起こる次の段階の相変態に影響をおよぼすためである。

Fig. 8⁸⁾は $Ti_{48}Ni_{52}$ の溶体化、炉冷および573Kでの時効試料の加熱過程のDSC測定結果を示す。測定の加熱速度は0.33 K/sであった。溶体化試料では、573 Kから673 Kに発熱ヒークが見られた。これは Ti_3Ni_4 の析出によるものである。この溶体化試料を573 Kで時効していく場合の発熱ヒークの変化は、まず、低温側からピークの高さが減少していき、0.9 ks時効後では完全な吸熱ヒークになっていた。時効時間が長くなるに伴い、この吸熱ヒーク位置は少しずつ高温側へ移っていった。この吸熱ヒークは球状 Ti_3Ni_4 が加熱過程でレンズ状 Ti_3Ni_4 に変化するときを生ずると考えられる。

$Ti_{48}Ni_{52}$ における673 Kおよび473 Kでの時効試料の加熱過程のDSC測定結果から球状 Ti_3Ni_4 の存在を示す吸熱ヒークが観測された。

3.2.4 TiNiの高温相⁹⁾

前述のように形状記憶合金の母相は一般に結晶構造が規則構造であり、TiNiの場合はCsCl型(B2)規則構造である。TiNi形状記憶合金の作製において、通常の溶解法では室温でCsCl型(B2)の規則構造が実現し、急冷法によっても不規則相(BCC)を作ることは困難である。

そこでこの規則構造が存在する温度範囲を調べ、不規則相の結晶構造を確認する目的でTiNiの高温相の研究を行った。

Fig. 9に $Ti_{49.6}Ni_{50.4}$ と $Ti_{49}Ni_{51}$ の室温から高温までのDTA測定結果を示す。いずれの場合も1363 K付近にヒークが観測された。このヒークが相変態によるものかどうかを確かめるため中性子回折を行い結晶構造

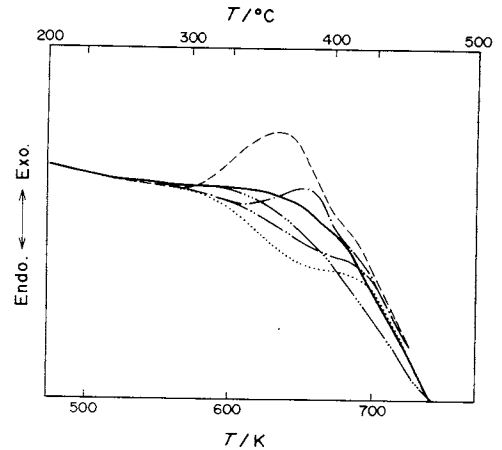


Fig. 8 DSC curves in heating of $Ti_{48}Ni_{52}$ after solution treatment, furnace cooling and aged at 573K. Aged at 573K for 360s (—), 900s (·····), 3.6ks (---) and 72ks (----). Furnace cooling (—). Solution treatment (— · —).

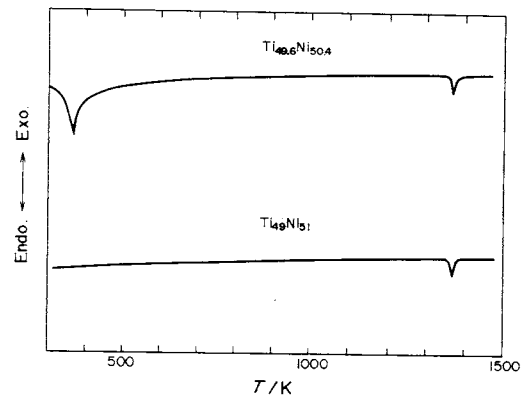


Fig. 9 DTA curves of $Ti_{49.6}Ni_{50.4}$ and $Ti_{49}Ni_{51}$.

の変化を観測した。

一般に結晶構造の同定にはX線回折が使われ、長範囲規則度として規則格子回折線と基本格子回折線との強度比が用いられる。TiNiにおいては、X線回折の場合TiとNiの散乱因子の値が接近しているのでこの強度比は小さいが、中性子回折の場合TiとNiの中性子散乱振幅は互いに逆符号でこの強度比は大きい。このため、高温までのTiNiの中性子回折を行った。

規則格子回折線の強度は温度上昇と共に減少し、規則格子回折線と基本格子回折線との強度比も温度上昇と共に小さくなっていった。長範囲規則度として規則

格子回折線と基本格子回折線との強度比をとると、その温度変化は Bragg-Williams 近似による長範囲規則度の計算値との一致がよく、実験値は $T/T_c = 1$ に向かって減少していった。ここで $T_c = 1363\text{ K}$ で DTA

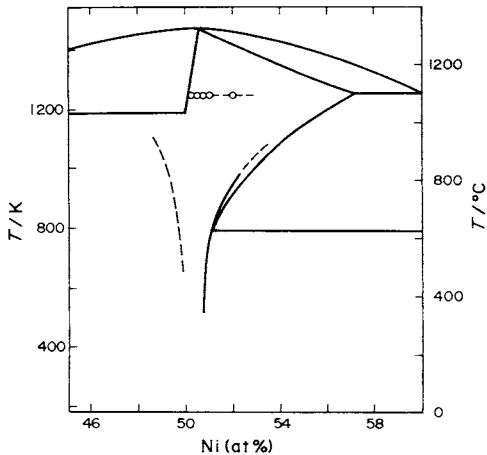


Fig. 10 Phase diagram of Ti-Ni. The order-disorder transformation temperature (---o---): $1363\text{ K}^{(9)}$.

測定における高温でのピークの温度である。これより、TiNi の母相の規則構造は 1363 K まで存在し、さらに高温では不規則相の体心立方構造となるものと考えられる。このような規則-不規則変態温度は DTA 測定では $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ から $\text{Ti}_{48}\text{Ni}_{52}$ までの組成範囲で一定値をとり、その結果を Fig. 10 に示す。

TiNi 形状記憶合金の非化学量論幅は室温において Ni の組成で $50 \sim 50.4\text{ at \%}$ の領域であり、このため合金作製時での Ni 濃度が相変態温度に大きく影響してくる。この組成領域では Ni が $0.1\text{ at \%}$ 増加すると Ms 温度が 10°C 下がると報告されている¹⁰⁾。また、TiNi は熱弾性型マルテンサイト変態による相変態をするので、応力や熱処理の影響を受け易い。熱サイクルを受けた TiNi は熱サイクルが数回の段階で急激に変態温度を変化させ、その後一定値に近づいていく¹¹⁾。このように、TiNi は組成や試料のこれまでに受けた熱処理・応力に強く影響される。これまで 3.2.1 で述べた結果がこのことを示している。

さらに、TiNi は 3d 遷移金属 (M) で Ti または Ni を置換すると一般に変態が 2 段となり変態温度が低下する。3.2.2 で $M = \text{Fe}$ の場合を示した。変態温度は Ti-Ni-M の 1 原子あたりの 3d と 4s 電子の平均電子濃

度 (e/a) の増加と共に直線的に減少する¹²⁾が、このような変化の電子論的解明は現在のところ困難である。

このように、組成や不純物の他、試料がそれまで受けた応力や熱処理によっても TiNi の相変態は影響を受けることがこれまで述べた熱測定の結果がよく示している。したがって、TiNi を形状記憶合金として用いる場合にはこのような点に注意しなければならない。

このような応力や熱処理の履歴の影響を無くした状態にするには試料に溶体化処理を行うことが必要である。この処理は TiNi の場合は $1173 \sim 1273\text{ K}$ で $1.8 \sim 3.6\text{ ks}$ 熱処理をすることである。この溶体化処理後の試料を出発点として、その後の応力や熱処理の影響を観測すればよい。特に熱サイクルの影響の測定においては、DSC, DTA での加熱・冷却の繰り返しの測定がそのまま試料に対する熱サイクル処理となる。

また、3.2.4 で示したように TiNi の母相が CsCl 型の規則構造を持ち、通常の方法では不規則構造を実現させることが困難であることも、TiNi の特異性を表しているものと考えられる。

TiNi の相変態は熱弾性型マルテンサイト変態によって起こる。マルテンサイト変態は原子面の集団的な移動によるものであり、変態前の結晶状態に強く依存する。結晶中の析出物の異方性はマルテンサイト変態を強く規制する。したがって、析出物の結晶状態だけでなく析出に伴う熱測定が必要になってくる。3.2.3 に示したように析出物の熱測定は結晶構造解析と併用してこれらの研究に有用な研究手段である。

4. 結 言

これまで TiNi 形状記憶合金における相変態温度の Ni 組成、熱サイクル、第 3 元素による置換、高温の影響について、熱測定結果と相変態を述べてきた。他の形状記憶合金についても同様な測定結果がある。この論文では TiNi 形状記憶合金の熱測定による相変態における変態温度について述べ、変態熱についてはふれなかった。変態熱の算出については、2 段相変態におけるそれぞれの変態熱の分離の問題があるため議論しなかった。

形状記憶合金の基礎研究、応用研究において熱測定により簡便かつ正確に試料の相変態や材料の熱特性についての知見が得られる。熱測定は今後の形状記憶合金の研究において重要な研究手段となるであろう。

文 献

- 1) S. Miyazaki, K. Ohtsuka, *ISIJ International* **29**, 353 (1989).
- 2) 船久保熙康編, “形状記憶合金”, 産業図書(1984).
- 3) 本間敏夫, 松本 實, “新熱分析の基礎と応用”日本熱測定学会編, リアライズ社 (1985) p.84.
- 4) 本間敏夫, 松本 實, 東北大学選鉱製錬研究所彙報 **29**, 187 (1974).
- 5) 松本 實, 本間敏夫, 東北大学選鉱製錬研究所彙報 **33**, 103 (1977).
- 6) M. Matsumoto, T. Honma, Proc. of the first JIM international symposium on "New aspect of martensitic transformation", JIM. suppl., 199 (1976).
- 7) 貝沼亮介, 東北大学博士論文, 1987.
- 8) 貝沼亮介, 本間敏夫, 日本金属学会秋期大会一般講演概要, 325 (1987年10月).
- 9) T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shyugo, M. Nishida, 東北大学核理研報告 **12**, 183 (1979).
- 10) 本間敏夫, 武井広見, 日本金属学会誌 **39**, 157 (1975).
- 11) 本間敏夫, 守護嘉明, 松本 實, 東北大学選鉱製錬研究所彙報 **28**, 74 (1972).
- 12) 本間敏夫, 守護嘉明, 松本 實, 東北大学選鉱製錬研究所彙報 **28**, 209 (1972).

第22回フランス熱測定討論会

1. 日時 1991年5月27~29日
2. 場所 パリ第11大学
3. 主題
 1. Phase Equilibrium Diagrams
 - Thermodynamic Properties of metals, oxides, nitrides and carbides (T > 1000 K)
 - Organic Materials: Polymorphism
 - Binary and Ternary Diagrams
 2. What's Coming up in Methodology ?
 - Coupled Thermal Methods of Analysis
 3. Free Communications
4. 連絡先

B. Legendre
Laboratoire de Chimie Minéral II
92296 Châtenay-Malabry Cedex
France

(文責 菅)