

論文

形状記憶NiTi合金の熱弾性型マルテンサイト変態に ともなう電気抵抗異常

松本 仁

(受取日：2000年8月11日, 受理日：2000年11月1日)

Anomaly in Electrical Resistivity with Thermoelastic Martensitic Transformation of Shape Memory NiTi Alloy

Hitoshi Matsumoto

(Received August 11, 2000; Accepted November 1, 2000)

For a better understanding of the thermoelastic martensitic transformation in near equiatomic NiTi, the measurement of electrical resistivity is precisely performed by a four-probe potentiometric method. The transformation behavior of NiTi depends on the martensitic transformation start temperature (M_s) and thermal cycling with a repetition of transformation. The NiTi with a higher M_s shows a one-stage transformation, of which the M_s decreases with increasing the number of complete thermal cycles. Moreover, a resistivity hump appears in the vicinity of M_s after an incomplete thermal cycle, which correspond to the formation of the R-phase. On the other hand, The NiTi with a lower M_s has a tendency to show a two-stage transformation and its peak in resistivity is enhanced by complete thermal cycles to result in further enlargement of the temperature range of R-phase. The resistivity in the high-temperature phase is nonlinear to temperature, which imply that a pre-martensitic phenomenon extend over a wide range of temperature. The shift of the transformation temperature and the enhancement of the R-phase with increasing thermal cycling are taken to be attributable to the accumulation of transformation-induced defects.

1. はじめに

形状記憶現象を示すことからよく知られているNiTiは、その特異な機械的性質に着目した機能材料として様々な応用分野での使用が試みられている。¹⁻³⁾ このNiTiに見られる形状記憶現象は熱弾性型マルテンサイト変態⁴⁻⁶⁾に起因することが知られており、この相変態は強弾性相転移の一種である。つまり、NiTiの低温相（単斜晶）^{7,8)}であるマルテンサイト相では結晶学的に等価な兄弟晶が多数存在し、それ

らの境界が僅かな外力で移動することによって歪み、試料外形の形状変化が生じる。さらにNiTiでは加熱による逆変態時に元の形状に戻る（形状記憶）。一方、高温相（CsCl構造）⁹⁾の状態では擬弾性を示す。つまり、外力が負荷された場合には応力誘起マルテンサイトの生成によって変形もたらされ、外力を除けばこの応力誘起マルテンサイトは不安定化するため除荷時に消滅し、これにともなって変形も消失する。これらの挙動から分かる様にNiTiは僅かな外力によってさえ影響を受けるため、添加元素および構造欠

陥などの要因にも影響を受け易いと考えられる。等原子比からの組成のずれ、あるいは第3元素の添加によって相変態温度だけでなく相変態過程の変化することが報告されている。¹⁰⁻¹²⁾ 等原子比のNiTiは室温付近でマルテンサイト変態を示し、ニッケルが増すとマルテンサイト変態開始温度(Ms)は急激に低下する。Ms付近では電気抵抗は急減するため、ステップ状の電気抵抗-温度曲線を示す。この挙動の他に電気抵抗は冷却時に増加した後、急激に低下する、つまり電気抵抗-温度曲線にピークを示す挙動が知られている。後者では、このような電気抵抗増加はR相(菱面体晶)の出現に対応することが確認されている。¹³⁾ したがって、後者の相変態過程は高温相→R相→低温相への二段である。これまでにNiTiの相変態挙動を調べるために電気抵抗、比熱、超音波音速、帯磁率などの測定が実施されているが、このうちWangらの報告では、相変態を繰り返すことによって相変態挙動の変化することが指摘されている。¹⁴⁾ Wangらは相変態の温度範囲よりも大きな温度幅での冷却と加熱の繰り返し(完全熱サイクル)と相変態の途中で逆変態させる温度変化、つまり相変態を終了させない冷却・加熱を含む熱サイクル(不完全熱サイクル)の2種類の熱サイクルを行い、前者の熱サイクルでは電気抵抗ピークは現れないが、後者の不完全熱サイクルを施した場合には抵抗ピークが出現することを示している。しかし、Waymanらは完全熱サイクルによっても電気抵抗ピークが生じると報告¹⁵⁾しており、NiTiの相変態の熱サイクル依存性について不一致が見られる。¹⁴⁻¹⁸⁾ 前述の通り、NiTiは内部要因による影響もまた受け易いため試料の状態の僅かな差異が上記の不一致をもたらしていると考えられるので、ここでは僅かに異なる組成、つまりMsの異なるNiTi相の相変態挙動を詳細に測定することによって熱サイクル依存性およびMsの差異によるNiTiの相変態挙動の特徴について明らかにする。

2. 実験方法

試料は市販の高純度ニッケルショット(純度99.95%)およびチタンロッド(純度99.9%)を初期素材として水冷銅ハース上での電子ビーム溶解法によってロッド状に溶製した。この時、真空度 10^{-2} Pa下で加速電圧20 kV、試料電流0.2 Aの電子ビームを試料上に直径10 mmほどに収束させて試料を溶解し、20 mm/分の速度で水冷銅ハースを往復移動させることによって試料全体にわたってゾーンメルトを実施した。さらにロッド状試料の軸のまわりに90°回転して同様の溶解を合計4回繰り返して均質化した。試料組成は、Ni₅₀Ti₅₀およびNi_{49.5}Ti_{50.5}(at.%)としたが、溶解後には二つの試料共に約0.1 wt.%の重量減少が生じた。これは溶解時の蒸発による損失であり、試料組成が変化したと考えられるが、上記の損失量から組成変化は大きく見積も

っても0.2 at.%である。得られたインゴットは真空焼鈍し、測定用試験片に切断した。切断時の歪みを取るためにさらに真空焼鈍し、炉冷後に測定に供した。上記の2回の真空焼鈍の条件は、共に真空度 10^{-4} Pa、1000 °C、1時間とした。

約 $1 \times 1 \times 50$ mm³の試験片に測定用リード線および熱電対をスポット溶接し、四端子電位差計法によって電気抵抗を測定した。電位差計には標準電池と測定回路系に標準抵抗器を接続して 10^{-5} の精度を確保した。NiTiの相変態は温度ヒステリシスを示すため温度を定値制御した場合、微小な温度変動の影響も受けてしまうので、温度掃引下で測定した。そして、この温度掃引中の試料両端の温度差は1 K以内であったが、この温度差に起因するリード線との熱起電力の影響は試料電流を反転した測定をあわせて行うことによって補正した。温度掃引速度は 5×10^{-3} K s⁻¹としたが、補正のための測定に要する時間中の温度変化によって測定誤差が決まり、電気抵抗値の相対精度は 10^{-4} 以内であった。また、熱サイクルの影響を調べるためには長時間を要するので、構成した電気抵抗測定装置に対して標準抵抗器の値を基準として安定度を調べた結果、7日間の電気抵抗値の変動は 10^{-4} 以下であった。本実験の熱サイクルの影響の測定では、これらの分解能および安定度は充分であり、また一部の試料に対しては示差走査熱量計(Du Pont, TA2000-910 DSC)によっても熱サイクルの影響を調べた。また、ここでの完全熱サイクル時の上限および下限温度は、電気抵抗測定および熱分析ともにMsの前後に ± 100 Kの温度幅とした。

3. 実験結果と議論

Ni_{49.5}Ti_{50.5}に対する完全熱サイクルの冷却時の電気抵抗-温度曲線をFig.1に示す。この試料は、Fig.1から分かる様に二元系のNiTi相としては高い相変態温度である。^{10,17,18)} 高温側では冷却にともなって直線的に電気抵抗は減少し、これは金属に典型的に見られるフォノン散乱に起因する温度依存性を示している。353 K付近から抵抗値は急激に減少し始め、低温側では再び直線的な依存性を示す低温相へと変態している。つまり、相変態温度領域ではステップ状に抵抗変化している。この様子をさらに詳細に示すために第2完全熱サイクルの電気抵抗-温度曲線を使って算出した電気抵抗の温度係数の変化をFig.2に示す。これより、高温相と低温相の電気抵抗の温度係数はそれぞれ 56×10^{-9} Ω-cm K⁻¹および 17×10^{-8} Ω-cm K⁻¹であり、電気抵抗が急減し始める温度、つまり電気抵抗の温度係数が急増し始める温度としてMsが図の矢印の様に容易に決定できる。このMsは353 Kである。同様にマルテンサイト変態終了温度MfはFig.2より318 Kであるので、高温相と低温相が共存する相変態温度領域は約35 Kの温度幅を持つ。一方、ここ

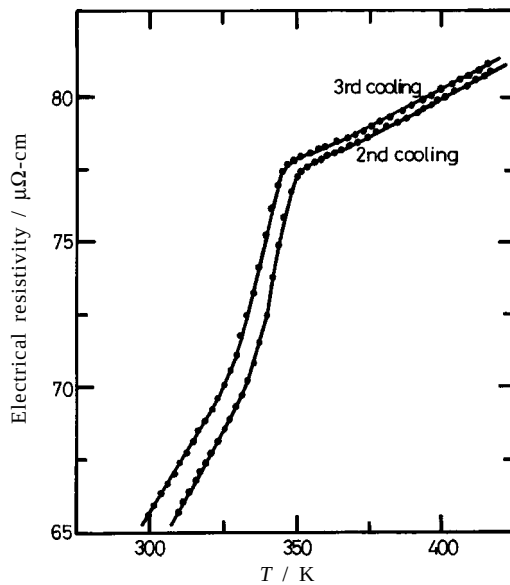


Fig.1 Electrical resistivity as a function of temperature for NiTi with a high M_s , during the 2nd and the 3rd cooling under the experimental condition of the complete thermal cycling.¹⁶⁾

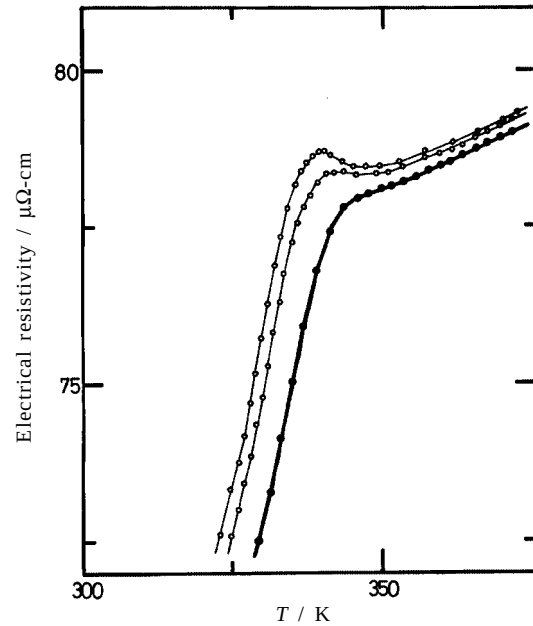


Fig.3 Electrical resistivity as a function of temperature during the 1st and the 2nd cooling (○) after an incomplete cycle, compared with that (●) before an incomplete cycle.¹⁶⁾

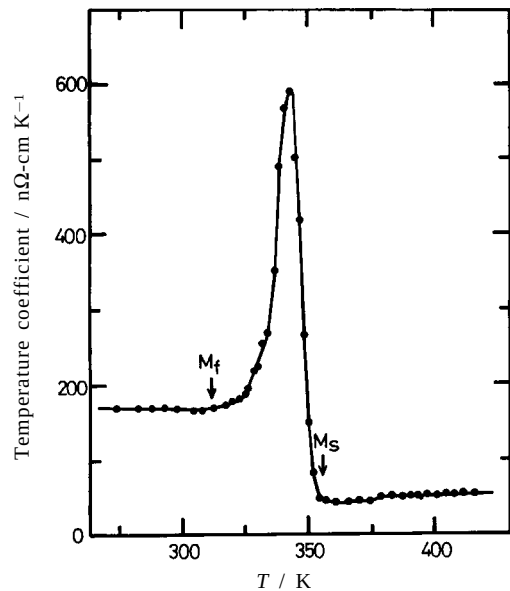


Fig.2 Temperature coefficient in resistivity as a function of temperature during the 2nd cooling, which was calculated from the resistivity in Fig.1. The M_s and the M_f are estimated to be 353 K and 318 K, respectively.

では示していないが、加熱による逆変態は30 Kほど高温側に生じ、冷却時と加熱時の相変態に温度ヒステリシスが見られる。**Fig.1**に示されている様に熱サイクルによって電気抵抗は増加し、また M_s は低温側にシフトするが、それらの変化は熱サイクルの増加にともなって次第に減少することを確認した。各熱サイクルごとの電気抵抗増加は高温相と低温相共に温度依存しない一定の増加である。このような電気抵抗への寄与の原因は構造欠陥であると考えられる。しかもマルテンサイト変態は原子のせん断的な変位によってもたらされることから構造欠陥のうち転位の様なせん断応力成分を持つ欠陥が重要な役割を演じていると考えられるが、その詳細は不明である。そして熱サイクルによって電気抵抗が次第に増加していることから相変態を繰り返すごとに試料内部には欠陥が累積していくと推測される。よって相変態による欠陥の発生が各相の自由エネルギーに影響を与え、相対的に低温相が不安定になり、 M_s が低下すると考えられる。また、熱サイクルにともなう低温相での電気抵抗増加は高温相と比較して約2倍である。したがって、欠陥に起因する電子散乱は高温相より低温相での散乱の方が大きい。この試料に対して10回の完全熱サイクルを実施すると、 M_s 付近で電気抵抗の温度係数が僅かに小さくなる傾向が見られたが、電気抵抗-温度曲線にピークは生じな

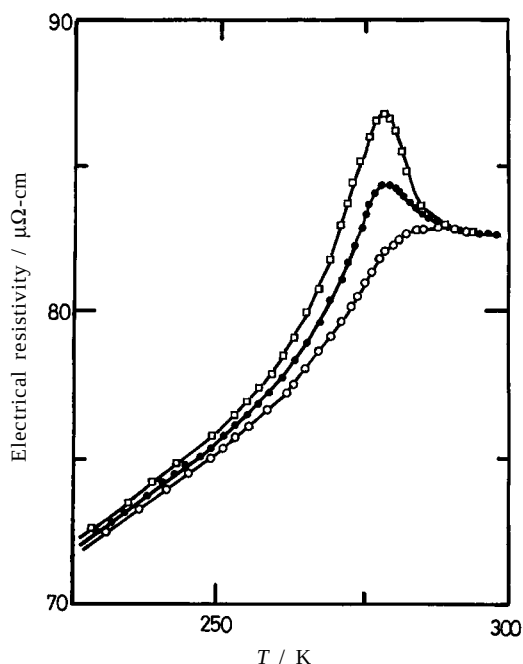


Fig.4 Electrical resistivity as a function of temperature for NiTi with a low M_s , during the 1st (○), the 2nd (●) and the 3rd (□) cooling.

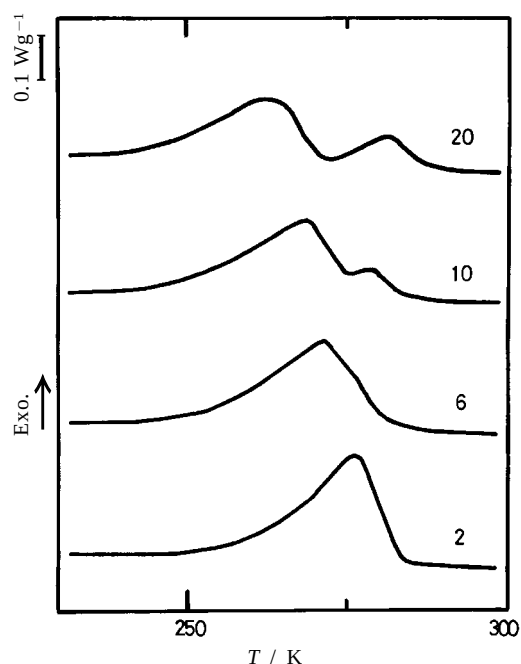


Fig.5 Exothermic behavior during cooling in relation to the number of complete thermal cycles for the sample in Fig.4.

い。しかし、冷却後に370 Kまで加熱し（この熱サイクル直前の完全熱サイクルでの逆変態終了温度 A_f は378 Kであるので、逆変態は終了していない）、冷却する不完全熱サイクルを1回施した場合、以後の完全熱サイクルの冷却時に電気抵抗ピークが検出された。その電気抵抗変化をFig.3に示す。比較のために不完全熱サイクルの前後の挙動を共に示している。Fig.3に示されている様に不完全熱サイクルの後では単相領域での電気抵抗増加は大きく、電気抵抗ピークが出現するとともに以後の完全熱サイクルによっても電気抵抗ピークは大きくなる。したがって、不完全熱サイクルは完全熱サイクルよりも多くの欠陥の発生をもたらし、電気抵抗ピークの出現、つまりR相を安定化すると言える。電気抵抗ピークに関するこれらの熱サイクル依存性は、Wangらの報告¹⁴⁾と定性的に一致している。

次に、 $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ に対する完全熱サイクルの冷却時の電気抵抗-温度曲線をFig.4に示す。Fig.1に示す試料の M_s より低い温度で電気抵抗が急減している。第1冷却時には温度低下にともなって電気抵抗が僅かではあるが增加する温度領域があり、電気抵抗-温度曲線に小さなこぶが見られる。その低温側では電気抵抗は急減し、低温相変態が生じている。¹³⁾ 熱サイクルの増加によって電気抵抗-温度曲線のこぶが急激に大きくなり、Fig.4に示されている様に明瞭な電

気抵抗ピークが出現する。つまり、完全熱サイクルによっても電気抵抗ピークが出現すると報告しているWaymanらの結果¹⁵⁾と定性的に一致している。この様な電気抵抗変化を示す場合の M_s は電気抵抗ピークを示す温度であることが知られており、¹⁹⁾ この試料では第1冷却時の M_s として、Fig.4から288 Kと評価できる。 M_s が353 KのFig.1に示した試料とFig.4の試料との組成差は溶解時の蒸発に起因する組成変化のために明確ではないが、それぞれの相変態温度から見積もっても約1 at.%以下であるので、^{17,20)} この様な僅かな組成の差異が相変態温度だけでなく、熱サイクルにともなう相変態挙動に顕著な影響を及ぼしていると言える。

以上のことからNiTiの相変態の熱サイクル依存性に対するWangらとWaymanらの報告した挙動の相違は、組成の差異に依存するR相の安定性に起因すると考えられる。そして、相変態を繰り返すことによって出現する相変態挙動の異常な変化は、相変態する時に発生する構造欠陥によってR相が安定化されること、さらには不完全熱サイクルが完全熱サイクルよりも欠陥発生量の多いことに関連する現象であると推測される。

Fig.4に示した試料に対して示差走査熱量計によって20回までの完全熱サイクルを施した場合の冷却時の発熱挙動をFig.5に示す。図中の数字は熱サイクル数である。熱サイ

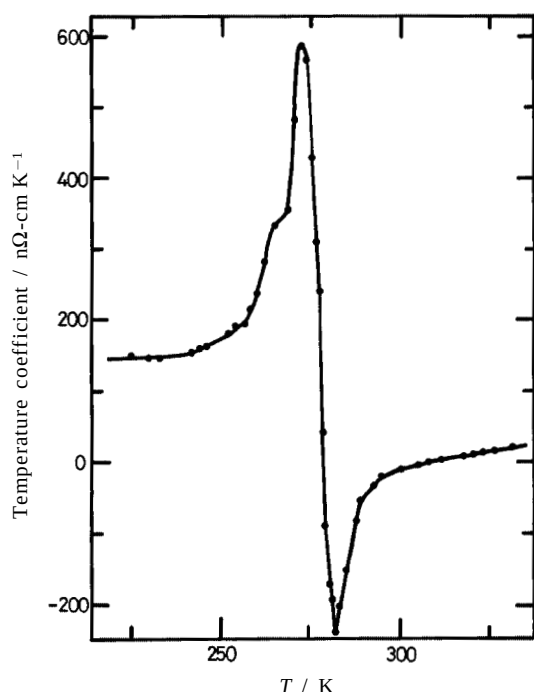


Fig.6 Temperature coefficient in resistivity as a function of temperature during the 2nd cooling, which was calculated from the resistivity in Fig.4.

クルの初期には高温相から低温相への相変態に対応する発熱ピークだけであるが、次第にピークの高温側にサブピークが現れ、二つのピークへの分離が見られる。低温相変態に対応するピークは低温側へ、またR相変態に対応するサブピークは高温側へシフトしている。したがって、R相の温度領域が出現し、次第にR相領域が広がっていることから、**Fig.4**の電気抵抗-温度曲線の熱サイクル依存性においても見られた様に、熱サイクルによってR相が高温相および低温相に比べて安定化することは明らかである。一方、電気抵抗変化の詳細を明らかにするために、**Fig.4**から算出した電気抵抗の温度係数を**Fig.6**に示す。第2完全熱サイクルの冷却時の挙動であり、電気抵抗ピークがあるために温度係数には大きな変化が見られる。高温側の单相と考えられる温度領域においても温度係数は一定ではなく、**Fig.2**に示すTiリッチのNiTiの挙動とは異なっている。この電気抵抗の温度変化の非線型性は相変態の影響が高温側からすでに始まっていることを意味していると考えられ、R相変態をともなった相変態では本測定によって電気抵抗ピークの少なくとも100 K以上高温側からすでに非線型の挙動が現れている。この様なマルテンサイト変態の前駆現象の原因については、Feを添加したNiTiに対して報告されている不

整合相^{21,22)}の出現、R相変態にともなう格子のソフト化²³⁾によるフォノン散乱の増大などが考えられるが、いずれにしろ僅かな組成差によって相変態挙動が異なることから電気抵抗測定のような分解能の高い測定によってNiTiの相変態を特徴づけることが重要であろう。

4. 総 括

僅かに組成の異なるNiTiの電気抵抗を詳細に測定し、相変態挙動の完全熱サイクルおよび不完全熱サイクル依存性を調べた。熱サイクルによって試料内部に構造欠陥が発生するが、不完全熱サイクルでは完全熱サイクルよりも欠陥発生量が多い。熱サイクルによって導入される欠陥はR相を安定化し、その安定化はMsが低いほど顕著である。さらに多数の熱サイクルはR相変態温度の上昇、および低温相変態温度の低下をもたらす、R相の温度範囲を広げる。R相の形成は電気抵抗の増加をもたらして電気抵抗ピークを出現させるだけでなく、電気抵抗ピークを示す温度から100 K以上高温側から前駆現象をともなっている。

文 献

- 1) 清水謙一, 日本金属学会会報 **17**, 5 (1978).
- 2) C. M. Wayman, 日本金属学会会報 **19**, 323 (1980).
- 3) 本間敏夫, 日本金属学会会報 **19**, 366 (1980); 材料科学 **19**, 223 (1982).
- 4) 清水謙一, 固体物理 **17**, 520 (1982).
- 5) 唯木次男, 日本金属学会会報 **21**, 170 (1982).
- 6) 鈴木雄一, チタン・ジルコニウム **30**, 185 (1982).
- 7) K. Otsuka, T. Sawamura, and K. Shimizu, *Phys. Stat. Sol.* **5**, 457 (1971).
- 8) G. M. Michal and R. Sinclair, *Acta Cryst.* **B37**, 1803 (1981).
- 9) T. V. Philip and P. A. Beck, *Trans. AIME* **209**, 1269 (1957).
- 10) 清水謙一, 唯木次男, 形状記憶合金, 舟久保編集, 産業図書, p.55 (1884).
- 11) H. Matsumoto, *Physica B* **160**, 138 (1989).
- 12) Y. N. Wang, J. M. Guei, K. F. Sun, and F. Yuan, *Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations*, p.127 (Japan Institute of Metals, 1987).
- 13) K. Chandra and G. R. Purdy, *J. Appl. Phys.* **39**, 2176 (1968).
- 14) F. E. Wang, B. F. DeSavage, W. J. Buehler, and W. R. Hosler, *J. Appl. Phys.* **39**, 2166 (1968).
- 15) C. M. Wayman, I. Cornelis, and K. Shimizu, *Scr. Met.* **6**, 115 (1972).
- 16) H. Matsumoto, *J. Alloys and Compounds* **178**, L1 (1992).

- 17) 本間敏夫, 武井広見, 日本金属学会誌 **39**, 175 (1975).
- 18) G. Airoldi, B. Rivolta, and T. Turco, Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, p.691, Japan Institute of Metals (1987).
- 19) G. D. Sandrock, A. J. Perkins, and R. F. Hehemann, *Met. Trans.* **2**, 2769 (1971).
- 20) J. E. Hanlon, S. R. Butler, and R. J. Wasilewski, *Trans. Met. Soc. AIME* **239**, 1323 (1967).
- 21) C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon, and C. M. Wayman, *Phil. Mag.* **A47**, 9,31 (1983).
- 22) C. M. Hwang, M. B. Salamon, and C. M. Wayman, *Phil. Mag.* **A47**, 177 (1983).
- 23) H. Tietze, M. Muller, and B. Renker, *J. Phys.* **C17**, L529 (1984).

要 旨

等原子比近傍のNiTiの熱弾性型マルテンサイト変態を理解するために、電気抵抗測定を四端子電位差計法によって詳細に実施した。NiTiの相変態挙動はマルテンサイト変態開始温度(Ms)と相変態の繰り返しをともなう熱サイクルに依存する。高いMsのNiTiは一段変態を示し、そのMsは熱サイクル数の増加にともなって減少する。さらに不完全

熱サイクル後にはMs付近に電気抵抗の増加が現れ、これはR相の形成に対応している。一方、低いMsのNiTiは二段変態を示す傾向があり、その抵抗のピークは完全熱サイクルによって増加してR相の温度領域が一層拡大する。高温相の電気抵抗は温度に対して非線型であり、このことは広い温度範囲にわたってマルテンサイト変態の前駆現象が広がっていることを意味している。熱サイクルにともなう相変態温度のシフトおよびR相が顕著になることは相変態誘起欠陥の累積に起因し得ると考えられる。

松本 仁 Hitoshi Matsumoto

防衛大学校材料工学, Department of Materials Science and Engineering, National Defense Academy, TEL. 0468-41-3810, FAX. 0468-44-5910, e-mail: ma@cc.nda.ac.jp

研究テーマ: 相転移, 高温反応・拡散, 高速衝突現象, 材料プロセッシング, ヤンナー効果

趣味: やきもの, 釣り

【国際会議のお知らせ】

56th Calorimetry Conferences

July 29 - August 3, 2001
Glen Eyrie Conference Center
Colorado Springs, Colorado

- Quantum Calorimetry
- Thermodynamics of Materials
- Solid State Ionics
- Pharmaceutical Materials
- Solution Thermodynamics
- Calorimetry in Molecular Biology
- Calorimetry in Organismic Biology

Conference Chair

Allan L. Smith
Professor and Associate Head,
Chemistry Department
Drexel University,
32nd and Chestnut Sts,
Philadelphia, PA 19104, U.S.A.
TEL. +1-215-895-1861
FAX. +1-215-895-1265
e-mail: allan.smith@drexel.edu

<http://www.rmc.ca/academic/conference/CalConf/>