

TiNi合金単結晶におけるマルテンサイト変態の結晶学

筑波大学院 松本 修
同物質工(現イリノイ大) 宮崎 修一
同物質工 大塚 和弘

1. はじめに

TiNi合金は多くの形状記憶合金の中で、実用上最も優れた特性を持ち、その応用面では非常に進んだ材料でありながら、マルテンサイト変態そのものについての基礎的な結晶学的研究は最も遅れている。それはこの合金の単結晶化が困難であったためである。

従来、報告されているTiNi合金におけるマルテンサイト変態の結晶学的研究としては、透過電子顕微鏡によるマルテンサイト相の観察があり、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ type I 双晶 [1]~[3], [011] type II 双晶 [4], (001) compound 双晶 [2], [5] が内部欠陥として報告されている。また、[3]において Mohamed は、多結晶体で晶癖面を $\{515\}_{B_2}$ と報告しており、[1]~[3]において $(\bar{1}\bar{1}1)$ type I 双晶と内部欠陥として含む場合のマルテンサイトと母相の結晶方位関係が報告されている。さらに [4]において Knowles は、TiNi合金のマルテンサイト変態に関する「現象論」による解析をはじめとしているが、当時、現象論から導かれる理論値と比較すべき実験データの不足から、十分な比較はなされていない。その後、宮崎ら [6] 及び佐分利ら [7] は、単結晶試料を用いて応力誘起マルテンサイト変態に対する晶癖面の測定を行っているが、その他の結晶学的諸因子は依然未測定のままである。

本研究は TiNi合金単結晶を用いて、応力誘起マルテンサイト変態させ、晶癖面、結晶方位関係および shape strain を同一試料から、一連のデータとして測定し、さらに現象論から導かれる理論値と詳細な比較を行うことを目的とする。

2. 方法

母合金は高周波真空溶解法により作製し、分析の結果、組成は Ti-49.8at%Ni であった。その後、至焼鈍法により単結晶化し、放電加工機によって引張試験片を切り出した。変態前の熱処理として、1273 Kで3.6 ksec 溶体化処理後、氷水中に焼入れた。そして機械研磨、電解研磨を施し、試料表面を無歪、鏡面とした。単結晶の確認および試料方位の決定には、光学顕微鏡並びに背面反射ラウエ法を用いた。実験は M_2 点直上で、引張応力を付加することによってマルテンサイトを応力誘起させ、結晶学的諸因子の測定を行った。まず晶癖面は、光学顕微鏡を用い二面解析法により決定した。shape strainの方向および大きさは、scratch displacement法 [8] により、光学顕微鏡および干渉顕微鏡を用いて測定した。母相とマルテンサイトの結晶方位関係は、ビーム径100 μm のX線マイクロビームラウエ法によって、母相とマルテンサイト相の境界のラウエ写真を解析することによって決定した。

現象論による解析には、Wechsler-Lieberman-Read (WLR)理論 [9]を用いて計算を行った。用いた格子定数は母相 B_2 : $a_0 = 3.015 \text{ \AA}$ [10]、マルテンサイト: $a = 2.889 \text{ \AA}$, $b = 4.120 \text{ \AA}$

$C = 4.622 \text{ \AA}$, monoclinic 角度 $\beta = 96.8^\circ$ [1]

である。母相とマルテンサイト相間の格子対応は Table 1 に示すように 12 通り考えられる [11]。Table 中のそれぞれの ' 付きの variant は、monoclinic シアーの方向を逆向きにとったものである。計算はこれらすべての variant について行った。

先に述べた $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ type I 双晶, $\langle 011 \rangle$ type II 双晶, (001) compound 双晶に加えて Table 2 に示すような可能な双晶変形モードを格子不変歪として、すべてについて計算を行った。双晶要素は Bilby-Crocker の理論 [12] によって導いた。

Table 1 Lattice Correspondence

variants	$[100]_m$	$[010]_m$	$[001]_m$
1	$[100]_p$	$[011]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
1'	$[\bar{1}00]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$	$[0\bar{1}1]_p$
2	$[100]_p$	$[0\bar{1}1]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
2'	$[\bar{1}00]_p$	$[01\bar{1}]_p$	$[0\bar{1}\bar{1}]_p$
3	$[010]_p$	$[101]_p$	$[10\bar{1}]_p$
3'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$	$[10\bar{1}]_p$
4	$[010]_p$	$[10\bar{1}]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
4'	$[0\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}01]_p$	$[\bar{1}0\bar{1}]_p$
5	$[001]_p$	$[110]_p$	$[\bar{1}10]_p$
5'	$[00\bar{1}]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}10]_p$
6	$[001]_p$	$[\bar{1}10]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$
6'	$[00\bar{1}]_p$	$[1\bar{1}0]_p$	$[\bar{1}\bar{1}0]_p$

Table 2 Possible Lattice Invariant Shears

Twin	K_1	η_1	K_2	η_2	s
$\{111\}$ type I	$(\bar{1}\bar{1}1)$	$[0.540431 \ 0.459571 \ 1]$	$(0.246945 \ 0.506110 \ 1)$	$[\bar{2}\bar{1}1]$	0.309608
	$(\bar{1}11)$	$[0.540431 \ 0.459571 \ 1]$	$(0.246945 \ 0.506110 \ 1)$	$[\bar{2}11]$	
	$(1\bar{1}1)$	$[\bar{1}.511720 \ 0.511715 \ 1]$	$(0.668748 \ 0.337496 \ 1)$	$[211]$	0.142223
$\langle 011 \rangle$ type II	$(0.720532 \ 1 \ \bar{1})$	$[0 \ 1 \ 1]$	$(0 \ 1 \ 1)$	$[1.572710 \ 1 \ \bar{1}]$	0.280404
	$(0.720532 \ 1 \ 1)$	$[0 \ 1 \ \bar{1}]$	$(0 \ 1 \ \bar{1})$	$[\bar{1}.572710 \ 1 \ 1]$	
Compound	$(0 \ 0 \ 1)$	$[1 \ 0 \ 0]$	$(1 \ 0 \ 0)$	$[0 \ 0 \ 1]$	0.238481

3. 結果および考察

現象論による計算の結果、興味深いことに、 (111) および $(1\bar{1}1)$ type I 双晶を格子不変歪とした場合には、twining shear 量 s の値が小さいにもかかわらず、解が存在しないことが明らかとなった。また Knowles らによっても確認されているが (001) compound 双晶の場合にも、解は存在しない。したがって、格子不変歪として働きうるのは、現象論による解を持つ $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ type I 双晶と $\langle 011 \rangle$ type II 双晶である。導かれた解は基本的に Knowles らのものと一致した。晶癖面については、それぞれの双晶モードにおいて、2 種類の解が存在し、(これらの解をそれぞれ (a) の解 および (b) の解とした) それぞれ 24 通りの等価な habit plane variant が存在する。Fig. 1 に二面解析によって得られた晶癖面の測定結果と理論値を標準ステレオ三角形内にまとめたものを示す。また図中には、宮崎ら、佐分利らおよび Mohamed による測定結果もあわせてプロットした。図より明らかに Mohamed による晶癖面 $\{515\}_{B2}$ は誤りであると思われる。この晶癖面の結果のみの比較から、 $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ type I 双晶の (a) の解と $\langle 011 \rangle$ type II 双晶の (a) の解に、測定結果が近い値をとっている。しかしながら、引張応力に対する Schmid 因子の値を計算すると、 $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ type I 双晶の (a) の解においては極めて小さい値あるいはマイナスの値をとるため、不適当であると併に、後述するように

shape strain 並びに結晶方位関係の測定結果はすべて $\langle 011 \rangle$ type II 双晶を格子不変歪としたときの(4)の解と consistent な一致を見た。したがって以下では、 $\langle 011 \rangle$ type II 双晶における(4)の解を理論値として比較検討する。

今回、測定された晶癖面の値のパラッキは $\pm 4^\circ$ 程度で比較的大きいものであった。また、引張方位を標準ステレオ三角形内に指定すると、二面解析によって得られる晶癖面の variant はユニークに定まるが、このようにして得られた晶癖面の variant は二種類ありこれらは上記の Schmid 因子の値が最大とその次に大きな variant に対応していた。二種類の variant が生じた原因はこれらの Schmid 因子の値が非常に接近していたためである。

Fig. 2 に scratch displacement 法で測定した Shape strain の方向(d_1)の結果を示す。図中にはこの試料における引張方位および二面解析から求めた晶癖面(P_1)を理論値と共にプロットした。現われた habit plane variant 2'-1' は Table 1 における格子対応 2' と 1' が双晶関係になっており、2' が中の広い方の variant に対応しているが、測定結果は晶癖面とそれに対応した shape strain の方向の両方について consistent な一致が得られた。

Fig. 3 に X 線マイクロラウエ法によって決定した結晶方位関係の結果を示す。同様にこの試料における晶癖面の測定結果を理論値と共に示してあり、方位関係はマルテンサイトの結晶面方位 a^* , b^* および c^* をプロットすることによって理論値との比較を行った。

以上の実験結果をまとめて数値的に比較し Fig. 2 たものを Table 3 に示す。晶癖面(P_1)において、その平均値との差は 4.4° , shape strain の方向(d_1)において 3.0° , その大きさ(m_1)については差 0.009 であった。結晶方位関係については、最大 1.5° 程度の差であった。以上、格子不変歪を $\langle 011 \rangle$ type II 双晶とすることにより、晶癖面, shape strain および

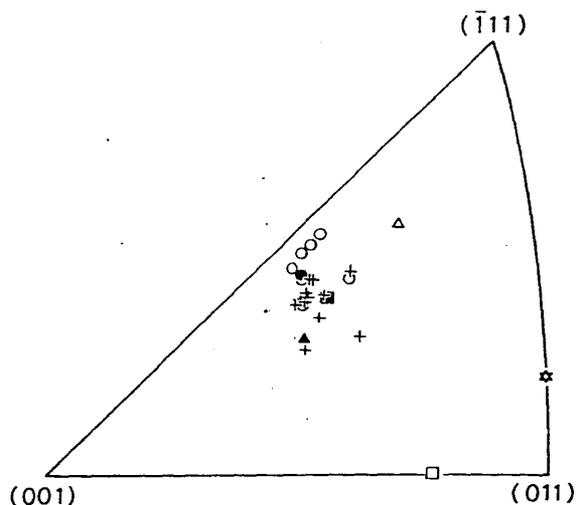


Fig. 1 Habit planes
 ▲ Theoretical $\langle 011 \rangle$ type II twin (+)
 △ Theoretical $\langle 011 \rangle$ type II twin (-)
 ■ Theoretical $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ type I twin (+)
 □ Theoretical $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$ type I twin (-)
 ☆ Experimental Mohamed
 ● Experimental Saburi et al.
 ○ Experimental Miyazaki et al.
 + Experimental Present

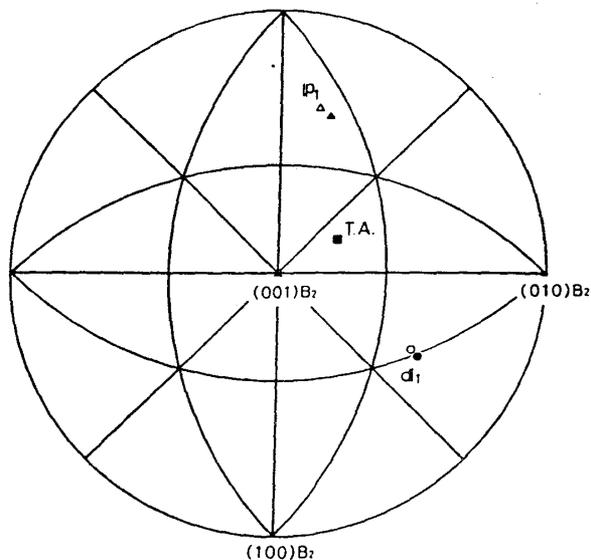


Fig. 2 Stereographic projection of p_1 and d_1
 Open symbols: theoretical, $\langle 011 \rangle$ type II twin, variant 2'-1'
 Closed symbols: experimental
 T.A.: tensile axis

結晶方位関係のすべてに対して理論と実験との間で consistent な結果を得ることができた。したがって、Ti-Ni合金の応力誘起マルテンサイト変態において導入される格子不変歪は $\langle 011 \rangle$ type II 双晶であることが明らかとなった。しかしながら、鉄合金の $\{310\}$ 型の変態や最近の Cu-Al-Ni 合金における程、よい一致ではなかった。この原因としては、双晶変形の他に 第2の格子不変歪として、例えば すべり変形などが ゆずかに働いている可能性がある。

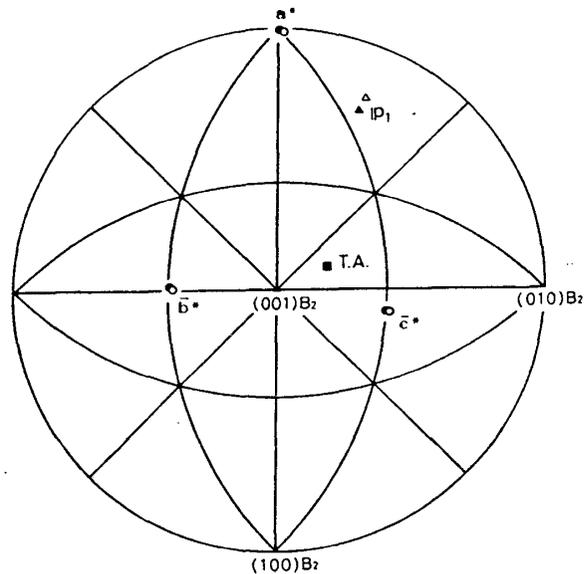


Fig.3 Stereographic projection of orientation relationship

Open symbols : theoretical, $\{011\}$ type II twin, variant 2-1
 Closed symbols : experimental
 T.A. : tensile axis

Table 3 Comparison of Theory and Experiment

	Experimental	Theoretical	Deviation
Habit plane (ip_1)	(-0.8676, 0.2708, 0.4144)	(-0.88888, 0.21522, 0.40443)	4.4°
Direction of shape strain (di_1)	[0.4580, 0.7706, 0.4432]	[0.43448, 0.75743, 0.48737]	3.0°
Magnitude of shape strain (m_1)	0.140	0.131	0.009

Orientation Relationship

	Experimental	Theoretical	Deviation
a^*	(-0.99984, 0.01745, -0.00174)	(-0.99971, 0.02134, 0.01109)	0.8°
b^*	(-0.00351, 0.71146, -0.70271)	(0.00683, 0.69404, -0.71990)	1.5°
c^*	(-0.12599, -0.71330, -0.68943)	(-0.14128, -0.71203, -0.68779)	0.9°

4. 文献

- [1] K. Otsuka, T. Sawamura and K. Shimizu : Phys. stat. sol., 5, 457 (1971).
- [2] S.P. Gupta and A.A. Johnson : Trans. Japan Inst. Metals, 14, 292 (1973).
- [3] H.A. Mohamed : Ph.D. Thesis, Univ. of California, Berkley (1976).
- [4] K.M. Knowles and D.A. Smith : Acta Met., 29, 101 (1981). [5] R. Sinclair : AIP Conf. Proc., 53, 269 (1976).
- [6] S. Miyazaki, S. Kimura, K. Otsuka and Y. Suzuki : Scripta Met., 18, 883 (1984).
- [7] 佐利敏雄, 吉田昌元, 松野京次 : 文部省 科研費補助金 (総合研究A) 報告書 昭和59年.
- [8] E.J. Etsic and C.M. Wayman : Trans. T.M.S.-A.I.M.E., 239, 873 (1967) [9] M.S. Wechler, D.S. Lieberman and T.A. Read : J. Metals., 5, 1503 (1953). [10] T.V. Philip and P.A. Beck : Trans. A.I.M.E., 209, 1269 (1957).
- [11] T. Saburi and S. Nenno : Proc. Int. Conf. on Solid-Solid phase Transformations Pittsburgh, P.1455 (1981).
- [12] B.A. Bilby and A.G. Crocker : Proc. R. Soc., Lond. Ser. A 288, 240 (1965).