

Ni過剰TiNi合金の時効過程と自発形状変化機構

東北大学大学院 貝沼 亮介,
東北大学選研 松本 実, 本間 敏夫

1. 目的

TiNi合金は、数ある形状記憶合金の中でも耐食性、疲労強度、加工性など多くの面で優れており、すでに多くの分野への応用が進んでいる。また、Cu系の形状記憶合金と同様、形状記憶効果(SME)の他に変態擬弾性(PE)、可逆形状記憶効果(RSME)なども見い出されている。

さて、最近、Ni過剰TiNi合金において全方位形状記憶効果(ARSME)なる現象が報告され注目を集めた。ARSMEは、一種のRSMEであり、オーステナイトとマルテンサイトで二種の形状を記憶している、その変態に従って自発的に形状を変化される効果であるが、RSMEに比べ自発形状変化量がきわだって大きく、温度は低いながらも同様の時効処理を施した時に生じるCu系のRSMEとは、形状変化の向きを異にする。ARSMEは、Ti-51at%Ni付近のNi過剰TiNi合金を溶体化後400~500°Cで形状を拘束し、応力場で時効させることにより生ずる。ARSME発現の原因については、時効析出によって生ずるTi₁₁Ni₁₄相による内部ひずみ場が挙げられているが、はっきりとした機構の解明はなされていない。本稿では、最近明らかになったARSMEの発現機構にスポットをあて、Ni過剰TiNi合金の時効過程についても報告する。

2. 実験方法

i) TTT図作製

Ni-52at%Ni, Ni-54at%Niの析出相のTTT図を作製するため、スポンジTi, 電解Niをそれぞれアーク溶解し、各組成のインゴットを得た。それぞれを850°Cで熱間圧延し、3mm厚の板とし、そこから短冊状に切り出し石英ガラス中に真空封入して熱処理後、水中に焼き入れた。析出物の同定は顕微鏡観察とXMAを並用した。

ii) 拘束時効試料

Ni-51at%Niをi)と同様の方法で2mm厚の板とし、そこから約1mm巾ずつ切り出し冷間圧延により2.5×60×0.6mmの板を得た。これを石英ガラス中に真空封入し800°Cで2時間の溶体化を行い水焼入れた。これを内径30mmの銅パイプの中に丸めて挿入し、所定の条件で時効を行い水焼入れた。電顕用の試料は、拘束時効後の試料を半分に切り、1つは内側を他の1つは外側をエポキシ系樹脂でシールドしたのち化学研磨をし、曲げ試料の内側と外側の部分からなる0.2mm厚の板とした。そこから2.5×2.5mmの形状に切り出し、ツイングレット法によって電顕用試料とした。使用した電顕は、JEOL 200Bで印加電圧は200KVであった。

3. 結果と考察

Ni過剰Ti-Ni合金には、時刻により三種の析出相が現れることを前報告において示した。写真1にそれらを示した典型的な光顕写真を示す。(a)のAが安定相の $TiNi_3$ 、Bが準安定相の Ti_2Ni_3 として(b)の地に微細に見られるのはやはり準安定相の $Ti_{11}Ni_{14}$ である。これらの析出物の析出開始を示す等温変態図(TTT)をTi-52at%NiおよびTi-54at%Niについて図1に示す。52at%Niの方には、 $TiNi_3$ と Ti_2Ni_3 についてははっきりとしたnoseを見ることはできる。 $Ti_{11}Ni_{14}$ は析出しにくいいためスケールアウトし、捕らえることができなかった。Ni濃度が上がると、 $TiNi_3$ も Ti_2Ni_3 も、高温域で析出開始曲線が著しく短時間側へシフトすることになった。

さて、ではARSMエッチのような条件域で生じるのだろうか。図1(a)中にはARSMエッチの自発形状変化量(室温と液体窒素温度の曲率半径差)を等高線として書き加えておいた。ARSMエッチは、 $Ti_{11}Ni_{14}$ の析出領域で一つの尾根をもって生ずることがはっきりわかる。このことはすでに指摘されているように、この結果が $Ti_{11}Ni_{14}$ の析出反応に根本的な原因をもちことを示唆している。

$Ti_{11}Ni_{14}$ については、あまりはっきりとしたことはわかっていなかったが、最近では菱面体晶($a=6.61\text{\AA}$, $\alpha=113.65^\circ$ マトリックスとの方位関係は $\langle 111 \rangle_{B2} // \langle 111 \rangle_{Ti_{11}Ni_{14}}$, $(1\bar{1}0)_{B2} // (3\bar{2}1)_{Ti_{11}Ni_{14}}$)として結着しつつある。その原子配列は、X線などにははっきりとした析出物のピークが出にくく決定することは難しそうである。しかし、電顕によると $Ti_{11}Ni_{14}$ の電子回折点(斑点)が、 $TiNi_3$ すべての回折点を含み、かなり成長するまでマトリックスとのコヒーレント性を有することが見られ、またTTT図によると、極めて核生成しやすいことなどから、かなりマトリックスと似た配列をしていることが予想される。 $Ti_{11}Ni_{14}$ をマトリックス(B2)の特殊な規則相と仮定してためたモデルを図2に示す。このモデルによるとTiとNiの比は3:4となる。

さて、拘束時刻を行った析出物を光顕で調べたところ、曲げの内側と外側で析出する $Ti_{11}Ni_{14}$ (プレート状 $\langle 111 \rangle_{Ti_{11}Ni_{14}}$ 析出)の析出に異方性があることを見出した。それを電顕で調べたのが写真2である。ここで(a)は、拘束時刻中曲げの内側から、(b)は外側から取った試料からのもので(a)中の矢印が応力軸となっている。 $Ti_{11}Ni_{14}$ はマトリックス中に4つの晶癖面をもち、(a)も(b)も1つの晶癖面のみ析出している。そして析出方位は図3に示すように、曲げの内側は応力軸に垂直に、外側は平行にレンズ状に析出する。(a)は析出物の回りにはっきりとしたひずみコントラストが見られる。これは内部ひずみ場の存在を示している。表1中にマトリックスと $Ti_{11}Ni_{14}$ の対応する主要な面の面間隔を比較のために示した。 $Ti_{11}Ni_{14}$ はマトリックスに比べ、等方的に約2,3%ほど収縮していることがわかる。このひずみ場を模式的に図示すると図4のようになる。 $Ti_{11}Ni_{14}$ は薄いレンズなので、内部ひずみはレンズの半径方向に大きいことが予想される。

拘束時刻した試料をR相→M相へと逐時変態させたらどうなるだろうか。写真3にR相、写真4にM相を示す。写真3(a)は曲げの内側から、(b)は外側からのものである。共に析出物の回りにはっきりとした欠陥は見られず、電子回折像は1方向のパリヤントのみの存在

を示している。方位関係は曲げの内外にかかわらず $(111)_{B2} // (111)_{Ti_{11}Ni_{14}} // [00-1]_M (111)_R$ となっている。写真4のM相は内側からのものであるが、析出物の回りに多くの積層欠陥(少量の双晶も含む)が見られる。これは1方向のバリエーションがほとんどであるが、他の視野を見ると2方向あるいは3方向のバリエーションが共存している場合もある。しかし、いずれの場合も方位関係は曲げ内外にかかわらず、 $(111)_{B2} // (111)_{Ti_{11}Ni_{14}} // [\bar{1}0]_M$ となっている。

これらの方位関係におけるマトリックス、 $Ti_{11}Ni_{14}$ 、R相およびM相の対応する主要面の面間隔は表1の通りである。この表からわかるようにR相およびM相は、析出物の晶癖面 $(111)_{B2} // (111)_{Ti_{11}Ni_{14}}$ に垂直な方向に伸び、平行な方向 $(E_x, (1\bar{1}0)_{B2} // (3\bar{2}\bar{1})_{Ti_{11}Ni_{14}})$ に縮む。実際R相の $[00-1]_R$ とM相の $[\bar{1}0]_M$ は、マトリックスの $(111)_{B2}$ に対応する方位の中では最も大きく伸びる方位となっている。したがって、図3の析出物の異方性の違いと一義的な析出物とマルテンサイトとの方位関係からARSMEの発現機構は図4に示す通りになる。すなわち、R相およびM相変態の際、マトリックスには曲げの内側(圧縮応力場で時効)では応力軸方向に、外側(引張応力場で時効)では軸に対し垂直な方向に伸びる方位を持つバリエーションが生じるため、拘束時効で記憶させた形状と逆の形状に自発的に変化すると説明できる。析出物とマルテンサイトとの方位関係が一義的に定まる理由としては、このような方位でバリエーションが生じると表1に見られるように、ひずみの大きい $Ti_{11}Ni_{14}$ の半径方向に面法線をもつ面 $(E_x, (1\bar{1}0)_{B2})$ の面間隔が析出物のそれと近くなることにより、図4に示すような半径方向のひずみ場が小さくなるためと考えられる。

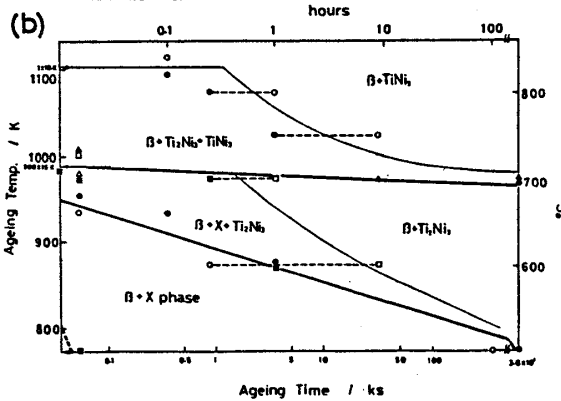
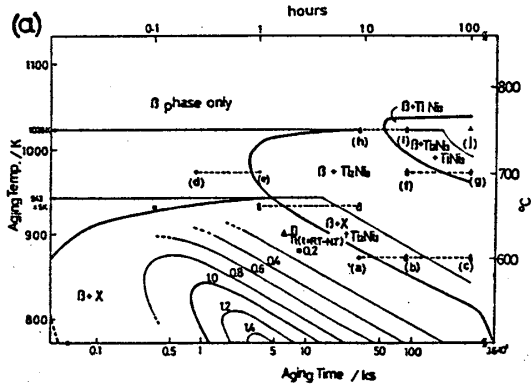


図1. TiNiのTTT図と自発形状変化量
(a) Ti-52at%Ni (b) Ti-54at%Ni

図2. B2構造をベースと仮定して得られた $Ti_{11}Ni_{14}$ の原子配列モデル (B2のTiサイトのみを示す。)

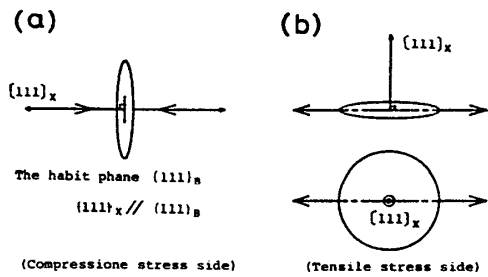
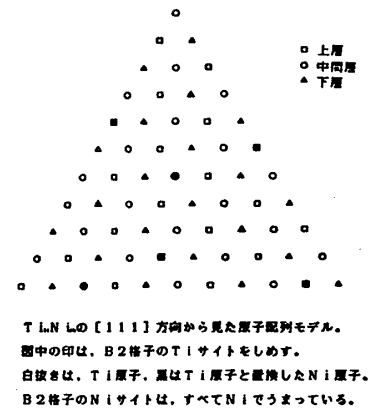
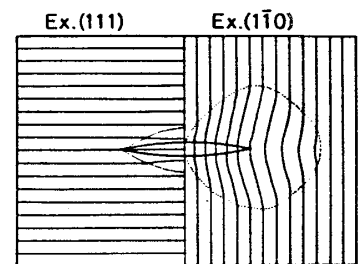


図3. $Ti_{11}Ni_{14}$ の拘束時効析出異方性

図4. $Ti_{11}Ni_{14}$ 周辺の応力場の模式図



TiNi (B2)		Ti ₁₁ Ni ₁₄ (R)		TiNi (R)		TiNi (M)	
(hkl)	d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)	d (Å)	(hkl)	d (Å)
100	3.02	210	2.95	11·1	3.02	100	2.89
110	2.14	321	2.09	03·0	2.12	020	2.06
111	1.74	111	1.70	00·3	1.76	102	1.91
a=3.02Å		a=6.61Å α=113.7°		a=6.37Å c=5.21Å		a=2.89Å b=4.12Å c=4.62Å β=96.8°	
		(Ti-54at%Ni500°C 100hr Xray diffraction)		(Ti-51at%Ni400°C (by otsuka) 20hr Xray diffraction)			

表1. B2, Ti₁₁Ni₁₄, R, M各相の格子面間隔

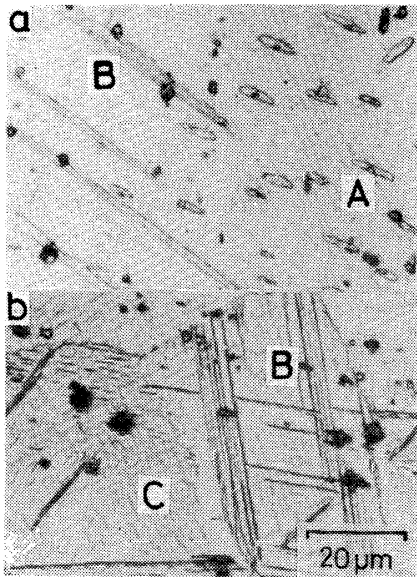


写真1. Ti-52at%Niの時効組織
(a) 973K, 100hr時効
(b) 873K, 25hr時効
(A: TiNi₃, B: Ti₂Ni₃, C: Ti₁₁Ni₁₄)



写真4. 拘束時効材のM相組織
673K, 50hr時効液体窒素で冷却後

- 1) The habit plane of Ti₁₁Ni₁₄ : {111}_B thin plate-like
- 2) The relationship of Ti₁₁Ni₁₄ and R-phase or M-phase :
{111}_X//{111}_R{00·1}_R//{101}_M

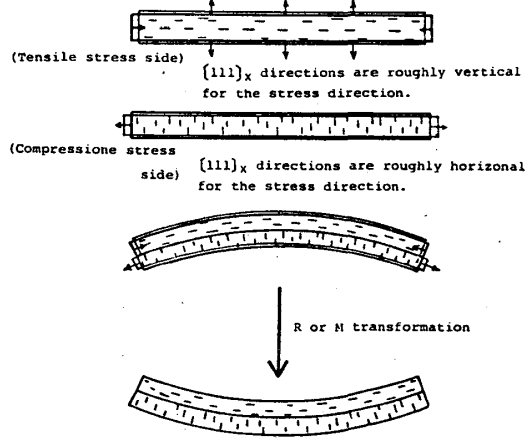


図5. ARSMEの発現機構模式図

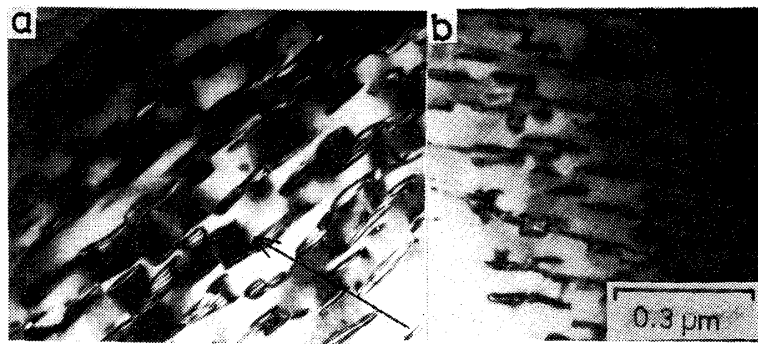


写真2. 拘束時効材(矢印は応力軸方向)(a)曲げ内側 (b)外側

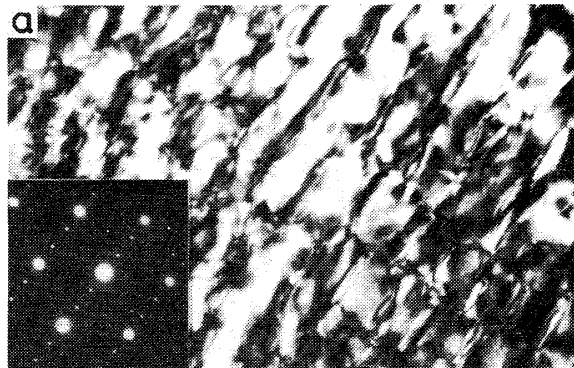


写真3.
拘束時効材の
R相組織
673K, 50hr時効
(a)内側, (b)外側

