予荷重試験による Ti-Ni 合金の応力誘起変態*

轟 恒彦** 田村 裕一***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 6 (1986), pp. 546-554

The Stress-induced Transformation of a Ti-Ni Alloy by the Pre-load Test Method

Tsunehiko Todoroki** and Hirokazu Tamura***

In this study, the stress dependence of strain-and electrical resistance-temperature relations is investigated by thermal-cycling tests with tensile pre-load for Ti-Ni alloys (49.8 and 50.2 at%Ni) heat-treated at temperature between 743 K and 933 K. The resulting stress(σ)-transformation temperature(T) diagrams are, then, analyzed in detail. The results are summarized as follows.

(1) The σ - T diagram in the present study shows similar aspects to that in the tensile test by Miyazaki *et al.* except for the low stress range in which an analysis with enough accuracy could not be made in tensile test.

(2) The σ - T relation of the R $\rightarrow$ M transformation is not linear and is divided into three parts according to the stress level; (a) low-stress part with large $d\sigma/dT$, (b) middle-stress part with small $d\sigma/dT$ and (c) high-stress part with relatively large $d\sigma/dT$. While the R-phase transformation strain increases as the stress becomes larger in the stress range of part (a), it remains constant in the stress range of parts (b) and (c). In the part (c), the R $\rightarrow$ M transformation takes place before the interaxial angle of the R-phase reaches a maximum. Furthermore, in the stress range of part (c), it is noted that stress dependence of the martensitic transformation strain becomes relatively small, that the residual strain becomes evident at A_f point, and that the apparent heat of transformation evaluated from the Clausius-Clapeyron formula increases.

(3) The electrical resistance at M_f point increases as stress becomes larger. As for the R $\rightarrow$ M transformation, the amount of the increase is found to be approximately twice as large as the value estimated from the elongation of the sample during transformation and the apparent increase in the specific resistance which brings residual resistance at A_f point.

(Received January 20, 1986)

Keywords: titanium-nickel alloy, shape-memory alloy, martensitic transformation, stress-induced transformation, pre-load test, Clausius-Clapeyron formula, R-phase transformation, electrical resistance

I. 緒 言

形状記憶合金は外部応力がかかる状態で使用されることが多いので、実用特性の解明には応力誘起変態の研究が重要である。Ti-Ni 合金の応力誘起変態は主に引張試験によって研究されてきており⁽¹⁾⁻⁽¹⁷⁾、次のことが明らかにされている。

(1) 荷重負荷時の応力-ひずみ線図は試験温度により 2 種に大別される。この境界温度を M_d とすると⁽³⁾⁽⁶⁾、 M_d 以下では、リュダース的変形を示すステージ I、加工硬化率の大きいステージ II および加工硬化率の小さいステージ III の 3 段の変化を示す。 M_d 以上ではステージ I がなくなる。また、R 相が生成する合金では、R 相が関与するス

テージがステージ I の前に現われる⁽⁸⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。R 相変態は形状記憶効果⁽¹⁸⁾⁻⁽²²⁾も擬弾性⁽¹⁶⁾も示すことが確認されている。

(2) 降伏応力の試験温度依存性は 3 つの温度減に分けられる。 M_s 以下では温度が下がると降伏応力が増し、 M_s - M_d 間では温度が上ると降伏応力が増す。そして、 M_d 以上では降伏応力の温度依存性が小さい。R 相がない合金では、 M_s - M_d 間で B2 $\rightarrow$ M の応力誘起 M 変態が起きる。また、R 相が生成する合金では M_s - T_x 間で応力誘起 R 相変態が起これ、その降伏応力は温度が上ると上昇する。そして、 M_s - T_x 間で R $\rightarrow$ M の応力誘起 M 変態が起きる。ここで、 T_x は、R 相と M 相の誘起される応力が等しい温度とする⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

** 松下電器産業株式会社エアコン事業部 (Air-conditioner Division, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kusatsu)

*** 古河電気工業株式会社中央研究所 (Central Research Lab., The Furukawa Electric Co., Ltd., Tokyo)

* 1985 年 10 月日本金属学会新潟大会に一部発表

(3) 最近, Miyazaki ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾は応力誘起変態に及ぼす組成と熱処理の影響を系統的に詳しく調べ, 擬弾性改善熱処理条件を見出すと共に, M_s - M_d 間における降伏応力の温度依存性が温度 T_0 において直線性からずれることを見出し, このずれはすべり変形が開始することによるとした. また, 応力誘起 R 相変態の開始応力の温度依存性は M 変態に比べ非常に大きいことも見出している.

一方, 実用上, 熱エネルギーを機械エネルギーに変換する場合には, 応力下で温度を変化させる. 例えば, Ti-Ni 合金に重り(応力)をかけて冷却・加熱すると低温で伸び高温で縮む変形挙動を示す⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾⁽²³⁾. このような変形も応力下の変態であり, 応力誘起変態であるが, この方法(以後, 予荷重-Preload-試験と呼ぶ)による研究は少ない. 予荷重試験により, Shuerch⁽²⁴⁾は荷重が増すと変態温度が上昇することを見出した. また, Cross ら⁽²⁵⁾はこの方法により冷却・加熱における仕事量を求めており, Hsu と Wechsler⁽²⁶⁾は変態ひずみの応力依存性を調べた. さらに, 筆者ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾はコイル試料についてではあるが, R 相変態をも含めた変位-温度曲線の応力依存性を調べ, 相変態の観点から応力下の加熱, 冷却に伴う変形挙動を明らかにした.

以上のように, 応力誘起変態の研究は 2 種の試験方法でなされてきている. 引張試験の結果では M_s 付近で降伏応力は極小値を示すのみで無応力下の M_s と連続しない. これは, M 晶や双晶の界面移動の摩擦力とされているが⁽¹⁰⁾, 無応力下の M_s 付近の低応力における変態開始温度の応力依存性を把握できていない. また, T_0 での降伏応力の温度依存性の折れ曲がりやすべり変形で考察されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾が, T_0 はステージ I の降伏応力に関するものであり, 一方, ステージ III の開始応力をすべり変形の開始とする研究⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾⁽²⁸⁾もあり, 更に検討すべき課題を残している. 一方, 予荷重試験では直線試料での詳しい研究はなされていない.

予荷重試験では冷却・加熱に伴う変態を調べるため, M_s 付近の低応力での応力誘起変態もひずみ変化として現われるので, 変態温度の応力依存性の全体像をとらえることができる. その結果を, 引張試験では最も詳しい Miyazaki らの結果と比較検討し, 応力誘起変態の研究手段として予荷重試験も有効なことを示すと共に, Ti-Ni 合金の応力誘起変態を考察することが本研究の目的である.

II. 実験方法

試料組成は 49.8 および 50.2 at%Ni の 2 種類である. 電解ニッケルとスポンジチタンを高周波溶解し, 熱間圧延後, 冷間伸線によって直径 0.75 mm の線材とした. 熱処理は, 直線状で 743 K および 773 K は大気中, 823 K および 933 K は真空中で各々 3.6 ks 加熱し, 空冷した. 酸洗いたした試料をチャック間距離 60 mm の試験装置にとりつけ, A_f 点以上に加熱した後引張荷重(予荷重)をかけ, ふ

っ素系不活性液体中にて冷却・加熱し, ひずみ(ϵ)-温度(T)曲線を求めた. そして, 種々の予荷重すなわち応力(σ)についての ϵ - T 曲線の交点から変態温度を求め, 変態温度の応力依存性(以後, 単に σ - T 関係と呼び, その勾配を $d\sigma/dT$ と記述する)を求めた.

電気抵抗(ρ)-温度(T)曲線は直流 4 端子法により, ϵ - T 曲線測定と同時に測定した. 無応力下の変態温度および変態熱(ΔH_0)は D.S.C. 測定によって求めた. その冷却・加熱速度は 0.33 K/s で縦レンジは 5 mcal/s である. ΔH_0 は変態時の D.S.C. ピーク下の面積から求めたが, インジウムを使用して machine factor(ばらつきは標準偏差で $\pm 2.6\%$ であった)を求め, 補正を行った. ベース・ラインは Dautovich ら⁽²⁹⁾のように, ピークの中央で左右のベース・ラインを垂直につないだものとした.

なお, 変態温度の呼称は, 応力下の場合も M_s , M_f , A_s , A_f 等を用いるが, 無応力下と応力下の区別が必要な場合にはその旨を記述する.

III. 実験結果および考察

1. ϵ - T 曲線および ρ - T 曲線の応力依存性

実験に用いた試料の無応力下の変態は, D.S.C. 測定の結果, 933 K および 823 K 熱処理では $B2 \rightleftharpoons M$ 変態, 773 K および 743 K 熱処理では $B2 \rightarrow R \rightarrow M$ 変態であった.

(1) $B2 \rightleftharpoons M$ 変態

Fig.1 に代表例として 49.8 at%Ni, 823 K 熱処理試料の ϵ - T 曲線の応力依存性を示す. $\sigma = 153$ MPa を例にとると, 冷却時には M_s で急激なひずみ変化が開始して M_f で終了し, 以後はゆるやかな変化となる. 加熱時には A_s でひずみが急にやり始め, A_f でやり終る. 高応力では, ひずみは A_s 以下の温度でも徐々に回復している様子である. 応力が高いほど M_s と M_f での折れ曲がり鋭くなり, また, M 変態のひずみ量が増す. 逆変態においては, 応力が高いほど A_s と A_f での変化は緩やかになり, A_f での残留ひずみ量が増す.

Fig.2 は Fig.1 に対応する ρ - T 曲線の応力依存性である. 図中に示す変曲点 M_s , M_f , A_s および A_f は, 無応力下では D.S.C. 測定による変態開始温度と, 応力下では ϵ - T

Fig.1 Effect of tensile stress(σ) on the tensile strain vs. temperature(ϵ - T) relation for a Ti-49.8 at%Ni alloy heat-treated at 823 K.

Fig. 2 Effect of tensile stress (σ) on the electrical resistance vs. temperature (ρ - T) relation for the Ti-49.8 at%Ni alloy heat-treated at 823 K.

曲線の各変曲点温度と良い一致を示す。無応力下では従来の研究⁽³⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾と同じく M_s 点で ρ は降下するが、応力が増すに従って M_f 点の抵抗値が増加し、60 MPa では M_s 点で ρ が上昇する。以後、応力が高くなるほど M_s - M_f 間の電気抵抗上昇分が増加する。この理由については後述する。 M_f 点以下では無応力下の M 相の ρ - T 曲線とほぼ同じ勾配の直線変化となる。逆変態においては、応力が高いほど残留抵抗が増す。

(2) B2 $\rightarrow$ R $\rightarrow$ M 変態

Fig. 3 に 49.8 at%Ni, 743 K 熱処理試料の ϵ - T 曲線の応力依存性を示す。この図では、R 相変態温度と M 変態温度の推移を示すため、 ϵ - T 曲線を温度/応力/ひずみ座標で 3 次元的に表現した。

変態の概要は次の通りである。低応力では B2 $\rightarrow$ R と R $\rightarrow$ M の変態に対応して 2 段のひずみ変化を示す。R 相変態温度の応力依存性は小さく、M 変態温度の応力依存性は大きいので、応力が高くなると R 相存在温度域は狭くなり、 $\sigma \approx 210$ MPa で R 相変態と M 変態はほぼ同じ温度で起きようになる。R 相変態と M 変態がほぼ同じ温度で誘起される応力すなわち R 相存在温度域の最大応力を σ_x と呼ぶことにする。 σ_x 以上では B2 相から直接に M 相が応力誘起される。M 変態時の ϵ - T 曲線は低応力では緩やかな変化であるが、応力が高くなると、ひずみ変化の開始と終了が明確になる。逆変態の開始と終了も応力が高くなると明

Fig. 3 Effect of tensile stress (σ) on the tensile strain vs. temperature (ϵ - T) relation for the Ti-49.8 at%Ni alloy heat-treated at 743 K.

Fig. 4 Effect of tensile stress (σ) on the electrical resistance vs. temperature (ρ - T) relation for the Ti-49.8 at%Ni alloy heat-treated at 743 K.

確になるが、これは、Fig. 1 と対照的である。

Fig. 4 に Fig. 3 と対応する ρ - T 曲線の応力依存性を示す。無応力下は従来の研究⁽³⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾と同じく、R 相形成がある場合に典型的なパターンを示す。応力が高くなると、 M_f 点の抵抗値が増加する。そして、 $\sigma = 123$ MPa 以上の応力になると M_s 点で ρ が上昇ようになる。さらに応力が増し、 σ_x 以上の応力である 234 MPa では、B2 相から直接に M 相になる変態が起きると予想される。この場合、234 MPa における M_f 点の抵抗値は、 σ_x 以下である 177 MPa に比べ、R 相変態による抵抗上昇分だけ減少することが予想されるが、そのような減少は認められない。この理由は後で考察する。

2. 変態温度および変態ひずみの応力依存性

Fig. 5 に ϵ - T 曲線と ρ - T 曲線の対応例を示す。両者の変曲点温度はほぼ一致する。変態温度は ϵ - T 曲線から求めた。また、ひずみ量としては、R 相変態によるひずみ量 $\Delta\epsilon_{R1}$ 、M 変態開始までに R 相が受けもつ全ひずみ量 $\Delta\epsilon_{R2}$ 、M 変態によるひずみ量 $\Delta\epsilon_M$ 、および、逆変態における A_f 点での残留ひずみ量 $\Delta\epsilon_P$ を求めた。 $\Delta\epsilon_{R2} - \Delta\epsilon_{R1}$ は温度低下に伴う R 相の軸間角変化に起因する⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾ひずみ変化である。

Fig. 6 および Fig. 7 には各々 49.8 および 50.2 at%Ni 試料の変態温度の応力依存性すなわち σ - T 関係図を示す。

Fig. 5 Comparison of the tensile strain vs. temperature (ϵ - T) relation with the electrical resistance vs. temperature (ρ - T) relation, and definition of various tensile strains.

Fig. 6 Tensile stress (σ)-transformation temperatures (T) diagrams for the Ti-49.8 at%Ni alloys.

Fig. 7 Tensile stress (σ)-transformation temperatures (T) diagrams for Ti-50.2 at%Ni alloys.

Fig. 8 Effect of tensile stress (σ) on various tensile strains noted in Fig. 5.

本研究の予荷重試験法によれば、無応力下の M_s 点付近の低応力における変態温度を捉えることができる。Fig. 8 には各ひずみ量の応力依存性を示す。

(1) $B2 \rightleftharpoons M$ 変態

Fig. 6 および Fig. 7 には 823 K 熱処理試料の結果を示し

たが、50.2 at%Ni, 933 K 熱処理試料でのみ加熱時の σ - T 関係がほぼ直線であった。正変態において約 30 MPa 以下では $d\sigma/dT$ は大きい、それ以上の応力では σ - T 関係は直線に近い。逆変態においても、約 30 MPa を境に $d\sigma/dT$ に違いが認められる。ひずみ量については、約 30 MPa 以上で $\Delta\epsilon_M$ も $\Delta\epsilon_P$ も増加するが、 $\Delta\epsilon_M$ は急増した後は応力依存性が小さくなる。 $\Delta\epsilon_M$ が小さい値を示すのは生成した M 相が特定方位のバリエーションに揃っていないためであり、約 30 MPa 以上になると応力に対し好ましい方位の M 相が生成し、 $\Delta\epsilon_M$ が増加するものと考えられる。Hsu と Wechsler⁽²⁵⁾ は変態ひずみの応力依存性を 2.5% ひずみまで調べているが、本研究と類似の増加傾向を見出している。 $\Delta\epsilon_P$ の増加はすべり変形の導入によるものであり、逆変態温度を高くし、また、逆変態時のひずみ変化を緩かにする原因となっていると考えられる。

(2) $B2 \rightarrow R \rightarrow M$ 変態

R 相変態の σ - T 関係は、40~50 MPa (図中の σ_1) までは $d\sigma/dT$ が大きく、それ以上では $d\sigma/dT$ が 25 MPa/K 前後のほぼ直線となる。一方、M 変態の σ - T 関係は直線性を示さず、3 つの部分に分けられる。 σ_1 以下の $d\sigma/dT$ の大きい部分、 σ_2 前後の $d\sigma/dT$ の小さい部分、および、それ以上の応力での $d\sigma/dT$ の比較的小さい部分である。ここで、 σ_2 は σ - T 関係の曲率が変わる点付近の応力とする。773 K 熱処理試料でも σ_x が低い他は類似の傾向を示した。

次に、ひずみ量の応力依存性に対比して考察する。 σ_1 までは応力が高くなるに従って $\Delta\epsilon_{R1}$ が増加する。すなわち、応力が高くなると R 相変態において特定方位の R 相バリエーションの生成量が増す領域である。この領域では M_s - M_f 間の温度幅が広い。 σ_1 以上では $\Delta\epsilon_{R1}$ は一定 (0.4% 前後) となる。すなわち、R 相変態において特定方位のみの R 相バリエーションが生成する。そして、 M_s - M_f 間の温度幅は狭くなる。更に応力が高くなると、 $\Delta\epsilon_{R2}$ がある応力 (σ_2) 以上で減少してゆく。これは応力増加に伴い M 変態温度は上昇するが、R 相軸間角変化には応力は影響しない⁽²⁷⁾ ので、R 相軸間角変化が最大値に達する前に M 変態が起きるためと考えられる。一方、 $\Delta\epsilon_M$ の応力依存性は 2 つの直線で近似でき、その折れ曲がり点の応力は σ_2 にほぼ一致している。 σ_2 以上では M 変態開始と終了時の ϵ - T 曲線の折れ曲がり急となり、応力が高くなるに従って $d\sigma/dT$ は大きくなり、 σ_x 以上の $B2 \rightarrow M$ 変態へと続く。このように、 σ - T 関係は直線性を示さず、また、 $d\sigma/dT$ は徐々に変わるのであって、直線が折れ曲がるような変化は示さない。また、相図的には σ_x で M 変態が $R \rightarrow M$ から $B2 \rightarrow M$ に変わるものであるが、 σ_x で $d\sigma/dT$ が急変することもない。Fig. 6 および Fig. 7 において σ_2 以上の M_s 点と M_f 点の間に測定点を示すものがあるが、これは M 変態が最初 0.2% 程度ひずみ変化し、次いで大きなひずみ変化を示す 2 段となるも

のである。R 相存在温度域が広い試料では、 σ_2 前後で比較直線性の良い σ - T 関係を示す。

逆変態は M $\rightarrow$ B2 である。 σ_1 以下では $d\sigma/dT$ は大きい。それ以上では σ - T 関係の直線性は良い。Ni 濃度が高く、また、熱処理温度が低くなると R 相変態温度が上昇あるいは逆変態温度が低下する。

3. 引張試験による応力誘起変態との比較

Miyazaki ら⁽¹²⁾の引張試験による変態開始応力 (σ_M) の温度依存性の結果に、併記されている ρ - T 曲線から M_s 点および M_s 点を求め、また、別に報告されている R 相変態開始応力の温度依存性の結果⁽¹⁴⁾を組み合わせると、B2 $\rightarrow$ R 変態と R $\rightarrow$ M 変態について本研究と同様の σ - T 関係図が得られる。そして、 $d\sigma/dT$ は R 相変態については 17 MPa/K、R $\rightarrow$ M 変態については、折れ曲がり点の応力 (σ_S) 以下では 3~5 MPa/K、以上では 6~8 MPa/K である。一方、本研究では、R 相変態については 20~27 MPa/K、R $\rightarrow$ M 変態については、 σ_2 前後で 2~3 MPa/K、 σ_X 付近では 5~10 MPa である。Miyazaki らの結果において σ_S 以下の $d\sigma/dT$ は無応力下の M_s 近くの温度の測定点まで含めると上記の値より小さくなり、本研究における σ_2 前後の値になる。また、R 相変態の $d\sigma/dT$ は本研究では R 相存在温度域が大きいほど小さくなるので、Miyazaki らの結果と対比する値としては 20 MPa/K が妥当である。従って、引張試験の結果と本研究の結果は非常に良い一致を示す。すなわち、予荷重試験も応力誘起変態を捉えていることが明らかである。

ただし、逆変態については試験法によって異なる。本研究においては応力が高くなると逆変態温度は上昇するのみであるが、引張試験⁽¹²⁾では逆変態応力 σ_R は試験温度が高くなるとある温度以上では逆に低下を示す変化をする。これは、正変態の履歴が温度であるか応力であるかの違いに由来するものと考えられる。今、逆変態温度が等しい条件を考えると、引張試験では予荷重試験に比べ高い応力で正変態が起きるので、転位などの欠陥が増え、逆変態応力は低下する。このように、同じ逆変態温度を示す応力は予荷重試験より引張試験のほうが低くあらわれ、応力あるいは試験温度が高くなるほどその差が顕著になる。

4. σ - T 関係が直線性を示さないことに関する考察

Miyazaki ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾は σ - T 関係が温度 T_0 (応力 σ_S) において直線性からずれること、すなわち、折れ曲がることを見出し、すべり変形の開始によるものとした。その理由は、 σ_S 以上では除荷時の残留ひずみが増大することによる⁽¹¹⁾。 σ_S は本研究にあてはめると、 σ_2 以上で $d\sigma/dT$ が徐々に増加するところに対応しており、 $\sigma_S < \sigma_X$ である。本研究においても σ_2 以上では $d\sigma/dT$ が徐々に増加するので、すべり変形が起きている裏付けとなる。このように、結果的には、すべり変形がみられるが、この折れ曲がりの原因がすべりか否かは不明である。

本研究は予荷重試験であり、冷却時のひずみ変化を測定している。通常、冷却によるすべり変形開始は考えられないので、本研究におけるひずみ変化開始は変態が関与するものである。仮に、冷却過程ですべり変形が開始するとすれば、それは変態に先立って剛性率の低下が起きることであり、その場合、 $d\sigma/dT$ は低下するはずである。しかし、実験の結果では、 σ_S 以上では $d\sigma/dT$ は大きくなっている。また、コイル試料(せん断力が働く)では R $\rightarrow$ M 変態が応力レベルにより 2 つに分かれる挙動が観察された⁽²⁷⁾。従って、 σ - T 関係の折れ曲がりの原因は変態のおこりかたが変わることによるものであり、すべりの導入はその変態の結果であると考えられる。その変態様式の違いがどのようなものかは現段階では明らかでないが、応力下の変態と無応力下の変態の違いを示唆する結果を次に述べる。

なお、Miyazaki ら⁽¹²⁾によると、 σ_S が高いほど擬弾性は高応力、広温度範囲で起きる。本研究と対比すると、それは R 相存在温度域が大きいこと (σ_X が高いこと) に相当する。擬弾性を改善する熱処理は R 相存在温度域を大きくする処理である。R 相変態は繰返し寿命特性も優れており⁽³⁰⁾、Ti-Ni 合金の実用特性改善に R 相は大きな役割をはたしているといえる。

(1) みかけの変態熱の応力依存性

変態温度の応力依存性は直線性を示すことが多く、これは、相変態における圧力と温度の効果を記述する次式 (Clausius-Clapeyron の式)⁽³¹⁾ が成り立つためとされている。

$$d\sigma/dT = -\Delta H(\sigma)/T_0(\sigma) \cdot \Delta \varepsilon(\sigma) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta F(\sigma)$ 、 $T_0(\sigma)$ および $\Delta \varepsilon(\sigma)$ は各々応力下における変態熱、変態温度および変態ひずみ量である。Wollants ら⁽³¹⁾は熱力学的な考察により、 $\Delta H(\sigma)/T \gg \Delta C_p$ 、 $\Delta C_p = [\partial \Delta H(\sigma)/\partial T]_\sigma$ で $\Delta H(\sigma)/T$ が一定の場合には $d\sigma/dT$ は一定となるが、そうでない場合には $d\sigma/dT$ は一定にならないことを示した。すなわち、従来の研究では σ - T 関係が直線性を示すことが Clausius-Clapeyron の式に従うためという表現がなされるが、直線性を示すことは Clausius-Clapeyron の式における特別な場合に対応する。

熱弾性型 M 変態については、単結晶⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾のみならず多結晶⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾についても式 (1) による考察がなされているが、その場合、 $T_0(\sigma)$ を無応力下の変態温度 $T_0(0)$ とし、 $\Delta \varepsilon(\sigma)$ も $T_0(0)$ に近い温度での値として式 (1) より $\Delta H(0)$ を求めて、他の方法で求めた無応力下の変態熱と比較していた⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾⁽³²⁾⁽³⁴⁾。式 (1) より $\Delta H(\sigma)/T$ が一定で $d\sigma/dT$ が一定であれば $\Delta \varepsilon(\sigma)$ も一定である。引張試験においては、 $\Delta \varepsilon(\sigma)$ はステージ I のひずみ量とするが、ステージ I の終了では単一バリエーションが優勢となるので、試験温度によって $\Delta \varepsilon(\sigma)$ は大きく変化しないため、そのような取扱いが可能であったと思われる。

本研究においては R 相変態の σ - T 関係はほぼ直線となるが、M 変態のそれは直線とならない。そして、引張試験

とは違って、 $\Delta\epsilon(\sigma)$ は σ により大きく変る。このような場合、式(1)を用いれば応力下における $d\sigma/dT$ 、 $T_0(\sigma)$ 、および $\Delta\epsilon(\sigma)$ から $\Delta H(\sigma)$ すなわち変態熱の応力依存性を求めることができると思われる。式(1)は核生成や変態の駆動力に対する応力の影響を考慮せずに、純粋な熱力学的見地から、単結晶に対して導びかれたもの⁽³¹⁾である。多結晶である本研究に式(1)が適用されるか否かの議論(特に $\Delta\epsilon(\sigma)$ の取り扱い)は今後の課題であるが、 $\Delta H(\sigma)$ をみかけの変態熱と考えて式(1)により求めた、 σ - T 関係は連続曲線として測定されるのではなく、個々の M_s 点(あるいは M_s 点)を結んだものである。そこで、 $d\sigma/dT$ 、 $T_0(\sigma)$ および $\Delta\epsilon(\sigma)$ は次のように定義した。 $d\sigma/dT$ は隣り合った M_s' (あるいは M_s)点を結んだ直線の勾配とし、その $d\sigma/dT$ に対する $T_0(\sigma)$ および $\Delta\epsilon(\sigma)$ は、その隣り合った M_s 点(あるいは M_s 点)の中間値とした。 $T_0(\sigma)$ は応力下における変態時の化学的自由エネルギー変化 ΔG が0の温度であり、無応力下の変態温度 $T_0(0)$ とは異なったものとなる。この $T_0(\sigma)$ の定義についても種々の議論があるが⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾、ここではTongとWayman⁽³⁵⁾による $T_0(\sigma) = (M_s + A_f)/2$ とした。

Fig.9に49.8at%NiのR相が存在する試料の結果を示す。上記のような測定値の定義のため結果のバラツキは大きい但し次の傾向が認められる。R相変態の $\Delta H(\sigma)$ は応力に依存せずほぼ一定である。これは、 $d\sigma/dT$ および $\Delta\epsilon(\sigma)$ がほぼ一定であることに起因している。一方、M変態については、 σ_2 以上の応力になると $\Delta H(\sigma)$ は急増し、 σ_x 以上では増加が緩やかになる。 $\Delta H(\sigma)$ の増加は $d\sigma/dT$ と $\Delta\epsilon(\sigma)$ の増加に起因している。さて式(1)によって求まる $\Delta H(\sigma)$ は次式で表わされるものである⁽³⁶⁾。

$$\Delta H(\sigma) = \Delta H_{ch} + \Delta H_{el} \quad (2)$$

ここで、 ΔH_{ch} は変態時の化学的エンタルピー変化、 ΔH_{el} は変態に伴う弾性ひずみエンタルピーである。そして、 $\Delta H(\sigma)$ および ΔH_{ch} は本研究の場合マイナス記号であり、 ΔH_{el} はプラス記号である。式(2)より、 $\Delta H(\sigma)$ の増加は ΔH_{ch} の増加あるいは ΔH_{el} の減少を必要とする。変

Fig.9 Effect of tensile stress(σ) on the $\Delta H(\sigma)$ calculated from equation (1) for the Ti-49.8at%Ni alloy heat-treated at 743 K(left) and 773 K(right).

態前にすべり変形が起きているとすると、後述のD.S.C.測定結果が示すように、転位の存在は変態熱を減少させる。これは、式(2)の ΔH_{el} が増すためである。従って $\Delta H(\sigma)$ の増加は変態そのものに起因すると考えるほうが妥当である。また、 σ_1 以上ではR相は特定方位のバリエーションが優勢であると考えられるので、次に続くM変態は単一バリエーションの変態となる。バリエーションの数が少ないほど ΔH_{el} は小さい⁽³⁶⁾ので、式(2)により $\Delta H(\sigma)$ は増加する。Fig.9において σ_1 から $\Delta H(\sigma)$ が急増するのではないが、単一バリエーション化も $\Delta H(\sigma)$ の増加に関係していると考えられる。

Fig.10はR相がない試料の結果である。約30 MPa以上で $\Delta H(\sigma)$ は急増する。低応力では $d\sigma/dT$ は大きい但し $\Delta\epsilon(\sigma)$ が小さいため $\Delta H(\sigma)$ は小さくなる。応力が高くなると特定方位のM相バリエーションに揃うので ΔH_{el} が減少し、 $\Delta H(\sigma)$ が増加すると考えられる。しかし、熱弾性型M変態において ΔH_{el} は通常小さいので⁽³⁵⁾、 $\Delta H(\sigma)$ の増加には ΔH_{ch} 自身の変化が大きいたことが予想される。

次に、 $\Delta H(0)$ をD.S.C.測定から求めた変態熱 ΔH_0 と

Fig.10 Effect of tensile stress(σ) on the $\Delta H(\sigma)$ calculated from equation (1) for the Ti-49.8at%Ni alloy heat-treated at 823 K(□) and 933 K(Δ).

Fig.11 Heat of transformation ΔH_0 obtained by D.S.C.measurement. T_{HT} : heat-treatment temperature.

比較する。Fig. 11 に ΔH_0 と組成および熱処理度の関係を示す。従来の変態熱の測定結果[†]によると、M $\rightarrow$ B2 変態については +1.1 $\sim$ +2.1 kJ/mol^{(10) (29) (37) - (40)}, R $\rightarrow$ B2 変態については +280 あるいは +345 J/mol⁽⁴⁰⁾ であり、最近の結果^{(41) (42)} では B2 $\rightarrow$ M 変態について -1.45 $\sim$ -1.50 kJ/mol である。本研究の結果はそれらの結果とほぼ一致する。 ΔH_0 は Ni 濃度が高いほど小さい。そして、熱処理温度が低くなると、すなわち、転位などの欠陥が残っているほど ΔH_0 は低下する。これは加工度が増すと ΔH_0 が低下する⁽⁴¹⁾ ことと同じである。

$\Delta H(\sigma)$ を $\sigma=0$ に外挿した値 $\Delta H(0)$ は ΔH_0 より小さい。R 相変態については $\frac{2}{3}$ 程度、R $\rightarrow$ M 変態については $\frac{1}{2}$ 程度である。Melton と Mercier⁽¹⁰⁾ は Ti-Ni 合金について、式(1)による計算値のほうが大きい値とし、Miyazaki と Otsuka⁽¹⁶⁾ は Ti-Ni-Fe 合金について、式(1)による計算値のほうが小さい値としている。これは、Miura ら⁽³²⁾ が Au-Cd 単結晶について、Takei ら⁽³⁴⁾ が Ti-Ni 単結晶について計算値と実測値の良い一致をみているのと対照的である。本研究における不一致の原因は、多結晶であることの外に、特に低応力における式(1)の取り扱いに検討を要するためである。すなわち、本研究の $\sigma=3.2$ MPa において、試料によっては $\Delta\epsilon_{R1}$ および $\Delta\epsilon_M$ が負(収縮)の値を示した。無応力下においては R 相変態⁽²¹⁾ も B2 $\rightarrow$ M 変態⁽⁴³⁾ も体積収縮する。このように、予荷重試験では、低応力において $\Delta\epsilon(\sigma)$ が負になる事実あるいは可能性があるため、種々のバリエーションが生成する σ_1 以下の応力では式(1)の適用に問題を残す。

しかし、 $\Delta H(\sigma)$ は式(2)で示されるみかけの変態熱として考えると、 σ_1 以上の応力範囲でおきる σ - T 関係の折れ曲がりに対応して $\Delta H(\sigma)$ が増加するのは、その原因はすべりの開始とするよりも応力下における変態そのものに変化が生じることを示唆していると考えられる。

(2) M 変態における電気抵抗の上昇

σ - T 曲線が示すように、応力下の M_f 点の電気抵抗は無応力下より上昇する。無応力下と応力下で M 相に違いがないとすると、この観察される電気抵抗上昇分 ΔR_{obs} は、M 変態における試料の伸びによる電気抵抗上昇分 ΔR_e と、 A_f 点における残留抵抗 ΔR_p をもたらす比抵抗上昇分 $\Delta\rho_p$ に起因するものと考えられる。

応力下の M_f 点と同じ温度の無応力下の M 相の比抵抗を ρ_{Mf}^0 、電気抵抗値を R_{Mf}^0 、応力下の A_f 点と同じ温度の無応力下の B2 相の比抵抗を ρ_{Af}^0 、電気抵抗値を R_{Af}^0 とし、試料の断面積および長さを、無応力下において各々 A および l 、応力下の M_f 点において各々 A_1 および l_1 として、応力下の A_f 点において各々 A_2 および l_2 とする。そして M 相は B2 相より 0.34% 体積収縮⁽⁴³⁾ すると仮定すると、

応力下の M_f 点における電気抵抗増加分 ΔR_{Mf} は次式となる。

$$\begin{aligned}\Delta R_{Mf} &= (\rho_{Mf}^0 + \Delta\rho_p) l_1 / A_1 - \rho_{Mf}^0 \cdot l / A \\ &= R_{Mf}^0 (l_1^2 / 0.9966 l^2 - 1) + \Delta\rho_p \cdot l_1 / A_1\end{aligned}\quad (3)$$

第 1 項は ΔR_e である。第 2 項は $\Delta\rho_p$ の寄与項で、 $\Delta\rho_p$ は B2 相と M 相で同じと仮定すると次式より求まる。

$$\Delta R_p = (\rho_{Af}^0 + \Delta\rho_p) l_2 / A_2 - \rho_{Af}^0 \cdot l / A \quad (4)$$

このようにして求めた ΔR_{Mf} が ΔR_{obs} と一致すれば応力下と無応力下の M 相は同じとしても良いが、それが一致しなければ M 相に違いがあることを意味することになる。

Fig. 12 に ΔR_{obs} , ΔR_e および ΔR_{Mf} の応力依存性を示す。823 K 熱処理、すなわち B2 $\rightarrow$ M 変態については、 ΔR_{obs} は ΔR_{Mf} に近い値となる。従って、観察された電気抵抗上昇は試料の伸びと変態時の転位などの欠陥の導入による比抵抗の上昇が主因であると言える。しかし、R 相が存在する試料では ΔR_{Mf} は ΔR_{obs} の半分程度にしか達しない。そして、 σ_x において ΔR_{obs} に際立った変化が見られないことは、相図的には σ_x において B2 $\rightarrow$ R $\rightarrow$ M 変態から B2 $\rightarrow$ M 変態に変わるものであるが、その B2 $\rightarrow$ M 変態においては B2 $\rightarrow$ R 変態の電気抵抗上昇分が保持されていることを意味している。このように、R $\rightarrow$ M 変態における電気抵抗上昇は応力下の M 相が無応力下の M 相と違ったものであることを示唆している。TiNi_{1-x}Cu_x 合金において $x=0.1$ では M 相は単斜晶であるが変態時の電気抵抗は上昇し、それ以上の x では斜方晶への変態により電気抵抗は上昇する⁽⁴⁴⁾。この結果を考慮すると、Ti-Ni 合金の応力誘起変態については M 相の結晶構造を含めた研究が必要と考えられる。

Fig. 12 Observed electrical resistance increase at M_f point (ΔR_{obs}) and calculated value (ΔR_{Mf}) caused by sample elongation at M_f point and specific resistance increase yielding residual electrical resistance at A_f point. ΔR_e is a calculated value caused only by sample elongation. Ti-49.8 at%Ni alloy.

† 1 mol = 1 g·atom = g·mol/2 = 53.3 g (TiNi) で統一した。従って、Dautovich ら⁽²⁹⁾ の g·mol は g·atom, Berman ら⁽³⁹⁾ の mol は g·mol となる。

Fig.13 Schematic illustration of the stress-induced transformations for three different testing conditions: (a) Pre-load test using straight sample (present work), (b) Tensile test using straight sample⁽¹²⁾ (14) and (c) pre-load test using coil sample⁽²⁷⁾.

(3) 試験方法による応力誘起変態の違い

Fig.13 に、試験方法による応力誘起変態開始温度の違いを模式的に示す。引張試験の結果は Miyazaki らの一連の報告⁽¹¹⁾ (12) (14) (16) から作成した。ここで、 R_1 および M_1 は各々種々のバリエントの状態、 R_2 および M_2 は各々特定バリエントの状態を意味している。実線は実際にひずみ変化として観察される変態温度、点線は観察されない変態温度である。そして、各試験法における M_1 あるいは M_2 が同じものか否かは不明である。コイル試料の場合は直線試料と異なり、せん断力が作用し、その応力分布が不均一なもとの変形であり、M 変態が分離する理由は明らかでないが、この図のような対比を行なうと、引張試験あるいは予荷重試験における σ - T 関係の折れ曲がりには、コイル試料における M 変態の分離と対応していることが明らかである。

Fig.13 において、 $R_1 \rightarrow M_1$ 変態の $d\sigma/dT$ は、無応力下の M_s 点と (T_x, σ_x) 点を結ぶ直線の勾配より大きい値である。これは、応力(ひずみ)下においては R 相が安定になるためであろう。一方、 $R \rightarrow M$ 変態の $d\sigma/dT$ と $B_2 \rightarrow M$ 変態の $d\sigma/dT$ は (T_x, σ_x) において連続する必要がある。このような、熱力学的な条件が M 変態を複雑にする理由であり、 σ - T 関係が直線性を示さない原因と考えられる。

IV. 結 言

Ti-Ni 合金直線試料に引張荷重をかけて冷却・加熱する予荷重試験により、ひずみ-温度曲線および電気抵抗-温度曲線を求め、応力誘起変態を調べた。その結果は次のように要約できる。

(1) 予荷重試験によると、引張試験では測定されていない無応力下の M_s 点付近の低応力における応力誘起変態も把握できる。その応力以上では、応力(σ)と変態開始温度(T)の関係は引張試験の結果⁽¹²⁾ (14) と良い一致を示す。

(2) $R \rightarrow M$ 変態の σ - T 関係は直線とならず、応力によって 3 区間に分けられる。(a) 低応力における $d\sigma/dT$ が大きい区間、(b) それに続く応力での $d\sigma/dT$ が小さい区間、および、(c) それ以上の応力での $d\sigma/dT$ が比較的大きい区

間である。(a) では応力が高くなるほど R 相変態のひずみ量が増し、(b) と (c) では R 相変態でのひずみ量は一定となり、(c) では R 相の軸間角変化が最大に達しない前に $R \rightarrow M$ 変態が開始する。また、(b) から (c) への移行に伴い、M 変態のひずみ量の応力依存性は比較的小さくなり、また、 A_f 点における残留ひずみが増すようになる。

(3) Clausius-Clapeyron の式から求めたみかけの変態熱は R 相変態についてはほとんど応力依存性を示さないが $R \rightarrow M$ 変態については (b) から (c) への移行に伴い急増する。

(4) 応力が高くなるほど、M 変態終了時の電気抵抗は増加する。無応力下に対するその増加量は、 $B_2 \rightarrow M$ 変態については、変態時の試料の伸びによる寄与と A_f 点における残留抵抗をもたらず比抵抗の上昇の寄与が主であるが、 $R \rightarrow M$ 変態についてはそれらの寄与の 2 倍に達する。

(5) 予荷重試験において引張試験と同様の σ - T 関係の折れ曲がり観察されたこと、および (3)、(4) の結果から σ - T 関係の折れ曲がりについては、相変態の見地からさらに検討する必要がある。

本研究の遂行にあたり、引張試験との対応で有益なご討論を頂いた、筑波大学 大塚和弘教授、日頃有益な御助言を頂いている、東北大学 本間敏夫教授、大阪大学 清水謙一教授ならびに古河電工㈱ 鈴木雄一博士に深く感謝いたします。

文 献

- (1) A.G.Rozner and R.J.Wasilewski: J.Inst. Met., **94**(1966), 169.
- (2) A.S.Sastri and M.J.Marcinkowski: Trans.Met. Soc. AIME, **242**(1968), 2393.
- (3) W. B. Cross, A. H. Kariotis and F. J. Stimler: NASA report, CR-1433(1969).
- (4) R.J.Wasilewski: Scripta Met., **5**(1971), 127.
- (5) R.J.Wasilewski: Met. Trans., **2**(1971), 2973.
- (6) V. N. Khachin and L. A. Solovov: Phys. Status Solidi, (**a**) **30**(1975), 671.
- (7) H.A.Mohamed and J.Washburn: J.Mater.Sci., **12**(1977), 469.
- (8) V.N. Khachin, V.E. Gjunter, V.P.Sivokha and A.S.Savvinov: Proc. of ICOMAT-1979, Boston, (1979), p.474.

- (9) T.Honma : *Proc. Joint U.S./Japan Seminar on Mechanical Behavior of Metals and Alloys*, Troy, (1979), p.72.
- (10) K.N.Melton and O.Mercier: *Acta Met.*, **29**(1981), 393.
- (11) S.Miyazaki, K.Otsuka and Y.Suzuki : *Scripta Met.*, **15**(1981), 287.
- (12) S.Miyazaki, Y.Ohmi, K.Otsuka and Y.Suzuki: *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-255.
- (13) T. Saburi, T.Tatsumi and S.Nenno: *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-261.
- (14) 大塚和弘: マルテンサイト変態とその応用シンポジウム予稿, 日本金属学会, (1983), p.17.
- (15) T. Saburi, M. Yoshida and S.Nenno : *Scripta Met.*, **18**(1984), 363.
- (16) S.Miyazaki and K.Otsuka : *Phil.Mag.*, **50**(1984), 393.
- (17) 木村重夫, 宮崎修一, 大塚和弘, 鈴木雄一: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), p.312.
- (18) V.N.Khachin, Yu I.Paskal', V.E.Gunter, L.A. Monasevich and V.P.Sivokha : *Phys. Metals Metallogr.*, **46**(1978), 49.
- (19) H.C.Ling and R.Kaplow: *Met.Trans.*, **11A**(1980), 77.
- (20) H.C.Ling and R.Kaplow: *Met.Trans.*, **12A**(1981), 2101.
- (21) H.C.Ling and R.Kaplow : *Mater. Sci. Eng.*, **51**(1981), 193.
- (22) M.Nishida and T.Honma : *J.de Phys.*, **43**(1982), C4-225.
- (23) W.J. Buhler and D. M. Goldstein : USP 3403238 (patented, 1968).
- (24) H. U. Shuerch : NASA report, CR-1232(1968). (C.M.Jackson, H.J.Wagner and R.J.Wasilewski: NASA report, SP-5110(1972), p.50 より引用).
- (25) C.H.Hsu and M.S.Wechsler : *Proc. Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformation*, Pittsburgh, (1981), p.1293.
- (26) 轟 恒彦: 日本金属学会誌, **49**(1985), 439.
- (27) 轟 恒彦, 田村裕一: 日本金属学会誌, **50**(1986), 538.
- (28) J.Perkins : *Scripta Met.*, **8**(1974), 1469.
- (29) D.P.Dautovich, Z.Melkvi, G.R.Purdy and C. V. Stager : *J. Appl. Phys.*, **37**(1966), 2513.
- (30) 轟 恒彦, 福田克己, 早雲忠彦, 鈴木雄一: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), p.311.
- (31) P. Wollants, M.De Bonte and J. R. Roos : *Z. Metallk.*, **70**(1979), 113.
- (32) S.Miura, T.Mori, N.Nakanishi, Y. Murakami and S.Kachi : *Phil.Mag.*, **34**(1976), 337.
- (33) K. Otsuka and K. Shimizu : *Proc. Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations*, Pittsburgh, (1981), p.1267.
- (34) F. Takei, T. Miura, S. Miyazaki, S. Kimura, K.Otsuka and Y.Suzuki: *Scripta Met.*, **17**(1983), 987.
- (35) H. C. Tong and C. M. Wayman : *Acta Met.*, **22**(1974), 887.
- (36) R. J. Salzbrenner and M. Cohen : *Acta Met.*, **27**(1979), 739.
- (37) F.E.Wang, W.J.Buehler and S.J.Pichart : *J. Appl. Phys.*, **36**(1965), 3232.
- (38) R.J. Wasilewski, S.R.Butler and J.E. Hanlon : *Mat. Sci. Jour.*, **1**(1967), 104.
- (39) H.A.Berman, E.D. West and A.G. Rozner : *J. Appl. Phys.*, **38**(1967), 4473.
- (40) 本間敏夫, 松本 実: 東北大学選研彙報, **29**(1974), 187.
- (41) 高島孝弘, 田部明芳, 西村 孝: 日本金属学会講演概要, (1984・4月), p.310.
- (42) 私市 優, 高橋幸久, 武井裕幸: 日本金属学会講演概要, (1985・10月), p.417.
- (43) K.Otsuka, T.Sawamura and K.Shimizu : *Phys. Status Solidi*, (**a**) **5**(1971), 457.
- (44) 守護嘉朗, 長谷川文紀, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, **37**(1981), 79.