

1. 緒言

Ti-Ni 系形状記憶合金は、加工熱処理を施したり第三元素を添加することなどにより、B2母相から通常のB19'マルテンサイト相への変態の前にR相変態を起こすようになる。冷却時にはこのようなB2→R および R→B19' の二段の変態を起こすが、加熱時は通常 B19'→B2の直接の逆変態を起こす。R相変態は変態温度ヒステリシスが小さく、熱サイクルをしてもその変態温度が殆ど変化しないなど、実用に際しての特性の良いことが知られている。

本研究では、第三元素としてAlを添加したTi-Ni 合金についてDSC測定を行なった結果、加熱時の逆変態と熱サイクルの特性について二元合金とは若干異なった挙動を見いだした。すなわち、第一点はTi-Ni 二元合金と同様、冷却時には二つの変態ピークが現れ、加熱時に一つのピークしか現れないが、このピークはB19'→R→B2 の逐次の逆変態によるものであることである。第二点は、R相変態のサイクルにより、その後のR→B19' 変態のMs点が著しく低下することである。これら二元合金とは異なる挙動を示す原因についても考察を加える。

2. 実験方法

標記の組成のボタンインゴット(重量10 g)を、Tiゲッターを用いてアーク溶解により作製し、放電加工などにより3mmφ のディスク試料を切り出した。この試料に1273 K、3.6 ks→I.W.Q. の最終熱処理を施した。変態温度はDSC測定により決定し、熱サイクルを行なってその変化を調べた。二段の変態を起こす場合、熱サイクルには次の二通りの方法がある。①冷却時にB2→R およびR→B19' 変態を起こさせた後加熱するもので、これをフルサイクルと呼ぶ。②冷却時にB2→R 変態だけが起きた後で加熱するもので、これをハーフサイクルと呼ぶ。

本研究では、R相変態のサイクルがR→B19' 変態のMs点に及ぼす影響を調べるため、フルサイクルのみの熱サイクルを与えたものと、フルサイクルとハーフサイクルを混合した熱サイクルを与えたものを行い、比較した。

3. 結果および考察

3.1. 加熱時の逆変態

図1は一回目のフルサイクルを行なった時のDSC曲線である。図中に示した矢印はMs, Mf, As, Afの各変態温度を示している。冷却時に303 K付近に現われるピークがB2→R 変態によるもの、また288 K付近のピークがR→B19' 変態によるものである。加熱時にピークは一つしか現われていない。しかし、このピークはB19'→B2の直接の逆変態によるものではないことが、図中に示した矢印の変態温度の大小関係から分かる。すなわち、B2→R 変態のMf点は314 Kでこれ以下の温度ではB2母相が存在し得ないはずである。しかるにAs点はそれよりも低い300 Kであるので、B19'→B2の直接の逆変態は開始し得ないことになる。したがってこのAs点では、B19'→R の逆変態が開始したと考えざるを得ない。

図2は図1のフルサイクルの後に行なったハーフサイクルのDSC曲線である。加熱時にはR相から母相への逆変態が起きている。このハーフサイクルによりR→B2 逆変態のAs点はMf点より7 K高いこと、Af点はMs点より10 K高いということが分かる。この事実を図1のDSC曲線に対して適用すると、R→B2 逆変態のAs, Afが推定できる。これを各々As', 2Af (注:左肩に付した数字は変態の種類を示す。変態1は B2⇌B19'変態、変態2はB2⇌R 変態、変態3は R⇌B19'変態である)と略記する。そうすると、フルサイクルでの加熱時の逆変態は図3に示すように進行していると推定される。B19'相から逆変態したR相は引き続き

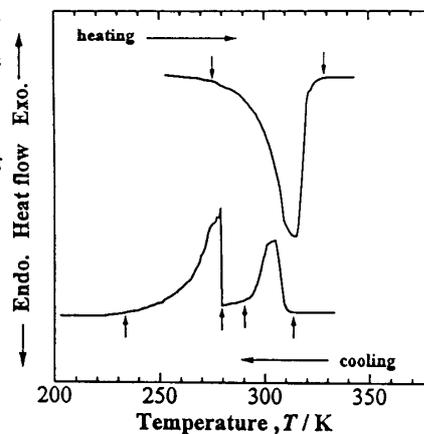


図1 1サイクル目のDSC曲線 (フルサイクル)

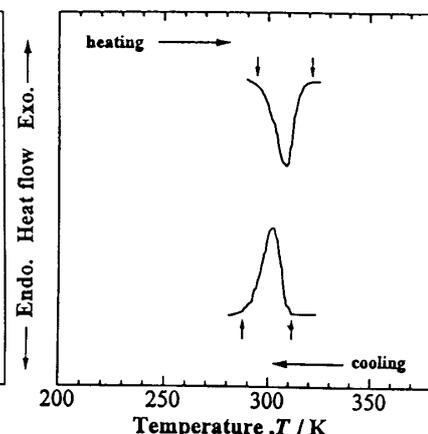


図2 2サイクル目のDSC曲線 (ハーフサイクル)

次々と母相に逆変態していく。しかし、フルサイクルでのAf点は、ハーフサイクルの²Af点よりも高いので、これは¹Af点、すなわち一部のB19'相がR相に逆変態せず、直接B2母相に戻って逆変態が終了しているものと考えられる。

3.2. 熱サイクルによる変態温度の変化。

図4はフルサイクルとハーフサイクルを混合した熱サイクルを行なった時の冷却時のDSC曲線のサイクル数による変化である。n=2, 3, 4, 8がハーフサイクルでそれ以外は

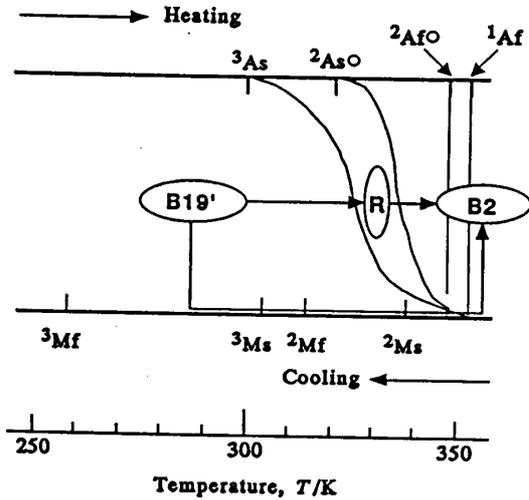


図3 逆変態の進行過程 (フルサイクル加熱時)

フルサイクルである。B2→R変態のMs点は殆ど変化してないのに対し、R→B19'変態のMs点はハーフサイクルの後でも、フルサイクルの後と殆ど同様に低下していることが分かる。

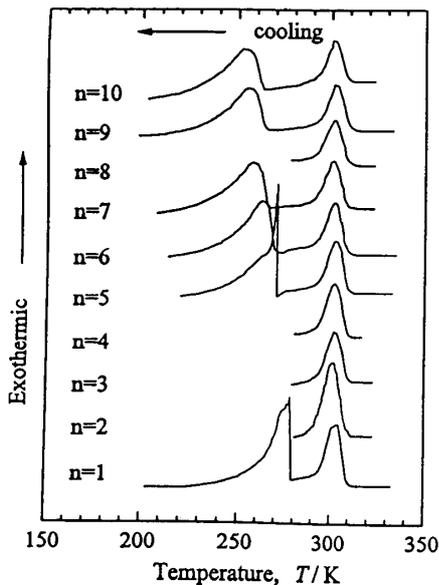


図4 冷却時のDSC曲線のフル+ハーフの混合熱サイクルによる変化

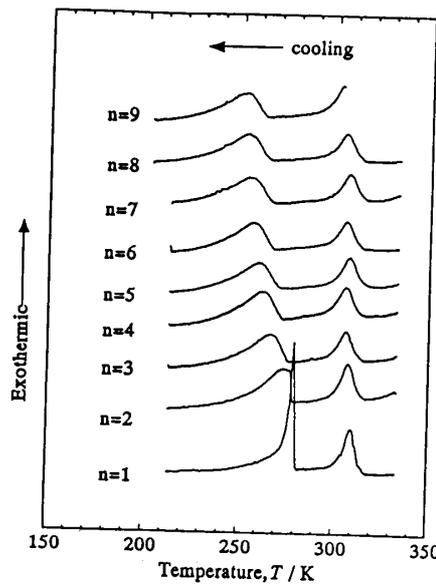


図5 冷却時のDSC曲線のフル熱サイクルによる変化

図5はフルサイクルのみを行なった時の冷却時のDSC曲線のサイクル数による変化である。図4の場合と同様、B2→R変態のMs点は殆ど変化してないのに対し、R→B19'変態のMs点はサイクル数の増加により低下している。

これらの熱サイクルにより求めたMs点をサイクル数に対してプロットすると図6のようになる。B2→R変態のMs点は混合サイクルでもフルサイクルのみでもサイクル数によって殆ど変わらない。これはTi-Ni二元合金と同様である。一方、R→B19'変態のMs点は混合サイクル、フルサイクルともに、約1 K/cycleの割合で直線的に低下している。このことは、R→B19'変態のMs点の低下はその変態を繰り返したことによるものではなく、R相変態のサイクルが原因であることを示唆している。これはTi-Ni二元合金の場合とは異なる。

この違いは次のように説明できると考えられる。Ti-Ni二元合金ではR相変態が発現するには加工による変形組織や析出物が必要である。それらが存在しているため、試料には内部応力場があり、それによってR相変態のサイクルによる不可逆的な転位の導入が抑制されていると考えられる。したがってR→B19'変態のMs点は低下しないことになる。

他方、Ti-Ni-Al合金ではそのような内部応力場が存在しない。すなわち溶体化処理状態でR相変態が起きるので、R相変態のサイクルで容易に転位が導入されることになる。これがR→B19'変態のMs点を低下させる原因になっているものと考えられる。

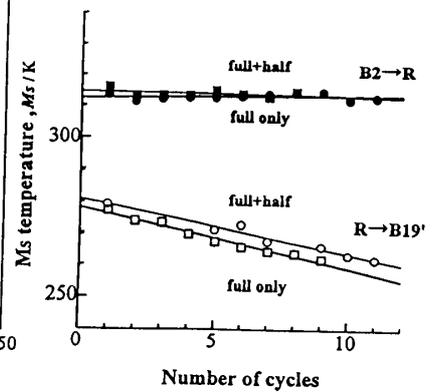


図6 Ms点のサイクル数による変化