

Ti-Ni 系形状記憶合金単結晶における  
マルテンサイト変態と物性

(課題番号 09044130)

平成9年度～平成11年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))  
研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 大塚 和弘  
(筑波大学物質工学系)

| 寄  | 贈  |
|----|----|
| 大塚 | 平成 |
| 和弘 | 年  |
| 氏  | 月  |
|    | 日  |

# 目 次

|                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. はしがき. . . . .        | 1 |
| 2. 研究組織. . . . .        | 2 |
| 3. 研究経費. . . . .        | 2 |
| 4. 研究発表. . . . .        | 3 |
| 日光ワークショッププログラム. . . . . | 5 |
| 5. 研究成果. . . . .        | 6 |

## 1. はしがき

平成9年度～11年度に亘って、ロシアの Chumlyakov 教授達と「Ti-Ni 系形状記憶合金単結晶におけるマルテンサイト変態と物性」について国際共同研究を行った。そのねらいは、Ti-Ni 系合金が実用形状合金として最も重要なものでありながら、単結晶作製が極めて困難なため基礎研究が大変遅れていることに端を発している。ロシアの Chumlyakov 教授達は Bridgman 法を用いて、この Ti-Ni 系合金単結晶を作製する技術を持っており、一方我々は高エネルギー物理研究所の放射光の他、電子顕微鏡、X 線回折、弾性定数測定装置等の測定手段を持つと共に、この合金系のマルテンサイト変態研究の実績を持っているので、相互に共同研究を行うことによって、この分野の研究を十分推進できると考えたからである。上記3年間の間に、平成9年度はロシアから2名来日、日本から2名訪日、平成10年度もロシアから2名来日、日本から2名訪日、平成11年度はロシアから2名来日して、実験並びに研究討論を行うと共に、最終年度の11年度には下記の要領で、ロシアの研究者を交えてワークショップを開催し、徹底的な討論を行った。

- i) 日時：平成11年10月7～8日
- ii) 場所：鬼怒川荘（栃木県塩谷郡藤原町大字大原 1060）

詳しい研究成果は、本冊子の後半に論文別刷の形で添付するが、主な成果を簡潔に記せば以下の通りである。

- (1) 各種組成の Ti-Ni、Ti-Ni-Cu、Ti-Ni-Fe 合金の変態前の弾性定数を初めて広い温度範囲に亘って系統的に測定した。これらの合金系では、合金の組成及び熱処理によって3種類の変化をする。即ち、

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Ti-Ni 焼入材：           | B2→B19'（単斜晶） |
| Ti-Ni-Cu：            | B2→B19（斜方晶）  |
| Ti-Ni-Fe, Ti-Ni 時効材： | B2→R（三方晶）    |

このことを念頭に置いて以下を読んでいただきたい。

- (2) いずれの合金系においても、弾性定数  $c'$  及び  $c_{44}$  共冷却に伴って（即ち変態点に向かって）軟化することが明らかになった。一般に  $\beta$  相合金では、 $c_{44}$  は冷却に伴って硬化するのに、逆に軟化するのは Ti-Ni 系合金だけの特異な現象である。
- (3) しかし弾性異方性  $A=c_{44}/c'$  の温度依存性は、変態の型に応じて大きく異なることが明らかになった。即ち

- B2→B19' : 冷却に伴って、A は更に低下する。  
 B2→B19 : 冷却に伴って、A は上昇する。  
 B2→R : 変態点近傍ではほぼ一定の値を取る。

- (4) B19' (単斜晶) 構造のマルテンサイトが Ti-Ni 合金でのみ現れる理由を、冷却に伴って上記  $c_{44}$  及び A の低下することによってよく説明できることが明らかになった。
- (5) B2→B19 変態をする Ti-30Ni-20Cu 合金に対しては、中性子非弾性散乱実験によるフォノン分散関係の測定から、 $1/2\langle 110 \rangle < 1\bar{1}0 \rangle$  ブリュワゾン境界近傍でのフォノンのソフト化が観察され、格子力学の立場からこの変態が理解できることが明らかになった。
- (6) 電子顕微鏡法及び X 線回折法により、R 相の構造を決定できた。又 R 相変態前に現れる incommensurate 相についても、重要で興味深い結果が得られた。
- (7) Ti-Ni 焼入材における超弾性の方位依存性を理論的、実験的に解析し、 $\langle 001 \rangle$  方位の圧縮試験により、Ti-Ni 焼入材における超弾性を初めて実現できた。

まだ細部においてつめるべき点はあるが、当初の目的は十分達成できたと考えている。

## 2. 研究組織

|        |                 |                     |
|--------|-----------------|---------------------|
| 研究代表者: | 大塚 和弘           | (筑波大学・物質工学系・教授)     |
| 研究分担者: | 大嶋 建一           | (筑波大学・物質工学系・教授)     |
|        | 大庭 卓也           | (帝京大学・理工学部・助教授)     |
|        | 任 暁兵            | (筑波大学・物質工学系・助手)     |
|        | Yu.I.Chumlyakov | (シベリア物理工学研究所・教授)    |
|        | V. N. Lineytsev | (シベリア物理工学研究所・上級研究員) |
|        | I. V. Kireeva   | (シベリア物理工学研究所・研究員)   |
|        | 鈴木哲郎            | (国際科学振興財団・専任研究員)    |

## 3. 研究経費

|          |          |
|----------|----------|
| 平成 9 年度  | 2,100 千円 |
| 平成 10 年度 | 1,800 千円 |
| 平成 11 年度 | 1,300 千円 |
| 計        | 5,200 千円 |

#### 4. 研究発表

##### (I) 学会誌等

1. T.Hara, T.Obba, E.Okunishi and K.Otsuka: Structural Study of R-Phase in Ti-50.23 at. %Ni and Ti-47.75 at.%Ni-1.50 at.%Fe Alloys, *Materials Trans.JIM*, **38**, 1, 11-17(1997).
2. X.Ren and K.Otsuka: The Role of Softening in Elastic Constant  $c_{44}$  in Martensitic Transformation, *Scripta Materialia*, **38**, 11, 1669-1675(1998).
3. T.Taniya, D.Shindo, Y.Murakami, Y.Bando and K.Otsuka: *In-situ* Observations of R-Phase Transformation in a Ti<sub>50</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>2</sub> Alloy by Electron Microscopy, *Materials Trans. JIM*, **39**, 7, 714-723(1998).
4. X.Ren, K.Taniwaki, K.Otsuka, T.Suzuki, K.Tanaka, Yu.I.Chumlyakov and T.Ueki: Elastic Constants of Ti<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Cu<sub>20</sub> Alloy Prior to Martensitic Transformation, *Philosophical Magazine A*, **79**, 1, 31-41(1999).
5. J.Zhang, X.Ren, K.Otsuka, K.Tanaka, Yu.I.Chumlyakov and M.Asai: Elastic Constants of Ti-48 at%Ni-2 at%Fe Single Crystal Prior to B2 → R Transformation, *Materials Transactions, JIM*, **40**, 5, 385-388(1999).
6. K.Otsuka and X.Ren: Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys, *Intermetallics* **7**, 511-528(1999).
7. N.Miura, J.Zhang, X.Ren, K.Otsuka, T.Suzuki, T.Tanaka, Yu.I.Chumlyakov and M.Asai: Elastic Softening of Ti<sub>49.2</sub>Ni<sub>50.8</sub> Single Crystal Prior to B2-B19' Martensitic Transformation, *Proc. of the Int.Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMC-3)*, Japan Institute of Metals, 827-830(1999).
8. K.Otsuka and X.Ren: *Martensitic Transformations in Nonferrous Shape Memory Alloys*, *Materials Science & Engineering*, in press.
9. X.Ren, N.Miura, K.Taniwaki, K.Otsuka, T.Suzuki, K.Tanaka, Yu.I.Chumlyakov and M.Asai: Understanding the Martensitic Transformations in TiNi-based Alloys by Elastic Constants Measurement, *Materials Science & Engineering*, in press.
10. W.Cai, Y.Murakami and K.Otsuka: Study of R-phase Transformation in a Ti-50.7at%Ni Alloy by In-situ Transmission Electron Microscopy Observations, *Materials Science & Engineering*, in press.
11. Y.Murakami, D.Shindo and K.Otsuka: Observations of Diffuse Scattering in A Ti<sub>50</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>2</sub> Alloys by energy-filtering TEM, *Proc. SMM '99*, in press.
12. K.Otsuka and X.Ren: Martensitic Transformation and Premartensitic Phenomena in Ti-Ni-based Alloys, *TMS*, in press.
13. K.Gall, H.Schitoglu, Yu.I.Chumlyakov and I.V.Kireeva: Pseudoelastic Cyclic Stress-Strain Response of Over-aged Single Crystal Ti-50.8at%Ni, *Scripta Materialia*, **40**, 1, 7-12(1999).
14. K.Gall, H.Schitoglu, Yu.I.Chumlyakov and I.V.Kireeva: Tension-Compression Asymmetry of the Stress-Strain Response in Aged Single Crystal and Polycrystalline NiTi, *Acta Mater.*, **47**, 4, 1203-1217(1999).
15. K.Gall, H.Schitoglu, Yu.I.Chumlyakov, I.V.Kireeva and H.J.Maier: The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part I-Aged Microstructure and Micro-Mechanical Modeling, *Journal of Engineering Materials and Technology*, **121**, 19-27(1999).
16. K.Gall, H.Schitoglu, Yu.I.Chumlyakov, I.V.Kireeva and H.J.Maier: The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part II-Discussion of Experimental Results, *Journal of Engineering Materials and Technology*, **121**, 28-37(1999).

##### (II) 口頭発表

1. 谷脇和磨、任 暁兵、大塚和弘、鈴木哲郎、Yu.I.Chumlyakov、植本達彦、田中克志、「Ti-30(at%)Ni-20(at%)Cu 合金単結晶の母相領域における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会秋期大会、1997年9月
2. 谷脇和磨、任 暁兵、三浦尚美、森井幸生、大塚和弘、Yu.I.Chumlyakov、植本達彦、「Ti-30at%Ni-20at%Cu 合金単結晶のフォノン分散関係の測定」、日本金属学会春期大会、東京、1998年3月

3. 三浦尚美、谷藤和磨、任一曉兵、大塚和弘、鈴木哲郎、田中克志、Yu.I.Chumlyakov、植木達彦、「Ti-40at%Ni-10at%Cu 合金単結晶の母相領域における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会春期大会、東京、1998年3月
4. 張一勁松、任一曉兵、大塚和弘、鈴木哲郎、Yu.I.Chumlyakov、植木達彦、「Ti-50.8at%Ni 合金単結晶の母相領域における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会春期大会、東京、1998年3月
5. 三浦尚美、張一勁松、任一曉兵、大塚和弘、鈴木哲郎、田中克志、Yu.I.Chumlyakov、浅井真人、「Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>合金単結晶 quench 材の母相領域における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会秋期大会、松山、1998年9月
6. 張一勁松、三浦尚美、田中秀明、任一曉兵、大塚和弘、鈴木哲郎、田中克志、Yu.I.Chumlyakov、浅井真人、「TiNi 合金単結晶時効材の母相領域における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会秋期大会、松山、1998年9月
7. 張一勁松、三浦尚美、田中秀明、任一曉兵、大塚和弘、鈴木哲郎、田中克志、Yu.I.Chumlyakov、浅井真人、「Ti-48at%Ni-2at%Fe 合金単結晶の母相領域における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会秋期大会、松山、1998年9月
8. Otsuka, "Shape Memory Effects in Ti-Ni Alloys and Their Applications", Int. Symp. on Environmental-Conscious Innovative Materials Processing with Advanced Energy Sources, Kyoto, 1998,11.
9. Otsuka and X. Ren, "Martensitic Transformations in Nonferrous Shape Memory Alloys", Int. Conf. on Martensitic Transformations (ICOMAT-98), San Carlos de Bariloche, 1998, 12.
10. Ren, N. Miura, K. Taniwaki, K. Otsuka, T. Suzuki, K. Tanaka, Yu.I. Chumulyakov and M. Asai, "Understanding the Martensitic Transformations in TiNi-Based Alloys by Elastic Constant Measurement", ICOMAT-98, San Carlos de Bariloche, 1998, 12.
11. Cai, Y. Murakami, and K. Otsuka, "Study of R-phase Transformation in a Ti-50.7at%Ni Alloys by in-situ TEM Observation", ICOMAT-98, San Carlos de Bariloche, 1998, 12.
12. 田中秀明、張一勁松、任一曉兵、大塚和弘、鈴木哲郎、田中克志、Y.I.Chumlyakov、浅井真人、「Ti-50at%Ni 合金単結晶 B<sub>2</sub>→B<sub>19'</sub> マルテンサイト変態前における弾性定数の温度依存性」、日本金属学会春期大会、東京、1999年3月
13. 宮田義一、佐藤一堅、大庭卓也、大塚和弘、Y.I.Chumlyakov、田中雅彦、「Ti-48at%Ni-2at%Fe 合金の R 相変態に前駆した散漫散乱の温度依存性」、日本金属学会春期大会、東京、1999年3月
14. N.Miura, J.Zhang, X.Ren, K.Otsuka, T.Suzuki, T.Tanaka, Yu.I.Chumlyakov and M.Asai: Elastic Softening of Ti<sub>49.2</sub>Ni<sub>50.8</sub> Single Crystal Prior to B<sub>2</sub>-B<sub>19'</sub> Martensitic Transformation, Int.Conf. on Solid-Solid Phase Transformations '99(JIMIC-3), Kyoto, 1999, 5.
15. Y.Murakami, D.Shindo and K.Otsuka: Observations of Diffuse Scattering in A Ti<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>Fe<sub>2</sub> Alloys by energy-filtering TEM, SMM '99, 1999, 5.

## Program of Nikko Workshop

10月7日

1. 13:30 - 13:40 Introduction (K. Otsuka)
2. 13:40 - 14:20 Structural and morphological changes associated with the R-phase transformation in a Ti50Ni48Fe2 alloy studied by energy-filtering TEM (Y. Murakami\* and D. Shindo)
3. 14:20 - 15:00 Negative temperature coefficient of electrical resistivity in B2-type Ti-Ni alloys and their electronic structures (T. Kakeshita, T. Fukuda\* and T. Saburi)
4. 15:00 - 15:40 The nature of reversible change in  $M_s$  temperatures of Ti-Ni alloys with alternating aging (J. Zhang\*, W. Cai, X. Ren, K. Otsuka and M. Asai)

15分休憩

5. 15:55 - 16:35 Calculation of elastic moduli of TiNi alloy (Tetsuro Suzuki\*, Munetaka Takeuti and Masato Shimono)
  6. 16:35 - 17:15 Kinetics of martensitic phase transformation (Hiroyuki Saitoh and Ken-ichi Ohshima\*)
- 18:30 - 懇親会

10月8日

7. 9:00 - 10:00 Precursor phenomena and martensitic transformations in TiNi-based alloys (X. Ren\* and K. Otsuka)
8. 10:00 - 11:00 Crystal structure of TiNi R phase and precursor phenomenon of the transformation (Takuya Ohba\*, Toru Hara and Yoshikazu Miyata)
9. 11:00 - 11:40 Shape memory effects and superelasticity in titanium-nickel single crystals (Chumlyakov Yu.I.\*, Kireeva I.V., Panchenko E.Yu., Lysyuk A.G., and Surikova N.S.)

\*発表者

以下の頁は著作権者の許諾を得ていないため、公表できません。

p. 6 ~p.

p. ~p.

p. ~p.

p. ~p.

p. ~p.