

© 1986 ISIJ

TiPd, TiPd-Fe 合金のマルテンサイト変態と 内部組織

論文

江南 和幸*・関 博 司*²・稔野 宗次*

Martensitic Transformation and Internal Structure of the TiPd and TiPd-Fe Alloys

Kazuyuki ENAMI, Hiroshi SEKI and Soji NENNO

Synopsis :

The crystal structures, internal structure and shape memory effect of the TiPd and TiPd-Fe martensitic alloys were investigated by electron microscopy and tensile testing. The B19(2H) martensite which was found in the earlier X-ray investigation was found to exist in both the TiPd alloy and the TiPd-Fe alloys. The internal structure of this martensite was found to be (111)_{2H} twin. By substituting palladium by iron (the content of titanium is fixed at 54 at%), the M_s temperature decreases with increasing iron content. In the iron added alloys with 4, 5 and 6 at%Fe, a new martensite phase with 9R structure was found to exist in addition to the twinned B19(2H) martensite. In the alloys with 7 and 8 at%Fe, an "intermediate phase" which is very similar to the "incommensurate phase" in TiNi alloys was found to exist. Additional "superlattice" diffraction spots of this phase lie on $0.3n\{110\}_{B2}$ (7at%Fe), and $0.28n\{110\}_{B2}$ (8 at%Fe), (n : integer). The shape memory effect and pseudoelastic behaviour of the polycrystalline specimens of the 54Ti-39Pd-7Fe and 54Ti-38Pd-8Fe alloys were investigated by tensile testing. Recoverable strain by shape memory effect was about 1% (percentage of recovery 100%) and pseudoelastic strain 3%, in both the alloys.

1. 結 言

Ti-Pd 二元系状態図によれば^{1)~3)}, 等原子比組成近傍の TiPd は約 510°C 以下の温度では B19 型 (2H) 構造を有し, それより高温では B2 (CsCl) 型構造を有する. B2 構造から B19 型構造への変態は, DONKERS-loot と van VUCHT⁴⁾ の高温 X 線回折の実験により, マルテンサイト (M) 変態であることが確かめられている. KHACHIN らは⁵⁾⁶⁾, この TiPd と, 同様に M 変態する TiNi との擬二元系合金について研究し, M_s 点, M 相の結晶構造と組成との関係を詳しくしらべた. 結晶構造に関して言えば, TiNi 側では単斜晶 B19 (KHACHIN らの記号に従えば B19') であり, TiPd 側では斜方晶 B19 型を示す他は別の構造は見出されていない. 彼らはまた, TiPd の変態点が 510°C という高温にもかかわらず, 形状記憶効果が発現することを見出し, Pd の一部を Ni で置換 (あるいはこの逆) することにより, 組成を適当に選べば, 室温から高温の 510°C 近辺までの任意の温度で形状記憶効果を示す合金を作製できることを報告している.

TiPd 合金は以上のように, 高温で作動する形状記憶

素子として興味のある合金であると同時に, 長期にわたり歯科用材料として用いられ, 人体への安全性が確かめられている Pd を主成分のひとつとしていることから, 医療用の形状記憶材料としても大いに期待し得る合金と言える. しかしながら, TiPd 合金の M 変態および形状記憶効果の研究は, 現在までのところ上記数例の研究のみにとどまり, 実用化の上から不可欠の形状記憶挙動, 擬弾性挙動の研究は無論のこと, 最も基礎的な M 相の内部組織といったものもまだ全く研究されていない.

本研究では, 等原子比組成の TiPd 合金を作製し, B19 型 M 相の内部組織を電子顕微鏡により観察し, また M_s 点を調節する目的で Pd の一部を Fe で置換した合金を作製し, Fe 添加の M_s 点, 結晶構造に与える影響をしらべた. また Fe 添加合金の一部は, M_s 点が室温付近あるいはそれ以下に降下したので, それらの合金の多結晶試料を用いて, 引張試験により, 形状記憶効果, 擬弾性変形の挙動をしらべた.

2. 実験方法

TiPd 合金および TiPd-Fe 合金は市販のパラジウム板 (99.9%), チタン板 (99.9%), および電解鉄を用い,

昭和 60 年 7 月 31 日受付 (Received July 31, 1985)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (Graduate School, Osaka University)

Table 1. Chemical compositions (nominal at%), structure of phases and M_s temperature of alloys.

Alloy*	Ti	Pd	Fe	Phase (at r. t.)	M_s (°C)
B-0	50	50	—	2H (B19)	510 ⁽⁴⁾
A-4	54	42	4	2H and 9R	228
A-5	54	41	5	as above	171
A-6	54	40	6	as above	119
A-7	54	39	7	2H and I. C.*	55
A-8	54	38	8	I. C.	10

* I. C.: Incommensurate Phase

アルゴン雰囲気下で水冷あるいは空冷の銅るつぼ中で、タングステン電極を用いアーク溶解し、10~12 g のボタンを得た。組成均一化のために、一個のボタンを5~7回繰返し裏返しては溶解した。溶解前後の質量差は5~6 mg 程度で、これは質量%で約0.05%程度である。用いた合金の配合組成(原子%)をTable 1に示す。なお分析は行っていない。次にこのボタンをアルゴン気流中で1000°Cに加熱しながら熱間圧延し、1.2 mm および0.5 mm 厚の板とした。これらの板から、それぞれ引張試験片、電子顕微鏡観察用試料を作製し、エメリー紙で表面研削後、石英管にアルゴン封入し、1100°C × 10 min 加熱後、石英管ごと水焼入れした。引張試験片は3×40×1.0 mm の板に仕上げ、これを島津オートグラフIS-5000型で、各合金の M_s 点上下約50°Cの範囲で引張試験を行った。電子顕微鏡観察には、日立H-800T型を用い、加速電圧は200 kVであった。観察はすべて室温で行った。変態点の測定は、電気抵抗の温度依存曲線より求めた。

3. 実験結果

3.1 マルテンサイトの結晶構造と内部組織

3.1.1 等原子比組成合金(TiPd)のM相の結晶構造と内部組織

Photo. 1はTiPd合金(合金B-0)M相の電子顕微鏡写真である。透過電子顕微鏡(TEM)像(a)に見られる組織は、 β 黄銅型合金のM相と全く同様であり、M相結晶を貫く内部組織が存在する。(b)は(a)の中央部の結晶からの制限視野回折(SAD)像である。すべての回折斑点はB19(2H)構造^{1)~4)}で指数付けが可能であり、 $[0\bar{1}1]_{2H}$ 晶帯軸方位を有し、 $(111)_{2H}$ 面を双晶面とする鏡面双晶型として説明できる。(c)は(b)の矢印を施した回折斑点を用いた暗視野像であり、(a)の明視野像で見られるすじ状の欠陥の幅の広い方が光つて見える。この二種類のすじ状組織の境界面はまた、トレース解析から $(111)_{2H}$ 面に平行であることが判明した。以上のことから、(a)に見られる内部組織は、 $(111)_{2H}$ 面を双晶面とする鏡面双晶であることが判明した。 $(111)_{2H}$ 双

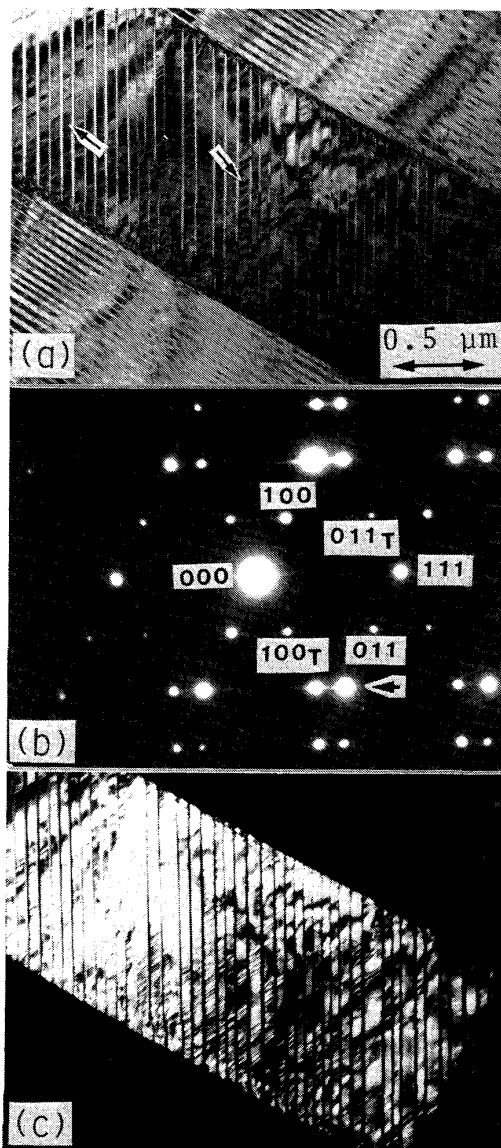


Photo. 1. Transmission electron micrograph (TEM) of the 50Ti-50Pd martensite. (a) Electron micrograph. Parallel bands are found to be $(111)_{2H}$ internal twins. (b) Selected area diffraction (SAD) pattern of the central region of (a). Diffraction spots can be indexed as those of $(111)_{2H}$ twinning pattern of $[0\bar{1}1]_{2H}$ zone. (c) Dark-field image using arrowed spot in (b). All photographs were taken at room temperature, hereafter.

晶は2H構造を有する他の β 黄銅型マルテンサイト合金でもしばしば見出されている⁷⁾。BILBYとCROCKER⁸⁾の双晶要素計算の一般式に本合金の格子定数⁹⁾を入れて、双晶要素を計算した結果をTable 2に示す。ただし、ここでは他の β 黄銅型合金マルテンサイトの結晶構造の表示に合わせて、本合金においても、B19構造を2H構造として取り扱った。また母相の格子定数⁴⁾を用い、M変態の現象論による計算⁹⁾を行った結果、内部双

Table 2. Twinning elements of 50Ti-50Pd 2H martensite.

$K_1 = (111), K_2 = (0.356, 0.678, \bar{1})$
$\eta_1 = [0.329, 1, 0.671], \eta_2 = [121]$
$s = 0.361$
Lattice constants*: $a = 0.489, b = 0.281, c = 0.456 \text{ nm}^{3)}$
* Here, the lattice constants for 2H notation are adopted.

晶の幅の比は 0.82 : 0.18 となつた。電子顕微鏡写真からの実測値ではこの比はおよそ、0.77 : 0.23であつた。本合金の M_S 点が約 510°C と非常に高温であり、変態歪みのセルフアコモデーション (Self-accomodation) の機構としての双晶化の他に転位の導入や他の欠陥の導入も十分有り得る温度域で変態が進行することを考えれば、上記の値のずれはそれほど大きいものではないであろう。Photo. 1 (a) をよく見ると、幅広い双晶部の内部にさらに面欠陥によると思われるコントラストが観察されるが (写真矢印の箇所)、これが上の値のずれを説明するとも考えられる。

3.1.2 TiPd-Fe 合金のM相の結晶構造と内部組織

(1) 2H 構造M相と 9R 構造M相

Ti の濃度を固定し (本実験では 54 at%Ti), Pd の一部を Fe で置換すると, Table 1 に示すように, Fe 添加量の増加とともに M_S 点が著しく低下することがわかつた。またM相の構造も, Fe 無添加の合金が 2H 構造のみであつたのに対し, 9層の積層構造を有する 9R 構造のM相が 2HM 相と共存することが確かめられた。

Photo. 2 は, 54Ti-41Pd-5Fe (合金 A-5) のM相の電子顕微鏡写真である。この合金は室温では完全にマルテンサイト状態である。Photo. 2(a) の TEM 像のHと表示した領域からの SAD 写真を 2(b) に示す。この回折像は Photo. 1(b) と同様, 2H 構造による指数付けが可能であり, 晶帯軸方位は $[11\bar{2}]_{2H}$ また $(111)_{2H}$ 面を双晶面とする双晶回折図型でもある。領域Hに見られる直線状のすじは, したがって Photo. 1(a) と同様, 内部双晶であることがわかる。一方 2(a) のRと表示した領域から得られた SAD 写真 2(c) は, 2H 構造のいかなる指数付けも不可能であり, 図に示すように 9R 構造の指数付けが可能であつた。この場合, 9R M相の正確な格子定数はこの電子線回折写真のみからは決定できない。大よその格子の大きさを, 2H 格子の格子定数をもとに, c_{9R} を c_{2H} の 4.5 倍, $a_{9R} = a_{2H}$, $b_{9R} = b_{2H}$ として, 面間隔, 面間角度を算出した結果, 回折図型をうまく説明することができ, 9R 構造とみなした。9R M相の存在は, 本合金の別の領域, また別の方位から得られた回折写真でも確かめられた。また合金 A-

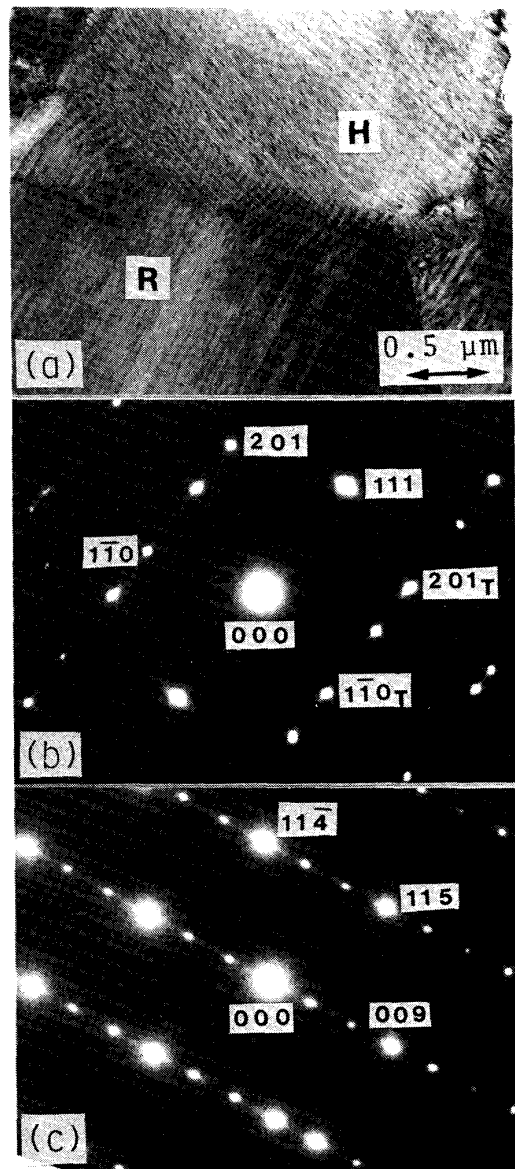


Photo. 2. TEM of the 54Ti-41Pd-5Fe (nominal at%) alloy. The region H is found to be the twinned B19 (2H) martensite, and the region R 9R martensite. (b) SAD pattern taken from the region H, consists of $(111)_{2H}$ twinning pattern of $[11\bar{2}]_{2H}$ zone. (c) SAD pattern taken from the region R. Diffraction spots can be indexed as those of the 9R structure, $[1\bar{1}0]_{9R}$ zone.

4, A-6 でも 2H M相とともに 9R M相が見出された。

(2) "Incommensurate Phase"

Fe の添加量が 7 at% 以上になると, M_S 点は室温付近またはそれ以下に低下し, 上に見た 2H M相と 9R M相とは全く異なる新しい "中間相" が見出された。Photo. 3 は 54Ti-39Pd-7Fe 合金 (合金 A-7) の電子顕微鏡写真である。Photo. 3(a) は TEM 像で, 帯状の内部組織が見られる。ひとつひとつの帯状組織の内部は β 相合金のM変態の前駆段階で見られるいわゆる mottled

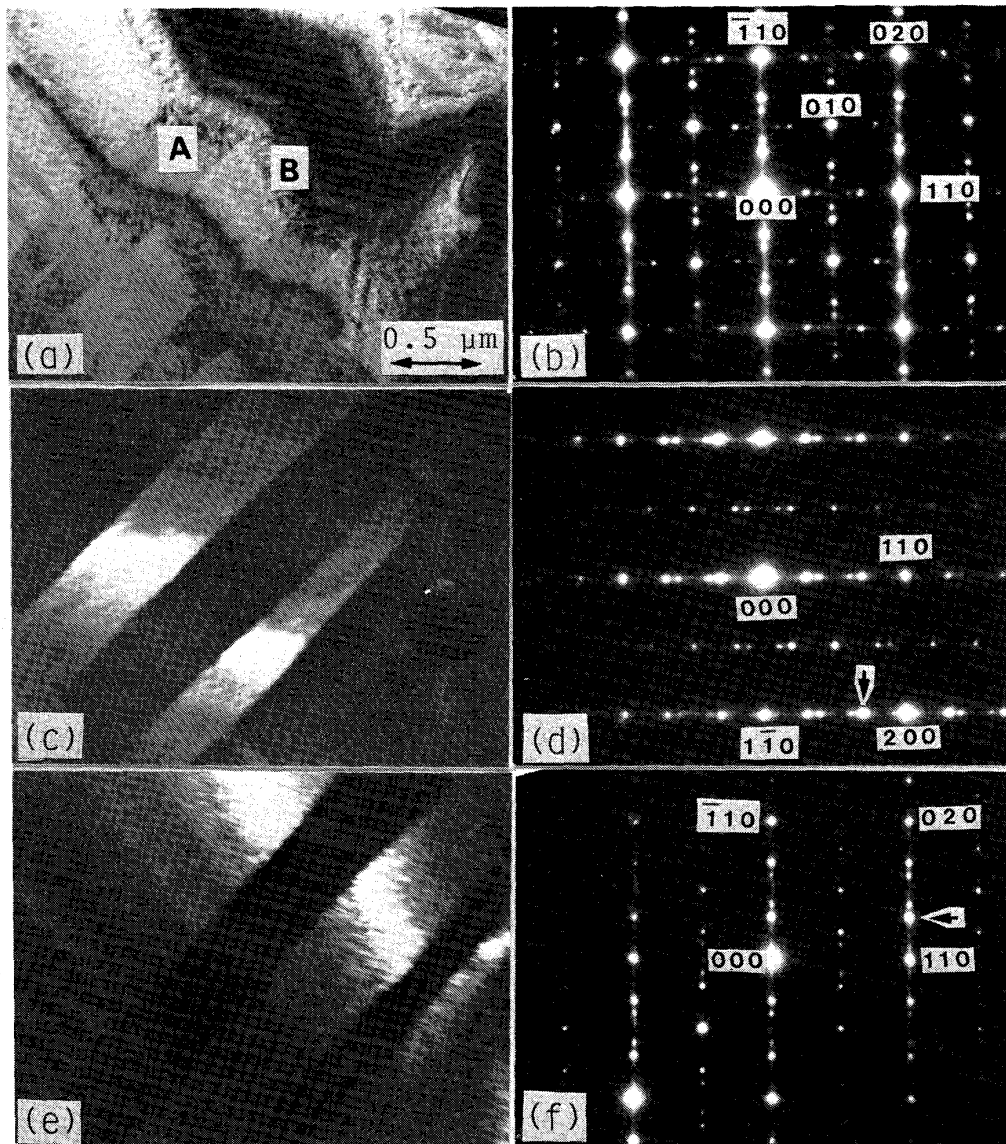


Photo. 3. TEM of the "intermediate phase" of the ^{54}Ti - ^{39}Pd - ^{7}Fe alloy. (a) Internal structure consists of wide bands of the "variant" crystals of "intermediate phase". Inside these bands fine "mottled structure" is seen. (b) SAD pattern of (a). Here, strong diffraction spots are indexed as those of the mother B2 lattice for convenience, although a slight distortion of the crystal lattice of the mother phase is observed. Note additional "superlattice" reflections on the lines of $[110]$ and $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{B2}}$ directions. The positions of these additional spots are found to be about $0.3n\{110\}$ (n : integer) and $\{110\} \pm 0.3n\{110\}$. (c) Dark-field image of the region A using the arrowed spot in (d). (d) SAD pattern taken from the region A. (e) Dark-field image of the region B using the arrowed spot in (f). (f) SAD pattern taken from the region B.

structure をなしており、内部には双晶あるいは積層欠陥は見当たらない。この組織は形態上は TiNi 合金に見られる菱面体構造の R 相¹⁰⁾の内部組織と極めてよく似ている¹¹⁾。3(b) は 3(a) の二種類の带状組織を含む領域から得られた SAD 写真であるが、強い回折斑点は母相の B2 構造の $[001]_{\text{B2}}$ 晶帯軸方位に属する回折斑点として指数付けが可能である(後述のように、この段階

で格子はいくらかの歪みを受け厳密な意味で立方晶対称を示さないが、便宜上立方晶の B2 格子で指数付ける)。それらの回折斑点の他に $\langle 110 \rangle_{\text{B2}}$ 方向に、 110_{B2}^* 逆格子間隔の $1/3$ 近くに新しい付加的斑点が見られる。3(b) の回折図型では二つの $\langle 110 \rangle_{\text{B2}}$ 方向に等しく付加的斑点が現われているが、带状組織の一方からの SAD 写真を撮ると、3(d) (領域 A)、3(f) (領域 B) のよ

うに、どちらか一方の $\langle 110 \rangle_{B2}$ 方向にのみ付加的斑点が見られる。3(c), 3(e) はそれぞれ 3(d), 3(f) の矢印の斑点による暗視野像で (ただし, 対物絞りの寸法の都合で, 矢印の斑点に隣接する斑点もまた一部結像に寄与していると考えられる), この“中間相”が明瞭な大きな領域を占めていることがわかる。これら二つの帯は一種の兄弟晶をなしていると考えられる。

ところで, TiNi の R 相の場合, R 相由来の回折斑点は母相格子のちょうど $1/3\{110\}_{B2}$ の位置に現われ¹²⁾, いわゆる“Commensurate Structure”¹³⁾を示す。一方 3(b) の付加的回折斑点の位置は, 測定の結果約 $0.3\{110\}_{B2}$ の位置にあることがわかった (隣接する今ひとつの付加的斑点は, 110_{B2} と $0.3 \cdot \bar{1}\bar{1}0_{B2}$ 両斑点の二重反射によるものか, あるいは, 帯状組織内部のさらに細かい兄弟晶からのものか, いずれかであると考えられる)。これはちょうど, TiNi 系合金の R 相の前駆相とされている, いわゆる“Incommensurate Phase”¹³⁾ (以下 I.C. 相) に対応している。しかし本合金系の“中間相”は TiNi の I. C. 相と, 回折斑点の $1/3\{110\}_{B2}$ からのずれという点では対応しているが, 内部組織的特徴から言えば, すでに“Commensurate Phase”となつた R 相によく対応している。TiPd-Fe 合金では, TiNi の R 相に相当する相は現在のところ見出されていない。これは両系合金の変態機構, プロセスがこの点では異なつてゐることを示している。本合金系では, 合金 A-8 においても, “中間相”たる I. C. 相が見出された。この場合, 付加的斑点の位置は約 $0.28\{110\}_{B2}$ であり, 付加的斑点の $1/3\{110\}_{B2}$ からのずれが, 合金組成 (あるいはまた変態温度) に依存することを示している。なお合金 A-7 では, I. C. 相とならんで, 2H M 相も見出された。各合金において, 室温で観察された“相”を Table 1 に示す。

3.2 TiPd-Fe 合金の形状記憶効果, 擬弾性挙動

Khachin ら⁵⁾は簡単なねじり試験により, TiPd 合金 (および TiPd-TiNi 合金) が形状記憶効果を示すことを見出した。本研究においても, 簡単な曲げ試験から, Table 1 に示すすべての合金において, M_s 点の高低にかかわらず, 形状記憶効果が見出された。ここでは, 本合金系の形状記憶効果, 擬弾性挙動をさらに詳細にしらべるために, M_s 点それぞれ 55°C , 10°C の合金 A-7, A-8 の多結晶試料を用い, 各合金の M_s 点 $\pm 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で引張試験を行つた。Fig. 1(a), (b) はそれぞれ, 合金 A-7, A-8 の各試験温度における応力-歪み曲線を示す。応力-歪み曲線は, 降伏後すぐに立ち上り, 他の形状記憶合金, 特に TiNi 合金のよう

に降伏後, 長い容易塑性流動域を示すことはない。 M_s 点以下では, 応力除荷後約 1% の歪みが残留するが, この残留歪みは両合金とも A_f 点以上への加熱により完全に消失した (合金 A-7 の A_f 点は 83°C , A-8 は 20°C)。すなわち, 形状記憶効果を示した。 A_f 点以上では両合金とも擬弾性を示し, 擬弾性による回復可能歪みは (弾性歪みを加えて) 約 3% であつた (これ以上の歪みを加えると試料の破断が生じる可能性があり, 実験を行つていない)。このように, 形状記憶効果による回復可能歪み, 擬弾性歪みとも, 多結晶の TiNi 合金と比べても著しく小さい。

TiNi の場合, 多結晶試料でも形状回復歪みは 7~8% と大きい¹⁴⁾。これは TiNi の圧延材の場合, $\{112\}\langle 110 \rangle$ 集合組織が生じ, 圧延方向に $\langle 110 \rangle$ 方向がならぶ¹⁵⁾。引張軸をこの方向に切り出した試料では, 母相と M 相のベイン対応から計算される $\langle 110 \rangle_{B2}$ 方向の格子変形に見合う歪みが生じ, 大きな変形が保障される¹⁶⁾。TiPd の場合, 等原子比組成の合金の格子定数³⁾⁴⁾を用い, 文献 16) のモデルにあてはめると, ベイン変形から期待される最大伸びは, M 相が 2H 構造であるとすれば, $\langle 110 \rangle_{B2}$ 方向で, 8.0% となる。したがつて, もし圧延により TiPd 多結晶試料にも TiNi と同様の集合組織が生じれば, 多結晶試料の形状回復可能歪みは本実験結果より大きくなるであろう。今回の実験では高々 12g のボタン状試料を, 実験室規模の小型圧延機でわずかず圧延しており, 集合組織が発達するような圧延がなされているとは考えにくく, これが本実験での形状回復歪みが極めて低かつたことのひとつの理由と考えられる。

4. 考 察

合金 A-7, A-8 に見られた“中間相”あるいは“I. C.”相について検討しよう。この“中間相”は多くの点で TiNi 系合金で見出されている R 相およびその出現に先立つて現われる“Incommensurate Phase”に類似している。TiNi 系合金の場合, 菱面体構造を持つとされる R 相はすべての TiNi マルテンサイト合金に出現するわけではなく, この合金の M 変態である B2 \rightarrow B19 (あるいは B19') 変態の前駆段階ではなく, M 変態と R 相変態はいわば独立のものであるとされている¹⁰⁾¹⁷⁾。しかし R 相変態の前段階で生じる回折異常, すなわち $1/3\{110\}_{B2}$ 位置からの回折斑点のずれは一種の二次変態により生じたものであり, この“I. C.”相は, “Commensurate Phase” R 相の前駆相と考えられている¹⁸⁾¹⁹⁾。この場合, I. C. 相は R 相のように, ある特定の形状を有することではなく, 母相 B2 相中に一様に出現し, $1/3\{110\}$ タイ

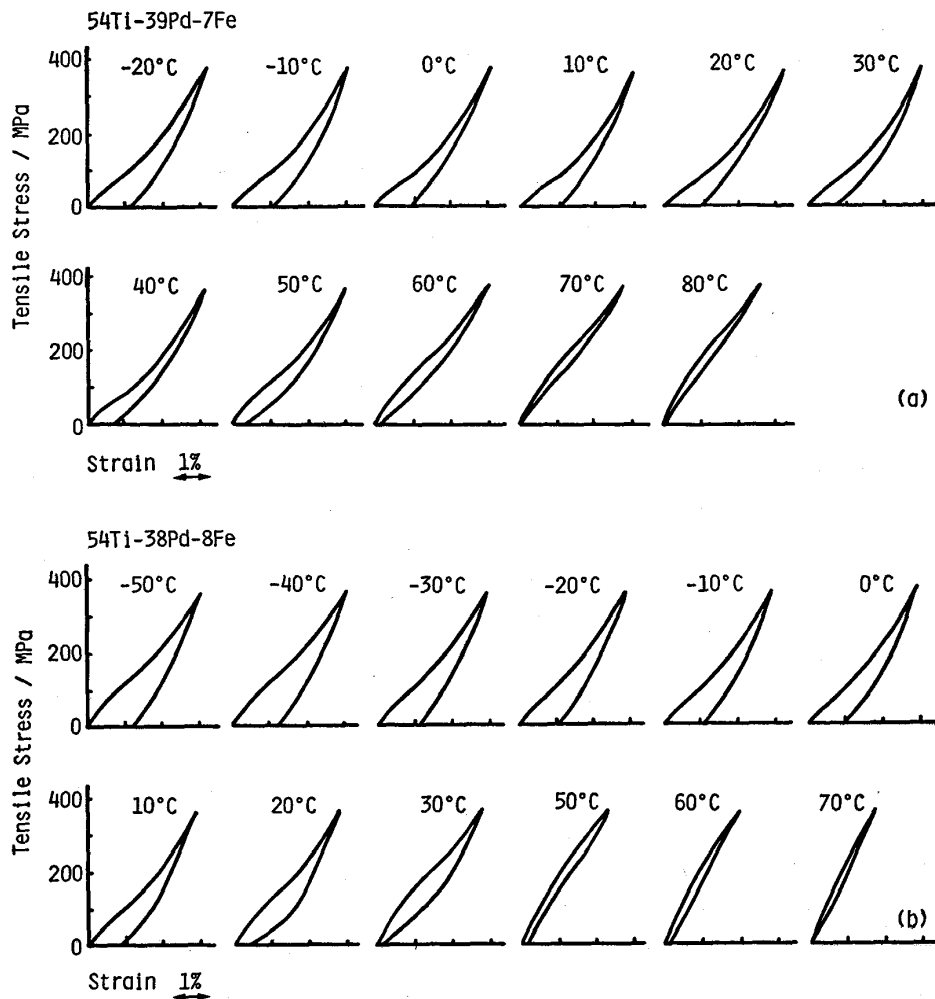


Fig. 1. Stress-strain curves at each testing temperature of the alloys 54Ti-39Pd-7Fe (a) and 54Ti-38Pd-8Fe (b).

ブの斑点による暗視野像には、I. C. 相の電子状態に由来する APD (逆位相領域) が見られる¹⁸⁾。

TiPd-Fe の場合、“中間相”は、組織のうえではあたかも TiNi の R 相のごとくであり、Photo. 3(a), 回折斑点が $1/3\{110\}_{B2}$ からずれている点では “incommensurate” である。

ところで TiNi の場合、I. C. 相は母相格子斑点の位置から見限りにおいて、母相格子に大きな歪みが生じているとは考えられず、また回折斑点の $1/3\{110\}_{B2}$ 位置からのずれは、例えば $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ 合金では $0.0045^{18)}$ とごくわずかである。一方 TiPd-Fe の場合、合金 A-7 ではこのずれは 0.1 となり、TiNiFe に比べ 2 桁以上大きい。また“母相格子”がこの段階ですでに歪んでいることが見出された、Photo. 4. Photo. 4 は、合金 A-7 の TEM 像(a)および SAD 写真(b)であるが、回折図型の晶帯軸方位は Photo. 3(b) と異なり、ほぼ $[111]_{B2}$ である。強い回折斑点は Photo. 3(b) と同様、格子の歪みを無視すれば B2 構造で指数付けが可能

である。二つの $\langle 110 \rangle_{B2}$ 方向に、ここでも、 $0.3\{110\}_{B2}$ 位置に付加的斑点が見える。しかし、 $1\bar{1}0^*$ 逆格子ベクトル方向の列を除けば、 $0\bar{1}1$, $0\bar{2}2$, $1\bar{1}2$ の位置を見れば明らかなように、ここでは基本格子回折斑点が分離し、 $[1\bar{1}0]$ 方向と $[0\bar{1}1]$ 方向との角度は 60° からおよそ $2\sim 3^\circ$ 程度ずれ、もはや立方晶の対称性を有していない。TEM 像(a)は二つの $\langle 110 \rangle_{B2}$ 方向への付加的斑点の出現に対応して、二種類の兄弟晶の存在を示している。このような带状組織の出現は、I. C. 相出現に伴う格子歪みを緩和するためと考えられ、うまく説明できる。Photo. 3(b) の回折写真においても高次反射側まで注意して観察すると、同様な斑点の分離が認められた。この際、格子は立方晶対称からわずかに単斜晶にずれているとも考えられる。TiNi ではこのような带状組織の出現は、R 相に生じた菱面体格子の歪み緩和のためと考えられ¹⁸⁾、TiPd-Fe の I. C. 相の組織が、この点では TiNi の R 相と同一であることをうまく説明できる。

ところで、TiNi の場合、I. C. 相に対応する “Com-

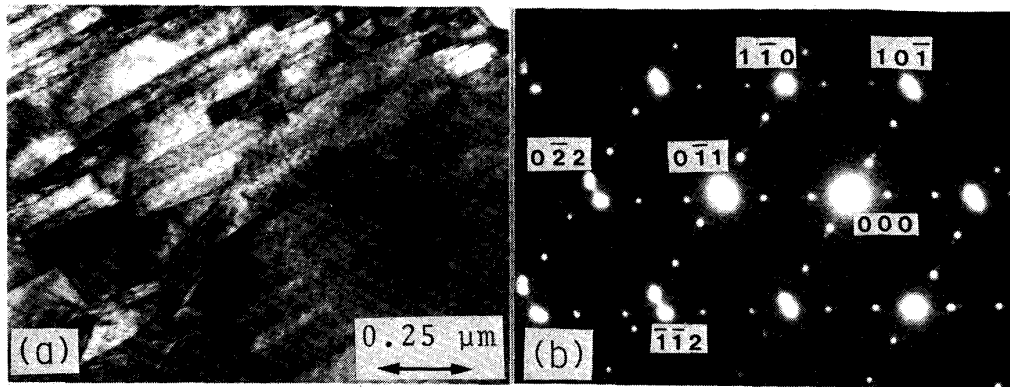


Photo. 4. TEM of the 54Ti-39Pd-7Fe alloy. (a) Electron micrograph. (b) SAD pattern of (a). Additional "superlattice" reflection lie on the two of three $\langle 110 \rangle_{B_2}$ directions of $[111]_{B_2}$ zone. Note the splitting of diffraction spots at 022, $\bar{1}12$, $10\bar{1}$ etc. This implies that the distortion of the B2 lattice has occurred at this stage of transformation.

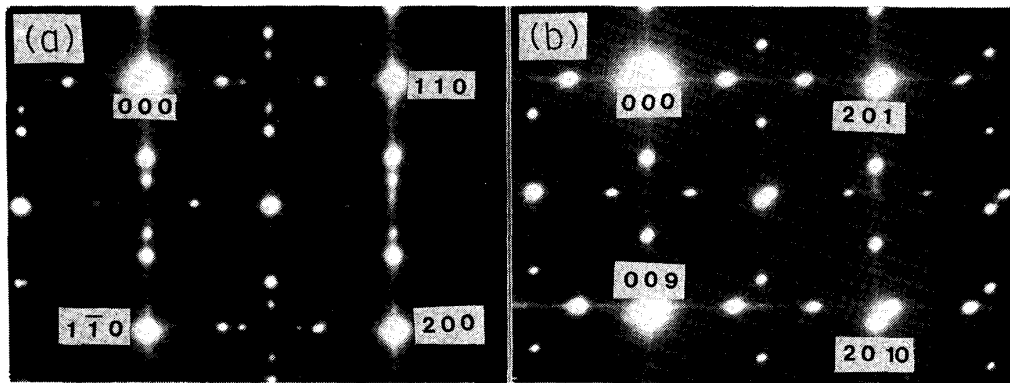


Photo. 5. (a) SAD pattern of the "intermediate phase" of the 54Ti-39Pd-7Ti alloy. $[001]_{B_2}$ zone. (b) SAD pattern of the 9R martensite of the 54Ti-41Pd-5Fe alloy. $[010]_{9R}$ zone. Both can be interpreted as the patterns from two variant crystals with the same zone axis with respect to the mother B2 lattice ($[001]_{B_2}$).

mensurate Phase" は付加的斑点がちょうど $1/3\{110\}_{B_2}$ 位置にくる R 相とされている。TiPd-Fe の場合、この R 相に相当するような "Commensurate Phase" は見だされていない。TiPd-Fe の場合、母相 B2 格子の $1/3\{110\}$ 位置に回折斑点を生じる相は、R 相ではなく、むしろ Photo. 2 に示した 9R M 相と考えることも可能である。Photo. 5 に合金 A-7 の "中間相" (a)、合金 A-5 の 9R M 相 (b) からの回折写真を示す。9R M 相と母相 B2 格子の考えられる格子対応から見ると、この両者の回折像は同一母相方位 (この場合、 $[001]_{B_2}$) から見たものと解釈できる。5(b) 中の 201_{9R} と 2010_{9R} の間を 3 等分する 204_{9R} 、 207_{9R} 斑点 (この場合、000 と 009_{9R} 間の 003_{9R} 、 006_{9R} などは、格子が通常の 9R 積層構造であれば二重反射である) などはちょうど、 $1/3\{110\}_{B_2}$ タイプの斑点に対応し、この相をあたかも 5(a) の I. C. 相の "Commensurate Phase" と見なすことも

可能である。本実験では、電子顕微鏡観察が室温に限られ、I. C. 相 \rightarrow Commensurate Phase の変態を直接観察したわけではなく、以上は目下のところ推論の域を出ない。また、TiPd-Fe と TiNiFe の I. C. \rightarrow Commensurate 変態の類似点と相異点は、WAYMAN らの主張するように、TiNi 系合金におけるこの種の変態が合金の電子構造由来のものであるとすれば¹⁸⁾、Pd と Ni の電子構造の類似性と相異とから説明できるかも知れない。これらの点も含めて、TiPd あるいは、TiPd-Fe 合金の以上の特異な変態について明らかにするためのより詳細な実験が必要であろう。

5. 結 論

TiPd および TiPd-Fe 合金のマルテンサイト相の結晶構造と内部組織、TiPd-Fe 合金の形状記憶効果、擬弾性挙動を、電子顕微鏡観察、引張試験によりしらべた

結果, 以下のことが判明した.

(1) TiPd 等原子比組成合金のM相の結晶構造は従来の報告と同様 B19 (2H) 構造であつた. 内部組織は (111)_{2H} 面を双晶面とする鏡面双晶であつた.

(2) Ti 濃度を 54 at% に固定し, Pd の一部を Fe で 4~8 at% 置換すると, M_s 点が著しく低下し, 7 および 8 at% Fe を添加した合金では室温付近となつた.

(3) Fe : 4~6 at% 添加合金では, 2H M相の他に 9R 積層構造を持つM相が見出された.

(4) 7 at% Fe, 8 at% Fe 添加合金では, TiNi に見られるいわゆる "Incommensurate Phase" 類似の中間相が見出された. この相由来の付加的回折斑点は, 合金組成 (あるいは M_s 点) に依存し, 110_{B2}* 方向に 0.3~0.28·{110}_{B2} 位置に出現する. またこの相は互いに兄弟晶を為す領域構造を有し, この点では TiNi の R 相と類似している.

(5) 7 at% Fe, 8 at% Fe 添加合金の多結晶試料の変形挙動を引張試験によりしらべた結果, 各合金とも, M_s 点以下では形状記憶効果, A_f 点以上では完全な擬弾性挙動が確められた. 形状記憶効果に伴う回復可能歪みは約 1% (回復率 100%), 擬弾性歪みは約 3% であつた.

最後に本研究に際し貴重な助言を頂戴した大阪大学工学部佐分利敏雄助教授に心から感謝申し上げます.

文 献

- 1) E. RAUB und E. RÖSCHEL: Z. Metallkd., 59 (1968), S. 112
- 2) V. N. EREMENKO and T. D. SHTEPA: Poroshkovaya Metallurgiya, (1972) 3, p. 75
- 3) P. KRAUTWASSER, S. BHAN und K. SHCUBERT: Z. Metallkd., 59 (1968), S. 724
- 4) H. C. DONKERSLOOT and J. H. N. van VUCHT: J. Less Common Met., 20 (1970), p. 83
- 5) V. N. KHACHIN, N. A. MATVEEVA, V. P. SIVOKHA and D. B. CHERNOV: Doklad. Akad. Nauk SSSR, 257 (1981), p. 167
- 6) N. A. MATVEEVA, Yu. K. KONOVERISTYI, A. S. SAVINOV, V. P. SIVOKHA and V. N. KHACHIN: "Proc. ICOMAT 82", J. de Phys., C4 (1982), p. 249
- 7) 西山善次: マルテンサイト変態(基本編)(1971), p. 89 [丸善]
- 8) B. A. BILBY and A. G. CROCKER: Proc. Roy. Soc., A288 (1965), p. 240
- 9) D. S. LIBERMAN, M. S. WECHSLER and T. A. READ: J. Appl. Phys., 26 (1955), p. 473
- 10) V. N. KHACHIN, V. E. GUNTER, V. P. SIVOKHA and A. S. SAVINOV: "Proc. ICOMAT-79", Boston, (1979), p. 474
- 11) P. MOINE and R. SINCLAIR: J. de Phys., C4 (1982), p. 243
- 12) G. D. SANDROCK, A. J. PERKINS and R. F. HEHEMAN: Metall. Trans., 2 (1971), p. 2769
- 13) C. M. HAWNG, M. MEICHLE, M. B. SALAMON and C. M. WAYMAN: J. de Phys., C4 (1982), p. 231
- 14) T. SABURI, T. TATSUMI and S. NENNO: J. de Phys., C4 (1982), p. 261
- 15) L. A. MONASEVICH, Yu. I. PASKAL', V. E. PRIB, G. D. TIMONIN and D. B. CHERNOV: Metalloved Term. Obrabot. Met. (1979) 9, p. 62
- 16) T. SABURI and S. NENNO: "Proc. Solid-Solid Phase Transformations", Pittsburgh (1981), p. 1455
- 17) H. C. LING and R. KAPLAW: Metall Trans., A11 (1980), p. 77
- 18) C. M. HAWNG, M. MEICHLE, M. B. SALAMON and C. M. WAYMAN: Phil. Mag., A47 (1983), p. 9 and p. 31
- 19) P. MOINE, E. GOO and R. SINCLAIR: Scripta Metall., 18 (1984), p. 1143