

© 1986 ISIJ

# Ti-50.2Ni (at%) 合金と Ti-47.5Ni-2.5Fe (at%) 合金における形状記憶効果と擬弾性におよぼす加工熱処理の影響

論文

佐分利敏雄\*・稔野 宗次\*<sup>2</sup>・西本 泰憲\*<sup>3</sup>・銭谷 誠\*<sup>3</sup>

## Effects of Thermo-mechanical Treatment on the Shape Memory Effect and the Pseudoelasticity of Ti-50.2Ni and Ti-47.5Ni-2.5Fe Alloys

Toshio SABURI, Soji NENNO, Yasunori NISHIMOTO and Makoto ZENIYA

### Synopsis :

Effects of thermo-mechanical treatment on the shape memory effect and the pseudoelasticity of a near equiatomic Ti-50.2Ni (at%) and a ternary Ti-47.5Ni-2.5Fe (at%) alloy were investigated by tensile tests for specimens which were cold rolled and subsequently annealed at temperatures between 400°C and 600°C. It has been found that at least 20% of cold working followed by 400°C annealing is necessary for perfect pseudoelasticity to occur in the Ti-50.2Ni (at%) at temperatures above  $A_f$ . By optical and electron microscope observations, it has been found that a high density of dislocations introduced by cold working and rearranged by annealing below the recrystallization temperature is effective to raise the critical stress for slip deformation and thus to improve the shape memory effect and the pseudoelasticity.

It has been found for the ternary Ti-47.5Ni-2.5Fe (at%) alloy that the thermo-mechanical treatment improves the shape memory effect associated with the R-phase.

## 1. 結 言

等原子比組成に近い Ti-Ni 合金が形状記憶効果を示すことを BUEHLER ら<sup>1)</sup>が見出した頃には、それがマルテンサイト変態に関係したものであるとは考えられていなかったが、今では一般に形状記憶効果ならびに擬弾性は、熱弾性型マルテンサイト変態に伴う現象であることが知られている。Ti-Ni 合金においては、B2 型規則構造の母相<sup>2)</sup>と単斜晶構造 (ゆがんだ B19 型構造)<sup>3)~5)</sup>のマルテンサイト相との間に起きる熱弾性型変態に関係していることが明らかになっている。

Ti-Ni 合金の形状記憶効果を中心にした機械的性質に関する研究は数多くなされ<sup>6)~18)</sup>、現在では合金組成、加工、熱処理などに関係づけてかなりよく整理されている<sup>19)</sup>。

等原子比組成にきわめて近い (Ni : 50.5 at% 以下) 合金は、高温で十分に焼鈍すると形状記憶特性はあまりよくないが、冷間加工ののち 400°C~500°C で焼鈍するとよくなるということは、経験的にかなり以前から知られていたようであるが、宮崎ら<sup>14)</sup>は冷間加工ののち種々の温度で焼鈍した Ti-49.8 at% Ni 合金について引張

試験を行い、そのことを明確にした。すなわち冷間加工後の低温焼鈍が等原子比組成近くの Ti-Ni 合金における形状記憶特性および擬弾性を改善するためにきわめて有効であることを示し、これは冷間加工により導入された転位が焼鈍により再配列し、すべり変形をおさえるためだと説明した。

また等原子比組成近くの Ti-Ni 合金は高温で十分焼鈍すると B2 構造の母相から単斜晶構造のマルテンサイトに変態するが、これを(1)冷間加工後低温焼鈍する<sup>12) 16) 20)</sup>、(2)化学量論組成より 0.5 at% 以上 Ni 側の合金では、低温で時効する<sup>21)</sup>、あるいは(3)第3元素として鉄を数 at% 加える<sup>22)~24)</sup>などの処理をすると変態が2段になることが知られている。すなわち、冷却に伴い B2 構造の母相が、室温付近で菱面体構造の R 相に変態し、さらに R 相が単斜晶マルテンサイトに変態する。

R 相変態も形状記憶を起こすことが知られているが、R 相変態のヒステリシスは単斜晶マルテンサイト変態のヒステリシスに比べてかなり小さいため、R 相に関係した形状記憶のみを利用すれば、実用的にも熱応答性のよい形状記憶素子を作ることが可能であり、そのような試みもなされている<sup>20) 25)</sup>。宮崎ら<sup>16)</sup>は 1000°C から水焼入

昭和 60 年 8 月 8 日受付 (Received Aug. 8, 1985)

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

\*<sup>2</sup> 大阪大学工学部 工博 Ph. D. (Faculty of Engineering, Osaka University)

\*<sup>3</sup> 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

れした Ti-47Ni-3Fe(at%) 合金の引張試験を行い、R 相に関係した形状記憶効果ならびに擬弾性の温度依存性を詳しく調べている。その結果、完全に焼鈍した場合には、高い応力を一度かけてしまうと、R 相に関係した形状記憶は生じなくなることを見出している。

本研究は等原子比組成近くの Ti-Ni 合金について、加工熱処理（冷間加工後低温焼鈍）が形状記憶効果および擬弾性におよぼす影響を系統的に調べ、十分な性能を得るに必要な冷間加工度の限界を明らかにするとともに、光学顕微鏡および電子顕微鏡観察により加工熱処理後の組織について調べることを目的とした。さらに R 相変態が顕著にあらわれる Ti-47.5Ni-2.5Fe (at%) 合金について、加工熱処理が R 相に関係した形状記憶効果に与える影響も調べた。

## 2. 実験方法

### 2.1 合金の溶解および熱間圧延

スポンジチタン (99.7%)、粒状ニッケル (99.9%) および電解鉄 (99.9%) を用いて、等原子比近くの Ti-50.2at%Ni 合金および 3 元の Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) 合金を作成した。合金はいずれも黒鉛のつぼ中で高周波真空溶解し、それぞれ金型に鑄込んだのち、熱間圧延により 1.1~1.5mm 厚の板とした。

### 2.2 加工熱処理（冷間加工および焼鈍）

#### 2.2.1 Ti-50.2at%Ni 合金

熱間圧延により得た 1.1~1.3mm 厚の板を 850°C で約 5min 焼鈍したのち、冷間圧延により、加工度の異なる 5 種類の試料 (6%, 12%, 15%, 20%, 25% 冷間圧延) を作成した。これらをそれぞれ 400°C, 500°C, 600°C の 3 種類の温度で 1h 焼鈍し、氷水中に焼入れ、合計 15 種類の試料を作成した。焼鈍はいずれも石英管に封入して行つた。

#### 2.2.2 Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%)

熱間圧延により得た 1.5mm 厚の板を 850°C で 5min 焼鈍し、30% 冷間圧延したのち、600°C, 500°C および 400°C で 1h 焼鈍し、氷水中に焼入れた。

### 2.3 引張試験

焼鈍ののち、約 1mm×3mm×50mm の引張試験用試料を切り出した。これらの試験片を機械研磨して表面の酸化物を取り除いたあと、9対1の酢酸-過塩素酸混合液中で電解研磨（液温約 10°C, 電圧 35V）して、機械研磨による加工層を取り除いた。引張試験片の最終厚さは約 0.7mm であつた。

引張試験はインストロン型引張試験機（島津オートグラフ, IS-5000）を用いて、歪み速度  $2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で

行つた。試験片の標点間距離は 30mm とした。引張試験中、試験片温度の保持は次のようにして行つた。(1) -196°C は液体窒素浴中に、(2) -120~0°C は液体窒素により所定の温度に冷却したアルコール浴中に、(3) 0~80°C は所定の温度に加熱した水中にそれぞれ試験片を浸漬した。

すべり変形が起きない限り、除荷後の残留歪みは加熱により除去し、同一試験片を用いて種々の温度での試験を行つた。

### 2.4 光学顕微鏡および電子顕微鏡観察

加工熱処理後のマイクロ組織を観察するための光学顕微鏡試料は、表面をすでにのべた方法で電解研磨したのち、ふつ酸と硝酸を水で希釈した溶液（ふつ酸 7, 硝酸 40, 水 190）で 4~6min 腐食して作成した。電子顕微鏡観察にはジェット研磨により作成した薄膜試料を用いた。観察は H-800 型電子顕微鏡を用い、加速電圧 200kV で行つた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 Ti-50.2at%Ni 合金

#### 3.1.1 加工熱処理における加工度と機械的性質の関係

850°C において 1h 焼鈍後水焼入れしたままで、加工熱処理を施していない Ti-50.2at%Ni 合金試料 ( $M_s$ : 約 10°C) について、0°C から 60°C までの種々の温度

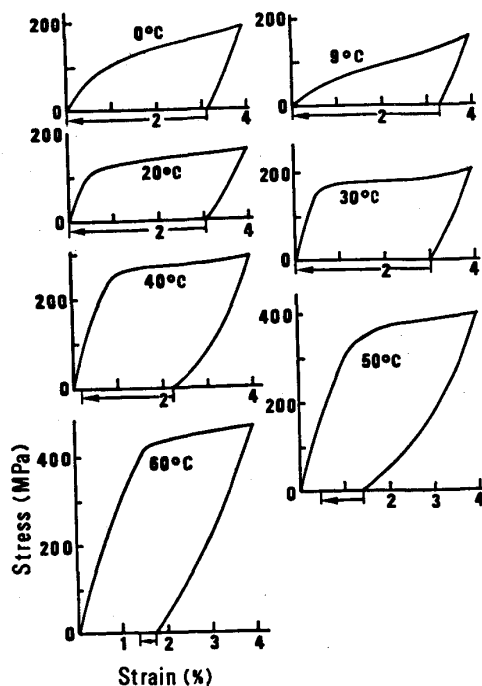


Fig. 1. Stress-strain curves of the Ti-50.2 at% Ni alloy annealed at 850°C for 1h and water-quenched.

で引張試験して得られた応力-歪み曲線を Fig. 1 に示す。いずれの温度においても約 4% の伸びが生じるまで引張応力を加えたのち除荷した。これらの応力-歪み曲線を見ると、降伏応力は 9°C で最小となり、これは電気抵抗法により求めた  $M_s$  温度とほぼ一致する。0°C から 30°C の温度では除荷後 3~4% の歪みが残るが  $A_f$  温度 (約 50°C) 以上の 80°C に加熱すると完全に消失する。これは形状記憶にほかならない。除荷後に残留する歪みが、80°C 加熱によりどこまで消失するかは、Fig. 1 では左向きに引いた矢印で示してある。

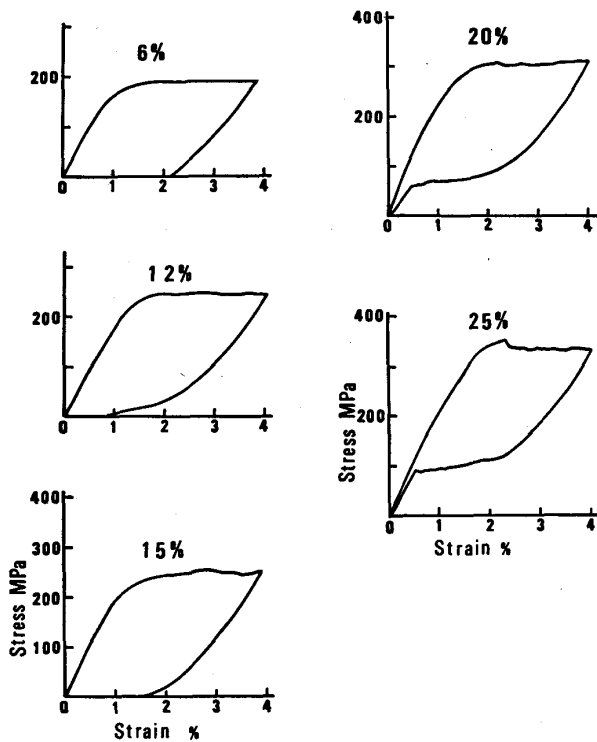


Fig. 2. Improvement of pseudoelasticity achieved by cold-rolling followed by annealing at 400°C. Degree of cold-rolling is given above each stress-strain curve. Tensile-tests were made at 50°C.

試験温度が 40°C 以上になると除荷の際に消失する歪みが増し、不完全ではあるが擬弾性を示すようになる。しかし除荷後の歪みは 80°C 加熱によつて部分的に消失するだけである。50°C における変形で 0.4%, 60°C では 1.3% の永久歪みが残る。このように 850°C で十分に焼鈍した合金では、完全な擬弾性を示す温度範囲は存在せず、形状記憶特性もよくない。この原因はすべり変形に対する抵抗が著しく低く、マルテンサイトを応力誘起すると同時にすべりを起こしてしまうためであると考えられている<sup>14)</sup>。

すべり変形に対する抵抗を上げるために、6% から 25% の冷間圧延をしたのち、400°C で 1h 焼鈍した試料について引張試験をして得られた応力-歪み曲線を Fig. 2 に示す。ここには擬弾性があらわれる 50°C における試験結果を示した。この図は加工度の増加とともに除荷時の回復歪みが増し、擬弾性が顕著になることを示している。20% 以上の冷間加工を施したのち 400°C で 1h 焼鈍すれば、完全な擬弾性を起こさせうることがわかる。

25% 冷間圧延後、400°C で 1h 焼鈍した試料について、種々の温度で引張試験して得られた応力-歪み曲線を Fig. 3 に示す。0°C~30°C では 850°C 焼鈍の場合 (Fig. 1) と同じく、形状記憶効果を示す。40°C では除荷後の残留歪みが約 1% になり、50°C~60°C では完全な擬弾性を示す。Fig. 3 右下の応力-歪み曲線にみられるように、7% 以上の引張歪みを与えても、除荷時に完全に消失する。

Fig. 3 の 10°C~30°C における応力-歪み曲線にみられる、0.5% から 1% あたりのわずかなくぼみ (上向きの矢印で示す) は、R 相の変形に関係したものであることが知られている<sup>12)14)</sup>。すなわち、くぼみ以前の変形は R 相のバリエーションの食い合いにより生じ、くぼみ以後は

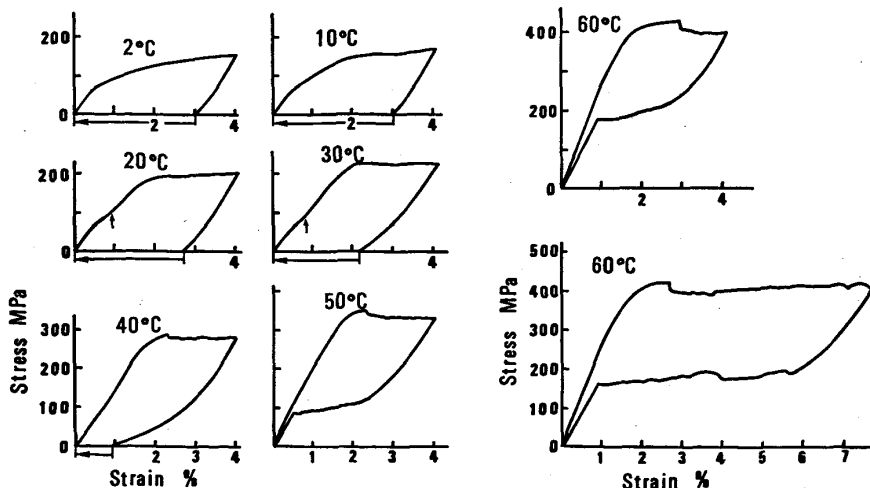


Fig. 3. Stress-strain curves of the Ti-50.2 at%Ni alloy annealed at 400°C for 1h after 25% cold rolling.

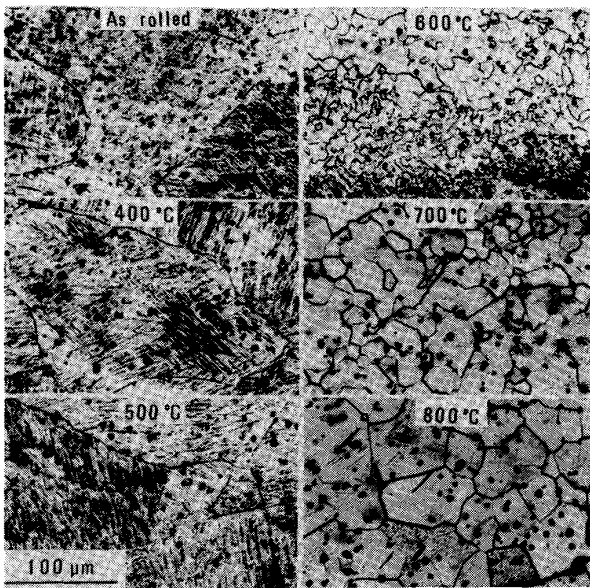


Photo. 1. Recrystallization in a Ti-50.5at%Ni alloy. Annealed for 1h at each temperature after 25% cold-rolling. Annealing temperature is shown at the top of each photograph.

R相から単斜晶マルテンサイトが応力誘起することにより生じるものである。このような2段階変形は、あとでのべる Ti-Ni-Fe 合金ではさらに顕著である。

### 3.1.2 加工熱処理後の組織と機械的性質との関係

25% 冷間圧延後、種々の温度で焼鈍した試料の光学顕微鏡写真を Photo. 1 に示す。冷間圧延のままおよび 400°C、500°C の焼鈍を施したのものでは、しま状の加工組織がみられ、結晶粒径は変化しておらず、再結晶を起こしていないことが明らかである。600°C 焼鈍のものでは粒径 5~20 μm の微細結晶粒になっており、再結晶を起こしていることがわかる。700°C 焼鈍では結晶粒径は 30~50 μm に、800°C 焼鈍では 50~70 μm になっている。

Photo. 2 には冷間圧延後 400°C、500°C、600°C の各温度でそれぞれ 1h 焼鈍した試料の電子顕微鏡写真 (a, c, e) と電子回折図形 (a, d, f) を示す。400°C で焼鈍したものでは写真 (a) にみられるように、高い密度の転位がからみ合った加工組織が残存しており、その加工組織のため回折図形 (写真 (b)) では強い回折リングがみられる。500°C で 1h 焼鈍したものでは、加工により導入された転位が再配列して直径 2000 Å 程度の微細な亜結晶粒を生じている。しかし亜結晶粒の整理統合による再結晶粒形成はまだ始まっていない。また (d) の電子回折図形から、室温ではマルテンサイト変態していないことがわかるが、これは高い転位密度のため  $A_f$  温度は室温よりかなり低くなっていることを示している。600

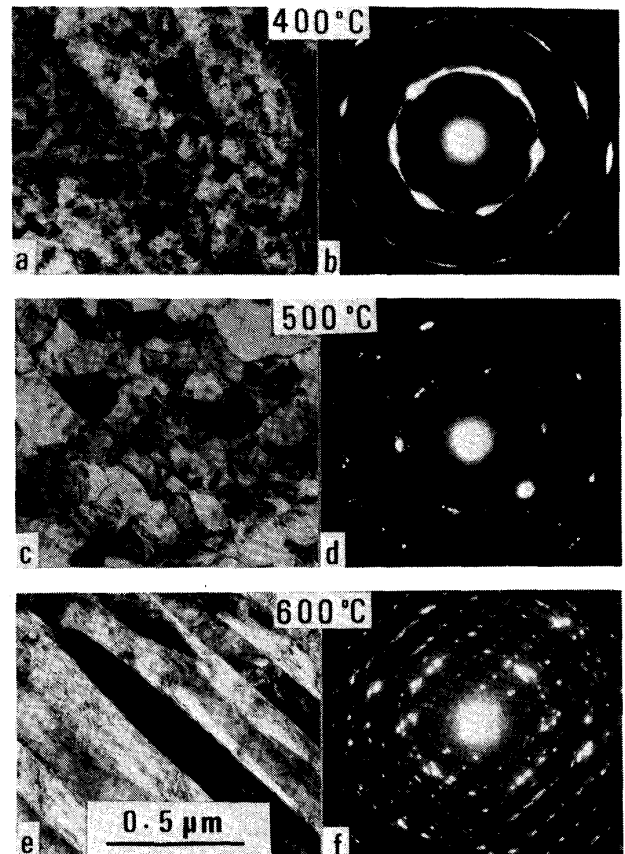


Photo. 2. Electron micrographs a, c, e) and the corresponding diffraction patterns (b, d, f) of cold-rolled (25%) and annealed Ti-50.2Ni(at%) alloy. Annealed for 1h at 400°C (a and b), at 500°C (c and d), and at 600°C (e and f).

°C で焼鈍したものでは、再結晶により生じた結晶粒 (粒径 5 μm 以上) 内に板状のマルテンサイトがみられ、 $A_f$  温度は室温以上にあることがわかる。

25% 冷間圧延後 600°C で 1h 焼鈍した試料について、種々の温度で引張試験をして得られた応力-歪み曲線は、Fig. 1 に示した 850°C 焼鈍のものとはほとんど同じであつた。すなわち、付加応力が 200 MPa を越えるとすべりによる変形が顕著となり、除荷後加熱してももとに戻らない。また完全な擬弾性を示す温度範囲も存在しない。

Fig. 4 には 3 種類の冷間加工度 (6%, 15%, 25%) のものを 600°C で焼鈍したのち、引張試験して得られた 0.5% 耐力を試験温度に対してプロットした。いずれの加工度のものも 600°C で焼鈍すると差がなくなり、0.5% 耐力-試験温度曲線は全く同じものになってしまうことがわかる。これは再結晶を起こしてしまうと、加工熱処理の効果が全くなくなることを示している。

25% 冷間圧延後 500°C で 1h 焼鈍した場合には、50~60°C において擬弾性を示すが、400°C 焼鈍のもの

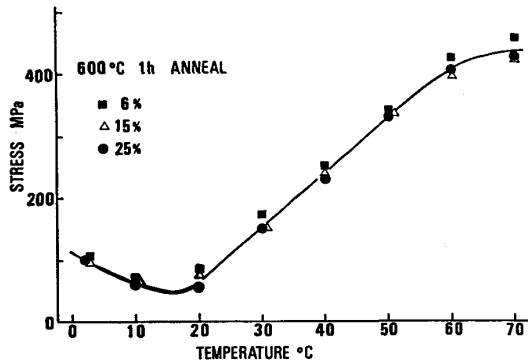


Fig. 4. Yield-stress (0.5% offset stress) versus test-temperature curves for the 50.2 at%Ni alloy cold-rolled (6, 15 and 25%) and annealed at 600 °C for 1h.

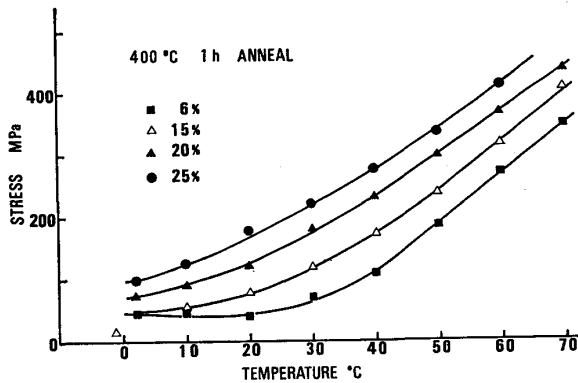


Fig. 5. Yield-stress (0.5% offset stress) versus test-temperature curves for the Ti-50.2 at%Ni alloy cold-rolled (6, 12, 15, 20 and 25%) and annealed at 400 °C for 1h.

ほど完全な擬弾性ではなく、除荷後に 0.1~0.3% の変形が残留する。

25% 冷間圧延後 400°C で 1h 焼鈍した場合には、50°C 以上の温度で完全な擬弾性を示し、40°C 以下の形状記憶性も非常によいことはすでにのべたとおりである (Fig. 1)。これを上にのべた組織観察と照らし合わせると、良好な形状記憶ならびに擬弾性を発揮するための組織は、20% 以上の冷間加工によつて導入された高密度の転位が比較的低温度 (400°C) での焼鈍により再配列した状態であるといえる。この状態はすべり変形に対する抵抗を著しく高めるいつぼう、マルテンサイトの応力誘起には大した障害にならないものであると考えられる。高転位密度下でもマルテンサイトは応力誘起が可能であるが、転位密度とともに誘起応力は上昇する。Fig. 5 には 6% から 25% までの冷間圧延ののち 400°C で 1h 焼鈍した試料について、引張試験をして得られた 0.5% 耐力を試験温度に対してプロットした。この図から冷間加工度とともに、マルテンサイトを誘起す

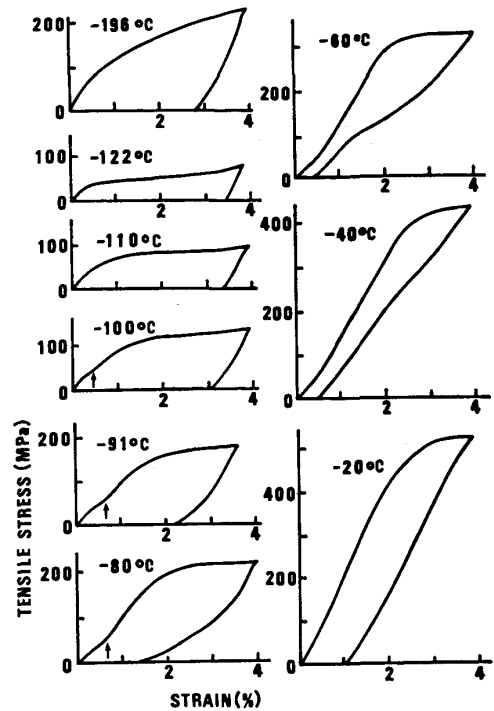


Fig. 6. Stress-strain curves of the Ti-47.5Ni2.5 Fe(at%) alloy annealed at 850°C for 1h and water-quenched.

るための応力が上り、Clausius-Clapeyron の関係に従う直線部分が、低温側にずれていく様子がよくわかる。

### 3.2 Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) 合金

850°C において 1h 焼鈍後水焼入れしたままで、加工熱処理を施していない Ti-47.5-2.5Fe (at%) 合金試料について -196°C から -20°C までの種々の温度で引張試験をして得られた応力-歪み曲線を Fig. 6 に示す。いずれの温度においても約 4% の伸びが生じるまで引張応力を加えたのち除荷した。除荷後 80°C に加熱して、残留歪みを完全に除去し、同一の試料を用いてすべての温度について試験を行つた。この際変形応力の低いものから順に行うことを原則とした。このようにして得た応力-歪み曲線は、基本的には Ti-50.2 at%Ni 2 元合金を 850°C で焼鈍後水焼入れした場合 (Fig. 1) のものとよく似ているが、次の 2 点で少し異なっている。

- (1) -100°C~-40°C の温度範囲で、曲線にわずかなくぼみ (上向き矢印) が生じること、
- (2) -80°C 以上でかなり顕著な擬弾性を示すことの 2 点である。(1) は -100°C~-40°C の温度範囲で R 相が存在することを示しており、あとでのべる電気抵抗測定結果とよく一致する。(2) は鉄による固溶硬化のためかすべり変形に要する応力が上昇していることを示すものと考えられるが、加熱しても回復不可能な永久変形も若干残る。

すべり変形に対する抵抗をさらに上げるために、30%

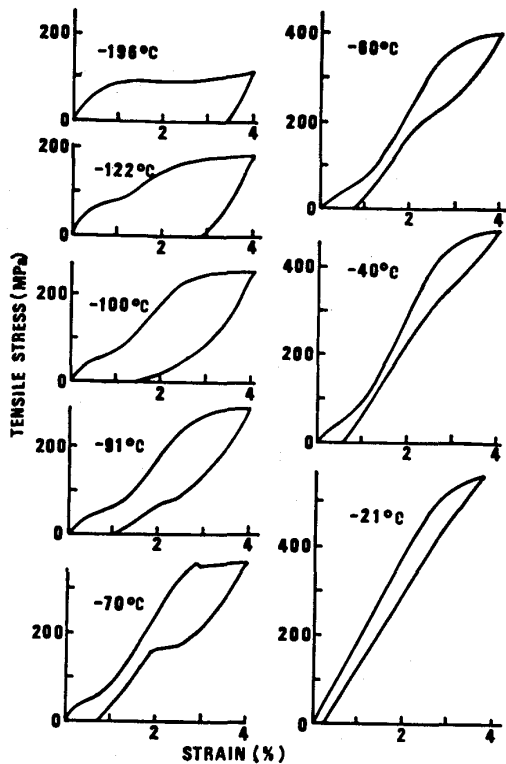


Fig. 7. Stress-strain curves of the Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) alloy annealed at 500°C for 1h after 30% cold-rolling.

冷間圧延したのち 400°C, 500°C および 600°C で 1h 焼鈍した試料について引張試験をして得られた応力-歪み曲線のうち、最も顕著に2段階変形を示した 500°C 焼鈍のものを Fig. 7 に示す。ここで特に注目すべきことは、一度 200 MPa 以上の応力を加えたあとでも、除荷後の残留歪みを加熱により除去して、もう一度引張試験をすれば再び R 相による 1 段目の山が前と同じように現れることである。これは宮崎ら<sup>16)</sup>により、Ti-47Ni-3Fe (at%) 合金を 1000°C で完全に焼鈍したもののついて得られた結果と異なる点である。

30% 冷間圧延後 500°C で 1h 焼鈍した試料について、-80°C で約 9% 歪みまで引張応力をかけ、除荷して得られた応力-歪み曲線を Fig. 8 に示す。R 相から応力誘起する単斜晶マルテンサイト相により約 8% の擬弾性歪みが得られ、R 相バリエーションの食い合いによる約 1% の形状記憶歪みが得られることがわかる。

600°C 焼鈍を施したものは、Fig. 7 の 500°C 焼鈍を施したものに近い挙動を示すが、1 段目の山が小さくなる。400°C 焼鈍のものは 1 段目の変形応力が高くなり、山の形が不明瞭になる。除荷後の残留歪みはいずれの場合も 80°C 加熱により完全に消失する。

R 相に関係した形状記憶についてさらに詳細に調べる目的で行った試験結果を Fig. 9 に示す。ここでは 500

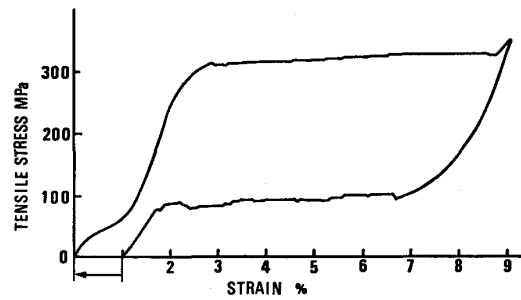


Fig. 8. A stress-strain curve of the Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) alloy annealed at 850°C for 1h after 30% cold-rolling. Stressed till the end of the second stage of deformation and unloaded. Tested at -80°C.

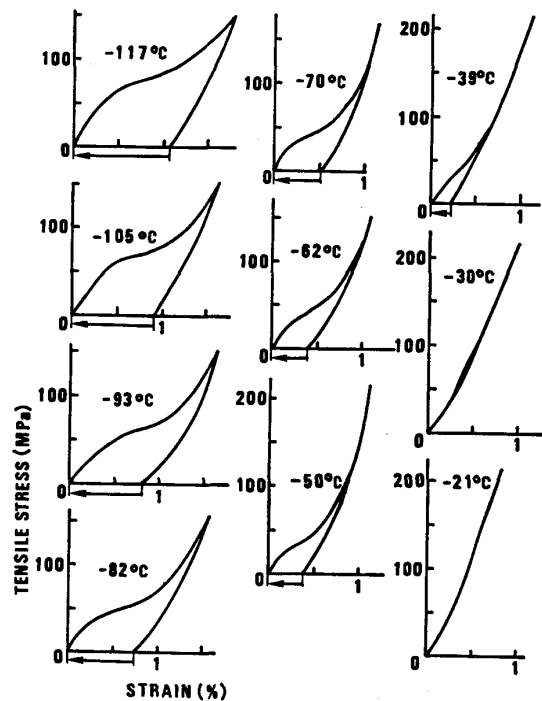


Fig. 9. Shape memory effect associated with the R-phase of the Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) alloy annealed at 500°C for 1h after 30% cold-rolling.

°C 焼鈍の試料について -120°C から -20°C までの種々の温度で 1 段目にあたる部分が完了するか、これが顕著に現れない場合には、約 200 MPa まで応力がかかったところで除荷をして、残留歪みは 80°C に加熱して除去することにより順次試験をくり返したものである。

第 1 段目が終了してすぐ除荷する時に残留する歪みは最大で約 1% である。この歪みはいずれの温度における試験でも、80°C に加熱すると完全に消失する。

電気抵抗法により求めた変態温度 ( $T_R'$ ,  $T_R$ ,  $M_S$ ,  $A_S$ ,  $A_f$ ) を Table 1 に示す。ここで  $T_R'$  は incommensurate 相が生じる温度、 $T_R$  はそれが commensurate 相に変態する温度<sup>16)23)24)</sup>、 $M_S$  は単斜晶マルテンサ

Table 1. Transformation temperatures (in °C) of the Ti-47.5Ni-2.5Fe (at%) alloy after thermo-mechanical treatments.

Annealing temperature	$T_R$	$T_S$	$M_s$	$A_s$	$A_f$
850	-40	-45	-110	-112	-78
600	-32	-38	-116	-118	-85
500	-20	-32	-110	—	-20
400	-10	-20	-98	—	-10

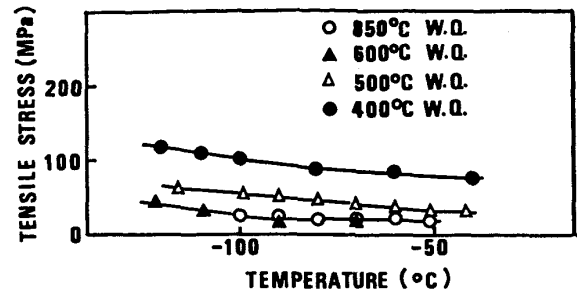
イトへの変態開始温度,  $A_s$  は単斜晶マルテンサイトの逆変態開始温度,  $A_f$  は同終了温度である。なお単斜晶マルテンサイト変態終了温度  $M_f$  は  $-120^\circ\text{C}$  以下であり, 測定していない。また焼鈍温度  $500^\circ\text{C}$  以下では  $A_s$  は明瞭にあらわれない。

$500^\circ\text{C}$  で 1h 焼鈍した試料の変態温度と Fig. 9 を照らし合わせてみると次のようなことが考えられる。試験温度  $-21^\circ\text{C}$  では, 電気抵抗測定結果からみて, 母相状態であると考えられ, 母相の弾性変形が起きているのであろう。 $-30^\circ\text{C}$  ではわずかに擬弾性を示しており, 除荷の際に歪みは完全に回復する。これが R 相の応力誘起によるものであるか否かは今のところよくわからない。 $-39^\circ\text{C} \sim -117^\circ\text{C}$  の温度では, 電気抵抗測定結果からみて, 試料は R 相状態であると考えられる。これは第 1 段目の変形が R 相内でのバリエーションの再配列によるものであることを示している。

30% 冷間圧延後, 種々の温度で焼鈍した試料の応力-歪み曲線において, 第 1 段目の変形が開始する応力を温度に対してプロットすると Fig. 10 のようになる。便宜上, 第 1 段目の変形が開始する応力は, 立ち上がりの弾性変形と第 1 段目の変形部分にそれぞれ接線を引き, これらの延長線が交さる点の応力とした。焼鈍温度が低くなると R 相バリエーションの再配列に要する応力が上昇する様子がよくわかる。 $600^\circ\text{C}$  焼鈍のものは,  $850^\circ\text{C}$  焼鈍のものと同様であり, 再結晶温度が約  $600^\circ\text{C}$  であることを示す電子顕微鏡観察結果 (Photo. 3) とよく一致する。Photo. 3(a) は  $500^\circ\text{C}$ , 1h 焼鈍により転位が再配列し, 亜結晶粒の生じつつある状態を示し, (b) は亜結晶粒領域 (中央部 A) が, 再結晶粒 B, C に侵蝕されつつある状態を示しており,  $600^\circ\text{C}$  で再結晶が起きることがわかる。

#### 4. 結 言

等原子比組成に近い Ti-50.2at%Ni 合金および Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) 3 元合金における形状記憶特性ならびに擬弾性におよぼす加工熱処理の効果を調べ, 以下の結論を得た。



○ : Annealed at  $850^\circ\text{C}$  for 1h.  
 ▲ : 30% cold-rolled and annealed at  $600^\circ\text{C}$  for 1h.  
 △ : 30% cold-rolled and annealed at  $500^\circ\text{C}$  for 1h.  
 ● : 30% cold-rolled and annealed at  $400^\circ\text{C}$  for 1h.

Fig. 10. Yield-stress (0.5% offset stress) of the Ti-47.5Ni-2.5Fe (at%) alloy.



(a) Annealed for 1h at  $500^\circ\text{C}$ . (b) Annealed for 1h at  $600^\circ\text{C}$ . Photo. 3. Electron micrographs of cold-rolled and annealed Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) alloy.

(1) 時効効果の期待できない等原子比組成近くの Ti-Ni 合金にすぐれた形状記憶性を与え,  $A_f$  温度以上で完全な擬弾性を起こさせるには, 最低 20% の冷間加工を施したのち,  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  で焼鈍する必要がある。

(2) 冷間加工の際に導入され, 再結晶温度 (冷間加工度 25% では  $600^\circ\text{C}$ ) 以下の温度,  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  で焼鈍することにより再配列された高密度の転位が, すべ

り変形の臨界応力を上げ、形状記憶特性ならびに擬弾性を改善する。

(3) Ti-47.5Ni-2.5Fe(at%) 合金における R 相に  
関係した形状記憶効果は、加工熱処理 (30% 冷間加工後  
500°C 1 h 焼鈍) により顕著になる。

#### 文 献

- 1) W. J. BUEHLER, J. V. GILFRICH and K. C. WILEY: *J. Appl. Phys.*, **34** (1963), p. 1475
- 2) T. V. PHILIP and P. A. BECK: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **209** (1957), p. 1267
- 3) K. OTSUKA, T. SAWAMURA and K. SHIMIZU: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **5** (1971), p. 457
- 4) R. F. HEHEMANN and G. D. SANDROCK: *Scripta Metall.*, **5** (1971), p. 801
- 5) 松本 実, 守護嘉朗, 本間敏夫: 東北大学選研彙報, **29** (1972), p. 65
- 6) A. G. ROZNER and R. J. WASILEWSKI: *J. Inst. Metals*, **94** (1966), p. 169
- 7) R. J. WASILEWSKI: *Metall. Trans.*, **2** (1971), p. 2973
- 8) K. N. MELTON and O. MERCIER: *Metall. Trans.*, **9A** (1978), p. 1487
- 9) K. N. MELTON and O. MERCIER: *Acta Metall.*, **29** (1981), p. 393
- 10) K. N. MELTON and O. MERCIER: *Mater. Sci. Eng.*, **40** (1979), p. 81
- 11) K. N. MELTON and O. MERCIER: *Acta Metall.*, **27** (1979), p. 137
- 12) V. N. KHACHIN, V. E. GJUNTER, V. P. SIVOKHA and A. S. SAVVINOV: *Proc. ICOMAT-79*, Boston (1979), p. 474
- 13) T. HONMA: *Proc. Joint U.S./Japan Seminar on Mechanical Behavior of Metals and Alloys*, Troy, U.S.A. (1979), p. 72
- 14) S. MIYAZAKI, Y. OHMI, K. OTSUKA and Y. SUZUKI: *Supplement to J. de Phys.*, **43** (1982), C4-p. 255
- 15) T. SABURI, T. TATSUMI and S. NENNO: *Supplement to J. de Phys.*, **43** (1982), C4-p. 261
- 16) S. MIYAZAKI and K. OTSUKA: *Phil. Mag.*, **50** (1984), p. 393
- 17) H. C. LING and R. KAPLOW: *Metall. Trans.* **11A** (1980), p. 77
- 18) H. C. LING and R. KAPLOW: *Metall. Trans.* **12A** (1981), p. 2101
- 19) 宮崎修一, 大塚和弘: *日本金属学会報*, **22** (1983), p. 33
- 20) 轟 恒彦: *日本金属学会誌*, **49** (1985), p. 439
- 21) M. NISHIDA and T. HONMA: *Supplement to J. de Phys.*, **43** (1982), C4-p. 75
- 22) M. MATSUMOTO and T. HONMA: *First Japan Institute of Metals International Symposium on Martensite*, Kobe Japan (1976), p. 199
- 23) C. M. HWANG, M. MEICHLE, M. B. SALAMON and C. M. WAYMAN: *Phil. Mag.* **47A** (1983), p. 31
- 24) M. B. SALAMON, M. MEICHLE, C. M. WAYMAN, C. M. HWANG and S. M. SHAPIRO: *Modulated Structures*, ed. by J. M. COWLEY, J. B. COHEN, M. B. SALAMON and B. J. WUENSCH, A.I.P. Conf. Proc. (1979) **53**, p. 223 [New York American Institute of Physics]
- 25) 轟 恒彦: *金属*, **54** (1984), p. 2