



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	(Pt, Ir)-50 at%Tiにおける形状記憶効果の可能性
Author(s)	御手洗, 容子; 原, 徹; 三浦, 誠司 他
Citation	日本金属学会誌, 69(8), 634-642 https://doi.org/10.2320/jinstmet.69.634
Issue Date	2005-08-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75137
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 69(8) 634.pdf



(Pt, Ir)-50 at%Ti における形状記憶効果の可能性

御手洗容子¹ 原 徹¹ 三浦誠司² 細田秀樹³

¹物質・材料研究機構

²北海道大学大学院工学研究科

³東京工業大学精密工学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 634-642

Special Issue on Smart Materials

© 2005 The Japan Institute of Metals

Potentials of Shape Memory Effect in (Pt, Ir)-50 at%Ti

Yoko Yamabe-Mitarai¹, Toru Hara¹, Seiji Miura² and Hideki Hosoda³

¹National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

³Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503

It is known that some of platinum group metals base intermetallics have shape memory effect. We note PtTi because its phase transformation temperatures is at around 1273 K. The phase transformation of PtTi and the effect of Ir on the phase transformation were investigated by X-ray diffractometry (XRD), differential thermal analysis (DTA), in-situ surface observation in laser microscope, and microstructure observation in transmission electron microscopy (TEM). The shape recovery was investigated by dilatometry. Microstructure suggests martensitic phase transformation occurs in PtTi and (Pt, Ir)Ti. The shape recovery was found in some of the tested alloys. Potential of platinum group metals base intermetallics as high temperature shape memory alloys is discussed in this paper.

(Received February 18, 2005; Accepted April 18, 2005)

Keywords: high-temperature shape memory alloys, PtTi, IrTi, B2, B19, martensitic transformation

1. 緒 言

高温で作動する形状記憶合金は、高温環境でのセンサー、アクチュエーター、留め具、振動ダンパー、ジェットエンジンの様々な流体の流れを温度によって切り替えたり調節したりするバルブなどに期待されているため、形状記憶効果に関連するマルテンサイト変態温度を上げる試みが行われている。例えば現在使われている NiTi は二元系では最も高い変態温度 (M_s) は 400 K 近傍であるが¹⁾、NiTi に Nb, Hf, Zr などの高融点金属を添加することにより変態温度が 500 K 程度まで上昇することが知られている²⁻⁵⁾。また NiTi に高融点の白金族金属である Pd, Pt, Ir, Rh, Ru を添加する試みも行われている⁵⁻¹²⁾。この中で Ir, Rh, Ru 添加は NiTi の変態温度を下げるが^{6,7)}、Pt, Pd 添加した場合は、添加量が少ないと変態温度が下がるがある程度の添加量を越えると、変態温度は PdTi あるいは PtTi に向かってそれぞれ 800, 1303 K へと上昇することが知られている⁷⁻¹²⁾。

一方、NiTi 以外の化合物の探索も行われている。白金族金属は、PdTi, PtTi に関して研究が進んでいる。PdTi は高温 X 線回折により 800 K 近傍で B2 相から B19 相へのマルテンサイト変態が観察され¹³⁾、その後状態図やマルテンサイト相の双晶の構造、変態様式が詳細に調べられてい

る¹⁴⁻¹⁶⁾。PdTi の機械的特性や形状記憶効果についても調べられており、超弾性の性質を利用して Ti 合金の補強材として用いる試みも行われている¹⁷⁻¹⁹⁾。PtTi については次の章で改めて述べる。

この他の白金族金属基化合物として、RuTa や RuNb が高温形状記憶合金として注目されている。RuTa, RuNb は Ta あるいは Nb がおよそ 45 at% から 60 at% の組成域では、高温で立方晶 B2 相 (β 相) であるが、いずれの化合物も温度が下がるとわずかに歪み、正方晶 (β' 相) に変化する^{20,21)}。 β 相から β' 相への変態は、Ru の少ない組成では室温付近であるが Ru 量が増えるにつれ変態温度は上昇し、45 at% Ta では 1673 K, 45 at% Nb では 1373 K まであがる²⁰⁻²⁷⁾。高温側の $\beta \rightarrow \beta'$ 変態を利用した形状記憶効果についても調べられており、板状の試験片を曲げた後、相変態温度以上 (1673 K, 1373 K) に加熱すると形状回復し、1273 K 以上で作動可能な形状記憶合金として有望であることがわかっている^{28,29)}。

Pt 系についてはいくつかの化合物の形状記憶合金としての可能性が調べられているが³⁰⁾、最も研究が進んでいるものの一つは、Pt₃Al, Pt₃Ga である。どちらも高温相は立方晶の L1₂ 相で低温相は L1₂ 相が歪んだ DO₁₉ 構造の正方晶相である。Pt₃Al の安定な組成領域は 24 から 30 at% Al であるが、相変態する組成域は狭く、Al が 24 at% から 26 at% の間でのみ変態する。Pt₃Ga も同様の傾向を示す。変態温度は

組成に大きく依存するが、24 at%Al で 1553 K³¹⁾ という報告と 623 K³²⁾ という報告がある。最近の研究では Al 濃度が 24.3 at% から 26.4 at% までの間に 581 K から 405 K へと変化することが改めて報告されている³⁰⁾。Pt₃Al は高温で L1₂ 相となるため、むしろ 573 K 近傍でのマルテンサイト変態を利用するより、第三元素添加により L1₂ 相を安定にし、高温で Ni 基超合金と同様な fcc-Pt 相と L1₂-Pt₃Al 相の二相整合組織を生成させ、高温材料として利用する試みが最近行われている³³⁻³⁵⁾。

以上のように白金族金属基化合物のあるものは融点が高く、相変態温度も高いため高温形状記憶合金として有望であるが、研究はまだ非常に限られている。我々は白金族金属の中でも変態温度の高い PtTi, IrTi に着目した。

2. PtTi および IrTi のこれまでの研究

Fig. 1 に Pt-Ti 二元系状態図を示す²⁴⁾。PtTi 相の融点は 2103 K であり、組成幅が 47 at%Ti から 54 at%Ti である。高温相は B2 構造を示し、50 at%Ti では 1323 K で斜方晶の B19 構造を取り、マルテンサイト変態の可能性があることが示唆された¹³⁾。B19 相の格子定数は $a = 0.455$, $b = 0.273$, $c = 0.479$ nm と報告された。光学顕微鏡による組織観察からもマルテンサイト変態によく観察されるような双晶組織が得られ³⁶⁾、マルテンサイト変態を起こしていると考えられている。しかし、まだ研究は限られており、透過電子顕微鏡 (TEM) による微細組織観察も行われておらず、実際に形状記憶効果があるのかもほとんど調べられていない。

現在得られている Ir-Ti 二元系状態図を Fig. 2 に示す。組成幅は 42.5 at%Ti から 61 at%Ti で Ti-rich 側は温度が上昇するにつれ組成幅が広がっている。高温側の β IrTi は B2 構造を示すが、低温側の IrTi の結晶構造に関してはいくつかの報告がある。Ti-rich 側 55 at%Ti から 58 at%Ti では $a = 0.421$, $c = 0.339$ nm の正方晶、化学量論組成近傍では $a = 0.229$, $b = 0.2883$, $c = 0.3526$ nm, $\beta = 90.52^\circ$ の単斜晶であるという報告の後^{37,38)}、1960 年代に、 $a = 0.417$, $b = 0.411$, $c = 0.346$ nm の斜方晶³⁹⁾、 $a = 0.2925$, $c = 0.3446$ nm の正方晶⁴⁰⁾、50 at%Ti 近傍では $a = 0.2926$, $c = 0.3463$ nm, $\beta = 90.92^\circ$ の単斜晶⁴¹⁾ など様々な報告があるが、その後近年にいたるまで研究が途絶えており、IrTi の低温側の結晶構造についてはまだ議論が残っている。また、状態図を見てもわかるように β から α 相への変態温度は組成により劇的に変化し、Ti-rich 側では 773 K 近傍であるが、Ir-rich 側では 1973 K にも達する。融点は 50 at% 近傍で 2403 K であり、高温形状記憶合金としては期待が持てる。しかしながら、相変態がマルテンサイト変態なのか、どのような組織を示すのか、形状記憶効果があるかについてはまだ明らかではない。

PtTi, IrTi は高温側で B2 相であるため、B2 相は PtTi 側から IrTi 側へと全率固溶し、(Pt, Ir)Ti 化合物も、B2 相を示す可能性がある。その場合に、低温でどのような相が生成するか、形状記憶効果が出るのかについても興味深い。本稿では、PtTi と Ir 添加した PtTi の相変態、機械的特性について調べたので報告する。

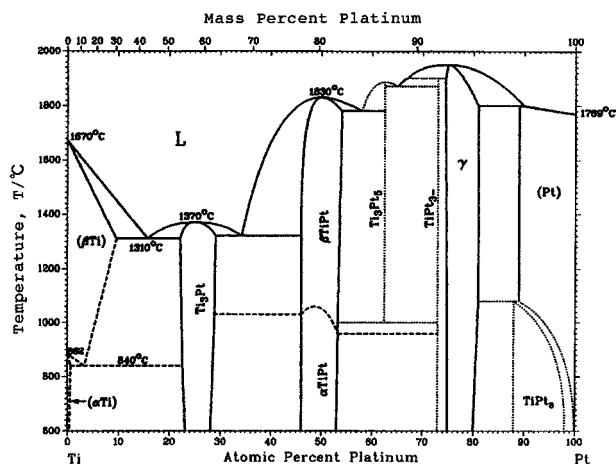


Fig. 1 Phase diagram of PtTi²⁴⁾.

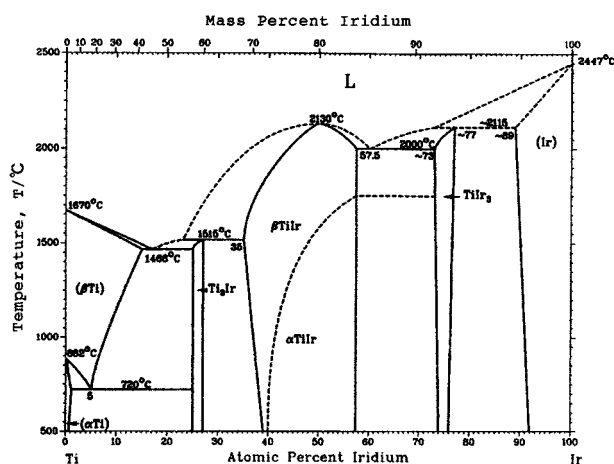


Fig. 2 Phase diagram of IrTi²⁴⁾.

3. 実験方法

四種類の (Pt, Ir)-50 at%Ti 合金インゴットをアーク溶解法により作製した。作製した合金の公称組成 (at%) は Pt-50Ti, Pt-12.5Ir-50Ti, Pt-25Ir-50Ti, Pt-37.5Ir-50Pt である。Fig. 3 に作製した合金組成を示す。また、Pt-Ti, Ir-Ti 二元系における B2 相領域を点線で結んだ。作製した合金組成は B2 相単相領域内に位置していることが期待される。

試験に必要な試料はすべてこれらのインゴットから切り出し、シリカチューブ中に Ar ガス封入を行い、PtTi の変態温度より高い 1523 K で 24 時間熱処理した後、氷塩水焼き入れを行った。

上記の熱処理を施した 3 mm × 3 mm × 6 mm の試料から厚さ 0.3 mm の薄膜を切り出し、組織観察のための透過電子顕微鏡用試料とした。残りの試料を相同定のための X 線回折用に粉末にした。透過電子顕微鏡用試料は機械研磨により 100 μ m の厚さにし、ディンプルグラインダーにより中央部分を 30 μ m の厚さにした後、イオンミリングにより穴をあけた。観察は Philips CM200 を用いて行った。X 線回折には RINT2500 を使用し、Cu ターゲットを用い、40 kV, 300 mA の条件で室温において粉末試料の相の同定を行った。

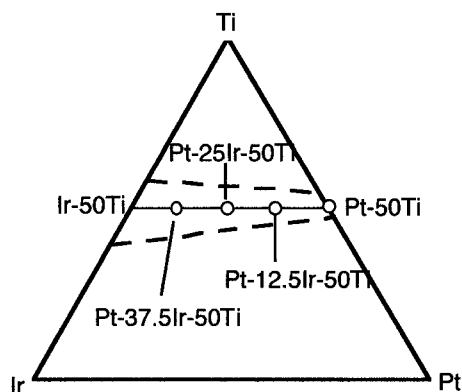


Fig. 3 Tested alloy compositions.

また、変態温度を調べるために、上記熱処理を施した $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の試料を用い、示差熱分析 (SETRAM SETSUS24) を 473 から 1673 K の温度範囲で 0.17 K/s の昇温、降温速度で行った。

相変態による表面起伏の有無を調べるために、 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の大きさの試料を用い、赤外線ゴールドイメー ジ炉を装備した共焦点レーザー走査顕微鏡 (レーザーテック) により、Ar 雰囲気中で試料温度を 0.17 K/s の昇温速度で変 態温度より高温まで加熱し、その加熱・冷却過程で試料表面 のその場観察を行った。

形状回復を調べるために、熱膨張測定を行った。 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ の試料を切り出し、室温で数%の圧縮変形を 施した後熱膨張を調べた。また、比較のため変形を施さない 試料の熱膨張についても調べた。昇温、降温速度は 0.17 K/s で行った。

4. 結 果

4.1 相の同定

1523 K で 24 時間熱処理後氷塩水焼き入れした試料の室 温における X 線回折結果を Fig. 4 に示す。参考のために PtTi の B2 構造と B19 構造のピーク位置を計算した結果も 示す (Fig. 4(a), 4(c))。計算には、B2 構造の場合、 $a = 0.319\text{ nm}$, B19 構造の場合、 $a = 0.455$, $b = 0.273$, $c = 0.479\text{ nm}$ を用いた¹³⁾。明らかにどの合金も B2 型の PtTi とは異なる ピークを示す。PtTi についてまず見ると、実験結果 (Fig. 4(b)) は B19 型として計算したスペクトル (Fig. 4(c)) に よく一致し、B2 相から B19 相に変化したことがわかる。PtTi に Ir を添加した (Pt, Ir)Ti のスペクトル (Fig. 4(d), (f), (h)) も B2-PtTi ではなく B19-PtTi の X 線スペクトルとよ く一致し、B19 相であると解釈できる。PtTi のピークの指 数付けを参考に、(Pt, Ir)Ti から得られた X 線スペクトルに も指数付けを行い、Fig. 4 で黒丸で示した 010 , 200 , 101 の ピーク位置から格子定数 a , b , c を算出した。その結果を Table 1 に示す。これらの値を用いて各 (Pt, Ir)Ti の B19 構 造のピーク位置を計算した結果を Fig. 4(e), (g), (i) に示 す。ここでは Ir の原子位置を考慮にいれて計算していない ので、強度は示さずピーク位置のみを示す。計算結果は、実

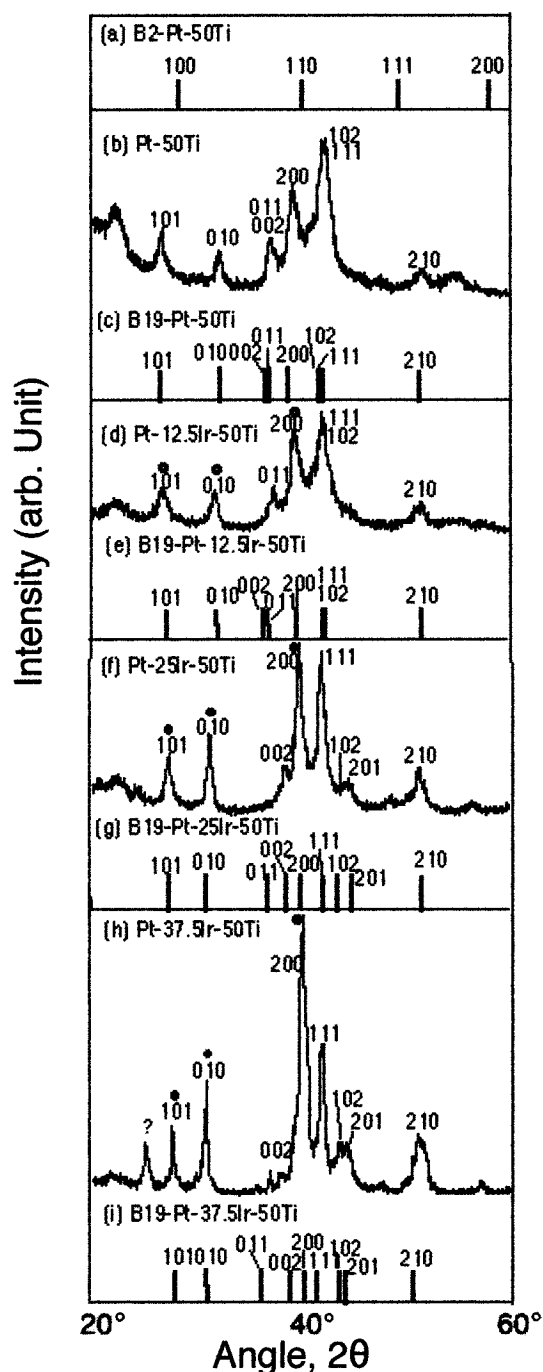
Fig. 4 XRD spectra of PtTi and (Pt, Ir)Ti heat-treated at 1523 K for 24 hours, followed by iced brine quenching.

Table 1 Lattice parameters (nm) of (Pt, Ir)Ti.

Alloys	a	b	c
Pt-50Ti	0.455	0.273	0.479
Pt-12.5Ir-50Ti	0.456	0.281	0.491
Pt-25Ir-50Ti	0.452	0.287	0.470
Pt-37.5Ir-50Ti	0.450	0.290	0.461

験結果とよく一致しており、(Pt, Ir)Ti 合金に現れる相は B19 構造であると解釈できる。次に、得られた格子定数が Ir 濃度によりどのように変化するかを Fig. 5 に示す。格子

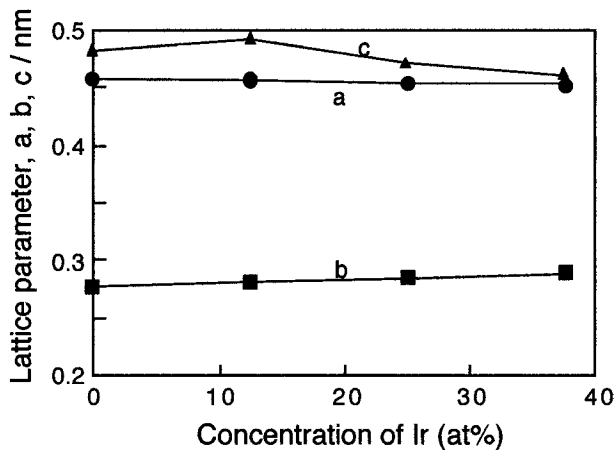


Fig. 5 The lattice parameter change as a function of Ir concentration.

定数 b の値は Ir 添加に伴い大きくなったが、格子定数 a および c は Ir 添加に伴い小さくなった。また 格子定数 c の減少率は格子定数 a の減少率より大きいため、37.5 at% Ir では格子定数 a と c の値が近づいている。また、格子定数 b の値が大きくなることから PtTi と比較すると 37.5 at% Ir 添加により正方晶に近づくような変化をしていることがわかる。

次に昇温中の示差熱分析 (DTA) の結果を Fig. 6 に示す。PtTi は 1300 K 近傍で鋭いピークが観察された (Fig. 6(a))。状態図からこのピークは B19 相から B2 相への逆変態に対応すると結論される。Ir を 12.5 at% 添加した場合も鋭いピークが観察され、ピーク温度は 1342 K へと上昇した。ところが、25 at% 以上 Ir を添加すると、ピーク幅が広がり、また、ピーク強度が小さくなりブロードなピークとなった。37.5 at% Ir ではわずかなピークしか観察されなかった。しかし 25 at% 以上の Ir 添加により相変態温度は劇的に上昇し、25 at% Ir では 1428 K、37.5 at% Ir では 1469 K となった。今回の実験では (Pt, Ir)Ti の高温相が B2 相であるかどうか確認はできなかったが、IrTi も相変態温度以上で B2 相を示すことから、PtTi から IrTi の間で B2 相が全率固溶すると考えられ、(Pt, Ir)Ti も、変態温度以上では B2 相となっていると考えられる。従って、(Pt, Ir)Ti に見られたピークは B19 から B2 相への変態温度を示していると考えられる。各合金の変態温度を熱差分析から見積もった。Fig. 7 に変態温度の Ir 濃度に対する変化を示す。ここで、 A^* 、 M^* はそれぞれ昇温中の A_s 、 A_f および降温中の M_s 、 M_f の中間値である。変態温度は 37.5 at% Ir で 1423 K にあがり、 A^* と M^* の差は Ir 濃度が上昇するとともに小さくなることわかった。

以上から、Ir 添加によって相変態が起こり、相変態温度が上昇することが明らかとなったが、この変態がマルテンサイト変態かどうかを調べるために、レーザー顕微鏡により試料の表面観察を行った。1523 K で 24 時間熱処理した後水塩水焼き入れした試料の表面を鏡面に研磨し、これをレーザー顕微鏡内で昇温、降温し、表面のその場観察を行った。その結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8(a) は PtTi の A_s 以上である 1315 K での表面を示す。はっきりと表面起伏が観察され

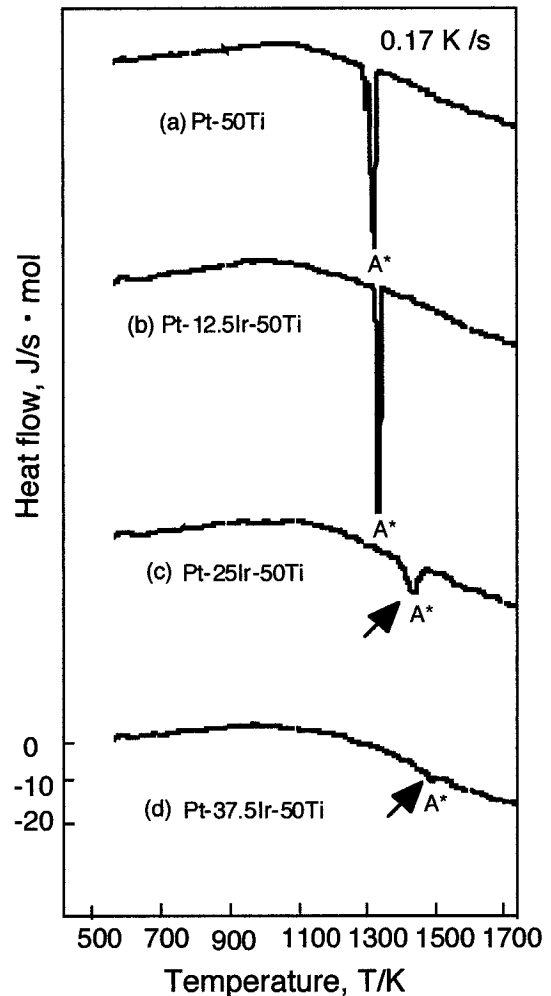


Fig. 6 DTA heating curves of Pt-Ir-Ti.

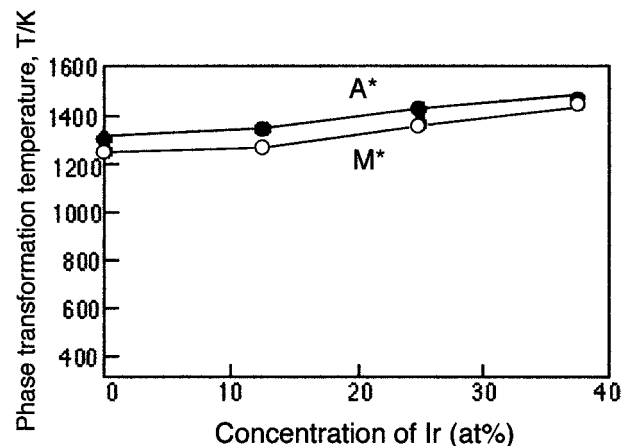


Fig. 7 Phase transformation temperature changes as a function of Ir concentration. A^* and M^* were obtained from DTA heating and cooling curves, respectively.

る。常温で研磨を行っていることから、表面の凹凸は B19 相から B2 相に逆変態する際に生成する結晶のひずみに対応すると考えられる。従って、この起伏はマルテンサイト変態を起こすことを示唆している。Fig. 8(b), (c) の Pt-12.5Ir-Ti、Pt-25Ir-Ti 合金では研磨傷のためみにくい、 A_s 以上で起伏が観察された。このことから (Pt, Ir)Ti 合金もマルテ

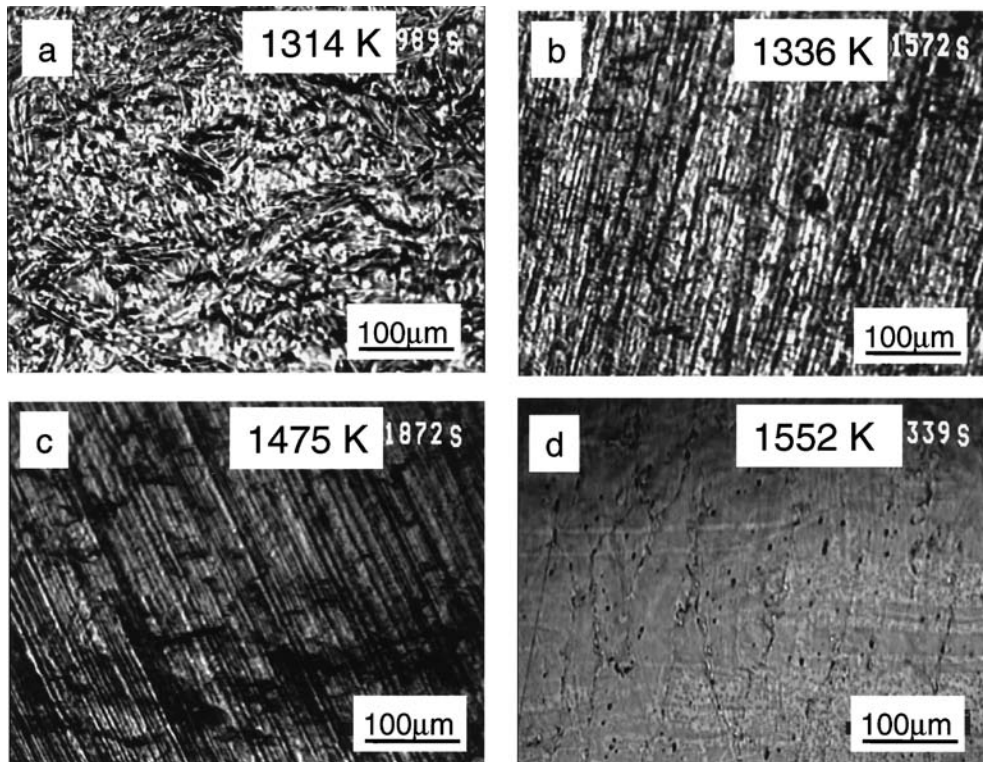


Fig. 8 Surface observation by Confocal Scanning Laser Microscope. (a) Pt-50Ti at 1314 K, (b) Pt-12.5Ir-50Ti at 1336 K, (c) Pt-25Ir-50Ti at 1475 K, and (d) Pt-37.5Ir-50Ti at 1552 K.

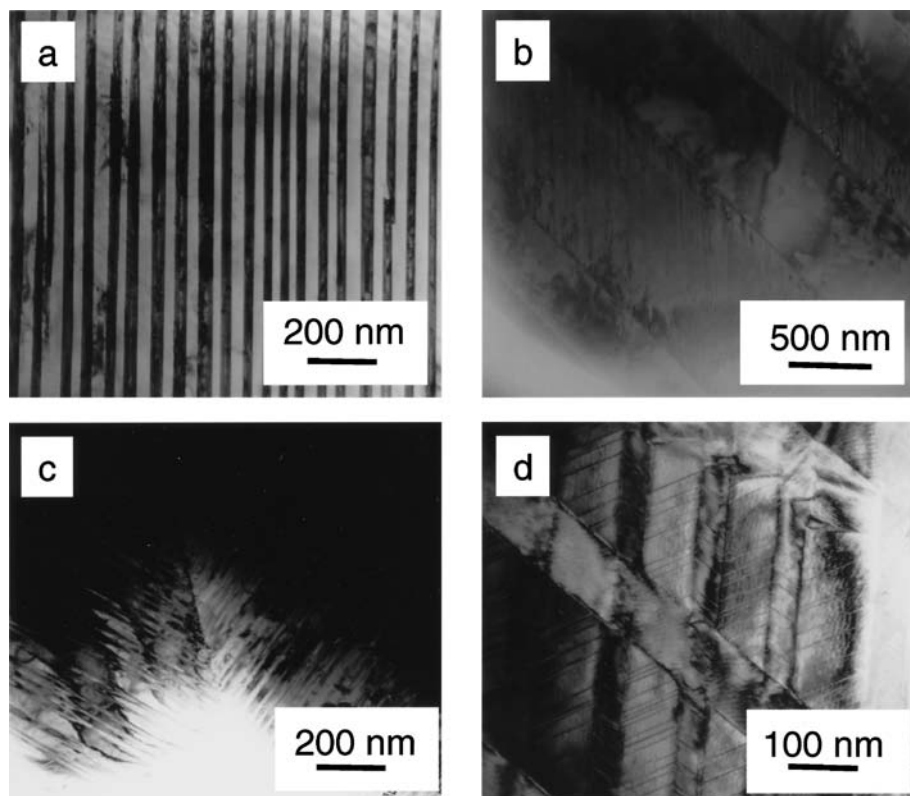


Fig. 9 Microstructure of heat treatment at 1523 K for 24 hours, followed by ice brine cooling. (a) Pt-50Ti, (b) Pt-12.5Ir-50Ti, (c) Pt-25Ir-50Ti, and (d) Pt-37.5Ir-50Ti.

ンサイト変態を起こしていると考えられる。Ir添加量が37.5at%となると、起伏は非常に見えにくくなる (Fig. 8(d))。これは示差熱分析のピークが非常に弱かったことと

関係していると考えられる。相変態の量が少ないか、相変態しても歪みが小さいかどちらかである。いずれにせよ、この合金でもマルテンサイト変態を起こしていると考えられる。

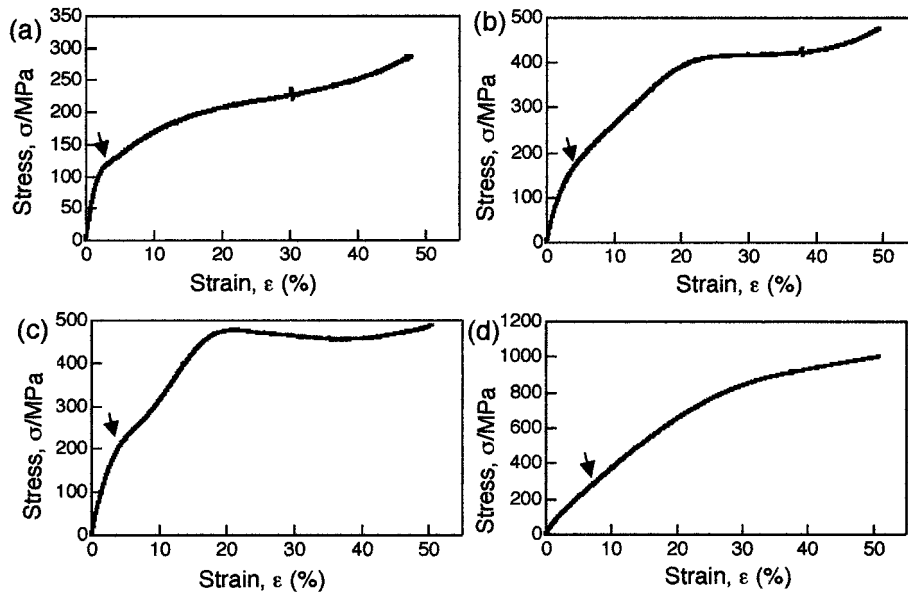


Fig. 10 Compressive stress-strain curves at 1273 K of (a) Pt-50Ti, (b) Pt-12.5Ir-50Ti, (c) Pt-25Ir-50Ti, and (d) Pt-37.5Ir-50Ti.

1523 K で 24 時間熱処理後氷塩水で焼き入れた試料を TEM で観察した結果を Fig. 9 に示す. PtTi は幅 20–100 nm 程度の微細な層状組織を示し、回折図形からこれらは双晶を形成していることがわかった (Fig. 9(a)). 12.5 at%Ir を添加すると、500 nm–1 μ m の幅の双晶が形成し、さらにその中にも微細な双晶あるいは積層欠陥のようなコントラスト観察された (Fig. 9(b)). 25 at%Ir 添加では、比較的大きな領域内に双晶が観察され、その幅は 20 nm 以下と PtTi より狭かった (Fig. 9(c)). 37.5 at%Ir 添加では、50–100 nm 幅の双晶が 2 方向に交差し、それぞれの層の中にさらに双晶あるいは積層欠陥のようなコントラストが観察された (Fig. 9(d)). このような微細な双晶構造はマルテンサイト変態によく観察されるものであり、これも (Pt, Ir)Ti の相変態がマルテンサイト変態であることを支持している. これらの組織の詳細な解析は現在行っている最中であり、また組織形成過程や Ir 添加の組織に対する影響などについてはまだ明らかではない.

4.2 (Pt, Ir)Ti の機械的特性

1273 K で PtTi および (Pt, Ir)Ti に圧縮試験を施した結果を Fig. 10 に示す. 1273 K は PtTi は A_s 近傍, 12.5Ir 合金は M_s 近傍, 他の合金は M_f 以下である. 試験前に B2 相域の 1523 K で熱処理した後、氷塩水焼き入れをし、Fig. 9 に示すような組織を形成させた後に試験を行った. PtTi は矢印で示した付近に若干曲率の異なるカーブが観察され、応力誘起によりマルテンサイト相のバリエーションの再配列が若干起こっていると考えられる (Fig. 10(a)). 12.5 at%Ir 添加によりこの傾向は少しはっきりとしてくる (Fig. 10(b)). 25 at%Ir, 37.5 at%Ir 添加合金では、試験温度が M_f 以下であるため、通常は熱的に生成したマルテンサイト相が外力に対して優先方向となるようなバリエーションに変化する際にはっきりと曲率の異なるカーブが現れる. 25 at%Ir では、バリエーション再配列による曲率の異なるカーブがはっきりと確認され

たが (Fig. 10(c)), 37.5 at%Ir では曲率の異なるカーブはほとんど観察できなかった (Fig. 10(d)). マルテンサイトバリエーション再配列が起こる応力は PtTi が 120 MPa で Ir が増えるにつれ大きくなり、37.5Ir 合金では 300 MPa となった. どの合金もマルテンサイトバリエーションの再配列の後、さらに弾性変形をし、塑性変形を示している. 塑性変形が始まる応力は PtTi が 180 MPa で Ir 添加量が増えるとともに上昇し、37.5Ir 合金では 750 MPa となった. 塑性変形が始まる応力が Ir 添加とともに大きくなっているのは、Ir 添加によりマルテンサイト相 B19 相が固溶強化されているためであると考えられる.

Pt-25Ir-Ti 合金の応力-歪曲線が最もはっきりとマルテンサイトバリエーション再配列を示したため、この合金の熱膨張を測定することにより形状回復が起こるかどうかを調べた. ここでも、測定前に B2 相域の 1523 K で熱処理した後、氷塩水焼き入れをし、Fig. 9 に示すような組織を形成させた. まず、Fig. 11(a) に変形を与えない試料の熱膨張を示す. 温度とともに熱膨張し、相変態温度近傍の 1390 K で不連続に膨張する. これは B19 相から B2 相への相変態による膨張であると考えられる. 温度を下げると、再び相変態温度近傍で不連続な収縮をし、あとは温度の下降とともに徐々に収縮してもとの長さに戻る. 2 回目のサイクルでも 1 回目と同様の膨張-収縮サイクルを示した. 熱膨張により得られた A^* は 1390 K であり、DTA から得られた値 (1428 K) と近い値を示した. 次に、同じ熱処理を施した後、室温で 3% 圧縮変形し、応力誘起マルテンサイト相を生成させた試料で同様に熱膨張を調べた結果を Fig. 11(b) に示す. 試料は温度上昇とともに徐々に膨張し、相変態温度近傍で不連続に膨張し、母相に入ってからまた徐々に膨張する. 温度下降には逆に収縮し、相変態温度近傍で不連続に収縮するが、その収縮は温度上昇時の膨張よりも小さかった. その後温度下降とともに徐々に収縮するが、室温になってもその形状はもとの圧縮された長さにはならなかった. また、2 回目の温度サイクルでは、降

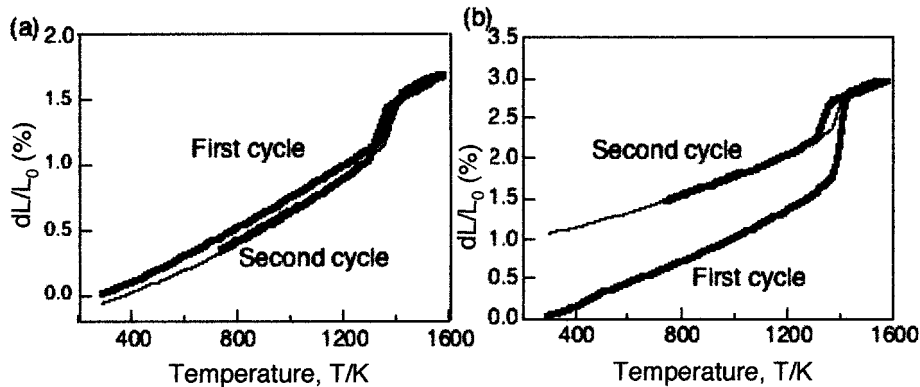


Fig. 11 Thermal expansion of Pt-25Ir-50Ti alloy. (a) non-deformed sample and (b) deformed sample.

温時のカーブをなぞるように膨張し、変態温度で不連続な膨張をした後、再び同じカーブをなぞって収縮した。1回目の劇的な膨張は相変態による膨張では説明できず、これは圧縮変形されていた試料が逆変態時に、形状回復をしたためと考えられる。2回目の温度サイクルでは、一度形状が回復してしまっているため、相変態による膨張・収縮のしか起こらない。1回目の膨張は変形した長さの40%程度であり、単純な熱処理、変形によって40%の形状回復が起こったといえる。

5. 考 察

5.1 相変態

PtTiの相変態温度を制御するために、第三元素Ru, Niの影響が調べられている。NiTiはすでに優れた形状記憶合金として実用化されており、高温ではB2相が安定である。RuTiもB2相であり、状態図上では低温側に構造の違う相が出るという報告はない。どちらの元素もTiと結びついてB2構造を取ることから同じく高温でB2相となるPtTiに添加すると、三元系の広い組成域でB2相を得られ、組成を変えることにより相変態温度を制御できることが期待される。しかし、1473 KでPtTiにRuは最大19 at%、RuTiにPtは最大15 at%しか固溶せず、二つのB2相は連続しない³⁰⁾。またPtTiの変態温度はRu添加により下がり10 at%Ru添加により973 K近傍まで下がる。Pt-Ni-Tiの場合も、1473 KでのPtTiに固溶するNi量は最大18.8 at%であり、現在提案されている三元状態図ではPtTiはNiTiと連続していない³⁰⁾。ただ、NiTi側の状態図が作製されていないため、NiTi側でPtを固溶したNiTiの安定相領域がどの程度であるかは不明である。一方で、Pt-Ni(50-X)-50Tiの変態温度は三者により測定されており、おおかた一致している^{7,30,10)}。それによると、PtTiにNiを添加すると、1273 Kから変態温度は徐々に下がり、40 at%Niでは室温近傍まで下がる。そこから50 at%Niの変態点373 Kまで再び上昇する。状態図と比較すると、PtTiの領域はおよそ18.8 at%Niまでであるため、それ以上のNi添加領域ではPt₃TiやPt₅Ti₃などの他の相も混在した状態での変態温度だと考えられる。PtTi単相域のみを考えると、Ni添加によりPtTi

のB2-B19変態温度は873 K程度まで下がる。NiTi側は10 at%PtまではB19'構造を示すが、20 at%Pt以上はB19構造を示すと報告されており^{10,42)}、これと比較すると、10Pt-40Ni-50Tiから50Ni-50Tiまでの領域はNiTiであると考えられ、NiTiのB2-B19'変態に対してはPtは変態温度を下げるといえる。この他に、Ni-50Tiに15 at%Ptあるいは20 at%Pt添加した場合、B19構造とB19'構造の両方が観察されたという報告もあり、NiTiPt系についてはまだ議論が続いている⁴³⁾。

一方、PtTiにIrを添加した場合は、変態温度は1273 Kから1469 Kまで上昇した。高温でPtTiからIrTiにかけてB2相が連続しているかどうかは、B2相域で熱処理した後、冷却速度に依らず低温相であるB19相が生成するため組織観察により確認するのは困難であり、まだ明らかではない。高温X線回折などにより今後調べていく必要がある。Ir添加により変態温度が上がるのは、Ir-50Tiの変態温度が1873 Kと高いためであると考えられる。

以前の研究で、Ir-50Tiは低温で単斜晶に変態することを確認し、さらにPtを8 at%まで添加した化合物も単斜晶のIrTiで解析することができた⁴⁴⁾。しかし、Pt-42Ir-50Ti(Ir-8Pt-Ti)とPt-37.5Ir-50Ti(Ir-12.5Pt-50Ti)はIr量が4.5 at%しか変わらない。単斜晶Pt-42Ir-50Ti(Ir-8Pt-Ti)の格子定数は $a=0.292$ nm, $b=0.292$ nm, $c=0.353$ nm, $\beta=91^\circ$ ⁴⁴⁾、一方斜方晶であるB19構造のPt-37.5Ir-50Tiの格子定数は $a=0.45$ nm, $b=0.29$ nm, $c=0.461$ nmである(Table 1)。B19構造の単位胞はB2構造の<110>方向に取るため⁴⁵⁾、B2構造のPtTiの格子定数は $a=0.3192$ nmに対して¹³⁾、B19構造の格子定数 a は約1.4倍となっている。一方B2構造のIrTiの格子定数は明らかにされていないが、単斜晶はB2相が歪んだ相であり、単位胞の取り方をB2相と同様に取っていると考えると、B2-IrTiと単斜晶IrTiの格子定数は近いと考えられる。斜方晶と同様にB2構造の<110>方向に単斜晶の単位胞の一边を取ると、 $a=0.4$ となり、Pt-37.5Ir-50Tiの格子定数と近くなる。このように考えると、単斜晶と斜方晶の大きな違いは β が 90° からずれているか、ずれていないかということになる。文献値によるとずれは 0.5° から 0.9° であり^{37,41)}、格子定数が近い値であれば、単斜晶、斜方晶どちらでX線回折スペクトラムを計算しても似たようなスペ

クトラムとなり、どちらでも解釈ができる。従って今回斜方晶の B19 相であると考えている Ir 添加化合物についても、今後 TEM 観察により回折図形の詳細な解析が必要である。実際 Pt-37.5Ir-50Ti では B19(2H)の構造と 4H(4O)構造が混在していることが観察され⁴⁶⁾、低温相の結晶構造についてはまだ詳細な検討が必要である。

これまで得られた断片的なデータから、Pt-Ir-Ti は、組成により B19-PtTi から単斜晶-IrTi へと変化していくと考えられ、相変態温度も PtTi から IrTi へと Ir 添加量が増えるに従って上昇することが予想され、実験でもそのような結果となった。一方、PtTi-Ru, PtTi-Ni の場合は、NiTi は変態温度が 373 K 程度、RuTi は変態が確認されていないため、Ru, Ni 添加により B2-PtTi が低温でもより安定となり、変態温度は下がると考えられる。

TEM 観察によって得られた組織の解析は今後の課題であるが、定性的には B2-B19 変態をする PdTi とよく似た¹⁴⁻¹⁶⁾、すなわち、それぞれのマルテンサイトバリエーションがある一定の間隔で板状に生成するような組織が得られた。PdTi では、{111}Type I, {121}Type II, {101}複合双晶の 3 種類が観察されている¹⁴⁾。PtTi でも同様な双晶が生成していると考えられる。Ir 添加によってどのような双晶が生成するのか今後詳細な検討が必要である。

5.2 高温形状記憶合金としての可能性

(Pt, Ir)Ti の形状記憶効果については現在検討中であるが、熱膨張測定により、Pt-25Ir-Ti では形状回復が観察された(Fig. 11)。Pt-25Ir-Ti の A*点は 1428 K であり、高温形状記憶合金としての可能性が高い。今後、熱処理、圧延などの条件を変えることにより、形状記憶効果を十分に発現するための最適な条件を探索する必要がある。

二元合金に第三元素を添加することにより、形状記憶合金としての可能性は広がる。例えば、5.1 で示したように、第三元素添加による変態温度の制御は有効である。変態温度を下げたい場合は、変態温度の低い化合物に含まれる元素を添加し、変態温度を上げたい場合は変態温度の高い化合物に含まれる元素を添加することで、制御が可能である。また、変態温度が高いと元素の拡散によりマルテンサイト変態が影響を受ける可能性があるため、融点を上げるような元素の添加も有効である。白金族金属の拡散係数のデータは現時点では大変少ないが、Ir₃Nb 中の相互拡散係数が Ir 中の Ir の自己拡散より一桁遅くなることから⁴⁷⁾、融点の高い第三元素添加により拡散係数を抑えることは可能である。また、母相やマルテンサイト相の固溶強化も可能である。PtTi 自身は高温強度が弱い延性がある。PtTi に Ir を添加すると Fig. 10 に示すようにマルテンサイトバリエーション再配列応力、耐力が上昇する。一方で IrTi は脆いため、PtTi と IrTi を混合することで適切な強度と延性を持つ合金開発が期待できる。

このように、白金族金属系の形状記憶合金としての研究はまだ少ないが、PdTi, RuTa, RuNb など有力であり、高温形状記憶合金としての可能性を秘めている。

6. 結 論

(1) B2→B19 変態をする PtTi に Ir を添加し、相変態に対する影響を調べた。その結果、Ir を 37.5 at%まで添加した合金でも B19-PtTi と似た構造を持つ低温相が現れた。これらの相は B19 構造で解釈できるが、IrTi 側の単斜晶構造とも似ているため、今後の詳細な検討が必要である。

(2) 共焦点レーザー走査顕微鏡による加熱・冷却中での表面起伏のその場観察により、変態による起伏を観察した。また、変態点温度以下での圧縮試験によりマルテンサイトバリエーションの再配列が起こるときにしばしば観察される曲率の異なるカーブが観察されたことから、Pt-Ir-Ti 合金でもマルテンサイト変態を示すことが明らかとなった。

(3) 相変態温度(A*)は Ir 添加により 1300 K から 1469 K へと上昇した。

(4) 熱膨張測定より Pt-25Ir-50Ti 合金に 40%程度の形状回復が観察され、この合金の高温形状記憶合金としての可能性が高いことが明らかとなった。

この研究は、平成 16 年度科学研究費補助金(課題番号: 16560620)および物質・材料研究機構材料研究所内萌芽研究により補助を受けたことに感謝いたします。

文 献

- 1) T. Saburi: *Shape Memory Alloys*, (eds. K. Ohtsuka and C. M. Wayman, Cambridge University press, 1998) pp. 49-96.
- 2) V. Kolomytsev: *Scripta Metall.* **31**(1994) 1415-1420.
- 3) Y. F. Zheng, L. C. Zhao and H. Q. Ye: *Scripta Mater.* **38**(1998) 1249-1253.
- 4) Y. F. Zheng, L. C. Zhao and H. Q. Ye: *Mat. Sci. Eng.* **A273-275**(1999) 271-274.
- 5) J. V. Humbeek and G. Firstov: *On Advanced Materials Processing*, The Fourth Pacific Rim Intl. Conf. (PRICM-4), ed. by S. Hanada, Z. Zhong, S. W. Nam and R. N. Wright, (The Jpn. Inst. Metals, 2001), Vol. 2, 1871-1874.
- 6) M. Tsuji, H. Hosoda, K. Wakashima and Y. Yamabe-Mitarai: *Mat. Res. Soc. Proc.* **753**(2003) BB5.52.1-BB5.52.6.
- 7) H. Hosoda, M. Tsuji, M. Mimura, Y. Takahashi, K. Wakashima and Y. Yamabe-Mitarai: *Mat. Res. Soc. Proc.* **753**(2003) BB5-51.1-BB5-51.6.
- 8) H. Hosoda, M. Tsuji, Y. Takahashi, T. Inamura, K. Wakashima, Y. Yamabe-Mitarai, S. Miyazaki and K. Inoue: *Mat. Sci. Forum* **426-432**(2003), 2333-2338.
- 9) V. N. Khachin, N. A. Matveeva, V. P. Sivokha and D. V. Chernov: *Dokl. Acad. Nauk SSSR* **257**(1981) 167-169.
- 10) P. G. Lindquist and C. M. Wayman: *Engineering Aspects of Shape Memory alloys*, eds. T. W. Duerig, K. N. Melton, D. Stockel, C. M. Wayman, (Butterford-Heinemann Ltd., 1990) p. 58.
- 11) K. Otsuka and D. Golberg: *Advances in Science and Technology*, vol 10, Intelligent Materials and Systems, ed. P. Vincenzini, (1995) 55.
- 12) T. Biggs, M. J. Witcomb and L. A. Cornish: *Mat. Sci. Eng. A* **273-275**(1999) 204-207.
- 13) H. C. Donkersloot and J. H. N. Van Vucht: *J. Less-Com. Met.* **20**(1970) 83-91.
- 14) M. Nishida, T. Hara, Y. Morizono, A. Ikeya, H. Kijima and A. Chiba: *Acta Mater.* **43**(1997) 4487-4853.
- 15) V. C. Solomon and M. Nishida: *Mat. Trans.* **43**(2002) 897-901.
- 16) V. C. Solomon and M. Nishida: *Mat. Trans.* **43**(2002) 908-915.
- 17) D. Gorbeg, Y. Xu, Y. Murakami, S. Morito and K. Otsuka: *Scripta Metall.* **30**(1994) 1349-1354.
- 18) K. Mizuuchi, K. Yamauchi, K. Hamada, K. Inoue, M. Taya and

- K. Enami: J. Jpn. Inst. Met. **61**(1997) 727-735.
- 19) K. Mizuuchi, K. Inoue, K. Hamada, K. Yamauchi, K. Enami, M. Sugioka, M. Itami and Y. Okada: Mat. Sci. Eng. A **329-331**(2002) 557-562.
- 20) B. H. Chen and H. F. Franzen: J. Less-Common Met. **153**(1989) L13-L19.
- 21) B. H. Chen and H. F. Franzen: J. Less-Common Met. **157**(1990) 37-45.
- 22) B. K. Das and D. S. Lieberman: Acta Metall. **23**(1975) 579-585.
- 23) M. A. Schmerling, B. K. Das and D. S. Lieberman: Met. Trans. **1**(1970) 3273-3278.
- 24) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ed. T. B. Massalski, (ASM International 1990).
- 25) H. Okamoto: *Binary Alloy Phase Diagram Updating Service*, JPE, **12**(1991).
- 26) R. W. Fonda and H. N. Jones: Mat. Sci. Eng A. **273-273**(1999) 275-279.
- 27) Y. Furuya and H. Zhirong: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **646**(2001) N5.30.1-N5.30.6.
- 28) R. W. Fonda, H. N. Jones and R. A. Vandermeer, Scripta Mat. **39**(1998) 1031-1037.
- 29) R. W. Fonda, H. N. Jones and R. A. Vandermeer: *Advances in Twinning*, ed. By S. Ankem and C. S. Pande, (TMS, 1999) pp. 279-285.
- 30) T. Biggs, M. T. Cortie, M. J. Witcomb and L. A. Cornish: Platinum Metals Rev. **47**(2003) 142-156.
- 31) A. J. McAlister and D. J. Kahan: Bull. Alloy Phase Diagrams **7**(1986) 47.
- 32) Y. Mishima, Y. Oya and T. Suzuki: Proc. Inter. Conf. on Martensitic transformations, (JIM, 1986) 1009-1014.
- 33) I. M. Wolff and P. J. Hill: Platinum Metals Rev. **44**(2000) 158-166.
- 34) R. Suss, D. Freund, R. Volkl, B. Fischer, P. J. Hill, P. Ellis and I. M. Wolff: Mat. Sci. and eng. **A338**(2002) 133-141.
- 35) L. A. Cornish, B. Fishcer and R. Volkl: MRS bulletin, September (2003) 628-632.
- 36) T. Biggs, M. B. Cortie, M. J. Witcomb and L. A. Cornish: Met. Trans. A **32A**(2001) 1881-1886.
- 37) J. G. Croeni, C. E. Armantrout and H. Kato: U. S. Bureau Mines. Rep. Invest. **29**(1962) 6079.
- 38) J. G. Croeni, C. E. Armantrout and H. Kato: U. S. Bureau Mines. Rep. Invest. **30**(1963) 847.
- 39) K. Schubert, H. G. Meissner, A. Raman and W. Rosstertscher: Naturwissenschaften **51 12**(1964) 287.
- 40) A. E. Dwight and P. A. Beck: Trans. Met. Soc. of AIME **245**(1969) 389-390.
- 41) V. N. Eremenko and T. D. Shtepa: Russ. Met. **6**(1970) 127-132.
- 42) T. Inamura, Y. Takahashi, H. Hosoda, K. Wakashima, T. Nagase, T. Nakano, Y. Umakoshi and S. Miyazaki: MRS, **842**(2004) accepted.
- 43) Y. Takahashi, T. Inamura, J. Sakurai, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Trans. MRS-J, **29**(2004) 3005-3008.
- 44) Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura and H. Hosoda: unpublished work 2003.
- 45) K. Otsuka and X. Ren: Intermetallics **7**(1999) 511-528.
- 46) T. Hara and Y. Yamabe-Mitarai: unpublished work (2003).
- 47) M. Uchida, H. Numakura, Y. Yamabe-Mitarai and E. Bannai: Scripta Mat. **52**(2005) 11-15.