

# Ti-Ni-X 形状記憶合金の電子構造に及ぼす第3元素の影響

## Effects of the third elements on the electronic structure in Ti-Ni-X shape memory alloys

研究代表者 大阪大学産業科学研究所助手 中田芳幸

Research Associate, Yoshiyuki Nakata

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ.

Effects of the third element, X, on the martensitic transformation temperature,  $M_s$ , in Ti-Ni-X alloys (X = all 3d transition elements, Pd and Au) are investigated by X-ray diffraction and DSC (Differential Scanning Calorimetry) measurements. The  $M_s$  temperature decreases with increasing concentration of the third elements, X, and the rate of decrease in  $M_s$  per unit at.%X,  $\Delta M_s$ , is dependent on X. That is,  $\Delta M_s$  tends to become large with increasing difference in valence electrons between X and Ti (Ni) in  $Ti_{0.5-x}Ni_{0.5}X_x$  ( $Ti_{0.5}Ni_{0.5-x}X_x$ ) alloys. This fact shows that the number of valence electrons plays an important role of the phase stability. In order to reveal the relation between the stability of martensitic phase and the number of valence electrons, the electronic structure of TiCo, TiNi and TiCu are investigated in parent and martensitic phases by the LAPW method. As a result, it is found that a deep dip in electronic density of states appears just at Fermi level in the case of TiNi martensite. However, a similar dip does not appear at Fermi level in the case of TiCo or TiCu martensite. This fact suggests that the martensite should be more stabilized in TiNi than in TiCo or TiCu.

### 研究目的

等原子組成の Ti-Ni 合金は、高温では BCC 構造を基本格子とする CsCl 型の規則構造 (B2) をしているが、室温付近まで冷却すると単斜晶の B19' 構造に相変態する。電子論的観点からの相の安定性に関する議論は、Eibler らの研究に見ることができる。彼らは B2 構造における TiFe, TiCo, TiNi の電子バンド計算を行い、これらの金属間化合物における電子バンドはエネルギーの高い方と低い方に分離していることを示した。ここで、前者を結合的バンド、後者を反結合的バンドと呼ぶことにする。彼らのバンド計算によれば、TiFe のフェルミレベルは2つのバンドの谷間に位置し、電子はおおよそ結合的バンドのみを占有するが、TiCo や TiNi では価電子数の増加に伴い、電子は反結合的バンドをも占有する。このことから、

彼らは TiFe では B2 構造が安定であるのに対し、TiCo から TiNi へと価電子数が増加するに伴い、B2 構造が不安定になりうることを指摘した。実際、TiFe や TiCo ではマルテンサイト変態を起こさないが、TiNi では B2 構造が不安定であり、前述のようにマルテンサイト変態する。このように価電子数の変化は TiNi の相安定性を議論する上で重要な役割を担っていると言ってよい。

電子のバンド構造が、上述の TiFe, TiCo, TiNi の例のようにあまり大きく変化しない場合には、Ti あるいは Ni のどちらかを他の元素で置換していくことにより、価電子数を連続的に変化させることができる。そこで、本研究の第1の目的は Ti-Ni に第3元素 X を添加し、その添加元素の種類に応じて、B19' 構造へのマルテンサイト変態温度 ( $M_s$ ) がどのように変化するかを調べることで

ある。

ところで、電子状態の計算は高温相の  $B2$  構造に関しては前述のように既になされているが低温相の  $B19'$  構造に関しては系統的な研究は、まだ不十分のように思われる。両相の相対的な相安定性を議論するためには両相の電子状態を調べる必要がある。そこで本研究の第2の目的は、Ni を価電子数の1つ少ない Co で置換した場合と、1つ多い Cu で置換した場合の電子状態を  $B2$  構造と  $B19'$  構造で計算し、価電子数の変化に対して、結晶の電子状態がどのように変化するかを明らかにすることである。さらに、このような計算結果から、実験結果をどの程度理解できるのかを明らかにする。

### 研究経過

Ti, Ni および第3元素 X (Sc から Cu までの  $3d$  遷移金属, および Pd, Au) をアーク溶解炉を用いて溶解し、ボタン状の試料を得た。その後、石英管内に真空封入し、 $1000^{\circ}\text{C}$ 、24 時間の均質化処理を行ない、低速切断機により DSC (Differential Scanning

Calorimetry) 用試料および X 線回折用試料を切り出した。それらの試料はさらに真空中で  $1000^{\circ}\text{C}$ 、10 分間の溶体化処理を行い、氷水中に焼き入れた。

以上のようにして作製された試料に対し、DSC 測定ならびに X 線回折を行い、マルテンサイト変態温度と生成する相の同定を行った。

一方、電子構造の計算は TiCo, TiNi, TiCu の3種類に関して、それぞれ  $B2$  構造と  $B19'$  構造について行った。使用したプログラムは Y4LAPWSC, Y4SPGREP, Y4SPWDAT, Y4ATOMDAT (東大・教養 浅野による) である。本研究では、 $4s$  と  $3d$  軌道を荷電子軌道としてに取り扱い、他の軌道に関しては frozen core 近似を用いた。荷電子軌道の計算は、仮定したポテンシャル  $V_i(r)$  とそれを用いて計算したポテンシャル  $V_F(r)$  との差が  $|rV_i(r) - rV_F(r)| < 0.01$  を満足するまで繰り返し行った。バンド計算に必要な  $B19'$  構造の原子座標として、Kudoh ら (Acta Met., 33(1985), 2049) による単結晶 X 線回折の解析結果を用いた。

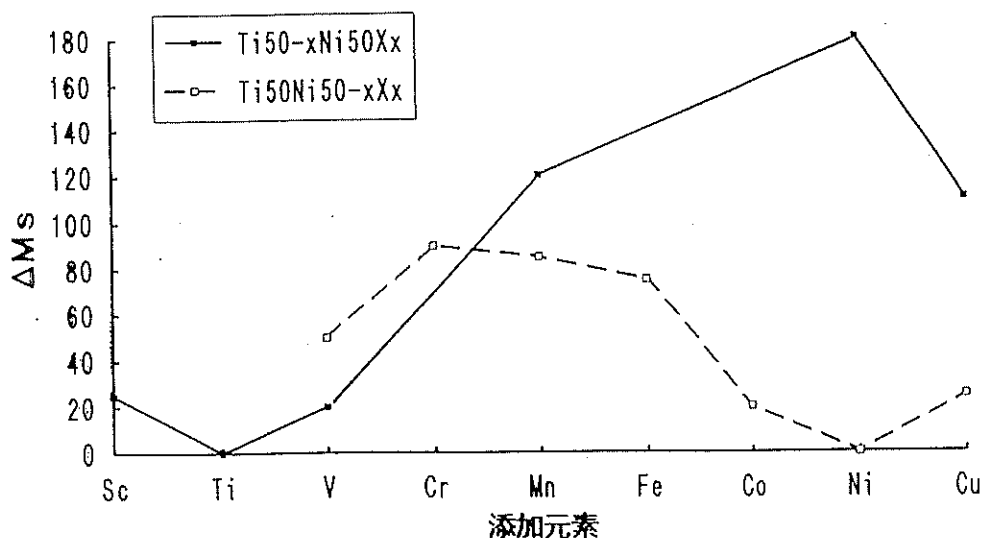


図1 TiNiにおいてTiを第3元素Xで置換した場合のMsの低下量とNiを置換した場合のそれを実線と破線で示す。

研究成果

1. 変態温度に及ぼす添加元素の影響

Ti-Ni合金に種々の第3元素Xを添加した時の  $M_s$  の変化を図1に示す。この図で、実線はTiNiのうちのTiと置換するように第3元素Xを添加し、その時の  $M_s$  の低下量 ( $\Delta M_s$ ) を添加元素 1at.%あたりに換算して図示したものである。ここで、CrなどでTiを置換した場合の  $\Delta M_s$  は記されていないが、これは添加元素Xが全てTiサイトを占有し

ているわけではないことがALCHEMI法などにより既に確認されているためである。図1の破線はTiNiのうちのNiをXで置換した場合の結果を示す。

この図からわかることは、一部例外を除いて、TiあるいはNiのどちらと置換する場合においても、置換する元素と置換される元素の価電子数の差が大きければ大きいほど  $\Delta M_s$  も大きくなる点である。このことから価電子数が変態温度に重要な役割を果た

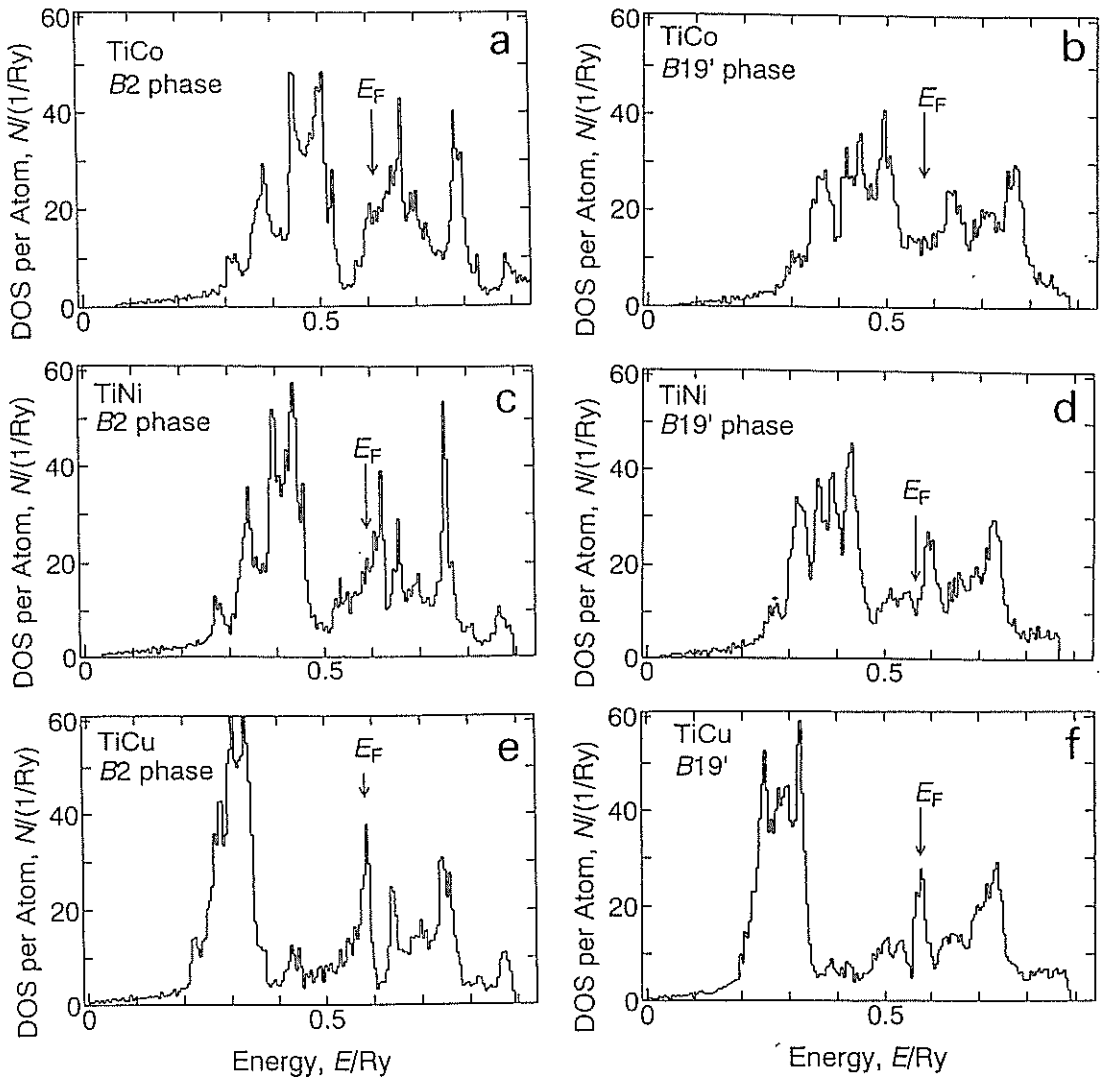


図2 TiCo, TiNi, TiCuを構成元素とした場合のB2とB19'構造の電子状態密度(DOS)。E<sub>F</sub>はフェルミエネルギーを示す。

していることがわかる。

添加元素の変態温度に及ぼす影響の起源としては価電子数の違い以外にも原子半径の違いが考えられる。図1には示していないが Au で Ni の一部と置換した場合の  $\Delta M_s$  は Cu で置換した場合のそれと同程度であった。Au は周期律表で Cu より2つ下に位置し、価電子数は Cu と同じである。一方、Au の原子半径は Cu のそれと比べてかなり大きく、3d 遷移元素の中では Ti のそれに近い。しかしながら、Au で置換した時の  $\Delta M_s$  は Ti で置換したときのそれに比べてはるかに少なく、しかも Cu で置換したときのそれに最も近いことから、 $M_s$  変態温度への影響は主として価電子数の違いに起因していると考えられる。

## 2. マルテンサイト相と母相の電子状態

価電子数に対する影響を明らかにするために、電子状態の計算を行った。その結果を図2に示す。(a)(c)(e)はそれぞれ B2 構造を仮定した場合の TiCo, TiNi, TiCu の状態密度曲線で、(b)(d)(f)はそれぞれ B19' 構造を仮定した場合の TiCo, TiNi, TiCu の状態密度曲線を示す。B19' 構造は B2 構造と比べて高いピークは低くなり、深い窪みはむしろ浅くなっていることがわかる。これは B2 構造から B19' 構造への相変態に伴う対称性の低下により、宿退していたいくつかのエネルギー順位が分裂したためと考えられる。

図2で注目すべき点は、TiNi の B19' 構造の場合にフェルミレベル付近で状態密度の窪みが形成されていることである。このことから B19' 構造は少なくともフェルミレベル近傍の電子に関してはエネルギーに有利

な構造といえる。同じ B19' 構造でも TiCu の場合には窪みの位置よりもエネルギーの高いところまで電子が詰まっている。また、TiCo に関しては窪みがあまり明白ではない。

## 3. 電子状態に及ぼす添加元素の影響

TiNi の Ni 原子の一部が Cu や Co で置換した場合、価電子数の変化に応じてフェルミレベルがシフトするか、もしくは窪みそのものが合金効果によって消失していくことが予測される。いずれの場合にもフェルミレベル付近でのエネルギーの利特は小さくなり、B19' 相を不安定にすることが予想される。

## 今後の課題と発展

前述した変態温度に及ぼす添加元素の影響は主として 3d 遷移元素に関するものであったが、最近 Hf などを添加すると変態温度が上昇するとの報告もあり、その意味で今後 4d, 5d 元素や希土類元素を添加した場合の影響も系統的に調べ、電子論的に理解できるのかどうかを明らかにすることは意義深い。

また、本研究は添加元素の量を 5% までに関して調べたが、変態温度が添加量に関して必ずしも直線的に変化するとは限らず、事実、Au などでは一旦変態温度が低下した後、再度上昇すると言った報告もなされている。このような複雑な現象を前述の簡単な考察から理解することは困難であり、今後の課題であろう。

## 発表論文リスト

現在準備中である。