

一軸応力セルを用いた蛍光 X 線ホログラフィーによる
Ti-Ni-Fe 形状記憶合金の局所構造解析
Analysis of local structure of Ti-Ni-Fe shape memory alloys
by X-ray fluorescence holography with uniaxial stress cell

寺井 智之^{1,*}, 林 好一², 細川 伸也³, 八方 直久⁴, 尾崎 徹⁵

¹大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

²東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

³熊本大学大学院自然科学研究所, 〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪 2-39-1

⁴広島市立大学 大学院情報科学研究科, 〒731-3166 広島県広島市安佐南区大塚東 3-4-1

⁵広島工業大学 工学部, 〒731-5143 広島県広島市佐伯区三宅 2-1-1

Tomoyuki Terai^{1,*}, K. Hayashi², S. Hosokawa³, N. Happo⁴ and Toru Ozaki⁵

¹Osaka University, 2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka, 565-0871, Japan

²IMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

³Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555, Japan

⁴Hiroshima City University, 3-4-1 Otsuka-higashi, Aanamiku, Hiroshima, 731-3166, Japan

⁵Hiroshima Institute of Technology, 2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima, 731-5143, Japan

1 はじめに

これまでのマルテンサイト変態の研究において、この問題と密接に関係する現象として前駆現象と呼ばれるものが報告されている。この前駆現象が最もよく研究されている合金として、代表的な形状記憶合金として知られている TiNi 合金がある^[1,2]。この TiNi 合金には、R 相^[3]、B19^[4]、B19'^[5]の 3 種類のマルテンサイトが生成するが、前駆現象が報告されているのは主に R 相変態に関するものである。この前駆現象に関しては、 $1/3\langle 110 \rangle$ 付近において TA_2 フォノン分散曲線が温度低下とともに軟化することが Moine らによって報告されており^[6]、その軟化位置と R 相に特徴的な反射位置に近いことが解っている。さらに、Murakami らは Ti-48Ni-2Fe(at.%) に対しエネルギーフィルタを用いて弾性散乱による散漫散乱を抽出し、その温度依存性を調べた^[7-11]。その結果、温度の低下に伴い散漫散乱の現れる位置は非整合位置から整合位置へと変化し、R 相変態温度である 274K において不連続的に整合位置へと変化し、位置固定されると結論付けた。以上のことから、 TA_2 フォノン分散曲線の軟化、散漫散乱の異常は R 相変態への前駆現象であるとの見方がなされているが、R 相が 1 次相変態であり母相との物理的関係を熱力学的な観点以外に持たないとすると、連続性ならびに均一性を持つ散漫散乱やフォノン分散曲線の軟化は R 相とは無関係である可能性がある。すなわち、これらの現象は R 相への前駆現象ではなく、R 相とは全く異なる現象の可能性もある。

ここで Choi らは Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 20$ at.%) について変態挙動ならびに物性についての調査を行い、

Fe 濃度の増加により R 相変態は抑制され、Fe 濃度 6at.% において 2 次的な非整合 - 整合相変態が現れることを見出した(図 1)^[12]。また、Yamamoto による Ti-(50-x)Ni-xFe(at.%) に対するバンド計算より、これらの合金のフェルミ面にはネスティングベクトル $(110)^*$ が存在することが見出されている。

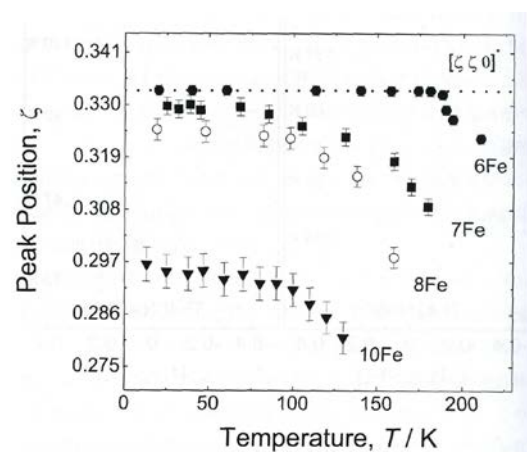


図 1 Ti-(50-x)Ni-xFe(at.%) における散漫な衛星反射のピーク位置が示す温度依存性^[21]。6Fe は約 180K において非整合相から 3 倍周期の整合相への変態を示している。

以上のことを考慮すると Ti-(50-x)Ni-xFe(at.%) においてフェルミ面のネスティング効果により電子系の変調構造(電荷粗密波)が出現し、それが格子系に作用して変調構造が現れ、組成および温度がある条件を満たした場合に整合周期を持つ整合相が出現すると考えられる。ただし、このことを確かめるためには非整合相ならびに整合相に対して直接その変調構

造を観察する必要がある。このような原子レベルの変調構造を調べる方法として高分解能電子顕微鏡観察がある。しかしながら、非整合相および整合相に現れる原子変位が格子定数よりずっと小さいと考えられること、ならびに原子変位方向が揃ったドメイン(バリエーション)のサイズが 10nm 程度であり高分解能電顕観察用試料の薄片化(~10nm)の影響を受ける可能性があることから非整合相および整合相の変調構造を観察するには高分解能電子顕微鏡観察はあまり適していないと考えられる。このような中距離の秩序構造を観察する方法として蛍光 X 線ホログラフィー法がある。この方法を用いると固体中の特定元素の蛍光 X 線を用いて測定元素の周囲数 nm 内に存在する原子の実空間像を得ることが可能である。Huらは Ti-44Ni-6Fe(at.%)単結晶内の Ni サイトに存在すると考えられる Fe 原子の蛍光 X 線を用いて、母相(B2 構造)および整合相における Fe 原子周囲の原子像を得た¹¹⁾。その結果、母相においては最近接の Ti 原子の原子像強度が非常に弱くなっていること、さらに整合相において B2 構造と同じ位置に Ti および Ni の原子像が見られることおよび Fe 原子から約 1nm の範囲以内においてのみ原子像の強度が母相のそれと比較して相対的に強くなっていることが見出された。これらの結果は母相において既に TA₂ フォノン分枝の軟化に対応した原子変位が現れていることならびに整合相におけるドメイン構造の出現に対応していると考えられる。しかしながら、フェルミ面のネスティングに起因した変調構造を観察するためには非整合相に対して蛍光 X 線ホログラフィーを行い、局所構造を明らかにする必要がある。

本研究ではかなり広い範囲でも非整合相が安定に存在する Ti-42Ni-8Fe(at.%)単結晶を作製し、それに対して蛍光 X 線ホログラフィーを行い、その母相および非整合相における局所構造を明らかにすることを目的とする。

2 実験

Ti-42Ni-8Fe(at.%) 合金はスポンジチタン(99.7mass%)、粒状ニッケル(99.9mass%)、および電解鉄(99.9wt.%)を原料とし、アーク溶解により作製した。アーク溶解はアルゴン雰囲気中で行い、均一な組成のインゴットを得るために 5 回反復溶解した。アーク溶解により得られたインゴットを石英管に真空封入し、1273K で 24 時間均一化処理を行い、氷水中に焼き入れた。それを用いて FZ 法により [110] 方向に単結晶を育成した。その後、放電加工機でそれぞれの測定に適した形状の試料に切り出し、表面をエメリー紙で研磨した。その試料を再び石英管に真空封入し、1273K で 1 時間の溶体化処理を行い、氷水中に焼き入れた。さらに、熱処理の際に生じた試料表面の酸化膜を取り除くため、電解研磨を施し、最終的な試料とした。なお、電解液は 95vol.%CH₂COOH-5vol.%HClO₄ 混合液を用い、電圧は約 20V、電流は約 0.4A の条件下で行った。作製

した試料が非整合相への変態を起こすことを確かめるために透過電子顕微鏡を用いて電子線回折を行い、非整合な散漫散乱が存在することを確認した。

蛍光ホログラフィー実験は PF の BL6C にて行った。モノクロメータを使い、入射する X 線のエネルギーを、Ni の蛍光を見る際には 8.5keV~13.0keV まで 0.25keV ステップで変化させ、Fe の蛍光を見る際には 7.5keV~12.0keV まで 0.25keV ステップで変化させ測定を行った。また、試料の回転角 Φ を 0° ~ 360° まで、ビーム入射角 θ を 0° ~ 75° まで 1° ステップで変化させた。試料はクライオスタットを用いて 100K または 225K まで冷却し、蛍光 X 線を FeK α 用のトロイダル型の湾曲グラファイト単結晶とアバランシェフォトダイオードを組み合わせて検出した。得られたデータから、蛍光 X 線を入射 X 線の強度によって規格化し、バックグラウンドを減算する処理を施したホログラム振動のデータを得て、Pm3m 結晶対称性を用いて完全像へと拡張し、そこから原子像の 3 次元像を再生した。実験装置の配置と写真をそれぞれ図 2 および 3 に示す。

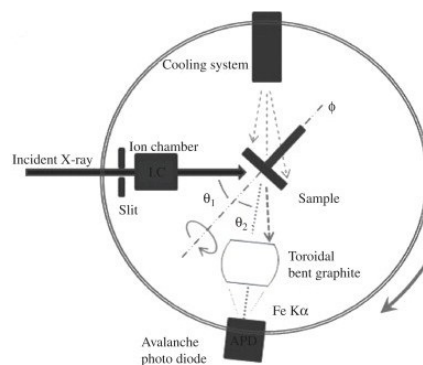


図 2 装置の光学的配置図



図 3 BL-6C バッチ内の測定装置の写真

3 結果および考察

8Fe 合金の母相および非整合相の局所構造を明らかにするために、Ni、Fe 原子に対して 225K、100K の温度での蛍光 X 線ホログラフィー測定を行った。得られたホログラムより得られて原子像イメージを、母相、非整合相それぞれについて Ni/Fe 面($z=0$)と Ti 面($z=1.5$)について Ni 原子および Fe 原子からの蛍光

X線を用いて再生したものを図4および5に示す。さらに、TiNi合金のNiをFeでランダムに置換したB2型構造の理論計算モデルを図6に示す。

Ni中心の原子像イメージよりも、Fe中心の原子像イメージの方が比較的明瞭な図が得られたのは、TiFe合金はマルテンサイト変態を示さない合金であり、B2型構造で安定な状態であるため、原子の振動の影響が少なかったためであると思われる。また、どちらの原子を中心にしても225Kと100Kで大きな違いは見られないが、図6に示した理論計算モデルと比較すると、Ti面の最近接原子の見え方に大きな違いがあることが解る。以前Huらによって調べられた6Fe合金では、母相において非常に弱かった最近接原子の強度が整合相では大幅に増加していることに注目しており、Ti原子の最近接像について位置変動に基づく一つのモデルを考えている。それによると、XAFSから求められたFe-Ti結合長を2.61Åとし、動径方向の平均2乗変位が100Kと225Kでほぼ変わらないことから、角度方向の振動がより大きく変化している。今回の実験で得られた非整合相のデータも母相と同じく、Ti原子の最近接増の強度が非常に低いため、角度方向の振動の影響を受けているのだと考えられる。

また、Huらは整合相と母相のNi/Fe面原子像イメージの比較をし、整合相では半径8Åの範囲内で原子の振動がフリーズしたクラスター構造となっていることを述べている^[13]が、100Kと225Kでの $z=0$ における原子像イメージに対して図7のような補助線を引いてみると、(110)方向に3倍周期に近い構造が現れているのが解る。このことは、電顕観察からも解るように、電気抵抗の極小値(180K)付近において非整合相への変態が開始されると思われていたのが、実際には225Kにおいても既に3倍周期に近い変調構造が現れていることを示している。また、Ni中心の原子像イメージの遠方と近方の原子像強度について注目すると、温度の低下に伴って振動が抑制され、遠方の原子像強度は増加しているのに対し、近方の原子像強度は低下している。このことは、近方の原子は温度の低下に伴って、フォノンの軟化による格子振動の影響を強く受けているためだと思われる。

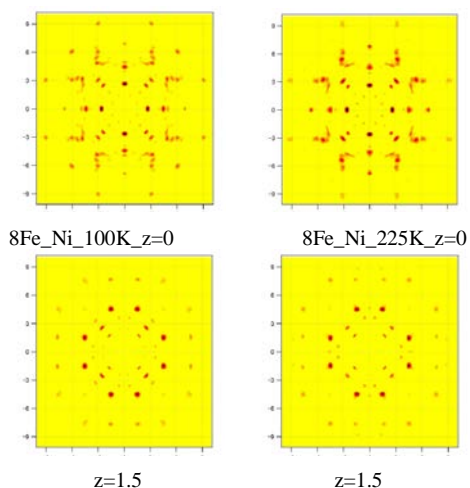


図4 Niの蛍光X線による原子像イメージ

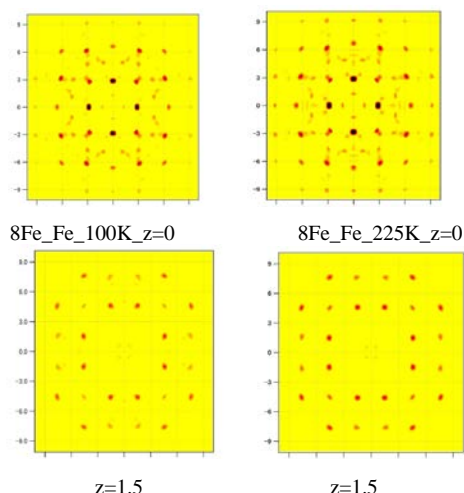


図5 Feの蛍光X線による原子像イメージ

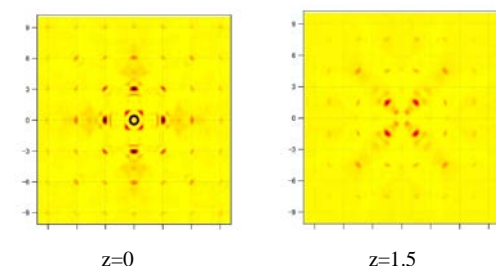


図6 シミュレーションによるNi蛍光X線イメージ

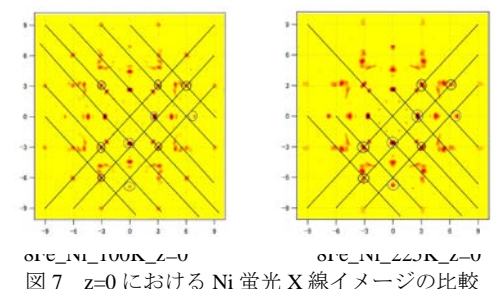


図7 $z=0$ におけるNi蛍光X線イメージの比較

4 まとめ

広い温度範囲においても非整合相が安定に存在するTi-42Ni-8Fe(at.%)合金に対して蛍光X線ホログラフィー法を用いて実験、解析を行い、以下の知見を得た。

- (1) 8Fe合金におけるTi原子の最近接原子像の強度の低さは、過去に6Fe合金の整合相と母相の比較から得られた知見と併せて考えると、Ti原子の<110>方向の振動に大きな影響を受けていると考えられる。
- (2) 過去の研究において、6Fe合金の(001)面の整合相の原子像の強度は母相のそれに比べて増大しており、振動のフリーズしたクラスター構造をしていると結論付けられたが、8Fe合金では非整合相と母相は原子像の見え方に大きな違いはなかった。これは、8Fe合金の電顕観察および

電気抵抗測定の結果から予想されている変態開始温度 180K 以上の温度(225K)において既に 3 倍周期に近い変調構造が現れていることを示している。

- (3) 8Fe 合金の(001)面について、温度低下に伴って遠方の原子像強度が増加しているが近方の原子像強度は低下している現象が見られる。このことは、フェルミ面のネスティングによる格子の変調により、ナノメートルサイズのクラスターを形成しており、その変異が温度の低下に伴って大きくなっているためと考えられる。

謝辞

この実験は BL-6C を用いて行われたものであり、BL-6C に関連する全ての PF のスタッフおよび関連する各研究グループの皆様のご厚意および協力に深く感謝致します。

参考文献

- [1] M.Nishida and C.M.Wayman : Matellography 21 (1988) 255.
- [2] T.Honma and H.Takei : J. Jpn. Inst. Met. 39 (1975) 175.
- [3] F.E.Wang, W.J.Buehler and S.J.Pickart: J. Appl. Phys. 36 (1965) 3232.
- [4] Y.Shugo, F.Hasegawa and T.Honma: Bull Reseach Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University 37 (1981) 79 [in Japanese]
- [5] W.Bührer, R.Gotthardt, A.Kulik, O.Mercier and F.Staub: J.Phys. F 13 (1983) L77.
- [6] P.Moine, J.Allain and B.Renker: J.Phys F: Met Ohys 14 (1984) 2517.
- [7] Y.Murakami and D.Shindo: Mater. Trans, JIM 40 (1999) 1092
- [8] W.Cai, Y.Murakami and K.Otsuka: Mater. Sci. Eng. A 273-275 (1999) 186.
- [9] D.Shindo and Y.Murakami: Sci. Technol. Adv. Mater. 1 (2000) 117.
- [10] Y.Murakmai and D.Shindo: Philos. Mag. Lett. 81 (2001) 631.
- [11] Y.Murakami and D.Shindo:Abstract Book of JIM Spring Meeting, Narashino (2001) 350.
- [12] 「Ti-Ni 系形状記憶合金における非整合-整合変態とその前駆現象」崔美善 博士論文 2005 年
- [13] W.Hu and K.Hayashi: Phys.Rev. B 80 (2009) 060202.

成果

- 1 日本物理学会誌 68 巻 4 号、p217-225
林好一「原子分解能ホログラフィー」