

Ni-Ti 合金の結晶構造と状態図
Crystal Structure and Phase Diagram of Ni-Ti Alloy

中瀬智穂, 會川義寛

Chiho NAKASE and Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学ライフサイエンス)

1. はじめに

物質は温度や圧力により気体・液体・固体の3つの状態を取りうるが、金属は固体状態において結晶構造を取ることが知られている。工業的に用いられている金属材料のほとんどは合金であるが、組成を制御した合金は一般に2つ以上の既知の純金属を所定の割合で融解し凝固させることにより作られる。そこで、合金の固体・液体状態間相互変化やその固体状態での結晶構造を知ることは、これらの材料を取り扱う上で極めて重要である。

本稿では、合金の結晶構造および状態図の基礎を述べ、それを基に Ni-Ti 合金の結晶構造と状態図について解説する。

2. 結晶構造

固体は原子芯をなすイオンと電子とから構成されていると考えられる。原子芯やイオンが空間的に規則正しく周期的に並んでいる固体を完全結晶 perfect crystal, その構造を結晶構造 crystal structure という。結晶構造は並進 translational 対称性や回転 rotational 対称性の種類、鏡映 mirror 対称性の有無によって 14 種類の Bravais 格子に分類される¹⁾。しかしながら、金属結晶の大部分は面心立方 face centered cubic(fcc)構造、体心立方 body centered cubic(bcc)構造、六方稠密構造 hexagonal closed packed(hcp)構造のいずれかしか取らない (Table 1)。よって面心立方、体心立方、六方稠密構造を中心にして、結晶構造を説明する。

(1) 格子

① 単純立方格子

単純立方 simple cubic(sc)構造は立方体の頂点に1個づつ格子点●がある格子を持つ(Fig. 1)。

Table 1. Crystal structures of the representative metals²⁾

bcc	fcc	hcp
Ba	Al	Be
Cr	Au	Cd
Fe	Cu	Mg
Mo	Ni	Ti
W	Pt	Zn

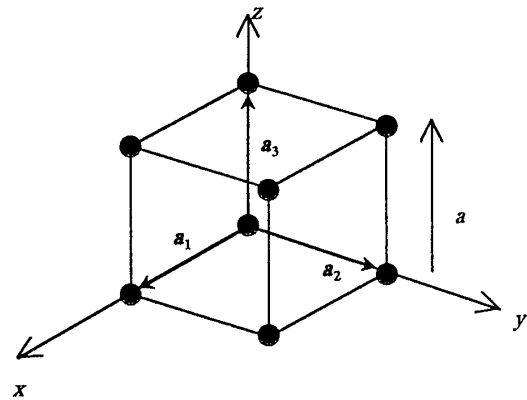


Fig. 1. Simple cubic and the primitive translational vector

任意の1つの格子点を他の格子点の位置へ変位させるような結晶全体の並進移動を並進操作 translational operation と呼ぶが、そのときの変位ベクトル I を格子ベクトル lattice vector という。格子ベクトル I は n_i を任意の整数として、

$$I = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (1)$$

と表される。この a_1, a_2, a_3 を基本並進ベクトル primitive translation vector という。そしてこの基本並進ベクトルの張る平行六面体を基本単位胞 primitive unit cell という。

立方格子の場合、 x, y, z 軸の単位ベクトルをそれぞれ e_x, e_y, e_z とし、 a_1, a_2, a_3 を

$$\begin{aligned} a_1 &= a e_x \\ a_2 &= a e_y \\ a_3 &= a e_z \end{aligned} \quad (2)$$

と表すと、これはすなわち単純立方構造の基本並進ベクトルに他ならない。しかし後述するように面心立方格子や体心立方格子では、(1)式の n_i は必ずしも整数は表せないで、この場合は a_1, a_2, a_3 は基本並進ベクトルではない。そこで、面心立方格子や体心立方格子ではこの a_1, a_2, a_3 を、単格子ベクトル unit lattice vector と呼び、このベクトルの張る平行六面体を(慣用)単位胞と呼ぶ。そして単格子ベクトルの大きさが格子定数 lattice parameter である。基本単位胞は格子点を1つだけ持つが、慣用単位胞は1つ以上を持ちうる。

② 面心立方格子

面心立方格子は立方体の頂点と6枚の正方面の中心に1個づつ格子点を持つ (Fig. 2)。この基本並進ベクトルは、

$$\begin{aligned} t_1 &= (a_2 + a_3) / 2 \\ t_2 &= (a_3 + a_1) / 2 \\ t_3 &= (a_1 + a_2) / 2 \end{aligned} \quad (3)$$

である。格子定数は立方格子の一種と考えて a としてある。

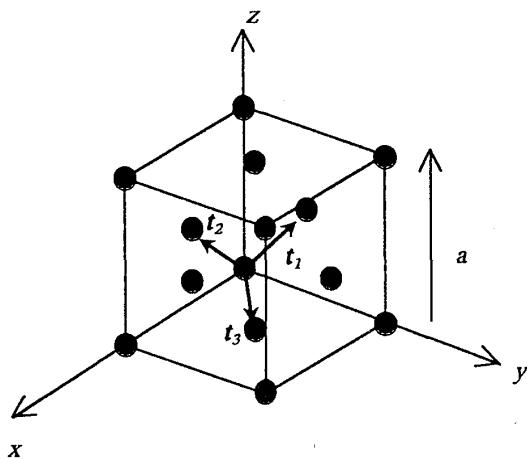


Fig. 2. Face centered cubic lattice and the primitive translation vector

③ 体心立方格子

体心立方格子の基本並進ベクトルは、

$$\begin{aligned} t_1 &= (-a_1 + a_2 + a_3) / 2 \\ t_2 &= (a_1 - a_2 + a_3) / 2 \\ t_3 &= (a_1 + a_2 - a_3) / 2 \end{aligned} \quad (4)$$

である。これを Fig. 3 に示す。この格子も立方格子の一種と考え、格子定数は a とする。

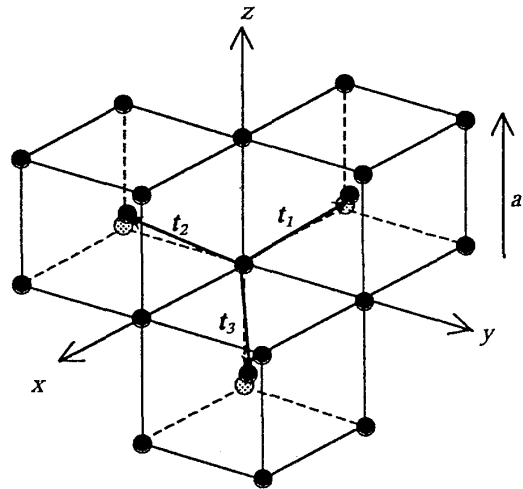


Fig. 3. Body centered cubic lattice and the primitive translation vector

④ 六方稠密格子

面心立方構造と六方稠密構造はいずれも稠密充填構造 closed packed structure である。

ここで結晶中原子の原子芯またはイオンを単純に球と仮定しよう。これを一平面上に隙間無く並べると平面六方格子構造を取る (Fig. 4a)。すなわち正三角形が互い違いに並んでいる。

この上に2層目の球を積むとすると、その球は1層目の球のつくる3角形の隙間にはまる。そしてそれらもまた平面六方格子を作る。最初の平面六方格子を格子 A、2層目の格子を格子 B としよう。

ところで格子 A の上に格子 B を置く置き方には自由度 2 の任意性があった。すなわち B のほかに格子 C の可能性もあったのである。

この格子 A, B, C の関係は A の上には B か C, B の上には C か A, C の上には A か B しか載せることができない。したがって最も単純な平面格子の重ね方としては

$$ABCABCABC \dots$$

という周期 3 の積層構造と

$$ABABAB \dots$$

という周期 2 の積層構造とが考えられる。前者が面心立方格子, 後者が稠密六方格子である。

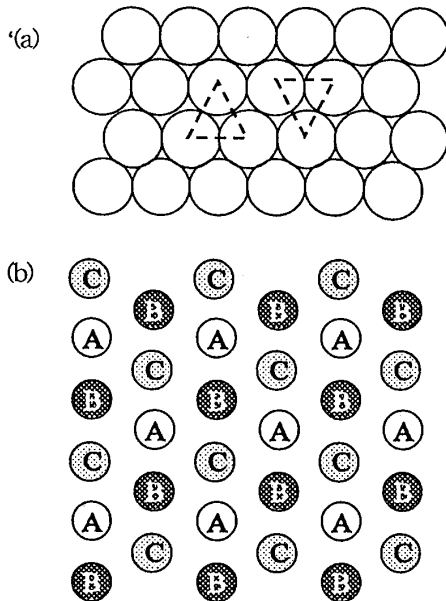


Fig. 4. Closed packed structure (a)The first layer of balls (b)Closed packed structure of face centered cubic

Fig. 5 に示すように, 六方稠密構造は正六角柱の 12 個の頂点, 上面心, および下面心, さらに中水平面内に 3 点, いずれも底面の 6 個の正三角形のひとつおきの重心の真上に格子点がある。

単位格子ベクトル a_1, a_2, c は Fig. 5 の様にとるが, 格子定数 c と a との比, すなわち軸比 (ca 比) は $ca=(8/3)^{1/2}=1.633$ である³⁾. 勿論

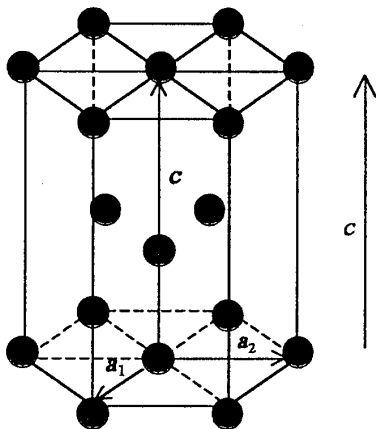


Fig. 5. Hexagonal closed packed structure

a_1 と a_2 のなす角は $2\pi/3$ で, a_1 と c のなす角は $\pi/2$ である。

(2) 逆格子

いま(1)式における a_1, a_2, a_3 について

$$a_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (7)$$

が成り立つようなベクトル a_1^*, a_2^*, a_3^* を考える。すると, a_1^* は a_2 および a_3 と直交するので, a_1^* と $(a_2 \times a_3)$ は平行である。そこで, 定数 k を用いて,

$$a_1^* = k (a_2 \times a_3) \quad (8)$$

と表すことができる。(8)式の両辺の a_1 の内積をとると,

$$a_1^* \cdot a_1 = k (a_2 \times a_3) \cdot a_1 = 2\pi \quad (9)$$

ここで, a_1, a_2, a_3 の張る平行六面体すなわち基本単位胞の体積を v とすると,

$$v = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) \quad (10)$$

なので, (9)式より

$$k = 2\pi / v \quad (11)$$

である。よって(8), (10), (11)をまとめると,

$$a_1^* = \frac{2\pi a_2 \times a_3}{a_1 \cdot (a_2 \times a_3)} \quad (12)$$

同様にして,

$$a_2^* = \frac{2\pi a_3 \times a_1}{a_2 \cdot (a_3 \times a_1)} \quad (13)$$

$$a_3^* = \frac{2\pi a_1 \times a_2}{a_3 \cdot (a_1 \times a_2)} \quad (14)$$

が得られる。これらのベクトル a_1^*, a_2^*, a_3^* を基本並進ベクトルとする格子を逆格子 reciprocal lattice といい, h_i を任意の整数とするベクトル

$$g = h_1 a_1^* + h_2 a_2^* + h_3 a_3^* \quad (15)$$

を逆格子ベクトル reciprocal lattice vector と言う。

ここで, 単純, 面心および体心各立方格子の逆格子ベクトルと逆格子の格子定数を Table 2 に示す。単純, 面心および体心立方格子の逆格子はそれぞれ単純, 体心および面心立方格子である。単純立方格子の格子定数 a と, その逆格子の格子定数 a^* との間には, $a \cdot a^* = 2\pi$ が成り立つ。また, 面心および体心立方格子の逆格子の

格子定数は $2a^*$ となる.

Table 2. Reciprocal lattice vector and reciprocal lattice parameter of sc, fcc and bcc lattice

lattice	lattice vector	reciprocal lattice vector	reciprocal lattice parameter
sc	$a_1 = a e_x$	$a_1^* = 2\pi a^{-1} e_x$	$a^* = 2\pi a^{-1}$
	$a_2 = a e_y$	$a_2^* = 2\pi a^{-1} e_y$	
	$a_3 = a e_z$	$a_3^* = 2\pi a^{-1} e_z$	
fcc	$t_1 = a/2(e_y + e_z)$	$t_1^* = 4\pi a^{-1}/2(-e_x + e_y + e_z)$	$2a^*$
	$t_2 = a/2(e_x + e_z)$	$t_2^* = 4\pi a^{-1}/2(e_x - e_y + e_z)$	
	$t_3 = a/2(e_x + e_y)$	$t_3^* = 4\pi a^{-1}/2(e_x + e_y - e_z)$	
bcc	$t_1 = a/2(-e_x + e_y + e_z)$	$t_1^* = 4\pi a^{-1}/2(e_y + e_z)$	$2a^*$
	$t_2 = a/2(e_x - e_y + e_z)$	$t_2^* = 4\pi a^{-1}/2(e_x + e_z)$	
	$t_3 = a/2(e_x + e_y - e_z)$	$t_3^* = 4\pi a^{-1}/2(e_x + e_y)$	

3. 状態図

(1) 純相と混合物

金属の一般的な結晶構造について述べてきたが、合金の場合は結晶構造によってその金属比が決まっている場合が大部分である。しかもその原子数比は簡単な整数比を取る。

いま 2 元合金を考え、その組成を一方の金属のモル分率 x で表すとしよう。すると合金の取れる結晶構造の原子比に対応する組成 x は離散的な値しか取れない。これを $x_0=0, x_1, x_2, \dots, x_N=1$ としよう。すると任意の組成 x ($x_i < x < x_{i+1}$) の合金熔融液は温度低下により結晶化すると組成 x_i と組成 x_{i+1} の結晶の混合体に分離せざるを得ない。これらの結晶化過程を理解するために重要なのが状態図、特に相図である。

2 元系の相図において各相は成分の化学ポテンシャルの変数である温度 T 、圧力 P 、組成 x の 3 次元空間内のある領域を占めるが、一般の n 成分系の場合には $T, P, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$ の

$(n+1)$ 次元空間内の領域を占めることになる。すなわちあるひとつの相の自由度 f は $n+1$ 次元空間内領域中を自由に動けるので $f = n+1$ である。2 つの相が共存する場合の自由度はひとつの相の $n+1$ 次元領域の表面を動くことになるので自由度がひとつ下がり $f = n$ となる。 m 個の相が共存する場合は

$$f = n + 2 - m \tag{16}$$

となる。これを Gibbs の相律 Phase rule という。

Gibbs の相律において今 Ni-Ti 合金の様な 2 成分系を考えると $n=2$ なので自由度は $f = 4-m$ となる。変数は T, P, x の 3 つなので相空間は 3 次元であるが、 P は 1 気圧として 2 次元の $T-x$ 図を考えることにしよう。すると P の自由度を使用してしまったので

$$f = 3 - m \tag{17}$$

となる。

従ってひとつの相 ($m=1$) の占める領域は $f=2$ 、すなわちある面領域となる。そして他の相と共存できる領域 ($m=2$) は $f=1$ であるから、線、すなわちひとつの相を表す面領域の縁の線として表されることになる。

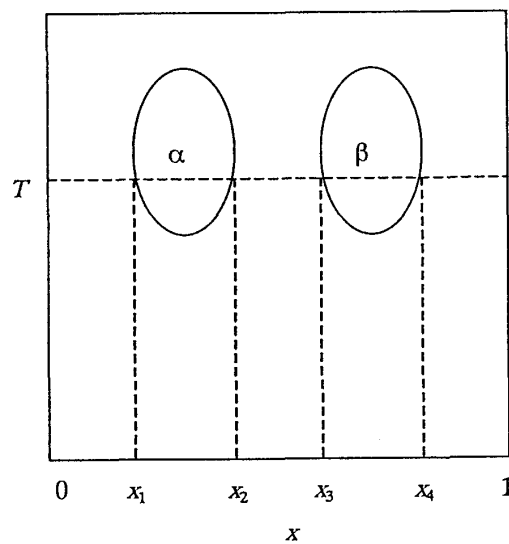


Fig. 6. Lever leration

いま、Fig. 6 の状態図中のふたつの相 α, β を考えると温度 T においては $x_1 \leq x \leq x_2$ では α 相、 $x_3 \leq x \leq x_4$ では β 相である。それでは $x_2 < x < x_3$ の組成の物質はどうなっているか。これは組成 x_2

の α 相結晶と組成 x_3 の β 相結晶の混合物である。その混合モル分率を y_α, y_β とすると

$$(x - x_2) y_\alpha = (x_3 - x) y_\beta \quad (18)$$

が成り立つことを容易に示せる。これを混合槌子則 lever rule という。

(2) 状態図の基本型

2 元合金の $T-x$ 状態図のふたつの基本型, すなわち共晶型と包晶型について述べる。

① 共晶型

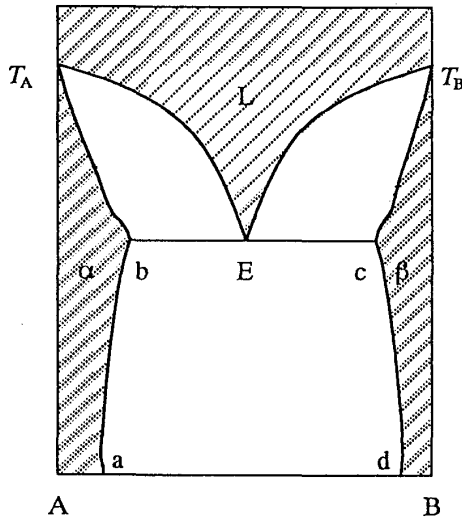


Fig. 7. Phase diagram of eutectic type

共晶型状態図を Fig. 7 に示す。純金属 A の α 結晶と純金属 B の β 結晶はいずれも堅固で安定な結晶をなし、高い融点を有して相互に相手原子を溶かさせない (α, β 両相共幅が狭い)。従って相手原子が固溶すると不安定化して融点が下がる。極小融点は各相の最大固溶飽和点に対応し、3 相共存条件より自由度 0, すなわち点 E である。これを共晶点 eutectic point という。共晶温度では α 結晶と β 結晶が同時に晶出 (共晶) するところに特徴がある。

② 包晶型

包晶型状態図を Fig. 8 に示す。この型は A の α 結晶に較べて B の β 結晶は不安定で、融点も低い。しかも β 結晶は A 原子を固溶することにより安定化し融点も上昇する。

β 相は A をよく固溶し、その飽和固溶体の融点は最も高いが、この点 P が包晶点 peritectic point である。

包晶温度ではすでに晶出している α 結晶を核としてこれを包む様に β 結晶が成長 (包晶) する。

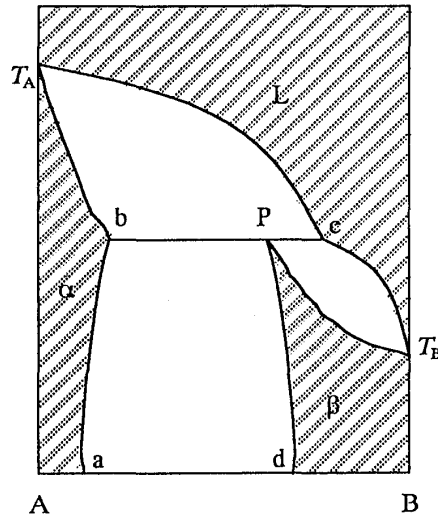


Fig. 8. Phase diagram of peritectic type

4. Ni_xTi_{1-x} 合金

Ni_xTi_{1-x} 合金の状態図を Fig. 9 に示す。

図の斜線部分および縦の直線はそれぞれの純

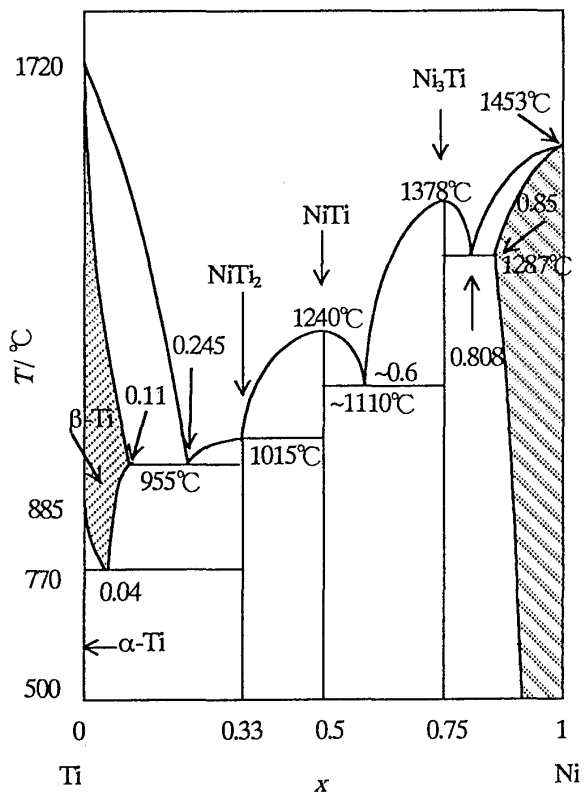


Fig. 9. Phase diagram of Ni_xTi_{1-x} ⁴⁾

相に対応している。純 Ti は、低温相の α -Ti と高温相の β -Ti の 2 相を取る。また 3 本の縦の直線は、左からそれぞれ金属間化合物 NiTi_2 , NiTi , Ni_3Ti を表している。これらの純相の結晶構造と格子定数を Table 3 に示す。

Table 3. Crystal structure and lattice parameter of $\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$

x	$\text{Ni}_x\text{Ti}_{1-x}$	crystal structure	lattice parameter
0 ⁵⁾	α -Ti	hcp	$a = 2.9505 \text{ \AA}$ $c = 4.6826 \text{ \AA}$
0 ⁶⁾	β -Ti	bcc	
0.33 ⁷⁾	NiTi_2	fcc	$a = 11.728 \text{ \AA}$
0.5 ⁸⁾	NiTi (β)	bcc	$a = 3.015 \text{ \AA}$
0.5 ⁹⁾	NiTi (β')	monoclinic	$a = 2.855 \text{ \AA}$ $b = 4.622 \text{ \AA}$ $c = 4.120 \text{ \AA}$ $\gamma = 96.8^\circ$
0.75 ¹⁰⁾	Ni_3Ti	hexagonal	$a = 5.093 \text{ \AA}$ $c = 8.32 \text{ \AA}$
1 ¹¹⁾	Ni	fcc	$a = 3.5238 \text{ \AA}$

この中で、 NiTi は形状記憶合金として知られている。一般に NiTi の結晶構造は CsCl 型 B2 構造 (Fig. 10) で、 β 相とよぶが、この β 相のマルテンサイト変態 martensitic transformation によって、マルテンサイト相 β' が得られる¹²⁾。

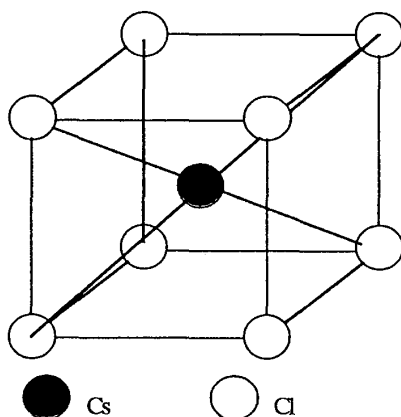


Fig. 10. CsCl (B2) type of structure

試料に応力をかけて、その応力を除荷してもひずみが残るときに、試料に熱を加えるとその残留ひずみが消失する現象を形状記憶効果 shape memory という。原子無拡散の格子変態をマルテンサイト変態というが、形状記憶効果は、マルテンサイト変態が結晶学的に可逆的にかつ変形の課程にすべりが関与しないような物質に現れる。この効果は約 7% の見かけ上の塑性ひずみまでは回復するとされている¹³⁾。

以上にみられるように、合金は組成 x が連続であるのに対して、物理的性質は不連続である。合金を用いる際には、そうしたことを念頭におく必要があるだろう。

参考文献

1. 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, “固体—構造と物性—”, 岩波書店, 174-175, 1994
2. 小原嗣朗, “金属材料概論”, 朝倉書店, 280-281, 1995
3. Gerland Burns, “結晶としての固体”, 東海大学出版会, 63-64, 1989
4. Hansen, “Constitution of Binary Alloys”, 2nd Edition, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1049-1053
5. ASTM Card No.44-1294
6. “The Merck Index”, 7th Edition, MERCK & Co., INC., 1048, 1960
7. ASTM Card No.18-898
8. Hansen, “Constitution of Binary Alloys”, 2nd Edition, McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1049-1053
9. ASTM Card No.35-1281
10. ASTM Card No.5-723
11. ASTM Card No.4-850
12. 舟久保熙康, “形状記憶合金”, 産業図書株式会社, 12-17, 1984
13. 舟久保熙康, “形状記憶合金”, 産業図書株式会社, 24-27, 1984