

氏 名	貝 沼 亮 介
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 63 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学 位 論 文 題 目	Ni 過剰 TiNi 合金における異常形状記憶効果に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 平林 真
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 平林 真 東北大学教授 平野 賢一 東北大学教授 西澤 泰二 東北大学講師 松本 実

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

Ni を化学量論組成より過剰に含む TiNi 合金を拘束応力場で時効すると、異常形状記憶効果（可逆形状記憶効果）と呼ばれる特殊な形状記憶効果が現れる。通常の形状記憶効果の場合は、高温のオーステナイト相の形状だけを記憶しているのに対し、この効果の場合は、オーステナイト相の他に低温のマルテンサイト相の形状をも記憶している。したがって、異なる 2 つの形状の間を温度の変化に応じて可逆的かつ自発的に形状変化するものである。他の系の形状記憶合金においてもこの効果を得ることはできるが、本研究で取り上げた TiNi の異常形状記憶効果の場合、他と比較するとその形状変化量が著しく大きく、また形状変化の方向や大きさを制御することが容易である。従って、この TiNi 系の異常形状記憶効果は、多方面の分野に及ぶ応用の可能性を持っている。しかし、この現象の発現機構についての従来の研究では、X 相と呼ばれる準安定析出物が関与していることが報告されている程度であり、その解明はなされていない。

そこで、本研究では、この Ni 過剰 TiNi 合金における異常形状記憶効果とその形状変化方向の違いで全方位形状記憶効果及び過剰形状記憶効果に分け、それぞれの発現機構を解明することを目的とした。そのために、まず Ni 過剰 TiNi 合金における析出相の析出過程を研究し、これら異常形状記憶効果に関わりを持つ析出物を明らかにし、続いてこれらの析出物（X 相及び X II 相）の結晶構造を明らかにしたうえで、発現機構の解明を行った。

## 第2章 実験方法

本論文で用いた試料及びその処理方法，また行った実験についての詳細を述べた。

## 第3章 Ni 過剰 TiNi 合金の析出過程

Ti-52, 54 及び 56 at%Ni の 3 種類の組成について様々な時効条件における組織を光学顕微鏡によって観察した。これらの合金に現れる析出物は，平衡相の  $TiNi_3$ ，準安定相の  $Ti_2Ni_3$  及び X 相の 3 種類である。これら 3 種類の析出物についての析出過程を明らかにし，等温変態図 (TTT 図) を作製した。図 1 に Ti-52 at%Ni 合金の TTT 図を示す。この合金の薄板試料を使って TTT 図中の様々な時効条件で拘束時効を行い，異常形状記憶効果 (全方位形状記憶効果及び過剰形状記憶効果) の現れる時効条件の境界が 600 K 付近であること，即ち，全方位形状記憶効果は 600 K 以上で，過剰形状記憶効果は 600 K 以下で現れることを明らかにした。そして，これらの時効試料を電顕観察することにより，全方位形状記憶効果に關与するのがレンズ状析出物の X 相，過剰形状記憶効果に關与するのが極めて微細な時効生成物の X II 相であることを明らかにした。

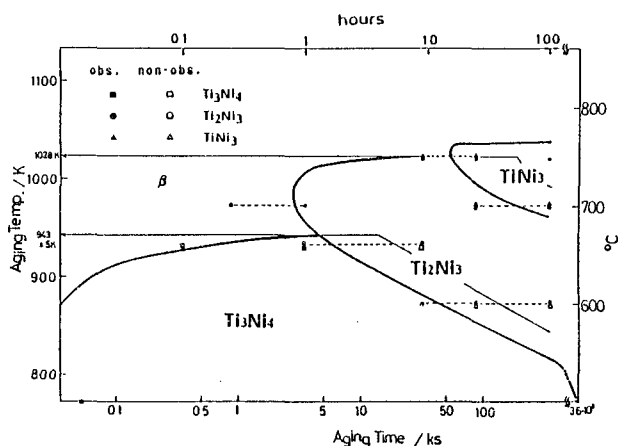


図 1 Ti-52 at%Ni の等温変態図 ( $Ti_3Ni_4 = X$  相)

## 第4章 X相の結晶構造解析

電子回折によって X 相の逆格子を組立て，X 相が菱面体晶 ( $a=0.672$  nm,  $\alpha=113.9^\circ$ ) であり，母相との結晶方位関係が， $[111] \parallel [111]_x$ ， $(3\bar{2}\bar{1}) \parallel (1\bar{1}0)_x$  であることを明らかにした。また，高分解能電子顕微鏡観察により，X 相の原子配列モデル (空間群:  $R\bar{3}$ ) を求め，組成比が  $Ti_3Ni_4$  であると結論した。更に，粉末法による X 線回折及び中性子回折により，このモデルによる厳密な原子位置を決定した。また，X 相の内部構造は，双晶界面及び逆位相界面によって区切られたドメイン構造であることを明らかにした。また，母相との主要対応面の面間隔の比較により，レンズ状 X 相の周りには，図 2 に示すような  $[111]$  方向の引張内部応力場が存在することが導かれた。

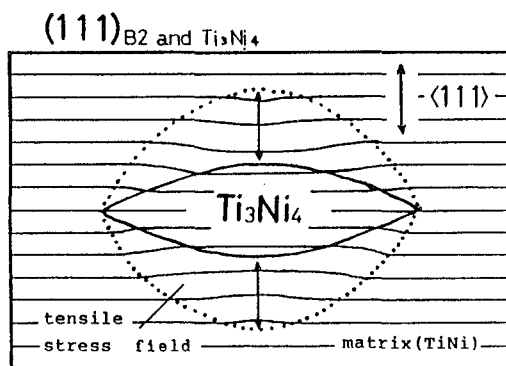


図 2  $Ti_3Ni_4$  析出によって生じると予想される母相との界面応力場 ( $Ti_3Ni_4 = X$  相)

このことは、全方位形状記憶効果に本質的に関与している。(第6章参照)

### 第5章 X II相の結晶構造解析

電子回折及びX線回折により、X II相はX相と基本的な構造の等しい菱面体晶 ( $a=0.672\text{ nm}$ ,  $\alpha=113.8^\circ$ )であることを明らかにした。母相との結晶方位関係もX相の場合と等しいが、電子顕微鏡観察によるとその形態はかなり異なる。X相は100 nm以上に成長するレンズ状析出物であるのに対し、X II相は常に2~5 nmの大きさの球状である。電子回折とX線回折の研究より、このX II相は母相の菱面体晶マルテンサイトへの変態(R相変態)によって、図3に示すような変形を受けることを明らかにした。この結果は、過剰形状記憶効果に本質的に関与している。(第7章参照)

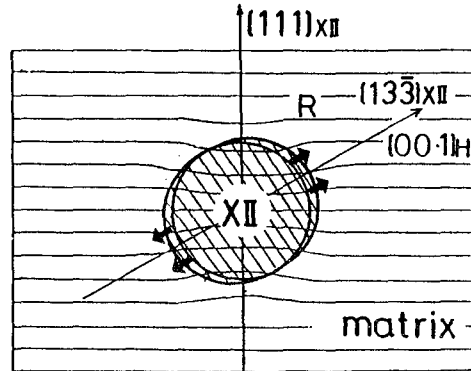


図3 母相のR相変態によるX II相の変形。この変形異方性が、R相とX II相との方位関係を決定する。

### 第6章 全方位形状記憶効果の発現機構

光学顕微鏡観察及び電子顕微鏡観察により、拘束応力場で時効したNi過剰TiNi合金では、X相の析出には異方性があることを明らかにした。この異方性は、圧縮応力部と引っ張り応力部とで異なり、圧縮応力部では応力軸に最も垂直に近い晶癖面に、引張応力部では応力軸に最も平行に近い晶癖面にX相が析出する。この様なX相の異方性析出した試料では、この析出相に対し特定の方位関係を持つマルテンサイト兄弟晶のみ生成することが分かった。その方位関係は

$$[111]X \parallel [1\bar{1}\bar{1}]R \parallel [10\bar{1}]M$$

である(Ni過剰TiNi合金の時効試料は、2種類のマルテンサイトが逐次変態をする。そのマルテンサイトが菱面体晶マルテンサイト(R相)及び単斜晶マルテンサイト(M相)である)。この方位関係が生じる原因は、第4章で述べたX相と母相との間に存在する界面応力場にR相が応力誘起変態を起こすことでうまく説明できる。この方位関係によると、X相の垂直方向が、マルテンサイト相の膨張方向となっている。従って、図4に示すように曲げ状態で拘束時効した試料の場合、X相は外側と内側で異なる異方性析出をするので、R相変態及びM相変態が起こると試料内側は接線方向に伸び、外側はむしろ接線方向に縮む。従って、形状は冷却にともない逆転

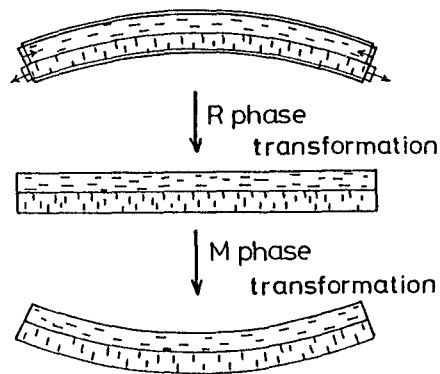


図4 全方位形状記憶効果の発現機構。X相の異方性析出と特定マルテンサイト兄弟晶の優先成長により、形状変化が起こる。

していく。これが、全方位形状記憶効果の発現機構である。

## 第7章 過剰形状記憶効果の発現機構

過剰形状記憶効果の場合、電子回折パターンによってX II相の析出異方性を明らかにした。それによると、X II相の場合もX相の場合と全く同様な異方性析出が起きている。また、同じく特定R相マルテンサイト兄弟晶の優先成長も起きている。しかし、特定R相マルテンサイト兄弟晶と析出相との方位関係は、全方位形状記憶効果の場合とは全く異なる。この結晶方位関係の違いが、全方位形状記憶効果と過剰形状記憶効果の形状変化方向の違いが生じる原因である。この様なX II相とR相との結晶方位関係は、X II相の変形異方性に起因すると考えられる。

## 第8章 総 括

ここでは、今まで述べた結果を総括した。

## 審 査 結 果 の 要 旨

Niを過剰に含むTiNi合金を拘束曲げ応力において適当な温度で時効すると、高温オーステナイト相の形状だけでなく、低温マルテンサイト相の形状をも記憶し、加熱、冷却に応じて可逆的かつ自発的に形状変化することが知られている。これは異常形状記憶効果とよばれ、その方向の違いで、全方位形状記憶効果と過剰形状記憶効果とに区別され、広い分野での応用が期待されている。しかし、これまで合金の微視的構造と、この効果の発現機構の関連は不明であった。本論文は、Ni過剰TiNi合金における異常形状記憶効果の発現機構の解明を目的として行った研究の結果をまとめたもので、全編8章よりなる。

第1章は緒論であり、目的と意義を述べている。

第2章では実験方法を説明している。

第3章では、Ti-52, 54及び56 at% Ni合金について時効析出過程に関する組織学的な研究を行い、それに基づいて等温変態図を作製、提示している。特に、Ti-52 at% Niについて詳しい実験を行い、全方位形状記憶効果及び過剰形状記憶効果が出現する時効条件が異なることを明確にすると共に、それぞれに関与する析出相がX相及びX II相であることを明らかにした。

第4章では、X相の結晶構造を解析し、B2型構造を基本にした菱面体晶( $Ti_3Ni_4$ )であることを明らかにしている。

第5章では、X II相は、直径2~5 nmの微小な球状析出相であり、基本的にX相と同じ結晶構造をもつことを見いだしている。

第6章では、X相は、圧縮応力場と引張応力場における拘束時効によって異なる異方性析出をすることを見だし、それぞれの析出相に対し特定の結晶方位を持つ菱面体晶(R相)及び単斜晶(M相)マルテンサイト兄弟晶が優先的に生じることを明らかにしている。この方位関係により、全方位形状記憶効果がよく説明できることを示した。

第7章では、過剰形状記憶効果の発現機構に関する知見を述べている。拘束時効によって、X II相はX相の場合と同様な異方性析出をするが、その場合とは全く異なる方位関係の特定R相兄弟晶が優先的に生じることを見だし、これが過剰形状記憶効果の原因となっていることを明らかにした。

第8章は、総括である。

以上要するに本論文は、Ni過剰TiNi合金の拘束時効によって得られる全方位及び過剰形状記憶効果の主因である準安定析出物の出現条件、形状、方位関係及び結晶構造を明らかにし、これらの効果の発現機構を解明したもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。