



Title	Ti系合金(Ti-Ni, Ti-Pd, Ti-Nb)における物性異常と構造相変態
Author(s)	當代, 光陽
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2052
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	とう たい みつ はる 當 代 光 陽
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 4 5 7 3 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科マテリアル生産科学専攻
学 位 論 文 名	Ti系合金(Ti-Ni, Ti-Pd, Ti-Nb)における物性異常と構造相変態
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 掛 下 知行 (副査) 教 授 中 野 貴由 教 授 保 田 英洋 准教授 福 田 隆

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、Ti系合金(Ti-(50-x)Ni-xFe合金、Ti-(50-y)Pd-yFe合金およびTi-zNb合金)におけるマルテンサイト変態に先立つ物性異常の起源の解明、物性異常と構造相変態の関係および非熱的ω相変態と電気抵抗異常の関係について調査したものである。

第1章では、マルテンサイト変態の前駆現象ならびに非熱的ω相変態について、これまでの研究経緯を記述するとともに、本論文の目的および意義について記した。

第2章では、Ti-(50-x)Ni-xFe合金における非整合相(IC相)の変調構造を電子線回折実験により調査した。その結果、変調構造はTA₂分枝と対応した伝播ベクトル $\boldsymbol{q}=[\zeta\zeta0]^*$ 、原子変位方向 $\boldsymbol{R}=[110]$ の横波変位波であることを確認した。このことより、IC相はTA₂分枝のフォノンが凍結して出現することを明確にした。

第3章では、Ti-(50-x)Ni-xFe合金において現れる整合相(C相)とR相の関係をより明確にするため、C相状態に一軸圧縮応力を負荷したときの変態挙動を調査した。その結果、C相から1次の応力誘起変態が生じていることを見出した。また、この変態の熱力学的平衡温度および変態に伴うエントロピー変化を求め、生成相がR相である可能性を強く示唆するとともに、この生成相の出現には、速度論を考慮する必要があることを指摘した。

第4章では、Ti-(50-y)Pd-yFe合金における変態挙動に関する情報を得るため、電気抵抗ならびに帯磁率などの物性値の温度依存性を調査した。その結果、 $14 \leq y \leq 18$ の組成において中間相であるX相が存在していること、および $y \geq 19$ においてマルテンサイト変態が抑制されることを見出した。また、マルテンサイト変態が抑制された合金はTi-(50-x)Ni-xFe合金と同様に低温において低デバイ温度および高電子比熱係数を示すことを見出した。

第5章では、Ti-(50-y)Pd-yFe合金において現れるIC相の原因を明らかにするためにTEM観察を行った。その結果、この合金系において現れるIC相はTi-(50-x)Ni-xFe合金において現れるIC相と同様にTA₂分枝と対応した伝播ベクトル $\boldsymbol{q}=[\zeta\zeta0]^*$ 、原子変位方向 $\boldsymbol{R}=[110]$ の横波変位波であることを確認した。また、衛星反射が現れ始める位置とネスティングベクトルがほぼ一致することを明らかにし、このことからTi-(50-y)Pd-yFe合金において現れるIC相もTi-(50-x)Ni-xFe合金において現れるIC相と同様にネスティング効果に起因していると結論付けた。

第6章では、Ti-zNb合金における電気抵抗の負の温度係数と非熱的ω相変態の関係を調査した。その結果、 $z = 29$ の組成では、電気抵抗の負の温度係数が現れるものの、非熱的ω相は現れないことを確認した。また、電子線入射方向を $[111]$ としたときのTEM観察から電気抵抗の極小値である T_{\min} 以下の温度において $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ 方向のストリークおよび $\boldsymbol{g} = \boldsymbol{g}_\beta + 1/2 \langle \zeta\zeta0 \rangle^*$ の位置に散漫な衛星反射が現れることを確認した。これらの結果から電気抵抗が負の温度係数を示すのは非熱的ω相だけでなく、 $\boldsymbol{g} = \boldsymbol{g}_\beta + 1/2 \langle \zeta\zeta0 \rangle^*$ の位置に散漫な衛星反射を示す相の影響も受けていると推察した。

第7章では、本論文において得られた結果について総括した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、代表的な形状記憶合金であるTi-(50-x)Ni-xFe合金(at.%, $6 \leq x \leq 8$)、高温形状記憶合金として注目されているTi-(50-y)Pd-yFe合金(at.%, $14 \leq y \leq 20$)および生体用形状記憶合金として近年急速に関心を集めているTi-zNb合金(at.%, $22 \leq z \leq 30$)という3種のTi系形状記憶合金における構造相変態と同合金において現れる物性異常との関係、ならびにそれらの起源について調査したものであり、以下の知見を得ている。

1. Ti-(50-x)Ni-xFe合金ならびにTi-(50-y)Pd-yFe合金において現れる母相の格子周期に対して非整合な周期を有する変調構造(IC相)は、伝播ベクトル $\boldsymbol{q}=[\zeta\zeta0]^*$ 、原子変位方向 $\boldsymbol{R}=[110]$ の横波変位波として表せることを電子線回折図形で確認することにより、これら合金において出現するIC相はTA₂分枝のフォノンが軟化することにより出現する凍結相であることを実証している。また、これら合金においては、IC相の衛星反射が現れ始める位置とフェルミ面のネスティングベクトルがほぼ一致することを示すことにより、フォノン軟化がフェルミ面のネスティング効果に起因していることを明確にしている。
2. Ti-(50-x)Ni-xFe合金ならびにTi-(50-y)Pd-yFe合金において現れるIC相はいずれも、安定なB2型構造の母相や、明瞭な1次の構造相変態により生じるマルテンサイト相に比べて、低温において低デバイ温度および高電子比熱係数を示すことを見出している。このことは、これら合金のIC相においては格子が不安定であるとともに、電子－格子相互作用が強く働いていることを示している。
3. Ti-(50-x)Ni-xFe合金において近年見出された整合相(C相)は、従来から知られていたR相と共通点が多く、これらの相を区別することが困難とされてきた。本論文ではC相状態に一軸圧縮応力を負荷したときの変態挙動を調査し、C相から1次の応力誘起変態が生じていることを見出すとともに、この生成相がR相であることを熱力学的考察により示すことで、C相とR相とは全く別の相であることを明確にしている。
4. Ti-zNb合金において電気抵抗が負の温度係数を示す現象は従来、非熱的ω相の生成に由来すると解釈されてきたが、本論文において、非熱的ω相が生成しなくても電気抵抗が負の温度係数を示す組成の合金が存在することを初めて見出し、従来の考えを修正する必要があることを提示している。すなわち、同合金は、電気抵抗が負の温度係数を示す領域においてω相と関連する $[111]^*$ 方向の回折反射のみならず、Ti-(50-x)Ni-xFe合金ならびにTi-(50-y)Pd-yFe合金と同様に $[110]^*$ 方向の不安定性に由来する散漫な回折反射を有することを明らかにしている。

以上のように、本論文はTi系形状記憶合金における構造相変態と物性異常との関係ならびにそれらの起源について調査したものであり、学術的にも、また形状記憶合金の開発においても有用な知見を多く含んでいる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。