



Title	Ti-Ni系形状記憶合金における非整合-整合相変態とその前駆現象
Author(s)	崔, 美善
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46924
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	崔 美 善
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 20322 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 18 年 3 月 24 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科学専攻
学 位 論 文 名	Ti-Ni 系形状記憶合金における非整合-整合相変態とその前駆現象
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 掛 下 知行 (副査) 教 授 山 本 雅彦 教 授 森 博太郎

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 20$ at.%) および Ti-(50-y)Ni-yCo($4 \leq y \leq 20$ at.%) 合金の変態挙動を調査し、R 相変態とその前駆現象との関係を明らかにした。

第1章では、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 20$ at.%) および Ti-(50-y)Ni-yCo($4 \leq y \leq 20$ at.%) 合金の変態挙動を電気抵抗ならびに帯磁率測定により調査した。Fe あるいは Co 濃度の増加に伴い R 相変態は抑制され、Fe 濃度 6 at.%, Co 濃度 14 at.% 付近の合金は 2 次あるいは 2 次に近い相変態を示す可能性が高いことを見出した。

第3章では、Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 20$ at.%) および Ti-(50-y)Ni-yCo($4 \leq y \leq 20$ at.%) 合金の熱的性質を示差走査型熱量測定ならびに比熱測定により調べた。R 相変態における潜熱は、Fe および Co 濃度の増加に伴い減少し、Fe 濃度 6 at.%, Co 濃度 14 at.% 以上の合金になると観察されない。しかしながら、潜熱を有しない合金の比熱曲線にはブロードなピークが現れる。また、デバイ温度は R 相変態を示す合金と明瞭な変態を示さない合金で連続的に変化すること、Fe 濃度 8 at.%, Co 濃度 16 at.% 合金において最も低い値を示すことならびに電子比熱係数もこれらの合金の間で連続的に変化することを見出した。

第4章では、Ti-(50-x)Ni-xFe($2 \leq x \leq 8$ at.%) 合金における格子定数の温度依存性を X 線回折により調べ、母相の $\langle 111 \rangle$ 方向における格子歪を評価した。2Fe および 4Fe 合金においては、R 相変態により 110_{B2} 反射が 112_R と 300_R 反射へ分裂し、格子定数は変態点で不連続に変化する。しかし、6Fe および 8Fe 合金においては、 110_{B2} 反射が分裂しないこと、格子定数が温度とともに連続的に変化することを明らかにした。また、これらの合金において、R 相に特徴的な $\langle 111 \rangle$ 方向の歪の存在および体積変化も生じないことがわかった。

第5章では、Ti-44Ni-6Fe および Ti-42Ni-8Fe 合金の電子顕微鏡観察により、これら合金における相変態の挙動について調べた。6Fe 合金では、200K 付近より少し高い温度から散漫散乱が $1/3 \langle 110 \rangle$ に近い非整合位置に現れ始め、その位置が連続的に整合位置へと移動し、180K 付近で整合位置に固定される非整合-整合相変態を示すことが明らかとなった。また、この非整合状態においてナノドメインが観察され、これは整合相に受け継がれることを見出した。さらに、8Fe 合金においても散漫散乱が現れ、温度低下にともない整合位置へと近づくが、19K までの温度を低下させても整合位置に到達しないことを見出した。

第6章では、非整合-整合相変態を示す Ti-44Ni-6Fe 合金における中性子非弾性散乱を行、 $[\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0]$ -TA₂ のフォノ

ン分枝の温度依存性を調べた。この分枝は、 $\zeta = 1/3$ 付近において軟化を示し、約 200K 付近（電気抵抗が極小を示し、帯磁率が減少し、電子線回折において $1/3 < 110 >$ の散漫散乱が顕著となる温度に近い）で最もソフトになることが明らかとなった。このことから、フォノンの軟化は母相-非整合相変態の前駆現象であると考えられる。

第 7 章では、本研究で得られた成果を総括した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、形状記憶能に優れた R 相変態とその前駆現象の関係を明らかにするために、 $\text{Ti}-(50-x)\text{Ni}-x\text{Fe}$ ($2 \leq x \leq 20$ at.%) および $\text{Ti}-(50-y)\text{Ni}-y\text{Co}$ ($4 \leq y \leq 20$ at.%) 合金の母相状態ならびに R 相の変態挙動を調査したものであり、以下の知見を得ている。

(1) $\text{Ti}-(50-x)\text{Ni}-x\text{Fe}$ ($2 \leq x \leq 20$ at.%) および $\text{Ti}-(50-y)\text{Ni}-y\text{Co}$ ($4 \leq y \leq 20$ at.%) 合金の電氣的・磁氣的・熱的性質等を調査し、R 相変態は Fe あるいは Co 濃度の増加にともない抑制されること、および R 相変態を示さない Fe 濃度 6 at.%, Co 濃度 14 at.% 付近の合金では、R 相変態を示す合金の場合とは異なり、潜熱が観察されないとともに R 相変態に特有なく $111 >$ 方向における格子歪が無いことを明確にしている。この結果から、Fe 濃度 6 at.%, Co 濃度 14 at.% 付近の合金は R 相変態とは異なる 2 次あるいは 2 次に近い相変態を示す可能性があることを示唆している。

(2) R 相変態を示さない Ti-44Ni-6Fe および Ti-42Ni-8Fe 合金の組織を電子顕微鏡により極低温まで観察している。その結果、 Ti-44Ni-6Fe 合金では、200K より少し高い温度から $1/3 < 110 >$ に近い非整合位置に散漫散乱が現れ始め、その位置は温度の低下とともに連続的に整合位置へと移動し、180K 付近で整合位置に固定されることを明らかにし、この合金が非整合-整合相変態を示すことを初めて見出している。また、この合金の非整合状態の組織は、ナノドメイン組織から成り、それは整合相に受け継がれることを明らかにしている。さらに、 Ti-42Ni-8Fe 合金でも、散漫散乱が現れ、それは温度の低下とともに整合位置へと近づくが、19K まで温度を低下しても整合位置に到達しないことを明確にするとともに非整合状態の組織は、 Ti-44Ni-6Fe 合金の場合と同様なナノドメイン組織から成ることを明らかにしている。

(3) 非整合-整合相変態を示す Ti-44Ni-6Fe 合金の $\langle \zeta \rangle 0 >$ - TA_2 フォノン分枝の温度依存性を中性子非弾性散乱により調査している。その結果、この分枝は、 $\zeta = 1/3$ 付近において軟化を示し、約 200K 付近（電気抵抗が極小を示し、帯磁率が減少し、電子線回折において散漫散乱が顕著となる温度に近い）で最もソフトになることを明確にしている。

以上のことから、 TA_2 フォノン分枝が軟化することにより、 $1/3 < 110 >$ 付近の非整合位置に散漫散乱を伴う原子変位が起き、この非整合相が整合相へと徐々に変化する過程において、電気抵抗、帯磁率、比熱に異常が現れると推論し、フォノンの軟化は、これまで報告されている R 相変態の前駆現象と考えるよりは非整合相変態の前駆現象であると考えたほうがより妥当であることを示している。

以上のように、本論文は形状記憶合金の記憶特性を向上させる上で極めて重要である相変態の起源と前駆現象ならびにそれらの関係を、実用形状記憶合金である Ti-Ni 系合金を用いて明確にしたものである。したがって、学術的にも実用的にも極めて重要な知見を多数含んでおり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。