

|         |  |      |      |
|---------|--|------|------|
| 氏名(本籍)  | 野 <sup>の</sup> 村 <sup>むら</sup> 邦 <sup>くに</sup> 明 <sup>あき</sup> (兵庫県) |      |      |
| 学位の種類   | 博士(工学)   |      |      |
| 学位記番号   | 博甲第2336号   |      |      |
| 学位授与年月日 | 平成12年3月24日   |      |      |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当   |      |      |
| 審査研究科   | 工学研究科  |      |      |
| 学位論文題目  | Ti-Ni合金薄膜の変態および形状記憶特性  |      |      |
| 主査      | 筑波大学教授   | 工学博士 | 宮崎修一 |
| 副査      | 筑波大学教授   | 工学博士 | 浅野肇  |
| 副査      | 筑波大学教授   | 工学博士 | 大塚和弘 |
| 副査      | 筑波大学助教授  | 工学博士 | 寺本徳郎 |
| 副査      | 筑波大学講師   | 工学博士 | 谷本久典 |

## 論文の内容の要旨

本研究では、RFスパッタリング法で広範囲組成のTi-Ni合金薄膜を作製し、それらに様々な熱処理を施し、マルテンサイト変態特性・形状記憶特性に及ぼす組成および時効処理の効果をDSC測定や引張試験により系統的に調べた。また、X線回折測定やTEM観察によって、合金薄膜の母相の格子定数や時効析出物のサイズを測定した。その結果に基づき、時効中のマトリックス中のNi濃度の変化とTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>析出物の成長が変態挙動および形状記憶特性に及ぼす影響を定量的に調べた。さらには、引張試験機を用いて、R相変態およびマルテンサイト変態それぞれに伴う繰返し変形を行い、疲労特性に及ぼす組成・熱処理条件および応力レベルの効果を系統的に調べた。

本論文は、7つの章から構成されている。第1章では形状記憶合金薄膜の開発の意義、第2章ではマルテンサイト変態と形状記憶効果について述べ、第3章ではTi-Ni合金バルク材のこれまでの研究について概観している。第4章では薄膜の作製方法、熱処理条件、DSC測定、引張試験、X線回折およびTEM観察などの実験方法について説明を加えた後、第5、6および7章で本論文の主要な結果を示しており、以下の結論が得られた。

### (1) 変態および形状記憶挙動に及ぼす組成と時効の効果

43.9at%Niから55.8at%Niまでの広範囲組成の6種類の厚さ約7 $\mu$ mのTi-Niアモルファス薄膜試料を作製した。アモルファス薄膜を973Kで3.6ks焼鈍した後、水中急冷して溶体化処理を行った。更に、時効処理の効果を調べるため、773Kでそれぞれ3.6ks、36ks、360ks時効熱処理を施し、組成と時効処理の組み合わせによる合計24種類の薄膜試料を準備した。

6種類の組成のTi-Ni合金薄膜の母相のX線回折測定を行ったところ、等原子比組成近傍ではB2相が単相で存在し、Ti過剰組成域では金属間化合物Ti<sub>2</sub>Ni相とB2相が共存し、Ni過剰組成域では金属間化合物TiNi<sub>3</sub>相とB2相が共存しており、いずれの組成の薄膜もTi-Ni二元合金の平衡状態図に対応する特徴を示した。

溶体化処理薄膜のすべり臨海応力は、等原子比組成近傍ではNi濃度の増加と共に上昇し、溶体化処理されたバルク材を上回る高い形状記憶特性を示した。これは、Niの固溶硬化の他に1 $\mu$ m以下の結晶粒サイズに起因するものと結論できた。

Ni-rich薄膜では時効時間の増加に伴いMs点は上昇し、Ti-rich薄膜では時効時間によらず一定の値を示した。これは、Ni-rich組成薄膜ではTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>析出物の生成・成長に伴いマトリックス中のNi濃度が減少し、Ms点は上昇し

たものと考えられる。

## (2) Ni-rich Ti-Ni 合金薄膜の時効効果の定量的評価

RFマグネトロンスパッタリング法で作製された、Ni-rich Ti-51.2at%Ni合金薄膜を様々な温度と時間で時効処理し、変態特性や形状記憶特性に及ぼす影響を系統的に調べた。この結果を基にして、内部組織を強化するのに最適な時効条件を決定し、さらに、時効効果の要因であるマトリックスのNi濃度の現象とTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>析出物の成長をそれぞれ定量的に評価し考察を行った。

Ni-rich合金薄膜の変態特性や形状記憶特性は、時効温度や時効時間の組み合わせにより広範囲にコントロールが可能であり、特に、形状記憶特性を安定させる目的で内部組織を強化する場合には、673K程度の温度での短時間時効が極めて有効であることが明らかになった。

## (3) 繰り返し変形に帯する形状記憶安定性

本章では、様々な熱処理を施した6種類の組成のTi-Ni合金薄膜を一定応力下で繰り返し変形を行うときの変態特性や形状記憶特性の変化を定量的に評価することにより、繰り返し変形に対する形状記憶安定性に及ぼす変態の種類、組成、熱処理・応力レベル、予歪みの効果をそれぞれ明らかにした。

43.9at%Ni, 48.9at%Niの973K溶体化処理薄膜や、50.5at%Ni, 51.2at%Ni, 55.8ata%Niの773K時効処理薄膜において、最大100MPaまでの5種類の応力下で冷却・加熱したときのR相変態に伴う変形を100回繰り返したところ、R相変態温度、R相変態温度ヒステリシス、回復歪等の特性は全く変化を示さず、極めて高い安定性を示した。

4種類の組成の973K溶体化処理材を400MPaの応力下で冷却・加熱したときのマルテンサイト変態に伴う変形を100回繰り返したときの、残留塑性歪量(ε<sub>tp</sub>)は組成によって大きく異なった。48.9at%Ni薄膜では、20サイクルまでに5.5%塑性歪が導入されるのに対して、Ni-rich組成では、100サイクルまで断続的に少しずつ導入され、100サイクル後に残留した塑性歪の総量は1.4%と低く押さえられた。これより、繰り返し変形中のすべりには強い組成依存性があることが確認された。

以上のことから、結晶粒と時効析出物の微細化がTi-Ni合金薄膜の形状記憶安定性に非常に有効であることが確認された。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

著者は、RFスパッタリング法で広範囲組成のTi-Ni合金薄膜を作製し、それらに様々な熱処理を施し、マルテンサイト変態特性・形状記憶特性に及ぼす組成および時効処理の効果を系統的に調べた。また、薄膜の母相の格子定数や時効析出物のサイズを測定し、時効中のマトリックス中のNi濃度の変化とTi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>析出物の成長が変態挙動および形状記憶特性に及ぼす影響を定量的に明らかにした。これらの結果は、Ti-Ni系形状記憶合金の開発に大きな寄与をしたものとして高く評価される。今後の著者の研究活動に期待が持たれる。

よって、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。