

機能材料工学専攻	学籍番号	049201
申請者氏名	Sandu Adrian Mihai	

指導教員氏名	土谷 浩一
--------	-------

## 論文要旨(博士)

論文題目	Ti-Zr-Ni系形状記憶合金の微細組織と相変態に与える等温時効の影響
------	-------------------------------------

(要旨 1,200字程度)

超弾性、形状記憶効果、生体適合性を示す TiNi 系形状記憶合金は様々な機器のアクチュエータをはじめ、ガイドワイヤーやステントなどの医療器具へ幅広く応用されている。超弾性や形状記憶効果は、マルテンサイト変態や R 相変態と密接に関連している。従って、変態温度と機械的特性の制御は、実用化に際して非常に重要である。

TiNi の特性は適当な加工熱処理や合金組成の変化により制御することができる。Ni 過剰 TiNi において、673~773 K の温度範囲で時効処理を施すと、材料を大幅に強化する  $Ti_3Ni_4$  が微細析出し、形状記憶効果や超弾性の特性を向上させる。第 3 元素の添加もまた、特性向上に有効な方法である。Zr を除く多くの 3d 遷移金属元素はマルテンサイト変態温度を下降させるのに対し、Au、Pt、Pd などの貴金属元素、または Hf などの希土類元素はマルテンサイト変態温度を上昇させる。また Zr の添加は、酸素との高い親和力により安定な酸化物を形成するため、生体適合性向上が期待できる。Ti-Zr-Ni 合金に関してはこれまで様々な研究が行われてきたが、温度範囲 673~773K で時効処理を施した際の特性への影響に関してはあまり多くの情報は得られていない。

本研究では、トリアーク溶解炉により Ti-6.0mol%Zr-52mol%Ni, Ti-6.0mol%Zr-53mol%Ni, Ti-11.1mol%Zr-51.5mol%Ni 合金のインゴットを作成し、それらを Ar ガス雰囲気とした石英管に封入し 605 ks (7 日間) - 1073 K で均質化熱処理を施し、水焼入れした。その後、673 K から 773 K までの温度範囲、360ks までの時間範囲で様々な等温時効処理を行った。圧縮試験を行うため、Ti-6.0mol%Zr-53mol%Ni 合金インゴットから 3.9mm×φ2.2mm の円柱状試料を作製した。圧縮試験は 8% の歪量で室温下とし、その後形状回復試験として 573 K - 5 s の条件で加熱処理を行い、これを同一の試験片で連続して 5 回実施した。歪みはビデオ伸び計により測定した。また圧縮前および圧縮後の微細組織の変化を調べるため、それぞれの試験片から TEM 試料を作製した。

マルテンサイト変態温度は時効処理の初期段階で低下し、その後上昇した。一方、硬さは初期段階で増加し、その後低下した。最も高い硬度が得られる時効条件で、変態温度が最も低い傾向を示した。

時効の初期段階では顕著な微細構造の変化は見られなかったが、制限視野回折像において散漫散乱が見られ、電気抵抗率が増加した。これは Zr 原子の再配列による SRO 構造の発達と関連があると思われる。第 2 段階では、微細析出物が観察され、電気抵抗率は減少した。析出物は 773 K 時効では  $\{100\}_{B2}$  晶癖を持つレンズ形状である。析出物の制限視野回折像は  $1/3\langle 110 \rangle_{B2}$  と  $1/4\langle 210 \rangle$  の位置にサテライトスポットを示し B2 構造の超構造であることを示唆している。高分解能観察の FFT 解析も同様な結果を示した。673 K 時効では球状粒子がみられ、制限視野回折像は他の時効温度と同様な位置にサテライトスポットを示した。

微細析出物が存在する試料では圧縮変形後も転位密度が非常に低かった。また微細な析出物が残留マルテンサイトプレート内に確認されたことから、微細な析出物はマルテンサイト変態を阻害しないことがわかった。微細析出物と短範囲規則構造の存在は超弾性を向上させるが、析出物が粗大化すると特性は劣化することがわかった。