

学位論文題名

高エネルギー粒子線照射による TiNi 形状  
記憶合金の非晶質化と変形特性変化

学位論文内容の要旨

準安定相である非晶質は、一般に、液体状態の凍結という概念で理解されている。しかしながら、近年、急冷法のみならず様々な固相反応法によっても形成可能であることが報告されており、より一般的な意味での非平衡準安定相として認識されつつある。高エネルギー粒子線照射は、非平衡状態の実現が容易であり、固相反応非晶質化の基礎及び応用研究に極めて有効である。本研究では、非平衡状態に至る原子的過程が明らかである粒子線照射を用い、非晶質化の原子的過程、並びに機械的性質(変形特性)への影響を検討した。また、非晶質の熱的結晶化過程の調査も併せて行い、非晶質化臨界温度条件及び機械的性質の熱的回復挙動について検討した。

本論文は7章から構成されており、その概要は以下の通りである。

第1章は、本研究の背景及び目的であり、粒子線照射がもたらす非平衡状態とそれに伴う相変化、特に照射線誘起非晶質化に関して、これまで行われた研究の概略について述べた。

第2章では、非晶質金属の原子的構造、機械的性質、熱力学等について現時点で解明されている事項を整理し、その概要を述べた。

第3章では、TiNi合金のマルテンサイト変態及び変形特性(形状記憶効果及び変態擬弾性)の概略と、Ti-Ni二元系において確認されている準安定相の形成条件等について述べた。また、原子炉環境適用を想定したこれまでの研究の概略も述べた。

第4章では、中性子照射により形成される非晶質が変形特性に及ぼす影響について述べた。変形特性の挙動は照射温度によって大きく異なり、非晶質形成の確認された条件で、特異な歪回復挙動を示した。その他の機械的性質においても、非晶質化が誘起された温度ではヤング率、破断伸び等が著しく変化した。示差熱分析(DTA)の結果から、非晶質形成によりマルテンサイト変態が完全に抑制されることが明らかになった。したがって、変形特性変化は非晶質化に起因すると推測される。

第5章では、粒子線照射誘起非晶質化の原子的素過程について述べた。主な目的は、非晶質化臨界条件を明らかにすることである。照射粒子は電子線と $\text{Ar}^+$ イオンであり、両者は点欠陥導入の原子的過程において大きく異なる。すなわち、電子線照射ではフレンケルペアが均一に導入されるのに対し、イオン照射はカスケード損傷をもたらす。

電子線照射では、非晶質化臨界照射時間が試料膜厚に大きく依存することが明らかとなった。試料表面が点欠陥の sink であることを考慮すると、臨界照射時間の膜厚依存は非晶質化に点欠陥濃度が影響することを示唆しているといえる。そこで、試料表面の sink 効果を加味した点欠陥反応速度式により、臨界点欠陥濃度の算出を行った。格子間原子の移動エネルギー  $E_i^M$  の信頼できるデータが存在しないため、 $E_i^M$  を変化させたときの点欠陥濃度変化を検討した。その結果、点欠陥濃度が試料膜厚依存を示すためには、 $E_i^M \leq 0.65\text{eV}$  の条件が必要であることが明らかとなった。また、この条件では点欠陥濃度は  $E_i^M$  によってほとんど変化せず、非晶質化臨界点欠陥濃度は  $3 \times 10^{-4} \leq C_D \leq 1 \times 10^{-3}$  であることが明らかとなった。さらに、点欠陥濃度上昇に主に寄与するのは原子空孔であることも明らかとなった。また、非晶質化に先駆けて著しい不規則化 (chemical disorder) が観察され、非晶質化開始時の規則度は  $S = 0.35$  であった。点欠陥の蓄積と不規則化の両者の影響を熱力学的観点から比較検討したところ、自由エネルギー上昇への寄与は、不規則化の影響の方が大きいことが明らかとなった。しかしながら、実験では、非晶質化の主要因は点欠陥の蓄積であった。そのため、点欠陥の蓄積は、自由エネルギー上昇への寄与は少ないものの、非晶質化には必要な条件であると判断した。

また、非晶質化臨界温度は、照射粒子のエネルギー増加に伴い上昇することが知られている。臨界温度が最も高いのは、カスケード損傷領域が直接非晶質化する場合であり、本研究の  $\text{Ar}^+$  イオン照射はこの条件に該当する。カスケード損傷の場合の非晶質化臨界温度は、カスケード内部の高濃度原子空孔領域が周囲の格子間原子と再結合することにより収縮する過程に依存すると考えられている。しかしながら、カスケード損傷領域が直接非晶質化する場合、臨界温度は非晶質の熱的結晶化温度に対応していることが判明した。

第 6 章では、非晶質の熱的結晶化過程について述べた。粒子照射により形成した非晶質を透過型電子顕微鏡 (TEM) 内で加熱し、結晶化過程のその場観察を行った。結晶化温度はその場所に大きく依存し、最も低温で結晶化したのは自由表面 (573K) であった。次いで結晶質-非晶質界面が結晶化したのが、その形態は温度により異なった。比較的低温 (623K) では結晶が基盤結晶と整合に核発生したのに対し、高温 (673K) ではランダムな方位であった。自由表面の結晶化温度が低いのは、核形成に対する障壁がないためであると考えられ、このときの結晶化温度は、非晶質相と結晶質相の自由エネルギー差のみに依存するものと推測される。

第 7 章は、本論文の総括である。

以上、本研究では、高エネルギー粒子線照射誘起非晶質化の臨界条件、並びに機械的性質 (変形特性) に及ぼす影響を明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 貫 惣 明  
副 査 教 授 高 橋 平 七 郎  
副 査 教 授 毛 利 哲 夫  
副 査 教 授 日 野 友 明

学 位 論 文 題 名

## 高エネルギー粒子線照射による TiNi 形状

### 記憶合金の非晶質化と変形特性変化

中性子、イオン、電子線などの高エネルギー粒子線を金属間化合物に照射した場合、比較的低温では非晶質が形成される。しかしながら、実用材料における照射誘起非晶質化の過程とその材料特性におよぼす影響についての明確な研究はなされていない。本研究は、代表的な機能性材料である TiNi 形状記憶合金を照射誘起非晶質化し、その形成過程と材料特性変化を検討したものである。その主要な成果は次の点に纏められる。

- ①中性子照射により形成される非晶質が変形特性に及ぼす影響を検討し、非晶質が誘起される温度で照射した場合には、ヤング率や破断伸びが著しく変化することを見いだした。また、示差熱分析の結果から非晶質形成によりマルテンサイト変態が完全に抑制されること、透過電子顕微鏡観察からはカスケード損傷に由来する微小サイズの非晶質が形成されることを明らかにした。従って、これらの挙動は微小サイズの非晶質がマルテンサイト変態を阻害するためと説明した。
- ②形成される非晶質のミクロ的形態と分布は、主として高エネルギー粒子線の種類に依存することをミクロ組織学的実験から示し、非晶質化の臨界温度も影響を受けることを明らかにした。電子線照射による非晶質化の場合、均一な分布と著しい不規則化が特徴であり、いっぽう、イオン及び中性子照射の場合は、非晶質の形成はカスケード損傷に由来するため、局所的なクラスター状となり、全体の不規則化の程度も低くなることが判明した。
- ③誘起非晶質化の原因として従来より指摘されている不規則化と照射点欠陥濃度について、ミクロ組織の観察とモデル計算の両面から詳細な比較検討を行った。実験結果の熱力学的な議論から、電子線照射による非晶質化の場合には不規則化の寄与が大きく、イオン照射と中性子照射の場合には局所的な

点欠陥濃度の効果が大きいことを示した。すなわち、いずれの場合にも、照射誘起非晶質化は点欠陥、特に原子空孔、に帰因する現象であることを見出した。

④非晶質の結晶化過程を透過型電子顕微鏡のその場加熱実験詳細に検討し、非晶質／結晶質の界面と自由表面で結晶化温度が異なることを見だし、その原因が核発生と成長過程の熱力学的相異から生ずることを明らかにした。

これを要するに、著者は、形状記憶合金に高エネルギー粒子線を照射することにより形成される非晶質が材料の諸特性に与える影響を検討し、微細構造の観点から新知見を得たものであり、材料工学およびエネルギー工学の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認める。