

Phase Transformation Behaviors in Hydrogen-Charged Ti-Ni Shape Memory Alloy

カルベコフ, アリムザン

<https://hdl.handle.net/2324/7329511>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



氏 名	Alimzhan Kalbekov			
論 文 名	Phase Transformation Behaviors in Hydrogen-Charged Ti-Ni Shape Memory Alloy (水素チャージ Ti-Ni 形状記憶合金の相変態挙動)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	波多 聰
	副 査	九州大学	教授	飯久保 智
	副 査	九州大学	教授	村上 恭和

等原子比近傍の Ti-Ni 合金は立方晶（以下、B2）の高温（母）相から単斜晶（以下、B19'）の低温（マルテンサイト）相への熱弾性マルテンサイト変態に伴い、外力の負荷によって変形した形状が加熱あるいは除荷によって回復する形状記憶効果と超弾性を示し、眼鏡フレーム等の日用品から温度／応力センサー、アクチュエーターさらには歯列矯正ワイヤー、ステント、カテーテル等の低侵襲性医療デバイスまで様々な分野で実用化されている。特に、体内に留置される医療デバイスは水素を含む環境に曝されるため、実用的観点から水素脆化とその機構に関心が集まっている。一方、機能発現の根本である変態温度と変態潜熱の変化等の相変態挙動、微細構造や変態に伴う組織形成に及ぼす水素の影響については体系的な理解が得られていない。

以上の背景から本論文では Ti-Ni 形状記憶合金の相変態挙動に及ぼす水素の影響を材料組織学的観点から解明することを目的として、以下の成果を得ている。

1. 走査透過電子顕微鏡および走査電子顕微鏡（以下、SEM）観察により、水素をチャージした Ti-Ni 合金の表面に生成する硬質相がこれまで報告されていた正方晶構造の水素化物と異なり、斜方晶長周期積層規則構造を有し、冷却、等温保持、応力負荷によって核生成・成長するマルテンサイト的な性質を示すことを見出している。よってこの相を水素誘起マルテンサイト（以下、HIM）と命名し、水素脆化の要因と成り得ることを指摘している。さらに SEM 内その場冷却・加熱観察を行い、試料内部では合金本来の B2 ⇌ B19' マルテンサイト変態が起こり、表面の HIM 相と B19' 相の間に低濃度の水素が固溶し B2 母相が安定化した未変態領域（以下、HAL）が生成することを明らかにしている。
2. 示差走査熱量分析と SEM 内その場冷却・加熱観察によって変態挙動、組織形成に及ぼす水素チャージ時間の影響を調べ、チャージ時間、すなわち、水素の固容量の増加とともに HIM、HAL 領域はともに拡大し単位重量当たりの変態潜熱が減少する一方で、B2→B19' マルテンサイト変態の開始温度（以下、 M_s ）および B19'→B2 逆変態終了温度が上昇することを見出している。これは、水素チャージで生成した HIM と HAL が試料内部に対して静水圧的に作用し、体積収縮を伴う B2→B19' 変態を促進、すなわち変態点を上昇させたと考察している。さらに、HIM と HAL を水素チャージ材から除去することにより、変態温度と変態潜熱が未チャージ材と同等の値に戻ることを確認し、上記考察の妥当性を証明している。以上より、Ti-Ni 合金のマルテンサイト変態温

度を調整するための第 3 元素として水素が利用可能であることを提案している。

3. 水素チャージ後の相変態挙動に及ぼす室温時効の影響を調査し、時効時間の増加とともに M_s が低下し変態潜熱が減少することを見出している。昇温脱離ガス分析の結果、水素チャージ直後の合金中の水素濃度 2000 mass ppm に対して 30 日の時効後も約 5% の減少に留まっていた。このことから、 M_s の低下と変態潜熱の減少は水素の試料内部拡散による B2 母相の安定化と HIM、HAL 領域の拡大によるものと考察している。以上より、Ti-Ni 合金においても水素拡散による遅れ破壊が起こり得ることを指摘している。
4. 水素チャージ後の相変態挙動に及ぼす時効温度の影響を調査し、生体材料応用を想定した体温よりも低温 (0℃) では HIM の成長が促進される一方で HAL の拡大が抑制され、体温よりも高温では逆に HIM の成長が抑制され HAL の拡大が促進されることを見出している。HIM は等温マルテンサイト的な特徴を持つために等温変態曲線のノーズ温度に近い 0℃ で顕著な成長が起こる。一方、HAL は水素の拡散領域であるため高温ほど拡大する。このことを、拡散方程式を用いた水素濃度分布のシミュレーションにより定量的に評価し、SEM 内その場冷却観察で確認した未変態領域の結果と良い一致を得ている。以上より、水素を固溶した Ti-Ni 合金の使用環境下における相変態挙動は理論的に予測可能であることを指摘している。

以上要するに、本論文は Ti-Ni 形状記憶合金の相変態挙動と微細構造に及ぼす水素の影響を材料組織学的観点から研究し、硬質相の微細構造および変態温度の上昇機構を解明するとともに、相変態挙動に及ぼす時効条件の影響を体系的に明らかにしたもので、材料組織学、金属物性学の発展に寄与するところが多い。よって、本論文は博士（工学）の学位に値するものと認める。