

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	AuTiCo基合金の形状記憶挙動,相安定性 およびプロセッシングに関する研究
Title(English)	Study on Shape Memory Behavior, Phase Stability and Processing of AuTiCo-based Alloys
著者(和文)	シムヒョンボ
Author(English)	Hyun Bo SHIM
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9820号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細田 秀樹,小田原 修,北本 仁孝,稲邑 朋也,里 達雄,曾根 正人
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9820号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

論文要約

形状記憶合金の実用として医療応用が年々増えている。しかし現在の実用形状記憶合金は NiTi のみであるが、医療用としては、その Ni アレルギーが懸念され、Ni の無い材料が求められている。また、このような新材料の実用化には、形状記憶・超弾性効果を向上および安定化させるための加工熱処理ができることが必要である。そのため本研究では、AuTiCo 基合金の生体用材料として利用できることに着目し、実用可能な形状記憶合金の開発を目的とした。そのため形状記憶特性、相安定性およびプロセシングの 3 の観点に注目して合金開発を行った。

まず、形状記憶特性の向上のため AuTiCo 合金への第四元素添加に着目し、AuTi のマルテンサイト変態温度を低下させることが知られている Cr, Nb, Mo を選び、これまでの Au サイト置換元素 Co を減らすため、Ti サイトに置換することによる本合金の形状記憶挙動に及ぼす影響を明らかにした。その結果、添加元素によるオーステナイト変態終了温度の変化率 (ΔA_f) は、Cr 添加では $-60\text{K/mol}\% \text{Cr}$, Nb 添加では $-55\text{K/mol}\% \text{Nb}$, Mo 添加では $-81\text{K/mol}\% \text{Mo}$ となり、AuTi のそれに及ぼす影響と異なることを明らかにした。また、機械的性質や超弾性挙動についても調べた結果、特に 1.5mol%以上の Nb 添加合金において約 6%以上の大きな格子変形歪みが得られ、2mol%Nb を添加した合金では室温で明瞭な超弾性も得られたことから、Nb 添加した AuTiCo 合金が NiTi に換わりうる形状記憶特性を有し、特に有望であることを明らかにした。その中でも Nb 添加は AuTi 基合金の変態温度を低下させ、AuTiCo 合金の形状記憶効果を改善する添加元素であるため、本合金の開発に際し、本 3 元系の相構成や Nb の固溶限は重要な情報である。このため、AuTi と Nb の拡散接合対を作製し、さらに様々な温度で熱処理を行うことによりその拡散挙動や相構成を調べた。その結果、溶解法と異なり、拡散接合法では AuTi に Nb はほとんど固溶しないこと、および、拡散パスが AuTi / AuTiNb / Au₂(Ti, Nb) / (Ti, Nb)₃Au / Nb となることなどを示した。このようなことから、拡散接合法により固溶限の確認はできなかった。また、これまで AuTi-18mol%Co 3 元系合金において、第 3 元素添加以外に時効によりマルテンサイト変態温度が低下し、室温で超弾性が発現することがわかっているが、それが AuTi 二元系合金や第 4 元素添加した AuTiCo 合金でも同様の現象が見られるのかは不明である。このため、本研究では、AuTi 二元合金と第 4 四元素として Cr, Nb や Mo の添加した AuTiCo 合金を用い、時効熱処理の影響を調べた。その結果、AuTi 二元合金ではマルテンサイト変態温度に及ぼす時効の影響は見られないこと、および第 4 元素を添加した AuTiCo 合金では、AuTiCo 三元系合金同様、時効の影響が見られることから AuTiCo 合金での時効による形状記憶特性向上や相安定化は Co の添加による影響であることがわかった。また、第 4 元素を添加した AuTiCo 合金では時効により格子変形時の最大格子変形歪みや体積変化が大きく変わらないことが分かった。このように AuTiCo 基合金では時効により相安定化に効果的であった。さらに、合金開発をするときには開発された合金の活用のため実用化の可能性を知る必要がある。今現在実用化されてある NiTi では冷間加工とその後の熱処理を組み合わせた加工熱処理法が確立されてある。このような加工熱処理により形状記憶合金の形状記憶挙動の安定化とすべり臨界応力

の向上ができる。しかし、このような加工熱処理法は他の形状記憶合金ではこれまで利用できず、加工熱処理法が適用できるかどうか実用化の可否を分ける状況となっている。本研究では、実際に AuTiCo 合金に 30%の冷間加工と、およびその後の熱処理を行い、加工熱処理による強化と、形状記憶特性が向上することを明らかにした。また、それに伴う内部転位組織についても検証した。そのような結果から AuTiCo 合金は実用化の可能性のあることを分かった。また、加工熱処理は工業的には大気中で行われるため、加工熱処理をする間には十分な耐酸化性を持つ必要がある。そのほかに生体用として酸化皮膜は表面処理としても必要となっている。しかし、このような AuTi 基合金の酸化挙動に対する研究はあまりないことから、本研究では、AuTi, AuTiCo, Nb 添加した AuTiCo 合金の酸化挙動を調べた。その結果、AuTi は耐酸化性が実用に耐える程は良くないことや、その酸化皮膜構造などを明らかにした。および、その耐酸化性は Co を含む AuTiCo 合金では大きく向上し、また、特に Nb 添加した AuTiCo 合金の酸化皮膜の厚さは、950K 程度では 20nm 程度であり、加工熱処理に十分に耐えられる耐酸化性を有していること、また、それらの酸化挙動や酸化皮膜構造を明らかにした。これまでの結果を総括すると本研究では、特に Nb を添加した AuTiCo 合金において、良好な機械的性質と形状記憶・超弾性特性が発現すること、その特性は加工熱処理により向上すること、また、加工熱処理に十分に耐えられる耐酸化性を有することを再度述べ、本合金が NiTi に換わりうる新たな生体用形状記憶合金として実用可能であると結論した。