# T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

## 論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	   AuCuAl基生体用形状記憶合金の機械的性質に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	海瀨晃
Author(English)	Akira Umise
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10505号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:細田 秀樹,稲邑 朋也,小田原 修,舟窪 浩,木村 好里,曽根 正人
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10505号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	
Type(English)	Summary

#### 論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻:	物質科学創造	専攻	申請学位(専攻分野): 博士  (  丁学  )
Department of	初貝杆于剧坦	守攻	Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名:	海瀨 晃		指導教員(主): 細田 秀樹
Student's Name	1四1次 7日		Academic Advisor(main)
			指導教員(副): 稲邑 朋也
			Academic Advisor(sub)

要旨(和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

生体用として用いられている TiNi 形状記憶合金は、構成元素である Ni の生体アレルギーの懸念 されており、新たな生体用形状記憶合金の開発が望まれている.ステントなどの体内医療機器と しては、高い生体適合性に加え、良好なレントゲン造影性も必要となる.この両者を兼ね備える 元素としては金(Au)が挙げられる.したがって、生体有害元素を含まず TiNi に替わる新生体用形 状記憶合金となる可能性を有する AuCuAl 合金に着目した.しかし、医療デバイスとしての AuCuAl 超弾性合金では体温近傍のマルテサイト変態温度と良好な機械的性質の両立が求められるが、こ れまでの研究範囲では、AuCuAl 三元系においてはその両立が困難である.マルテンサイト変態温 度の低い合金において、脆性を改善し延性化するための因子として、合金組成、結晶粒径・粒界 形状、添加元素、第二相、に着目し、医療デバイスとしての AuCuAl 超弾性合金の開発を行った.

まず,AuCuAl 合金のβ相組成領域は広いが,これまでに報告されている組成領域は,Cu 量一定 やA1 量一定といった比較的狭い領域のみであるため、良好な機械的性質を示す組成の合金が、よ り広い三元系で開発できる可能性がある.また、本合金の開発を進めるために、基礎データとし てより広い組成範囲で研究を行うことが重要であるため、合金組成による延性への影響にも着目 し、β単相領域内での AuCuAl 三元系多結晶合金の機械的性質について明らかにした.その結果、 β相単相領域内の組成の合金では、室温で超弾性を示す組成範囲が限られており、かつ、その組 成範囲内では良好な機械的性質は見いだせず、添加元素や組織制御など、その他の手法による延 性化が実用化のために必要であることを明らかにした。また、室温で超弾性を示す組成において in-situ Brinell インデンテーション試験機を用いた微小押し込み試験と変形のその場観察によ り、多結晶 AuCuAl 合金の破壊について実験的に観察を行った. 結果として、AuCuAl 合金の破壊 は応力集中により粒界三重点を起点に生じ、粒界割れが起こることを明らかにした.また AuCuAl 合金の粒界破壊を抑制するためのアイデアとして,結晶粒径を微細化し,さらに粒界でのき裂発 生抑制のため、第二相や粒界形状の制御によりき裂進展を抑制する必要があることを提唱した. 室温で超弾性を示す高 A1 濃度 AuCuA1 合金において粒界割れが観察されたが、その機械的性質に 及ぼす粒界の影響を明らかにするためには、単結晶の機械的性質を明らかにする必要がある.ま た、本合金の形状記憶特性の解明のために、単結晶の研究が必要であるため、本研究では微小圧 縮試験により単結晶マイクロピラーの機械的性質と形状記憶特性を明らかにすることとした.結 果として, AuCuAl 合金は単結晶では大きな変形能を持ち, 変態ひずみは最大で 3.0%を示し, AuCuAl 合金は医療用デバイスとして実用可能な機械的性質を有していることなどを明らかにした.本合 金において粒界破壊を抑制するためには,結晶粒径を微細化し,さらに粒界でのき裂の発生や進 展を抑制する必要がある.そのため,延性的な第二相の導入による延性化に着目した.AuCuAl 合

金の・相領域は第二相としてα相(fcc)や Au4Al 相と平衡できるため、これら第二相を含む AuCuAl 三元系多結晶合金の機械的性質を明らかにすることとした.その結果、第二相として fcc 固溶体 のα相が粒界に存在した合金では 14%以上の高い引張延性を示すが、この場合、マルテンサイト変 態温度が高く生体用には使用できないこと、Au4Al が生成しても延性はあまり変わらないことな どを明らかにした.また、結晶粒径を微細化させる方法としては、添加元素も有効である.添加 元素として構成元素である Au, Cu, Al よりも融点が高く、AuCuAl 合金にわずかに固溶する元素 を添加することにより、添加元素のクラスターや析出物が再結晶時の粒界 pinning site となり、 粒界移動を抑制し粒界形状を複雑にするという組織形成の予測を立てた.このことから本研究で は AuCuAl 多結晶合金の延性改善のために、粒界結合強度、粒界の形状、結晶粒寸法に着目し、機 械的性質を向上させることが期待できる第四添加元素として B、Fe、Co を選択し、それらを添加 した合金の機械的性質を調べた.結果として、Fe 添加および Co 添加は AuCuAl 合金の粒径を微細 にかつ粒界の形状を複雑にし、これにより直線的な粒界一つあたりの長さを減少させること明ら かにした.これにより、臨界き裂長さから推測できる破壊応力をすべり臨界応力以上とすること で、き裂発生前にすべり変形が起こるために延性が向上することを見出した.

以上より本論文では,AuCuA1 合金は本質的には塑性変形可能な材料であるが,多結晶は粒界脆性のため脆く,三元系の合金組成では実用化は難しいことを明らかにした.Fe や Co を添加すると結晶粒は微細化し,さらに粒界の形状が複雑になることで粒界脆性は抑制され延性が改善することを見出し,AuCuA1 合金の医療用デバイス材料としての開発指針を示した.

備考:論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を1部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を1部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

### 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻: Department of	物質科学創造	専攻	申請学位(専攻分野): 博士  ( 工学 ) Academic Degree Requested   Doctor of
学生氏名: Student's Name	海瀨 晃		指導教員(主): Academic Advisor(main) 細田 秀樹
			指導教員(副):

#### 要旨(英文300語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

For the biomedical applications, Ni-free shape memory alloys (SMAs) exhibiting good shape memory, mechanical properties and X-ray radiography are desired. AuCuAl SMA is a promising candidate. However, it is still difficult to acquire both sufficient low  $M_s$  for superelasticity and good ductility in the ternary AuCuAl alloys judging from the present available data. In order to use AuCuAl as practical medical devices, improvement of ductility without raising martensitic transformation temperature is necessary. For the improvement of ductility, this study focused on grain size and grain boundary. Then, the objective of this study is to clarify and to improve the mechanical properties of AuCuAl alloy through the chemical composition control and microstructural control.

The mechanical properties of ternary polycrystalline AuCuAl alloys were systematically investigated in a wide compositional range. In the alloy composition of the  $\beta$  phase region, it was found that the composition range showing good mechanical properties is limited and that superelasticity at RT is difficult to appear. Fracture behavior of polycrystalline AuCuAl alloy was experimentally observed. It was found that fracture of AuCuAl alloy occurred at the grain boundary triple point due to stress concentration and that intergranular cracks occurred. In order to clarify the intrinsic mechanical properties and shape memory property of AuCuAl shape memory alloys, single crystal specimens were investigated by micro-compression tests. It was found that AuCuAl alloy had large deformability in single crystals. Mechanical properties of ternary polycrystalline AuCuAl alloys containing second phases were investigated. It was found that the tensile ductility of the ternary alloys was much improved by the existence of  $\alpha$  phase at the grain boundaries. However, the martensitic transformation temperature was high in this case. Then, since the grain size must be decreased by additional elements, the mechanical properties of quaternary polycrystalline AuCuAl alloys were investigated. It was found that Fe or Co addition decreases grain size and that serrated grain boundaries were formed, thereby decrease the length per linear grain boundary. To summarize the results of this study, AuCuAl alloy is intrinsic plastically deformable material. However, polycrystalline AuCuAl alloy is brittle due to intergranular fracture. For this reason, practical use is difficult in the Au-Cu-Al ternary system. However, the suppression of intergranular fracture and ductility improvement can be achieved by decreasing grain size and the formation of serrated grain boundaries, which must lead to practical medical devices.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).