202 急凝固 Fe-Pd 薄帯の超弾性効果

Rapid solidification the superelastic effect of a Fe-Pd thin foil

○岩井 嘉敬(弘前大院生) 岡崎 禎子(弘前大) 古屋 泰文(弘前大)

Yoshinori IWAI, Graduate student, Hirosaki University

Teiko OKAZAKI, Hirosaki University

Yasubumi FURUYA, Hirosaki University

Although the Ti-nickel alloy system with superelasticity is used as a wire for dentistry reform now, nickel which is harmful to a human body is contained. Then, development of the superelasticity with non-nickel system alloy which is biocompatible is hurried.

We fabricated the magnetic shape memory alloy Fe-Pd thin foil by rapidly solidification method and investigated the superelasticity effect accompanying stress-induced martensite phase. Three alloys of Fe-29.3at%Pd, Fe-29.6at%Pd and Fe-30.4at%Pd are austenite phase at 313K. Annealed Fe-30.4at%Pd foil exhibits large superelasticity of 3.5% at 313K.

Keywords: *two way shape memory alloy effect, rapid solidification, superelasticity*

1. 緒言

現在、Ti-Ni 合金系は優れた形状記憶特性・超弾性を有することから、生体用合金としてもカテーテル、歯科矯正用ワイヤー等に使用されている。これまでに、Ti-Ni 生体用合金を人体に使用した際に Ni アレルギーが発症したという報告はない。しかしながら、この合金系には人体に有害な Ni が含まれており、医療用として使用するには少なからずの不安が残る。そこで、非 Ni 系合金で、より生体適合性に優れた形状記憶・超弾性合金を開発することが急がれている[1]。さらに、生体用形状記憶・超弾性合金の条件は、低ヤング率、耐食性等を必要としている。

我々はこれまでに、Fe-29.6at%Pd 急凝固薄帯の 278～403K における二方向形状記憶効果を報告してきた[2]。Fig.1 に示すように、急凝固法により作製された Fe-Pd 薄帯に応力を加え変形させ、(a)の状態を作り出す。雰囲気温度を上昇させることにより、相変態(マルテンサイト相→オーステナイト相)が起こり元の状態(c)へと変形していく。さらに(d)から(f)へ温度を下降させるときにも逆変態が起こり、二方向形状記憶効果を示すことがわかる。

この研究では、Pd の添加量を変えながら Fe-Pd 急凝固薄帯を作製し、体温付近での応力誘起マルテンサイト相発現に伴う超弾性効果を調べた。

Fig.1 Two-way shape memory effect of the as-spun Fe-29.6at%Pd ribbon during heating and cooling processes.

2. 実験方法

電解鉄(Fe 純度 99.98%以上)、高純度パラジウム(Pd 純度 99.998%以上)を用いて、Ar 雰囲気下にてプラズマアーク溶解を行い 3 種類の合金をインゴットにした。このとき、インゴットの均質性を高めるために 5 回以上反転させ溶解を行なった。次に、アーク溶解にて得られた母合金を適当な大きさに切り出し、単ロール型液体急凝固装置を用いて薄帯化した[3]。作製された薄帯試料は急凝固時に熱応力が導入されるので、熱応力の緩和、及びマルテンサイト相の増加を目的として熱処理を施した。熱処理の条件としては真空中において 1173K で 3～6 時間保持後、水中に急冷した。

マルテンサイト変態温度の測定は示差走査熱量計(DSC)を用い、昇降温速度 5K/min とし、温度範囲 223K~373K 間で行なった。室温(293K)における結晶構造はX線回折測定によって行なった。

形状記憶特性は、歪み増加サイクル引張試験により評価した。試験片の引張方向は急凝固のロール回転方向である。歪み速度 0.05mm/min にて、負荷歪み量 1 サイクル毎に 1% ずつ増加させながら負荷・除去を繰り返し行なった。試験温度は室温と約 313K とした。

3.実験結果

測定に用いた薄帯の幅は 1.1~1.4mm、厚さは 25~30 μm である。これらの試料の組成分析の結果は、EPMA により Fe-29.3at%Pd, Fe-29.6at%Pd, Fe-30.4at%Pd であった。また、熱処理(anneal)は Fe-29.3at%Pd, Fe-29.6at%Pd の二つについては 1173K で 3 時間、Fe-30.4at%Pd については 1173K で 6 時間の条件で行った。

最初に、室温での X 線回折の結果を Fig.2 に示す。この図から、as-spun 試料と anneal 試料ともに Fe-29.6at%Pd, Fe-30.4at%Pd においてはオーステナイト相(A 相:fcc)のみであるのに対し、Fe-29.3at%Pd ではどちらの場合においてもマルテンサイト相(M 相:fct)が混在していることが分かる。加えて、Fe-29.3at%Pd の anneal 試料では熱処理を施すことによって as-spun 試料よりも M 相が大きく成長していることも特徴的である。

Fig.2 X-ray diffraction profiles of ribbon specimens in (a) as-spun condition and (b) after heat-treatment.

次に DSC 測定の結果を Table 1 に示す。ここで、as-spun 試料では急凝固時に導入される熱応力により吸熱・発熱ピークを求めることが困難であるため、今回の測定ではすべて anneal 試料を用いた。結果から、Pd の添加量が増加することにより吸熱・発熱ピークが低温側にシフトしていることが分かる。加えて、anneal 試料は試料作成時に導入された熱応力が緩和されるため、変態点の広がりや少く明確なピークを得ることが出来た。各試料は、 A_f 点よりも高温側に 313K が位置するため、体温付近ではどの試料もすべて A 相となっているはずである。

Table 1 Transformation temperatures determined by DSC.

anneal specimens	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)
Fe-29.3at%Pd	301.0	294.1	297.0	305.3
29.6at%Pd	287.4	280.4	282.9	290.6
30.4at%Pd	247.3	238.0	241.2	249.9

最後に、超弾性特性を調べるため歪み増加サイクル引張試験を行なった結果、これらの試料は破断歪みが 6~10% 程度であり、良い延性を有していた。Fe-29.3at%Pd では as-spun 試料を用い雰囲気温度 313K の条件下で最も良い形状記憶効果を示し、約 2.5%の超弾性を確認した。同様に、Fe-29.6at%Pd でも同じ条件下で約 3.2%を確認した。しかしながら Fe-30.4at%Pd では他の二つの試料とは異なり、Fig.3 に示されるように anneal 試料の方が雰囲気温度 313K の時に大きな超弾性を発現し、最大約 3.4%に達した。これは、生体用超弾性合金としての可能性が十分に期待しうる値である。今後は、Pd 添加量、熱処理時間、雰囲気温度との関係性を調べ、超弾性の向上に努めたい。

Fig.3 Stress-strain curves of Fe-Pd ribbon tensioned with the strain rate 0.05mm/s at about 313K conditions.

4.結言

単ロール型急凝固法により作製した Fe-Pd (-29.3, 29.6, 30.4at%Pd) 試料を用いて超弾性効果を調べた結果、次の知見を得た。

- (1) X 線解析から、室温では Pd 添加量が 29.6at%以上の合金はオーステナイト相、29.3at%Pd 合金はマルテンサイト相とオーステナイト相が混在する。
- (2) オーステナイト相 (313K) における stress-strain 測定より、Fe-30.4at%Pd 合金は約 3.5%の超弾性を発現した。

5.参考文献

- [1] T.Maejima, S.Ushimaru, K.Yamauti and M.Nishida: J.Japan Inst. Metals, Vol.69, No.8 (2005), pp.645-658
- [2] H.Tomita, T.Okazaki and Y.Furuya: Materials Transactions, Vol.47, No.3 (2006), pp.615-618
- [3] Y.Furuya, N.W.Hagood, H.Kimura and T.Watanabe: Mater. Trans. JIM39 (1998), pp.1248-1254