

氏名	坂本 広太		
授与学位	博士(工学)		
学位記番号	博甲第202号		
学位授与年月日	令和4年3月18日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項		
学位論文題目	X線光電子分光によるニッケルチタン合金酸化挙動の精密解析		
論文審査委員	主査	教授	大津直史
		教授	大野智也
		教授	佐藤利次
		教授	阿部良夫
		教授	吉田裕
		准教授	林史夫(群馬大学)

学位論文内容の要旨

ニッケルチタン (NiTi) 合金は、形状記憶性および超弾性の機械的特性を有していることから、医療材料からロボットの構成部品まで幅広く使用されている。しかし、表面からのNi溶出によって健康被害が引き起こされるため、表面に酸化物を形成されるなどの表面処理が行われてきた。このNiTi合金を熱酸化させると、優先的に形成される二酸化チタンだけでなく、何故か表面にNi濃化層が形成される。さらに、事前に酸溶液浸漬して、さらに熱酸化すれば、このNi濃化層は消滅することがこれまでの研究で明らかにされている。本研究では、NiTi合金表面における特異な酸化挙動を明らかにすることを目指して、(1) NiTi合金表面に形成する酸化物のXPS解析方法の確立すること、そして(2) 酸溶液浸漬で不動態化させた後、さらに熱酸化処理を施したNiTi合金表面の化学状態を調査するため、詳細にXPS分析を実施した。本研究では、NiTi合金表面における酸化挙動を明らかにすることを目指し、(1) NiTi合金表面に形成する酸化物のXPS解析方法の確立、そして、(2) 酸溶液浸漬、および熱酸化処理による、NiTi合金表面の表面酸化層の化学状態を調査するため、詳細にXPS分析を実施した。

(1) NiTi合金表面の酸化物として、NiO、TiO₂、そしてNiTiO₃が形成されると考えられる。これら化学状態が混在した光電子スペクトルの解析方法として、各成分スペクトルを使った因子分析の適用可能性を検討した。NiO、TiO₂、そしてNiTiO₃の粉末を混合して作られたモデル試料は複雑な形状のNi 2pスペクトルを有していたが、因子分析を用いてNiOとNiTiO₃の割合を精確に計算することができた。他方、NiTiO₃およびTiO₂の両方を含んでいるにも関わらず、左右対称の形状をもったTi 2pスペクトルが検出され、因子分析でも精確な定量を行うことができなかった。しかし、理論値と計算値が直線の線形関係であることで、補正計算を行えば、精確な定量比を導き出すことが可能である。この因子分析を使ったスペクトル解析により、実際に、合金表面におけるNiO、TiO₂、およびNiTiO₃の深さ方向の分布を明らかにすることができた。

(2) HNO₃およびH₂SO₄溶液に浸漬させたNiTi合金表面の化学状態の変化、そして、(1)で検討したスペクトル解析方法を活用し、大気雰囲気下723 Kで熱酸化させた合金表面をXPSで精密に解析した。角度分解測定や標準スペクトルを使った解析を組み合わせた方法により、合金表面の不動態膜は主成分としてTiO₂が、副成分としてNi(OH)₂とNiOで構成されていることを明らかにした。その合金表面に存在していたNi(OH)₂は、大気雰囲気下で723 Kで加熱しても表面に残ったまま、その後、NiOに変性したと推察される。従って、合金表面で成長する酸化層にはTi酸化物と最表面にNi濃化領域が形成された。その一方で、事前にHNO₃およびH₂SO₄溶液に浸漬すると、NiTi合金の不動態中のNi(OH)₂を溶解させるため、熱酸化処理でもNi濃化層はほとんど現れなかった。表面で存在するNi濃化領域は、その密度から酸素の内方拡散を妨げるため、Ni濃化領域が除去されると、酸化膜が厚くなった。

論文審査結果の要旨

特異な機械的特性を示すニッケチタン合金は医療用材料などに幅広く応用されているが、その表面にはニッケルとチタンの酸化物を主成分とする複雑な皮膜が形成しているため、当該合金の表面機能制御は難しい。本論文は、表面制御の課題を解決するために、複合酸化物皮膜をX線光電子分光法（XPS）で精密解析する手法を開発し、この手法を活用して、酸性溶液浸漬および熱処理の皮膜影響について解析した結果についてまとめたものである。

ニッケルチタン合金表面から得られたXPSスペクトルは、数学的関数によるフィッティングでは精密解析できない。本論文では、XPSスペクトルを標準スペクトルの重ね合わせのみで解析する手法を提案し、これにより従来困難であったニッケルチタン表面の精密解析が可能であることを示した。さらにこの提案した解析法を用いて、ニッケルチタン合金表面を酸性溶液に浸漬したり、空气中で熱処理したりしたときに生じる複合酸化物皮膜を精密解析し、複合酸化物はNiO、TiO₂、およびNiTiO₃から成ること、酸性溶液に浸漬するとNiOだけが選択的に溶解すること、この選択溶解は熱処理酸化皮膜の膜厚を増大させる効果があることを示した。

以上の結果は、ニッケルチタン合金の表面制御に資する重要な知見であり、金属材料工学分野における学術的貢献も大きい。よって、北見工業大学博士（工学）の学位を授与される資格があるものと認められる。