



Title	Electron Beam Driven In situ Synthesis of NiTi Coatings on Titanium from Electroplated Nickel Precursors for Enhanced Wear Resistance
Author(s)	王, 雷
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105445
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論 文 内 容 の 要 旨

氏 名 (王 雷)	
論文題名	Electron Beam Driven <i>In situ</i> Synthesis of NiTi Coatings on Titanium from Electroplated Nickel Precursors for Enhanced Wear Resistance (耐摩耗性向上のための電析ニッケル前駆体を用いた電子ビーム駆動チタン上NiTiコーティングのその場合合成に関する研究)
工業用純チタン (CP-Ti) は耐食性・生体適合性・比強度に優れるため航空宇宙および医療分野で広く利用されているが、摩擦・摩耗特性が劣るため、伝動部品や荷重支持用インプラントへの応用は大きく制限されている。これに対し、NiTi (Nitinol) は超弾性による高い弾性ひずみ限界に起因して優れた耐摩耗性・耐キャビテーションエロージョン性を示す。しかし、材料コストの高さ、加工性の悪さ、溶接の困難さなどにより、バルク材としての広範な利用は依然困難である。したがって、CP-Ti基板上にNiTiコーティングを形成し、Nitinolの表面耐久性とCP-Tiの加工性・低コスト性を両立させることが有望となる。 従来の熱溶射やPVDもNiTi被膜形成の可能性を示しているが、多孔質化・酸化・密着力不足や成膜速度・膜厚の制限、NiとTiの蒸発速度差による組成ずれなどの問題が残る。本研究では、これらの課題に対処するため、CP-Ti上に電気めっきしたNi層を電子ビーム (EB) 溶融することでその場合合成NiTiコーティングを形成する新規ハイブリッド製造法を提案する。EBの精密なエネルギー制御により組成・微細構造を調整し、バルクNitinolに匹敵する耐摩耗性を持つコーティングの創製を目指した。 著者はNi および Ti 材料の検討に先立ち、316L ステンレス鋼を用いたシングルトラック電子ビーム走査実験を行い、加工条件が溶融池形状および表面形態に及ぼす影響を明らかにした。その結果、線エネルギー密度の増加により溶融池、特に溶融深さが拡大することが確認された。また、表面形態からマランゴニ対流が溶融金属流動を支配していることが示され、これらの知見は後続の NiTi コーティング形成の基礎となる。 そして、NiメッキしたCP-Tiを用いたシングルトラック走査実験によりNiTiその場合合成の実行可能性を検討した。EB出力を変化させることで溶融トラック中のNi濃度を精密に制御でき、組成をNiTi化学量論比へ近づけられることを確認した。また断面分析から、マランゴニ対流による混合促進により溶融池内部の元素分布が均一化し、その場合合成に必要な条件が満たされることを示した。 次にマルチトラック走査による実用的なコーティング形成へ発展させ、連続走査 (CS) と断続走査 (IS) を比較した。その結果、ISコーティングは表面粗さが低く、組成もNiTi化学量論比に近く、脆性的なC15-NiTi₂が支配的なCSコーティングに対し、ISコーティングでは超弾性B2-NiTi相と強化相D0₂₄-Ni₃Tiが形成された。これにより硬度/ヤング率 (H/E) 比や圧痕回復率が大幅に向上し、摩耗試験では摩耗率が約80%低減し、バルクNitinolに匹敵する性能が得られた。ただし一部に残る組成不均一性がさらなる性能向上の阻害要因となった。 この課題に対し、本研究は900 °C焼鈍+400 °C時効からなる二段階熱処理を適用した。Ti-richおよびNi-richコーティングは微細組織と組成が均質化され、焼鈍でD0₂₄-Ni₃Tiの再分布が促進され、時効によりNi₄Ti₃の析出強化が生じた。ナノインデンテーションおよび摩耗試験の結果、異なる初期組成間の性能差は大幅に縮小し、熱処理後の機械特性および耐摩耗性は超弾性Nitinolと同等レベルに達した。 さらに、熱処理を必要としない効率的プロセスとして、新たに点状 (Point-wise) EB走査法を導入した。複数回の再溶融によりその場均質化を図るもので、走査ステップ、点間距離、滞留時間、出力などの非線形相互作用を機械学習により解析した。最適化の結果、特定の滞留時間がNiTi₂の消失と目標Ni濃度の達成に有効であることが示され、得られたコーティングは高いH/E比と圧痕回復率を示し、熱処理材と同等の均一な機械特性を実現した。 総じて、著者はCP-Ti上で高耐摩耗性NiTiコーティングをその場合合成するための実用的・拡張性の高い製造方法を確立した。電気めっきと精密EBプロセスを組み合わせることで、従来技術の制約を克服し、航空宇宙・医療分野におけるチタン部材の表面耐久性を飛躍的に向上させる新たな設計指針を提供する。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (王 雷)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 小泉 雄一郎
	副 査	教授 宇都宮 裕
	副 査	教授 安田 弘行
	副 査	教授 多根 正和

論文審査の結果の要旨

工業用純チタン (CP-Ti) は耐食性・生体適合性・比強度に優れるため、航空宇宙、化学工業および医療分野などで広く利用されているが、耐摩耗性が低いため、摺動部品やポンプ・バルブなどの高圧流体制御部材などへの応用は制限されている。これに対して、NiTi 合金 (Nitinol) はその超弾性に起因して優れた耐摩耗性、耐キャビテーション・エロージョン性を示す。本研究では、CP-Ti の表面への Ni の電析と電子ビーム (Electron Beam: EB) 溶融による合金化によって NiTi 層を形成することを提案し、その実現のためのプロセス開発を、学術的に展開している。本論文は、それらの成果を体系的にまとめたものであり、以下の 7 つの章で構成されている。

第 1 章では、既存の NiTi コーティング技術について俯瞰し、本研究の位置づけを示している。従来の溶射や物理蒸着 (PVD) による NiTi コーティング形成では、多孔質化、酸化、剥離、組成むら、成膜速度・膜厚の制約などの課題がある。本研究ではこれらに対して、CP-Ti 上に電析にて Ni 層を形成し、その後 EB 溶融することで NiTi コーティングを形成する新規コーティングプロセスを提案している。EB エネルギーなどのプロセス条件の制御により組成を調整できる可能性を示すとともに、その実現のための系統的な研究の方針を示している。

第 2 章では、NiTi コーティングの製造に先立ち、316L ステンレス鋼へのシングルトラック EB 走査実験の結果を示し、EB 照射条件が溶融池形状および表面形態に及ぼす影響を明らかにしている。例えば、EB の線エネルギー密度の増加により溶融池サイズ、特に溶融深さが拡大することや、マランゴニ対流による溶融金属流動促進の効果を示している。これらの知見を後述の NiTi コーティング形成における均一性と組成の制御プロセス条件の最適化の基礎としている。

第 3 章では、電析 Ni 層で被覆した CP-Ti へのシングルトラック EB 走査実験により、提案手法による NiTi 層形成の実現性を示している。種々の EB 出力で得た溶融トラック中の Ni 濃度分布を評価し、NiTi の化学量論近傍の組成を得ることが可能であることを示している。また、溶融過程におけるマランゴニ対流の効果および凝固過程における溶質分布変化を冶金学的に議論するとともに、後述のマルチトラック EB 走査による NiTi コーティング形成の指針を示している。

第 4 章では、マルチトラック EB 走査による NiTi コーティング形成の実現性を検証している。EB の連続的走査 (Continuous Scanning: CS) によるコーティングと断続的走査 (Intermittent Scanning: IS) によるコーティングとを比較している。CS では熱の蓄積により過剰な溶融が不均一に生じて表面粗さが大きくなり、脆性的な C15-NiTi₂ が形成されるのに対して、冷却時間を設けた IS コーティングでは過剰溶融を回避して表面の平滑性が保たれ、NiTi の化学量論近傍の組成が得られることを示している。また、IS コーティングでは超弾性を発現する B2-NiTi 相と硬質な D0₂₄-

Ni₃Ti が形成されることを示している。これにより硬さ/ヤング率 (H/E) 比や圧痕深さの回復率が大幅に向上し、摩耗速度を約 80%低減し、NiTi 合金材に匹敵する性能を発現させることにも成功している。ただし、一部に残存する組成の不均一性の解消がさらなる性能向上に繋がる可能性も示している。

第 5 章では、コーティングの性能向上のため、900℃での均一化焼鈍とその後の 400℃での時効からなる二段階熱処理の効果を示している。Ti-rich コーティング、Ni-rich コーティングいずれの場合も、一段目の焼鈍により溶質分布が均一化されるとともに、二段目の時効においては Ni₄Ti₃ 相の析出により強化されることを示している。これにより、初期組成の違いによる特性の差は縮小し、熱処理後の力学特性および耐摩耗性は Nitinol と同レベルに達することを、ナノインデンテーションおよび摩耗試験を用いた評価により示している。

第 6 章ではさらに、EB 照射中の冷却のための待機時間や EB 走査後の熱処理を必要としない効率的プロセスとして、新たに点状 (Point-wise) EB 走査法を導入し、その効果を示している。点状 EB 走査法では、同一箇所を照射位置の異なるビーム照射で複数回溶解することによる均質化が期待できることを示すとともに、走査ストラテジー、点間距離、ビーム滞留時間、出力などを最適化することが、組成制御に有効であることを示している。これにより、高い H/E 比と圧痕深さ回復率を発現させ、熱処理材と同等の均一な力学特性を、EB 照射のみで発現させることに成功している。

第 7 章では、本研究で得られた研究成果、その意義ならびに将来展望について総括している。

以上のように、本論文は、CP-Ti に対する Ni の電析と EB 溶解を組み合わせた NiTi コーティング技術開発と学理構築の両面に重要な知見を与える研究成果を体系的にまとめたものであり、材料工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。