研究論文

Co 元素添加による Ti-Ni 超弾性焼結合金の力学特性制御

枝 知樹¹, Anak KHANTACHAWANA², 梅田 純子³, 近藤 勝義^{3*}

¹ 大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

² Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, 126 Pracha Uthit Rd., Bang Mod, Thung Khru, Bangkok 10140, Thailand.

³ 大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.

Phase Transformation Control of Powder Metallurgy Super-elastic Ti-Ni Alloy by Adding Co Element

Tomoki EDA¹, Anak KHANTACHAWANA², Junko UMEDA³ and Katsuyoshi KONDOH^{3*}

¹ Dept. Mechanical Engineering, Graduate School of Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.

² Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand, 126 Pracha Uthit Rd., Bang Mod, Thung Khru, Bangkok 10140, Thailand.

³ Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received September 3, 2018; Accepted October 23, 2018

ABSTRACT

In order to improve the controllability of the mechanical properties of powder metallurgy (PM) titanium (Ti) -nickel (Ni) super-elastic alloys, cobalt (Co) powder was added to the alloys up to 2.0 at.%. In particular, the dependence of plateau stress and recovery rate in tensile hysteresis test on Co content was investigated by considering microstructures analysis results. XRD and TEM-EDS analysis clarified Co elements existed as substitutional solution atoms in Ni atom sites of Ti-Ni alloys. It was confirmed that PM Ti-Ni-Co alloys with the Co content of 1.0 at.% Co or less showed a high shape recovery rate of around 90% or more. In addition, the increment of the plateau stress of Ti-Ni-Co alloys was almost constant regardless of the holding time in heat treatment. That is, the Co solution content had no effect on the amount and morphological size of Ti_3Ni_4 precipitates. Therefore, it was possible to independently control the plateau stress without affecting sliding critical strain by adding Co element to Ti-Ni alloys.

KEY WORDS

titanium-nickel-cobalt alloy, super-elastic, shape memory property, precipitation, powder metallurgy

1 緒 言

Ti-Ni 合金は、超弾性や形状記憶という性質を持ち、耐腐食性や生体親和性にも優れる^{1,2)}ことから、カテーテルやガイドワイヤー等の医療用機器やメガネフレーム、あるいは携帯電話のアンテナ等様々な分野で実用化されている機能性材料である^{3,4)}。そして、この合金の力学、超弾性特性の制御性向上により、所望の応力を持つ材料が容易に製造可能となり、超弾性合金の適用例の拡大が期待される。超弾性特性を有する Ti-Ni 合金には、引張応力が一定となる応力領域が存在する (Fig. 1)。この領域における応力をプラトー応力と呼び、母相中の Ti-Ni 比により変化することが知られている⁵⁾。また、予ひずみを与えた場合にすべり変形が生じず、十分な

形状回復率が発現する限界の予ひずみ量をすべり臨界ひずみと呼び、母相中の Ti_3Ni_4 析出量とサイズにより変化すること

Fig. 1 Tensile stress-strain curve of commercial Ti-Ni cast alloy with superelasticity.

* Corresponding author, E-mail: kondoh@jwri.osaka-u.ac.jp

も知られている^{5,6)}。Ti-Ni 合金には、これら2種類の力学特性が存在するが、これらの特性を制御した合金を作製する手法としては、Ti-Ni 母相の混合比や、熱処理条件を適正化する手法^{7,8)}などが挙げられる。しかし、いずれの方法においても、プラトー応力とすべり臨界ひずみ双方に影響を及ぼすため、力学特性の独立した制御性の観点からは適正な手段とはいえない。

ここで、上記の力学特性の制御性向上を目的として、Ti や Ni と化合物を生成しない第3の元素をTi-Ni 母相に添加し、2種類の力学特性のうち、プラトー応力のみを独立して調整する手法が考えられる。しかし、溶解製法において製作したTi-Ni-X 合金においては、各元素の比重差によって濃度偏析が生じ、均一な合金組成を得ることが困難であると考えられる。一方、粉末冶金プロセスを用いたTi-Ni-X 粉末合金の場合、各粉末が固相状態で拡散・反応するため、比重差による重力偏析の影響を軽減できる。その結果、溶解製法と比較して粉末混合比により各元素割合を正確に制御することが可能である⁹⁾。この粉末冶金法を利用し、第3元素を添加したTi-Ni-X 系合金を作製するにあたり、既往研究により、Fe, Co などの3d 遷移元素を添加した場合はプラトー応力値が上昇し^{2,9)}、Zr, Hf, Pd, Au, Pt が固溶した場合プラトー応力値が下降することが知られている^{2,10)}。ここで、Ti-Ni 合金の力学特性の向上に資する有効な元素選択に際して、次のような2つの観点からの検討が必要であると考えられる。

- (1) 生体親和性：形状記憶合金の実用先として、人工関節やガイドワイヤーなどの生体用機器への利用が考えられる。このような環境で利用される合金は、生体に対して安全であることが必須であり、合金自体に毒性が存在してはならない。第4族のTi, Zr, Si, Snなどは毒性が低い一方、第5族や第11族のように、VやCuなどの原子量の小さい元素の毒性は高く¹¹⁾、Nb, Ta, Auなどの原子量の大きい元素は毒性を示さない族もある。
- (2) イオン化傾向：粉末冶金法により合金を製造する場合、粉末状の金属を原料として用いるため、イオン化傾向が大きく酸化しやすい元素の粉末は酸素含有量が多く、酸化物生成による延性低下が懸念される¹²⁾。さらに、このような元素では腐食反応が起こりやすく、強度低下やイオン放出による毒性やアレルギー性の発現が考えられる。

以上の課題を踏まえて、本研究では、Ti-Ni-X 合金の医療デバイスへの適用を視野に入れ、Co-Cr-Mo 合金などの生体用金属として利用実績があり¹³⁾、また、イオン化傾向が比較的低いCoを第3固溶元素として選択する。そして、粉末冶金法を用いたTi-Ni-Co 焼結合金を作製し、組織構造や力学特性に及ぼすCo添加量の影響に関して解析を行った。

2 実験方法

Ti-Ni-Co 合金焼結押出材の作製に際して、まず、出発原料として純Ti粉末（純度99.6%，メジアン径27.8 μm，トーホーテック製）、純Ni粉末（同99.6%，同6.5 μm，日本アトマイズ加工製）および、純Co粉末（同99%，同5 μm，高純

度化学研究所製）を用いた。医療用金属として利用する場合、生体内で超弾性特性が発現するためには、逆変態温度が体温相当以下である必要がある。よって、既往研究成果に基づいて⁵⁾、ベースとなるTi-Ni 母相の混合比はTi-50.5 at.% Niと設定した。各粉末を混合比Ti-50.5 at.% Ni + 0.0~2.0 at.% Coに秤量後、プラスチック製ポットに封入し、卓上ボールミル（AV-2，アサヒ理化製作所製）を用いて回転速度90 rpm，時間10.8 ksのもとで乾式混合処理を行った。なお、各粉末の均一分散を目的に、φ10 mmのジルコニア（ZrO₂）製メディアボール（YPZ ball，ニッカトー製）をポット内に投入したTi-Ni-Co 混合粉末に対して、重量比で0.2（粉末：メディア＝5：1）の割合で加えた。得られた混合粉末を放電プラズマ焼結（spark plasma sintering, SPS）装置を用いて固化成形した。試料粉末をφ42 mmのカーボン製コンテナに充填し、真空排気後（真空度：10 Pa）に上下のパンチを介して加圧および通電を行った。具体的には、15 MPaの圧力を負荷した後、20 K/minの昇温速度で1323 Kまで加熱を行い、目標温度に達すると同時に圧力を30 MPaとし、その状態で1.8 ksの加圧焼結を実施した。

本研究で使用する原料粉末においては、Ti, Ni, Co粉末の内、酸素含有割合が最も低いTi粉末においても0.6 at.%以上の酸素を含有するため、SPS焼結体は、Ti-Ni-Co 母相に酸化物相が分散した組織を有する。この酸化物は脆性であり、粗大な酸化物においては破壊の起点となる恐れがある⁵⁾ため、本研究ではSPS焼結体に対して熱間押出加工を行い、酸化物相の微細分散を試みた。具体的には、SPS焼結体を赤外線ゴールドイメージ炉（RHL-P610C，アドバンス理工製）を用いてアルゴンガス（Ar）雰囲気中で1373 Kまで昇温速度2 K/sで加熱し、その温度にて300 s保持後、2000 kN油圧駆動式成型機（SHP-200-450，柴山機械製）を用いて直ちに熱間押出加工を施した。押出用コンテナ、ダイスおよびパンチは熱間押出時の摩擦を軽減するため、表面に潤滑油を塗布した後にマッフル炉（FO810，ヤマト科学製）で673 Kまで予備加熱したものを使用した。なお、押出比は8.2（コンテナ径：φ43 mm，ダイス穴径：φ15 mm），ラム速度は6 mm/sとした。

Ti-Ni 系合金の力学特性は、合金組成に対して敏感であるため、組織は可能な限り均一であることが望ましい。そこで、押出材に対して均質化熱処理を行った。熱処理には真空炉（FT-1200R-250，フルテック（株）製）を用い、チャンバー内は100 Pa程度まで真空排気し、昇温速度20 K/minにて目標温度1273 Kまで加熱した後、43.2 ks保持した。

ここで、均質化熱処理後のSEMによる試料断面観察像をFig. 2に示す。長さ5~10 μm程度の粗大な針状Ti₃Ni₄組織が観察できる。一般的に、長さ100 nm程度のTi₃Ni₄析出物はTi-Ni 母相との界面整合性が高いため、母相のすべりに対する臨界ひずみの強化が可能となる⁵⁾。しかし、粗大成長したTi₃Ni₄析出物では、母相との界面整合性の低下が生じ、すべり臨界ひずみの強化作用は低下する⁵⁾。よって、微細なTi₃Ni₄化合物の析出を目的とし、均質化熱処理によって析出

Fig. 2 SEM observation images of Ti-50.5 at.% Ni + 2.0 at.% Co alloy after homogenization heat treatment.

した粗大な Ti_3Ni_4 化合物を母相へ固溶させる目的で溶体化熱処理を行い、その後低温での時効熱処理により微細な Ti_3Ni_4 の析出を試みた。溶体化熱処理には、赤外線ゴールドイメージ炉 (RHL-P610C, アドバンス理工製) を用いてアルゴンガス (Ar) 雰囲気中で 1273 K まで昇温速度 2 K/s で加熱し、3.6 ks 保持した。また、冷却過程における Ti_3Ni_4 析出物の再析出を防ぐため、保持終了後直ちに油焼入れによる急冷処理を施した。時効熱処理には、773 K に保持したマッフル炉 (FT101, フルテック製) において 0~10.8 ks 保持した後、直ちに油焼入れによる急冷処理を施した。なお、熱処理中の試料酸化を防ぐため、溶体化熱処理、時効熱処理共にアルゴンガス雰囲気とした。

次に、各特性の解析方法およびその際の試料作製方法について詳説する。まず、組織観察用試料は樹脂埋め後にエメリー研磨紙 (#80~#4000) を用いて粗研磨を行った後、アルミナ研磨液 (MasterPrep Polishing Suspension 0.05 Micron, ビューラーITW ジャパン製) を使用したバフ研磨を施して試料表面を鏡面状態に仕上げた。この試料に対して、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM, JSM-7100F, 日本電子製) による組織観察を、またエネルギー分散型 X 線分光器 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS, JED-2300, 日本電子製) を用いて観察面の元素分布解析をそれぞれ行った。そして、Ti-Ni-Co 母相に微細な Ti_3Ni_4 化合物が析出しているか確認し、Co 元素の固溶サイトを特定するため、透過型電子顕微鏡 (TEM, Transmission electron microscope,

JEM-2100F, 日本電子製) により断面観察を行った。さらに、Co と Ti、或いは Co と Ni との化合物相の生成有無を確認すべく、X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 装置 (XRD-6100, 島津製作所製) を用いて構造解析を行った。管電圧 40.0 kV、管電流を 30.0 mA とし、走査ステップ 0.0200° 、走査速度 $2.00^\circ/\text{min}$ の連続スキャンモードにて測定を行った。各合金の相変態温度の測定は、DSC 装置 (示差走査熱量測定: Differential scanning calorimetry, DSC-60: 島津製作所製) を用いて測定した。試料は約 100 mg の小片とし、Al カップへ入れた後、結露防止のため N_2 ガス雰囲気として測定を行った。なお、標準試料は Al カップ単体とした。力学特性評価に関して、各サンプルに対するプラトー応力および 3% 予ひずみ付与時の回復率を測定するため、室温 (25°C) にてひずみ速度 0.5 ks^{-1} のもとで引張試験機 (AUTOGRAPH AG50-X: 島津製作所製) による引張ヒステリシス試験を行った。

3 実験結果と考察

3.1 Co 元素添加による Ti-Ni 母相への組織構造変化

Co 元素添加による Ti や Ni との化合物生成の有無を検証すべく、各相の分布状態や Co 元素の Ti-Ni 母相内での固溶位置に関して解析した。まず、粉末冶金法にて作製した Ti-Ni-Co 粉末合金 (粉末混合比 Ti-50.5 at.% Ni + 0.0, 2.0 at.% Co) に関して、Co 元素添加による組織構造の変化を確認するため、SEM における反射電子像による断面観察を行った。Co 元素を添加しない材料 (0.0 at.% Co 材) の断面を Fig. 3 (a) に、2.0 at.% Co 材の断面を Fig. 3 (b) に示す。まず、断面において黒斑点として観察できる箇所の化合物相を特定すべく、SEM-EDS による点分析と、TEM 観察による電子線回折を実施した。Fig. 4 において、黒斑点部分である点 (1)、点 (2) では、おおよそ $\text{Ti:Ni:O} = 4:2:1$ の組成比である化合物相の生成が確認でき、また Fig. 5 より黒斑点部分の制限視野回折像 (SAD 像) は $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ の回折パターンと一致した。したがって、Fig. 4 に見られた黒斑点部分は $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ の析出物であるといえる。また析出物の形態や析出量に関して、Fig. 3 (a) と Fig. 3 (b) との比較から Co 添加量の違いによるこれら析出相への影響は確認できない。

次に、Co 添加割合の異なるサンプルに対する XRD 解析結

Fig. 3 SEM observation images of Ti-50.5 at.% Ni + (a) 0.0/(b) 2.0 at.% Co alloy after aging heat treatment.

Fig. 4 SEM-EDS analysis of Ti-50.5 at.% Ni + 2.0 at.% Co alloy after aging heat treatment.

Fig. 5 TEM observation images and SAD images of Ti-50.5 at.% Ni + 2.0 at.% Co alloy after aging heat treatment.

Fig. 6 XRD patterns of Ti-50.5 at.% Ni + 0.0~2.0 at.% Co after aging heat treatment.

果を Fig. 6 に示す。同様に、Co 添加量の変化に対し有意な差は観察されない。ここで、Co 元素と Ti 元素に関する平衡状態図を Fig. 7 に示す。本研究で設定した焼結温度 1050°C において、Co 添加割合が 2.0 at.% 以下の条件下では Ti と Co との間に化合物相は生成せず、Co 原子は β -Ti 母相内に固溶する。また Co 元素と Ni 元素に関する平衡状態図 (Fig. 8) において、同様に Co と Ni との間に化合物相は生成しない。

Fig. 7 Equilibrium diagram of Ti-Co.

Fig. 8 Equilibrium diagram of Co-Ni.

Fig. 9 TEM observation on aging heat treatment sample of Ti-50.5 at.% Ni + 2.0 at.% Co.

これらのことから本研究にて扱う粉末混合・焼結条件においては Co と Ti や Ni との間に化合物相は生成していないと考えられる。

今回の熱処理条件によって、すべり臨界ひずみの向上に寄与する⁵⁾長径 100 nm 程度の微細な Ti_3Ni_4 析出相の生成を確認するため、TEM による微細部分の断面観察を行った。一例として、時効熱処理を施した 2.0 at.% Co 材に対する断面観察結果を Fig. 9 に示す。断面上部は $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ の析出物相であり、その他の部分は Ti-Ni 相である。この Ti-Ni 母相中に、長径 100~200 nm 程度のアスペクト比 5~10 の針状組織が均等に析出していることが観察できる。この析出物相の制限視野回折像を Fig. 10 に示す。SAD image における白い円は Ti_3Ni_4 相の回折パターンである。この円上に析出物の回折スポットが存在していることより、TEM 像にて観察された針状組織は Ti_3Ni_4 であると考えられる。よって、保持時間 60 min. とした時効熱処理を施した試料においては、微細な針状 Ti_3Ni_4 相の析出により良好なすべり臨界ひずみ、すなわち高い回復率の発現が期待される。

このように添加した Co 成分は、素地を構成する Ti および Ni の各成分との化合物相を生成しないことから、Co 原子として固溶していることが考えられる。B2 構造を有する Ti-Ni

Fig. 10 TEM observation images and SAD images of Ti-50.5 at.% Ni + 2.0 at.% Co alloy after aging heat treatment.

Fig. 11 XRD patterns of Ti-50.5 at.% Ni + 0.0~2.0 at.% Co after aging heat treatment.

母相に置換型元素が固溶した場合、原子半径の違いから格子間隔が変化する。Ti, Ni, および Co の原子半径は、それぞれ 176 pm, 163 pm, 125 pm であるため、Co 元素が Ti あるいは Ni サイトに置換固溶した場合、格子間隔は減少すると考えられる。このとき、ブラッグの式を踏まえると、XRD

解析における回折ピークは高角度側に移行すると考えられる¹⁴⁾。ここで、本研究で製作した Ti-Ni-Co 時効熱処理材の XRD 解析結果を Fig. 11 に示す。Co 無添加材における $2\theta = 42.2^\circ$ 付近の Ti-Ni ピークが、Co 添加量の増加に伴い高角度側にシフトしており、これは Co 元素が Ti-Ni 母相に置換固溶することに起因した現象であるといえる。そこで、TEM-EDS を用いた ALCHEMI 法による測定を通じて、添加した Co 原子の固溶サイトの同定を試みた。ALCHEMI 法¹⁵⁾とは、電子線の結晶に対する入射方向を変化させ、TEM-EDS により各元素ピーク強度を測定し、Co 元素の強度変化が Ti の強度変化あるいは Ni の強度変化どちらに追従しているか判別することにより固溶サイトを特定する手法である。入射角度を変化させ TEM-EDS の各元素ピーク強度を測定した結果を Fig. 12 に示す。電子線と試料面が平行である状態を原点とし、正負 10° ずつ傾斜させ EDS 強度を測定した。今回は Spot A, B, C の 3 カ所において測定を行った。Spot A では、Ti においては傾斜角度が負側の場合にピーク強度が強くなっている。一方、Ni においては傾斜角度が正側の場合にピーク強度が強くなっている。ここで、Co のピーク強度に着目すると、傾斜角度が正側である場合にピーク強度が大きい。つまり、Ni 元素と同様のピーク強度の挙動を示している。同様に、Spot B, C においても同様の結果が得られていることから Co 成分は Ni サイトへの置換型固溶原子として存在すると考えられる。

3.2 Co 添加によるプラトー応力値の変化

Ti-Ni-Co 系合金において、Ti-Ni 合金と同等に良好な超弾性特性が発現することを検証すると共に、Co 固溶量に対するプラトー応力の挙動を解明すべく、引張ヒステリシス試験を実施した。ここで、予ひずみ量は Ti-Ni 合金において引張応力が一定となるプラトー領域内である $\varepsilon = 3\%$ とした。各試験片に対して 1 サイクルの引張ヒステリシス試験を行った結果を Fig. 13 (a), (b) に、各試験片におけるプラトー応力

Fig. 12 Solid solution site identification by ALCHEMI method.

Fig. 13 Strain-stress curves of aging heat-treatment Ti-50.5 at.% Ni + (a) 0.0~2.0/(b) 0.0~0.3 at.% Co alloys in tensile hysteresis test by applying 3% strain.

Table 1 Relationship between additive Co content and Plateau-stress or Shape recovery rate.

	Plateau-stress, σ /MPa	Shape recovery rate (%)
0.0 at.% Co	353.89	96.30
0.1 at.% Co	314.29	76.38
0.3 at.% Co	331.36	98.43
0.5 at.% Co	466.95	95.81
0.7 at.% Co	484.31	96.70
1.0 at.% Co	621.44	93.29
1.5 at.% Co	758.05	87.43
2.0 at.% Co	891.83	84.82

と形状回復率の一覧を Table 1 に示す。Fig. 13 に示すように Co 添加量を 0.0~2.0 at.% とした全ての Ti-Ni-Co 系合金において、引張応力が一定となるプラトー領域が生じている。また予ひずみ量 3% の範囲内では試料は破断せず、Table 1 より 1.0 at.% Co 以下の試料においては約 90% 以上の形状回復率を有し、最も Co 添加量の多い 2.0 at.% Co 材においても 80% 以上の形状回復率を示した。これらの結果より Co 成分が固溶する Ti-Ni-Co 系合金においても Ti-Ni 合金と同等の良好な超弾性特性が発現すると結論づけられる。

次に、Ti-Ni-Co 系合金の力学特性が Ti-Ni 系合金の相変態挙動に起因することに関して、式(1)に示す Clausius-Clapeyron の式を用いて定量的に考察した。具体的には、DSC 測定を用いて、R 相から B19' 相への相変態温度 (M) を測定することで、式(1)を用いてプラトー応力を算出した。

$$\sigma_p = -\frac{\rho \Delta S}{\epsilon_i} (T - M) \quad (1)$$

ここで、 σ_p : プラトー応力、 ρ : 密度、 ΔS : 相変態エントロピー、 ϵ_i : 相変態ひずみ、 T : 試験温度、 M : マルテンサイト相変態温度 (R-B19') である。

DSC (示差走査熱量計) プロファイルを用いて各サンプルの相変態温度を測定し、プラトー応力の理論計算を試みた。Fig. 14 に、0.0 at.% Co 材から 2.0 at.% Co 材における相変態温度を示す。そして、 $\rho = 6.21 \text{ g/cm}^3$, $\Delta S = -0.0385 \text{ J/K}$, $\epsilon_i = 4.0\%$, $T = 298 \text{ K}$ として、測定により得られた R-B19' 相変態

Fig. 14 Phase transformation temperature.

Fig. 15 Comparison to experimental by tensile test and calculation by Clausius-Clapeyron equation.

温度と Clausius-Clapeyron の式よりプラトー応力を計算した結果および、超弾性特性試験により得られたプラトー応力値を Fig. 15 に示す。Fig. 14 より R-B19' 相変態温度をはじめ 4 種すべての相変態温度は、Co 添加割合に対して線形に下降している。また、式(1)より R-B19' 相変態温度 (M) とプラトー応力 (σ_p) との間には、負の線形関係が存在することから相変態温度の下降に伴い、理論計算におけるプラトー応力値は線形に上昇すると考えられる。Fig. 15 に示した実験結果と理論解析値の比較において、超弾性特性試験により得られ

Fig. 16 Relationship between 773 K aging heat treatment time and plateau stress.

Fig. 17 Relationship between 773 K aging heat treatment time and shape recovery rate.

たプラトー応力値は Co 添加割合に応じて線形に上昇しており、理論計算により得られた同応力値とほぼ一致している。したがって、Co 成分の Ti-Ni 素地中への固溶現象によるプラトー応力挙動は相変態温度の変化によるものといえる。

3.3 時効熱処理保持時間の差異によるプラトー応力値の変化

時効熱処理条件の差異によるプラトー応力と形状回復率の変化の解析を目的とし、Ti-50.5 at.% Ni + [0.0, 0.5, 1.0] at.% Co 焼結材に対して、時効熱処理保持時間を 0~180 min. の範囲で変化させ作製した試料のプラトー応力を計測した。熱処理温度を 773 K とした場合の保持時間とプラトー応力との関係を Fig. 16 に示す。Co 添加割合の増加に伴い、全ての保持条件においてプラトー応力が上昇することに加えて、上昇幅は保持時間に関係なくほぼ同一といえる。保持時間の違いによるプラトー応力の変化は、Ti-Ni 母相中からの Ti_3Ni_4 の析出により母相中の Ti-Ni 比が変化することに起因する⁶⁾。よって、Ti-Ni-Co 焼結合金においてもプラトー応力の上昇幅が保持時間によらず一定であったことから、Co 成分の固溶量と Ti_3Ni_4 相の析出量やサイズとの間に強い相関はないと考えられる。したがって、Co 元素添加によってすべり臨界ひずみに影響を与えず、プラトー応力のみを独立して制御することが可能といえる。

次に、時効熱処理保持時間と予ひずみ量 $\epsilon = 3\%$ における形状回復率との関係を Fig. 17 に示す。まず、Co 無添加材 (0.0 at.% Co 材) における保持時間 120 min. 以上の試料においては、形状回復率が急激に減少 (60 min. 処理材: 97% → 120 min. 処理材: 72%) している。この原因として、長時間の時効熱処理に伴い Ti_3Ni_4 の析出量が増加し、母相の Ti-Ni 中の Ni 割合が減少することによりマルテンサイト相変態温度 (M) が室温以上になることで、室温での超弾性特性が失われたと考えられる⁵⁾。また 0.5 at.% Co と 1.0 at.% Co を添加した試料における形状回復率に関して、保持時間が 60 min. 以下の範囲では、回復率の低下が認められるが、さらに保持時間を増大した際、再び回復率の上昇が観察できる。特に、保持時間が 180 min. の試料においては、0~10 min. 材とほぼ同等の値にまで回復した。このような特異な力学挙動に関しては、今後の組織構造解析において、保持時間による組織変化と形状回復率に及ぼす影響調査を通じて解明する予定である。

4 結 論

本研究では、純 Ti, Ni と Co の混合粉末を用いて作製した Ti-Ni-Co 焼結合金に関して、SEM 観察や XRD 解析を通して、Co と Ti や Ni との間に化合物を生成せず、焼結時に Co 原子が Ni サイトへ置換固溶することを明らかにした。また、引張ヒステリシス試験により、Co 元素を添加した場合においても良好な超弾性特性が発現することを確認した。そして、相変態温度を測定し、理論式よりプラトー応力値の算出を試みた。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 時効熱処理保持時間が 60 min. の Ti-Ni-Co 焼結合金では、析出物相として Ti-Ni 合金と同様に、原料粉末中に含まれる酸素に由来する直径 1~5 μm の球状 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 相と、母相中の Ti と Ni の準安定相として生成する長径 100~200 nm, アスペクト比 5~10 の針状 Ti_3Ni_4 相が存在する一方で、Co-Ti 系や Co-Ni 系金属間化合物の形成は見られなかった。また Co 成分が Ni サイトへ置換型固溶原子として素地中に存在することを確認した。
- (2) 第 3 元素である Co 原子が固溶した Ti-Ni-Co 合金においても、Ti-Ni 合金と同様に予ひずみ量 3% までの引張変形過程で試料は破断せず、応力一定となるプラトー領域が生じた。また Co 添加割合が 1.0 at.% Co 以下の試料では、約 90% 以上の形状回復率を有し、2.0 at.% Co 材においても回復率が 80% 以上となる良好な超弾性特性を発現した。加えて、Co 添加量に応じてプラトー応力を線形に制御可能で、これは Co 量に応じて相変態温度が線形に減少することに起因することを Clausius-Clapeyron の式を用いて定量的に考察した。
- (3) Ti-Ni-Co 焼結合金におけるプラトー応力の上昇幅は、熱処理時の保持時間によらず一定であり、Co 元素添加量と Ti_3Ni_4 相の析出量・サイズとの間に強い相関はないことを示唆した。このことから Ti-Ni 合金への Co 原子固溶によってすべり臨界ひずみに影響を与えることなく、プラトー応力のみを独立制御できることを明らかにした。

文 献

- 1) K. Takeda, H. Tobushi, K. Miyamoto, E. A. Pieczyska: MATERIALS TRANSACTIONS, **53** (2012) 217-223.
- 2) K. Otsuka, R. Xiabing: Progress in materials science, **50** (2005) 511-678.
- 3) P. Filip, et al.: Biomaterials, **22** (2001) 2131-2138.
- 4) J. K. Allafi, B. A. Ahmadi, M. Zare: Materials Science and Engineering C, **30** (2010) 1112-1117.
- 5) Y. Zheng, et al.: Acta Materialia, **56** (2008) 736-745.
- 6) D. Vojtěch, et al.: Materials Science and Engineering A, **528** (2011) 1864-1876.
- 7) T. Yonezawa, H. Imai, J. Umeda, K. Kondoh, R. Souba: Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers A, **79** (2013) 1695-1704.
- 8) C. M. Hwang, C. M. Wayman: Scripta metallurgica, **17** (1983) 381-384.
- 9) S. F. Hsieh, S. K. Wu.: Journal of alloys and compounds, **266** (1998) 276-282.
- 10) The Japan Institute of Metals and Materials: Metals for Medicine, Maruzen (2010).
- 11) The Chemical Society of Japan: Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed., Maruzen (2014).
- 12) T. Hanawa, S. Hiromoto, K. Asami: Applied Surface Science, **183** (2001) 68-75.
- 13) Y. Waseda, E. Matsubara: X-ray structure analysis, Uchidarokakuho (1998).
- 14) The Surface Science Society of Japan: Transmission electron microscopy, Maruzen (1999).
- 15) R. Soba, Y. Tanabe, T. Yonezawa, J. Umeda, K. Kondoh: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **65** (2018) 85-90.