TiO₂ 粒子を添加した高強度 TiNi 形状記憶粉末合金の組織構造と力学特性Microstructural and Mechanical Properties of P/M High Strength TiNi Alloy with TiO₂ Particles

米澤隆行*・吉村知浩*・梅田純子**・近藤勝義**・早場亮一***

Takayuki YONEZAWA, Tomohiro YOSHIMURA, Junko UMEDA, Katsuyoshi KONDOH and Ryouichi SOUBA

(Received August 31, 2012)

Titanium-nickel (TiNi) alloys of near-equiatomic composition are the most popularly commercialized shape memory alloys (SMAs) with excellent characteristics, such as shape memory effect, superelasticity, a high strength, good corrosion resistance and good biocompatibility. Recently, TiNi SMAs with superelastic behavior are used in advanced medical devices, such as guide wire, catheter and stent to restore a damaged blood vessel. Improvement of mechanical and shape memory properties of TiNi SMAs cause a remarkable reduction of wire diameter, and results in a reduction of surgical invasion and an improvement of quality of life (QOL). In this study, microstructural, mechanical and shape memory properties of the extruded and heat-treated TiNi alloys by sintering the mixture of TiNi pre-alloyed powder with titanium dioxide (TiO₂) particles were investigated. Ti-51.19 at.% Ni pre-alloyed powder with TiO₂ particles were consolidated by spark plasma sintering (SPS) at 1173 K in vacuum. SPSed TiNi alloy powder compacts were extruded at 1373 K and shape memory heat-treated at 773 K. Ti₄Ni₂O phase was formed during SPS by reaction between TiNi matrix and oxygen atoms originated from additive TiO₂ particles. As a result, the soluted Ni content in TiNi matrix of the TiNi alloy with 1.0 vol.% TiO₂ particles was increased by 0.78 at.% compared to the original TiNi alloy with no TiO₂ particle. The tensile and shape memory properties of the heat-treated TiNi alloy with 1.0 vol.% TiO₂ particles were obtained as follows; an average value of plateau stress: 524 MPa, ultimate tensile strength (UTS): 1298 MPa, and shape recovery rate when 8% strain: 89.3%. The heat-treated TiNi alloy with 1.0 vol.% TiO₂ particles revealed the high strength and good shape memory properties. The high strengthening mechanism of the TiNi alloys with TiO₂ particles was mainly due to a decrease martensitic transformation temperature by an increase soluted Ni content in TiNi matrix after reaction between TiNi and TiO₂.

Key Words: Titanium Alloy, Shape Memory Materials, Titanium-nickel, Titanium Dioxide, Powder Metallurgy

1. 緒言

原子比が1:1付近のTiNi合金は、形状記憶合金として優れた形状記憶効果や超弾性を発現する¹⁾。また、TiNi合金は、その他の形状記憶合金に比べて形状回復応力が大きいことに加え、耐腐食性や生体適合性にも優れる^{2), 3)}。ゆえに、超弾性を利用し、TiNi合金は非開心・開腹手術に用いるガイドワイヤーやカテーテル、ステントといったワイヤー状の高度医療用デバイスに積極的に利用されている⁴⁾。TiNi合金の力学・形状記憶特性の向上は、医療デバイスの小型・高性能化を実現し、医療のさらなる低侵襲化、ならびに患者のQOL（生活の質、Quality of life）の飛躍的な改善につながる。TiNi合金は、TiとNiが交互に配列した規則構造を有する結晶が負荷応力によりマルテンサイト変態およびその逆変態することによって超弾性を発現する¹⁾。一方、このような特殊な結晶変態に基づく変形機構のため、TiNi合金における力学・形状記憶特性の向上に資する材料

設計の自由度は制限され、これまでの実質的な制御方法は、塑性加工による加工硬化および熱処理による組織制御が主たる方策であった⁵⁾。そこで、本研究では固相法を基調とした粉末冶金プロセスを用いて、TiO₂粒子添加によるTiNi母相での固溶Ni量の間接的制御、ならびにTiNi焼結合金の力学・形状記憶特性の制御手法の確立を目指す。本報では、TiNi合金粉末にTiO₂粒子を添加し、固化焼結後に熱間押出加工および形状記憶熱処理を施すことで組織・組成制御を行った。添加したTiO₂粒子は、粉末焼結過程においてTiNi相母相と反応することでTi-richなTi-Ni-O系化合物を生成すると考えられる^{6), 7)}。また、Ti-richな酸化物の生成に伴いTiNi母相における固溶Ni量が増加することが期待できる。そこで、生成した酸化物およびTiNi母相の固溶Ni量増加による力学・形状記憶特性への影響を明らかにするため、作製した試料の組織構造および力学・形状記憶特性について調査した。また、これらの調査結果に基づき、本試料における高強度発現機構に関して考察を行った。

* 大阪大学大学院工学研究科（〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1）

Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka, 565-0871 Japan)

** 大阪大学接合科学研究所（〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1）

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

*** テルモ株式会社（〒151-0072 東京都渋谷区幡ヶ谷2-44-1）

TERUMO corporation (2-44-1 Hatagaya, Shibuya, Tokyo, 151-0072 Japan)

2. 実験方法

本研究では、PREP法⁸⁾により作製した組成比 Ti-51.19 at.% Ni の合金粉末 (純度 99.8 %、平均粒径 58.3 μm 、FPM-NiTi: 福田金属箔粉工業製) を原料粉末とし、添加 TiO₂ 粒子として純度 99.5 %、平均粒径 3.15 μm の酸化チタン (IV) (キシダ化学製) を使用した。TiNi 合金粉末および TiO₂ 粒子は、所定の混合比率 (0、0.5、1.0 vol.%TiO₂) に秤量した後、ZrO₂ 製メディアボール (ϕ 10 mm、対粉末重量比 1 : 10) と共に ZrO₂ 製混合ポットに封入し、遊星ボールミル (puleverisette 5: FRITSCH 製) を用いて公転速度 150 rpm、混合時間 18 ks の条件にて混合処理を施した。混合時における粉末酸化防止のため、混合ポット内は真空脱気後に Ar 雰囲気とした。得られた混合粉末は、SPS (放電プラズマ焼結、Spark Plasma Sintering) 装置 (SPS-1030S: SPS シンテックス製) を用いて、真空度 6 Pa、温度 1173 K、圧力 40 MPa、保持時間 1.8 ks の条件にて加圧焼結し、直径 ϕ 36 mm の焼結ビレットとした。その際、焼結体の寸法および質量を測定し、試料の相対密度を算出した。この焼結体を Ar 雰囲気下、温度 1373 K で 600 s 加熱保持した後、押出比 6、押出ラム速度 6 mm/s にて直ちに熱間押出加工を施した。次に、押出材に対して 773 K にて 3.6 ks 保持した後、直ちに水焼入れにより急冷処理を行う形状記憶熱処理を施した。得られた試料に対して、X 線回折 (XRD-6100: 島津製作所製) による構造解析、ならびに FESEM-EDS (JSM-6500F: JOEL 製) による組織観察および元素分析を行った。力学・形状記憶特性に関しては、押出方向に沿って採取した引張試験片 (平行部直径: 3 mm、長さ: 15 mm) を用いてひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて引張試験 (AUTOGRAPH AG-X: 島津製作所製) を実施し、また同一条件下においてヒステリシス試験を行い、プラトー応力および形状回復率 (付与ひずみ: 3 %、8 %) を測定した。

3. 実験結果と考察

TiO₂ 粒子 1.0 vol.% を混合した TiNi 合金粉末の EDS による酸素マッピング結果を Fig. 1 に示す。TiO₂ 由来の酸素は TiNi 合金粉末表面に均一に分布しており、本混合条件により TiO₂ 粒子は凝集することなく、TiNi 合金粉末表面に

Fig. 1 EDS analysis result of TiNi pre-alloyed powder mixed with 1.0 vol.% TiO₂ particles via planetary ball mill.

均一分散したことが確認できる。TiO₂ 粒子を 0、1.0 vol.% 添加した TiNi 合金粉末を加圧焼結した SPS 焼結体断面における SEM 観察結果を Fig. 2 に示す。TiO₂ 粒子無添加 (0 vol.%TiO₂) の TiNi 合金粉末焼結体 (a) では、旧粉末の 3 重点において空隙を起源とする未焼結部が確認でき、相対密度 (真密度 $6.45 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) は 95.4 % となった。一方、TiO₂ 粒子 1.0 vol.% を添加した TiNi 合金粉末焼結体 (b) の相対密度は 97.2 % であり、TiO₂ 粒子添加による焼結性の低下は確認できないことから、TiO₂ 添加粒子は TiNi 合金粉末の焼結を阻害しないことが判る。また、TiO₂ 粒子を添加した TiNi 合金粉末焼結体の旧粉末粒界には、TiNi 母相とは異なる化合物相が観察できた。この化合物相に対して EDS による元素分析を行った結果を Fig. 3 に示す。EDS による線分析の結果より旧粉末粒界の化合物相は Ti、Ni および O から形成されていることが確認でき、焼結体に対する XRD 分析結果からこの化合物は Ti₄Ni₂O と同定した。Ti₄Ni₂O は、TiO₂ と比較して熱力学的に安定であり、TiNi と酸素が存在した場合に生成する酸化物である^{6,7)}。そのため、同化合物相において添加した TiO₂ は検出されなかった。次に、SEM 観察像に基づいて 1.0 vol.%TiO₂ 添加材の Ti₄Ni₂O 相の生成量を測定した結果、1.0 vol.%TiO₂ 添加材の Ti₄Ni₂O 相の生

Fig. 2 SEM observation images of SPSed TiNi alloy material without TiO₂ particles (a) and with 1.0 vol.% TiO₂ particles (b).

Fig. 3 EDS line analysis on primary powder boundary of SPSed TiNi alloy material with 1.0 vol.% TiO₂ particles.

成量は 6.82 vol.% であった。これは、TiO₂ 添加粒子がすべて Ti₄Ni₂O 相生成に寄与すると仮定した場合の Ti₄Ni₂O 相の生成量 6.80 vol.% と良い一致を示した。以上の結果から、旧粉末粒界の Ti₄Ni₂O 相は、TiNi 合金粉末に添加した TiO₂ 粒子が真空加圧・焼結工程において TiNi 母相と反応することで生成したと考えられる⁹⁾。他方、TiNi 母相では Ti-rich 組成である Ti₄Ni₂O 相の生成に伴い、固溶 Ni 量の増加が生じる。混合粉末における Ti、Ni、O の含有量をそれぞれ [Ti]、[Ni]、[O] とした場合、増加分を考慮した換算固溶 Ni 量 [Ni_C] は、次式にて計算される。

$$[\text{Ni}_C] = \frac{[\text{Ni}] - 2[\text{O}]}{100 - 7[\text{O}]} \times 100 \quad (1)$$

Fig. 4 SEM observation on cross-section of extruded and shape memory heat-treated TiNi alloy material without TiO₂ particles (a) and with 1.0 vol.% TiO₂ particles (b).

すなわち、0.5 vol.%TiO₂ 粒子添加材および 1.0 vol.%TiO₂ 粒子添加材における固溶 Ni 量の増加分は、それぞれ 0.38 at.%、0.78 at.% と算出できる。

次に、熱間押出加工および形状記憶熱処理を施した押出・形状記憶熱処理材断面の SEM 観察結果を Fig. 4 に示す。SPS 焼結体に存在した粗大な空隙は、熱間押出加工により閉鎖・消滅し、押出材では緻密かつ均一な組織となった。1.0 vol.%TiO₂ 粒子添加材 (b-1) においては、旧粉末粒界に生成した Ti₄Ni₂O 相が熱間押出加工中の塑性流動により破断し、押出方向に対して平行に分散した。また、Ti₄Ni₂O 相と TiNi 母相の界面には亀裂や空隙が存在しないことから、両者の界面整合性は良好であると判断できる。一方、Ti₄Ni₂O 相の内部には矢印で示すように 1 μm 以下の微細な空隙 (b-2) が存在した。これは熱間押出加工時の塑性流動による Ti₄Ni₂O 相の破断時にて生じたと考えられ、同酸化物相が脆性であることを示している。押出・形状記憶熱処理材を用いた引張試験およびヒステリシス試験における応力-ひずみ曲線を Fig. 5 に、得られた各特性値を Table 1 に示す。なお、ヒステリシス試験における形状回復率 R は、ひずみ量 3 % および 8 % まで変形させた後、応力を除荷した際の残留ひずみを用いて算出した。TiO₂ 粒子添加により力学特性が向上し、1.0 vol.%TiO₂ 粒子添加材では、プラトー応力 524 MPa (TiO₂ 無添加材比 61.7 % 向上)、最大応力 1298 MPa (TiO₂ 無添加材比 23.1 % 向上) を示した。また、プラトー応力の増加に伴い回復応力が向上したことで 1.0 vol.%TiO₂ 粒子添加材では、ひずみ量 8 % からの形状回復率 89.3 % と優れた形状記憶特性を示した。

TiNi 合金の力学・形状記憶特性は、TiNi 母相の固溶 Ni 量に大きく依存する¹⁰⁾ ことから TiO₂ 粒子添加によるプラトー応力の向上は、前述した Ti-rich 組成である Ti₄Ni₂O 生成に伴う TiNi 母相の固溶 Ni 量の増加に起因すると考えら

Fig. 5 Tensile behavior of extruded and heat-treated TiNi alloy material with TiO₂ particles in tensile test (a) and hysteresis test (b).

Table 1 Mechanical and shape memory properties of extruded and heat-treated TiNi alloy material with TiO₂ particles.

	Plateau-Stress	UTS	Elongation	Recovery rate (%)	
	MPa	MPa	%	$S_T = 3\%$	$S_T = 8\%$
0 vol.% TiO ₂	324	1054	26.3	100	38.3
1.0 vol.% TiO ₂	524	1298	15.2	98.1	89.3

Fig. 6 Relationship between soluted Ni content in TiNi matrix and plateau stress of extruded and heat-treated TiNi alloy material with TiO₂ particles.

れる。そこで、固溶 Ni 量の増加に伴うプラトー応力の増加量を定量的に算出し、実験値との比較を行った。化学量論比近傍の TiNi 合金では、マルテンサイト変態温度は固溶 Ni 量の増加とともに線形的に低下し、単位固溶 Ni 量あたりの低下量は $-85.37 \text{ K/at.\%Ni}$ を示す⁷⁾。その際、マルテンサイト変態温度が ΔM_s だけ変化した際のプラトー応力の変化量 $\Delta \sigma_p$ は、TiNi 母相とマルテンサイト相の Gibbs 自由エネルギーの関係から次式で表される¹¹⁾。

$$\Delta \sigma_p = \frac{\Delta S}{\gamma V_M} \Delta M_s \quad (2)$$

ここで、 ΔS 、 γ 、 V_M はそれぞれ変態エントロピー、変態ひずみ、モル体積であり、 $\Delta S/\gamma V_M = -3.03 \text{ MPa/K}$ とする^{10), 12)}。上式より、単位固溶 Ni 量あたりのプラトー応力の増加量は $256 \text{ MPa/at.\%Ni}$ となる。次に、本研究で作製した試料において、前出の (1) 式より算出した換算固溶 Ni 量に基づいて得られたプラトー応力と固溶 Ni 量の関係を **Fig. 6** に示す。両者は 1 本の線形近似式にて整理され、その傾きは $253 \text{ MPa/at.\%Ni}$ となった。この傾きは、先の理論式 (2) を用いて算出した増加分 $256 \text{ MPa/at.\%Ni}$ と良い一致を示しており、プラトー応力増加の主要因は、Ti₄Ni₂O 生成に伴う TiNi 母相における固溶 Ni 量の増加であるといえる。

4. 結論

本研究では、塑性加工・熱処理履歴に依存しない TiNi 形状記憶合金の高機能化に関する新たな材料設計手法の確立を目的に、粉末冶金法を用いて TiO₂ 粒子添加 TiNi 合金粉末焼結押出材を作製した。作製した TiNi 合金に対して、組織構造解析ならびに力学・形状記憶特性評価を実施した。本調査によって得られた知見を以下に示す。

- (1) TiNi 合金粉末に添加した TiO₂ 粒子は、SPS 焼結過程において Ti と O に分解し、TiNi 母相と反応することで旧粉末粒界に Ti₄Ni₂O 相を生成した。また、Ti-rich 組成である Ti₄Ni₂O 相の生成に伴い TiNi 母相の固溶 Ni 量が増加した。
- (2) TiO₂ 粒子の添加により TiNi 合金の力学・形状記憶特性は向上し、熱間押出・形状記憶熱処理を施した 1.0 vol.%TiO₂ 粒子添加材では、プラトー応力 524 MPa、最大応力 1298 MPa、ひずみ量 8 % からの形状回復率 89.3 % と優れた力学・形状記憶特性を発現した。
- (3) プラトー応力は、Ti₄Ni₂O 相の生成に伴う固溶 Ni 量の増加を考慮した換算固溶 Ni 量に比例した線形近似式として整理された。また、TiNi 母相の固溶 Ni 量とマルテンサイト変態温度、ならびにプラトー応力の関係式を用いてプラトー応力の増加分を定量的に評価した。

以上の結果から、粉末冶金法を用いた TiO₂ 粒子の添加によって TiNi 母相の組成比を間接的に制御でき、塑性加工・熱処理による従前手法と異なる材料設計に基づいて、TiNi 形状記憶合金の高強度・高回復率の実現が可能となることを明らかにした。

謝辞

本研究にて使用した TiNi 合金粉末は、テルモ株式会社からの提供によるものであり、ここに謝意を表する。なお、本研究の一部は、近畿経済産業局長・戦略的基盤技術高度化支援事業(平成 22～24 年度)により実施したものである。

参考文献

- (1) 戸伏尋昭、田中喜久昭、堀川宏、松本實、“形状記憶材料とその応用”、(2004)、コロナ社。
- (2) J. K. Allafi, B. A. Ahmadi, M. Zare, Materials Science and Engineering C, Vol. 30 (2010) pp. 1112-1117.

- 3) P. Filip, J. Lausmaa, J. Musialek, K. Mazanec, *Biomaterials*, Vol. 22 (2001) pp. 2131-2138.
- 4) 大方一三、“形状記憶合金の医療への応用”、日本機械学会誌、Vol. 107 (2004) pp. 532-535.
- 5) D. Vojtěcha, M. Voděrováa, J. Kubáseka, P. Nováka, P. Šedáa, A. Michalcováa, J. Fojta, O. Mestekc, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528 (2011) pp. 1864–1876.
- 6) 上原重昭、笹野久興、吉岡孝之、本間一広、鈴木敏之、粉体および粉末冶金、Vol.33 (1986) pp. 17-21
- 7) 守護嘉朗、花田修治、本間敏夫、東北大学選鑛製錬研究所彙報、Vol. 41 (1985) pp. 23-34.
- 8) Leo. V. M. Antony, R. G. Reddy, *JOM JOURNAL OF THE MINERALS*, Vol. 55 (2003) pp. 14-18.
- 9) K. Kondoh, T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, 3rd Asian Symposium on Materials and Processing (ASMP2012), 48, Chennai, India, (Aug. 30-31, 2012)
- 10) K. Otsuka, X. Ren, *Progress in Materials Science*, Vol. 50 (2005) pp. 511-678.
- 11) M. Kato, H-R. Pak, *physica status solidi (b)*, Vol. 123 (1984) pp. 415-424.
- 12) W. Tang, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, Vol. 28 (1997) pp. 537-544.