

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18933

研究課題名(和文) 新型生体材料の創製 - コバルト系超弾性合金の開発 -

研究課題名(英文) New Biomaterial -Development of Co-based Superelastic Alloy-

研究代表者

大森 俊洋 (Omori, Toshihiro)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60451530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Co-Cr-Al-Si合金において1200℃におけるBCC相の存在領域を明らかにし、マルテンサイト変態温度と母相のキュリー温度の組成依存性を決定した。これにより超弾性合金としての合金設計が可能になった。選択した組成の単結晶で超弾性試験を行ったところ、優れた超弾性特性が得られた。また、低温ではマルテンサイト変態誘起臨界応力の負の温度依存性が確認された。耐食性に優れたCo-Cr系合金で超弾性が得られることがわかり、新しい生体材料として有望であると考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、新しいCo-Cr-Al-Si系超弾性合金の研究を行い、その合金設計の基礎情報を得たことは今後の材料開発にとって重要である。さらに、設計した合金で超弾性試験を行い、明確な超弾性が得られることも実証できた。比較的高いCr濃度を有する本Co-Cr-Al-Si合金は耐食性に優れることも確認でき、新しい生体用超弾性として有望であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the composition range of the BCC single phase at 1200C was determined in the Co-Cr-Al-Si system. The composition dependence of the martensitic transformation temperatures and Curie temperature of the parent phase were also determined. Using these results, the alloy composition for superelastic alloy was selected. A compressive superelastic test was conducted in Co-Cr-Al-Si single crystal and good superelasticity was obtained. Anomalous negative temperature dependence of the critical stress for martensitic transformation was observed. It was found in this study that Co-Cr superelastic alloy with good corrosion resistance is promising for a new biomaterial.

研究分野：金属材料学

キーワード：生体材料 形状記憶合金 超弾性 マルテンサイト変態 コバルト合金 コバルトクロム合金

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

今日、心疾患や脳血管疾患などにおいて、血管内治療は低侵襲治療法として欠かせない治療法である。使用されるステントの金属材料は、Co-Cr系合金やTi-Ni超弾性合金などがある。Co-Cr系は高強度で薄肉化できるためデリバリー性や耐久性が高く、耐食性にも優れることから、広く用いられている。一方、Ti-Ni超弾性合金は大きな弾性的変形能(～8%歪)を示し、柔軟性や耐屈曲性を示すことから、自己拡張型ステントやガイドワイヤー先端部として利用されている。しかし、強度・剛性はCo-Cr合金には劣り、両者は一長一短の特徴を有する。

これまで、Co系ホイスラー合金では、超弾性を得るのに不可欠なマルテンサイト変態を得るのは困難と考えられており、Co系超弾性合金は存在しなかった。しかし、当研究者らは、 $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Ga},\text{Si})$ や $\text{Co}_2\text{Cr}(\text{Al},\text{Si})$ のホイスラー合金(L2<sub>1</sub>構造)がマルテンサイト変態することを発見し、超弾性が得られることを確認した。この合金はCrを約20%以上含むことから高耐食性であり、生体用超弾性合金としての利用可能性を有する。また、L2<sub>1</sub>規則構造に起因して高い臨界すべり応力を有することから、高強度化が期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究は、Co-Cr合金の有する高強度・高耐食と超弾性合金のフレキシビリティを兼ね備えた、新型生体用Co-Cr系超弾性合金の開発を目指し、特にCo-Cr-Al-Si合金に焦点を当てて研究を行った。合金設計のための相平衡(マルテンサイト変態温度、磁気変態温度も含む)や、超弾性を含む機械的性質を明らかにし、新規生体材料として可能性のある合金を提案することを目的として行った。

### 3. 研究の方法

種々の組成のCo-Cr-Al-Si合金をアルゴン雰囲気中で高周波溶解し、小片を切り出して熱処理を行った。溶体化処理は1200で行った。合金組成はEPMAにより確認を行った。

組織観察は光学顕微鏡あるいはSEMを用いて行った。結晶構造はX線回折により決定した。マルテンサイト変態温度はDSCを用い、磁気変態温度や磁化の大きさはVSMやSQUID磁力計を用いて決定した。超弾性特性は圧縮試験により評価を行った。

### 4. 研究成果

Co-Cr-Al-Si系の合金設計をする上で状態図の基本情報は欠かせない。そこで、Co-Cr-Al-Si系の状態図の実験的決定を行った。特に、1200におけるBCC相の存在領域を明らかにすることに注力した。図1は、AlとSiが1:1の比で含んだCo-Cr-(Al,Si)系合金のBCC単相領域(1200ではB2構造で、冷却中にL2<sub>1</sub>構造に規則化すると考えられる)とBCC+FCC(A1)の二相領域を示した図である[1]。青丸と青三角はマルテンサイト室温でマルテンサイト相が確認された組成を示している。これらの相の同定はX線回折により行った。マルテンサイト相はD0<sub>22</sub>構造であった。BCC+FCC二相状態での平衡組成はEPMAにより決定し、AlとSiはFCC相よりもBCC相に強く分配することがわかった。CrはFCC相に分配する傾向があるが、比較的、等分配に近かった。さらに、BCC相中のAlとSi濃度を見ると、Alがやや強く濃化していた。

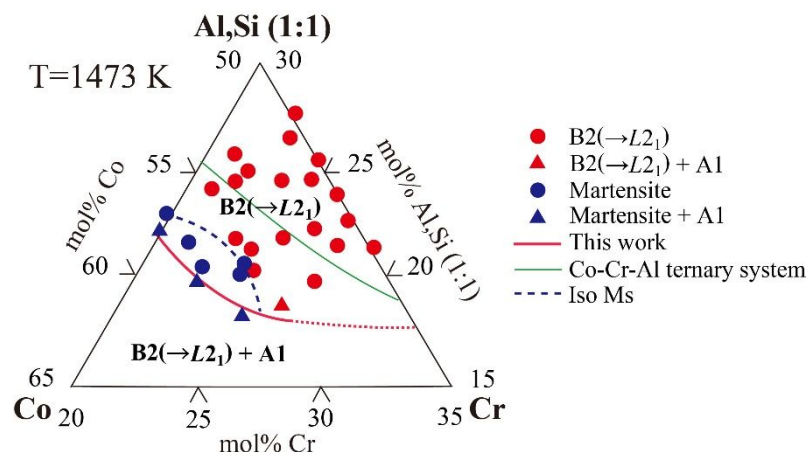


図1. Co-Cr-(Al,Si)(Al:Si=1:1)の1200におけるBCC相(B2)とBCC相+FCC相(A1)の領域。赤線は予想される相境界、緑線はCo-Cr-Al3元系における相境界、青破線はMs温度が室温になる等Ms線である。

また、超弾性はマルテンサイト変態に起因して得られるため、合金設計のためにマルテンサイト変態温度の組成依存性を決定することは重要である。また、磁性はマルテンサイト変態温度に大きな影響を及ぼす。そこで、特定の断面におけるマルテンサイト変態温度と磁気変態温度の組成依存性をDSCやVSMにより明らかにした。図2は、Co-22.6Cr-10.5Al-10.4Si合金(Co56.5)

(at%)のDSC曲線であり、冷却に伴う発熱ピークと加熱に伴う吸熱ピークは、マルテンサイト正変態と逆変態に対応する[2]。Co-23.4Cr-10.4Al-10.3Si 合金 (Co55.9) のマルテンサイト相の室温での組織を内挿図に示した。この合金では正変態のピークはブロードであるが、逆変態はピークとして検出されている。

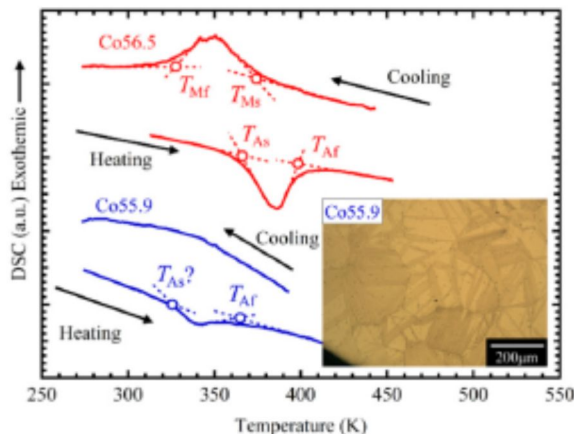


図 2. Co-22.6Cr-10.5Al-10.4Si 合金 (Co56.5) Co-23.4Cr-10.4Al-10.3Si 合金 (Co55.9) の DSC 曲線とマルテンサイト相を示す光学顕微鏡写真。

本合金系の母相は常磁性-強磁性変態を示す。各組成のキュリー温度を決定した。なお、マルテンサイト相は常磁性である。Co-xCr-10.5Al-10.5Si 断面の母相のキュリー温度とマルテンサイト変態開始温度  $T_{Ms}$ 、終了温度  $T_{Mf}$  及び  $T_0$  温度を図 3 に示した[2]。ここでは  $T_0 = (T_{Ms} + T_{Mf}) / 2$  とした。Co 量が増加すると、キュリー点はわずかに低下し、マルテンサイト変態温度は上昇する。マルテンサイト変態は母相が強磁性になることで著しく抑制されることがわかる。このような現象は NiMn 系ホイスラー合金や FeMnAlNi 系でも報告されている。

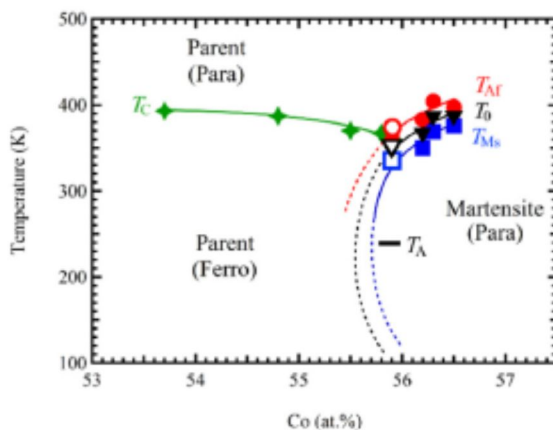


図 3. Co-xCr-10.5Al-10.5Si の縦断面状態図。母相のキュリー温度とマルテンサイト変態開始温度  $T_{Ms}$ 、終了温度  $T_{Mf}$  及び  $T_0$  温度を示す。

決定した状態図から Co-23.7Cr-10.4Al-10.2Si 合金 (Co55.7) を選択し、単結晶試料を用いて超弾性試験を行った。なお、単結晶はサイクル熱処理法による異常粒成長の技術を利用した。Co-Cr-Al-Si 合金における変態歪を Lattice Deformation として計算したところ、結晶方位異方向性が大きく、超弾性特性は変形時に結晶粒間の拘束の影響を強く受けると考えられる。これを避けるためには、結晶粒を試料断面よりも大きくすることが有効であることが Cu 系や Fe 系合金でわかっており、単結晶において最も優れた形状記憶特性を示す。サイクル熱処理法は、高温の単相状態と低温の二相状態の間を冷却・加熱することで異常粒成長が生じ、大きな単結晶を得られる技術である。Cu-Al-Mn や Fe-Mn-Al-Ni 合金などで生じることが確認されており、本合金系でも大きな結晶粒が得られたことから、本手法が適用可能であることがわかった。このプロセスは、通常の熱処理炉で行うことができ、量産性も高いことから、この技術を利用できることは実用上、重要である。198K から 423K の各温度における圧縮の超弾性試験結果を図 4(a) に示した[2]。また、マルテンサイト変態誘起臨界応力と逆変態誘起臨界応力の温度依存性を図 4(b) に示した[2]。

0 は平衡応力で、正変態と逆変態の中間の応力値として定義した。通常、マルテンサイト変態誘起臨界応力の温度依存性は正である。しかし、本合金では、298K 以上では正の温度依存性を示すが、298K 以下では負の温度依存性を示す異常現象が見られた。Clausius-Clapeyron の関係より、母相とマルテンサイト相のエントロピー変化の符号が逆転したことを意味している。このよ

うな現象は、母相が強磁性になることに起因していると考えられる。応力の温度依存性は超弾性の利用温度範囲を制限する要因となる。温度が高くなるにつれてマルテンサイト変態誘起応力も高くなり、これが臨界すべり応力を越えるとすべりが導入されて超弾性特性が低下する。しかし、応力の温度依存性が逆転することで、ある一定レベルの応力を広い温度範囲で保持することができ、超弾性合金の利用温度範囲が拡大する。生体材料の用途では使用される温度範囲は広くないと考えられるが、他の用途にとっては好ましい結果である。また、臨界応力の温度依存が負になることは、熱誘起変態においてもマルテンサイト相内で冷却すると、母相が再び安定化することを示唆している。図3の点線はこのことを意味している。

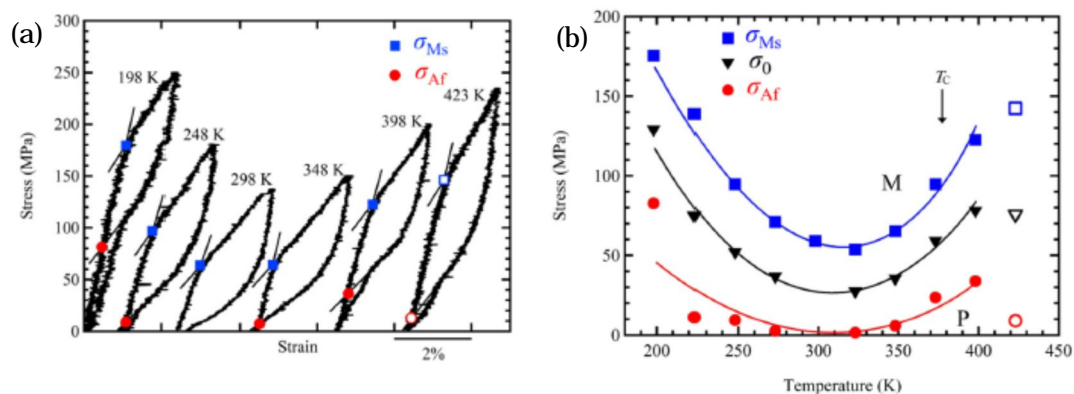


図4. (a) Co55.7 の 198K から 423K における超弾性圧縮試験による応力-歪曲線と(b)マルテンサイト変態誘起臨界応力の温度依存性。

Co-Cr-Al-Si 合金の耐食性をアノード分極測定により評価したところ、既存の CoCr 合金に近い耐食性を有することが確認できた。以上のことから、状態図により適切な合金組成を決定し、その超弾性特性の評価を行ったところ、本合金は優れた超弾性を示し、高いCr濃度を有して耐食性にも優れることから、Co-Cr 系生体用超弾性として有望であることがわかった。

#### 参考文献

- [1] K. Hirata, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma. Phase stability and magnetic properties in Co<sub>2</sub>Cr(Al,Si) shape memory alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 500 (2020) 166311.
- [2] T. Odaira, X. Xu, A. Miyake, T. Omori, M. Tokunaga, R. Kainuma. Thermal, magnetic field- and stress-induced transformation in Heusler-type Co-Cr-Al-Si shape memory alloys, *Scripta Mater* 153 (2018) 35-39.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirata Kenji, Xu Xiao, Omori Toshihiro, Kainuma Ryosuke	4. 巻 500
2. 論文標題 Phase stability and magnetic properties in Co <sub>2</sub> Cr(Al,Si) shape memory alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 166311 ~ 166311
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2019.166311	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Odaira, X. Xu, A. Miyake, T. Omori, M. Tokunaga, R. Kainuma	4. 巻 153
2. 論文標題 Thermal, Magnetic Field- and Stress-Induced Transformation in Heusler-type Co-Cr-Al-Si Shape Memory Alloys	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 35-39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scriptamat.2018.04.033	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 大平拓実, 許勝, 許轟, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Co-Cr-Al-Si合金の低温における特異な弾性熱量効果
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期（第166回）講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大平拓実, 許勝, 許轟, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Co-Cr-Al-Si合金の極低温における超弾性特性
3. 学会等名 第18回日本金属学会東北支部研究発表大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大平拓実, 許勝, 許晶, 大森俊洋, 貝沼亮介
2. 発表標題 Co-Cr-Al-Si合金の極低温における超弾性特性
3. 学会等名 形状記憶合金協会第12回SMAシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Odaira, X. Xu, T. Omori, R. Kainuma
2. 発表標題 Superelastic properties at cryogenic temperatures in Co Cr Al Si shape memory alloys
3. 学会等名 ICFSMA 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大平拓実, 許晶, 三宅厚志, 大森俊洋, 徳永将史, 貝沼 亮介
2. 発表標題 Co-Cr-Al-Si合金の熱・磁場・応力によるマルテンサイト変態と磁気変態
3. 学会等名 日本金属学会2018年(第163回)秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Odaira, X. Xu, A. Miyake, T. Omori, M. Tokunaga, R. Kainuma
2. 発表標題 Thermal-, magnetic-field- and stress-induced transformation in Co <sub>2</sub> Cr(Al, Si) Heusler-type shape memory alloys
3. 学会等名 ESOMAT 2018
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	貝沼 亮介 (Kainuma Ryosuke)  (20202004)	東北大学・工学研究科・教授  (11301)	
連携研究者	X u X i a o (Xu Xiao)  (20781389)	東北大学・工学研究科・助教  (11301)	