

機関番号：12608  
 研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2008 ～ 2010  
 課題番号：20360310  
 研究課題名 (和文) 脆化相を媒介する有効析出相の微細分散組織制御法と生体用チタン合金の完全超弾性化  
 研究課題名 (英文) Perfect superelasticity by dispersion of effective precipitate routed through brittle phase in biomedical titanium alloy  
 研究代表者  
 細田 秀樹 (HOSODA HIDEKI)  
 東京工業大学・精密工学研究所・教授  
 研究者番号：10251620

## 研究成果の概要 (和文)：

$\beta$ チタン基超弾性合金は生体用機能性材料として注目されているが、超弾性変形と競合する塑性変形 (永久変形) を十分に抑制する組織制御法が確立されていないため、超弾性変形が不完全であるという問題がある。本研究では、脆性をもたらすので通常は避けるべき  $\omega$  相を  $\alpha$  相 (強化相) の微細析出サイトとして利用する熱処理法を考案した。Ti-Mo-X (X=Al, Mn) において 773K ( $\omega$  相微細析出)  $\rightarrow$  1023K ( $\alpha$  相が  $\omega$  相を起点に微細析出)  $\rightarrow$  1123K ( $\omega$  相のみ消去) の多段階熱処理によって 800MPa 近い強度と完全な形状回復が得られることを明らかにした。また四段階目に 373K 程度での低温熱処理を施すことでさらなる強度・破断歪の増加が可能なることも明らかにした。

## 研究成果の概要 (英文)：

There is no effective method of microstructural control to suppress the slip deformation that competes with superelastic deformation in  $\beta$ -Titanium superelastic alloy, though this alloy is a candidate biomedical superelastic alloy. The superelastic deformation in  $\beta$ -titanium alloy is, therefore, not a perfect one; plastic strain remains after deformation. We propose a new heat-treatment method to precipitate fine  $\alpha$ -phase for strengthening that is nucleated at fine  $\omega$ -phase. The  $\omega$ -phase brings extreme brittleness and is not used in usual heat-treatment of titanium alloy, whereas it is used as a medium for  $\omega$ -phase nucleation in our new method. 800MPa in strength and perfect shape recovery are achieved by a three-step heat-treatment: 773K (fine  $\omega$  precipitation)  $\rightarrow$  1023K (fine  $\alpha$  precipitation at  $\omega$ )  $\rightarrow$  1123K (erasing  $\omega$ ) in Ti-Mo-X (X = Al and Mn). In addition, a low-temperature heat-treatment around 373K as the fourth step improved mechanical property.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：インテリジェント材料、安全・安心材料、組織制御

### 1. 研究開始当初の背景

$\beta$ チタン（体心立方構造チタン）を基とする超弾性チタン合金は新医用機能性材料として注目されている。本合金を実用化する上での問題は、変形後に残留歪みが残り、超弾性変形が不完全なことである。これはトレーニング（繰り返し変形）によって改善できるが、実用上はトレーニングせずに、加工・熱処理のみで完全な超弾性を得ることが必要とされる。

この問題に対し、本研究では高濃度チタン合金の中間温度熱処理時に頻りにみられ極度の脆化を起こす $\omega$ 相を利用し、 $\omega$ 相を強化に有効な析出物の異質核生成サイトとして利用し、力学特性を改善する有効析出物を均一に微細分散させる組織制御法を考案する。

①中温で $\omega$ 相を微細分散、②高温で $\alpha$ 相析出（ $\omega$ 相を核とした微細析出）、③高温で $\omega$ 相の分解、の3段階熱処理によって微細な $\alpha$ 相のみが析出した $\beta$ チタン合金が得られるはずである。

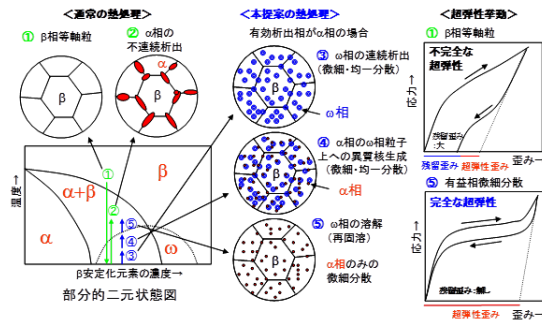


図 1: 多段階熱処理

### 2. 研究の目的

$\beta$ チタン超弾性合金における上記の多段階熱処理法を確立し、塑性変形を抑制した完全な形状回復の発現に取り組む。

### 3. 研究の方法

種々のチタン系超弾性合金を作製し、多段階熱処理により析出形態の制御を行う。特に $\omega$ 相析出形態が、 $\alpha$ 相析出形態と力学特性に与える影響を解明し、完全な形状回復を得るための熱処理法を見出す。

#### (1) 多段階熱処理

- ①  $\beta$ 相溶体化: 600-1400°C ( $\beta$ :bcc 単相)
- ②  $\omega$ 相均一・微細析出: 200 - 800°C
- ③  $\alpha$ 相析出:  $\omega$ 相生成温度より 100-300°C 高い温度にて時効析出
- ④  $\omega$ 相消去:  $\alpha$ 相析出温度より 100-300°C 高い温度にて $\omega$ 相の再固溶
- ⑤ 冷却方法: 炉冷, 空冷, 水冷による組織変化

#### (2) 等温変態曲線 (TTT ダイアグラム)

以上の多段階熱処理のために、特に超弾性特性の優れた合金については 200~1400°C の範囲にて Time-Temperature-Transformation (TTT) ダイアグラムを構築して、組織制御の基盤情報を得る。透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察と熱分析を併用して行う。

#### (3) 超弾性・力学特性評価

引張試験・サイクル試験から力学特性・超弾性特性を評価して、組織との関係性を明らかにする。

### 4. 研究成果

(1) Ti-Mo-X (X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) の力学特性と相変態挙動

4~7mol%Mo を含む Ti-Mo 合金は形状記憶・超弾性効果を示し、Ti-Nb 合金より強度が高い利点があるため、本研究では Ti-Mo 合金を対象とし、3d 遷移金属元素添加による固溶強化と、多段階熱処理による $\omega$ 相微細析出プロセスについてまず検討した。固溶強化のための第三元素として V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の六種類を選んだ。その結果、いずれの添加元素もマルテンサイト変態温度を予想以上大きく低下させ、このため作製したいずれの合金も明瞭な形状記憶・超弾性効果を発現しなかったが、V, Cr, Mn の添加は延性を、Fe, Co, Ni の添加は強度を大きく増加させることを明らかとした。

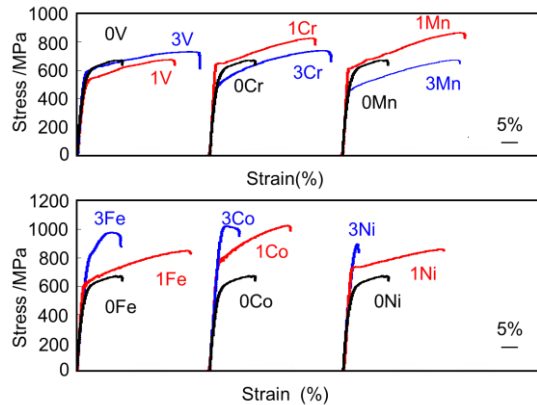


図 2: Ti-Mo-X (X=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) の室温における応力-歪み曲線

#### (2) Ti-5mol%Mo-1mol%Mn (Ti-5Mo-1Mn) の多段階熱処理

(1)にて延性に優れた Mn 添加 Ti-Mo に注目し、中間温度熱処理により $\omega$ 脆性を示しかつ形状記憶特性の良い Ti-5Mo-1Mn 合金を選定して析出強化の為の多段階熱処理による $\alpha$ 相微細分散プロセスの検討を行った。通常の熱処理では、 $\alpha$ 相は粗大に不連続析出するため

に、析出強化に寄与しない。ω相を微細に連続析出させるために、溶体化処理によりβ単相とした合金を低温時効し、中間遷移相であるω相を微細に分散させ、次に中温時効によってω相を核にα相を異質核生成させ、最後に高温時効により脆化相であるω相を消失させることで、β相内に微細なα相のみを分散でき、析出強化が期待できる。結果として、等温熱処理とTEM観察と硬度試験(図3)により、ω相の析出形態(図4)、α相による析出強化の達成に必要な本合金の時間-温度-変態曲線(TTT曲線:図5)とω相からα相の異質核生成条件、および、三段階目の時効前に析出に伴う組成変動が起こることなどを明らかにした。

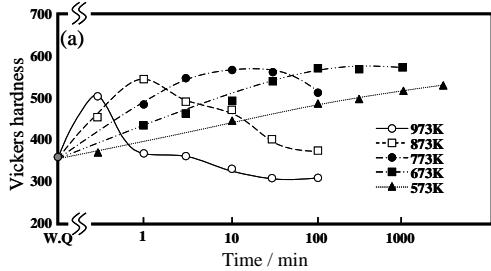


図3: ビッカース硬度の熱処理温度依存性

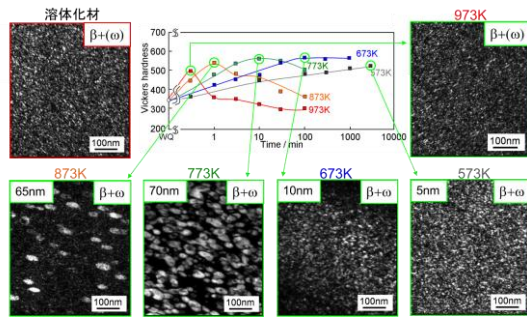


図4: ビッカース硬度とω相析出形態の関係

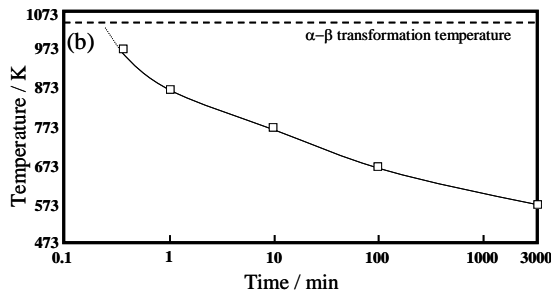


図5: ω相のTTTダイアグラム

以上の結果から、Ti-5Mo-1Mn合金に対する多段階熱処理条件は573K-3000min → 873K-1min → 973K-1minと求められた。引張試験を行い、力学特性を評価したところ、当条件では延性に優れ1GPa近い破断強度を得ることができた(図6)。このことから本研究で

提案する多段階熱処理が強化に極めて有効であることがわかった。

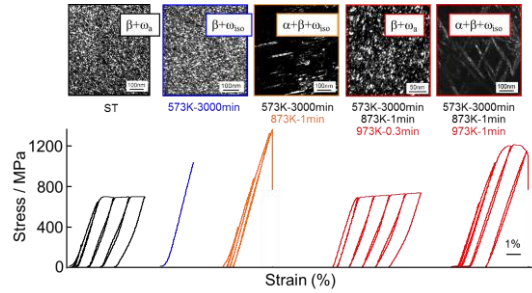


図6: Ti-5Mo-1Mn合金の力学特性に及ぼす熱処理条件・組織の影響

(3) Ti-6mol%Mo-8mol%Al合金の多段階熱処理  
第三元素をAlとしたTi-6Mo-1Al合金に対してもTi-5Mo-1Mnと同様な手順で多段階熱処理を行い、力学特性・形状記憶特性に与える効果を検討した。その結果を図6にまとめる。623Kでω相による強化が始まりほぼ完全な超弾性が現れる。773Kではω相析出による顕著な脆化が開始すること、1023Kではα相の不連続析出が起こるため強度は上昇するが形状記憶特性には悪影響がないことなどがわかった。それらを踏まえ、773K-60min(ω微細析出) → 1023K-60min(α析出) → 1123K-60min(ω消去)の3段階熱処理を行ったところ、強度が800MPaまで顕著に上昇し、しかも変形後の加熱(除荷後に矢印で表示してある)によって完全な形状回復を得ることができた(図7右端)。

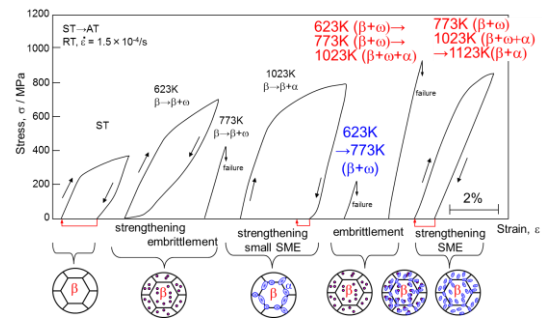


図7: Ti-6Mo-8Al合金の力学特性に及ぼす多段階熱処理条件の影響

(4) Ti-6mol%Cr-3mol%Sn(Ti-6Cr-3Sn)合金に対する4段階目の低温時効の効果

(2)および(3)で有効性を確認した多段階熱処理では、比較的高温で行う3段階目の熱処理後に試料を急冷しているため、過剰空孔が導入されているはずである。そこでこれら過剰空孔を消滅させることでさらなる力学特性の改善が可能であるか検証する為、格子歪みがより大きいTi-6mol%Cr-3mol%Sn合金を用いて、低温時効と力学特性の関係を明らかにした。

1273Kで溶体化処理したTi-6Cr-3Sn合金を373K~673Kの温度で3.6ks時効した。その結果、573K以上では $\omega$ 相による脆化が顕著であることが分かった。この結果はTi-MoおよびTi-Mo-Al合金と類似しており、等温 $\omega$ 相の形成・成長に伴い力学特性が劣化したものと考えられる。ところが、373Kで低温熱処理すると溶体化材よりも高い破断伸びと降伏応力を示した。X線的には溶体化材と低温時効材では差が見られないことから、 $\omega$ 相の成長よりはむしろ、3段階目の熱処理後に急冷された際に導入された過剰空孔の消滅などが力学特性の変化をもたらしていると推察される。

この結果より、既に有効性を明らかにしていた三段階目の時効熱処理の後に、四段階目の低温時効処理を施すことで、さらなる力学特性の改善が可能であることを明らかにした。

#### (5) まとめ

生体用チタン超弾性合金に対して、溶体化 $\rightarrow\omega$ 相微細析出 $\rightarrow\omega$ 相からの $\alpha$ 相析出 $\rightarrow\omega$ 相消去となるような多段階熱処理条件を種々の合金に対して明確にすることで、脆化を伴わずに800MPa以上の高強度と完全な形状回復を得られることが明らかになった。ただし析出に伴い母相の合金組成が変動するので、その点を考慮して合金組成を決定せねばならない。また時効最終段後の急冷によって導入される過剰凍結空孔を消滅させるために373K程度で低温時効を施すことでさらなる力学特性の改善が達成されることも明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計14件)

1. Yasuhiro. Kusano, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka, Shuichi. Miyazaki, Hideki. Hosoda, Phase Constitution and Mechanical Properties of Ti-(Cr, Mn)-Sn Biomedical Alloys, Materials Science Forum, 654-656, 2118-2121, 2010, 査読有
2. Yuri. Shinohara, Takuya. Ishigaki, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka, Hideki. Hosoda, Phase Constituents of Ti-Cr-Au and Ti-Cr-Au-Zr Alloy Systems, Materials Science Forum, 654-656, 2122-2125, 2010, 査読有
3. Yuichi. Nakahira, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka, Shuichi. Miyazaki, Hideki. Hosoda, Effect of nitrogen

Addition on Mechanical Property of Ti-Cr-Sn Alloy, Materials Science Forum, 654-656, 2126-2129, 2010, 査読有

4. Hideki. Hosoda, Makoto. Taniguchi, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka, Shuichi. Miyazaki, Effect of Aging on Mechanical Properties of Ti-Mo-Al Biomedical Shape Memory Alloy, Materials Science Forum, 654-656, 2150-2153, 2010, 査読有
5. Tomonari. Inamura, Hideki. Hosoda, Hiroyasu. Kanetaka, Hee. Young. Kim, Shuichi. Miyazaki Self-Accommodation Morphology in Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy, Materials Science Forum, 654-656, 2154-2157, 2010, 査読有
6. Masaki. Tahara, Hee. Young. Kim, Hideki. Hosoda, Tae-Hyun. Nam, Shuichi. Miyazaki, Effect of nitrogen addition and annealing temperature on superelastic properties of Ti-Nb-Zr-Ta alloys, Materials Science and Engineering A, 527, 6844-6852, 2010, 査読有
7. Y. Al-Zain, H. Y. Kim, T. Koyano, H. hosoda, T. H. Nam and S. Miyazaki, anomalous temperature dependence of the superelastic behavior of Ti-Nb-Mo alloys, Acta Materialia, 59, 1464-1473, 2010, 査読有
8. Y. Kusano, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki, Phase Constitution and Mechanical Property of Ti-Cr and Ti-Cr-Sn Alloys Containing 3d Transition Metal Elements, Advanced Materials Research, 89-91, 307-312, 2010, 査読有.
9. H. Hosoda, Y. Horiuchi, T. Inamura, K. Wakashima, H. Y. Kim and S. Miyazaki, Effect of Carbon Addition on Shape Memory Properties of TiNb Alloys, Mat. Sci. Forum, 2046-2051, 2010, 査読有.
10. T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Y. Kim, K. Wakashima, S. Miyazaki and H. Hosoda, Stress Amplitude Dependence of Internal Friction in TiNbAl Shape Memory Alloys, Mat. Sci. Forum, 2064-2067, 2010, 査読有.
11. T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Hosoda, H. Y. Ki

m and S.Miyazaki, Crystallographic Orientation and Stress-amplitude Dependence of Damping in Martensite in Textured Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy, Acta Materialia, accepted, 2010, 査読有.

12. 細田秀樹, 生体用形状記憶・超弾性合金の開発, 工業材料誌, 57, 53-57, 2009, 査読無.
13. Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki, Self-accommodation in Ti-Nb Shape Memory Alloys, Acta Materialia, 57, 4054-4064, 2009, 査読有.
14. C. Y. Chai, Y. W. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki, Interfacial defects in Ti-Nb shape memory alloys, Acta Materialia, 57, 3088-3097, 2008, 査読有.

[学会発表] (計 48 件)

1. Hideki Hosoda, Development of Biomedical Shape Memory Alloys, International Workshop on Nano, Bio and Amorphous Materials, 2010/8/9, Tohgatta, Miyagi-Zao.
2. Uichi. Nakahira, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka, Shuichi. Miyazaki and Hideki. Hosoda, Effect of nitrogen Addition on Mechanical Property of Ti-Cr-Sn Alloy, PRICM7, 2010/8/3, Cairns Australia (Cairns Convention Centre).
3. Yuri. Shinohara, Takuya. Ishigaki, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka and Hideki. Hosoda, Phase Constituents of Ti-Cr-Au and Ti-Cr-Au-Zr Alloy Systems, PRICM7, 2010/8/3, Cairns Australia (Cairns Convention Centre).
4. Tomonari. Inamura, Hideki. Hosoda, Hiroyasu. Kanetaka, Hee. Young. Kim and Shuichi. Miyazaki, Self-Accommodation Morphology in Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy, PRICM7, 2010/8/3, Cairns Australia (Cairns Convention Centre).
5. Yasuhiro. Kusano, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka, Shuichi. Miyazaki and Hideki. Hosoda, Phase Constitution and Mechanical Properties of Ti-(Cr, Mn)-Sn Biomedical

Alloys, PRICM7, 2010/8/3, Cairns Australia (Cairns Convention Centre).

6. Hideki. Hosoda, Makoto. Taniguchi, Tomonari. Inamura, Hiroyasu. Kanetaka and Shuichi. Miyazaki, Effect of Aging on Mechanical Properties of Ti-Mo-Al Biomedical Shape Memory Alloy, PRICM7, 2010/8/2, Cairns Australia (Cairns Convention Centre).
7. H. Hosoda, Y. Horiuchi, T. Inamura, K. Wakashima, H. Y. Kim and S. Miyazaki, Effect of Carbon Addition on Shape Memory Properties of TiNb Alloys, Thermec' 2009, 2009/8/28, Berlin, Germany.
8. T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Y. Kim, K. Wakashima, S. Miyazaki and H. hosoda, Stress Amplitude Dependence of Internal Friction in TiNbAl Shape Memory Alloys, Thermec' 2009, 2009/8/27, Berlin, Germany.
9. Y. Kusano, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki, Phase Constitution and Mechanical Property of Ti-Cr and Ti-Cr-Sn Alloys Containing 3d Transition Metal Elements, Thermec' 2009, 2009/8/27, Berlin, Germany.
10. H. Hosoda, T. Inamura, K. Wakashima, Phase Stability of E21(Fe, Co, Ni)<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub> Intermetallic Carbides, 2008 MRS Fall Meeting, 2008/12/4, Boston Marriott Copley Place.
11. S. Tsutsumi, T. Inamura, K. Wakashima, and H. Hosoda, Phase Constitution of the Au-Cu-Ga-Mn Quaternary System. 2008 MRS Fall Meeting, 2008/12/3, Boston Marriott Copley Place.
12. T. Inamura, Y. Kinoshita, K. Wakashima, S. Miyazaki and H. Hosoda, Texture development and mechanical property of severely cold-rolled Ti-24mol%Nb-3mol%Al shape memory alloy. 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials. 2008/11/19, Nagoya University.
13. T. Inamura, Y. Kinoshita, K. Wakashima,

S. Miyazaki and H. Hosoda, Texture development and mechanical property of severely cold-rolled. 4th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials. 2008/11/19, Nagoya University.

14. H. Hosoda, Titanium Based Biomedical Shape Memory Alloys. 2008 Asian Forum on Light Metals. 2008/11/6, Ramada Plaza Jeju Hotel.

15. T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki, Plane Defect Inside  $\alpha$ -Martensite Plate in Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy. International Conference on Martensitic Transformations. 2008/7/4, USA Le Fonda on the Plaza

16. H. Hosoda, R. Tachi, T. Inamura, K. Wakashima and S. Miyazaki, Shape Memory Characteristics of TiAuCo Biomedical Shape Memory Alloys, International Conference on Martensitic Transformations. 2008/7/4, USA Le Fonda on the Plaza.

17. H. Saito, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki, Shape Memory Properties of Ti-Mo Alloys Containing 3d Transition Metal Elements. 11th International Conference on New Actuators. 2008/6/10, Bremen, Germany.

[図書] (計 3 件)

1. 細田秀樹, 日刊工業新聞社, ニッケルフリー生体用形状記憶・超弾性合金, 2008, 142-152.
2. 細田秀樹, コロナ社, 形状記憶合金・超弾性合金, 2008, 52-58.
3. H. Hosoda and T. Inamura, Woodhead Publishing in Materials, Mechanical properties of shape memory alloys, 2008, 20-36.

[その他]

ホームページ等

<http://www.mater.pi.titech.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細田秀樹 (HOSODA HIDEKI)

東京工業大学・精密工学研究所・教授

研究者番号：10251620

(2) 研究分担者

稲邑朋也 (INAMURA TOMONARI)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授

研究者番号：60361771

若島 健司 (WAKASHIMA KENJI)

東京工業大学・精密工学研究所・教授

研究者番号：70016799