

機関番号：12102

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~2010

課題番号：20560646

研究課題名 (和文) チタン-ジルコニウム系生体用超弾性合金の組成最適化および内部組織制御

研究課題名 (英文) Composition Optimization and Microstructure Control of Ti-Zr Base Biomedical Superelastic Alloys

研究代表者

金 へよん (KIM HEE YOUNG)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授

研究者番号：20333841

研究成果の概要 (和文) : 生体に安全な元素のみで構成された新たな β 型チタン基超弾性合金の開発を目的とした。Ti-Zr-Nb-(O, N) 系合金において各添加元素が変態温度、結晶構造および機械的特性に及ぼす影響を系統的に調べた。その結果、大きい回復歪みおよび高い超弾性変形応力を同時に有する Ti-Zr 系超弾性合金の合金設計指針を確立した。また、加工熱処理による内部組織と機械的特性の変化を調べ、各合金の超弾性特性を最大限引き出す加工熱処理条件を確立した。

研究成果の概要 (英文) : The objective of this research is to develop novel β -Ti base superelastic alloys composed of biocompatible alloying elements. The effects of alloying elements on transformation temperature, crystal structure and mechanical properties of Ti-Zr-Nb-(O, N) alloys were systematically investigated. As a result, the alloy design principle for Ti-Zr base superelastic alloys with a large recovery strain and high superelastic stress was established. The effect of thermomechanical conditions on microstructure and mechanical properties was also investigated, and the optimum thermomechanical condition for each alloy was established.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：金属物性

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：バイオマテリアル、形状記憶合金、超弾性合金、チタン合金

1. 研究開始当初の背景

ガイドワイヤ、ステント、塞栓用コイル、歯科矯正用具、人工関節などの様々な医療機器で形状記憶・超弾性機能が使われているが、医療用の形状記憶・超弾性材料として実用化されているのは Ti-Ni 合金 (ニチノール) のみである。ところが、Ti-Ni 合金はアレルギー性の強い Ni を半量含んでいるため生体適

合性の観点から不安な要素を含んでいる。

これまでに Ti-Nb-Sn、Ti-Nb-Al、Ti-Mo-Sn、Ti-Nb-Ta-Zr、Ti-10V-2Fe-3Al-N、Ti-Nb-Ta、Ti-Nb-Zr、Ti-Nb-Mo、Ti-Nb-O、Ti-Nb-Au、Ti-Nb-Pt など様々なチタン基超弾性合金が報告されているが、まだ実用可能な性能には至っていないのが現状である。これらの既存の β -Ti 基形状記憶・超弾性合金における最も大

きな問題は回復歪みが小さく、すべり変形応力が低いことである。即ち、実用 β -Ti 基超弾性合金の開発のためには回復歪みの増加とすべり変形応力の上昇が課題である。

2. 研究の目的

本研究は、大きい回復歪みと高い超弾性変形応力を同時に実現し、実用 Ti-Ni 合金に匹敵する超弾性特性を発現する生体用超弾性合金の開発を目的とした。そのため Ti-Zr-Nb-(N, O) 合金を提案し、変態温度、母相とマルテンサイト相の結晶構造、すべり変形臨界応力の組成依存性を系統的に調べ、組成を最適化すること、また、加工熱処理による内部組織と超弾性特性の変化を系統的に調べ、特性を最大限引き出すための超弾性処理法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

Zr 濃度を 0~24at.%, Nb 濃度を 10~26at.% の範囲で変化させた Ti-Zr-Nb-(O, N) 合金をアルゴンアーク溶解法により作製した。均質化処理後に 98%の冷間圧延を行い、様々な条件で熱処理を施し、内部組織および機械的特性評価用の試験片を用意した。母相とマルテンサイトの結晶構造と格子定数は X 線回折装置を用いて測定した。変態特性と変形挙動は高感度示差走査熱量測定、一定応力下の熱サイクル試験、負荷-除荷サイクル試験を用いて評価した。また、内部組織は X 線回折、電子顕微鏡観察により調べた。

4. 研究成果

(1) Ti-Zr 基超弾性合金の組成最適化:

室温(体温)で超弾性を示すためには合金のマルテンサイト変態温度が室温以下でなければならない。そのため本研究ではまず Ti-Zr-Nb-(O, N) 合金における変態温度の組成依存性を明らかにした。Zr, Nb, N および O はいずれもマルテンサイト変態温度を低下させることが分かった。高 Nb・低 Zr の組成では 1at%添加により Nb は約 40K, Zr は 35K, N および O は 160K 程度変態温度を下げたが、低 Nb・高 Zr の組成では、マルテンサイト変態温度を下げる効果が異なり、Zr は 25K, N および O は 80K 程度変態温度を下げた。Zr の濃度が高くなると変態温度に及ぼす N および O の影響が弱くなったのは、Zr 濃度の増加に伴い母相の格子定数が大きくなったのが原因であると考えられる。また、各添加元素の量を調節することにより、様々な組成で超弾性が発現することが分かった。例えば、Ti-6Zr-22Nb, Ti-10Zr-19Nb, Ti-12Zr-18Nb, Ti-14Zr-16Nb, Ti-18Zr-15Nb, Ti-20Zr-14Nb 合金において、室温で良好な超弾性が確認できた。また O および N を添加すると超弾性を示す Nb 濃度は低下した。例えば、Ti-18Zr-Nb

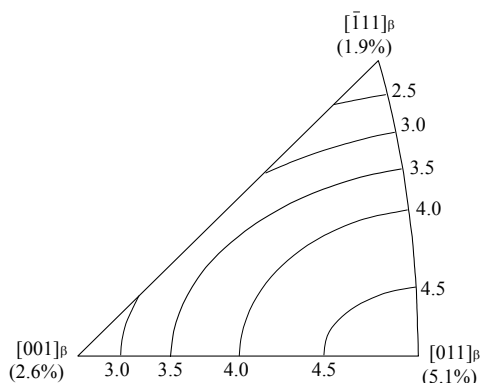


図1. Ti-18Zr-15Nb 合金の変態歪みの方位依存性

合金の場合、15Nb で超弾性を示したが、0.5%の N 添加材の場合は 14Nb で、1.0%の N 添加材では 13Nb で超弾性を示した。

超弾性回復歪みはマルテンサイト変態に伴う格子変形歪み成分と弾性歪み成分を有している。格子変形歪みはマルテンサイト相の結晶構造と母相の結晶構造によって決まるため Ti-Zr-Nb-(O, N) 合金において母相とマルテンサイト相の結晶構造を系統的に調べた。調べたすべての組成において母相は体心立方晶でマルテンサイト相は斜方晶であった。Nb は母相の格子定数には大きい影響はなかったが、マルテンサイト相の格子定数を大きく変化した。マルテンサイト相の結晶構造は Nb 濃度が少なくなるほど六方晶に近づき、Nb 濃度が大きくなるほど母相の体心立方晶に近づいた。その結果、Nb 濃度が減少するとマルテンサイト変態時の格子変形歪みは増加した。一方、Zr の濃度の増加に伴い母相とマルテンサイト相の格子定数は大きくなったが変態歪みには大きい影響がなかった。また、酸素と窒素は本研究で調べた範囲(1.5at%まで)では母相とマルテンサイト相の結晶構造には大きい影響がなかった。以上の結果から室温でマルテンサイト変態を示す組成で比較すると、Zr 濃度が高いほど格子変形歪みが大きくなることが分かった。

母相とマルテンサイト相の格子対応から変態歪みの結晶方位依存性が算出できる。例として Ti-18Zr-15Nb 合金の変態歪みの方位依存性を図 1 に示した。引っ張り変形時の変態歪みは母相の $\langle 110 \rangle$ 方向で最も大きい 5.1% が得られ、 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ 方向に近づくとき小さくなることがわかる。即ち、試料の結晶方位がすべて $\langle 110 \rangle$ 方向に揃うと最大歪み 5.1% が得られることが分かる。

負荷-除荷引張試験により各合金の超弾性特性を調べた結果、Zr の添加量が増加することにより回復歪みが増加した。これは Zr は格子変形歪みを減少させず、マルテンサイト変態温度を室温以下に低下させたためである。Zr の添加はすべり臨界応力の上昇には効果がなかった。例として、Ti-18Zr-15Nb、Ti-18Zr-14Nb-0.5N、Ti-18Zr-13Nb-1N 合金の

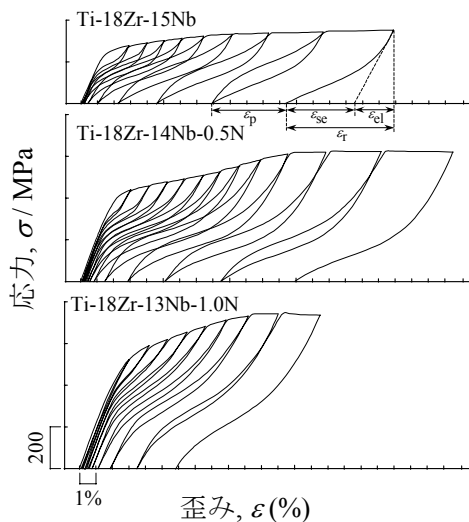


図 2. Ti-18Zr-Nb-N 合金の超弾性特性

負荷・除荷サイクル試験の結果を図 2 に示す。Ti-18Zr-15Nb 合金の場合は 3.5%の最大回復歪みが得られた。その中で変態歪み成分は 2%程度であり、図 1 で示した最大歪み 5.1%に比べ小さいことが分かる。これは二つの理由に起因する。結晶配列、即ち集合組織が変態歪の大きい方向に揃っていないことと、すべり臨界応力が低いいためマルテンサイト変態と同時に塑性変形が起きたのが原因である。Ti-18Zr-14Nb-0.5N 合金ではすべり臨界応力 500MPa 回復歪み 5%を示す良好な超弾性を示した。これは N の固溶強化によりすべり臨界応力が上昇したためである。1at%の N を添加するとすべり臨界応力がさらに上昇したが、破断伸びおよび回復歪みは減少した。1.5at%以上の添加材では冷間加工性が悪くなった。0 添加材の場合も N 添加材と同様な傾向を示したが、超弾性特性は N 添加材に比べて良くなかった。以上の結果から、N は超弾性回復歪みの増加とともに超弾性変形応力の上昇に有効であることが分かった。

前述のように超弾性回復歪みの増加のためには Zr 濃度を増加させると同時に Nb 濃度の減少が必要であるが、Nb 濃度が減少すると ω 相が生成しやすくなり、超弾性の安定性は低下した。急冷時に形成された非熱的 ω 相は、マルテンサイト変態誘起応力を上昇させ、応力ヒステリシスを増加させることが分かった。また、Nb 濃度の減少に伴い時効 ω 相の生成温度が低下し、373K でも時効 ω 相による機械的特性の劣化が見られた。酸素および窒素の添加は ω 相の抑制にも有効であることが分かった。

(2) Ti-Zr 基超弾性合金の組織制御:

図 1 に示すように変態歪みは結晶方位に強く依存する。そのため加工熱処理による集合組織の変化を調べた。99%冷間圧延材を用い加工集合組織を調べた結果、加工集合組織は

Nb 濃度に強く依存した。Ti-26Nb 合金は (002)<110>加工集合組織が強く発達したが、Nb 濃度の減少に伴い (112)<110>および (113)<471>に変化した。また集合組織の強度も弱くなった。Ti-Zr-Nb 合金でも同様な Nb 依存性を示し、Ti-18Zr-18Nb 合金では強い (002)<110>加工集合組織が形成したが、Ti-18Zr-15Nb では弱い (113)<471>集合組織が確認できた。酸素と窒素の添加は加工集合組織には大きい影響がなかった。(002)<110>加工集合組織が強く発達した場合、再結晶集合組織は (112)<110>が強く形成された。いずれの集合組織も圧延方向には格子変形歪みが大きい<110>を向いていることから、超弾性特性の改善に有効であることが分かった。しかし、加工集合組織が (113)<471>の場合は、再結晶集合組織として弱い (110)<001>集合組織が形成され、超弾性特性の改善に不利なことが分かった。Ti-18Zr-15Nb 合金で回復歪みの変態歪みより小さくなったのは、引張方向に変態歪みが小さい結晶方位成分が多くなったことも一つの原因である。

冷間加工後焼鈍温度が内部組織および超弾性特性に及ぼす影響を調べた。酸素と窒素無添加材の場合は、焼鈍温度が低いほど結晶粒径が小さくなりすべり臨界応力が上昇し、超弾性特性が改善できた。しかし、焼鈍温度が 500°C以下では加工組織の回復が起きず、超弾性は示さなかった。一方、酸素・窒素添加材の場合は無添加材と異なり、焼鈍温度が β -転移点 (β -トランザス) より低くなるとすべり臨界応力が低下した。これは酸素と窒素が強い α 相安定化元素であり、母相の β 相より α 相に多く固溶し、母相の固溶強化の効果が弱くなったためである。以上の結果から、酸素・窒素無添加材の熱処理温度は β -転移点以下の 600~700°C、酸素・窒素添加材は熱処理温度が β -転移点直上が最適であることが分かった。

(3) 超弾性特性劣化機構の解明:

実用化のためには耐久性の評価が不可欠である。本研究では、最大 500 サイクルの付加・除荷試験を行い β 型 Ti 基超弾性合金における超弾性特性の劣化機構を明らかにし、また超弾性特性の改善方法を検討した。図 3 に例として Ti-26Nb および Ti-23Nb-1N 合金のサイクル試験結果を示す。サイクル数の増加に伴いマルテンサイト誘起応力が低下し、回復歪が減少することが分かる。これは、サイクル時に塑性変形が導入されマルテンサイト相を安定化させたためである。窒素の添加はすべり臨界応力を大きく上昇させたため、サイクル特性の改善に非常に有効であった。また、低温焼鈍や時効処理によるすべり臨界応力の上昇、Zr の添加による変態歪の増加もサイクル特性の改善に有効であった。

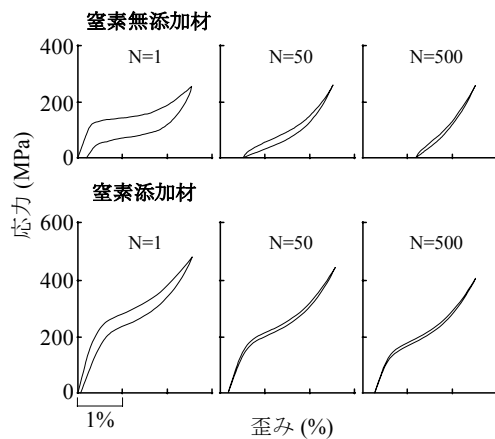


図 3. 超弾性特性に及ぼす窒素添加の効果

(4) Ti 基合金のマルテンサイト変態挙動及ぼす侵入型元素添加の影響：

酸素や窒素の添加は Ti 基合金のマルテンサイト変態挙動の大きい影響を及ぼすことが分かった。ある濃度以上の酸素と窒素添加材では示差走査熱量測定ではマルテンサイト変態が確認できなくなった。応力を付加するとマルテンサイト変態が生じるが、無添加材に比べ応力ヒステリシスが非常に小さいことが分かった。これは酸素や窒素による応力場が長範囲のマルテンサイト変態を妨げるためであると考えられる。

(5) まとめ

Ti-Zr-Nb-(N, O) 合金系において、変態温度、母相とマルテンサイト相の結晶構造を系統的に調べ、優れた超弾性を示す最適な組成範囲を決定した。また、各合金の超弾性特性改善のための最適な加工熱処理条件を確立した。本研究で得られた Ti-Zr-Nb-(N, O) 合金は高い超弾性変形応力を示しながら最大回復歪みはこれまで報告された Ti-Nb 系超弾性合金に比べ 2 倍以上大きい値を示した。今後、集合組織の制御や ω 相の抑制により更なる特性改善が期待できる。

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 13 件)

- ① M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam, S. Miyazaki, Effect of Nitrogen Addition and Annealing Temperature on Superelastic Properties of Ti-Nb-Zr-Ta alloys, Materials Science and Engineering A, 査読有, Vol. 527, 2010, pp. 6844-6852
- ② Y. Nii, T. Arima, H. Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Randomness on Ferroelastic Transitions: Disorder-induced

Hysteresis Loop Rounding in Ti-Nb-O Martensitic Alloy, Physical Review B, 査読有, Vol. 82, 2010, 214104

- ③ M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of Nitrogen Addition on Superelasticity of Ti-Zr-Nb alloys, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, 2009, pp. 2726-2730
- ④ H. Tobe, H. Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Nb Content on Deformation Textures and Mechanical Properties of Ti-18Zr-Nb Biomedical Alloys, Materials Transactions, 査読有, Vol. 50, 2009, pp. 2721-2725
- ⑤ C. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Self-accommodation in Ti-Nb Shape Memory Alloys, Acta Materialia, 査読有, Vol. 57, 2009, pp. 4054-4064

[学会発表] (計 6 件)

- ① H. Y. Kim, M. Tahara, H. Hosoda, T. H. Nam, S. Miyazaki, Effect of O and N Addition on Superelastic Properties of Ti-Nb Base Alloys, Eighteenth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials, 2009. 12. 12, Tohoku University
- ② 金熙榮, 新居陽一, 細田秀樹, 宮崎修一, Ti-Nb-O 合金の変形挙動に及ぼす酸素濃度の影響, 日本金属学会秋期大会, 2009. 9. 16, 京都大学
- ③ 金熙榮, 細田秀樹, 宮崎修一, Ti-Nb 合金の変態・変形特性に及ぼす侵入型元素添加の影響, 日本金属学会秋期大会, 2008. 9. 24, 熊本大学
- ④ H. Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of Interstitial Elements on Superelastic Properties of Ti-Nb Alloys, International Conference on Martensitic Transformation, 2008. 7. 4, Santa Fe, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金 へよん (KIM HEE YOUNG)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・准教授
研究者番号：20333841

(2) 研究協力者

宮崎 修一 (MIYAZAKI SHUICHI)
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授
研究者番号：50133038