

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630343

研究課題名(和文) 高生体安全性・X線造影性金チタン超弾性合金の低温時効強化機構の解明と実用可能性

研究課題名(英文) Study on anomalous low temperature aging and strengthening of gold-titanium based superelastic alloys exhibiting high biocompatibility and X-ray radiography for practical applications

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Au-Ti二元系およびCoを含む3・4元系合金を用い、OFZ法で単結晶化を試みたが作製に成功せず、包晶などの固相反応と推測された。このため多結晶を用いて研究した結果、Ti過剰非化学量論組成で良好な機械的性質を有すること、二元系では時効の影響が見られないが、Co添加合金では時効が起こることを明らかにした。二元系の平衡析出相はA15 AuTi₃であるが、Co添加によりL12相となった。この析出相の寸法はサブnm～数マイクロと比較的大きく、さらにAPBや空孔クラスタなどのナノ構造変化は認められなかったことから、時効による低温異常強化はCo添加で安定化したL12析出相に起因すると考えられた。

研究成果の概要(英文)：Au-Ti binary and Co added ternary and quaternary alloy systems were used in this study. Several trials were done to fabricate single crystals using OFZ method, but no single crystal was obtained. Probably, some complex phase reactions containing peritectic reaction is related to solidification. Then, instead of single crystal, we used polycrystal alloys for further researches. It was found that Ti-rich offstoichiometric alloys exhibit good mechanical properties, and that aging behavior is not observed in Au-Ti binary alloys but Co-added alloys only. The equilibrium second phase is A15 AuTi₃ in the binary system but it is changed to be L12 phase by Co addition. By TEM observations the size of this precipitates is relatively large from sub nm to a few microns, and no clear microstructural change is recognized such as APB and vacancy cluster. Then, the anomalous low temperature aging must be due to the L12 precipitates stabilized by Co addition.

研究分野：材料工学

キーワード：低温時効 ナノ構造変化 微細組織 平衡相 非化学量論組成 機械的性質 金合金

1. 研究開始当初の背景

日本人の死亡原因として2位の心疾患と3位の脳血管疾患の合計は、第1位の癌と同程度である。このため、これらの治療のためのステントやカテーテルなどの血管内器機による治療の重要性が増している。このため柔軟で信頼性の高い超弾性合金 TiNi の利用が進んでいるが、Ni は生体アレルギー性(発ガン)であり、より安全な生体用超弾性チタン合金の研究が世界的に活発で、申請者も TiNbAl 等を開発し注目されている。このような血管内治療機器の留置には、レントゲン撮影を繰り返し位置を確かめながら移動させる必要がある。しかし、これまでの材料は、どれもレントゲン撮影で見え難いため、手術が難しくなったり被爆量が増えるなどの問題がある。このため、生体安全性に加え、原子散乱因子が大きくレントゲン造影性の高い「金」等の重元素を主要構成元素として含む材料が必要と考え、600 で動く高温形状記憶合金 AuTi に着目し、Co 添加により体温程度の動作発現にも成功した。しかし、溶製直後材では、目的の超弾性は発現しなかった。しかし、偶然、作製した AuTi-18mol%Co 合金の機械試験を1年後に再度行ったところ、超弾性と、強度と延性の向上を見いだした。ミクロ組織の明瞭な変化は認められなかった。この室温時効による超弾性の発現は、本合金の融点 T_m =約 1800K と比べ室温 $0.17T_m$ は低温であることから、常識的には原子拡散しないこと、また、溶体化処理材で、同じマルテンサイト変態温度を有する材料では超弾性が発現しないことから、この現象は異常な挙動である。

2. 研究の目的

本研究では、この室温で一年間保持後に発現した超弾性の発現と機械的性質の向上がどのような機構で起こるものか明らかにすることを目的とする。このため、OFZ 法により単結晶を作製し、それを用い、高分解能電子顕微鏡観察およびその場加熱/引張観察等を行い、このような低温で起こる新奇な強化機構を解明し、本合金の実用化の可能性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

Co 添加 AuTi 合金の自然時効による機械的性質の向上と超弾性発現の現象を解明するために、組成、熱空孔導入の溶体化温度と時効条件(室温~400)を検討する。さらに機構の解明のために、OFZ 法で単結晶を作製する。この単結晶を用い、基本的変形挙動を解明する。これには単結晶を用い、変形の方位依存性と温度依存性を調べる。次に、組織変化の源である異常な原子拡散について、拡散対法にて拡散挙動を解析し、さらに、時効によるナノ自己組織化を高分解能透過型電子顕微鏡により、さらに、ナノ自己組織形成や機械的性質との関係を明ら

かにする。以上を総合し、本強化機構の解明と、新材料の実用化の可能性を検討することを目的とする。

4. 研究成果

AuTi-Co および AuTi-Co-Nb 合金単結晶作製のために、光学式浮融帯溶解法(OFZ 法)により、長さ約 6cm の合金ロッド二本を一度に用い、単結晶の作製を試みた。組成、温度、引き上げ速度、回転速度などの条件を変えつつ数多くのトライアルを繰り返したが、残念ながら目的の単結晶を得ることはできなかった。OFZ 後の合金の組織観察を行うと、結晶粒は特に粗大化していることも無かった。このため、液相から B2 AuTiCo 固相の形成は、包晶系反応などの単結晶が得られにくい相反応であると考えられた。残念ながら所有の DSC の最高使用温度では溶解は確認できなかったため、熱分析などにより液層から固相形成反応を評価することはできなかった。このため、研究目的の単結晶をえることができず、また、単結晶を用いた研究を断念し、以後の研究は多結晶で行うこととした。このため、本研究で目的とした合金のすべり系や変形挙動の温度依存性・方位依存性については断念した。その代わりに、拡散挙動や雰囲気からの不純物酸素の影響などをより調べることとし、参加についても調べることとした。まず、組成の影響として第4添加元素 Cr, Nb, Mo などの影響を調べた。

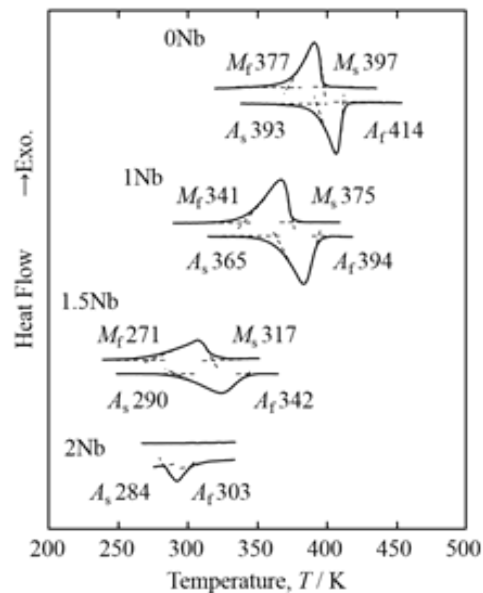


図1 Nbを含むAu-51Ti-18Co合金の示差熱分析(DSC)曲線

図1は0~2mol%Nbを添加したAu-51Ti-18Coの熱分析曲線である。Nbを添加することでマルテンサイト変態温度が低下することがわかる。この合金を元に、室温にて引張試験を行った。その結果を図2に示す。このように、2Nb添加合金にて時効無しでも超弾性が発現することが分かった。これは、Nb添加

によりマルテンサイト変態温度が低下し、また、固溶強化によりすべり臨界応力が向上したためと考えている。また、この合金の格子ひずみは 7.4% 程度と高く、実用化に向いていることがわかった。

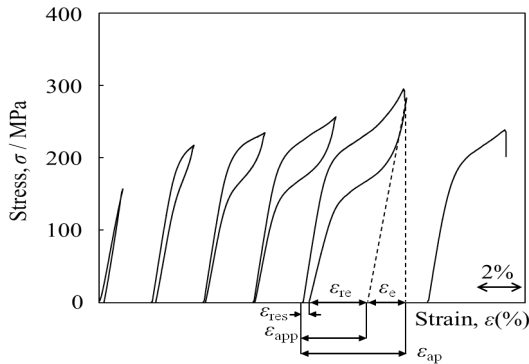


図 2 Au-51Ti-18Co-2Nb 合金の室温における荷重-除荷引張サイクル試験結果

拡散挙動としては、AuTi における Co の拡散については調べているため、本研究では Nb などの有効添加元素の拡散を拡散対法で調べることとした。図 3 は AuTi と Nb 間の拡散パスである。AuTi からは一度 Au 過剰側の C11_b 相を経由し、Au 不測側の Au₃Ti を形成し、Nb に向かうなど、Au 組成が急に変化することが分かった。

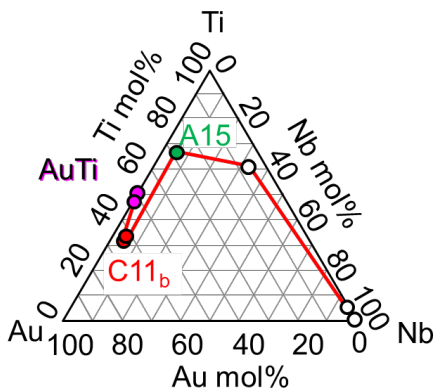


図 3 AuTi/Nb 拡散対における拡散経路図

以上より、AuTiCo 合金への時効挙動を調べることにした。ここでは、室温で超弾性が認められる Nb 添加合金の結果を紹介する。Nb 添加合金では時効前でも超弾性が発現するが、この合金を 300 で時効しても、マルテンサイト変態温度はやや低下し、また、400 時効では顕著に変態温度が低下した。一方、Au-Ti 二元系合金のマルテンサイト変態温度に及ぼす時効温度の影響について図 4 に示す。Au-55mol%Ti などの Au-Ti 二元合金では Co 添加合金のような時効による効果が見られないことがわかる。以上を総合すると、Co を 15mol% 以上含む合金で低温時効が見られるようである。

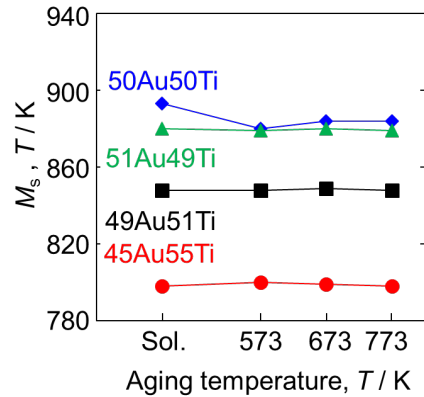


図 4 Au-Ti 二元合金のマルテンサイト変態温度に及ぼす時効温度の影響

次に、組成の影響として非化学量論組成に着目し、18Co を一定として、Ti 濃度を変化させた非化学量論組成について検討した。その結果、Ti 不測側では極めて脆く、塑性変形をほぼ示さないことが分かった。また、化学量論組成よりも 51Ti で最も強度と延性に優れ、さらに超弾性も発現した。このため、Ti 過剰非化学量論組成の利用が機械的性質としては最も良いことがわかり、本合金系ではこの現象は初めて見いだされ、実用的価値が高い物である。また、超弾性の発現には必ずしも低温時効が必須ではないことが分かった。

さらに、超弾性の発現する Au-51Ti-18Co 合金を用い、溶体化処理材と時効材の内部組織を比べることとした。図 5 は TEM 写真と対応するナノビーム回折図形である。

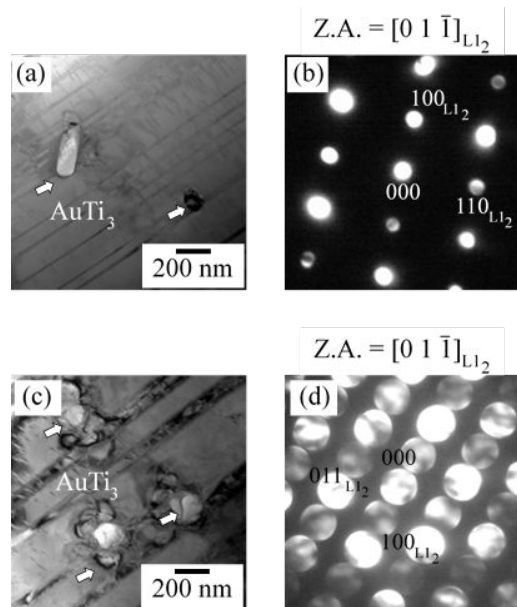


図 5 Au-51Ti-18Co 合金の TEM 組織写真および対応するナノビーム回折図形。(a), (b)溶体化処理材, (c),(d)時効処理材。

すると、下記のように、共に第二相 $AuTi_3$ が生成していた。この $AuTi_3$ は Au-Ti 二元系状態図では $A15$ 結晶構造を有する平衡相である。しかし、TEM による回折パターンからは、fcc を基調とする $L1_2$ 構造であることが分かった。 $AuTi_3$ は、合金中の酸素濃度が高い場合に生成することがあるという報告があるため、酸素分析も行ったが、酸素が有意に増えていることもなかった。したがって、この $AuTi_3$ 形成については、Ti 過剰側で溶解度限を超えたため、および、Co を添加したために生成したものと考えている。時効材では、あまり明瞭では無いが、 $AuTi_3$ の量が増えているように思われた。これらのいずれも強度が高く超弾性が見られるため、Co 添加により生成した $L1_2$ $AuTi_3$ 相が本合金の機械的性質を向上させる物と考えている。ただし、本析出物がなぜおよびどのように機械的性質を向上させているかについては、今後、詳細に調べていきたいと考えている。

また、さらに、 $AuTi$ 合金、 $AuTiCo$ 合金、 $AuTiCoNb$ 合金の酸化についても調べ、Co や Nb 添加した合金では耐酸化性が向上することも明らかにした。これらの耐酸化性の向上は価電子効果による酸素空孔数の減少により説明できる。また、時効による機械的性質の向上は、酸素（酸化）の影響で無いこともわかった。

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2件、共に査読有)

H. Shim, M. Tahara, T. Inamura, K. Goto, Y. Yamabe-Mitarai and H. Hosoda: Effect of Nb Addition on Martensitic Transformation Behavior of $AuTi-15Co$ Based Biomedical Shape Memory Alloys, *Materials Transactions*, 56 (2015) 429-434. DOI: 10.2320/matertrans.M2014418

H. Shim, M. Tahara, T. Inamura, K. Goto, Y. Yamabe-Mitarai and H. Hosoda: Oxidation Behavior of $Au-55$ mol% Ti High Temperature Shape Memory Alloy during Heating in $Ar-50vol\%O_2$ Environment, *Materials Transactions*, 56 (2015) 600-604. DOI: 10.2320/matertrans.M2014468

[学会発表](計13件)

細田秀樹: 生体用形状記憶・超弾性合金の開発, 日本塑性加工学会第55回塑性加工技術フォーラム「先進医療・生体用材料とその塑性加工技術の最前線」(招待講演), 首都大学東京秋葉原サテライトキャンパス, 2014年4月22日
Taywin BUASRI, Hyun bo Shim, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Kenji Goto, Hiroyasu Kanetaka, Yoko Yamabe-Mitarai,

Hideki Hosoda: Mechanical Properties of $AuTi-18Co$ Shape Memory Alloys with offstoichiometric compositions, 第155回日本金属学会秋期大会, 名古屋大学千種キャンパス, 2014年9月24日-26日
シム ヒョンボ, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 御手洗容子, 後藤研滋: $AuTi$ と Nb の拡散接合および反応層形成, 第155回日本金属学会秋期大会, 名古屋大学千種キャンパス, 2014年9月24日-26日
Taywin BUASRI, Hyun bo Shim, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Kenji Goto, Hiroyasu Kanetaka, Yoko Yamabe-Mitarai, Hideki Hosoda, "Effect of Aging Treatment on Deformation Behavior of $Au-51Ti-18Co$ Biomedical Shape Memory Alloy", 第156回日本金属学会春期大会, 東京大学駒場キャンパス, 2015年3月19日
細田秀樹, 青木拓, 田原正樹, 稲邑朋也, 後藤研滋, 金高弘恭, 御手洗容子, 三浦誠司: $AuTi-FeTi$ 拡散対における逆マルテンサイト変態の観察, 第157回日本金属学会秋期大会, 2015年9月16日~18日, 九州大学伊都キャンパス
沈炫甫, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 金高弘恭, 御手洗容子, 後藤研滋: $AuTiCo$ 合金の形状記憶挙動に及ぼす加工熱処理の影響, 第157回日本金属学会秋期大会, 2015年9月16日~18日, 九州大学伊都キャンパス

Hideki Hosoda, Hyun bo Shim, Taywin Buasri, Masaki Tahara and Tomonari Inamura: Recent Development of Ti-Au Based Biomedical Superelastic Alloys, KIM-JIM Symposium (招待講演)(国際学会), 2015年9月16日, 九州大学伊都キャンパス

H. Kanetaka and Hideki Hosoda: Medical Applications of new Ni-free Shape Memory Alloys for Orthodontic and Orthopedic Treatment, Eighth French Research Organizations-Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials(招待講演)(国際学会), 2015年12月2日, 東北大学片平キャンパス

Hyun Bo Shim, Hideki Hosoda: Development of $AuTiCo$ Based Biomedical Shape Memory Alloys, ISAM2015-14 th International Symposium on Advanced Materials(招待講演)(国際学会), National Centre for Physics, Islamabad, Pakistan, 2015年10月12日~16日

Hyunbo SHIM, Changyong KANG and Hideki HOSODA: Effect of Nb addition on deformation behavior and mechanical properties of $AuTiCo$ shape memory alloys, The Korea Institute of Metals and Materials, Gyeongju Hwabaek International Convention Center, Korea, 2016年4月27日~29日

Taywin Buasri, Hyunbo Shim, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Kenji Goto, Hiroyasu Kanetaka, Yoko Yamabe-Mitarai and Hideki Hosoda: Phase Constitution and Martensitic Transformation Behavior of Au-51Ti-18Co Biomedical Alloy, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials Processing, Fabrication, Properties, Applications (Thermec'2016) (国際学会), Graz, Austria, 2016年5月29日~2016年6月3日

Taywin Buasri, Hyunbo Shim, Masaki Tahara, Tomonari Inamura, Kenji Goto, Hiroyasu Kanetaka, Yoko Yamabe-Mitarai and Hideki Hosoda: Mechanical and Superelastic Properties of Au-51Ti-18Co Biomedical Shape Memory Alloy Heat Treated at 1173 K to 1373 K, CIMTEC2016 (国際学会), Perugia, Italy, 2016年6月5日~2016年6月9日

T. Buasri, H. Shim, M. Tahara, T. Inamura, K. Goto, H. Kanetaka, Y. Yamabe-Mitarai and H. Hosoda: Effect of Heat-Treatment Temperature on Shape Memory Properties of Au-51Ti-18Co Biomedical Alloy, The Ninth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9) (国際学会), 京都国際会議場, 2016年8月1日~5日

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔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

田原 正樹 (TAHARA, Masaki)

東京工業大学・精密工学研究所・助教

研究者番号：80610146