

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04514

研究課題名(和文) Zr合金のマルテンサイト変態の材料学的基礎の確立と新規生体用形状記憶合金の開発

研究課題名(英文) Establishment of basic characteristics of martensitic transformation in Zr alloys and development of novel biomedical shape memory alloys

研究代表者

金 へよん (KIM, HEE YOUNG)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：20333841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：生体適合性に優れMRIアーチファクトの少ない新規生体用形状記憶合金および超弾性合金を開発するため、Zr-Nb合金系をベースとした合金を設計し、マルテンサイト変態特性と変形特性を調査した。Zr-Nb合金において超弾性の発現にはオメガ相の抑制が重要であることとSnとAlがオメガ相の抑制に有効であることを明らかにした。Zr-Nb系合金の結晶構造、微細組織、機械的特性に及ぼすSnとAlの影響を系統的に調査し、形状記憶効果および超弾性を示す組成範囲を明らかにした。Zr-Nb-Al、Zr-Nb-Sn系合金は、低磁化率、生体適合性、形状記憶効果・超弾性を併せ持つ新たな生体材料として有望であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Zr-Nb-Al系およびZr-Nb-Sn系合金の結晶構造、微細組織、機械的特性に及ぼすAl、Sn、Nb濃度の影響を系統的に調査し、低磁化率および超弾性を示す新規Zr合金の開発に成功した。結晶学的理論を用いマルテンサイト変態の結晶学的パラメータを計算し、Zr合金におけるマルテンサイト変態の結晶学の確立に貢献した。Zr系合金での形状記憶効果および超弾性発現は世界初であり、MRIアーチファクトの少ない新たな生体用超弾性合金の開発に貢献する成果が得られた。医療用のデバイスやインプラント用の合金としての応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In order to develop biomedical shape memory and superelastic alloys with high biocompatibility and magnetic resonance imaging compatibility, novel Zr-Nb based alloys were designed, and the transformation characteristics and deformation behavior were investigated. It is clarified that the suppression of omega phase is important to exhibit superelasticity in Zr-Nb based alloys and the addition of Al and Sn is useful to suppress the formation of omega phase. The effects of Sn and Al on the crystal structure, microstructure, and mechanical properties of Zr-Nb alloys were systematically investigated and a composition range exhibiting shape memory effect and superelasticity was established. Zr-Nb-Al and Zr-Nb-Sn alloys are found to be promising candidates for novel biomedical alloys having low magnetic susceptibility, biocompatibility, shape memory effect and superelasticity.

研究分野：構造・機能材料

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶合金 超弾性合金 ジルコニウム合金 集合組織 力学特性 生体材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Ti-Ni 合金 (ニチノール) は優れた形状記憶効果・超弾性を有しているためガイドワイヤ、血管ステント、歯列矯正用具などの様々な医療機器で使われている。また、形状記憶・超弾性機能はボンプレートやネジ、クリップ、ステープル、髄内釘等の固定結合用の医療用器具にも有効であり、実用化が検討されている。しかし、Ti-Ni 合金は発ガン性・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。そこで構成元素として人体に対する毒性やアレルギー性のある元素を全く含まない新しい生体用形状記憶・超弾性合金が開発されれば、医療分野への応用が格段に進展することが期待される。このような視点で Ti 基形状記憶・超弾性合金の開発が始まり、基本特性の解明に力が注がれてきた。しかし、実用化の前に解決すべき問題が多くあり、基礎研究が続けられてきた。主な問題点としては、形状回復歪みが小さいこととすべり変形応力が低いことがあげられる。

一方、磁気共鳴画像法(MRI)を使った検査は、現在の医療現場で欠かせない重要な診断方法の一つとなっている。しかし、体内に埋め込まれた金属は、磁場に引付けられたり、熱を発生したり、画像を歪ませる原因となるため、インプラント治療を受けた患者は MRI による診療が出来ない問題が指摘されている。体内に金属製のデバイスが存在すると、MRI の画像が乱されてしまう。MRI アーチファクトは、MRI の磁場中で、金属が磁化することが主な原因となって発生する。したがって、MRI アーチファクトを抑制するためには、磁化率が低い金属が望まれる。特に、最近の MRI 装置では、MRI は画質や分解能の向上のため、高磁場化が進んでいるため、MRI アーチファクト低減の必要性が高まっている。このため、新たな機能性生体材料として、低磁化率を有する Zr 基合金が注目を集めている。しかし、Zr 基合金のマルテンサイト変態に関する研究は少なく、形状記憶効果・超弾性を示す合金は開発されていない。

2. 研究の目的

形状回復歪みが大きく、MRI アーチファクトの少ない新たな生体用形状記憶・超弾性合金の開発を目的とする。生体適合性に優れ、磁化率が小さい Zr に着目し、Zr 基合金のマルテンサイト変態について材料学的基礎を確立する。Zr 基合金のマルテンサイト変態特性、内部組織、オメガ相変態、力学特性に及ぼす添加元素の影響を系統的に調べ、低磁化率、生体適合性、形状記憶効果・超弾性を併せ持つ新たな Zr 基生体用形状記憶合金および超弾性合金の開発を目指す。

3. 研究の方法

Ar アーク溶解法により Nb 濃度を 5~11at%、Sn および Al を 3~11at% の範囲で添加した Zr-Nb-Al 合金および Zr-Nb-Sn 合金インゴットを作製し、真空中において均質化処理及び溶体化処理を行い、最終圧延率 95% まで冷間圧延を行った。種々の条件で焼鈍および溶体化熱処理を施し、変態特性、内部組織および機械的特性評価用の試験片を用意した。X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察および透過型電子顕微鏡観察により相同定および内部組織観察を行い、集合組織、マルテンサイト組織および相のモフォロジーなどの組織因子に及ぼす添加元素の影響を調査した。広い組成範囲で母相とマルテンサイトの結晶構造と格子定数を X 線回折装置により測定し、格子変形歪みおよび変態歪みの組成依存性を明らかにした。引張試験により各合金の機械的特性 (強度、延性、ヤング率) および形状記憶・超弾性特性を評価した。DSC により変態温度を調査した。また、帯磁率測定装置により磁化率を測定し、磁化率に及ぼす Nb、Sn、Al の影響を解明した。

4. 研究成果

(1) Zr-Nb-Sn 系合金開発

Nb と Sn の濃度を調整することで、Zr-Nb-Sn 合金で形状記憶効果および超弾性が発現することを初めて発見した。作製した Zr-Nb-Sn 合金における変形挙動の組成依存性を図 1(a) に示す。3Sn 合金では、Zr-(9~10)Nb-3Sn 合金で形状記憶効果が確認できたが、明確な超弾性は確認で

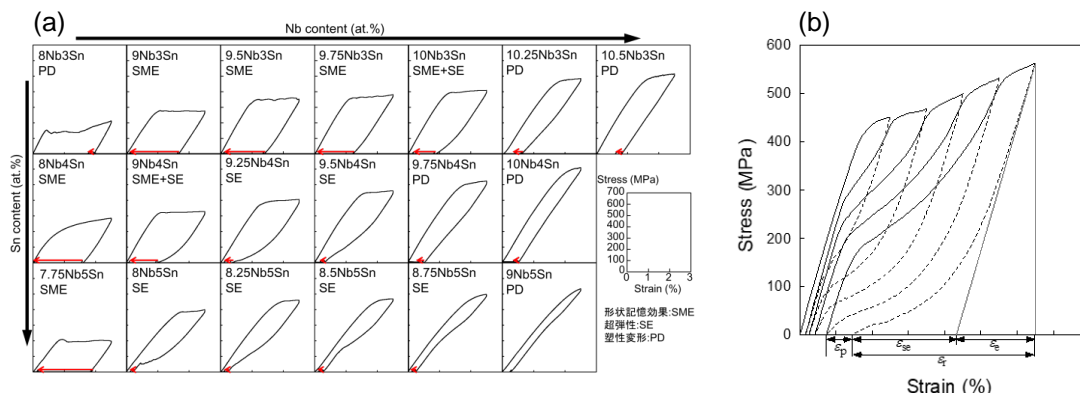


図 1. (a) Zr-Nb-Sn 合金の変形挙動の組成依存性, (b) Zr-8.5Nb-5Sn 合金のサイクル特性

きなかった。4Sn 合金では、Zr-(8~9)Nb-4Sn 合金で形状記憶効果、Zr-(9.25~9.5)Nb-4Sn 合金で超弾性を示した。5Sn 合金では、Zr-7.75Nb-5Sn で形状記憶効果、Zr-(8~8.75)Nb-5Sn 合金で超弾性が発現した。Nb 濃度および Sn 濃度の増加に伴い、変形特性が、形状記憶効果 超弾性 塑性変形の順で変化することから、Nb および Sn は Ti 合金と同様に Zr 合金において変態温度を低下させることが分かった。また、相の安定化効果は Nb が Sn より強いことが分かった。Sn 濃度が 3, 4, 5at% 添加した合金で良い超弾性を示した Zr-10Nb-3Sn、Zr-9.5Nb-4Sn、Zr-8.5Nb-5Sn 合金を比較すると、Sn 濃度が増加すると応力ヒステリシスが減少し、超弾性回復歪みが増加した。本研究で調べた Zr-Nb-Sn 合金の中で、最も優れた超弾性特性を示した Zr-8.5Nb-5Sn 合金のサイクル試験の結果を図 1(b) に示す。Zr-8.5Nb-5Sn 合金は最大 2.9% の超弾性回復歪みを示した。

(2) Zr-Nb-Al 系合金開発

Zr-Nb-Al 合金においても組成の調整のより形状記憶効果および超弾性が発現する合金の開発が出来た。図 2 に Zr-Nb-Al 合金における変形挙動の組成依存性を示す。4Al 添加材の場合、Zr-(9~10)Nb-4Al 合金で形状記憶効果が確認できた。Zr-10.5Nb-4Al 合金で部分的な超弾性回復が確認できた。5Al 添加材の場合も 4Al 添加材と同様に、Zr-(9~10)Nb-5Al 合金は形状記憶効果を示し、Zr-10.5Nb-5Al 合金は部分的な超弾性を示した。明確な超弾性は Al の添加量が 6 at% 以上の合金で確認できた。Zr-10Nb-6Al、Zr-9.5Nb-7Al、Zr-9Nb-8Al 合金で優れた超弾性を示した。超弾性回復歪みは Al 濃度の増加に伴い増加し、Zr-9Nb-8Al 合金では 4% を超える大きな回復歪みが得られた。変形特性の組成依存性から、Nb および Al は 相を安定化させ、マルテンサイト変態温度を低下させることが分かった。DSC で変態温度を調べた結果、相安定化効果は、Nb が Al の約 2 倍であることが分かった。

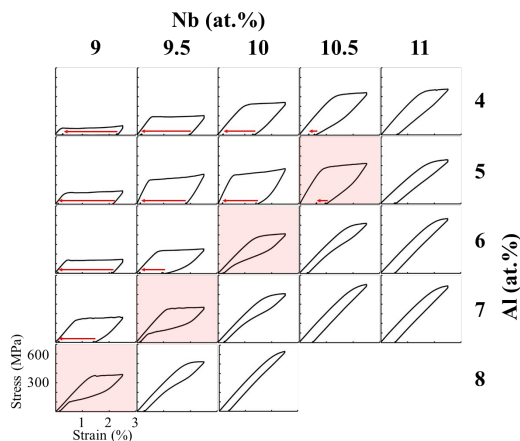


図 2 . Zr-Nb-Al 合金の変形挙動の組成依存性

(3) Zr-Nb 系合金にマルテンサイト変態の結晶学および内部組織

XRD および TEM 解析により Zr-Nb 系合金のマルテンサイト変態の結晶学について調査した。特に、マルテンサイト相の結晶構造、相とマルテンサイト相の格子対応および格子変形歪みの組成依存性について調べた。図 3 に Zr-9Nb-4Sn 合金の 2.5% 歪み負荷除荷材を用いた TEM 観察による結果を示す。母相の 相の中に応力誘起されたマルテンサイト相が残留していることが確認できる。マルテンサイト相は結晶構造が斜方晶の "相であり、" $[100]// [100]$ 、" $[010]// [011]$ 、" $[001]// [0-11]$ の格子対応をもつことが分かった。マルテンサイト相の格子定数(a, b, c)の組成依存性を定量的に調査した。Nb 及び Al 濃度の増加によって、a は増加したが、b と c は減少した。その結果、Nb 及び Al 濃度の低下に伴い、相の orthorhombicity (b/a) は直線的に増加し、相に近づくことが分かった。また、Zr-Nb-Al および Zr-Nb-Sn 合金における 相と "相の格子対応は Ti 基合金と同じであることが分かった。相と "相の格子定数および格子対応から格子変形歪みと変態歪みを求めた。変態歪みの組成依存性から、超弾性組成の格子変形歪みを計算した。その結果、Zr-10.5Nb-5Al, Zr-10Nb-6Al, Zr-9.5Nb-7Al, Zr-9Nb-8Al など室温で超弾性を示す組成は、 $[011]$ 方向に 7% を超える格子変形歪みを示し、超弾性合金として高いポテンシャルを有していることが分かった。また、超弾性回復歪みの向上のためには、集合組織が重要であることが分かった。また、超弾性特性には 相の抑制が重要であることが分かった。例として Zr-Nb-Sn 合金の電子顕微鏡観察結果を図 4 に示す。Sn の添加により 相の形成量が大幅に減少した。Al も同様な効果があることが分かった。

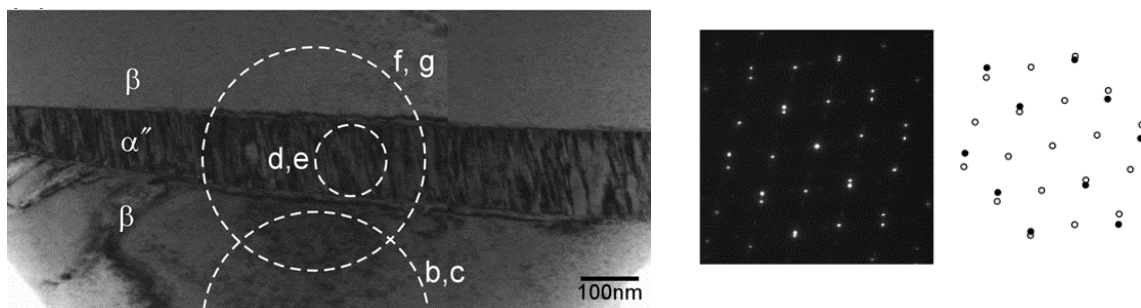


図 3 . Zr-9Nb-4Sn 合金 2.5% 歪み負荷除荷材の TEM 明視野像および回折図形

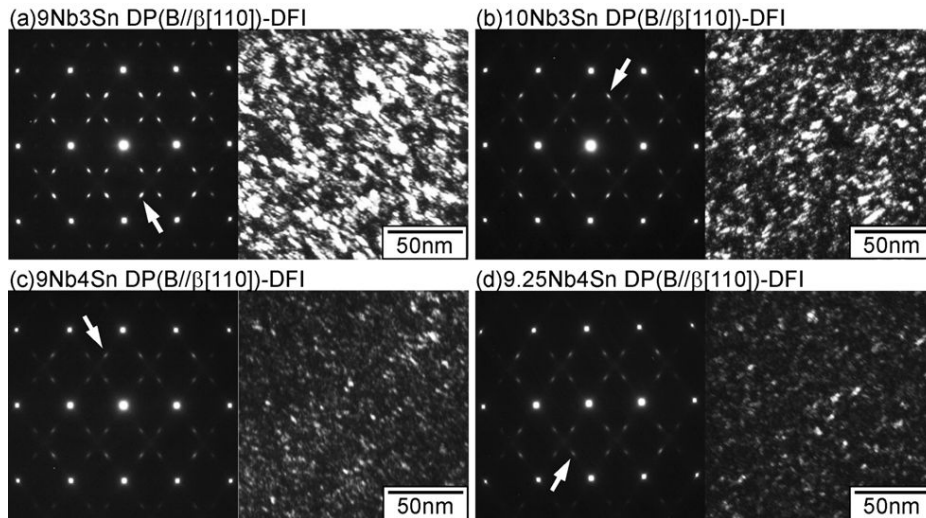


図 4. Zr-Nb-Sn 合金の回折図形および 相の暗視野像 (a)Zr-9Nb-3Sn, (b) Zr-10Nb-3Sn, (c) Zr-9Nb-4Sn, (d)Zr-9.25Nb-4Sn

(4) Zr-Nb 系合金の磁化率

本研究で開発した Zr-Nb-Al、Zr-Nb-Sn 系超弾性合金の体積磁化率を他の生体用の金属材料および実用 Ti-Ni 超弾性合金と比較したものを図 5 に示す。優れた超弾性を示した Zr-9.5Nb-7Al および Zr-8.5Nb-5Sn 合金の磁化率は、生体用インプラント材として用いられている Co-Cr 合金の 1/6 程度と小さく、また、現在実用化されている Ti-Ni 超弾性合金および生体用の超弾性合金として開発された Ti-26Nb 合金と比較しても半分程度の小さい値を示した。以上の結果、Zr-Nb-Al、Zr-Nb-Sn 系合金は、低磁化率、生体適合性、形状記憶効果・超弾性を併せ持つ新たな基生体用形状記憶合金および超弾性合金として有望であることが分かった。

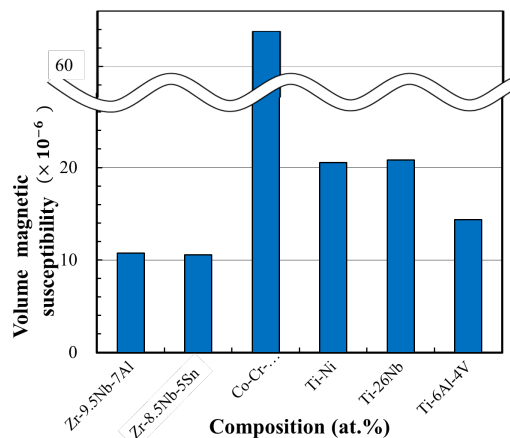


図 5. 生体用金属材料の磁化率比較

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6 件)

F. Okabe, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Stress induced martensitic transformation and shape memory effect in Zr-Nb-Sn alloys, Scripta Materialia, 162 (2019) 412-415. 査読有 doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.12.005

L.L. Pavon, E.L. Cuellar, S.V. Hernandez, I.E. Moreno-Cortez, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of heat treatment condition on microstructure and superelastic properties of Ti₂₄Zr₁₀Nb₂Sn, Journal of Alloys and Compounds, 782 (2019) 893-898. 査読有 doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.266

M.F. Ijaz, C. Vasilescu, S.I. Drob, P. Osiceanu, M. Marcu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, D.M. Gordin, T. Gloriant, Electrochemical characterization of the superelastic (Ti-Zr)-Mo-Sn biomedical alloy displaying a large recovery strain, Materials and Corrosion, 68 (2017) 1220-1227. 査読有 doi: 10.1002/maco.201709484

L.L. Pavon, D. Dagnino-Acosta, I.E. Moreno-Cortez, E.L. Cuellar, D. Zarate-Trivino, H.Y. Kim, S. Miyazaki, A novel method for fabrication of Ti₂₄Zr₁₀Nb₂Sn alloy oxide nanotubes-chitosan nanocomposite films, Materials Letters, 15 (2017) 134-137. 査読有 doi: 10.1016/j.matlet.2017.06.078

J. Fu, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of annealing temperature on microstructure and superelastic properties of a Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo alloy, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 65 (2017) 716-723. 査読有 doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.09.036

H.Y. Kim, K. Nakai, J. Fu, S. Miyazaki, Effect of Al addition on superelastic properties of Ti-Zr-Nb-based alloys, Functional Materials Letters, 10 (2017) 1740002 (5pages)

査読有

doi: 10.1142/S1793604717400021

〔学会発表〕(計 12 件)

石井 佑典, 金 熙榮, 古谷野 有, 宮崎 修一, Zr-Nb-Al 合金のマルテンサイト変態特性及び微細組織, 日本金属学会春期講演大会, 2019.

石井 佑典, 金 熙榮, 古谷野 有, 宮崎 修一, Zr-Nb-Al 三元系合金の集合組織と超弾性特性の組成依存性, 日本金属学会秋期講演大会, 2018.

前原 沙耶, 坂戸 将也, 雨宮 太希, 金 熙榮, 宮崎 修一, Ti-Zr-Nb-Mo-Sn-N 合金の再結晶集合組織に及ぼす N 濃度の影響, 日本金属学会秋期講演大会, 2018.

Kyong Min Kim, Hee Young Kim, Shuichi Miyazaki, Recrystallization texture and deformation behavior of Ti-Zr-Nb based alloys, 日本金属学会春期講演大会, 2018.

金 熙榮, Ti 合金の変態・変形挙動に及ぼす侵入型元素の影響, 日本鉄鋼協会チタン・フォーラムシンポジウム, 2017.

H. Y. Kim, S. Miyazaki, Recent Development of Ti-Zr Based Biomedical Superelastic Alloys, International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2017), 2017.

石井 佑典, 坂戸 将也, 金 熙榮, 宮崎 修一, 低磁化率 Zr-Nb-Al 三元系合金の組織と超弾性特性, 日本金属学会秋期講演大会, 2017.

雨宮 太希, 坂戸 将也, 金 熙榮, 宮崎 修一, Ti-Zr-Nb-Mo-Sn-N 合金の組織と機械的特性に及ぼす N 濃度の影響, 日本金属学会秋期講演大会, 2017.

坂戸 将也, 雨宮 太希, 金 熙榮, 宮崎 修一, Ti-12Zr-(5~9)Nb-2Mo-2Sn 合金の変態・変形挙動に及ぼす Nb 濃度および侵入型元素の影響, 日本金属学会秋期講演大会, 2017.

金 熙榮, チタン合金の組織と超弾性特性, 日本金属学会シンポジウム, 2016.

T. Amemiya, Y. Sato, H. Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of Zr and Nb contents on superelastic properties of Ti-Zr-Nb-Sn alloys, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 2016.

石井 佑典, 金 熙榮, 宮崎 修一, Zr-Nb-Al 合金の形状記憶特性に及ぼす Nb 及び Al 濃度の影響, 日本金属学会春期講演大会, 2017.

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 低磁化率ジルコニウム合金

発明者: 金熙榮、宮崎修一、石井佑典

権利者: 筑波大学

種類: 特許

番号: 特願 2018-026651

出願年: 2018

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名: 宮崎修一

ローマ字氏名: (MIYAZAKI, Shuichi)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。