

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14395

研究課題名（和文）4族元素と5族元素から成る低磁化率な超弾性合金の設計指針の確立

研究課題名（英文）Alloy design for superelastic alloy with low magnetic susceptibility composed of group 4 and 5 elements

研究代表者

田崎 亘（Tasaki, Wataru）

筑波大学・数理工学系・助教

研究者番号：00875916

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：三年間の研究期間を通じて、生体適合性に優れ磁気共鳴画像法(MRI)に対応可能な低磁化率な超弾性・形状記憶合金の研究・開発を行った。Tiよりも磁化率の低いZrとHfに着目し、これらの元素を主成分とした合金の探索を行った。超弾性・形状記憶効果の発現に必要な相を安定化させる5族元素として生体適合性に優れるNbを、脆化の原因となりうる相を抑制する元素としてSnを用い、各元素量を変数とした(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn合金を作製し評価した。その結果としてZr・Hf量の増大に伴い磁化率は低下すること、特定の組成で超弾性・形状記憶効果が現れることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁気共鳴画像法(MRI)は医療診断に広く利用されているが、生体用合金を体内外に有している場合、生体組織と合金の磁化率の差に起因して影や歪などを生じ診断を困難なものとする。そのため低磁化率な超弾性合金の開発が求められている。ZrとHfはTiに比べ磁化率が低いことから超弾性合金の主成分として有望であるが詳細な調査はなされていなかった。本研究ではZrとHfを含む合金の構成相や微細組織、力学的特性について評価し、低磁化率でかつ超弾性特性が現れる組成範囲を明らかにした。本結果はMRIに対応可能な生体用超弾性合金の設計指針の確立と、アーチファクト低減による正確な画像診断に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：In this research throughout three years, development and research of superelastic and shape memory alloys with high biocompatibility and compatibility of a magnetic resonance imaging technique were conducted. Among various elements, Zr and Hf were focused because of the lower magnetic susceptibility than that of Ti. For the superelasticity and shape memory effect, Nb was added because of the high biocompatibility and a role as phase stabilizer. In order to suppress phase generally leading brittleness, Sn was added as phase suppressor. Accordingly, (Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn alloys with different amounts of elements were manufactured and evaluated. As results, magnetic susceptibility decreases with increasing in the Zr and Hf contents, and superelasticity and shape memory effect were present at specific amounts of elements. These alloy developed in this research can be candidates for the biocompatible superelastic and shape memory alloy with MRI compatibility.

研究分野：金属材料

キーワード：生体用金属材料 超弾性合金 形状記憶合金 低磁化率合金 マルテンサイト変態 微細組織 相安定性

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気共鳴画像 (MRI) 法は医療診断に広く用いられている。一方で歯列矯正ワイヤやインプラント等により生体用合金を装着している場合、生体と金属の磁化率の差によって MRI 像にアーチファクトと呼ばれる影や歪が発生する。近年 MRI 法に際して診察時間の短縮のため印加磁場が増大する傾向にあり、印加磁場の増大に伴って生体用合金によるアーチファクトも大きくなることが予測される。この問題に対し、現在生体用合金として用いられている Ti よりも磁化率が低く生体適合性に優れる同 4 族元素である Zr と Hf に着目をした。ここで磁化率は $\chi(\text{Ti}) > \chi(\text{Zr}) > \chi(\text{Hf})$ である。これらの元素を生体用合金に用いるためには、力学的特性・加工性・超弾性特性の活用等の観点から 5 族元素 V, Nb, Ta 等の添加により、室温で安定な相を α 相 (六方最密充填構造 (HCP)) から β 相 (体心立方構造 (BCC)) とすることが望ましい。また、超弾性特性や形状記憶特性を発現させるためには β 相が準安定でかつ変形によりマルテンサイト相である α' 相 (直方晶) が誘起するよう相安定性を制御する必要がある。しかしながらこれまでの研究において Zr, Hf に対する 5 族元素添加による構成相や力学的特性の変化についての研究例は Ti 系合金に比べ少ない。4 族元素-5 族元素より成る合金の特性を系統的に調査した例はなく、Zr と Hf を生体用合金元素として活用するためには結晶構造・相安定性・微細組織の調査および力学的特性を明らかにする必要がある。

また、近年ハイエントロピー合金や多成分合金と呼ばれる、配置のエントロピーが高く特定の主成分を含まない合金の開発が盛んに行われている。特にハイエントロピー合金においてはサイズの異なる元素が固溶体を形成することによって格子が歪み高い強度を示しうることが示唆されている。これまで生体適合性に優れる超弾性合金として Ti と Nb を主成分とする Ti-Nb 合金が調査・開発されてきたが、これらの合金は従来用いられている Ti-Ni 合金と比べ母相の強度が低いことに起因して大きな超弾性回復歪を得ることが難しいといった欠点を抱えている。本研究においてはハイエントロピー合金の設計指針に着想を得て、4 族-5 族元素よりなる合金の元素添加量による特性の変化を調査することによって、超弾性・磁化率等の特性を最適化することを目指した。

2. 研究の目的

現在生体用合金として広く用いられている合金として、超弾性特性を示し優れたしなやかさを有する Ti-Ni 合金や、力学的特性に優れる Ti-6V-4Al 合金などが例として挙げられる。これらの合金はアレルギー性や細胞毒性に懸念のある Ni および V が用いられていることから、生体適合性に優れる元素より成る代替合金の開発が求められている。MRI 法に適用可能な低磁化率な合金の開発に際しても、生体適合性に優れた元素を選択する必要がある。

これまでの調査から Ti-Nb 合金を中心とした合金が超弾性の観点から有望であることが示唆されているが、磁化率の観点からは多量の Zr, Hf を含むことが望ましいと考えられる。しかしながら多量の Zr および Hf を含む合金について力学的特性や相変態挙動に関する報告は少なく、その結晶構造の変化、微細組織の変化、形状回復率の変化などを系統的に調査した例はない。

本研究では 4 族-5 族元素から成る合金の結晶構造・微細組織・力学的特性・相変態挙動に及ぼす各元素の役割と相互作用を明らかにするとともに、生体用合金としての活用を目指し低磁化率で MRI 法に対応可能な生体用超弾性合金の開発を行った。

3. 研究の方法

本研究では主要元素として 4 族元素である Ti, Zr, Hf を用い、生体適合性に優れる 5 族元素として Nb を含む合金を設計した。またこれらの合金系では ω 相と呼ばれる脆性的な相が形成しうることから、 ω 相の抑制のため同じく生体適合性に優れる Sn の添加を行った。これらの元素の選択により、Ti, Zr, Hf を等モル比で含む (Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金および、Ti:(Zr+Hf) = 1:1 となるような Ti-(Zr-Hf)-Nb-Sn 合金を設計した。超弾性特性の発現には相安定性を適切に制御する必要があるため、Ti:Zr:Hf 比および Nb と Sn の添加量を変数とした。

合金作製はアルゴンアーク溶解法により行い、高純度元素を用いてボタン状インゴットを製造した。ボタン状インゴットを石英管に真空封入し、1373 K 1.8 ks での均質化処理後、空冷を行った。その後インゴットを放電加工により切断し、冷間圧延性に応じた所定の厚みの板状試験片を得た。これらの試験片を石英管にアルゴン封入後、熱処理後に水中へ割り入れる溶体化処理を施した。溶体化処理後の試験片を用いて冷間圧延を行い、厚さ 0.2 mm の合金試験片を得た。冷間圧延後の試料を試験片形状に放電加工機により切断した後、アルゴン封入後、種々の温度で溶体化処理を施した。

これらの試験片を用いて、X 線回折 (XRD) 測定による構成相・格子定数の調査、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による微細組織の調査、後方散乱電子回折 (EBSD) による結晶方位ならびに集合組織の調査、磁化率測定、引張破断試験による力学的特性の調査、引張負荷除荷および加熱による超弾性特性および形状記憶特性の調査を行った。

4. 研究成果

(1) 低磁化率(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 超弾性合金の開発[1]

はじめに Ti, Zr, Hf を等モル比で含む(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn の構成相に及ぼす Nb 量と Sn 量の影響について調査を行った。Fig. 1 に溶体化処理を施した各組成の XRD 測定の結果を示す。Fig. 1 (a) は Nb を変数とした合金の XRD パターンを、Fig. 1 (b) は Sn 量を変数とした合金の XRD パターンを示している。Fig. 1 (a) より、低 Nb・低 Sn 組成である(Ti-Zr-Hf)-3Nb-4Sn 合金では HCP 構造である α' 相に起因したピークが確認された。また Nb 量の増大に伴って(Ti-Zr-Hf)-4Nb-4Sn 合金では α' 相ではなく直方晶の α'' 相が確認された。更に Nb が多い(Ti-Zr-Hf)-(5, 6)Nb-4Sn 合金では β 相のピークのみが確認された。Fig. 1 (b) より、(Ti-Zr-Hf)-5Nb-(3, 4)Sn 合金では α'' 相が確認され、更に Sn が多い(Ti-Zr-Hf)-5Nb-5Sn 合金では β 相単相であった。これらの結果から Nb および Sn の添加は(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金において β 相を安定化する作用があることが明らかになった。また、一部組成においては α' 相と β 相となることから、Zr, Hf を多量に含む(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金においても形状記憶特性や超弾性が現れる可能性があることがわかった。また TEM 観察を行った結果、明瞭な ω 相はいずれの試料にも確認されなかった。

Nb, Sn 量が異なる(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金を用いて引張負荷除荷加熱試験を行った結果得られた応力-ひずみ曲線を Fig. 2 に示す。応力-ひずみ曲線の下に示される破線の矢印は 2.5% 負荷除荷後、約 500 K まで加熱した際に回復したひずみを示す。一部の組成において加熱による形状記憶効果および除荷に伴う超弾性が確認された。それぞれの Sn 量において大きな超弾性を示す組成は(Ti-Zr-Hf)-9.5Nb-2Sn, (Ti-Zr-Hf)-8.5Nb-3Sn, (Ti-Zr-Hf)-7.5Nb-4Sn, (Ti-Zr-Hf)-6.5Nb-5Sn であった。形状記憶効果を示す(Ti-Zr-Hf)-7Nb-3Sn 合金の変形後 XRD 測定を行った結果、 β 相に加えて α'' 相に起因するピークが確認された。このことから Zr と Hf を多量に含む(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金においても Ti-Nb 合金と同様に β 相と α'' 相の可逆的な相変態を起源とする形状記憶効果および超弾性が得られることが明らかになった。

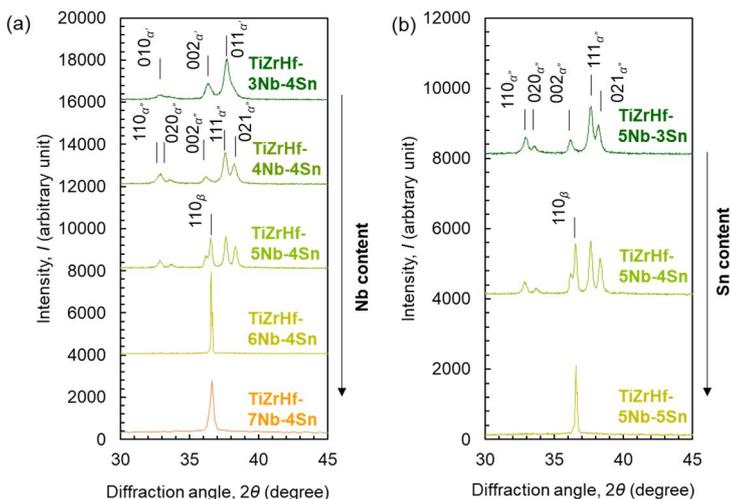


Fig. 1 X 線回折測定結果 (a) (Ti-Zr-Hf)-(3-7)Nb-4Sn 合金
(b) (Ti-Zr-Hf)-Nb-(3-5)Sn 合金

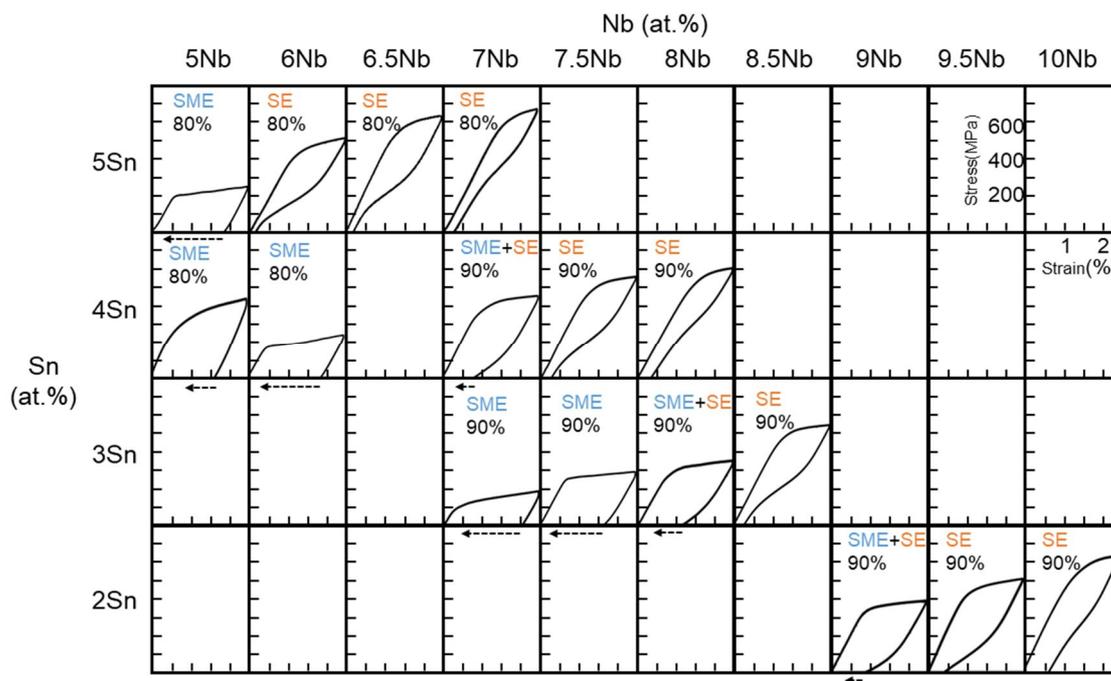


Fig. 2 引張負荷除荷試験 (2.5%) より得られた応力-ひずみ曲線
および加熱による形状回復 (SME: 形状記憶効果, SE: 超弾性)

超弾性を示す合金について最大の形状回復ひずみを調査するため、ひずみ増加負荷除荷サイクル試験を行った (Fig. 3)。最大の超弾性回復ひずみは(Ti-Zr-Hf)-8.5Nb-3Sn 合金で 2.1%、(Ti-Zr-Hf)-7.5Nb-4Sn において 2.4%であった。磁化率測定の結果の結果を Fig. 4 に示す。(Ti-Zr-Hf)-8.5Nb-3Sn 合金の磁化率は医療・生体用に用いられている純 Ti (CP Ti)、Ti 合金、Ti-Ni 合金や 316L 鋼等と比べても低い値であった。本研究により、超弾性・形状記憶効果を示す低磁化率 (Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金を開発することができた。

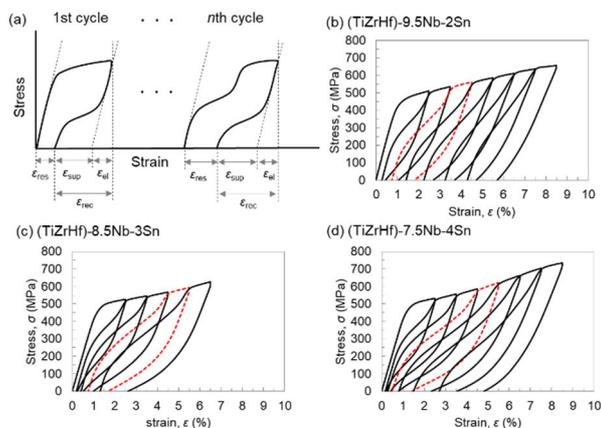


Fig. 3 (a) 応力-ひずみ曲線模式図 (b-d) 応力-ひずみ曲線 (b) (Ti-Zr-Hf)-9.5Nb-2Sn 合金 (c) (Ti-Zr-Hf)-8.5Nb-3Sn 合金 (d) (Ti-Zr-Hf)-7.5Nb-4Sn 合金

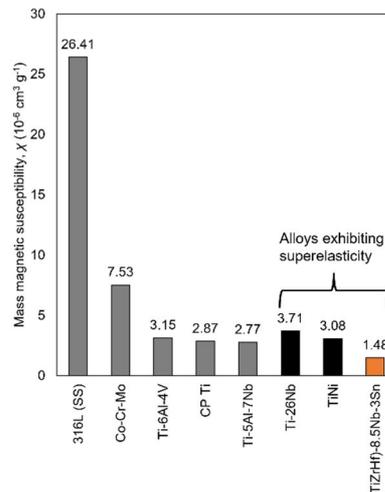


Fig. 4 生体用金属材料 と(Ti-Zr-Hf)-8.5Nb-3Sn 合金の磁化率比較

(2) 4 族元素の比率が及ぼす(Ti, Zr, Hf)-Nb-Sn 合金の形状記憶・超弾性特性への影響[2]

研究(1)により、Ti, Zr, Hf を等モル比で含む(Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn 合金における超弾性・形状記憶特性の発現を確認することができた。さらなる磁化率の低減のためには Zr と Hf を増大させる必要がある。一方で、Ti, Zr, Hf 量を系統的に変化させて相安定性や変形挙動を調査した例は少ない。研究(2)では β 型形状記憶・超弾性合金における Zr と Hf の役割を明らかにするとともに、磁化率・超弾性特性の観点から生体用合金に適する組成を探索した。研究(1)の結果を踏まえ Sn 量は 3 at.% に固定し、Ti:Zr:Hf 比と Nb 量を変数とした。

Ti:(Zr+Hf) = 1:1 となる(Ti-Zr)-Nb-3Sn 合金と(Ti-Hf)-Nb-3Sn 合金、その中間組成の(Ti-0.5Zr-0.5Hf)-Nb-3Sn 合金を作製し、Zr と Hf が変形挙動・形状記憶効果・超弾性・磁化率に及ぼす影響について調査を行った。Fig. 5 に 2.5% 引張負荷除荷後加熱試験により得られた各組成の合金の応力-ひずみ曲線を示す。(Ti-Zr)-Nb-Sn 合金と(Ti-0.5Zr-0.5Hf)-Nb-Sn において、明瞭な形状記憶回復及び除荷に伴う超弾性回復が確認された。一方で Ti:Hf = 1:1 の(Ti-Hf)-Nb-Sn 合金では形状記憶効果によるひずみの回復は認められたものの、他の組成に比べ小さい超弾性回復を示した。

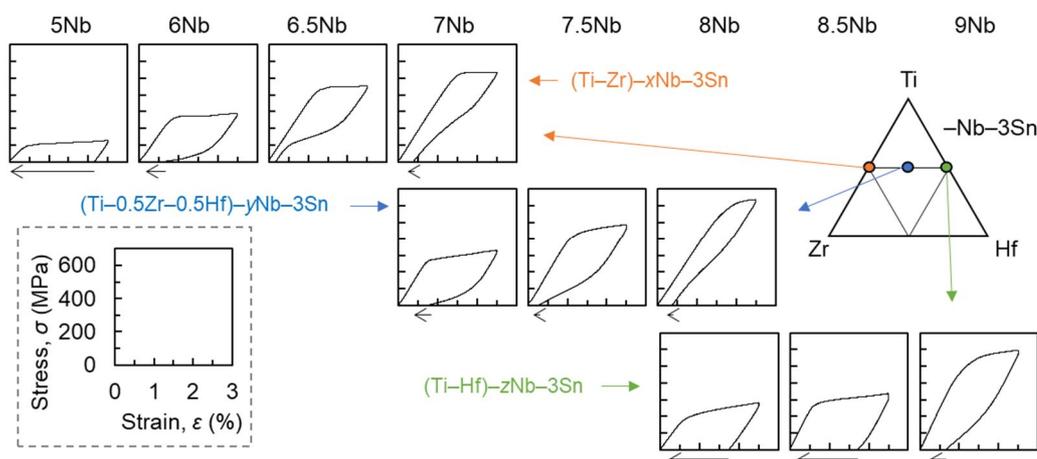


Fig. 5 引張負荷除荷試験 (2.5%) より得られた応力-ひずみ曲線と加熱による形状回復

Fig. 6 にひずみ増加負荷除荷サイクル試験の結果を示す。(Ti-Zr)-6.5Nb-3Sn 合金、(Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金、(Ti-Hf)-9Nb-3Sn 合金において超弾性による形状回復が認められ、Hf を含まない(Ti-Zr)-Nb-Sn 合金においては最大 5.3%の大きな超弾性回復ひずみが得られた (Fig. 6(b))。この値は現在利用されている Ti-Ni 合金の超弾性回復ひずみに匹敵するものである。Zr を

Hf へ置換するに伴い、最大の超弾性回復ひずみは小さくなる傾向にあった。

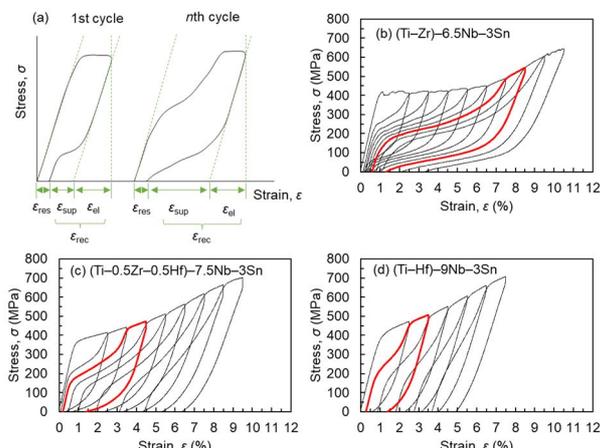


Fig. 6 (a) 応力-ひずみ曲線模式図 (b-d) 応力-ひずみ曲線 (b) (Ti-Zr)-6.5Nb-3Sn 合金 (c) (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金 (d) (Ti-Hf)-9Nb-3Sn 合金

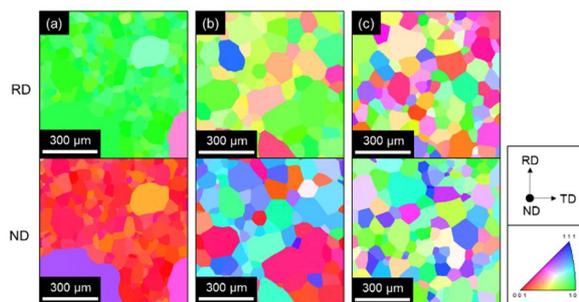


Fig. 7 結晶方位 (IPF) マップ (1173 K 熱処理材) (a) (Ti-Zr)-6.5Nb-2Sn 合金 (b) (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金 (c) (Ti-Hf)-9Nb-4Sn 合金

磁化率測定の結果、Zr を Hf へ置換していくに従って磁化率も低下する傾向にあり、Hf を含まない (Ti-Zr)-6.5Nb-3Sn では $2.5 \times 10^{-6} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$ 、(Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn では $1.8 \times 10^{-6} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$ 、Zr を含まない (Ti-Hf)-Nb-Sn 合金においては $1.4 \times 10^{-6} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$ と従来の純 Ti や Ti-Ni 合金と比較しても低い値であり、これらの合金が低磁化率な生体用合金として有望であることが示唆された。Hf 置換に伴う超弾性回復ひずみ減少の原因について微細組織の観点から調査を行ったところ、Hf を含まない (Ti-Zr)-6.5Nb-3Sn 合金では強い $\{100\}\langle 011 \rangle$ 集合組織が発達していた。一方で Hf を含む (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金と (Ti-Hf)-9Nb-3Sn 合金では強い集合組織の発達は確認されなかった。 $\{100\}\langle 011 \rangle$ 集合組織は引張変形に際してマルテンサイト変態に伴う格子の変形が最も大きくなる方位であることから、(Ti-Zr)-6.5Nb-3Sn 合金の大きな超弾性回復ひずみは強い $\{100\}\langle 011 \rangle$ 集合組織に起因している可能性がある。超弾性回復ひずみが比較的大きく (1.9%) 磁化率の低い (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金の集合組織を制御するため、熱処理温度を変数として熱処理を施した。その結果、1073 K 以下の低温での熱処理により (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金において強い $\{100\}\langle 011 \rangle$ 集合組織が発達した (Fig. 8)。これらの試料をひずみ増加負荷除荷サイクル試験に供した結果、973 K 熱処理材において最大 3.6% の超弾性回復ひずみが得られた (Fig. 9 (a))。これらの結果から、集合組織を適切に制御した (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金は磁化率の低い生体用超弾性合金として有望である可能性が示唆された。

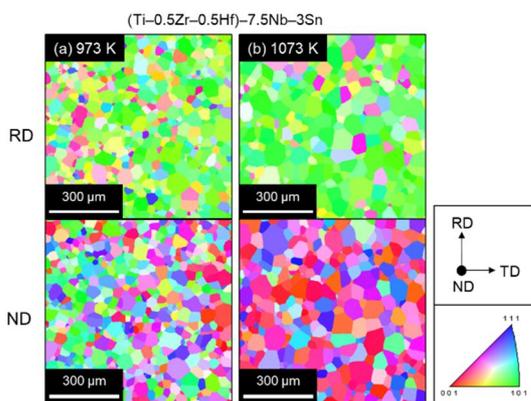


Fig. 8 (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金の結晶方位 (IPF) マップ (a) 973 K 熱処理 (b) 1073 K 熱処理

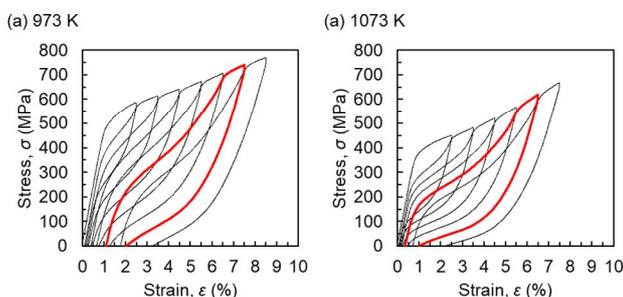


Fig. 9 (Ti-0.5Zr-0.5Hf)-7.5Nb-3Sn 合金の応力-ひずみ曲線 (a) 973 K 熱処理 (b) 1073 K 熱処理

Reference

- [1] W. Tasaki, Y. Akiyama, T. Koyano, S. Miyazaki, H.Y. Kim, J. Alloys Compd. 931 (2023) 167496(1-11). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167496>.
- [2] W. Tasaki, K. Nakano, Y. Sato, T. Koyano, S. Miyazaki, H.Y. Kim, Mater. Sci. Eng. A. 908 (2024) 146760(1-12). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146760>.

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 Wataru Tasaki, Yuzuki Akiyama, Tamotsu Koyano, Shuichi Miyazaki, Hee Young Kim	4. 巻 931
2. 論文標題 Martensitic transformation and shape memory effect of TiZrHf-based multicomponent alloys	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds journal	6. 最初と最後の頁 167496(1-11)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.167496	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 Wataru Tasaki, Kenta Nakano, Yosuke Sato, Tamotsu Koyano, Shuichi Miyazaki, Hee Young Kim	4. 巻 908
2. 論文標題 Effects of Zr and Hf on superelasticity, shape memory effect and microstructure of -type (Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn multi-principal elements alloys with low magnetic susceptibility	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 146760(1-12)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2024.146760	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8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田崎 亘, 岡部 史弥, 金 熙榮
2. 発表標題 Zr基超弾性合金の微細組織の透過型電子顕微鏡観察
3. 学会等名 日本金属学会 第171回 秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中野 憲汰, 田崎 亘, 金 熙榮, 宮崎 修一
2. 発表標題 TiZrNbSn合金の超弾性特性に及ぼすHf添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会 第171回 秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田崎 亘, 岡部史弥, 金熙榮
2. 発表標題 Zr-Nb-Sn合金の 相と " 相の結晶構造パラメータに及ぼすNbとSnの影響
3. 学会等名 日本金属学会 第169回 秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田崎 亘, 岡部史弥, 金熙榮
2. 発表標題 Zr基形状記憶・超弾性合金の内部組織に及ぼすNbとSnの影響
3. 学会等名 日本金属学会 第170回 春期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田崎 亘, 金熙榮
2. 発表標題 Zr合金のマルテンサイト変態と形状記憶・超弾性特性
3. 学会等名 日本金属学会 第174回 春期講演大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 牧岡 佑樹, 田崎 亘, 金 熙榮, 宮崎 修一
2. 発表標題 Ti-Zr-Nb-Sn-Mo-N合金の再結晶集合組織と機械的特性
3. 学会等名 日本金属学会 第171回 秋期講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田崎 亘、中野 憲汰、金 熙榮、宮崎 修一
2. 発表標題 (Ti-Zr-Hf)-Nb-Sn合金の応力ヒステリシスに及ぼす格子定数と微細組織の影響
3. 学会等名 日本金属学会 第173回 秋期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田 竜都、中野 憲汰、秋山 柚貴、田崎 亘、金 熙榮、宮崎 修一
2. 発表標題 (Hf, Zr, Ti)-Nb-Sn合金の相安定性・変形挙動
3. 学会等名 日本金属学会 第173回 秋期講演大会
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------