

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360300

研究課題名(和文) 生体用Ti基形状記憶・超弾性合金の開発

研究課題名(英文) Development of Biomedical Ti-based Shape Memory and Superelastic Alloys

研究代表者

宮崎 修一 (Miyazaki, Shuichi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：50133038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円、(間接経費) 4,440,000円

研究成果の概要(和文)：新たな生体・医療用形状記憶合金の開発のため、Ti基合金のマルテンサイト変態温度、内部組織、形状記憶・超弾性特性、機械的特性に及ぼす合金組成および内部組織の影響を系統的な基礎研究を通じて明らかにすることを目的とした。Ti-Nb-Zr-SnまたTi-Nb-Zr-Al合金において組成と微細組織の最適化により5%以上の超弾性回復歪みが発現した。また、相の抑制はTi基超弾性合金の応力ヒステリシスの低減や超弾性回復歪みの増加に有効であった。

研究成果の概要(英文)：In order to develop novel biomedical shape memory alloys, the effects of composition and microstructure on martensitic transformation temperatures, shape memory and superelastic properties and mechanical properties of Ti-base alloys were systematically investigated. Through the optimization of composition and microstructures by thermo-mechanical treatment, a larger superelastic recovery strain larger than 5% was obtained in Ti-Nb-Zr-Sn and Ti-Nb-Zr-Al alloys. The suppression of omega phase was very useful to decrease the stress hysteresis and to increase superelastic recovery strain in Ti-based superelastic alloys.

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：新機能材料 形状記憶合金

### 1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金は、工業分野のみならず、ガイドワイヤ、ステント、歯科矯正用具などの医療機器でも多く応用されている。しかし、現在、医療用の形状記憶合金として実用化されている Ti-Ni 合金は、毒性やアレルギー性の強い Ni を半量含んでおり、医療サイドには潜在的な懸念がある。そのため、より安全な元素だけで構成された生体用の形状記憶合金の開発が強く求められている。これまでに、Ti-Nb 二元合金を始め、Ti-Nb-Sn、Ti-Nb-Al、Ti-Mo-Sn、Ti-Nb-Ta、Ti-Nb-Zr、Ti-Nb-Mo、Ti-Nb-Pt、Ti-Nb-O、Ti-Nb-Ta-Zr などの様々な合金系で形状記憶効果・超弾性の発現が報告された。しかし、これらのβ型 Ti 合金は Ti-Ni 系形状記憶合金に比べ、強度が低く、形状回復歪みが小さいなど実用化までにはまだ解決しなければならない問題が多く残されている。また、各添加元素がマルテンサイト変態挙動や形状記憶特性に及ぼす影響についても不明な点が多く、系統的な研究は少ない状況である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、生体に安全な元素で構成され、体内で安全に使用することのできる、β-Ti 合金を基にした新たな形状記憶効果・超弾性を有する合金の材料開発を目指すものである。そのために、β-Ti 基合金のマルテンサイト変態温度、内部組織、形状記憶・超弾性特性、機械的特性に及ぼす合金組成、熱処理、加工等の影響を、系統的な基礎研究を通じて明らかにすることを目的とする。

### 3. 研究の方法

Ti-Nb 合金をベースとし、Zr、Mo、Sn、Al、O、N などを添加した三元あるいは四元合金をアーク溶解法により作製した。合金インゴットを均質化処理後に冷間圧延を行い、溶体化熱処理を施し、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を電子顕微鏡および X 線回折装置を用いて測定した。母相とマルテンサイト相の格子定数と格子対応から変態時の格子変形歪みを計算し、各添加元素が変態歪みに及ぼす影響を定量的に評価した。合金の変態温度は、高感度示差走査熱量計、一定応力下の熱サイクル試験機により測定した。形状記憶特性と超弾性特性は、負荷-除荷サイクル試験により評価した。また、冷間圧延後、熱処理条件を系統的に変えた試料を用い、結晶粒径、集合組織、析出物などの内部組織が形状記憶特性と超弾性特性に及ぼす影響を調べた。

### 4. 研究成果

(1) 添加元素が変態・変形特性に及ぼす効果の解明：

合金組成を系統的に変えた Ti-Nb-Zr、Ti-Nb-Mo、Ti-Nb-Mo-Sn、Ti-Nb-Zr-Sn、

Ti-Nb-Zr-Al、などの三元、四元系合金を用い、マルテンサイト変態特性と変形挙動の評価を行い、各添加元素が結晶構造、相安定性、マルテンサイト変態挙動、超弾性特性に及ぼす影響を定量的に調べた。

マルテンサイト相は立方晶と六方晶の中間構造の斜方晶相(α'相)であり、Nb および Zr 濃度が少ないほど六方晶に近づいた。母相のβ相からα'相への変態歪みは Zr、Nb、Mo、Al、Sn のいずれの元素の添加によっても減少した。また、いずれの添加元素もマルテンサイト変態温度を低下させた。マルテンサイト変態温度を下げる効果は Mo、Sn、Nb、Al、Zr の順で強く、Mo は Nb の 4 倍、Sn は Nb の 1.5 倍、Al は Nb の 0.5 倍であることが明らかにになった。

引張試験により各合金の機械的特性を調べ、形状記憶特性及び超弾性を示す組成範囲を導いた。例えば、Ti-Nb-18Zr-1Sn 合金において、12.5、13Nb では形状記憶効果が、13.5、14Nb では超弾性を発現した。また、Ti-12.5Nb-18Zr-Sn 合金において、1Sn では形状記憶効果、2Sn では超弾性を示した。特に、図 1 に示すように、Ti-11Nb-18Zr-3Sn 合金は 5% 以上の回復歪みが得られた。Ti-14Nb-18Zr-Al 合金の場合は、0、1Al 合金では形状記憶効果が、2、3Al 合金では超弾性が発現した。また、Ti-15Nb-18Zr-1Al、Ti-14Nb-18Zr-2Al 合金で良好な超弾性特性が発現した。Ti-14Nb-18Zr-2Al 合金では 5.5% の最大回復歪みが得られ、Sn と同様に Al の添加も超弾性回復歪みの増加に有効であることが分かった。

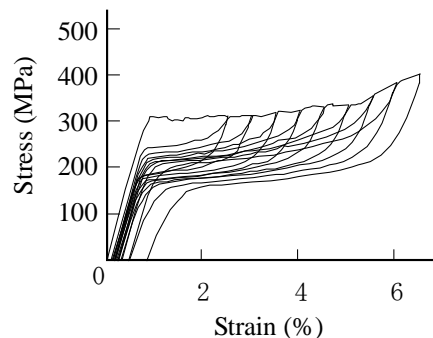


図 1 Ti-11Nb-18Zr-3Sn 合金のサイクル試験結果

大きな超弾性回復歪みを示した Sn 添加材 (Ti-11Nb-18Zr-3Sn) および Al 添加材 (Ti-14Nb-18Zr-2Al) と三元系合金で超弾性を示した Ti-15Nb-18Zr 合金の再結晶集合組織を比較して調べた結果、Ti-15Nb-18Zr 合金では {112}<021> を主成分とする非常に弱い再結晶集合組織が形成されたが、Ti-11Nb-18Zr-3Sn および Ti-14Nb-18Zr-2Al 合金では、再結晶集合組織として {001}<110> が強く発達したことが分かった。このことより、Sn および Al 添加材においては、格子変形歪みの最も大きい<110>方向が圧延方向、即ち引張方向に一致したため、大きな回復歪みが

得られたことが明らかになった。

(2) 加工熱処理条件の最適化：

Ti-11Nb-18Zr-3Sn 合金、Ti-14Nb-18Zr-2Al 合金を用い、超弾性特性に及ぼす焼鈍条件、時効処理の影響について調べた。いずれの合金系においても、超弾性特性は焼鈍温度に大きく依存した。圧下率 98% の冷間圧延材では最大強度が 1000 MPa と高い強度を示したが、破断ひずみが 3% と小さく超弾性は殆ど示さなかった。焼鈍温度が 373-773 K の場合は、焼鈍温度の上昇に伴い破断応力および破断ひずみが減少した。特に 573-773 K の焼鈍材では、塑性変形を殆ど示さず、弾性範囲内で破断した。この脆化は、透過型電子顕微鏡観察により、熱的  $\omega$  相の形成に起因することが分かった。焼鈍温度が 873 K 以上では、熱処理温度の上昇に伴い破断ひずみが増加し超弾性が現れたが、強度が低下した。超弾性回復歪みは焼鈍温度の上昇に伴い増加し、1073 K で最大値を示した。

一方、焼鈍処理後の時効処理は超弾性の改善に大きな効果がなかった。373-773 K での時効処理により  $\omega$  相および  $\alpha$  相が形成され、強度の上昇はできたが、マルテンサイト変態誘起応力も大きく上昇したため、超弾性回復歪みの増加にはつながらなかった。

(3) 侵入型元素添加の影響：

Ti-Nb-Zr-Sn 合金を用い、機械的特性および超弾性特性に及ぼす侵入型元素添加の影響を調べた。酸素および窒素の添加により最大引張強度およびすべり臨界応力は上昇したが、延性と加工性は乏しくなった。また、1at.% 以上の酸素・窒素添加材では、マルテンサイト変態温度が大きく低下し、マルテンサイト変態誘起応力が大きく上昇したため、超弾性特性は劣化した。窒素は酸素に比べマルテンサイト誘起応力の上昇の効果が弱く、すべり臨界応力の上昇の効果が強いため、窒素添加の方が酸素添加より超弾性特性の改善に有効であることが分かった。特に、窒素を 0.5 at.% 添加した合金では、すべり臨界応力が 600 MPa で超弾性回復歪み 5% を示し、良好な超弾性特性が得られた。しかし、Zr 添加材では Ti-Nb 二元合金に比べ、侵入型元素の添加は超弾性特性の改善に有効ではないことが分かった。

(4) 超弾性特性に及ぼす非熱的  $\omega$  相の影響の解明：

Ti-15Nb-3Mo-(0-1.5)Sn 合金を用い、非熱的  $\omega$  相が超弾性特に及ぼす影響についても調べた。図 2 に示すようにいずれの合金も室温で超弾性を示したが、マルテンサイト変態誘起応力 ( $\sigma_{\beta \rightarrow \alpha'}$ ) は、特異な Sn 濃度依存性を示した。前述のように Sn はマルテンサイト変態温度を低下させるため、熱力学的にはマルテンサイト誘起応力を単調に上昇させるのが一般的であるが、Ti-15Nb-3Mo-(0-1.5)Sn 合金

では Sn の添加量の増加に伴い、マルテンサイト変態誘起応力が 1at.% までは低下し、その後上昇した。一方、逆変態応力 ( $\sigma_{\alpha' \rightarrow \beta}$ ) は Sn 添加量の増加に伴い単調に上昇した。その結果、応力ヒステリシスは、Sn 添加量の増加に伴い減少した。透過電子顕微鏡観察によりいずれの合金にもマルテンサイト変態を阻害する非熱的  $\omega$  相が観察されたが、その量は Sn 添加量の増加に伴い減少した。以上のことから、マルテンサイト変態誘起応力の特異な Sn 濃度依存性は非熱的  $\omega$  相に起因することが分かった。即ち、Sn 添加量が 1at.% までは、Sn がマルテンサイト変態温度を低下させる効果より、 $\omega$  相を抑制する効果が強いいため、マルテンサイト変態誘起応力が低下したと考えられる。

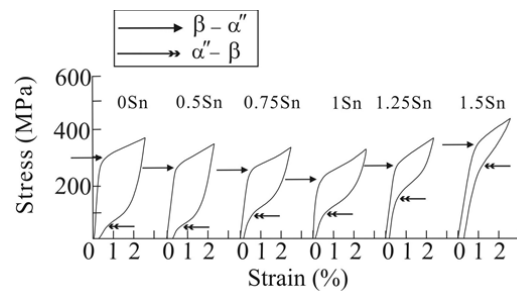


図 2 Ti-15Nb-3Mo-(0-1.5)Sn 合金の超弾性特性

超弾性特性は、図 3 に示すように Sn 添加量の増加により向上し、1.25at.% Sn 添加材で最も大きな超弾性回復歪みを得られた。1.5at.% Sn 添加材では、マルテンサイト変態温度が低下したため、誘起応力が上昇し、塑性変形が導入されたため超弾性回復歪みは減少した。以上のことから非熱的  $\omega$  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大させ、超弾性特性を劣化させること、また、Sn 添加は非熱的  $\omega$  相を抑制し、超弾性特性の改善に有効であることが分かった。さらに、Sn の添加が時効により形成される熱的  $\omega$  相の抑制にも有効であることが分かった。

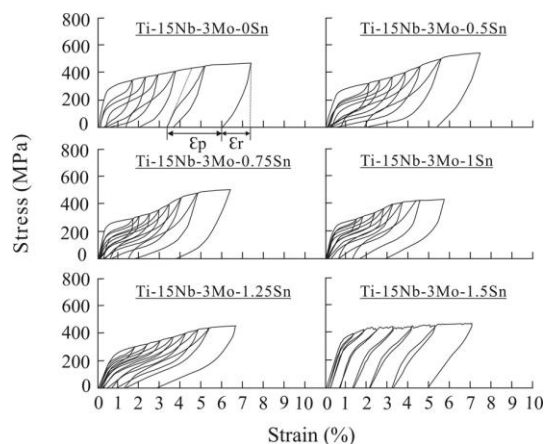


図 3 Ti-15Nb-3Mo-(0-1.5)Sn 合金のサイクル試験結果

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of Sn addition on stress hysteresis and superelastic properties of a Ti-15Nb-3Mo alloy, Scripta Materialia, 査読有, Vol. 72-73, 2014, pp. 29-32  
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.10.007
- ② H. Tobe, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki, Origin of {332} twinning in metastable  $\beta$ -Ti alloys, Acta Materialia, 査読有, Vol. 64, 2014, pp. 345-355  
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.10.048
- ③ H.Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara, S. Miyazaki, Nanodomain structure and its effect on abnormal thermal expansion behavior of a Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.20 alloy, Acta Materialia, 査読有, Vol. 61, 2013, pp. 4874-4886  
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.060
- ④ H. Tobe, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, T.H. Nam, S. Miyazaki, Effect of Nb content on deformation behavior and shape memory properties of Ti-Nb alloys, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol. 577S, 2013, pp. 435-438  
DOI:dx.doi.org/10.1016//j.jallcom.2012.02.023
- ⑤ Y. Al-Zain, H.Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, T.H. Nam, S. Miyazaki, Room temperature aging behavior of Ti-Nb-Mo-based superelastic alloys, 査読有, Vol. 59, 2012, pp. 1464-1473  
DOI:dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2011.12.033

[学会発表] (計 11 件)

- ① 宮崎修一, 形状記憶合金の基礎研究と材料開発, 日本金属学会 2014 年春期講演大会, 2014. 3. 21, 東京工業大学
- ② 中井 啓介, 金 熙榮, 細田 秀樹, 宮崎修一, Ti-Zr-Nb 合金の超弾性特性に及ぼす  $\omega$  相の影響, 2014. 3. 23, 東京工業大学
- ③ 宮崎修一, 生体用チタン基形状記憶・超弾性合金の開発, 日本金属学会 2012 年秋期大会, 2012. 9. 19, 愛媛大学
- ④ 伏 傑, 金 熙榮, 細田 秀樹, 宮崎修一, Ti-18Zr-Nb 合金の超弾性特性に及ぼす Sn 添加の影響, 日本金属学会 2012 年春期大会, 2012. 3. 29, 横浜国立大学
- ⑤ M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S.

Miyazaki, Effect of Sn Addition on the Superelastic Properties of Ti-15Nb-3Mo Alloy, 2012. 3. 29, 横浜国立大学

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 生体用超弾性ジルコニウム合金、歯列矯正用ワイヤ、医療用ステントおよび眼鏡  
発明者: 宮崎修一、金 熙榮、佐藤 陽祐  
権利者: 筑波大学  
種類: 特許  
番号: 特願 2011-192977  
出願年月日: 2011. 9. 5  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ:

<http://sma.ims.tsukuba.ac.jp/index.html>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 修一 (MIYAZAKI SHUICHI)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号: 50133038

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

金 へよん (KIM HEE YOUNG)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 20333841