

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26249104

研究課題名(和文)チタン合金のマルチスケール組織の解明と実用材料開発

研究課題名(英文) Multi-scale microstructure analysis of Ti based alloys and development of practical materials

研究代表者

宮崎 修一 (Miyazaki, Shuichi)

筑波大学・数理物質系・特命教授

研究者番号：50133038

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,800,000円

研究成果の概要(和文)：大きな超弾性回復歪みと高強度を併せ持つ新規Ti基超弾性合金を開発するため、Ti-Zr合金系をベースとした多元合金を設計し、変態特性と変形挙動を調査した。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。マルテンサイト変態温度と変態歪みの組成依存性を明らかにし、大きな超弾性回復歪みを示す組成範囲を見出した。相安定性の制御および再結晶集合組織の最適化により、低ヤング率化と高強度化を同時に実現できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生体用機能材料として注目を浴びているチタン合金を対象として、マルテンサイト変態温度、結晶構造、格子変形歪みの組成依存性を明らかにし、優れた特性を有する生体用形状記憶・超弾性合金の合金設計指針を見出した。実用レベルの新合金開発だけでなく、チタン合金のマルテンサイト変態や変形メカニズムの解明に繋がる優れた結果が得られた。また特性を最大限引き出す加工熱処理法・組織制御法を明らかにした。また、低ヤング率・高強度合金開発の新たな可能性を切り開く有用な成果が得られ、医療分野への応用が進展することが期待される。

研究成果の概要(英文)：In order to develop novel Ti-based superelastic alloys with large superelastic recovery strain and high strength, Ti-Zr based multi-component alloys were designed, and the transformation characteristics and deformation behavior were investigated. The effects of alloying elements on the crystal structure, phase stability, martensitic transformation behavior and superelastic properties were investigated quantitatively. The compositional dependence of martensitic transformation temperature and transformation strain was clarified, and a composition range exhibiting large superelastic recovery strain was established. It has been found that low Young's modulus and high strength can be simultaneously achieved through the control of phase stability and optimization of recrystallization texture.

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 チタン合金 集合組織 力学特性 生体材料

1. 研究開始当初の背景

1963年にTi-Ni合金で形状記憶効果が発見され、1981年に超弾性が実現すると共に形状記憶効果を格段に安定化することができて以来、実用化が進み、2006年には応用市場が数千億円に成長している。現在の市場の80%以上は超弾性製品であり、主要な応用は医療分野に集中している。生体材料としてTi-Ni合金を見ると、Niを半量含むということが、生体材料として応用範囲を拡大するための制約になり得る。そこでNiを全て除いたチタン形状記憶・超弾性合金が実用特性を示せば、医療分野への応用が格段に進展することが期待される。約10年前から、このような視点でチタン形状記憶・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。問題点としては、形状回復歪みが小さいことと ω 相の出現で変態温度が低下し機能も劣化することがあり、実用特性は得られていない。また、チタン基形状記憶・超弾性合金は不規則構造を有し、強度が低く塑性変形が導入されやすいため、耐久性が乏しい。そのため、チタン基形状記憶・超弾性合金の開発のためには、変態歪みの増加、 ω 相の抑制、強度の上昇が最も重要な課題である。

2. 研究の目的

本研究では、マルテンサイト変態を示すチタン合金の基礎を確立すると共に、実用材料の開発につながることを目的とする。Ti-Zr合金系をベースとし、変態特性と変形挙動の評価を行い、各添加元素(Nb, Mo, Fe, Sn, Al, O, Nなど)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る。集合組織制御により高回復歪みを達成し、侵入型元素添加により高強度、低ヤング率を実現する。また侵入型元素の周りに形成されるナノドメイン構造の基本特性を解明する。ゴムメタルの変形機構とナノドメインとの関係を調べる。 ω 相の抑制効果に及ぼす添加元素の効果を調べる。以上の結果から、超弾性回復歪みが大きく時効効果を抑えられる合金組成を決定し、高強度、低ヤング率、超弾性材料の開発につながることを目的とする。

3. 研究の方法

- (1) 合金の設計と作製：合金組成を変えたTi-Nb, Ti-Nb-N, Ti-Nb-O, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Fe-Al, Ti-Zr-Nb-Sn, Ti-Zr-Nb-Fe, Ti-Nb-Zr-Ta-O, Ti-Zr-Nb-Mo-Sn, Ti-Zr-Nb-Mo-Sn-O, Ti-Zr-Nb-Mo-Sn-Nなどの3-6元合金を作製した。合金インゴットは高純度の金属元素をアーク炉で溶解して作製した。
- (2) マルテンサイト変態の調査：X線回折法により母相とマルテンサイト相の格子定数を測定し、マルテンサイト変態に伴う格子変形歪みを求めた。また、格子変形歪みの方位依存性および組成依存性を調べた。
- (3) 内部組織の調査：冷間圧延を施した後、種々の温度で焼鈍処理を行い、X線回折、EBSDシステムによる結晶方位測定により結晶構造と集合組織を調べた。透過型電子顕微鏡を用い、ナノドメイン及び ω 相のモルフォロジーを調査した。
- (4) 力学特性の評価：各合金の熱処理材を用い、引張試験により強度、延性および超弾性の特性を評価した。また、動的粘弾性測定、引張試験および共振法によりヤング率を測定し、力学特性に及ぼす組成と集合組織の影響を調べた。また、引張その場X線回折実験により変形機構を調査した。

4. 研究成果

(1) 変態温度・変態歪みの組成依存性

Nb, Zr, Ta, Sn, AlなどTi基形状記憶合金・超弾性合金の主な構成元素が $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態の格子変形歪みに及ぼす影響を広い組成範囲で定量的に調査した。例として、Ti-Nb-Zr合金における $\beta \rightarrow \alpha''$ 変態に伴う α'' 相の主軸方向、即ち $[100]_{\alpha''}$, $[010]_{\alpha''}$, $[001]_{\alpha''}$ 方向の格子変形歪み(η_1 , η_2 , η_3)の組成依存性を図1(a)に示す。 $[100]_{\alpha''}$ 方向は収縮し、 $[010]_{\alpha''}$ 方向は伸びること、その格子歪みの絶対値は同程度であることが分かる。また、格子変形歪みの大きさはZr濃度と関係なくNb濃度の増加に伴いほぼ直線的に減少した。Zrも添加量の増加に伴い格子変形歪みを減少させるが、その効果はNbの効果より小さかった。図1(b)にTi-Nb-Zrにおいて形状記憶効果及び超弾性を示す組成範囲を示す。図中の等高線は $[010]_{\alpha''}$ 方向($[011]_{\beta}$ 方向)の変態歪みを表わす。NbとZrの添加量を調整することにより広い組成範囲において超弾性が発現することが分かる。また、Zrの添加量が多く

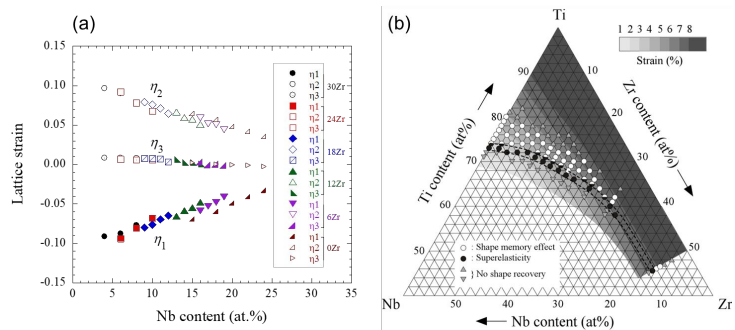


図1. (a)Ti-Nb-Zr合金の格子変形歪みおよび(b)変形挙動

図1(a)に示す。 $[100]_{\alpha''}$ 方向は収縮し、 $[010]_{\alpha''}$ 方向は伸びること、その格子歪みの絶対値は同程度であることが分かる。また、格子変形歪みの大きさはZr濃度と関係なくNb濃度の増加に伴いほぼ直線的に減少した。Zrも添加量の増加に伴い格子変形歪みを減少させるが、その効果はNbの効果より小さかった。図1(b)にTi-Nb-Zrにおいて形状記憶効果及び超弾性を示す組成範囲を示す。図中の等高線は $[010]_{\alpha''}$ 方向($[011]_{\beta}$ 方向)の変態歪みを表わす。NbとZrの添加量を調整することにより広い組成範囲において超弾性が発現することが分かる。また、Zrの添加量が多く

なるほど超弾性を示す Nb 濃度は低下し、変態歪みが大きくなることが分かる。Zr 濃度が 30 at.% 以上では 7.0% を超える大きな変態歪みを示すことが明らかになった。

(2) 高回復歪み・高強度超弾性合金の開発

Ti-Zr-Nb 合金は、超弾性を示す組成において大きな変態歪みを有しているため、高回復歪み超弾性合金としてポテンシャルが高い。しかし、Zr が多くなり、Nb が少なくなると ω 相が形成されやすいため、 ω 相の抑制効果が強い Al、Sn を添加した Ti-Zr-Nb-Al 合金および Ti-Zr-Nb-Sn 合金を設計した。また、強度上昇のため、Mo および Fe を添加した Ti-Zr-Nb-Fe 合金、Ti-Zr-Mo-Sn 合金、Ti-Zr-Nb-Mo-Sn 合金を設計した。Ti-18Zr-11Nb-3Sn、Ti-24Zr-10Nb-2Sn、Ti-18Zr-13.5Nb-3Al、Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo、(Ti-Zr)-1.5Mo-3Sn などの合金で 5% 以上の大きな回復歪みを実現できた。

Mo と Fe は非常に強い β 相安定化元素として働きマルテンサイト変態開始温度を低下させた。マルテンサイト変態温度を低下させる効果は、1at.%Fe は 5at.%Nb、1at.%Mo は 3-4at.%Nb に相当することが分かった。Fe および Mo も格子変形も減少させるが、超弾性を示す組成で比較すると、Nb を Mo や Fe に置換した方が格子変形歪みの増加に有効であることが分かった。Fe および Mo の添加はすべり臨界応力および破断応力を上昇させ、超弾性特性の改善に有効であることが分かった。例として、超弾性を示す Ti-18Zr-11Nb-3Sn 合金と Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo 合金の破断試験の結果を図 2 に示す。Mo を 2at.% 添加すると固溶強化により最大強度が 200 MPa 上昇し、延性も大幅に上昇した。

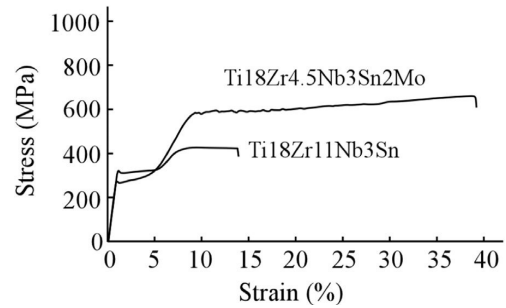


図 2 . Ti-Zr-Nb-Sn 合金の変形特性に及ぼす Mo 添加の効果

超弾性特性および微細組織に及ぼす加工熱処理条件影響について調査した。図 3 および図 4 に Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo 合金の超弾性特性および集合組織に及ぼす焼鈍温度の影響を示す。焼鈍温度が 1173K の場合は、 $\{001\}\langle 110\rangle$ 再結晶集合組織が形成し、優れた超弾性を示した。焼鈍温度の低下に伴い、臨界応力と最大強度は上昇したが、集合組織が弱くなり超弾性回復歪みは減少した。また、集合組織の形成には析出物 (Zr_5Sn_3) および α 相の形成が重要な役割を果たすことが分かった。

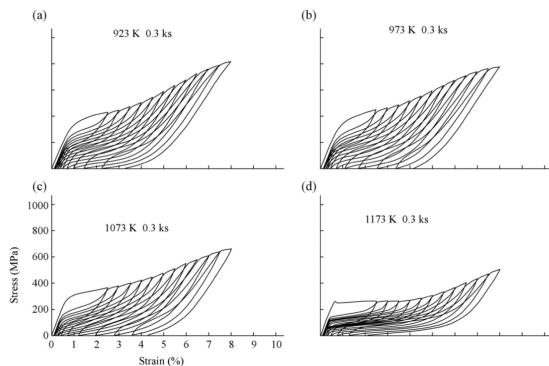


図 3 . Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo 合金の超弾性特性に及ぼす焼鈍温度の影響

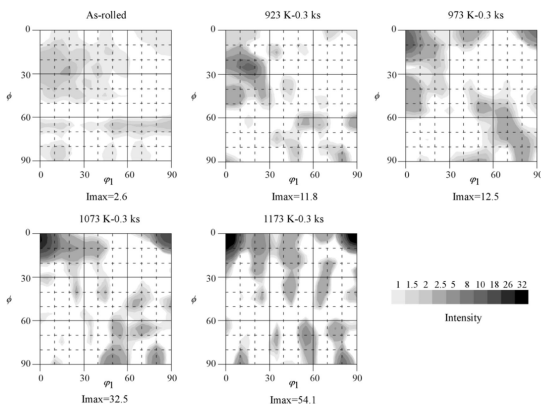


図 4 . Ti-18Zr-4.5Nb-3Sn-2Mo 合金の集合組織に及ぼす焼鈍温度の影響

(3) 侵入型元素の添加効果

侵入型添加元素が準安定 β 型チタン合金の微細組織および変形挙動に及ぼす影響を明らかにした。図 5 に Ti-(20-28)Nb 合金および Ti-(20-28)Nb-1O (at.%)合金の室温における負荷・除荷試験の結果を示す。Ti-Nb 二元合金では、20-25Nb 合金で形状記憶効果を示し、マルテンサイト変態開始温度が室温以下になる 26Nb および 27Nb 合金で超弾性を示す。酸素添加材においては、超弾性を示す Nb 濃度が低下し、Ti-(22-24)Nb 合金で超弾性を示す。Ti-(25-26)Nb 合金では非線形的な弾性挙動を示し、ゴムメタルと類似な挙動を示した。また、酸素添加材のすべり臨界応力は二元合金に比べ約 2 倍程度上昇している。即ち、酸素の添加はマルテンサイト変態を抑制するとともに強度を

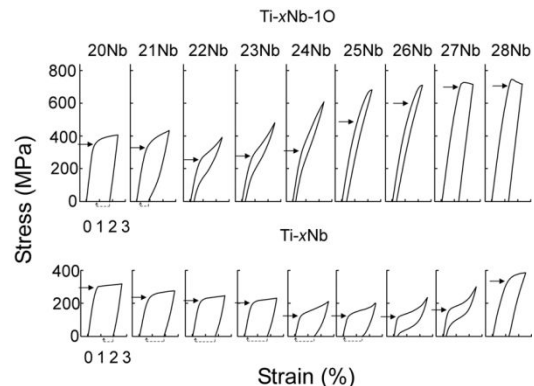


図 5 .Ti-Nb 合金の変形挙動に及ぼす酸素添加の影響

上昇させるため、広い Nb 濃度の範囲で超弾性および非線形的な弾性挙動が発現することが分かった。

(4) 低ヤング率・高強度合金の開発

Ti-Zr-Nb-Mo-Sn-(O,N)合金を用い、Nb 濃度および酸素・窒素添加が相安定性、内部組織、集合組織および力学特性に及ぼす各添加元素の影響を系統的に調べた。図 6 に Ti-12Zr-6Nb-2Mo-2Sn-(0-1.2)N 合金の引張試験結果を示す。窒素は酸素と同様にマルテンサイト変態を阻害すると同時に強度の上昇に非常に有効であることが分かる。また、窒素の添加により変形挙動が非線形的な弾性変形に変化し、ヤング率が減少する特異な現象が現れた。窒素添加によるヤング率の低下は再結晶集合組織に起因することが分かった。窒素の添加量の増加に伴い{110}<001>集合組織が強く発達した(図 7)。組成の制御および再結晶集合組織の最適化により、低ヤング率化と高強度化を同時に実現できることを見出した。

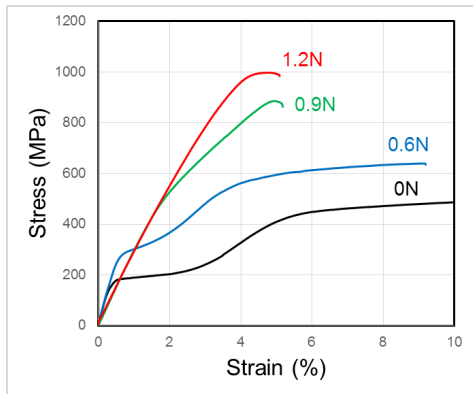


図 6 . Ti-12Zr-6Nb-2Mo-2Sn-(0-1.2)N 合金の応力 - 歪み曲線

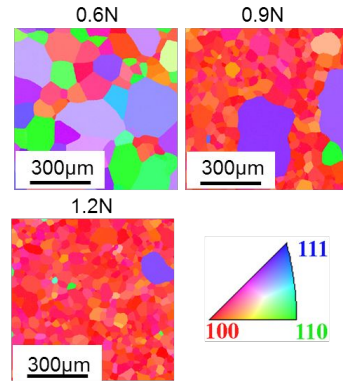


図 7 . Ti-12Zr-6Nb-2Mo-2Sn-(0.6-1.2)N 合金の IPF マップ (圧延方向)

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 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.

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.

doi: 10.1016/j.jallcom.2018.12.266

S. Miyazaki, My experience with Ti-Ni-based and Ti-based shape memory alloys, Shape Memory and Superelasticity, 3 (2017) 279-314.

doi: 10.1007/s40830-017-0122-3

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.

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.

doi: 10.1016/j.matlet.2017.06.078

C.H. Park, J.T. Yeom, D.W. Suh, S. Miyazaki, Tensile test criterion of transformation-induced elasticity and plasticity alloys for load-displacement measurement, Journal of Alloys and Compounds, 711 (2017) 305-311.

doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.027

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.

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).

doi: 10.1142/S1793604717400021

H.Y. Kim, S. Miyazaki, Several Issues in the Development of Ti-Nb-Based Shape Memory Alloys, Shape Memory and Superelasticity, 2 (2016) 380-390.

doi: 10.1007/s40830-016-0087-7

- L. S. Wei, H.Y. Kim, T. Koyano, S. Miyazaki, Effects of oxygen concentration and temperature on deformation behavior of Ti-Nb-Zr-Ta-O alloys, *Scripta Materialia*, 123 (2016) 55-58.
doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.05.043
- L.S. Wei, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effects of oxygen concentration and phase stability on nano-domain structure and thermal expansion behavior of Ti-Nb-Zr-Ta-O alloys, *Acta Materialia*, 100 (2015) 313-322.
doi:10.1016/j.actamat.2015.08.054
- H.Y. Kim, J. Fu, H. Tobe, J.I. Kim, S. Miyazaki, Crystal structure, transformation strain, and superelastic property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta alloys, *Shape Memory and Superelasticity*, 1 (2015) 107-116.
doi: 10.1007/s40830-015-0022-3
- H.Y. Kim, S. Miyazaki, Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys, *Materials Transaction*, 56 (2015) 625-634.
doi:10.2320/matertrans.M2014454
- Y. Al-Zain, H.Y. Kim, T. Koyano, H. Hosoda, S. Miyazaki, A comparative study on the effects of the omega and alpha phases on the temperature dependence of shape memory behavior of a Ti-27Nb alloy, *Scripta Materialia*, 103 (2015) 37-40.
doi:10.1016/j.scriptamat.2015.02.032
- Y. Al-Zain, H.Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of B addition on the microstructure and superelastic properties of a Ti-26Nb alloy, *Materials Science and Engineering A*, 644 (2015) 85-89.
doi:10.1016/j.msea.2015.07.054
- M. F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys, *Materials Science and Engineering C*, 48 (2015) 11-20.
doi:10.1016/j.msec.2014.11.010
- L.L. Pavon, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn alloys, *Scripta Materialia*, 95 (2015) 46-49.
doi:10.1016/j.scriptamat.2014.09.029
- J. Fu, A. Yamamoto, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Novel Ti-base superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility, *Acta Biomaterialia*, 17 (2015) 56-67.
doi:10.1016/j.actbio.2015.02.001

[学会発表](計 18件)

- S. Miyazaki, H. Y. Kim, Titanium Alloys for Biomedical Applications, 2018 Spring Conference of the Korean Institute of Metals and Materials, 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.
- S. Miyazaki, H. Y. Kim, Martensitic Transformation of beta Ti-based Alloys, International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2017), 2017.
- H. Y. Kim, S. Miyazaki, Recent Development of Ti-Zr Based Biomedical Superelastic Alloys, International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2017), 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.
- S. Miyazaki, H. Y. Kim, Overview of Ti-based Shape Memory Alloys, 2016 Fall Conference of the Korean Institute of Metals and Materials, 2016.
- 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.
- T. Suzuki, Y. Komamura, K. Uematsu, M. F. Ijaz, H. Y. Kim, S. Miyazaki, Effect of alloying elements on texture and mechanical properties of Ti-Nb-Fe based alloys, The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 2016.
- 雨宮 太希, 佐藤 陽祐, 金 熙榮, 宮崎 修一, Ti-Zr-Nb-Sn 合金の超弾性特性に及ぼす Zr,Nb 濃度の影響, 日本金属学会秋期講演大会, 2015.
- 駒村 優, 植松 健斗, 金 熙榮, 宮崎 修一, Ti-Nb-Fe-Al 合金の機械的特性の異方性と変形機構, 日本金属学会秋期講演大会, 2015.
- 中村 冬斗, 金 熙榮, 細田 秀樹, 宮崎 修一, Ti-24Zr-10Nb-(2,3)Sn 合金の超弾性特性に及ぼす熱処理温度の影響, 日本金属学会春期講演大会, 2015.

岡部 史弥, 酒井 遼介, 金 熙榮, 宮崎 修一, Ti-Zr-Nb 合金の冷間圧延材の組織と機械的特性, 日本金属学会秋期講演大会, 2014.

植松 健斗, 金 熙榮, 細田 秀樹, 宮崎 修一, Ti-Nb-3Fe-4Al 合金の再結晶集合組織および超弾性特性, 日本金属学会秋期講演大会, 2014.

S. Miyazaki, H. Y. Kim, Mechanisms of Unique Properties of Gum Metals in Connection with Nano-domain Phase Transformation, International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT 2014), 2014.

〔図書〕(計 1件)

Hee Young Kim, Shuichi Miyazaki, Butterworth-Heinemann, Ni-Free Ti-Based Shape Memory Alloys, 2018

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：金 へよん

ローマ字氏名：(KIM, Hee Young)

所属研究機関名：筑波大学

部局名：数理物質系

職名：教授

研究者番号(8桁): 20333841

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。