β型チタン形状記憶合金

金 熙榮*・細田 秀樹**・宮崎 修一*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 55, No. 12 (2005), pp. 613-617

Beta-titanium shape memory alloys

Haeyoung KIM*, Hideki HOSODA** and Shuichi MIYAZAKI*

Keywords: β-Ti, shape memory alloy, shape memory effect, superelasticity

1. はじめに

多くの形状記憶合金の中で、実用材料として成長し多用されているものはTi-Ni系合金だけである。応用範囲は、工業と医療のあらゆる分野に広がり、現在インターネットで検索するだけでも50以上の応用製品が市場に出ている。Ti-Ni合金は、特に医療材料としても魅力的な材料で、すでに歯列矯正ワイヤ、ガイドワイヤ、眼鏡フレーム、ステント、歯科インプラント等として実用化されている。しかし、合金中の半分の元素がNiであり、Niのアレルギー性および毒性についての懸念が医療サイドに潜在的にある。

実際には、Ti-Niの医療分野での使用に際して、問題のあるケースはほとんど報告されていない。この理由として、Ti-Niは規則格子構造であり、(1) NiとTiの異種原子同士の結合力が大きいためNiが溶出しにくい、(2) Ti-Niの表面は安定なTi酸化物で覆われていて表面状態が安定である、(3) たとえ表面のNiが溶出しても、その後の表面はTiで覆われた状態になること等が考えられる。しかし、医者と患者および厚生省のNiに対する心理的な不安感を取り除けない。そこで、超弾性・形状記憶合金の医療分野への進出を加速させるためには、NiフリーのTi基合金の開発が不可欠であり、最近数年間で、特に日本で開発が急進展している。

β型チタン合金の形状記憶効果は1971年Baker¹⁾によりTi-35mass%Nb (Ti-21.7at%Nb)合金で初めて報告された。また、1982年に構造材料として開発されたTi-10V-2Fe-3Al (mass%)合金²⁾で回復ひずみ3%の形状記憶効果が報告されて以来、Ti-Mo-Al合金 (1985年)³⁾、Ti-15.4V-4Al (mass%)合金 (1992年)⁴⁾で形状記憶効果が報告された。室温での超弾性は2000年にβ-Cez (Ti-4Mo-4.4Zr-4.9Al-2Sn-2Cr-1Fe (mass%))合金⁵⁾で報告された。これらは、構造材料として開発されたβ型チタン合金で形状記憶効果を探る試みである。

最近の数年間で、生体用の形状記憶・超弾性合金の開発のために、生体に安全な元素で構成されたチタン基形状記憶・

超弾性合金に関する研究が活発化し、Ti-Nb-Sn⁶⁾、Ti-Nb-Al⁷⁾、Ti-Mo-Ga⁸⁾、Ti-Mo-Sn⁹⁾、Ti-Nb-O¹⁰⁾、Ti-Nb-Zr¹¹⁾などの合金で良好な形状記憶効果および超弾性が報告されてきた。本稿では、チタン基形状記憶・超弾性合金の基本特性を理解する目的でTi-Nb二元系合金を基本としてTi-Nb系合金のマルテンサイト変態と形状記憶・超弾性特性についての最近の研究成果について解説する。

2. Ti-Nb合金の形状記憶・超弾性特性

2.1 マルテンサイト変態

図1にTi-Nb二元合金の状態図を示す。純Tiは同素変態を有する元素で、その結晶構造は1155Kより低温ではα相 (最密六方晶, hcp)、高温ではβ相 (体心立方晶, bcc) となる。この変態温度は他元素の添加により変化させることができる。α/β変態温度を上昇させるα相安定化元素としては、Al, Ga, Ge, O, N, Cなどが挙げられ、α/β変態温度を低下させ

図1 Ti-Nb合金の状態図とMs温度のNb濃度依存性

* 筑波大学物質工学系 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1)。Institute of Materials Science, University of Tsukuba (1-1-1 Tennodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8573). E-mail: miyazaki@ims.tsukuba.ac.jp

** 東京工業大学精密工学研究所 (〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259)。Precision and Intelligence Laboratory, Tokyo Institute of Technology (4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8503).

受理日：平成17年8月1日

図2 β 相とマルテンサイト相の結晶構造と格子対応の模式図

る β 相安定化元素としては、Nb, Ta, Mo, V, Fe, Cr, Mn などが挙げられる。 β -Ti 合金は組成により、冷却中にマルテンサイト変態する。添加元素の種類と添加量によって、マルテンサイトは hcp 構造の α' から斜方晶構造の α'' になる。また、添加元素によりマルテンサイト変態開始温度 (M_s) も変化する。一般に β 安定化元素の添加量が少なければ β 相は α' 相へ変態し、添加量が多くなると α'' 相へと変態する。マルテンサイト相の構造が α' 相から α'' 相へと変化する添加量は添加元素の種類によって異なる。Ti-Nb 合金の場合 Nb 濃度が約 7at% 以上でマルテンサイト相の構造は α'' になる。チタン基合金における形状記憶効果・超弾性は β 相から α'' マルテンサイト相への変態とその逆変態に起因する。図 1 から α'' のマルテンサイト変態開始温度 M_s は Nb 濃度の増加に伴い低下することがわかる。Nb 濃度が 20at% から 28at% の範囲では Nb 濃度が 1at% 増加すると M_s は約 40K 低下する。また、Nb 濃度が 25at% 以上になると M_s が室温以下になり、室温で母相になることがわかる。 β 相と α'' マルテンサイト相の結晶構造の模式図を図 2 に示す。 a_0 は母相の格子定数を、 a' , b' , c' は α'' マルテンサイト相の $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向の格子定数を表す。 β 相と α'' マルテンサイト相の格子対応は次のように表せる。

$$[100]_{\alpha''} - [100]_{\beta}, [010]_{\alpha''} - [011]_{\beta}, [001]_{\alpha''} - [0\bar{1}1]_{\beta}$$

この格子対応と母相とマルテンサイト相の格子定数を用いて、チタン基合金における β 相から α'' マルテンサイト相への変態ひずみが計算できる。例として Ti-22Nb 合金単結晶における変態ひずみの結晶方位依存性を標準ステレオ三角形に等高線として表したものが図 3 である。これは、 $[011]$ 方向の変態ひずみが 4.2% と最も大きく、 $[001]$ 方向や $[\bar{1}11]$ 方向はそれぞれ 2.1%, 1.5% と変態ひずみが小さいことを示している。この変態ひずみは Ti-Ni 形状記憶合金に比べ、半以下と小さい。また、変態ひずみは Nb 濃度の増加に伴い小さくなる。集合組織がない場合は各方向が均等に分布しており、そのときの変態ひずみの大きさはこれらの単純な平均値で求まる。しかし、集合組織がある場合は特定の結晶方位をもった結晶粒が多く含まれているために、各結晶方位の密度分布の情報が必要となる。Ti-Nb 基合金では冷間圧延材では $\{001\} \langle 110 \rangle$ の加工集合組織が強く発達し、再結晶温度以上の熱処理では $\{112\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ の再結晶集合組織が強く形成される^{15),16)}。したがって、加工集合組織をもつ場合は圧延方向

図3 Ti-22at%Nb 合金のマルテンサイト変態における変態ひずみの結晶方位依存性

図4 Ti-Nb 二元合金に 2.5% の引張ひずみを与えたあと除荷したときの応力-ひずみ曲線。破線は除荷後の加熱による形状回復

とその垂直方向で変態ひずみが大きく、 45° 方向で最小になる。一方、再結晶集合組織をもつ場合は、圧延方向が最大変態ひずみを示し、切出し角度が大きくなると変態ひずみが小さくなる。

2.2 変形挙動

図 4¹²⁾ に Nb 濃度が 20at% から 29at% までの二元系 Ti-Nb 合金に 2.5% の引張ひずみを与えたあと除荷したときの応力-ひずみ曲線を示す。形状記憶効果を調べるために、応力の除荷後約 500K まで加熱を行った。点線の矢印はその加熱による形状回復ひずみを表す。Ti-22Nb から Ti-25Nb までの組成では形状記憶効果が確認できる。Nb 濃度の増加に伴い変態温度は低下し、超弾性ひずみが大きくなるが、28Nb 以上では変態温度が下がり過ぎたためすべりによる塑性変形が起こり超弾性ひずみは観察できなくなる。一方、見かけの降伏応力は Nb 濃度の増加に伴い低下し 26Nb で最小値を示した後上昇する。降伏応力とすべり臨界応力の Nb 濃度依存性を図 5 に示す。すべり臨界応力は図 6 に示すようなひずみ増加サイクル引張試験から求められ、永久ひずみが 0.5% 導入される応力である。降伏応力は 26at% までは Nb 濃度の増加に伴い低下し、Nb 濃度が 26at% を超えると上昇し始め、27at%

図5 Ti-Nb 二元合金溶体化処理材の見かけの降伏応力とすべり臨界応力のNb 濃度依存性

図6 Ti-26Nb 合金の溶体化処理 (ST) 材と 573K 時効材のひずみ増加サイクル試験で得られた応力-ひずみ曲線

から 28at% の間で急激に上昇する。Nb 濃度が 22% から 25% までは形状記憶効果, 25.5at% から 27.5% までは超弾性による回復が確認できるが, Nb 濃度が 22at% 以下と 28at% 以上では回復ひずみは確認できない。これは Nb 濃度が 22at% 以下の場合, Nb 濃度の減少に伴いマルテンサイト変態温度が上昇するため, 室温でのマルテンサイト再配列応力がすべり臨界応力より高くなったためである。また, Nb 濃度が 28at% 以上の場合, Nb 濃度の増加によりマルテンサイト変態温度が低下することに伴い, マルテンサイト誘起応力がすべり臨界応力より高くなるため超弾性が現れないと考えられる。

2.3 形状記憶特性に及ぼす時効効果

以上のことから Ti-Nb 合金の形状記憶特性あるいは超弾性特性を改善させるためにはすべり臨界応力の上昇が必要になることがわかる。Ti-Nb 合金のすべり臨界応力を上昇させる

図7 Ti-26Nb 合金溶体化処理材および 573K 時効材の制限視野回折図形と ω 相の暗視野像。(a) 溶体化処理材, (b) 溶体化処理後 573K-3.6ks 時効材, (c) 溶体化処理後 573K-36ks 時効材

ためには第三元素添加による固溶硬化, 析出物の導入による析出硬化, 加工熱処理による結晶粒微細化および転位組織の導入などの方法が有効であることが報告されている^{(10),(16)~(18)}。

図6に Ti-26Nb 合金の溶体化処理材 (ST) と ST 後 573K で時効した試料のひずみ増加サイクル試験の結果を示す。溶体化処理材は3サイクル目までは除荷および加熱により完全に形状回復した。このことから Ti-26Nb 合金の逆変態終了温度が室温以上であることがわかる。一方, 573K 時効材の場合, 時効時間の増加に伴いマルテンサイト誘起応力が上昇するとともに応力ヒステリシスが小さくなり, 超弾性特性の改善が確認できる。時効時間の増加に伴い, 各サイクルでの最大応力が上昇したことも確認できる。また, 時効時間の増加とともに塑性ひずみが入る応力は高くなることもわかる。塑性ひずみが 0.5% 導入される応力をすべり臨界応力と定義したが, 10 時間時効材では超弾性回復ひずみは 3%, すべり臨界応力は 600MPa に達し, 超弾性特性が安定化されたことがわかる。

図7に溶体化処理材および 573K 時効材の制限視野回折図形と ω 相の暗視野像を示す。溶体化処理材では母相の回折斑点以外に $1/3\{112\}$ のところに ω 相による散漫散乱が確認できる。また, 暗視野像でおよそ 2.5nm 程度の微細な ω 相が確認される。これは溶体化処理後の急冷時に形成された ω 相である。1 時間時効材では ω 相による回折斑点が明瞭に確認でき, ω 相の大きさも増加した。10 時間時効材では ω 相の大きさは 15nm まで増加した。 ω 相と母相の方位関係は $\{111\}_{\beta} // \{0001\}_{\omega}$, $\langle 110 \rangle_{\beta} // \langle 1120 \rangle_{\omega}$ であり, ω 相は時効時間の増加により母相の $\langle 111 \rangle$ 方向に成長した。したがって, 573K 時効材での引張強さの増加は, ω 相の成長による析出硬化によることがわかる。 ω 相の組成は Ti 過剰のため母相の変態温度を低下させる効果がある。また, ω 相の析出は力学的にマルテンサイト変態を妨げる効果がある。この二つの理由で ω 相の増加によりマルテンサイト誘起応力は上昇する。一方, ω 相の増加は母相のすべり臨界応力も上昇させる効果がある。すなわち時効により成長した ω 相はマルテンサ

図8 Ti-26Nb 合金の焼なまし (ITA) 材と 573K 時効材のひずみ増加サイクル試験で得られた応力-ひずみ曲線

イト誘起応力を上昇させるが、同時に塑性変形を抑えるため高い応力まで超弾性を安定化させると考えられる。しかし、 ω 相が 20nm 以上になると破断ひずみが減少し脆くなるので、 ω 相を緻密で微細に形成させる必要がある。

2.4 形状記憶特性に及ぼす焼なまし温度の影響

図6に示したように Ti-26Nb 合金溶体化処理材では、3 サイクル目からは形状記憶による回復が大きくなるが、ひずみの増加に伴い残留塑性ひずみも大きくなる。また、図4からわかるように変態温度を下げた Ti-(27-28)at%Nb 溶体化処理材でも安定な超弾性特性は得られない。これは、Ti-Nb 二元系合金の溶体化処理材はすべり変形が導入されやすいためである。冷間圧延により導入された転位組織を再結晶させずにある程度回復させると、すべり臨界応力の上昇に有効であると思われる。図8に 873K-600s 焼なまし材のひずみ増加サイクル試験の結果を示す。図8からわかるように 873K 焼なまし材でも超弾性および形状記憶効果が確認できる。また、溶体化処理材に比べて高応力まで超弾性特性が安定である。透過型電子顕微鏡による内部組織観察で、873K 低温焼なまし材では約 300nm 程度のサブグレインが確認できている。さらに、溶体化材と同様に 2~3nm 程度の微細な ω 相が存在する。このことから、低温焼なまし熱処理によって形成された微細なサブグレインが超弾性特性の改善に有効であることがわかる。

さらに、焼なまし材に 573K-3.6ks の時効を施すと、図8からわかるように超弾性特性が大幅に改善できる。時効を施した焼なまし材は、650MPa 以上の応力でも残留ひずみがほとんど導入されず、5 サイクルまで完全な超弾性を示した。このことは、加工組織を残留させたまま、時効により微細な ω 相を析出させ、加工硬化および析出硬化を同時に利用することで超弾性特性をさらに改善させることが可能なことを意味する。

2.5 形状記憶特性に及ぼす添加元素の効果

Ti-Nb 合金に Ta, Zr, Au, Pt, Al, Sn, O などの第3元素を添加すると形状記憶効果および超弾性特性が改善できる。Ta, Au, Pt, O は Ti-Nb 合金の固溶硬化によりすべり臨界応力を上昇させる効果がある。その中で酸素は侵入型元素であり、すべ

図9 Ti-22Nb-(0.5-2.0)O 合金の負荷-除荷のサイクル試験から得られた応力-ひずみ曲線

図10 Ti-Nb 合金の M_s に及ぼす第3元素添加の効果

り臨界応力を上昇する効果が最も高い。Ti-Nb 合金のすべり臨界応力は酸素 1at% 当たり 400MPa 以上上昇する。図9に Ti-22Nb-(0.5-2.0)O 合金の負荷-除荷のサイクル試験から得られた応力-ひずみ曲線を示す。図9から Ti-22Nb-0.5O 合金は形状記憶効果を、Ti-22Nb-(1.0-2.0)O 合金は超弾性を示すことがわかる。見かけの降伏応力は酸素濃度の増加により上昇する。Ti-22Nb-(1.0-2.0)O 合金は室温で母相であり、矢印で表した降伏応力はマルテンサイト誘起応力である。したがって、Ti-22Nb-(1.0-2.0)O 合金のマルテンサイト誘起応力は酸素添加により上昇することが確認できる。これは酸素添加による M_s の低下に起因する。したがって、酸素の添加はマルテンサイト誘起応力を上昇させるが、固溶硬化によりすべり臨界応力をさらに上昇させ高応力まで超弾性特性を安定化させる効果がある。また、酸素の添加によるすべり臨界応力の上昇は弾性ひずみも大きくする効果がある。

第3元素添加がマルテンサイト変態温度に及ぼす影響を調べるため、Nb 濃度を固定し第3元素の添加量を変化させ、

M_s を測定した結果を図10に示す。添加元素の種類により変態温度に及ぼす効果が異なることがわかる。1at%の添加でTaは30K, Zrは38K, Auは90K, Ptは180K, Oは160K, M_s を下げる効果がある。Nbと同属であるTaは M_s を下げる効果が小さく, 貴金属元素が変態温度を下げる効果の大きいこともわかる。ZrはTiと全率固溶し β 相安定化元素と分類されないが, M_s を下げ β 相を安定化する作用がある。酸素は α/β 変態温度を上げるため, α 安定化元素であるが, M_s を大きく下げている。一方, α 安定化元素であるSnおよびAlは M_s をそれぞれ約90K/at%, 40K/at%程度下げる効果がある。

3. おわりに

Ti-Nb系合金はTi-Ni形状記憶合金に比べ, 回復ひずみが小さく超弾性変形応力が小さい問題点があるが, Ti-Nb二元系合金および生体に安全な第三元素を添加した三元系合金で良好な形状記憶・超弾性が発現できることが明らかになってきた。また, 最近の研究により合金組成と加工熱処理の制御により, 変態温度, マルテンサイト誘起応力, すべり臨界応力などを変化させ, 超弾性および形状記憶特性の改善が可能となったことが明らかになってきた。Ti-Nb系合金は新たな生体用形状記憶・超弾性合金として開発が期待され, 医療材料としての実用展開が期待できる。

参考文献

- 1) C. Baker: Metal. Sci. J., **5** (1971), 92-100.
- 2) T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter and P. Fischer: Acta Metall., **30** (1982), 2161-2172.
- 3) H. Sasano and T. Suzuki: Proceedings of the 5th International Conference on Titanium, Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde, (1985), 1667-1674.
- 4) C. Y. Lei, J. S. L. Pak, H. R. P. Inoue and C. M. Wayman: Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, Monterey Institute for Advanced Studies, (1992), 539-544.
- 5) T. Grosdidier and M. J. Philippe: Mater. Sci. Eng., A291 (2000), 218-223.
- 6) E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi and S. Hanada: Mater. Trans., **43** (2002), 2978-2983.
- 7) H. Hosoda, Y. Fukui, T. Inamura, K. Wakashima, S. Miyazaki and K. Inoue: Mater. Sci. Forum, 426-432 (2003), 3121-3125.
- 8) H. Y. Kim, Y. Ohmatsu, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Trans., **45** (2004), 1090-1095.
- 9) T. Maeshima and M. Nishida: Mater. Trans., **45** (2004), 1096-1100.
- 10) J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Trans., **46** (2005), 852-857.
- 11) J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Sci. Eng. A, 403 (2005), 334-339.
- 12) H. Y. Kim, H. Satoru, J. I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Trans., **45** (2004), 2443-2448.
- 13) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mater. Trans., **46** (2005), 1070-1078.
- 14) A. R. G. Brown, D. Clark, J. Eastbrook and K. S. Jepson: Nature, 201 (1964), 914-915.
- 15) T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: Mater. Trans., **45** (2004), 1083-1089.
- 16) H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater., (2005), in press.
- 17) H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Sci. Eng. A, (2005), in press.
- 18) H. Y. Kim, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: Mater. Sci. Eng. A, submitted, (2005).