

生体用 Ti 合金の形状記憶効果に及ぼす微細組織構造の影響

大阪府立大学・工学研究科 今野 豊彦、千星 聡
東北大学・金属材料研究所 正橋 直哉、花田 修治

1. はじめに

一般に体内で用いられる生体材料には強度、機能安定性、耐腐食性、生体親和性などが要求され、さらに、実用化のためには多種多様な用途に適合した機能性を付加することも必要となる。このような背景から、金属系生体材料としては、主としてステンレス鋼、Co-Cr 系、さらに近年ではチタン合金などを中心とした材料開発が盛んに行なわれている。その中で、人体に無害な元素から構成されている β 型 (bcc 構造) Ti-Nb-Sn 系合金が花田らにより開発された。本合金は Nb, Sn を適量添加することによりヤング率を低減することが可能であるため力学的生体適合の実現が期待できるばかりでなく、超弾性効果および形状記憶効果を有するため、現在最も注目を集めている材料の一つである。

ここで、本合金のヤング率や超弾性効果は合金組成および加工・熱処理プロセスに敏感に影響されることが認識されている。このことは、合金の微細組織および構造が超弾性効果に重要な役割を担うことを示唆するものである。たとえば、尾崎ら[1]は Nb, Sn の添加量を系統的に変化させた種々の組成の Ti-Nb-Sn 合金のヤング率を示し、ヤング率の低下が非熱的 ω 相および熱的 ω 相と相関があると提案している。また、松本ら[2]は溶体化処理後の加工・熱処理がマルテンサイト変態温度に敏感に影響を及ぼすことを実験的に示している。しかしながら、本合金系では温度変化による相変態挙動を実際に観察した例は少なく、どの金属組織の因子が超弾性特性へ影響を及ぼすのかは十分に実証されていない。したがって、本合金系の形状記憶効果の出現に関わるメカニズムを微視的観点から理解することは、学術的にも合金開発を行う上でも非常に意義深いと言える。本研究では、種々の加工・熱処理により組織を制御した Ti-Nb-Sn 合金について、温度変化による微細組織構造の変化を透過型電子顕微鏡により調査することを目的とする。透過型電子顕微鏡観察 (Transmission electron microscopy; TEM) では低温ホルダーおよび高温ホルダーを用いて、マルテンサイト変態およびオーステナイト変態などの微細組織・構造の変化をその場観察し、超弾性効果の出現のメカニズムを解明することを目指す。

2. 研究経過

Ti-Nb 合金などの β 型 Ti 合金は β 変態温度以上で熱処理を施した後、そのまま焼き入れすることにより得られる。また、高温から焼き入れを行う際、合金内部には β 相以外にマルテンサイト相や ω 相などの準安定相が生成されることが知られている。Ti 合金に出現するマルテンサイト相には六方晶 (hexagonal) の α' 相と斜方晶 (orthorhombic) の α'' 相の 2 種類があり、 β 安定化元素が比較的少ない場合には α' 相が、 β 安定化元素が比較的多い場合には α'' 相が生成する。また、 ω 相には非熱的 ω 相 (athermal ω phase) と熱的 ω 相 (isothermal ω phase) がある。非熱的 ω 相は β 領域からの焼き入れの際に β 相から変位型変態により形成される相である。

また、一般的に、超弾性効果の発現およびヤング率の低減にはそれぞれマルテンサイト相および ω 相が重要な役割を果たしていると考えられている。Ti-Nb 系合金におけるマルテンサイト相変態についてはいくつかの報告があり[3]-[5]、 β 安定化元素である Nb 含有量が減少すると共にマルテンサイト変態開始温度 (M_s 点) も減少する傾向にある。また、Ti-Nb 系合金における準安定 ω 相が出現するにともなって、ヤング率は増大することも報告されている。このことから、 β 相が室温で安定化し、かつ、 ω 相の出現を抑制する合金組成域でヤング率が最小になると考える。Ti-Nb 系合金においては、Sn 添加が β 相を安定化し、 ω 相やマルテンサイト相の変態温度を減少させる効果があることが見出されており、このような理由により Ti-Nb に Sn を適切量添加した合金では低ヤング率の超弾性合金を実現できると考えられる。実際に、Ti-Nb 合金に対する Sn 添加の効果は尾崎ら[1]によって実験的に確認されており、本合金系の形状記憶特性、およびヤング率などの機械的特性は Sn 添加量が非常に敏感に影響を及ぼすことが示されている。

以上のようにマルテンサイト相および ω 相の変態挙動は直接的に超弾性効果およびヤング率の低下に影響するため、その相変態挙動を明らかにすることが重要となる。しかし、Nb, Sn 添加にともなうマルテ

ンサイト相や ω 相の形成形態を金属組織学的に観察したという報告は少なく、構成相の結晶構造や形成形態、添加元素の分布状況、結晶粒界などが合金特性に及ぼす影響を詳細に把握していないのが現状である。そのため、Ti-Nb-Sn 合金における加熱、冷却中の相変態を直接観察し、超弾性効果の出現に関わるメカニズムを金属組織的な知見から解明することは有意義であると考えられる。

本研究では、低温ホルダーおよび加熱ホルダーにより、試料温度を種々に制御できる環境に置き、Ti-Nb-Sn 合金における構成相の結晶構造やその形成形態、相変態などの微細組織を TEM でその場観察することを試みた。

3. 研究成果

高純度 Ti (99.99%)、Nb (99.99%)、Sn (99.99%) を原料として、Ar アーク溶解法により合金組成が Ti-35 wt. % Nb-(0, 3, 5, 6) wt. %- Sn となる 4 種類の合金を作製した。(以後、それぞれの合金を Ti-Nb-0Sn、Ti-Nb-3Sn、Ti-Nb-5Sn、Ti-Nb-6Sn と簡略して表記する。) 作製した合金を 1323 K で 24 時間の均質化熱処理に供した後、所定の形状寸法になるように切り出した。その後、真空雰囲気中にて 1223 K で 3 時間保持し、氷水冷にて焼き入れた。合金の相変態点を調査するため 100 K~523 K の温度範囲において示差走査熱分析計 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) 測定を行った。また、合金の構成相の同定および結晶構造を解析するため、X 線回折による構造解析を行った。X 線源は Cu 管球による $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.1541838 \text{ nm}$) を用いて、加速電圧、電流を 40 kV、30 mA、測定範囲を $2\theta = 30^\circ \sim 100^\circ$ とした。さらに、微細組織を光学顕微鏡および TEM にて調査した。TEM 観察試料は 3 mmφ x 80 μm のディスク状試験片を電解研磨法に供して薄膜化した。電解研磨液はメタノール 95 % / 硝酸 5 % 溶液を用い、温度 243 ~ 253 K、電圧を 5 ~ 10 V にて行った。TEM 観察には JEOL 製 JEM-2010 (加速電圧; 200kV) を使用した。冷却ホルダーおよび加熱ホルダーを用いて、観察時の温度を 100 K~423 K の範囲で変化させたときの合金の微細組織変化をその場観察した。

Fig. 1 に Ti-Nb-(0, 3, 5, 6)Sn 合金の光学顕微鏡像を示す。Ti-Nb-0Sn 合金では、結晶粒径が 100~500 μm 程度の等軸粒が観察され、その全てに結晶粒内で特定方位に配向した針状組織が確認された。Ti-Nb-3Sn 合金では Ti-Nb-0Sn 合金と同程度の大きさの結晶粒が形成され、一部の結晶粒内で針状組織が観察された。Ti-Nb-5Sn、Ti-Nb-6Sn 合金では結晶粒内に針状組織は見られなかった。X 線回折では、Fig. 2 に示すように Ti-Nb-0Sn 合金および Ti-Nb-3Sn 合金において β 相 (bcc) とマルテンサイト α'' 相 (orthorhombic) の回折ピークが確認され、Ti-Nb-5Sn、Ti-Nb-6Sn 合金では β 相の回折ピークのみが検出された。以上から、Ti-Nb-0Sn 合金および Ti-Nb-3Sn 合金において光学顕微鏡で観察された針状組織はマルテンサイト α'' 相であると考えられる。また、Sn 添加にともない α'' 相の形成が抑制されることが確認された。

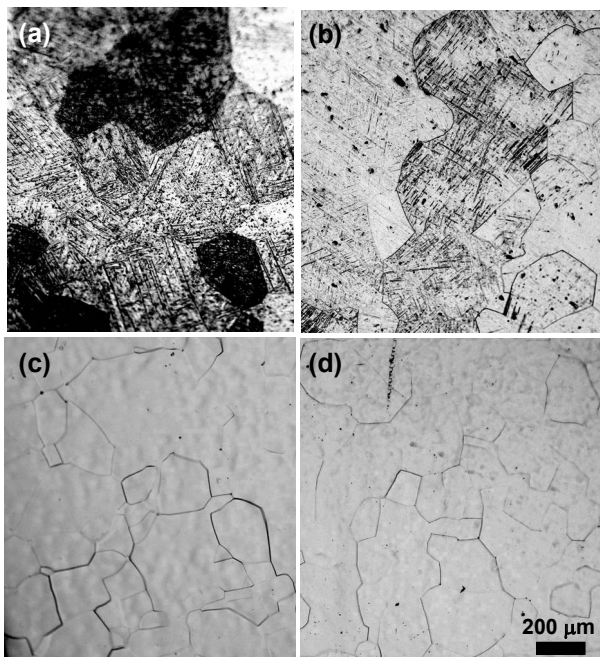


Fig. 1 Optical microphotos (a) Ti-Nb-0Sn, (b) Ti-Nb-3Sn, (c) Ti-Nb-5Sn and (d) Ti-Nb-6Sn alloys by an optical microscopy.

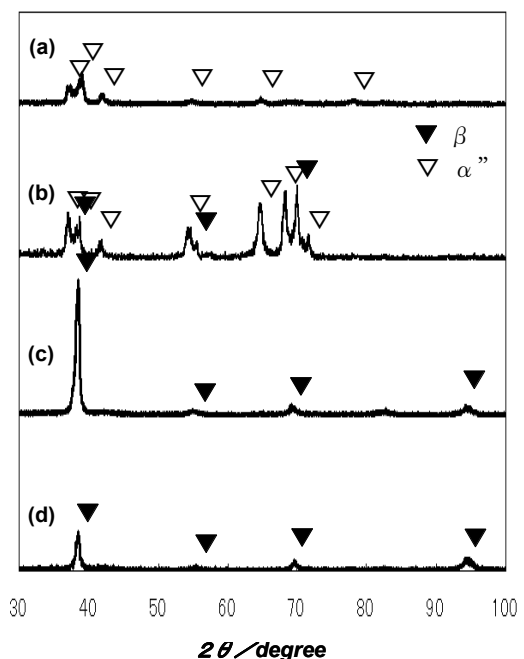


Fig. 2 X-ray diffraction profiles of (a) Ti-Nb-0Sn, (b) Ti-Nb-3Sn, (c) Ti-Nb-5Sn and (d) Ti-Nb-6Sn alloys

Fig. 3 に Ti-Nb-(0, 3, 5, 6)Sn 合金の DSC 測定プロファイルを示す。Fig. 3(a) に示すように Ti-Nb-0Sn 合金では昇温過程で約 448 K~478 K に吸熱ピークが出現する。これは α'' 相から β 相へのマルテンサイト逆変態に起因するピークであり、マルテンサイト逆変態の開始温度 (A_s) が約 448 K、変態終了温度 (A_f) が約 478 Kであることを示す。また、降温過程では β 相から α'' 相へのマルテンサイト変態によるピークは認められず、本組成の合金ではマルテンサイト変態は不可逆的であるといえる。Ti-Nb-3Sn 合金では、昇温過程でマルテンサイト逆変態、降温過程でマルテンサイト変態のピークがそれぞれ確認され、 A_s は 350 K、 A_f は 402 K、マルテンサイト変態開始温度 (M_s) は 363 K、変態終了温度 (M_f) は 310 K であった(Fig. 3(b))。また、昇温-降温のくり返しによりほぼ同じ温度域で変態ピークが出現し、本合金では、マルテンサイト変態は可逆的に起こることが示される。Ti-Nb-5Sn 合金では、Ti-Nb-3Sn 合金と比較して M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f が低下し、変態に関与する熱量 (ピークの積分強度) も減少するものの、マルテンサイト変態が可逆的に起こることが示される(Fig. 3(c))。Ti-Nb-6Sn 合金では、100 K~523 K の温度範囲で変態ピークは確認されなかった(Fig. 3(d))。このように、Sn 添加により各変態熱量および変態開始、終了温度は降下する傾向にあり、この結果は尾崎ら[1]による測定とよく一致している。

Fig. 4(a) に室温における Ti-Nb-0Sn 合金の明視野像および $[100]_{\beta}$ 入射からの電子回折像を示す。明視野像では幅数 100 nm 程度の針状 α'' 相が観察され、 $\{110\}_{\beta}$ 面と平行な方位に優先的に形成される。 α'' 相は 2 つのバリエーションが存在しており、 α'' 相の内部には積層欠陥や双晶組織も多数みとめられた。また、電子回折像では β 、 α'' からの回折スポットに加えて、 ω 相からの散漫散乱も見られる。 ω 相は電子回折図形に現れる ω 相の 1 つのバリエーションの回折斑点を用いて撮影した ω 粒子の暗視野像で観察することができ、 β 相内に非常に微細 (1~3 nm) に存在しており、 ω 相の形成形態は他の β 型 Ti 合金と類似していた[6][7]。また、 $[001]_{\beta}$ 入射の制限視野回折図形に見られる $(1/2 \ 1/2 \ 0)_{\beta}$ に見られるスポットの存在は bcc マトリックスの $\langle 110 \rangle$ 方向に単位胞の大きさがほぼ 2 倍の構造が存在していることを意味している。Fig. 5 に室温における β 相 / マルテンサイト相 (α'' 相) 界面付近での高分解能像を示す。Fig. 5 上部が β 相であり、4 回対称をもって明瞭に投影されている。また、下部に二回対称である α'' 相が見られる。また、高分解能像から α'' 相と β 相の間には、 $[100]_{\alpha''} // [100]_{\beta}$ 、 $(010)_{\alpha''} // (011)_{\beta}$ の結晶方位関係があることが示され、Ahmed らの報告と一致する[5]。こ

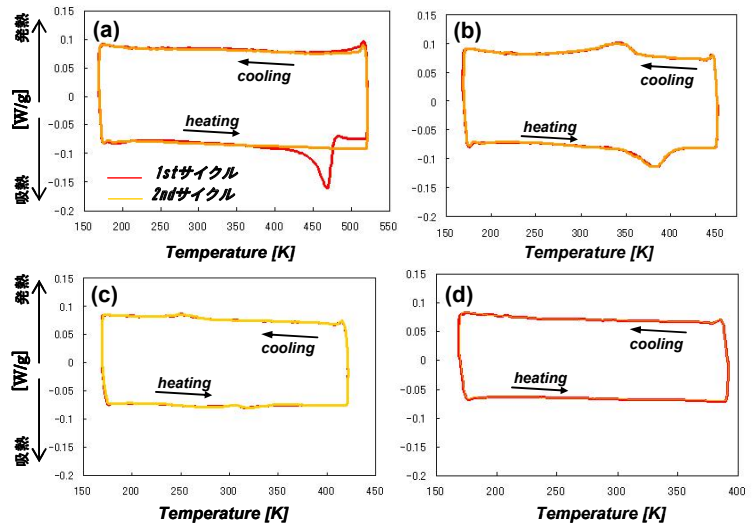


Fig. 3 DSC profiles of (a) Ti-Nb-0Sn, (b) Ti-Nb-3Sn, (c) Ti-Nb-5Sn and (d) Ti-Nb-6Sn alloys.

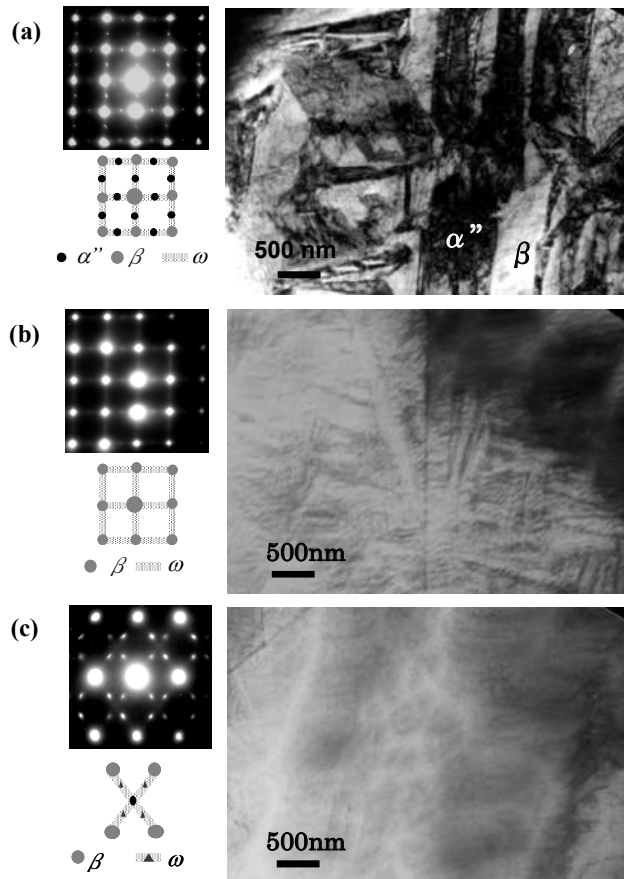


Fig. 4 Bright field images and selected area diffraction patterns of Ti-Nb-0Sn alloy at 293 K (a), 623 K (b) and 293 K after heating (c), viewed along the $[001]_{\beta}$ zone axis, (a) and (b), and $[011]_{\beta}$, (c).

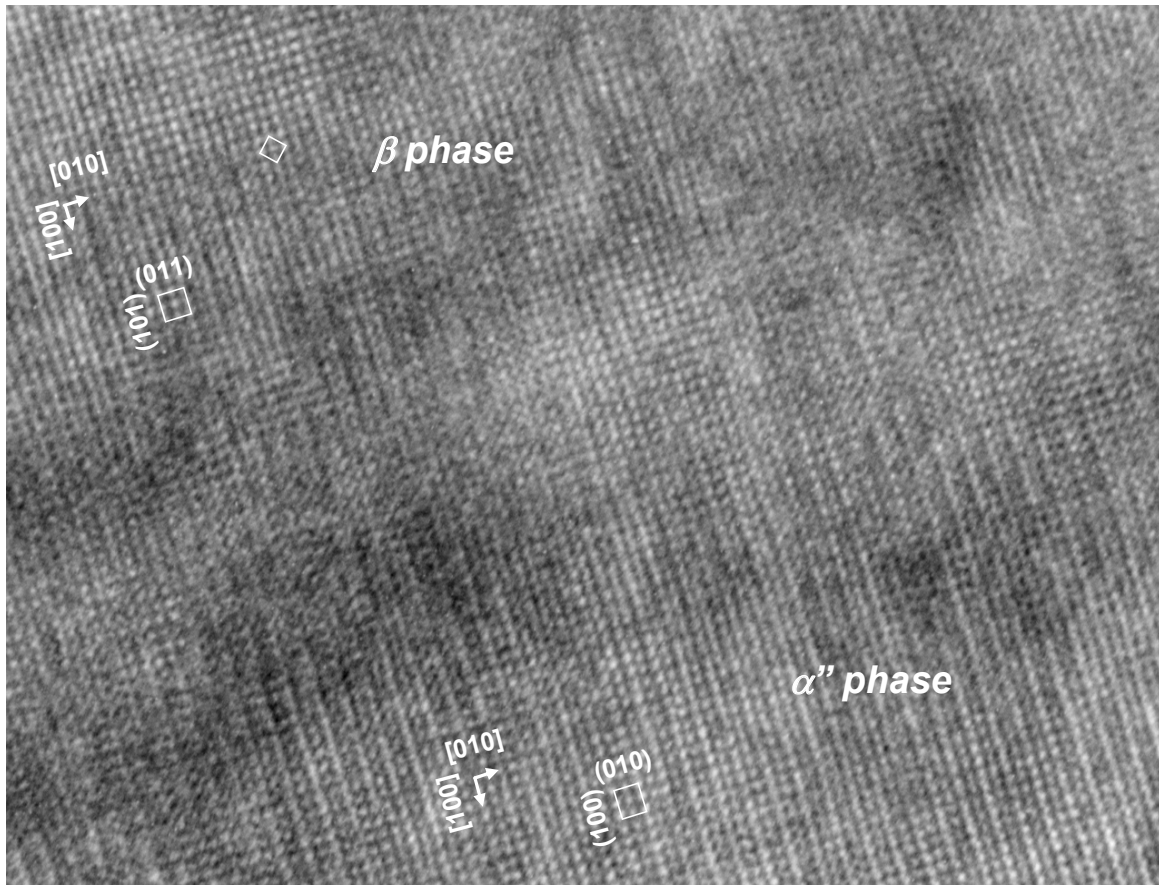


Fig. 5 High resolution TEM image of Ti-Nb-0Sn alloy at 293 K viewed along $[001]_{\beta}$ zone axis.

これは基本的には Bain の関係と呼ばれているものである。一般に Bain の関係は bcc 構造の (110) 面と fcc 構造の (100) 面とが平行である場合の基本的な方位関係であるが、本合金において観察される $1/2 \ 1/2 \ 0$ 回折スポットの存在は、この関係から導かれる fcc 構造に何らかの周期性もしくは歪みが入ることにより、対称性が低下したことを示唆する。すなわち、報告されている β 相 (bcc) の単位胞定数は $a = 0.331 \text{ nm}$ であり、 $(011)_{\beta}$ の面間隔 $d_{011} = 0.233 \text{ nm}$ である。一方、 α'' (orthorhombic) の格子定数は $a = 0.490 \text{ nm}$, $b = 0.457 \text{ nm}$, $c = 0.299 \text{ nm}$ であり、 $[011]_{\beta}$ と $[020]_{\alpha''}$ で格子ひずみが僅かであることが示される。 α'' は厳密には空間群 $Cmcm$ の底心斜方晶に属することが報告されている [5]。Fig. 5 の高分解能 TEM 像においてもこの 2 倍周期構造は明瞭に観察されている。しかし、この周期性が単に歪みによるものか Nb などの原子の長周期規則によるものかはこの写真からだけでは不明である。このマルテンサイト相の構造は X 線回折等の巨視的手段によって解明するのは困難であり、今後、分析電子顕微鏡を用いた原子レベルでの解析が必要である。また、それによりマルテンサイト相の安定性に関する定量的議論が可能になるものと考えられる。

この合金試料を TEM 内で加熱すると、電子回折像では約 448 K 付近でマルテンサイト相 (α'' 相) に対応するスポットが消失し、473 K における電子回折図形では β からの回折スポットおよび ω 相による散漫散乱のみ検出された。明視野像ではマルテンサイト相が存在した領域のコントラストは消失する (Fig. 4 (b))。さらに、本試料を 473 K から室温まで冷却したところ、 β 相による回折スポットと ω 相に対応する diffuse な回折スポットが見られたものの α'' の形成は認められず、本合金ではマルテンサイト変態は不可逆的であるといえる。(Fig. 4(c))。

一方、Ti-Nb-3Sn 合金では、室温においては、明視野像からは β 相 (bcc) および幅 50 nm 程度の針状マルテンサイト相 (α'' 相) が観察され、電子回折像では β , α'' からの回折スポットに加えて、 ω 相からの diffuse スポットも見られた (Fig. 6(a))。この試料を TEM 内で加熱すると、電子回折像では約 353K 付近では α'' 相に対応するスポットが消失し β 相と微細 ω 相からの回折のみがみられるが、明視野像ではマルテンサイト相が存在した箇所のコントラストは弱く残留する (Fig. 6(b))。次に、473 K から室温まで冷却すると電子回折図形では再び α'' 相からの回折ピークが出現し、明視野像でもマルテンサイト相が変態前と同一の領域に出現する (Fig. 6(c))。以上から Ti-Nb-3Sn 合金では加熱・冷却による相変態挙動は微細組織的にも可逆的であるといえる。

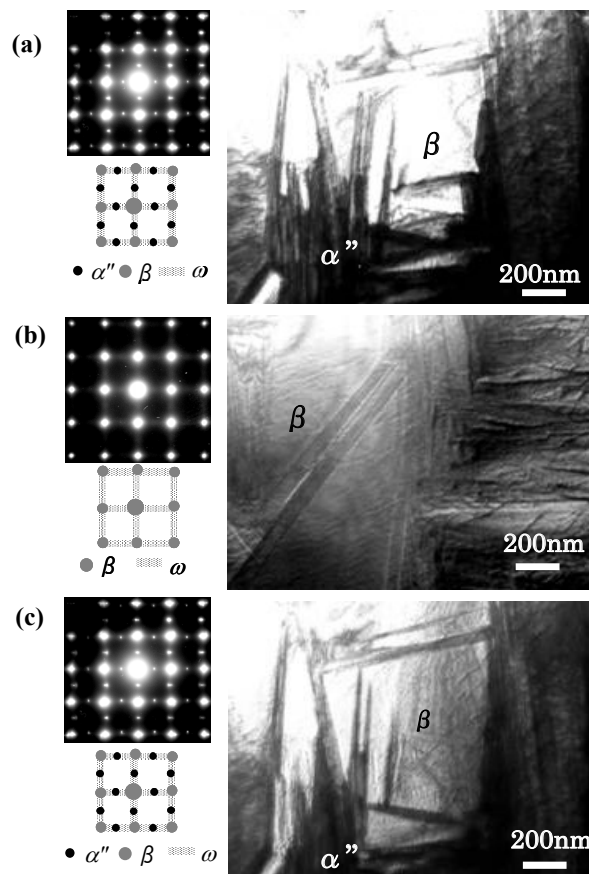


Fig. 6 Bright field images and selected area diffraction patterns of Ti-Nb-3Sn alloy at 293 K (a), 623 K (b) and 293 K after heating (c), viewed along the $[001]_{\beta}$ zone axis

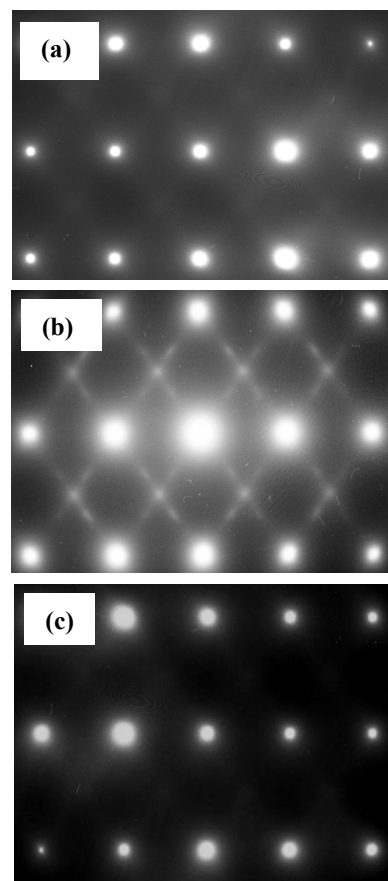


Fig. 7 Selected area diffraction patterns of Ti-Nb-5Sn alloy at 293 K (a), 100 K (b) and 300 K after heating (c), viewed along the $[011]_{\beta}$ zone axis

Fig. 7にTi-Nb-5Sn合金におけるその場冷却TEM観察像（電子回折像）を示す。観察温度域は300 Kから100 Kにて行った。冷却前の300 Kでは β 相の回折スポットと ω 相による散漫散乱が確認された。ここで ω 相から散漫散乱の強度はTi-Nb-0Sn合金およびTi-Nb-3Sn合金と比較して微弱であった（Fig. 7(a)）。100 Kでは β 相および ω 相による回折に加えて、 α'' からの回折スポットも確認され、 ω 相による散漫散乱の強度は冷却前と比較して増大していた（Fig. 7(b)）。その後、再び300 Kまで温度を上昇させると、 α'' 相の回折スポットは消滅し、 ω 相からの散漫散乱の回折強度も冷却時に比べて著しく弱くなっていた（Fig. 7(c)）。以上のことから、Ti-Nb-5Sn合金では、300 Kから100 Kの温度範囲で、マルテンサイト変態、逆変態が熱弾性的に起こることが確認された。

Ti-Nb-6Sn合金では、100 K～423 Kのいずれの温度範囲においても β 相の回折スポットのみが確認され、加熱・冷却による組織変化はみられなかった。これから、Ti-Nb-6Sn合金では、100 K～423 Kの温度範囲でマルテンサイト変態は起こらないといえる。

4. まとめ

本研究では、Sn添加量を系統的に変化させたTi-Nb-Sn合金を作製し、温度変化にともなう合金組織の相変態挙動をTEMにより直接観察した。TEM中で昇温-降温した際のTi-Nb-Sn合金のマルテンサイト相の変態挙動はDSCの結果とよく一致し、その場観察によりマルテンサイト相の変態を直接観察することに成功した。また、Sn添加によりTi-Nb-Sn合金における β 相は安定化し、 β 単相の温度領域において ω 相の生成が抑制されることも電子回折図形により示すことができた。特に、Ti-Nb-3Sn合金では、昇温-降温により針状マルテンサイト相（ α'' 相）が可逆的に消失-形成し、その形成形態は相変態のくり返しでほとんど変化せず、同じ領域に形成されることを見出した。

一方、マルテンサイト相の原子配列、位置も考慮に入れた相変態のメカニズム、 ω 相生成を抑制することにもなうヤング率低下の基本原理などまだ考察すべき事項が残されている。今後も引き続き、合

金組成、熱処理過程、初期組織などを制御した Ti-Nb-Sn 合金について、温度変化にともなうマルテンサイト相変態および ω 相生成挙動を透過型電子顕微鏡で詳細に調査することにより、相変態のメカニズムを理解するための有益な知見を把握し、合金の諸特性を最適化するための指針を確立していきたい。

謝辞 本研究の遂行にあたり、試料作製手法や評価方法には東北大学金属材料研究所兼長谷川研究室の渡邊貞夫氏、松本洋明氏の多大なご指導を賜りましたことに厚く感謝いたします。また、実験遂行には大阪府立大学工学研究科の白井隆寛氏にご助力いただきましたことを感謝いたします。

【参考文献】

1. T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada; Materials Transactions, 2004, vol. 45 (8), pp. 2776-2779.
2. H. Matsumoto S. Watanabe, S. Hanada; Materials Transactions, 2005, vol. 46 (5), pp. 1070-1078.
3. D.L. Moffat and D.C. Larbalestier; Metallurgical Transactions A, 1988, vol. 19A, pp. 1677-1686.
4. I.A. Bagariatskii, G.I. Nosova and T.V. Tagunova; Sov. Phys. Dokl., 1958, vol. 3, pp. 1014-1018.
5. T. Ahmed and H.J. Rack; Journal of Materials Science, 1996, vol. 31, 4267-4276.
6. S.K. Sikka, Y.k. Vohra and R. Chidambaram; Progress in Materials Science, 1982, vol. 27, pp. 245-310.
7. F.A. Sadi and C. Servant; Philosophical Magazine A, 2000, vol. 80(3), pp. 639-658.

5. 発表（投稿）論文

1. Satoshi Semboshi, Naoya Masahashi, Toyohiko J. Konno, and Shuji Hanada: “*Fracture Behavior of Niobium by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication*”, Metallurgical and Materials Transactions A, accepted on November 4, 2005.
2. Satoshi Semboshi, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; “*Fracture Behaviors of Niobium Alloys by Hydrogenation and Its Application for Fine Powder Fabrication*”, THERMEC'2006, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, in Vanceburg, Canada, July, 2006.
3. Satoshi Semboshi, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; “*Powder Fabrication of Nb-Ti Alloys Using Hydrogenation Process*”, 2006 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, in BEXCO, Busan, Korea, September, 2006.
4. Takahiro Shirai, Satoshi Semboshi, Hiroaki Matsumoto, Toyohiko J. Konno, Naoya Masahashi, and Shuji Hanada; *In-situ TEM observation during heating and cooling in Ti-Nb-Sn shape memory alloys*, The 16th International of Microscopy Congress (IMC 16), Japanese Society of Microscopy, in Sapporo Conventional Center, Japan, 3-8 September 2006.