

生体用チタン基形状記憶・超弾性合金の開発

筑波大学大学院数理物質科学研究科 宮崎 修一

【緒言】1980年代に入って、Ti-Ni 形状記憶合金が多く分野で実用化されるようになってから約30年が経過した。特に、超弾性特性は医療分野における多くの重要な応用製品を開拓し、医療応用の有用性が認められている。製品の例としては、歯列矯正ワイヤ、ステント、ガイドワイヤ、カテーテル等がある。現在製造されているTi-Ni合金の70-80%は、医療分野に供給されている。しかし、Ti-Ni合金はNiを半量含んでいることからNiのアレルギー性及び毒性についての懸念が医療サイドには潜在的にある。Niの問題はほとんど報告されていないのが実情であるが、その懸念が完全に解消されていない。そのためNiを含まない生体用のチタン基形状記憶・超弾性合金の開発が急進展している。新規チタン基形状記憶合金としてはTi-Nb系およびTi-Mo系のβ型チタン基多元系合金が提案されている。我々の研究室では現在までに、Ti-Nb、Ti-Nb-X (X=Zr, Ta, Mo, Au, Pd, Pt, Ga, Ge, Si, O, N, B)、Ti-Mo-X (X=Ta, Nb, Zr, Au, Pd, Pt, Ga, Ge)、Ti-Zr-Nb-Ta、Ti-Zr-Nb-Ta-Mo、Ti-Zr-Nb-Ta-Mo-X (X=Au, Pt, Sn, O, N)等のチタン基合金が形状記憶・超弾性を示すことを確認している。生体用チタン基合金はTi-Ni合金に比べ、冷間加工性が極めて優れるため、新たな生体用形状記憶・超弾性合金として、医療分野での実用展開が期待される。本稿では、以下のようなβ型チタン基合金のマルテンサイト変態、形状記憶効果、超弾性等の基礎を説明し、それらの特性に及ぼす各種添加元素と熱処理の効果について紹介し、本合金開発の経緯を述べたい。

【マルテンサイト変態温度】形状記憶効果と超弾性を通常環境で使用する場合には、マルテンサイト変態開始温度 M_s を室温前後に設定することが必要である。Tiに他の元素を添加することで、 M_s は単調に低下する。例えば、Ti-Nb合金ではNbが27mol%辺りで室温での超弾性が現れる M_s になる。同様のことは、β安定化元素、α安定化元素、侵入型元素のいずれにも当てはまる。添加元素の種類により、 M_s の低下率が異なり、例えば、添加元素が1%当たり、β安定化元素のNb、Ta、Zrではそれぞれ40K、30K、35Kであり、α安定化元素のAl、Snではそれぞれ50K、90Kであり、侵入型元素の酸素では160Kである。添加元素の種類と量により、形状記憶、超弾性、強度、加工性の諸特性を調整できる。しかし、形状記憶・超弾性特性を利用する場合には、変態温度を特定の値に保つという制約の下で、添加元素の種類と量を工夫することが必要になる。

【格子定数と変態歪み】変態歪みは方位依存性を示し、 $\langle 011 \rangle$ 方位で最大値を示す。また、変態歪みも添加元素の増加と共に減少する。変態温度を考えなければ、Ti-15mol%Nb合金では、格子定数で割り出した変態歪みの最大値は約6%と十分大きい。しかし、Ti-Nb合金の超弾性を示す組成(27mol%)では、最大変態歪みは2.6%である。Nbの一部をTaで置き換えたTi-22Nb-6Taでは2.5%であり二元系とほとんど変わらないが、Zrと置き換えたTi-18Zr-15Nbでは5.1%と2倍になる。チタン合金の変態歪みもいずれTi-Ni合金(約11%)に近づくことを期待している。実際が多結晶合金の超弾性歪みは、Ti-Ni合金では5-6%であるのに対して、圧延方向に強い $\langle 011 \rangle$ 集合組織を持つチタン合金では4%程度が実現できている。

【オメガ相】オメガ相には時効で形成される熱的オメガ相と熱弾性的に形成される非熱的オメガ相がある。熱的オメガ相は脆化の原因になるとして避けられる傾向があるが、適度の時効処理により、強度を高めることができ、形状記憶・超弾性機能を安定化することに利用できる。このため、時効温度と時効時間の効果を調べている。しかし、使用中に時効が起こりオメガ相が形成されると、変態温度を含む機能の安定面に影響がでるため、オメガ相の形成を抑えることが必要になる。熱的オメガ相の組成は高Ti側にあるため、添加元素の量を多くするとオメガ相の量は減少する傾向がある。また、SnやAlを添加することでもオメガ相の形成は抑えられる。非熱的オメガ相は、マルテンサイト変態と同じく、温度の変化に対応して変態と逆変態により現れたり消えたりする。冷却していくとオメガ変態が進み、マルテンサイト変態温度が低下し続ける結果、どこまで冷却してもマルテンサイト変態が現れないこともある。その結果、温度が下がる程、超弾性の誘起応力が上昇する特異な現象も現れる場合がある。

【侵入型元素とナノドメイン形成】侵入型元素の酸素は、周りの格子を押し広げることで歪みを緩和する。この歪み緩和のための周辺原子の移動は、マルテンサイト変態の途中状態であるナノドメインを形成する。ナノドメインも歪みの形成の仕方でも6つのバリエーションがある。このためランダムに分散した酸素の周りにナノドメインバリエーションが形成された状態では、いずれのナノドメインも成長がお互いに抑えられるため、マルテンサイト変態本来の格子歪みの形成が抑えられ、冷却ではマルテンサイト変態しない状態ができる。この場合でも、外力によりマルテンサイト変態は現れる。また、酸素は比較的低温で移動するため、拡散が容易に起こる温度になると、酸素の影響がなくなり特異な現象も現れる。