

生体用形状記憶合金の開発

数理物質系物質工学域 金 熙榮

1. はじめに

本研究室の主要な研究対象は、形状記憶・超弾性合金、低ヤング率・高強度合金、ゴムメタルなど機能性金属材料である。何かを記憶することは生物だけの特徴である。しかし、金属でも元の形状を覚え加熱するだけで変形前の形状に戻る“形状を記憶する”合金がある。形状記憶合金は形状を記憶するだけでなく、熱を感知して形状が回復する時に大きな力と歪みを発生するため、接続部材、感熱センサーやアクチュエータなどの様々な分野で応用されている。また形状記憶合金は組成と微細組織の制御により、一般の金属の弾性の数十倍も大きい超弾性の機能を発揮でき、生活用品や医療・福祉分野などで多く利用されている。本稿では、形状記憶合金の作動原理および最近の研究例を紹介する。

2. 形状記憶合金の作動原理

形状記憶効果はマルテンサイト変態と呼ばれる1次の相変態とその逆変態に基づいて現われる。高温で安定な相(母相またはP相)で形状を記憶させた後、冷却するとその形状のまま低温相(マルテンサイト相またはM相)に変態する。M相で行なわれた変形は、加熱によりM相からP相に逆変態することにより完全に回復する。これが形状記憶効果である。形状記憶効果の起こるときの結晶状態の変化とそれに対応する変形挙動について、図1に示した2次元原子モデルを用いて説明する。縦軸を温度、横軸は応力(または歪み)の変化を表す。縦軸の M_f は冷却時におけるマルテンサイト変態終了温度を示し、その温度以下では結晶は全て(b)のM相になる。 A_f は加熱するときの逆変態終了温度を示し、 A_f 以

上の温度で無応力状態では(a)のP相が安定である。P相の形状を基準として、試料を M_f 以下の温度まで冷却すると、(b)に示したように複数(図の2次元原子モデルではAとBの2種類)のM兄弟晶(バリエーション)が形成される。マルテンサイト変態が起こると、格子が変形するが、マルテンサイト変態は原子の拡散を伴わずに原子の集団的なせん断変形により起こり各原子はお互いに連携して移動するため、変態前後での原子位置の隣接関係は変わらない。結晶構造に差があるとP相とM相には複数の格子対応が存在し、マルテンサイト変態の際に複数の兄弟晶が形成することが一般的である。各兄弟晶は双晶関係にある。各兄弟晶は同じ結晶構造であるためエネルギー的に等価であり、変態時に各兄弟晶が生成する確率は同じである。しかし、図1の(b)に示したようにP相から一つのM相の兄弟晶Aが生成すると変態に伴う格子変形により周囲に大きな歪みが生じるが、その歪みを打ち消すことのできる兄弟晶Bが隣接して形成される。図から兄弟晶AとBはP相を基準とするとお互いに逆符号の歪みを形成しており、全体では形状変化がないことが分かる。このようにお互いの歪みを打ち消し合える複数の兄弟晶が組み合わさって全体歪みがゼロになる自己調整機構が働き、マクロ的な形状は変化しない。

次に、形状記憶効果の課程について述べる。図1に示すように(b)のM相に外力を加えるとAとBの双晶界面が移動し、(c)に示すように応力を緩和するのに有利な兄弟晶(ここではB)が成長する。即ち、兄弟晶Aは兄弟晶Bに移り変わる再配列により、マクロ的に大きな変形が起こる。この時、

M相の双晶界面が非常に動きやすいため、この再配列に必要な応力では転位が動かず塑性変形は起こらない。この再配列応力がM相の変形応力になる。これに対応する応力-歪み曲線を右に示す。最初の直線領域はM相の弾性変形であり、応力が σ_T で示した再配列応力になるとM相の再配列による歪みが発生する。M相が単一のバリエーションになる時に最大歪みが得られる。この状態で応力を除荷すると M_f 以下の温度ではM相が安定であり、結晶構造と試料形状は変わらずに弾性歪みだけが回復する。この後、加熱で A_s （逆変態開始温度）以上の温度になると図1の(c)から(a)への経路で逆変態に伴う形状回復が起こり、 A_f になると歪みは完全に回復する。これが形状記憶効果である。

一方、変形温度が A_f 以上ではP相が安定であるが、外力を加えると(a)から(d)の経路で応力によってM相が誘起される。この場合は、(d)に示すように外力方向に大きな歪みを形成できる兄弟晶Bだけが応力誘起されるため、変態の進行に伴いマクロな形状変化が起こる。しかし、この温度ではM相が不安定なため、除荷するとP相に逆変態すると共に似形状も回復する。これが超弾性である。この状態に対応する応力-歪み曲線を右に示す。

3. 生体用形状記憶合金・超弾性合金の開発

Ti-Ni系形状記憶合金は、その優れた形状記憶・

超弾性特性のため、工業分野、医療分野、家電製品、日用品などの様々な分野で幅広く利用されている。医療分野への応用例としては、歯列矯正ワイヤ、ガイドワイヤー、カテーテル、ステントなどが挙げられる。近年医療技術の進展に伴い、形状記憶合金の売上の中で医療デバイスとしての応用が占める割合は年々増大している。また、形状記憶合金は骨接合材や人工関節などの体内埋入材としても応用が検討されている。しかし、Ti-Ni合金は発ガン性・アレルギー性の疑いがあるNiを高濃度で含んでいることから生体適合性についての懸念が医療サイドに潜在的にある。そのためNiなどのアレルギー性や毒性の強い元素を含まない生体用の形状記憶合金の開発が求められてきた。本研究室では、生体に安全な元素であるTi、Nb、Ta、Zr、Sn、O、Nなどの元素に注目し、新たな生体用に形状記憶・超弾性合金の開発に取り組んできた。

3.1 合金作製と実験方法

設計した合金組成になるように秤量した高純度の純金属原料をArアーク溶解法によって溶解しボタン状のインゴットを作製した。作製した合金インゴットは、溶解後の炉冷による偏析を完全に固溶させるため、1273K-7.2ksの均質化処理を施した。均質化処理は、熱処理中の酸化を防ぐため、インゴットを工作部門ガラス工作室にて石英管に真空封入して

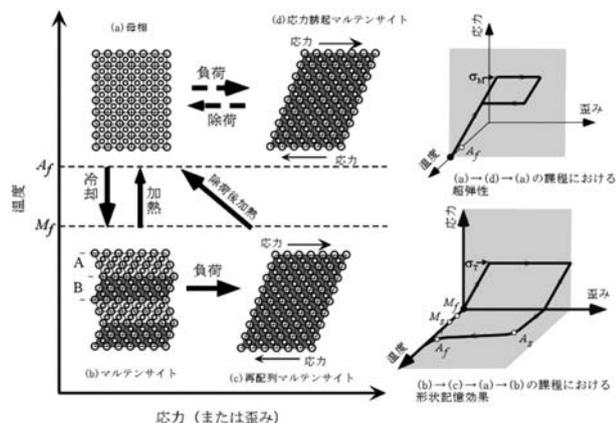


図1 形状記憶効果と超弾性の作動原理



図2 合金インゴットの真空封入

頂いた。その後、冷間圧延を行い、放電加工機により各試験片の形状に切り出した。各試験片は Ar 雰囲気中で熱処理を行い、力学特性、微細組織及び結晶構造などの特性評価を行った。図 3 に形状記憶特性を評価するため使用した引張試験機および治具を示す。微小の試験片の変形量を正確に計測するための治具と試験片を固定するチャックは工作部門機械工作室で製作して頂いた。

3.2 実験結果

本研究室では、世界に先立ち Ti-Nb、Ti-Mo、Ti-Ta 系合金のマルテンサイト変態と結晶学に関する研究を系統的に行い、Ti-Nb 二元合金を含め Ti-Nb-Ta、Ti-Nb-Zr、Ti-Nb-Mo、Ti-Nb-Pt、Ti-Nb-O、Ti-Nb-Zr-Ta-N、Ti-Zr-Nb-Sn など生体に安全な元素のみで構成された新たな生体用超弾性合金を開発してきた。例として図 4 に超弾性を示す Ti-Nb-Zr 合金の組成範囲を示す。さらに、図 5 に示すように第 4 元素として Sn を添加し、加工熱処理を最適化することで超弾性特性は大幅に改善できた。

4. おわりに

生体に安全な元素のみで構成される β 型 Ti 基合



図 3 引張試験機と引張試験用の治具

金は新たな生体用超弾性材料として期待される。しかし、Ti 基超弾性合金は実用 Ti-Ni 超弾性合金に比べ、回復歪みが小さく強度が低いことが解決すべき課題である。現在、加工熱処理による組織制御、添加元素の調整により、回復歪みの増大、すべり変形応力の上昇などの特性改善が進んでいる。最近の研究により Ti-Ni 合金に匹敵する形状回復歪みを有する新たな Ti-Zr 系合金を見出した。合金組成最適化、集合組織の制御等により Ti-Ni に匹敵する特性の発現が期待される。

治具やチャック等の設計・工作から、真空封入や試験片の加工などで、工作部門の皆様には大変お世話になりました。皆様の丁寧なご指導やご助言のお陰で本研究を円滑に進めることができました。

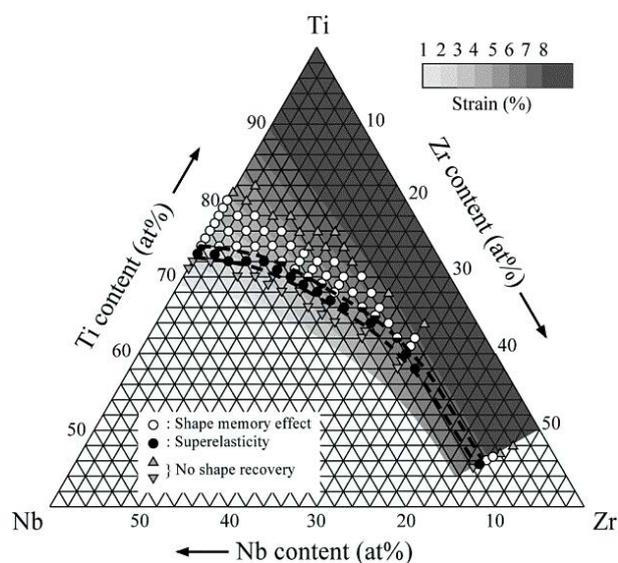


図 4 超弾性を示す Ti-Nb-Zr 合金の組成範囲

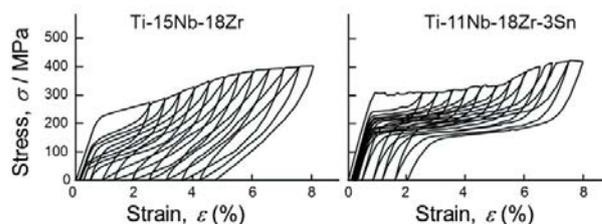


図 5 合金元素の最適化による超弾性特性の改善