

チタン系形状記憶合金の研究と開発 (Ⅲ)

—本多記念賞受賞講演—

宮 崎 修 —*

MIYAZAKI, Shuichi* Research and Development of Titanium-Based Shape Memory Alloys (III)
—The Honda Memorial Prize Lecture—



This paper presents the third part of the Honda Memorial Prize Lecture which is reproduced in three serial papers. This part includes three topics in chapters 7, 8 and 9. The three chapters include (§ 7) development of biomedical beta titanium based shape memory alloys, (§ 8) present and future status of applications of shape memory alloys and (§ 9) concluding remarks.

7. 生体用 β チタン系形状記憶合金の開発 (前号に引き続き)

Ti-Ni 合金の超弾性は生体用材料としても実用化され、形状記憶効果よりも多く使われています。また Ti-Ni 合金の応用分野の70%以上は医療関係です。例えば、歯列矯正ワイヤ (Fig. 44), 医療用ガイドワイヤ (Fig. 45), スtent (Fig. 46) などがあります。

Fig. 47のようにメッシュ状にレーザー加工されたチューブがStentです。血管の中を運ぶときは、ガイドチューブの中に納めて運び、患部に到達したところで外に出し大きな直径のチューブとして留置するものです。これだけの大変形は超弾性だからできることです。

大きなビジネスになっているので、Fig. 48の製品に対応するだけのメーカーが製造しています。これは10年前の米国で開催された国際会議のパンフレット情報ですから、今ではさらに大きなビジネスになっています。素材の開発では日本が先行していますが、医療用器具の製造・販売になると米国が進んでいます。医薬品でも同じ状況で、残念なことです。

7.1 β チタン系形状記憶・超弾性合金

医療分野での応用の重要性を受けて、第3番目の材料開発の例は、Fig. 49に示す生体用超弾性合金の開発です。Ti-Niの中にはNiが半分含まれており、Ni単体

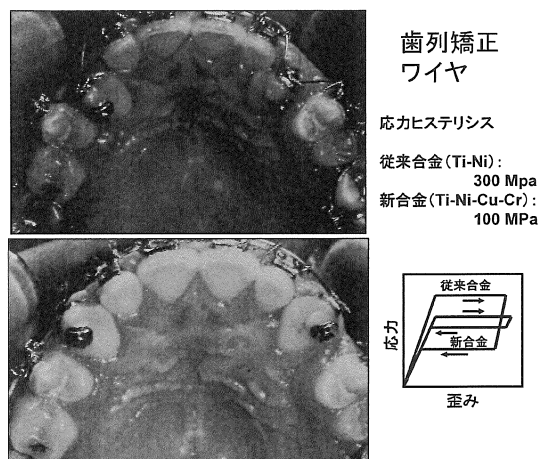


Fig. 44 A clinical example showing orthodontic arch wire application.

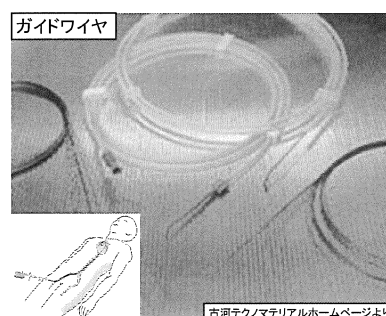


Fig. 45 Guide wires utilizing Ti-Ni superelastic wires.

* 筑波大学 数理物質系 特命教授
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1
Specially Appointed Professor, Division of Materials Science, University of Tsukuba
1-1-1 Tennodai, Tsukuba Ibaraki 305-8573
E-mail: miyazaki@ims.tsukuba.ac.jp

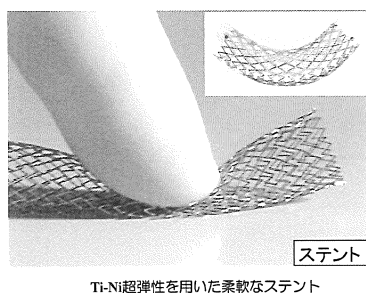


Fig. 46 A stent utilizing Ti-Ni superelastic wires.

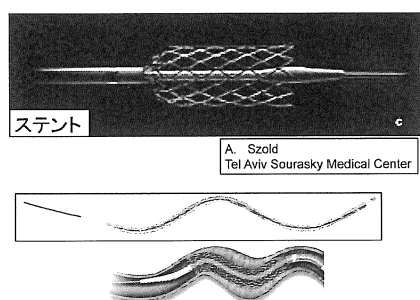


Fig. 47 A concept showing the function of Ti-Ni superelastic stents.



Fig. 48 Various types of Ti-Ni superelastic stents in 2005.

(3) 生体用超弾性合金の開発



Fig. 49 A concept of development of biomedical superelastic alloys.

開発したNiフリー生体用チタン系形状記憶・超弾性合金

- (1) Ti-Nb
- (2) Ti-Nb-X (X=Zr, Ta, Mo, Au, Pd, Pt, Ga, Ge, Si, O, N, B)
- (3) Ti-Mo-X (X=Ta, Nb, Zr, Au, Pd, Pt, Ga, Ge)
- (4) Ti-Nb-Ta-Zr
- (5) Ti-Nb-Ta-Zr-Mo
- (6) Ti-Nb-Ta-Zr-Mo-(Au, Pt, Sn, Si, O, N)

Fig. 50 Biomedical Ni-free Ti-based shape memory and superelastic alloys developed by the author.

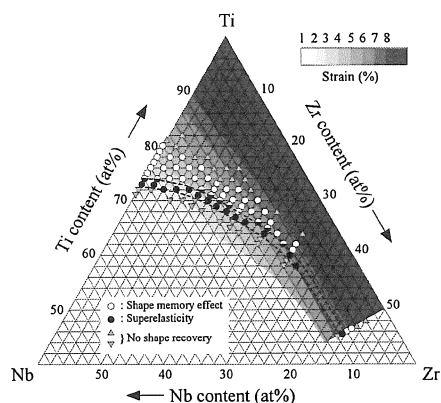


Fig. 51 Ti-Nb-Zr ternary phase diagram showing composition regions for shape memory effect and superelasticity.

ではアレルギー性や毒性がありイメージが悪いので、Niを完全に除いて、人体に安全な元素だけで置き換えた新たなチタン系合金の開発が望まれることになりました。これはまったく新しい材料の開発になります。事実、Ti-Ni系合金の母相はB2規則構造で、 β チタン系合金は不規則相のbcc構造です。

最近の10年間はFig. 50に示す新しい材料開発に全力を注いできました。このように、Niを含まない2元系、3元系、4元系、5元系の多くのチタン合金が見出され、これらは形状記憶効果と超弾性を示すことを確認してきました^{45)~60)}。

一つ一つの合金系で特徴があり、Ti-Nb-Zr三元系では、Fig. 51のように組成を振ることで、超弾性を示す組成範囲が割り出され、その中で変態歪みの大きい最適組成を押さえる作業が必要になります。

内部組織は、Fig. 52のように母相の β 相、マルテンサイト相の α' 相、オメガ相等からなり、組織調整をして材料開発を行います。

Fig. 53に示すように、各元素の効果を調べ上げ、熱処理法を工夫し、集合組織の制御を行った結果、6%の超弾性を示す材料にまで到達しました。これはTi-Niに匹敵する回復歪みです。チタン系合金の開発の当初は、2%の超弾性しか示さなかったもので、大きな進歩です。

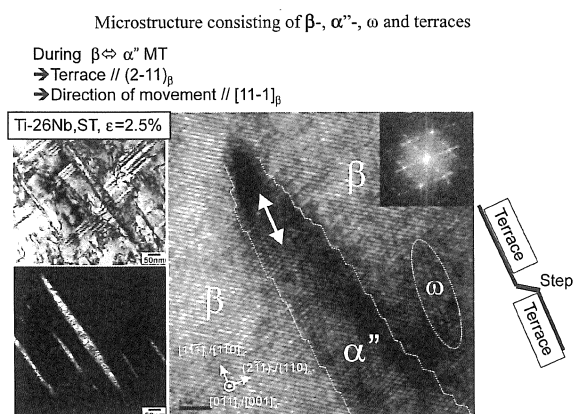


Fig. 52 A typical microstructure consisting of β phase, α'' martensite and ω phase.

Ti-Nb-Zr-(Sn, Al)-(O, N) 超弾性合金の開発結果

- + Zr: 変態歪み増加、オメガ相助長
 - + Sn(Al): オメガ相抑制、変態歪み増加
 - + O, N: ナドメイン形成、強度増加
 - 加工・熱処理条件の改善
 - 集合組織の制御
- 開発の当初
2%超弾性
↓
6%超弾性
Ti-Niに匹敵

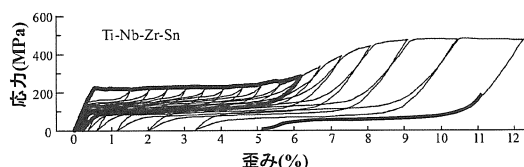


Fig. 53 An example of Ti-Nb-Zr-(Sn, Al)-(O, N) showing 6% superelastic shape recovery which is equivalent to Ti-Ni.

近い将来、医療分野での実用化が進展すると思われます。

このチタン系合金の開発は、多くの研究者に関心を持たれ、Fig. 54に示すように10年程度で、既に267件の引用をされた論文を先頭に100件以上が6編あります。いずれも、生体用チタン系形状記憶・超弾性合金の基礎を確立した論文です。被引用件数の分野比較を大雑把にすると、金属に対して、物理・化学ではこの数倍、生物・医学では十倍で、この成果に匹敵します。金属分野の雑誌のインパクトファクターは、Acta Materialiaで最高の4程度なので、皆低いです。Materials Transactionsでは1以下です。金属分野の成果とすれば、これらは注目度の高い論文といえます。

医療用形状記憶・超弾性合金の重要性が認識され、Fig. 55に示す生体用形状記憶合金に関する本も編集することができました。

7.2 ゴムメタルの変形機構

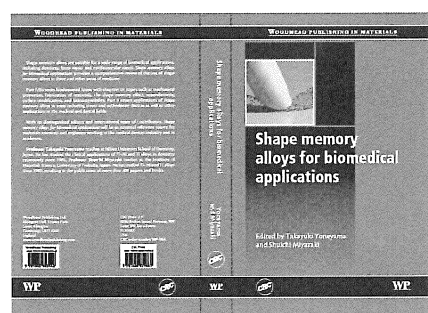
生体用チタン系超弾性合金の研究を通じて、ゴムメタルのユニークな変形の機構が解明できました。Fig. 56に示すようにゴムメタルの特性には、高強度、高加工性、低ヤング率の他に、非線形大弾性変形、インバー効果、エリンバー効果があります。

NiフリーTi系超弾性合金（生体内利用）の研究の被引用件数（2004～）2015年12月の調査結果(Thomson Reuters)

- (1) H. Y. Kim, Y. Ikehara, S. Miyazaki, et al., Acta Materialia, 54 (2006) 2419-2429. (CI=267)
- (2) J.I. Kim, H.Y. Kim, S. Miyazaki, et al., Mater. Sci. and Eng., A, 403 (2005) 334-339. (CI=164)
- (3) S. Miyazaki, H. Y. Kim and H. Hosoda, Mater. Sci. and Eng., A, 438 (2006) 18-24. (CI=140)
- (4) H. Y. Kim, H. Satoru, S. Miyazaki, et al., Mater. Transactions, 45 (2004) 2443-2448. (CI=137)
- (5) H.Y. Kim, S. Miyazaki, et al., Acta Materialia, 54 (2005) 423-433. (CI=115)
- (6) Y. Fukui, H. Hosoda, S. Miyazaki, et al., Mater. Transactions, 45 (2004) 1077-1082. (CI=107)

被引用件数の分野比較： 生物・医学>化学>物理>金属

Fig. 54 Research papers on Ni-free Ti-based superelastic alloys, which have been cited more than 100 times since 2004.



"Shape Memory Alloys for Biomedical Applications", 336 pages (Ed. By T. Yoneyama and S. Miyazaki), Woodhead Publishing, England (2009)

Fig. 55 An edited book on shape memory alloys for biomedical applications.

ゴムメタルの特異な変形機構の解明

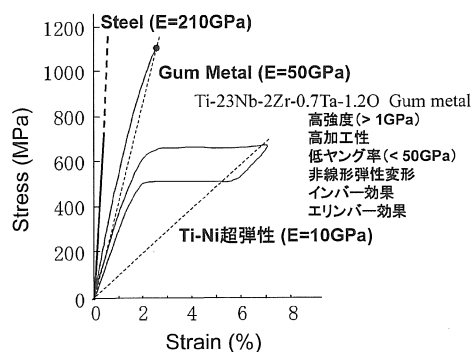


Fig. 56 Comparison of elastic behavior of steel, gum metal and Ti-Ni superelastic alloy.

果、エリンバー効果があります。インバー効果は熱膨張係数がゼロ、エリンバー効果はヤング率が温度に依存しない特性です。これらの特性の機構が長い間不明でした。

非線形大弾性変形は、長い間、弾性変形であってマルテンサイト変態は関与しないといわれていました。ゴムメタル Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O は 5 元素からなる多元系ですが、単純な 3 元系でも非線形弾性変形が現れることを突き止めました。Fig. 57のように、Ti-Nb に酸素を添加していくと、マルテンサイト変態による超弾

Ti-26Nb-(0-1.0)O

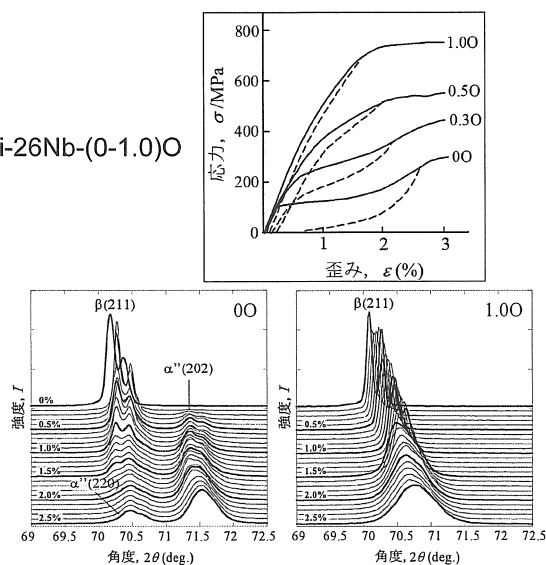


Fig. 57 Elastic behavior of Ti-26Nb-(0-1.0)O alloys and corresponding diffraction patterns.

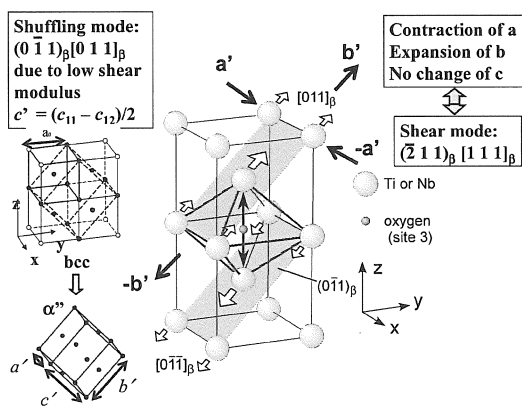
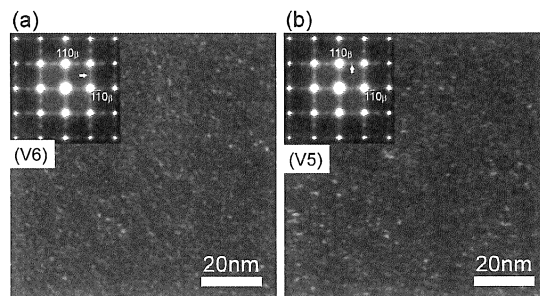


Fig. 58 Lattice modulation around an oxygen due to nano-domain phase transformation.

性変形から、非線形の弾性に移行します。Ti-26Nbに現れた超弾性は、下の左図のようにマルテンサイト変態により、別の回折ピークが現れることから一次の相変態が関与していることがわかります。しかし、酸素を増やして1%になると、下の右図のように母相の回折ピークが徐々に移動し、構造変化の飛びがありません。そのため、これはマルテンサイト変態ではなく弾性変形だということになっていた訳です^{61), 62)}。

この変形過程で何が起きているかといいますと、Fig. 58のように、酸素原子の周りで歪み緩和のためにナノサイズの格子変形（ $(0-11)_\beta[011]_\beta$ シャッフル、 $[100]_\beta$ 収縮、 $[011]_\beta$ 伸長）が現れ、周辺の他の酸素周りの異なる歪み場と拘束作用することで、マルテンサイトの構造に行きつく前に格子変形が途中で止まった状態が現れます。この状態の格子変形は、マルテンサイト変



Dark field images of modulated region in the β phase. (a) $(110)_\beta[1-10]_\beta$ (V6) and (b) $(1-10)_\beta[110]_\beta$ (V5).

Fig. 59 Dark field images showing (a) V6 nano-domain variant and (b) V5 nano-domain variant.

態と同じく6種類のバリエントがあります。このうち、V5とV6の2つのバリエントは、Fig. 59の暗視野像に認められます。この格子変形が、非線形の弾性変形の原因であり、ゴムメタルの変形は弾性変形ではなく、ナノサイズの領域の格子変形を形成する2次変態の性格を持つ相変態が原因であることになりました。

このナノサイズの格子変形は、応力に反応して成長します。この様子を示したのがFig. 60で、電子顕微鏡の中で試料を引張り変形したものです。変形前は、V5とV6のバリエントは等量ありますが、応力を加えて変形すると、試料の変形量（EL）が増えると共に、優先方位のV6の回折斑点が強くなり成長することがわかります。

この変化を定量的に示したのがFig. 61で、変形をしていくと、V6のピークが成長し、V5は成長していません。力を除くとV6は小さくなり元の大きさに戻ることがわかります。ナノサイズの格子変形は力に対して反応し、成長・収縮することで変形の原因になるということがわかります。

また、このナノサイズの格子変形は、温度にも反応します。Fig. 62は冷間圧延したままの試料で、試料内部に応力場が形成されているために、暗視野像(c)のように優先方位のバリエントV6が成長しています。これは室温の場合ですが、冷却するとFig. 63の暗視野像(c)のようにV6はさらに成長して大きくなっています。V5には大きな変化がありません。V6の成長で試料は圧延方向に延びるため、冷却による本来の収縮効果と合わせると、温度変化をしても圧延方向に試料が変形しないエリンバー効果が現れることとなります。このように、酸素周りのナノサイズの格子変形の効果を考えることで、ゴムメタルのユニークな変形の機構が解明できたこととなります^{63), 64)}。エリンバー効果もナノサイズの格子変形で理解できますが、誌面の関係で省略いたします。

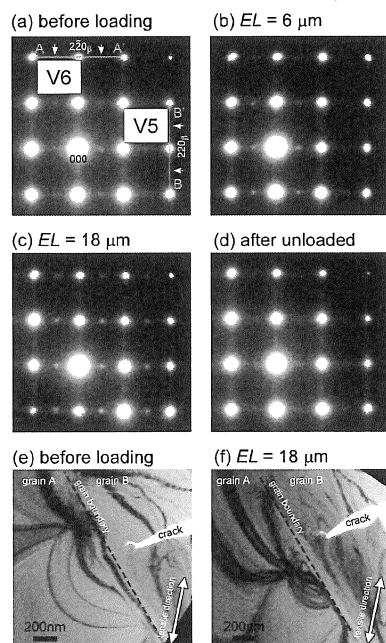


Fig. 60 Variation of diffraction spots due to elongation in a Ti-Nb-O alloy.

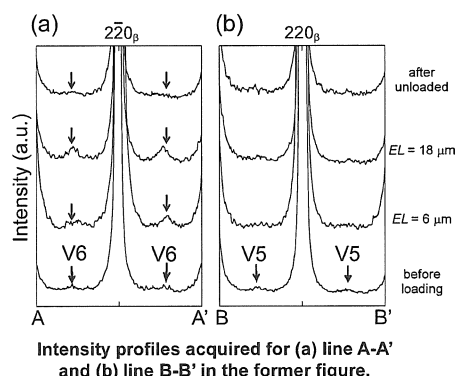


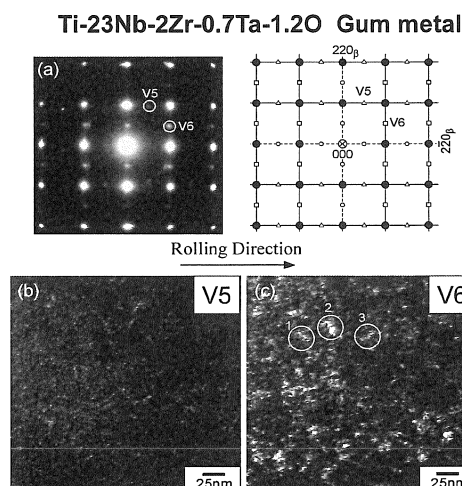
Fig. 61 Variation of diffraction intensity profiles of V5 and V6 nano-domains during elongation.

8. 形状記憶合金の実用化の状況

現在の形状記憶合金の市場の大きさは、製造されている Ti-Ni 鋳塊の大きさで見積もられます。40 cm 直径で 2 メートル長さの、重さが 1.6 トンの鋳塊が Saes Getters 社で製造されています。数年前までは 2 日に 1 本製造されていたが、最近は 1 日に 1 本のペースで製造されています。応用市場が拡大していることが窺えます。

Fig. 64 はボーイング社が開発した、ジェットエンジンのノズル形状を可変にできる機構を、形状記憶合金を用いて実現したものです。スマートシステムの研究成果です。実機でのテスト飛行も既に行っており、10 年後の機種に搭載予定です。この一つの応用が実現すると、素材使用量が現在の 3 倍になるといわれています。

TEM micrographs of the (Ti-23Nb)-1.0O alloy obtained by *in-situ* observation. $[001]_{\beta}$ zone selected area diffraction patterns of (a) before loading, (b) under load ($EL=6\mu\text{m}$), (c) under load ($EL=18\mu\text{m}$) and (d) after unloaded. Bright field images of (e) before loading and (d) under load ($EL=18\mu\text{m}$).

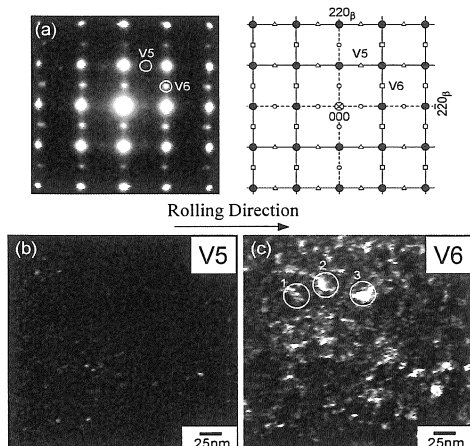


As-rolled specimen observed at RT.

Fig. 62 Diffraction spots of cold-rolled gum metal and corresponding V5 and V6 nano-domains observed at room temperature.

形状記憶合金の将来展望について見てみます。Fig. 65 の市場の大きさを見ると、1986 年に通産省の予測が行われ、2000 年には 1000 億円の市場になるといわれていました。実際は 2002 年の実績が 2000 億円と見積もられますので、予測が当たっていたことになります。この市場が、4 年後の 2006 年には、3 倍の素材売上で市場も 3 倍に成長したと見積もられます。現在のデータはありませんが、市場は成長を続けています。この背景には、形状記憶合金の利用は、産業横断的技術であるということと、付加価値の高い医療分野への応用が 70~80% と

Ti-23Nb-2Zr-0.7Ta-1.2O Gum metal



As-rolled specimen observed at 90K.

Fig. 63 Diffraction spots of cold-rolled gum metal and corresponding V5 and V6 nano-domains observed at 90 K.

エンジンノズルの形状可変機能:
離陸時はエンジン音を減少させ、
上空ではエンジン効率を良くする。

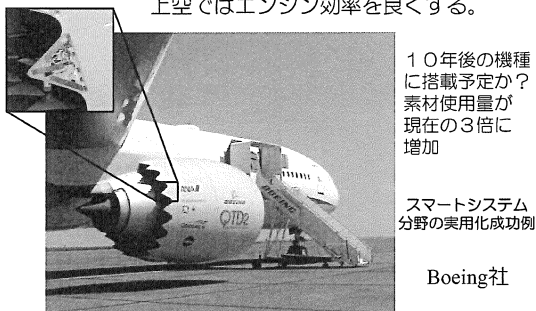


Fig. 64 Deformable engine nozzle using Ti-Ni shape memory alloy for reducing engine noise when launching and achieving high engine efficiency at high sky.

将来展望

- (1) Ti-Ni系形状記憶合金
1986年の通産省予測 (2000年に1,000億円市場)
→ 2002年度実績 (2,000億円) (素材: 100億円)
2006年度実績 (6,000億円) (素材: 300億円)
2015年予測: ?億円市場?
∴産業横断的技術、医療分野の拡大、素材価格の低下
- (2) その他の合金、技術の開発
スパッタ薄膜 (ミクロな領域への展開)
高温形状記憶合金 (80~200℃)
NiフリーTi系形状記憶・超弾性合金 (生体内)
磁性形状記憶合金
製造、加工技術
応用技術の開発、複合化技術、システム化技術

Fig. 65 Estimated market size of shape memory alloys and necessary development of new alloys and fabrication technology.

まとめ

- (1) Cu-Al-Ni合金の粒界破壊の機構解明と解決法
- (2) Ti-Ni超弾性の発明と形状記憶効果の安定化の実現
→ 20年間謎に包まれた材料の基礎を解明
→ 実用化の進展 (数千億円の市場創出)
- (3) その後の基礎研究と材料開発
(a) 単結晶作製と基礎研究の進展
(b) スパッタ薄膜で実用特性実現
(c) 加工可能な高温形状記憶合金の開発
(d) Niフリーチタン系生体用超弾性合金の開発
(e) ゴムメタルの変形機構の解明
- (4) 個人的な教訓
新しい発見 → 年齢、経験、→ 若者? 年輩者?
→ 好奇心+探究心+持続

Fig. 66 Summary of the presentation.

拡大していることです。市場が大きくなると素材価格が下がるということで、さらに使いやすくなります。

今後の応用分野の開発には、スパッタ薄膜、高温形状記憶合金、Niフリーの生体用チタン系形状記憶・超弾性合金の開発が必要で、磁性形状記憶合金の開発も進められています。企業側では、製造・加工技術の開発、応用技術の開発、複合化技術、システム化技術の開発が必要で、今後の研究開発が待たれます。

9. おわりに

以上について、Fig. 66によりまとめますと、(1) Cu-Al-Ni合金の粒界破壊の機構を解明し、(2) Ti-Ni超弾性の実現と形状記憶効果の安定化に成功し、20年間謎に包まれた材料の基礎を確立し、実用化の進展に貢献し数千億円の市場を創出したことです。(3a)単結晶作製に世界で初めて成功し、その後も他の方は単結晶を作れない期間が10年以上ありました。この間に基礎研究を進展させ、(3b)スパッタ薄膜の実用特性を生み出し、(3c)加工可能な高温形状記憶合金の開発を進め、(3d)Niを含まないチタン系生体用超弾性合金の開発を行っています。さらに、(3e)ゴムメタルの変形機構の解明にも至りました。

他には、熱と応力サイクルによる機能劣化、疲労寿命、疲労き裂の発生と伝播等についても、応力、合金組成と試験温度の関数として特徴ある系統的な成果を上げてきましたが、誌面の関係で応用課題は割愛しました。

このような研究を通じて、個人的に得た教訓があります。Ti-Ni合金の超弾性を実現したのは、私が結晶塑性の研究で博士課程を修了して、2年目です。形状記憶合金の研究では、まだ新米の段階です。この頃は、何もかもが新鮮でした。新しい発見にたどり着いたのは、経験が浅く、年齢が若い頃ですから、若者であることが大事で、経験を積むと発見につながらないかということ、そうではありません。好奇心と探究心が重要です。まず、新しい発見の芽に遭遇する秘訣は、好奇心です。その上に、探究心が継続して初めて、新しい発見に繋がります。その証拠に、年齢を重ね経験を積む度に、Fig. 66

ある年の研究室の新入生歓迎会（大学周辺バーベキュー会場）



Fig. 67 Laboratory members at a welcome party for new students.

の(3)項に示す研究に取組み、それぞれ新たな発見に繋がっていきました。新しい発見は、好奇心と探究心を持續できる限り、年寄りにも可能です。反対に、若者であっても、好奇心と探究心と持続力がなければ、発見はできません。

幸いなことに、研究室に来る学生は毎年優秀で、ポストがあれば大学に残したいと思う学生が毎年のようにいます。優秀なスタッフにも恵まれました。Fig. 67のような優秀な若い人たちとの共同研究を行えたことも、新しい発見に繋がっています。著者は昨年より特命教授として研究は続けていますので、さらに精進したいと思っています。

以上です。本稿にお付き合いいただいた読者の方々に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 45) 金 熙榮, 宮崎修一: チタン, 57 (2009) 275-281, 58 (2010) 44-51, 151-157, 238-245.
- 46) H. Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J. I. Kim, T. Inamura H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 54 (2006) 423-433.
- 47) H. Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 54 (2006) 2419-2429.
- 48) T. Inamura, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki: *Phil. Mag.*, 87 (2007) 3325-3350.
- 49) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 56 (2008) 3088-3097.
- 50) M. Tahara, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 57 (2009) 2461-2469.
- 51) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 57 (2009) 4054-4064.
- 52) T. Inamura, Y. Yamamoto, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 58 (2010) 2535-2544.
- 53) Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T.H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 58 (2010) 4212-4223.
- 54) T. Inamura, H. Hosoda, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Phil. Mag.*, 90 (2010) 3475-3498.
- 55) Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T.H. Nam and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 59 (2011) 1464-1473.
- 56) T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Philosophical Magazine*, 93 (2013) 618-634.
- 57) H. Tobe, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, (2013) 345-355.
- 58) M. Tahara, T. Kanaya, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 80 (2014) 317-326.
- 59) J. Fu, A. Yamamoto, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Biomaterialia*, 17 (2015) 56-67.
- 60) H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Materials Transactions*, 56 (2015) 625-634.
- 61) Y. Nii, T. Arima, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Physical Review B*, 82, 214104 (2010) .
- 62) M. Tahara, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 59 (2011) 6208-6218.
- 63) H. Y. Kim, L. Wei, S. Kobayashi, M. Tahara and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 61 (2013) 4874-4886.
- 64) L.S. Wei, H. Y. Kim and S. Miyazaki: *Acta Materialia*, 100 (2015) 313-322.