

非金属介在物の生成機構の解明と制御技術の確立による医療用Ti-Ni超弾性合金の高機能化

山下, 史祥

<https://hdl.handle.net/2324/4475171>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (3)



非金属介在物の生成機構の解明と制御技術の
確立による医療用 Ti-Ni 超弾性合金の高機能化



九州大学大学院総合理工学府

量子プロセス理工学専攻

光機能材料工学大講座

結晶物性工学教育分野

山下 史祥

2021

博士論文要約

Ti-Ni 合金は変形後の加熱によって形状を回復する形状記憶効果，外力の負荷によって変形し除荷によって形状を回復する超弾性特性を示す機能材料として，住宅機器から医療デバイスにわたる幅広い分野で実用に供されている．特に超弾性を利用したステントに代表される低侵襲性医療デバイスは，適用器官の多様化と拡大によって製品デザインの複雑・高度化が進み，素材となる Ti-Ni 超弾性合金極細線や極薄肉管の需要が増大している．さらに，血管系疾患の低年齢化にともない医療デバイスの生体内の留置期間が延びていることや，より高負荷を被る人工心臓弁などへの展開も図られており，耐疲労特性に優れた Ti-Ni 超弾性合金の開発が望まれている．一般に繰り返し荷重を受ける金属材料では，酸化物や炭化物などの非金属介在物とマトリックスの界面が疲労き裂の起点となり破壊に至ることが知られており，Ti-Ni 合金も例外ではない．極細線化や極薄肉化は非金属介在物の占有率を局所的に増加させ，必然的に耐疲労特性が低下を招くことは自明である．これまで非金属介在物の生成を抑制するために，溶解時の脱酸材の投入による酸素濃度の低減，高価なカルシア坩堝内での溶解による炭素濃度の低減，超高純度原料の使用による高純合金の製造などが試みられてきた．しかし，高純合金の耐疲労特性の評価では商用製品との有意差が認められず，非金属介在物の無害化には至っていない．また，耐疲労特性に及ぼす非金属介在物の相や形態の影響に対する体系的な理解が十分ではないため，非金属介在物に由来する耐疲労特性の低下を抑制・改善する指針も得られていない．

本研究では，医療用 Ti-Ni 超弾性合金の耐疲労特性改善の鍵となる非金属介在物の生成機構と耐疲労特性への影響を解明するとともに制御技術の確立を行い，商用規模で実現可能な製造法を提案した．

第 1 章では，Ti-Ni 合金の応用製品，特に医療デバイス用 Ti-Ni 合金における非金属介在物に関する先行研究をまとめ，耐疲労特性に優れる Ti-Ni 合金の開発と商用生産における非金属介在物の生成機構の解明と制御の意義と必要性を述べた．

第 2 章では，商用生産した炭素および酸素を各々 0.03 mass% 程度を含有する Ti-Ni 合金 casting 材における非金属介在物の相同定や形態観察を行った． casting 材

における非金属介在物は $\text{TiC}_{1-x}\text{O}_x$ 単相であり、X 線回折および EDS 分析より $X=0.4$ であると決定された。インゴット中の Ti(C,O) は、瘤を持つ針状やデンドライド状の形態を呈していた。 Ti(C,O) は凝固速度の増加によって微細化したことから、凝固中に形成されたものであることが示唆された。さらに、凝固過程の“その場観察”により、 Ti(C,O) は擬二元共晶反応 $\text{TiNiC}_{\text{melt}} \rightarrow \text{TiNiB}_2 + \text{TiC}$ に伴い晶出し成長することが確認された。これらは非金属介在物の大きさを制御する上で有益な知見である。

第 3 章では、炭素および酸素濃度を調整して作製した超弾性 Ti-Ni 細線の耐疲労特性に及ぼす非金属介在物の影響を検討した。溶解時の炭素／酸素重量比（以下、C/O 比）を調整することで非金属介在物を Ti(C,O) あるいは $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ の単相もしくは両者の二相に制御できることを見出した。非金属介在物として Ti(C,O) 単相のみを含む Ti-Ni 合金細線は、 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ 単相あるいは二相を含む試料より高い疲労強度を示した。Ti-Ni 合金細線の疲労強度と $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の非金属介在物の個数には相関が認められた。疲労破壊のき裂の起点には PVA 形態を有する非金属介在物が多く見られ、 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ 相は Ti(C,O) 相と比較して粗大化しやすく PVA 形態を呈する比率が高い傾向を示した。以上より、 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ 相の生成を抑制することが耐疲労特性の向上に有効な手段であることが示唆された。

第 4 章では、超弾性 Ti-51 at.% Ni 合金の商用生産工程の進行に伴う非金属介在物の形態と相の変化を、C/O 比に着目し詳細かつ系統的に調査した。鑄造材における非金属介在物は、C/O 比が 0.8 以下では Ti(C,O) と $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ の二相、1.0 以上では Ti(C,O) 単相であった。C/O 比 1.5 未満では熱間鍛造時に Ti(C,O) から $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ への相変化が起こるが、C/O 比 1.5 以上では Ti(C,O) 相は相変化せず、伸線材においても安定であった。 Ti(C,O) から $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ への遷移過程を示すものとして、前者を Core、後者を Shell とする形態を有する非金属介在物が観察され、相変化が TiNi マトリックスと Ti(C,O) 間の界面反応に起因するものであることが示唆された。以上より、医療用 Ti-Ni 合金の国際的規格である ASTM F2063-12 に規定されている酸素および炭素の各々の上限濃度である 0.05 mass% の範囲内で C/O 比を 1.5 以上にすることで、商用生産工程において耐疲労特性に有害な $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ 相の生成を抑制できることを明らかにした。

第 5 章では、一般的な医療デバイスで用いられる Ni 過剰組成の Ti-50.7～51.7 at.% Ni 合金について、非金属介在物相の安定性に及ぼす Ni 濃度と C/O 比

の影響を調査し、2章から4章までの結果を包括的に検証した。鑄造材においては 50.7Ni-C/O 比 0.8 合金にのみ Ti(C,O) と $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ の共存が確認されたことから、製造プロセスで生成する非金属介在物相は C/O 比のみならず、Ni 濃度にも依存することが明らかになった。また、鑄造材で Ti(C,O) のみが生成していた 50.7Ni-C/O 比 1.5、51.0Ni-C/O 比 0.8 および 51.7Ni-C/O 比 0.8 合金は熱間鍛造材において $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ との共存が認められた。以上より、C/O 比と Ni 濃度が高いほど耐疲労特性を損なわない非金属介在物である Ti(C,O) が安定であり、 $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ の生成が抑制されることが明らかになった。

第 6 章では、本研究で得られた知見を総括し、医療用 Ti-Ni 超弾性合金の商用生産工程において非金属介在物の相制御を可能とする以下の二法を提案した。

1. Ti-Ni 合金の溶解時の C/O 重量比を ASTM F2063-12 の規格の範囲内で 1.5 以上に制御する。
2. C/O 比 1.5 未満においては熱間加工温度を 700 °C 以下とする。