生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系 β型チタン合金の単結晶化による高次力学的生体適合化

東北大・金研 新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭 大阪大・工 馬越佑吉、中野貴由

1. はじめに

生体硬組織代替材料には、一般の構造材料において要求される高強度、高耐久性および高耐食性等 に加えて、生体為害性が低く、ヤング率が生体硬組織に近いこと等が求められている。当研究室にお いて開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(TNTZ)(mass%)は、これらの全ての要求をバランス良く高 水準で満たす材料であり、次世代の生体硬組織代替材料として実用化が期待されている。しかし、同 合金のヤング率(60-100 GPa)¹⁻³⁾は、従来の生体用金属材料に比べて大きく改善されてはいるものの、 骨のヤング率(10-30 GPa)^{4,5)}に比べると依然として高い。一方で、最近、同合金の低ヤング率発現 メカニズムに関する検討を進めていく中で、同合金のヤング率が結晶方位に強く依存することが明ら かになりつつある⁶⁾。このようなヤング率の結晶方位依存性を材料設計に用いることにより、同合金の ヤング率をさらに低くすることができるようになると考えられる。そこで、本研究では、TNTZ単結晶 の作製を試み、ヤング率の結晶方位依存性を調査・検討した。

さらに、TNTZ およびその類似組成の合金の力学特性に関する研究がこれまで多結晶材を用いて行われきており、化学組成および熱処理に依存したミクロ組織の形成と塑性変形挙動との関連等について 理解が進められつつある^{2,3,7-11}。しかし、本合金系において活動する変形モード(転位、双晶、マル テンサイト)は、 β 相安定性に強く依存し、かなり複雑な様相を示すため、必ずしも明らかにされてい ない。TNTZ の力学特性の本質的な理解および改善のためには、単結晶を用いた基礎研究が必要不可欠 であると考えられる¹²。そこで本研究では、 β 相安定化元素である Nb 含有量を変化させた Ti-Nb-Ta-Zr 系合金単結晶を作製し、塑性変形挙動に及ぼす β 相安定性の影響について調査・検討した。

2. 研究経過

TNTZ 単結晶を作製するための供試材として TNTZ 熱間鍛造丸棒材を用い、浮遊帯域溶融(FZ)法 により、アルゴン雰囲気にて結晶成長速度 2.5 mm h⁻¹で TNTZ 単結晶を育成した。単結晶の成長過程 を観察するため、育成中に試料を急冷し、光学顕微鏡によりミクロ組織を観察するとともに、走査電 子顕微鏡に付属のエネルギー分散型 X 線分析装置(SEM-EDX)により、母合金部、液相部および単結 晶部の合金元素濃度を分析した。また、前述の TNTZ 組成に加え、Ti-25Nb-10Ta-5Zr および Ti-35Nb-10Ta-5Zr (mass%)組成の合金をアーク溶解法により溶製し、それを用いて、TNTZ 単結晶の 作製条件と同様の条件で FZ 法により各合金単結晶を育成した。以後、これらを 25Nb 単結晶および 35Nb 単結晶と表記する。FZ 法により作製した各合金単結晶に 1063 K で 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施 した。ただし、溶体化温度からの冷却速度を 25Nb 単結晶では水冷および空冷、TNTZ 単結晶および 35Nb 単結晶では水冷とした。溶体化処理後、透過電子顕微鏡(TEM)によりミクロ組織を観察し、超音波 共鳴法と電磁超音波共鳴法とを組み合わせた手法により、各種弾性定数を求め、ヤング率を算出した。 さらに、荷重軸方位として、主に($\overline{101}$)[111]主すべり系のシュミット因子が最大となる[$\overline{149}$]を選択し、 室温の真空中にて、ひずみ速度 1.67×10⁻⁴ s⁻¹の条件で圧縮試験を行った。圧縮試験後、光学顕微鏡によ り各合金単結晶表面を観察し、変形モードの解析を行った。





3. 研究成果

FZ 法による低速度での結晶成長により、複雑な4元系組成を有するTNTZにおいても、Fig.1 に示 すように、長さ120mm、直径10mm程度の大きさを有する単結晶を育成することができた。Fig.2 に 単結晶育成時に急冷した試料の断面ミクロ組織および合金元素濃度分析結果を示す。図中のA、B およ びCはそれぞれ母合金部、液相部および単結晶部に対応している。Fig.2(b)に示すように、単結晶部 (C)では、母合金部(A)とほぼ一致する合金組成が得られたのに対し、液相部(B)では、母合金 部(A)よりも4族元素のTiおよびZrの濃度が上昇し、5族元素のNbおよびTaの濃度が低下してい ることがわかる。このことは、TNTZ単結晶の育成には、(Ti, Zr) - (Nb, Ta)擬二元系平衡状態に対応す るような特定の組成差になるように固相-液相間の組成差を保持する必要があることを示唆している。

Fig. 3 に溶体化処理を施した各合金単結晶から得られた電子線回折像を示す。溶体化温度から水冷 した 29Nb 単結晶および 35Nb 単結晶(Fig. 3 (c) および (d))では、電子線回折像にβ相のスポット のみが認められることから、β単相となっていると考えられる。しかし、25Nb 単結晶は、冷却速度の 違いにより、異なるミクロ組織を呈する。すなわち、水冷した 25Nb 単結晶(Fig. 3 (a))では、β相に 加え、α"相およびω相のスポットが認められるが、空冷した 25Nb 単結晶(Fig. 3 (b))では、β相とω 相のスポットのみが認められる。このような 25Nb 単結晶のミクロ組織の違いは、空冷により冷却速度 を低下させると、冷却曲線が isothermal なω相の析出領域にかかり、その結果、マルテンサイト変態 (α"相の生成)が抑えられることに起因すると考えられる。



Fig. 2 (a) Optical micrograph of cross-section of specimen quenched during growth of single crystal TNTZ, and (b) each part of concentration of Ti, Nb, Ta and Zr analyzed by SEM-EDX.



Fig. 3 Diffraction patterns obtained from single crystals of (a) water-quenched 25Nb, (b) air-cooled 25Nb, (c) water-quenched TNTZ, and (d) water-quenched 35Nb after solution treatment. Beam direction is parallel to [113] direction in β phase.

Fig. 4 に水冷した TNTZ 単結晶および空冷した 25Nb 単結晶の<100>方向から<110>方向のヤング率を 示す。空冷した 25Nb 単結晶のヤング率は、いずれの結晶方位においても水冷した TNTZ 単結晶に比べ て高いことがわかる。前述のミクロ組織観察結果から、この結果は isothermal なω相の析出に起因す ると考えられる。ω相の析出によるヤング率の上昇は、TNTZ 多結晶において報告されている^{2,3)}。さ らに、両合金単結晶のヤング率とも、結晶方位に強く依存し、<100>方向で最も低く、<111>方向で最 大となる。最も低いヤング率を示す<100>方向のヤング率は、最大となる<111>方向のそれに比べ、約 1/2 程度となる。本研究で得られたヤング率のうち、最も低い値となった TNTZ 単結晶の<100>方向の ヤング率は、金属材料のヤング率としては極めて低い約 35 GPa であり、皮質骨のヤング率である 10-30 GPa に近づけることに成功している。



Fig. 4 Dependence of crystal orientation on Young's moduli of single crystals of air-cooled 25 Nb and water-quenched TNTZ after solution treatment.



Fig. 5 Compressive stress-strain curves of single crystals of aircooled 25Nb, water-quenched TNTZ and water-quenched 35Nb after solution treatment.

Fig. 5 に空冷した 25Nb 単結晶、水冷した TNTZ 単結晶および水冷した 35Nb 単結晶の圧縮試験結果 (応力ひずみ曲線)を示す。また、Fig. 6 に圧縮試験後の各合金単結晶表面の光学顕微鏡観察結果を 示す。空冷した 25Nb 単結晶では、変形後の表面観察において、{111}に近い多種の面に無数のトレー スが認められることから、主に応力誘起マルテンサイト変態(α"相の生成)により変形が進行すると 考えられる。水冷した TNTZ 単結晶では、約 230 MPa と最も低い降伏応力が得られているが、応力ひ ずみ曲線において、変形初期に顕著なセレーションを伴うプラトーが認められ、その後、急激に加工 硬化が生じている。変形後の表面観察の結果、TNTZ 単結晶中においては、β型チタン合金特有の {332}<113>双晶の活動が支配的であると考えられる。一方、約 430 MPa と最も高い降伏応力が得られ ている水冷した 35Nb 単結晶では、{101}<111>すべりの活動が認められる。さらに、水冷した 35Nb 単 結晶は、高い降伏応力を示すものの、その後の流動応力は加工硬化を示さず、ほぼ一定値を示すとい う点において他と異なっている。以上より、TNTZ およびその類似組成の合金の塑性変形は、β相安定 性に依存し、β 相安定性が低いほうから順に、応力誘起マルテンサイト変態、{332}<113>双晶および {101}<111>転位により進行すると考えられる。



Fig. 6 Optical micrographs of single crystals of (a) air-cooled 25Nb, (b) water-quenched TNTZ, and (c) water-quenched 35Nb after compressive test.

4. まとめ

浮遊帯域溶融法(FZ法)によりTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNTZ)およびその類似組成の合金の単結 晶を作製し、ヤング率の結晶方位依存性および塑性変形挙動のNb含有量依存性を調査・検討した結果、 以下の知見を得た。

- (1) FZ 法を用いることにより、複雑な 4 元系組成を有する TNTZ およびその類似組成の合金において も単結晶の育成が可能である。単結晶育成の際には、結晶成長速度を低速度に制御し、固液界面で の濃度平衡を保つことが重要である。
- (2) Nb 含有量および溶体化処理時の冷却速度に依存して、β 相安定性が低い合金の β 母相中に α"相お よびω相が生成する。
- (3) TNTZ のヤング率は、結晶方位に強く依存し、<100>方向で最も低く、<111>方向で最大となる。最 も低い値となった TNTZ 単結晶の<100>方向のヤング率は、皮質骨のヤング率である 10-30 GPa に 近く、金属材料のヤング率としては極めて低い約 35 GPa である。
- (4) TNTZ およびその類似組成の合金の塑性変形は、Nb 含有量に強く依存し、β 相安定性が低いほうから順に、応力誘起マルテンサイト変態、{332}<113>双晶および{101}<111>転位により進行する

参考文献

- "Design and Mechanical Properties of New β Type Titanium Alloys for Implant Materials", D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Mater. Sci. Eng. A 243 (1998) 244–249.
- 2) "Fatigue Performance and Cyto-toxicity of Low Rigidity Titanium Alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr", M. Niinomi, Biomater. 24 (2003) 2673-2683.
- 3) "Improvement in Fatigue Characteristics of Newly Developed Beta Type Titanium Alloy for Biomedical

Applications by Thermo-mechanical Treatments", T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Ogawa and H. Toda, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 248–254.

- "Elastic Properties of Human Cortical and Trabecular Lamellar Bone Measured by Nanoindentation", J. Y. Rho, T. Y. Tsui and G. M. Pharr, Biomater. 18 (1997) 1325-1330.
- "Changes in the Stiffness, Strength, and Toughness of Human Cortical Bone with Age", P. Zioupos and J. D. Currey, Bone 22 (1998) 57-66.
- 6) "In Situ X-ray Analysis of Mechanism of Nonlinear Super Elastic Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr System Beta-type Titanium Alloy for Biomedical Applications", M. Niinomi, T. Akahori and M. Nakai, Mater. Sci. Eng. C 28 (2008) 406-413.
- 7) "生体用 Ti-XNb-10Ta-5Zr 合金のミクロ組織, 引張特性および弾性率に及ぼす Nb 添加量の影響", 坂 口信人, 新家光雄, 赤堀俊和, 斉藤卓, 古田忠彦, 日本金属学会誌 67 (2003) 681-687.
- "Tensile Deformation Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Biomedical Alloy", N. Sakaguchi, M. Niinomi and T. Akahori, Mater. Trans. 45 (2004) 1113-1119.
- 9) "Ti-Nb-Ta-Zr 系合金のミクロ組織, 引張特性および弾性率に及ぼす Ta および Zr 添加量の影響", 坂 口信人, 新家光雄, 赤堀俊和, 武田淳仁, 戸田裕之, 日本金属学会誌 68 (2004) 1076-1082.
- "Relashionships between Tensile Deformation Behavior and Microstructure in Ti-Nb-Ta-Zr System Alloys", N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 363-369.
- 11) "Effect of Ta Content on Mechanical Properties of Ti-30Nb-XTa-5Zr", N. Sakaguchi, M. Niinomi, T. Akahori, J. Takeda and H. Toda, Mater. Sci. Eng. C 25 (2005) 370-376.
- 12) "Effect of Plastic Deformation Modes on Tensile Properties of Beta Titanium Alloys", S. Hanada, T. Yoshio and O. Izumi, Trans. Japan Inst. Metals 27 (1986) 496-503.

5. 発表論文

技術論文

"Peculiar Elastic Behavior of Ti-Nb-Ta-Zr Single Crystals", M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi and H. Nakajima, Acta Mater., Accepted.

国際会議録

"Crystal Growth and Plastic Deformation Behavior of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Bcc-based Single Crystal", T. Nakano, K. Hagihara, H. Maki, Y. Umakoshi and M. Niinomi, Proc. the 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), Jun. 3-7, 2007, Kyoto, Japan, 1437-1439

"Effect of Bcc-phase Stability on Cyclic Deformation Behavior in Beta-type Ti-Nb-Ta-Zr Alloys Single Crystals with Different Nb Content", K. Hagihara, T. Nakano, A. Sonoura, K. Watanabe, Y. Umokoshi and M. Niinomi, Proc. the 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), Jun. 3-7, 2007, Kyoto, Japan, 1445-1447.