

## 研究課題名

TNTZ 合金における $\alpha$ 相および $\omega$ 相の臨界核生成と成長に及ぼす酸素の役割の解明

研究代表者名

長岡技術科学大学・機械創造工学専攻・本間 智之

研究分担者名

長岡技術科学大学・機械創造工学専攻・又吉 勇介  
東北大学・金属材料研究所・新家 光雄、仲井 正昭

## 1. はじめに

$\omega$ 相は古くから Ti 合金中で認められ、非熱的 $\omega$ 相や熱的 $\omega$ 相が溶体化処理後の焼入れ直後、または時効処理により生じることが知られている。近年、Ti-V-Cu 合金の焼入れ直後および低温・短時間の時効後に見られる $\omega$ 相は、無拡散変態により生じることが明らかとなった[1]。更に、Ti-V 合金では O の影響で $\omega$ 相の析出が遅れ体積率も減少し、 $\omega$ 相の生成に O が何らかの影響を及ぼす可能性も示唆されている[2]。

一方、DV-X $\alpha$ 法により、弾性率の低い $\beta$ 型 Ti 合金が報告されている[3]。また、生体に対して毒性の少ない元素を選び、生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (mass%, TNTZ) 合金が開発された[4]。TNTZ 合金は、溶体化処理時の弾性率が骨の弾性率に近いことが特徴で、優れた生体材料として開発が進められている。本合金に熱間鍛造もしくは熱間圧延を加え、 $\beta$ トランザス以上の温度で熱処理を行い時効処理を施すと、 $\beta$ Ti の母相にラス状の $\alpha$ Ti 相と微細な $\omega$ 相が生成し、両相が弾性率を上昇させ、その効果は特に $\omega$ 相で顕著であることが明らかとなった。O 量を振った TNTZ 合金では、O の添加により $\omega$ 相の形成が抑制され、 $\beta$ 相を安定化し、結果的に延性向上に寄与する[5]。このように生体材料の弾性率を最適化するためには O の役割を理解する必要がある。しかし、O は Ti 中で侵入型元素として振舞い、時効初期過程の $\omega$ や $\alpha$ 相に及ぼす影響は必ずしも明らかでない。そこで、分析電子顕微鏡 (ATEM) により、O 量を変化させた TNTZ 合金における時効初期過程に及ぼす O の影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 研究経過

O 添加量を 0.1 および 0.4 mass% とした TNTZ 合金をレビキャスト法により溶解し、その後スウェーピング加工した。ワイヤー放電加工機を用いて切断後、石英管に試料を入れ Ar 封入し、O 添加量に応じて 1063~1073K で 1h の溶体化処理を施し、氷水中に焼入れした。焼入れ後間もなく試料を石英管に入れ Ar 封入し、673K で 24h の時効処理を施し、氷水中に焼入れた。時効時間を振ってビッカース硬さ試験を行い、673K における時効硬化曲線を作成した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用試料は、液体窒素により冷却しながら精密イオンポリッシングシステムにより作製した。

## 3. 研究成果

図 1 に 673K における時効硬化曲線を示す。AQ 材の硬さ試験結果において、O 添加量が増加すると硬さが著しく増加し、ビッカース硬さの測定値が 0.1 および 0.4 合金でそれぞれ 150 および 290 となった。測定した時効時間全範囲に渡り 0.4 合金の硬さが 0.1 合金の硬さを上回り、その差は AQ 材で見られた硬さの差である 100 程度となることがわかる。硬さ試験の結果はこれまで報告されている硬さ測定結果[6,7]とほぼ矛盾がないことが確認できたため、TEM を用いて AQ 材および 24h (=86.4ks) 時効材のナノ組織解析を行った。TEM による明視野 (BF) 像および同視野における制限視野電子回折 (SAED) 図形の観察結果を図 2 に示す。AQ 材では両合金とも BF 像に析出物に相当するコントラストは見られず、対応する SAED 図形からも母相の $\beta$ 相の回折図形が主として見られる。このように、図 1 において 0.4 合金が 0.1 合金よりも硬い理由の一つとして、O 添加量の増加に伴う固溶強化に起因し、0.4 合金で硬さが著しく増加することが予想される。

ピーク時効前の亜時効条件の代表として 24h 時効した TEM 観察も行った。これまでの報告通り、ラス状の $\alpha$ 相が微細析出し、0.4 合金においてその幅と長さとともに微細化する傾向が認められた。対応する SAED 図形の解析結果から BF 像に見られる $\alpha$ 相に加え、 $\omega$ 相の同時生成も確認できた。 $\omega$ 相については O 添加量に関わらず生成

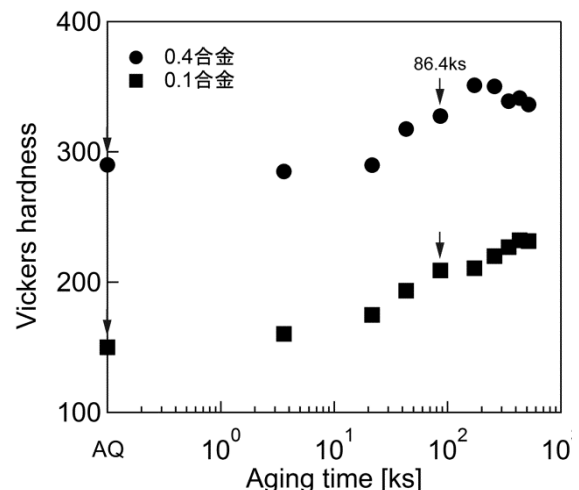


図 1 673K における時効硬化曲線。

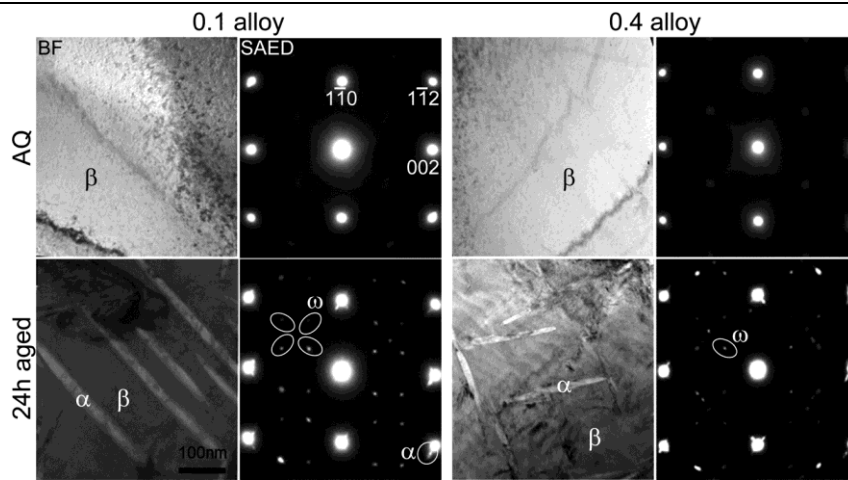


図2 TEMによるBF像およびSAED解析結果.  $B // [110]$ .

することがわかる。

図3に24h時効材のエネルギー分散型X線分光(EDX)による元素マップを示す。EDXによる点分析の結果と合わせて解析すると、添加元素の内、Nb、Taはβ母相側に優先的に分配することがわかった。Oは0.1合金ではβ相に、0.4合金ではα相側に分配する傾向が認められ、O添加量の増加により、α相を安定化させる傾向が認められた。また、一般的にZrは中性元素として知られるが、TNTZ合金ではZrはβ/α界面に濃化し、α相の微細化に寄与することもわかった。

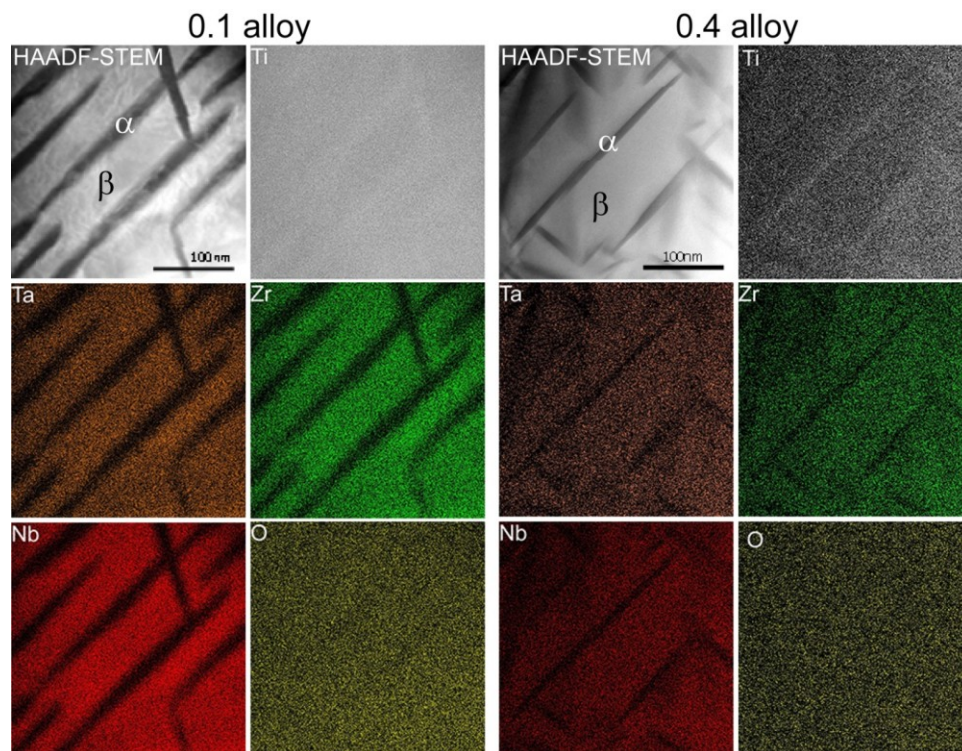


図3 EDXによる24h時効材の元素マップ。

#### 4. まとめ

O添加量が異なる2種類のTNTZ合金を用いて時効初期の微細組織に及ぼすO添加の効果をATEMを用いて解析し、O添加がα相の微細析出に影響を及ぼすことがわかった。また、ZrはTi中、中性元素として知られるが、TNTZ合金においては、α相の微細化に寄与することが示唆され、Zr添加の効果の更なる解明が必要である。

#### 参考文献

- [1] H.P. Ng, A. Devaraj, S. Nag, C.J. Bettles, M. Gibson, H.L. Fraser, B.C. Muddle, R. Banerjee, *Acta Materialia* 59 (2011) 2981-2991.
- [2] J.C. Williams, *Titanium science and technology*, Plenum, (1973).
- [3] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A* 243 (1998) 244-249.
- [4] M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui, S. Niwa, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2970-2977.
- [5] F. Geng, M. Niinomi, M. Nakai, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 5435-5445.
- [6] 赤堀俊和, 新家光雄, 野田篤史, 戸田裕之, 福井壽男, 小川道治, *日本金属学会誌* 70 (2006) 295-303.
- [7] M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, M. Ogawa, *Mater. Trans.* 50 (2009) 2716-2720.

## 研究課題名 電気化学的表面処理によるチタン合金の生体適合性の向上

研究代表者名

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・蘆田茉希

研究分担者名

東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・花井実菜美

### 1. はじめに

骨折部内固定材や人工関節、歯科インプラントにはチタン (Ti) や Ti 合金が主に用いられている。Ti は疑似体液中に浸漬すると、自発的にその表面にリン酸カルシウムを形成する。このリン酸カルシウムの形成挙動が、骨との早期に結合する、すなわち優れた硬組織適合性を発現する要因であることが知られている。近年では、材料と骨とのヤング率が乖離していることにより外部からの荷重が遮断され、このことが骨吸収を引き起こすという問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求されている。高強度と低ヤング率の両立が期待されるベータ型 Ti 合金は、これまでに提案されてきた合金の中でも非常に低いヤング率を示し、医療用デバイスへの応用が大きく期待される。一方、これら合金は、上述のリン酸カルシウム形成能の点においては Ti 濃度が低下する分、純 Ti と比較すると劣るため、人工関節や随内釘など、骨と早期に癒合することが要求される部位への使用においては、表面の改質が必要であるといえる。そこで本研究では、Ti 合金上で早期に骨と癒合し、抗菌性などの生体機能性を有する生体適合性表面の創製が可能な電気化学的原理を基とした簡便・短時間・高効率な表面処理法を開発することを目的とした。

### 2. 研究経過

本研究では、抗菌性を示す Ag を金属表面に導入する手段として、マイクロアーク陽極酸化(MAO)処理に着目した。研究代表者らのこれまでの研究により、ベータ型 Ti 合金は純 Ti と同様に MAO 処理が可能であることが示されている。Ag 導入の技術の確立を優先するため、試料には純 Ti を用いた。表面を#800 まで湿式研磨し、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄を行った。MAO 処理ではディスク状の試験片を PTFE 製の電極ホルダーに固定し、作用極とした。対極には作用極と比較して十分な面積をもつステンレス板を用い、高電圧型直流電源にそれぞれ接続した。処理溶液には従来組成であるグリセロリン酸カルシウムと酢酸カルシウムの混合溶液に加え、硝酸銀を 0-10mM の範囲で添加した。電流密度  $188 \text{ Am}^{-2}$  の定電流条件で 8 min 通電した。処理後の試料について、本年度は大腸菌を用いた抗菌性評価と骨芽細胞様細胞を用いた骨分化特性評価を行い、抗菌性と硬組織適合性を両立する条件を模索した。

### 3. 研究成果

抗菌性評価試験の結果を図 1 に示す。試料表面に播種後 24 h における大腸菌の生存率は、MAO 処理溶液中の硝酸銀濃度に影響を受けることが示された。硝酸銀の濃度条件をさらに精査にした結果、 $0.05 \text{ mmol L}^{-1}$  以上の濃度で大腸菌は完全に死滅することが判明した。次に、Ag イオンによる細胞への毒性を調べるため、MC3T3-E1 細胞を試料表面で培養し、骨分化誘導を行った。0.05 から  $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  の硝酸銀濃度の条件で MAO 処理を施した試料において、ALP 活性、石灰化(図 2)ともに Ag を含まない試料と有意差が認められず、未処理の Ti と比較して優れた硬組織適合性を示した。



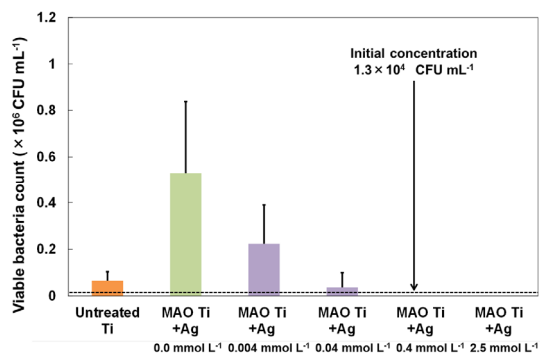


図1 大腸菌による抗菌性評価試験の結果

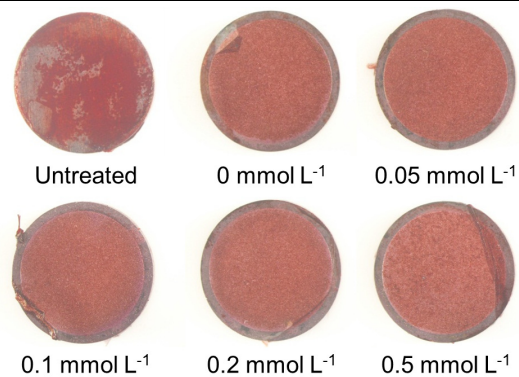


図2 MC3T3-E1 細胞の石灰化挙動

#### 4. まとめ

本研究で用いた手法により、高い抗菌性を示す条件および骨芽細胞の石灰化を促進する条件を見いだした。さらにこれらの条件が両立することを確認した。すなわち、抗菌性と硬組織適合性を併有する Ti 表面の創成が可能であることを実証した。この手法は、Ti 合金においても適応可能であることが十分に予想される。以上の結果から、本研究の成果は次世代の医療用デバイス開発に有用であると期待される。