

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20918

研究課題名(和文) Principle for controlling "changeable Young's modulus"-biofunctionality in biomedical titanium alloys for spinal fixation applications

研究課題名(英文) Principle for controlling "changeable Young's modulus"-biofunctionality in biomedical titanium alloys for spinal fixation applications

研究代表者

劉 恢弘 (LIU, HUIHONG)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：40748943

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：生体用Ti-9Cr-0.20合金において変形誘起 相変態がいつ、どのように生じ、機械的特性にどのように影響するかを明らかにした。変形誘起 相変態が塑性変形なしで弾性応力または変形のみにより引き起こされる。1バリエーションは2バリエーションに双晶機構で変態することができる。相に起因する強度への寄与は、歪みが7%まで増加するにつれて増加し、その後、さらなる増加する歪みとともに減少する。これは、粒子の粗大化、相のバリエーションの再配向、および相から相への逆変態と関連すると考えられる。これらの知見は材料科学に貢献するだけでなく、優れた弾性率自己調整機能を有するチタン合金の開発に資するものである。

研究成果の概要(英文)：When and how the deformation-induced omega phase transformation occurs and how it affects mechanical properties during tensile deformation was investigated in the spinal-support alloy, Ti-9Cr-0.20. The deformation-induced omega phase transformation can be triggered by elastic strain or stress without plastic deformation. Under further deformation, the omega1 variant may re-orientate into omega2 variant via twinning-type mechanism. During tensile deformation, the strengthening effect induced by omega phase increases when strained to 7%, then decreases with further increasing strain. This result is likely correlated with the omega particle coarsening, the omega variant re-orientation and the possible reverse transformation of omega phase to beta phase during tensile deformation. These obtained findings not only contribute to materials science, but also might guide us to develop the novel biomedical titanium alloys with significant changeable Young's modulus bio-functionality.

研究分野：生体用金属材料、組織制御、材料加工

キーワード：生体用チタン合金 弾性率自己調整 変形誘起 相変態 脊椎固定器具

1. 研究開始当初の背景

低弾性率は、応力遮蔽を抑制するための金属系生体材料にとって不可欠な特性である[1]。これまで、低弾性率を有する(40~60GPa)生体用β型チタン合金の開発が盛んに行われている[2]。

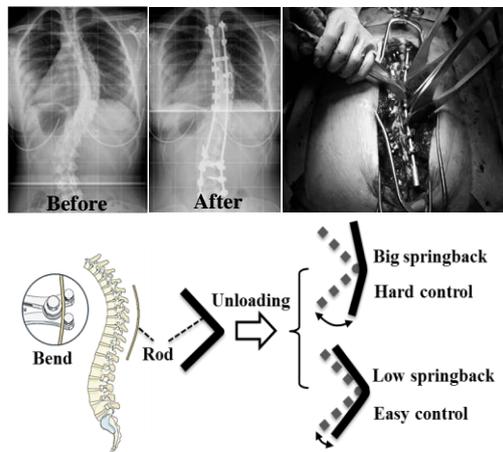


図1 脊椎固定手術とスプリングバック

しかしながら、脊椎固定器具には、手術中の狭い視野で脊椎側弯症の程度に合わせた変形を手術者が簡単に行えるよう[3]、変形時のスプリングバックを抑制することが求められる(図1)。同強度の2つ脊椎固定器具用ロッドの中で、高弾性率を有するロッドはより低いスプリングバックを示すことは知られている。従って、脊椎固定器具の高弾性率化が手術者に求められる。一方、患者に対して、使用中応力遮蔽による骨吸収・骨萎縮を抑制するために、低弾性率であることが求められる。

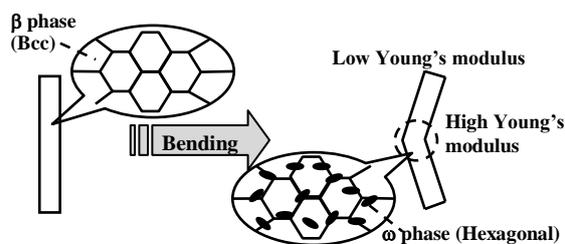


図2 弾性率自己調整機能

そこで、近年、低弾性率であるβ型チタン合金において、変形を与えた部分は変形誘起ω相が形成されることにより高弾性率化し、変形を与えていない部分は低弾性率を維持することができる弾性率自己調整機能(図2)を付与するTi-Cr系やTi-Mo系およびTi-30Zr-Cr-Mo系チタン合金が開発されている[4-6]。より顕著な弾性率自己調整機能およびより良好な機械的特性を実現するため、筆者らにより新規Ti-Cr-0系合金が開発してきた[7-8]。その中で、Ti-10Cr-0.20およびTi-9Cr-0.20合金は最も優れた特性を有するため、脊椎固定器具として最適な合金と考えられる。

しかしながら、Ti-Cr-0系合金において、変形誘起ω相変態はいつ、どのように起こるか未だそのメカニズムは不明である。また、変形誘起ω相変態はTi-Cr-0系合金の優れた機械的特性にどのように寄与するかは未だ明らかにされていない。

2. 研究の目的

本研究では、Ti-Cr-0系合金においての変形誘起ω相変態がいつ、どのように生じるか、また、Ti-Cr-0系合金の機械的特性と変形挙動にどのような影響を及ぼすかを明らかにすることを目的とした。これらの知見はチタン合金における変形誘起ω相変態の基礎の理解を深め、材料科学に貢献するだけでなく、より優れた弾性率自己調整機能を有する生体用チタン合金の開発に資するものである。

3. 研究の方法

Ti-9Cr-0.20合金のインゴットはアルゴン雰囲気下で浮揚溶解を用いて作製された。作製されたインゴットをアルゴン雰囲気下で1373Kで6時間均質化処理してから、水で急冷した。その後、均質化したインゴットをアルゴン雰囲気下で1373Kで熱間鍛造し、70%の圧下率で薄板に熱間圧延をした後、空冷した。作製した薄板に対して、真空で1123Kで1h溶体化処理(ST)を実施し、水で急冷した。厚さ1.5mm、幅3mm、長さ13mmの引張試験片を溶体化処理したTi-9Cr-0.20合金板材から切り出した。通常の引張試験および中断引張試験(約4.7%、7%、12%、19%の歪みでそれぞれアンロード)を $8.33 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ のクロスヘッド速度で行った。その後、光学顕微鏡(OM)、X線回折(XRD)および透過電子顕微鏡(TEM)を用いて通常引張破断や中断引張試験片の微細組織を観察した。

4. 研究成果

(1) 図3に中断引張試験前後の各試料のTEM観察による制限視野電子線回折パターン(SAD)と暗視野像(DF)をそれぞれ示す。各試料は9Cr-ST、9Cr-4.7%、9Cr-12%及び9Cr-19%と示す。9Cr-STでは、高温保持後の急冷により、一定量のナノサイズの非熱ω相粒子がマトリックス全体に均一に分布している。9Cr-4.7%では、両方のバリエントのω相の回折パターンは9Cr-STのものに比べて強くなる。また、単一なバリエントのω相で構成された線状構造はこのω相の[0001]方向に沿って分布している。これは、特定方向に沿って優先的な変形誘起ω相変態が発生することを意味している。当該結果から、この合金における変形誘起ω相変態が、塑性変形なしで弾性応力あるいは弾性変形のみにより引き起こされることが分かる。9Cr-12%では、9Cr-4.7%と比較して、両方のバリエントのω相に起因する回折パターンの強度が更に高くなり、単一なバリエントのω相の線状構造

がより多く観察される。9Cr-19%においては、50~100nmの幅を有する一次バンド構造が形成され、サブバンド構造は一次バンド構造の内部で観察される。一次バンド構造は ω_1 バリエントで構成され、サブバンド構造は ω_2 バリエントで構成されるのが分かる。 ω_1 バリエントの一次バンド構造が最初に特定方向に沿って生じ、応力条件あるいは ω 相と β 相の結晶方位に応じて部分的に ω_2 バリエントのサブバンド構造に $\{110\} \langle 111 \rangle$ 双晶機構で変態すると考えられる。

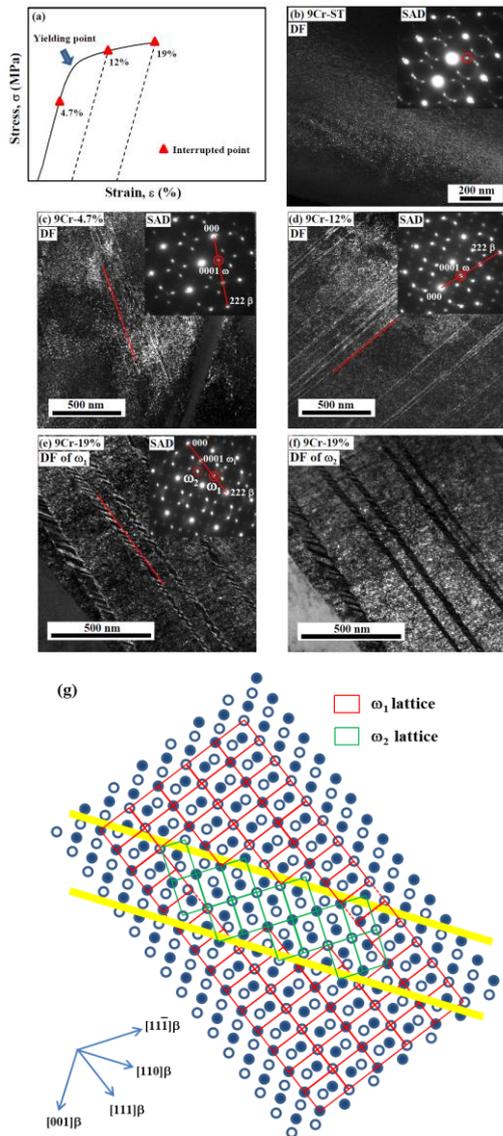
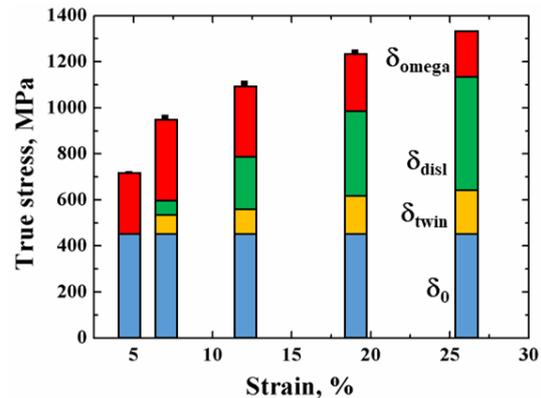


図3 (a) 中断引張試験の応力歪み曲線の模式図；(b-f) 中断引張試験前後の各試料のTEM観察結果；(g) $\langle 110 \rangle \beta$ 方向から観察した β マトリックスと ω 相バンドの格子構造

(2) Ti-9Cr-0.20において、引張変形による $\{332\} \langle 113 \rangle$ 変形双晶、転位滑り、および変形誘起 ω 相変態を含む様々な変形機構のそれぞれの強度に対する寄与を系統的に調査した。その結果、引張変形中での歪みの増加に伴い、 $\{332\} \langle 113 \rangle$ 変形双晶の体積分率と双晶幅が増加するが、双晶間隔および転位の平均自由行程が減少する。また、引張歪みが

増加するにつれて、転位密度が徐々に増加し、結晶粒サイズが徐々に減少する。従って、Ti-9Cr-0.20において、 $\{332\} \langle 113 \rangle$ 変形双晶と転位に起因する強度に対する寄与は引張変形ひずみの増加に伴って徐々に増加する。塑性変形の初期段階(7%歪み)では、変形双晶は転位より僅かに顕著な強度への寄与を示す。しかしながら、引張変形歪みをさらに増加させると、転位に起因する強度への寄与が変形双晶より顕著に増加し、引張変形歪みが7%より大きくなると、転位が変形双晶より大きい強化効果を示し始める(図4)。一方、 ω 粒子のサイズは引張変形歪みの増加に伴い、連続的に増加する。しかしながら、変形歪み4.7%から7%までに増加するにつれ、 ω 粒子間の間隔は減少するが、変形歪みをさらに増加させるとこの間隔は徐々に増加することが分かる。 ω 粒子の体積分率は、 ω 粒子間の間隔と相反の変化傾向を示す、すなわち、 ω 粒子の体積分率は変形歪みが7%まで増加するにつれて増加するが、さらなる増加する歪みとともに徐々に減少する。従って、引張変形の弾性変形段階では、比熱 ω 相および変形誘起 ω 相を含む全ての ω 相は顕著な強化効果、つまり強度への寄与を有することが分かる。その ω 相に起因する強化効果は変形歪みが7%まで増加するにつれて増加し、その後、変形歪みをさらに12%、19%、および破断まで増加させるとともに徐々に減少する(図4)。以上の結果は、Ti-9Cr-0.20合金の引張変形における ω 相粒子の粗大化、 ω 相におけるバリエントの再配向、および ω 相から β 相への可能な逆変態と関連していると考えられる。



δ_{ω} : Strength contribution of ω phase
 δ_{disl} : Strength contribution of dislocation
 δ_{twin} : Strength contribution of twin

図4 Ti-9Cr-0.20において、引張変形による双晶、転位、および ω 相のそれぞれの強度に対する寄与

<引用文献>

- ① N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato, M. Niinomi. Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy. J. Mater. Sci. 19 (2008), 1581-1586.

- ② D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Mater. Sci. Eng. A* 243 (1998), 244-249.
- ③ M. Nakai, M. Niinomi, X.F. Zhao, X.L. Zhao. Self-adjustment of Young's modulus in biomedical titanium alloys during orthopaedic operation. *Mater. Lett.* 65 (2011), 688-690.
- ④ X.F. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, T. Ishimoto, T. Nakano. Optimization of Cr content of metastable β -type Ti-Cr alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomater.* 8 (2012), 2392-2400.
- ⑤ X.F. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda. Beta type Ti-Mo alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomater.* 8 (2012), 1990-1997.
- ⑥ X.L. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, G. Miyamoto, T. Furuhashi. Microstructures and mechanical properties of metastable Ti-30Zr-(Cr, Mo) alloys with changeable Young's modulus for spinal fixation applications. *Acta Biomater.* 7 (2011), 3230-3236.
- ⑦ H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, K. Narita, M. Sen, H. Shiku, T. Matsue. Mechanical properties and cytocompatibility of oxygen-modified β -type Ti-Cr alloys for spinal fixation devices. *Acta Biomater.* 12 (2015) 352-361.
- ⑧ H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho. β -type titanium alloys for spinal fixation surgery with high Young's modulus variability and good mechanical properties. *Acta Biomater.* 24 (2015) 361-369.
5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計17件)
- ① H.H. Liu, H. Fujii. Microstructural and mechanical properties of a beta-type titanium alloy joint fabricated by friction stir welding. *Mater. Sci. Eng. A* 査読有、711 (2018) 140-148. Doi: 10.1016/j.msea.2017.11.006
- ② H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, S. Obara, H. Fujii. Improved fatigue properties with maintaining low Young's modulus achieved in biomedical beta-type titanium alloy by oxygen addition. *Mater. Sci. Eng. A* 査読有、704 (2017) 10-17. Doi: 10.1016/j.msea.2017.07.078
- ③ M. Nakai, M. Niinomi, Y. Ishida, H.H. Liu, H. Fujii, T. Niinomiya. Heat treatment to improve fatigue strength of friction stir welded Ti-6Al-4V alloy butt joint. *Mater. Trans.* 査読有、48 (2017) 1223-1226. Doi: 10.2320/matertrans.M2017117
- ④ H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, K. Narita. A β -type titanium alloy with significantly changeable Young's modulus and good mechanical properties used for spinal fixation applications. *Proceeding of the 13th world conference on titanium* 査読有、(2016) 1685-1689. Doi: 10.1002/9781119296126.ch282
- ⑤ M. Nakai, M. Niinomi, K. Narita, K. Cho, H.H. Liu, Y.S. Lee. Wear behaviors of combinations comprised of titanium alloys in air and Ringer's solution. *Proceeding of the 13th world conference on titanium* 査読有、(2016) 1707-1710. Doi: 10.1002/9781119296126.ch286
- ⑥ M. Niinomi, M. Nakai, H.H. Liu, K. Cho. Development of biomedical titanium alloys with a focus on controlling Young's modulus. *Proceeding of the 13th world conference on titanium* 査読有、(2016) 1655-1663. Doi: 10.1002/9781119296126.ch277
- ⑦ K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, H.H. Liu, P.F. Santos, Y. Itoh, M. Ikeda. Tensile and compressive properties of low-cost high-strength β -type Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding. *Proceeding of the 13th world conference on titanium* 査読有、(2016) 499-503. Doi: 10.1002/9781119296126.ch79
- ⑧ P.F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, H.H. Liu. Development of new Ti-Mn-Mo alloys for use in biomedical applications. *Proceeding of the 13th world conference on titanium* 査読有、(2016) 1741-1745. Doi: 10.1002/9781119296126.ch293
- ⑨ Y.S. Lee, M. Niinomi, M. Nakai, K. Narita, H.H. Liu. Effect of solute oxygen on compressive fatigue strength of spinal fixation rods made of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloys. *Mater. Trans.* 査読有、57 (2016) 1993-1997. Doi: 10.2320/matertrans.MI201504
- ⑩ M. Isik, M. Niinomi, H.H. Liu, K. Cho, M. Nakai, Z. Horita, T. Narushima, K. Ueda. Optimization of microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloys by high-pressure torsion and subsequent short annealing. *Mater. Trans.* 査読有、57 (2016) 1887-1896. Doi: 10.2320/matertrans.M2016112
- ⑪ H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, H. Fujii. Deformation-induced ω -phase transformation in a β -type titanium alloy during tensile deformation. *Scripta Mater.* 査読有、130 (2017) 27-31. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.10.036
- ⑫ H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, X. Cong, K. Cho, C.J. Boehlert, V. Khademi. Abnormal deformation behavior of oxygen-modified β -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloys for

- biomedical applications. *Metall. Mater. Trans. A* 査読有、48 (2017) 139-149. Doi: 10.1007/s11661-016-3836-5
- ⑬ P.F. Santos, M. Niinomi, H.H. Liu, K. Cho, M. Nakai, A. Trenggono, S. Champagne, H. Hermawan, T. Narushima. Improvement of microstructure, mechanical and corrosion properties of biomedical Ti-Mn alloys by Mo addition. *Mater. Des.* 査読有、110 (2016) 414-424. Doi: 10.1016/j.matdes.2016.07.115
- ⑭ M. Isik, M. Niinomi, H.H. Liu, K. Cho, M. Nakai, Z. Horita, S. Sato, T. Narushima, H. Yilmazer, M. Nagasako. Grain refinement mechanism and evolution of dislocation structure of Co-Cr-Mo alloy subjected to high-pressure torsion. *Mater. Trans.* 査読有、57 (2016) 1109-1118. Doi: 10.2320/matertrans.M2016052
- ⑮ M. Isik, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, H.H. Liu, H. Yilmazer, Z. Horita, S. Sato, T. Narushima. Microstructural evolution and mechanical properties of biomedical Co-Cr-Mo alloy subjected to high-pressure torsion. *J. Mech. Behav. Biomed.* 査読有、59 (2016) 226-235. Doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.11.015
- ⑯ P.F. Santos, M. Niinomi, H.H. Liu, K. Cho, M. Nakai, Y. Itoh, T. Narushima, M. Ikeda. Fabrication of low-cost beta-type Ti-Mn alloys for biomedical applications by metal injection molding process and their mechanical properties. *J. Mech. Behav. Biomed.* 査読有、59 (2016) 497-507. Doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.02.035
- ⑰ K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, H.H. Liu, P.F. Santos, Y. Itoh, M. Ikeda, M.A. Gepreel, T. Narushima. Improvement in mechanical strength of low-cost β -type Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding through cold rolling. *J. Alloy. Compd.* 査読有、664 (2016) 272-283. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.12.200
- [学会発表] (計 15 件)
- ① 柳楽 知也、山下 大輔、釜井 正善、青木 祥宏、劉 恢弘、藤井 英俊。放射光 X 線を利用した Al-Cu 合金の TIG 溶接における凝固割れのその場観察。日本金属学会第 162 回春期講演大会、東京、日本、2018 年。
- ② 劉 恢弘、藤井 英俊。界面観察による Cu の摩擦攪拌接合における接合機構の解明。日本金属学会第 162 回春期講演大会。東京、日本、2018 年。
- ③ M. Nakai, M. Niinomi, H.H. Liu, H. Fujii. Effect of solution treatment and aging on fatigue strength of friction stir welded Ti-6Al-4V alloy butt joint. 3rd International Conference on Friction Based Processes (ICFP2017), Osaka, Japan, 2017.
- ④ H. Liu, H. Fujii. Elucidation of microstructural evolution of friction stir welded beta-type titanium alloy joint by using liquid CO₂ cooling. 3rd International Conference on Friction Based Processes (ICFP2017), Osaka, Japan, 2017.
- ⑤ H.H. Liu, M. Isik, M. Niinomi, P. Chen, T. Hanawa, T. Nagira, H. Fujii. Optimize the microstructure and mechanical properties of high pressure torsion processed Co-Cr-Mo alloy by short annealing. The 2nd International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-2), Nagoya, Japan, 2017.
- ⑥ 青木 洋, 青木 祥宏, 劉 恢弘, 藤井 英俊。摩擦圧接による Ti-6Al-4V/SUS16L の異材接合。溶接学会平成 29 年度秋季全国大会。福岡、日本、2017 年。
- ⑦ 崔 正原, 劉 恢弘、藤井 英俊。純チタン/純アルミニウムにおける異材摩擦攪拌接合。溶接学会平成 29 年度秋季全国大会。福岡、日本、2017 年。
- ⑧ 劉 恢弘、藤井 英俊。摩擦攪拌接合した β 型チタン合金継手の微細組織及び機械的特性に及ぼす液体 CO₂ 冷却の影響。溶接学会平成 29 年度秋季全国大会。福岡、日本、2017 年。
- ⑨ Yo AOKI, Yasuhiro AOKI, Huihong LIU, Hidetoshi FUJII. Friction Welding of High-Speed Steel at Low Temperature. 2017 International Congress on Welding, Additive Manufacturing and associated non-destructive testing. Metz, France, 2017.
- ⑩ 青木 洋, 青木 祥宏, 劉 恢弘, 藤井 英俊。低温摩擦圧接時の高速度鋼継手における接合温度制御方法。溶接学会平成 29 年度春季全国大会。東京、日本、2017 年。
- ⑪ 劉 恢弘、藤井 英俊。摩擦攪拌接合により作製した β 型チタン合金継手の微細組織及び機械的特性。溶接学会平成 29 年度春季全国大会。東京、日本、2017 年。
- ⑫ H. Liu, Y. Morisada, H. Fujii. Microstructural and texture evolution in Ti-6Al-4V joints fabricated by friction stir welding below beta-transus temperature. 2016 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR2016). Sun Moon Lake, Taiwan, 2016.
- ⑬ 劉 恢弘、藤井 英俊。摩擦攪拌接合により作製した β 型チタン合金継手の微細組織及び機械的特性。日本金属学会 2017 年春期大会。東京、日本、2017 年。
- ⑭ H. Liu, H. Fujii. Microstructure and mechanical properties of beta-type Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn alloy joints fabricated by friction stir welding. Friction Stir Welding and Processing IX, 2017 TMS Annual Meeting & Exhibition. San Diego, California,

USA, 2017.

- ⑮ H.H. Liu, M. Isik, M. Niinomi, P. Chen, T. Hanawa, H. Fujii. Microstructure and mechanical properties of a biomedical Co-Cr-Mo alloy processed by high pressure torsion. The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1). Osaka, Japan, 2016.

〔図書〕 (計 1 件)

- ① P.F. Santos, M. Niinomi, H.H. Liu, M. Nakai, K. Cho, T. Narushima, K. Ueda, N. Ohtsu, M. Hirano, Y. Itoh. Springer, Interface Oral Health Science 2016, 2016, 16.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

劉 恢弘 (LIU, Huihong)
大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：40748943

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()