

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820367

研究課題名(和文) Ti-Mn合金における弾性率の特異挙動の解明および低弾性率化と高強度化の両立

研究課題名(英文) Evaluation of unique behavior of elastic modulus and enhance compatibility between low-elastic modulus and high-strength for Ti-Mn alloys

研究代表者

趙 研(Cho, Ken)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00633661

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属粉末射出成型法を用いて作製したTi-Mn合金について、焼結まま、溶体化処理状態および冷間圧延状態の微細組織と力学的特性を解析、評価した。

これらの結果から、本合金において低弾性率と高強度がトレードオフの関係に無い原因は、非熱的相の形成とMnの固溶強化であることが示唆された。

また、焼結条件とMn混合量の最適化により、溶体化処理状態でTi-6Al-4V合金より低弾性率かつ高強度なチタン合金の作製に成功した。さらに、Ti-13Mn合金に圧下率90%の冷間圧延加工を施すことにより、チタン合金のトップレベルの引張強度(最大引張強さ1850 MPa、0.2%引張耐力1820 MPa)が得られた。

研究成果の概要(英文)：Microstructures and mechanical properties, including tensile properties and Young's modulus, of Ti-Mn alloys fabricated by the metal injection molding were investigated.

It is found that the formation of athermal phase and solid solution strengthening by Mn are reasons for the low-Young's modulus and high-strength.

The Ti-Mn alloys fabricated by the metal injection molding show lower Young's modulus and higher-strength compared with Ti-6Al-4V alloy, which is the most widely used titanium alloy. Moreover, the ultimate tensile strength and 0.2% proof stress of Ti-13Mn increase from 888 MPa to 1850 MPa and from 827 MPa to 1820 MPa, respectively, after cold-rolling at a reduction ratio of 90%. These strength are almost highest strength for Ti alloys.

研究分野：構造材料

キーワード：高強度化 低弾性率化 非熱的相 変形誘起相 固溶強化

### 1. 研究開始当初の背景

インプラント材料として最も広く使用されている  $\alpha+\beta$  型チタン合金 Ti-6Al-4V(Ti64) ELI 合金(mass%, 以下合金の化学組成はすべて mass%)は、骨との弾性率の差異(Ti64 ELI: 110 GPa, 骨: 10~30 GPa)に由来する応力遮蔽から、骨吸収を引き起こすことが懸念されている。そのため、生体用チタン合金の低弾性率化を目指し、新規合金の開発や既存合金のポーラス化プロセスの開発等が行われている。生体用低弾性率チタン合金としては、 $\beta$  型チタン合金が開発されており、M. Niinomi らによって開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ) 合金 (Mater. Sci. Eng. A 243 (1998) 244)や、R. Yang らによって開発された Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn 合金 (Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 091906-1)が、骨類似の低弾性率 (~60 GPa)を実現している。

一方、他の構造用金属材料と同様、生体用金属材料においても、強度は長期使用時の耐久性、つまりインプラントとしての信頼性の観点から、重要な特性の一つである。しかしながら、低弾性率化と高強度化は、トレードオフの関係にあるため、これらを同時に達成するのは極めて困難である。

これまで、粉末冶金法により作製した、孔径 10~50  $\mu\text{m}$  の気孔を有する Ti-Mn 合金において、 $\beta$  単相である Ti-11Mn 合金に比べ、 $\alpha+\beta$  相を有する Ti-7Mn 合金の方が弾性率が低くなることを見出している。また、ポーラス金属では、気孔率の増加に伴い、弾性率が低下すると報告されているのに対して、本 Ti-Mn 合金では、化学組成から求めた理論密度に対する相対密度の増加 (気孔率の減少に相当する) に伴い、弾性率が低下する。このような弾性率の挙動は、既存チタン合金およびポーラス金属では報告されておらず、極めて特異な挙動である。

一方、本 Ti-Mn 合金における強度の挙動について、引張試験を用いて評価した結果、 $\beta$  単相かつ低相対密度(高気孔率)な Ti-11Mn 合金の最大引張強度は 607 MPa であるのに対して、 $\alpha+\beta$  相を有し、かつ高相対密度(低気孔率)な Ti-7Mn 合金は 905 MPa であった。Ti-7Mn 合金の方が強度が高いのは、 $\alpha$  相の析出強化と高相対密度に由来するものであり、このような強度の挙動は、既存チタン合金およびポーラス金属に見られる強度の挙動と同じである。

つまり、本 Ti-Mn 合金では、 $\alpha+\beta$  相を有し、かつ高相対密度(低気孔率)な方が低弾性率かつ高強度であり、低弾性率化と高強度化は、トレードオフの関係にない。さらに、Ti-7Mn の最大引張強度は、冷間圧延加工により 1600 MPa に達する。これは、本合金が、高強度化可能な材料であることを示している。これらのことから、本 Ti-Mn 合金は、弾性率の特異な挙動の原因を明らかにし、その因子を制御することにより、低弾性率化と高強度化を両立できる可能性が高い。

### 2. 研究の目的

本研究では、精密な結晶構造と微細構造の解析から、本合金における弾性率の特異な挙動の原因を特定し、この因子を制御することで、低弾性率化と高強度化の両立を目指す。これにより、「骨類似の低弾性率」と「Ti-6Al-4V ELI 合金と同等以上の高強度」を同時に有する新規生体用チタン合金の実現を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 合金の作製

金属粉末射出成型法 (MIM 法) を用いて Ti-(9-17)Mn 合金を作製した。原料粉末には、平均粒径 45 $\mu\text{m}$  の純 Ti および純 Mn を使用した。焼結温度は、1273 K から 1473 K に変化させた。作製した各合金は、アルゴン雰囲気にて溶体化処理 (1373 K, 3.6 ks) を実施後、各試験に供した。また、冷間圧延を用いた微細組織制御による高強度化を目的とし、各合金に対して、圧下率 60% および 90% の冷間圧延を行った。

(2) 作製した各合金の微細構造は、光学顕微鏡法 (OM)、走査型電子顕微鏡法 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDX)、X 線回折法 (XRD)、透過型電子顕微鏡法 (TEM) を用いて評価した。また、作製した各合金の力学的特性は、自由共振法による弾性率測定および引張試験を用いて評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 焼結温度による微細組織制御

図 1 に各焼結温度で作製した Ti-9Mn 合金および Ti-13Mn 合金の OM 像を示す。各合金の母相は、 $\beta$  相である。Ti-9Mn 合金では、焼結温度に関わらず、針状  $\alpha$  相を呈していた。対して、Ti-13Mn 合金では、焼結温度 1273 K から 1423 K までは針状  $\alpha$  相が認められず、 $\beta$  単相であった。また、各合金の結晶粒直径

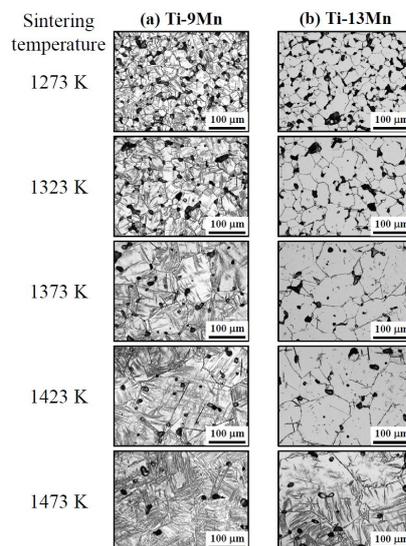


図 1 各焼結温度で作製した Ti-9Mn 合金および Ti-13Mn 合金の OM 像

は、焼結温度の増加に伴って粗大化し、気孔は減少することが明らかとなった。

#### (2) 力学的特性の焼結温度依存性

各焼結温度で作製した Ti-9Mn 合金および Ti-13Mn 合金の引張特性を評価した結果、最大引張強さは、焼結温度の増加に伴って約 800 MPa から 900 MPa まで増加することが明らかとなった。また、Ti-9Mn 合金と Ti-13Mn 合金の引張強度に顕著な差は認められないことが明らかとなった。一方、Ti-9Mn 合金の伸びは、約 5%であったのに対して、Ti-13Mn 合金のそれは、約 1%であった。本結果より、Ti-13Mn 合金では、非熱的  $\omega$  相が形成されていることが示唆された。また、Mn の固溶強化が特に伸びに対して大きな影響を及ぼすことが示唆された。

各合金の弾性率を評価した結果、焼結温度の増加に伴って、約 80 GPa から約 110 GPa まで上昇することがわかった。また、Ti-9Mn 合金と Ti-13Mn 合金とを比較すると、針状  $\alpha$  の形成が認められない Ti-13Mn 合金の方がより低い弾性率を示した。

#### (3) 溶体化処理状態での微細組織

1373 K にて焼結した Ti-(9-17)Mn 合金に溶体化処理を施した試料を用いて、化学組成ずれおよび収縮率等を評価した。その結果、Mn 混合量によらず、化学組成のずれは約 5%であった。また、焼結による収縮率も Mn 混合量によらず 12~13%であった。

また、溶体化処理状態の Ti-(9-17)Mn 合金は、結晶粒直径約 100  $\mu\text{m}$  の等軸  $\beta$  粒を有しており、気孔率は約 6%であった。また、各合金の構成相は、 $\beta$  相、非熱的  $\omega$  相およびバインダーに含まれる炭素に由来する長さ約数 10  $\mu\text{m}$  および幅数  $\mu\text{m}$  の炭化チタンであった。 $\omega$  相の体積率は、Mn 含有量の増加に伴う  $\beta$  安定度の増加に伴って減少しており、Ti-15Mn および Ti-17Mn 合金では、 $\omega$  相は認められなかった(図2)。

#### (4) 溶体化処理状態での力学的特性

図3に溶体化処理状態の Ti-(9-17)Mn 合金の引張特性を示す。図3から Ti-9Mn 合金および Ti-12Mn 合金が Ti64 ELI 合金と同等以上の引張強度(最大引張強さおよび 0.2%引張耐力)を示すことがわかる。また、Ti-9Mn 合金

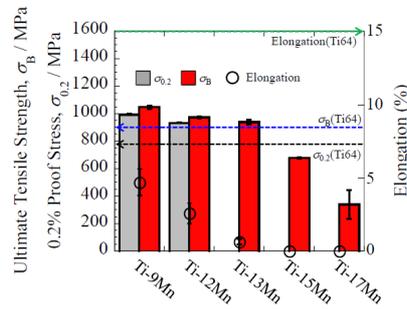


図3 溶体化処理状態の各 Ti-Mn 合金の引張特性

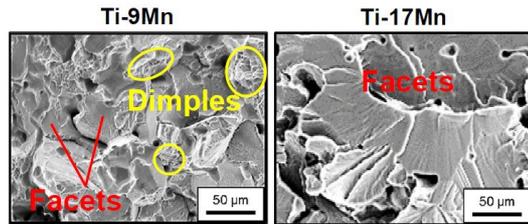


図4 溶体化処理状態の Ti-9Mn 合金および Ti-13Mn 合金の引張破面

が最も良い強度 - 延性バランス(最大引張強さ: 1050 MPa、0.2%引張耐力: 980 MPa、伸び: 5%)を示す。一方、Mn 混合量を増加させた場合、引張強度および伸びは減少している。各合金の引張破面の観察を行った結果、Ti-9Mn 合金の場合はディンプルとファセットが観察されたのに対して、Ti-17Mn 合金の場合にはファセットのみが観察された(図4)。この結果は、Mn 含有量の増加にともない、破壊形態が脆性 + 延性混合破壊から脆性破壊へと変化することを示唆している。この脆化には、Mn 原子による固溶強化および炭化チタンの存在が影響を及ぼしていると考えられる。

一方、溶体化処理状態の各合金の弾性率は、Mn 混合量の増加に伴い、89 GPa(Ti-9Mn)から 103 GPa(Ti-17Mn)まで増加した。一般的に、 $\omega$  相の減少は、弾性率を減少させることが知られている。しかし、本合金においては、Mn の固溶による弾性率の増加が  $\omega$  相の減少による弾性率の低減効果より大きいと考えられる。以上の結果から、本合金で見られる弾性率の特異な挙動は、Mn の固溶による影響が大きいことが示唆された。

#### (5) 冷間圧延状態での微細組織

図5に圧下率 90%の冷間圧延加工前後の Ti-13Mn 合金の光学顕微鏡像を示す。冷間圧延加工前に見られる気孔は、加工後消失した。また、X線回折プロファイルのピーク幅から冷間圧延加工前後の転位密度を見積もった結果、 $0.12 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ (加工前)から圧下率 90%の冷間圧延加工により  $2.81 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ へと増加することがわかった。さらに、TEMを用いて構成相を解析した結果、冷間圧延加工前後で顕著な  $\omega$  相の増加が認められたことから、冷間圧延加工により、変形誘起  $\omega$  相が形成されることが示唆された。

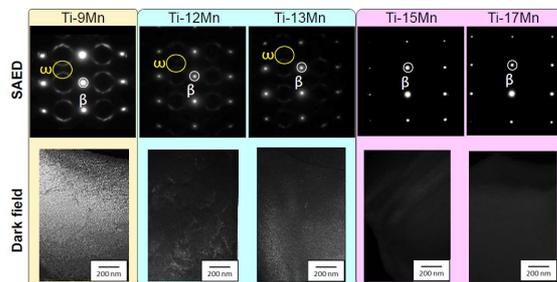
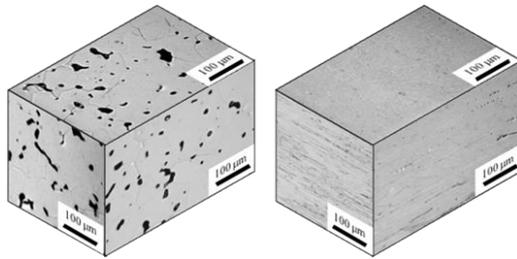


図2 各溶体化処理状態の各 Ti-Mn 合金の制限視野電子回折像および暗視野像



(a)溶体化処理状態 (b)冷間圧延状態

図 5 溶体化処理状態および冷間圧延状態の Ti-13Mn 合金の光学顕微鏡像

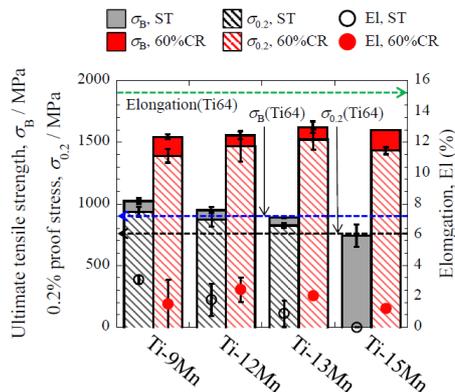


図 6 冷間圧延状態の各 Ti-Mn 合金の引張特性

#### (6) 冷間圧延状態での力学的特性

圧下率 60%の冷間圧延加工を施した Ti-(9-15)Mn 合金の引張特性を図 6 に示す。Mn 混合量によらず、冷間圧延加工を施すことにより引張強度が増加することがわかった。特に Ti-13Mn 合金の増加率が高いことから、本合金に対して、圧下率 90%の冷間圧延加工を施した。この場合の最大引張強さは 1850 MPa で、0.2%引張耐力は 1820 MPa であり、チタン合金のトップレベルの引張強度が得られている。一方、冷間圧延加工前後で伸びは大きく変化していない。圧下率 90%の冷間圧延加工を施した Ti-13Mn 合金の伸びは 1.5%である。

冷間圧延加工による引張強度の大幅な増加は、気孔率の減少による応力集中の低減、転位密度の増加による加工硬化および炭化チタンと変形誘起ω相による分散強化によると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, P. F. Santos, Y. Itoh, and M. Ikeda、DEVELOPMENT OF LOW-COST HIGH-STRENGTH BETA-TYPE TITANIUM ALLOYS USING A METAL INJECTION MOLDING、Materials Science and Technology 2014 Proceedings、査読あり、2014、1551-1558

H. Yilmazer, Mitsuo Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda and Y. Todaka、Advanced Materials Research、Nanostructure and Fatigue Behavior of β-Type Titanium Alloy Subjected to High-Pressure Torsion after Aging Treatment、査読あり、9-14、2014、891-892、DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.891-892.9

Ken Cho, Mitsuo Niinomi, Masaaki Nakai, Junko Hieda, Pedro Fernandes Santos, Yoshinori Itoh, Tomokazu Hattori, Masahiko Ikeda、Mechanical and Biological Biocompatibility of Novel β-Type Ti-Mn Alloys for Biomedical Applications、Materials Science Forum、査読あり、783-786、2014、1232-1237、DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.783-786.1232

K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, Y. Itoh and M. Ikeda、Mechanical Properties, Microstructures, and Biocompatibility of Low-Cost β-Type Ti-Mn Alloys for Biomedical Applications、Ceramic Transactions、査読あり、251、2014、21-30 DOI: 10.1002/9781118995235.ch3

K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, Y. Itoh and M. Ikeda、Mechanical Properties of Low-Cost Beta-Type Ti-Mn Alloys Fabricated by Metal Injection Molding、The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing Proceedings、査読あり、2013、1115-1122、DOI: 10.1002/9781118792148.ch136

〔学会発表〕(計 26 件)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、劉 恢弘、Pedro Fernandes Santos、変形機構制御による Mo 添加 β 型 Ti-Mn 系合金の強度 - 延性バランスの改善、日本鉄鋼協会第 169 回春季講演大会、2015.3.18-3.20、東京大学(東京都目黒区)

Pedro F. Santos, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, Masaaki Nakai, Huihong Liu、Mechanical properties of new Ti-Mn-Mo alloys for use in biomedical applications、日本金属学会 2015 年春期講演大会、2015.3.18-3.20、東京大学(東京都目黒区)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、Pedro F. Santos、低コスト型 Ti-Mn-Mo 合金の微細組織および力学的特性に及ぼす Mo の影響、軽金属学会第 127 回秋期大会、2014.11.15-11.16、東京工業大学(東京都目黒区)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、Pedro Fernandes Santos、伊藤芳典、池田勝彦、金属粉末射出成形法により作製した低コスト Ti-Mn 合金のミクロ組織および力学的特性、

日本歯科理工学会第 64 回秋期学術講演会、2014.10.4-10.5、アステールプラザ(広島県広島市)

K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, Y. Itoh and M. Ikeda, Development of low-cost high-strength  $\beta$ -type Ti alloys using a metal injection molding, Materials Science and Technology Conference and Exposition (MS&T) 2014, 2014.10.12-10.16, Pittsburgh (USA)

K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, A. Liens and M. Ikeda, Evaluation of long-term mechanical and biological biocompatibility of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys for biomedical applications, Materials Science and Technology Conference and Exposition (MS&T) 2014, 2014.10.12-10.16, Pittsburgh (USA)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、Pedro Fernandes Santos、伊藤芳典、池田勝彦、金属粉末射出成形法を用いて作製した低コスト型 Ti-Mn 合金の冷間圧延による高強度化、日本金属学会 2014 年 秋期講演大会、2014.9.24-9.26、名古屋大学(愛知県名古屋市)

Pedro F. Santos, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, Masaaki Nakai, Yoshinori Itoh, Masahiko Ikeda, Mechanical properties, microstructures and biocompatibility of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys fabricated by CCLM and MIM methods, 日本金属学会 2014 年 秋期講演大会、2014.9.24-9.26、名古屋大学(愛知県名古屋市)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子、Pedro Fernandes Santos、伊藤芳典、池田勝彦、浮揚溶解法および金属粉末射出成型法を用いて作製した低コスト型 Ti-Mn 合金の力学的特性と微細組織、軽金属学会第 126 回春期大会、2014.5.17-5.18、広島大学(広島県東広島市)

P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Itoh and M. Ikeda, Relationship between microstructures and mechanical properties of metal injection molded Ti-Mn alloys, 平成 25 年度日本金属学会東北支部研究発表大会、2014.1.13、名取市文化会館(宮城県名取市)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子、Pedro Fernandes Santos、服部友一、大津直史、池田勝彦、In-vitro および In-vivo 試験による低コスト型 Ti-Mn 合金の生体適合性評価、平成 25 年度日本金属学会東北支部研究発表大会、2014.1.13、名取市文化会館(宮城県名取市)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子、

Pedro Fernandes Santos、伊藤芳典、池田勝彦、金属粉末射出成形を用いて作製した型 Ti-Mn 合金の力学的特性に冷間圧延が及ぼす影響、日本鉄鋼協会第 167 回春季講演大会、2014.3.21-3.24、東京工業大学(東京都目黒区)

P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Itoh and M. Ikeda, Comparison of mechanical properties of low-cost  $\beta$ -type Ti-xMn alloys for biomedical applications fabricated by CCLM and MIM method, 日本金属学会 2014 年春期大会、2014.3.21-3.24、東京工業大学(東京都目黒区)

P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Itoh and M. Ikeda, Investigation of relationship between microstructures and mechanical properties of Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding for biomedical applications, 第 126 回金属材料研究所(秋季)講演会、2013.11.28-11.29、東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子、Pedro Fernandes Santos、服部友一、池田勝彦、擬似生体環境および生体内での金属溶出に着目した新規生体用型 Ti-Mn 合金の生体適合性評価、第 126 回金属材料研究所(秋季)講演会、2013.11.28-11.29、東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市)

P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda and Y. Itoh, Microstructures and mechanical properties of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys fabricated by metal injection molding for biomedical applications, 第 125 回金属材料研究所(春季)講演会、2013.5.22、東北大学金属材料研究所(宮城県仙台市)

P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Itoh and M. Ikeda, Relationship between mechanical properties and microstructures of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys for biomedical applications, 日本金属学会 2013 年度秋期大会、2013.9.17-9.19、金沢大学(石川県金沢市)

趙 研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子、Pedro Fernandes Santos、服部友一、池田勝彦、生体用低コスト型 Ti-Mn 合金の動物試験による骨形成能評価および擬似体液中での Mn イオンの溶出量評価、日本金属学会 2013 年度秋期大会、2013.9.17-9.19、金沢大学(石川県金沢市)

P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Itoh and M. Ikeda, Microstructures and mechanical properties of Ti-Mn alloys for biomedical applications produced by metal injection molding and cold crucible levitation

melting、第21回日本機械学会 機械・材料加工技術講演会(M&P2013)、2013.11.9-11.10、首都大学東京(東京都八王子市)

趙 研、日本チタン協会チタン若手研究者・技術者交流会、新規生体用チタン合金としての低コスト型 Ti-Mn 合金の開発、2013.11.15、新日鐵住金株式会社製鋼所(大阪府大阪市)

②1 趙 研、新家光雄、仲井正昭、稗田純子、Pedro Fernandes Santos、平野光弘、大津直史、服部友一、池田勝彦、生体用型チタン-マンガン合金の細胞試験および動物試験に基づいた生体適合性評価、第35回日本バイオマテリアル学会大会、2013.11.25-11.26、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

②2 K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos、Mechanical Properties of Low-Cost  $\beta$ -Type Ti-Mn Alloys Fabricated by Metal Injection Molding、The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing、2013.8.4-8.9、Waikoloa(USA)

②3 P. F. Santos, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Itoh and M. Ikeda、Investigation of Mechanical biocompatibility of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys for biomedical applications fabrication by metal injection molding、XII Brazilian MRS Meeting、2013.9.29-10.3、Campos do Jordao (Brazil)

②4 K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, Y. Itho, N. Ohtsu, M. Hirano and M. Ikeda、Mechanical properties, microstructures and biocompatibility of low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys for biomedical applications、Materials Science and Technology Conference and Exposition (MS&T) 2013、2013.10.27-10.31、Montreal (Canada)

②5 K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, Y. Itho, N. Ohtsu, M. Hirano and M. Ikeda、Mechanical and Biological Biocompatibility of Newly Developed Beta-type Ti-Mn alloys for Biomedical Applications、The 8th International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC'2013)、2013.12.2-12.6、LasVegas (USA)

②6 K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, P. F. Santos, Y. Itho, N. Ohtsu, M. Hirano, T. Hattori and M. Ikeda、Investigation of biocompatibility of high strength low-cost  $\beta$ -type Ti-Mn alloys for biomedical applications、The International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS'13)、2013.12.14、名古屋大学(愛知県名古屋市)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

趙 研 (CHO, Ken)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：00633661