

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2012～2016

課題番号：24246111

研究課題名(和文)骨の力学機能に立脚した脊椎固定用異方性材料デザイン

研究課題名(英文) Analysis of mechanism of peculiar high strength and ductility of metastable beta-type titanium alloy with high oxygen content for structural biomaterials

研究代表者

新家 光雄 (NIINOMI, MITSUO)

名城大学・理工学部・特任教授

研究者番号：50126942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,400,000円

研究成果の概要(和文)：型低弾性率Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNTZ)およびTi-Cr系合金につき、特にユビキタス元素である酸素(O)に注目し、従来では脆化をもたらすと考えられてきた高O濃度としたり、CrおよびO量を制御することにより、 ω 相、 α'' マルテンサイトあるいは双晶を適切に誘起すること、さらには超塑性歪加工、微粒子衝突やキャビテーションピーニングを施すことにより、両合金の高強度・高延性化、高疲労強度化、自己ヤング率調整機能の付与を達成した。TNTZでは、単結晶を用いて変形挙動を解析し、同合金単結晶が塑性的には異方性を示す、弾性的には等方性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Focusing on the Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and Ti-Cr system alloys, their strength and ductility balance, fatigue strength, and self-adjustability of Young's modulus were significantly improved by properly inducing omega phase, alpha'' martensite phase or twins through adding a large amount of O, which is believed to enhance the brittleness of titanium alloys, or controlling Cr and O contents, and further by super plastic deformation, fine particle bombardment, or cavitation peening. In TNTZ, as a result of analysis of deformation behavior single crystal, it was found that it exhibits the plastically almost-isotropic and elastically highly-anisotropic. This behavior is desirable for the development of single crystal beta-type titanium implant for substituting failed hard tissue.

研究分野：生体材料学

キーワード：生体用金属材料 ユビキタス元素 異方性 相変態 力学的特性

1. 研究開始当初の背景

近年、航空・宇宙産業や医科・歯科分野で多用されているチタンの結晶構造は、アパタイト結晶と同様に異方性の高い六方晶を有する。すなわち、チタンには、この異方性構造に基づいて、自然界の創製物と同様な高い異方性機能を持たせることが可能である。さらに、近年、我々のグループでは、チタン合金における幾つかの特異機能（インバー特性）析出軟化、特異な強度 - 延性バランスの発現とこうした現象がチタン特有の相変態現象とそれを支配するユビキタス侵入型元素（C、N、O）、もしくはユビキタス置換型元素（Fe、Cr）によってもたらされることを発見した。こうした新機能の発現は、チタン合金の異方性構造に由来する電子系（電子状態）と格子系（結晶構造）の相互作用に基づくと予想され、発現機構解明のためには実験系によるユビキタス元素含有新材料の研究・開発を主軸として進めるだけでなく、第一原理計算による電子系からのアプローチと最先端電子顕微鏡法をはじめとする可視化手法による格子系からのアプローチを重ね合わせることが不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では、(1) 自然界に学ぶべき異方性構造・異方性場の利用、さらには、(2) 異方性構造に由来するユビキタス元素のヘテロ占有と電子系への働きかけ、(3) 多様な相変態の利用による材料組織の制御と経験則のみに頼らない計算材料学の導入による電子レベルからの材料設計と学理構築を主眼とする。対象となるユビキタス元素は、最近我々のグループで異常現象が見出され、異方性場での相変態挙動と関連すると予想されている O を中心として、前述の C、N、Fe および Cr にターゲットを絞る。さらに、チタン合金の革新的機能化のために不可欠である相変態の内、近年その異常な振る舞いが我々のグループで見出された六方晶系か

らなる ω 相に焦点を絞るとともに、その他、(1) 相変態の立場からは、熱処理や加工誘起で形成される α' マルテンサイト、 α'' マルテンサイト、準安定 β 相、 $\alpha+\beta$ の 2 相構造、(2) 材料組織学的な立場からは、異方性構造を加味したミクロ元素分布、界面構造、転位に代表される格子欠陥等、多彩な異方性構造の制御を駆使してユビキタス元素に基づく合金設計と学理構築を研究代表者の長年に亘る生体材料研究の集大成として行う。

3. 研究の方法

特定の方向に最大限の機能を発揮できるような異方性チタン合金、もしくは ω 相などの異方性析出相を含むチタン合金を開発する。さらには、生体骨が本質的に有する異方性骨機能に学び、脊椎に負荷される応力方向を考慮した脊椎固定器具用材料にまでその原理を拡張し、異方性機能を最大限発揮することができるユビキタス元素からなる異方性新材料を開発する。そのためには、材料組織学および相変態論的観点からの実験的研究を進めるとともに、異方性材料設計計算、異方的原子結合論、最先端可視化を行う。

4. 研究成果

(1) 本研究代表者らにより d 電子合金設計法を用いて設計・開発した低弾性率型生体用チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (TNTZ) に関し、ユビキタス元素である酸素 (O) を最大 0.7 mas までと従来であれば脆化すると考えられてきた高濃度まで添加した場合の引張特性を調べた結果、低酸素濃度 (約 0.3 mass%) までは O 濃度の増加に伴い強度は上昇したが延性が著しく低下した。しかし、O が 0.7 mass% の高濃度となると強度および延性がともに上昇し、これまでの通説とは全くことなる現象を示すことが確実となった。弾性率は、O 濃度の上昇によりやや上昇した。異なる歪量で引張変形させた引張試験片表面での変形帯の観察から、低 O 濃

度では直線的な滑り帯が形成され、結晶粒界へ衝突することから粒界破壊傾向であるが、高 O 濃度になると多重すべり変形に変化し、粒内延性破壊傾向に移行することが明らかとなった。これが高酸素濃度での高強度・延性の要因となると結論付けられた。

疲労強度（動的力学特性）に関しても調査したが、その場合には O 濃度の上昇とともに疲労強度は上昇し、引張強度・高延性（静的力学特性）の場合とは異なる傾向をした。また、その場合、 α'' マルテンサイトが誘起され、その幅が O 濃度の上昇に伴い減少した。したがって、O の固溶強化および α'' マルテンサイトの微細化強化により疲労強度の上昇に至ったと考えられた。

(2) TNTZ では、やはりこれまでの通説とは異なり、高 O 濃度ほど時効 相が安定化することを見出しているが、これに関して 3次元アトムプローブによる可視化および元素分析により、相に O が固溶し、相を安定化することを明らかとした。

(3) TNTZ は、脊柱矯正器具用ロッドへの適用が期待できるが、患者側に取って有利な低弾性率特性に特化しており、外科医側に取って有利な変形部高弾性率特性（スプリングバック抑制特性）を有していないことから安価な Cr に着目し、室温にて変形部に高弾性率となる 相が誘起する 型 Ti-12Cr 合金を提案した。このヤング率自己調整型チタン合金製ロッドでは、全体が低弾性率となり、変形部のみが高弾性率となりスプリングバックの低下を達成できた。

(4) TNTZ や Ti-12Cr を脊柱矯正用ロッドへ適用するためには、さらなる高強度化が要求されるため、前者では高圧振り加工（HPT）や微粒子衝突法により高強度化を達成した。また、O 添加による固溶強化により、

ロッドに必要な耐摩耗性の改善にも成功した。

後者では、d 電子合金設計法を適用しての Cr および O 量の適正化により、変形誘起塑性（TWIP）を発現させての高強度・高延性化を達成できる Ti-11Cr-0.2O 合金を提案した。

(5) TNTZ および Ti-12Cr 合金を脊柱矯正器具用ロッドへ実用化をするために重要である圧縮疲労強度の改善にキャビテーションピーニングを適用し、両合金の圧縮疲労強度の改善を達成した。特に、Ti-12Cr 合金での圧縮疲労強度の改善が著しく、その原因が残留応力だけでなく、高強度化に著しく寄与する 相が変形誘起されるためであることを明確とした。

(6) TNTZ の単結晶を用いて変形挙動解析したところ、本合金では塑性特性は等方的であるが弾性特性は非等方的であることが判明した。この変形挙動は、硬組織代替インプラント材料として適している。

<引用文献>

M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi, X. Feng and M. Ogawa, Anomalous Thermal Expansion of Cold-Rolled Ti-Nb-Ta-Zr Alloy, Mater. Trans., 50 巻, 2009. 423-426.

K. Hagihara, M. Niinomi and T. Nakano, Controlling Factors on the Fatigue Behaviour of Ti-Nb-Ta-Zr Alloys Single Crystals, Proc. PFAM18, 2009), 1023-1030.

F. Geng, M. Niinomi, and M. Nakai, Observation of Yielding and Strain Hardening in a Titanium Alloy Having High Oxygen Content, Mater. Sci. Eng. A., 528 巻, 2011, 5435-5445.

M. Niinomi and M. Nakai, Unusual Effect of Oxygen on the Mechanical Behavior of a

β -type Titanium Alloy Developed for Biomedical Applications, Mater. Sci. Forum, 706-709 卷, 2012, 135-142.

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40件)

K. Hagihara, T. Nakano, H. Maki, Y. Umakoshi and M. Niinomi: Plastic Deformation Behavior of β -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy Single Crystals for Biomedical Applications, Scientific Report, 2016, DOI: 10.1038/srep29779.

H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai and K. Cho, β -type Titanium Alloys for Spinal Fixation Surgery with High Young's Modulus Variability and Good Mechanical Properties, Acta Biomaterialia, 24 卷, 2015, 361-369.

H. H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho, Changeable Young's Modulus with Large Elongation-to-Failure in β -type Titanium Alloys for Spinal Fixation Applications, Scripta Materialia, 82 卷, 2014, 29-32.

H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Y. Todaka, and T. Miyazaki, Mechanical Properties of a Medical β -type Titanium Alloy with Specific Microstructural Evolution through High Pressure Torsion, Mater. Sci. Eng. C, 33 卷, 2013, 2499-2507.

X. F. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda Optimization of Cr Content of Metastable β -type Ti-Cr Alloys with Changeable Young's Modulus for Spinal Fixation Applications, Acta Biomaterialia, 8 卷, 2012, 2392-2400.

[学会発表](計184件)

M. Niinomi, Enhancement of Mechanical Biocompatibility of Titanium Alloys by Deformation-induced Transformation,

Abstract of Thermec'2016, 30 May-3 Jun, 2016, Graz, Austria, (2016).

H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, and X. Cong, Abnormal Deformation Behavior in Oxygen-added Beta-type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloys for Biomedical Applications, PFAM XXIV, December 18-20, 2015, Centenary Memorial Hall, Senryama Campas, Kansai University, Osaka, Japan, (2015).

K. Narita, M. Niinomi, M. Nakai and Suyalatu, Development of a Spinal Fixation Rod with Low Rigidity and High Durability, The 5th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, AMDI-5, Conjunction with 6th IBB Frontier Symposium, Tokyo Medical and Dental University, Tokyo, Nov. 19, 2014.

M. Tane, T. Nakano, M. Niinomi and H. Nakajima, Low Young's Modulus in Ti-Nb-based Alloys with Low Body-centered Cubic Phase Stability, Thermec'2013, Dec. 2-6, 2013, Las Vegas, USA, 2013.

M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho, Improvement of Mechanical Strength of Titanium Alloys by Microstructure Refinement to Nano-size through High-pressure, PFAMXXI, (Processing and Fabrication of Advanced Materials XXI), 21, Dec. 10-13, 2012, Guwahati, India, 2012.

[図書](計4件)

M. Niinomi, Springer, Interface-Oral Health Science, 2017, 277.

P.F. Satos, M. Niinomi, H. Liu, M. Nakai, K. Cho, T. Narushima, K. Ueda, N. Ohtsu and M. Hirano, Interface-Oral Health Science, 2017, 277.

黒田健介, 新家光雄, 情報機構, 2017, 288.

M. Nakai, M. Niinomi, K. Cho and K. Narita, Springer, Interface-Oral Health Science, 2015, 12.

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 型強化チタン合金の製造方法
発明者: 塚原真宏、遠所茂夫、三坂佳孝、仲井正昭、新家光雄、成田健吾
権利者: 高周波熱錬株式会社、国立学校法人東北大学
種類: 特許
番号: 2015-155089
出願年月日: 2015年08月05日
国内外の別: 国内

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

東北大学研究者総覧

<http://db.tohoku.ac.jp/whois/detail/74a4104142dd0b7fd47a1d38d45286e.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

新家 光雄 (NIINOMI Mitsuo)

名城大学・大学院理工学研究科・特任教授

研究者番号：5 0 1 2 6 9 4 2

(2)研究分担者

仲井 正昭 (NAKAI Masaaki)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：2 0 4 3 1 6 0 2

稗田 純子 (HIEDA Junko)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：4 0 5 6 6 7 1 7

趙 研 (CHO Ken)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：0 0 6 3 3 6 6 1

劉 恢弘 (LIU Huihong)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：4 0 7 4 8 9 4 3

(3) 研究協力者

東 健司 (HIGASHI Kenji)

大阪府立大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号：5 0 1 7 3 1 3 3

上杉 徳照 (UESUGI Tokuteru)

大阪府立大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号：1 0 4 0 5 3 5 4

石本 卓也 (ISHIMOTO Takuya)

大阪大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号：5 0 5 0 8 8 3 5

今野 豊彦 (KONNO Toyohiko)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：9 0 2 6 0 4 4 7

佐藤 和久 (SATO Kazuhisa)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：7 0 3 1 4 4 2 4

赤堀 俊和 (AKAHORI Toshikazu)

名城大学・理工学部・准教授

研究者番号：0 0 3 2 4 4 9 2