

機関番号：14401

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760555

研究課題名（和文） 微細組織に依存する  $\beta$  型チタン合金の弾性特性の解明とその低ヤング率化研究課題名（英文） Development of  $\beta$ -phase Titanium Alloys with Low Young's Modulus

研究代表者

多根 正和 (TANE MASAKAZU)

大阪大学・産業科学研究所・准教授

研究者番号：80379099

研究成果の概要（和文）：生体用 Ti 合金として期待される 4 元系 Ti-Nb-Ta-Zr 合金単結晶の弾性特性に対して研究を行った。その結果、室温付近でのせん断弾性率  $c'$  および  $c_{44}$  の軟化が Ti-Nb-Ta-Zr 合金の多結晶ヤング率の低下の原因であることが明らかとなった。 $\omega$  相の生成は室温付近での  $c'$  および  $c_{44}$  の温度依存性を変化させ、さらに室温での  $c'$  および  $c_{44}$  を増加させるため、室温での多結晶ヤング率を増加させる。しかしながら、相安定性が低く  $c'$  および  $c_{44}$  の低い  $\beta$  相マトリックス中に  $\omega$  相が生成した場合は、それほど大きな弾性率増加は生じず、2 元系 Ti 合金の下限値に近い値を示す。そのため、Ti-Nb-Ta-Zr 合金における少量の  $\omega$  相の生成は、低ヤング率を保持しつつ、高強度化を図るための微細組織の制御に有効である。

研究成果の概要（英文）：Elastic properties of Ti-Nb-Ta-Zr alloys developed for biomedical application were investigated. It was found that shear moduli  $c'$  and  $c_{44}$  decrease upon cooling from room temperature, which gives rise to the low Young's modulus of polycrystals at room temperature. The formation of  $\omega$ -phase changes the temperature dependence of  $c'$  and  $c_{44}$  and increases  $c'$  and  $c_{44}$  at room temperature. Therefore, the formation of  $\omega$  phase increases the Young's modulus of polycrystals at room temperature. However, the formation of  $\omega$ -phase in the  $\beta$ -phase matrix exhibiting low  $\beta$ -phase stability and low  $c'$  and  $c_{44}$  does not cause a large increase of  $c'$  and  $c_{44}$ . Thus, the small amount of  $\omega$ -phase formation is useful for the control of microstructure which achieve a low Young's modulus compatible with a high strength.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究代表者の専門分野：弾性特性

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：構造・機能材料、生体材料、チタン合金、弾性特性、超音波計測

## 1. 研究開始当初の背景

人工骨等の生体硬組織代替材料として生体骨 (20~40 GPa) よりも高いヤング率を有す

る金属材料を用いた場合、生体骨との弾性率差により生体骨に十分な応力が加わらず骨量の減少および骨質の劣化が生じる。このた

め、生体用金属材料の低ヤング率化が強く求められている。現在、生体適合性かつ低ヤング率を示す金属材料として、生体適合性の高いTiに細胞無毒性の元素であるNb、Ta、Zr、Sn等を添加したbcc構造のβ型チタン合金(Ti-Nb-Ta-Zr、Ti-Nb-Ta-Zr-O、Ti-Nb-Sn、Ti-Nb-Al等)が高い注目を集め、その弾性特性に関して国内外において活発な研究がなされている。

従来の研究では、β型チタン合金の低ヤング率化を実現するためには、β相よりも弾性率が高いω相の生成を避け、組織をβ相の単相とすることが最も重要であると考えられてきた。しかしながら、最近、β相マトリクス中に微細なω相を積極的に分散させること、つまり微細組織の制御による強度特性の改善に注目がなされている。この場合、ω相の分散はヤング率を増加させるため、低ヤング率を保持しつつω相を分散させることが重要な課題となっている。ここで、β相の弾性率と同時にω相の弾性率も低下させ、ヤング率の増加が生じないように上手くω相を分散させることができれば、ω相の分散によっても低ヤング率を保持しつつ、高強度化を実現することが可能である。このためには、β相およびω相の弾性特性を解明し、ω相の分散状態、つまり微細組織が弾性率に及ぼす影響を明らかにした上で、適切にω相を分散させることが重要である。

## 2. 研究の目的

β型チタン合金は人工骨等の生体硬組織代替材料として期待されている。その高強度化を実現するためには、β相(bcc)中にω相(六方晶)を微細に分散させるといった微細組織の制御が重要である。この微細組織の制御は人工骨等において重要な特性である低ヤング率を保持しつつ、実現されなければならない。このためにはβ相と同時にω相の弾性率を低下させることに加えて、ω相の分散状態がヤング率に及ぼす影響を詳細に明らかにした上で、ω相を適切に分散させる必要がある。しかしながら、β相を低ヤング率化するための明確な指針のみならず、ω相の弾性率すら十分に明らかにされていない。本研究では、β相単相に加えて、β相中にω相もしくはα”マルテンサイト相が微細に分散したβ型チタン合金単結晶の弾性率を測定し、ω相およびα”マルテンサイト相の弾性特性を明らかにすることにより、低ヤング率を保持したω相の分散状態、つまり微細組織制御を実現するための基礎的知見を確立する。

## 3. 研究の方法

アーク溶解によりTi-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr (mass%)の組成を有する

母合金を作製した。光学式浮遊帯域溶融法により結晶成長速度2.5 mm/hにて、それぞれの組成の単結晶を育成した。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zrにおいては、得られた単結晶を1063 K-3.6 ksで保持後、水冷により溶体化処理し、β相に単相化した。一方、Ti-25Nb-10Ta-5Zrに対しては、急冷によるマルテンサイト変態を避けるために、1063 K-3.6 ksで保持後、空冷を行った。溶体化処理された単結晶から全ての面が{100}面に平行な5 mm角程度の直方体試料を切り出し、直方体試料の固有振動数から弾性率を決定する手法である超音波共鳴法に電磁超音波共鳴法を組み合わせた手法により、その試料の単結晶弾性率( $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$ )を室温から200Kまでの冷却過程で測定した。また、室温から90 K付近までの温度範囲において透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い、相の同定を行った。

## 4. 研究成果

図1にTi-29Nb-13Ta-4.6ZrおよびTi-25Nb-10Ta-5Zrの溶体化処理材の室温での電子線回折像および暗視野像を示す。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zrの溶体化処理材はβ相の単相であるが、Ti-25Nb-10Ta-5Zrの溶体化処理材の微細組織はβ+ωの2相組織である。Ti-30Nb-10Ta-5ZrおよびTi-30Nb-10Ta-5Zrにおいても、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zrと同様に室温にてβ相単相であることが明らかとなった。

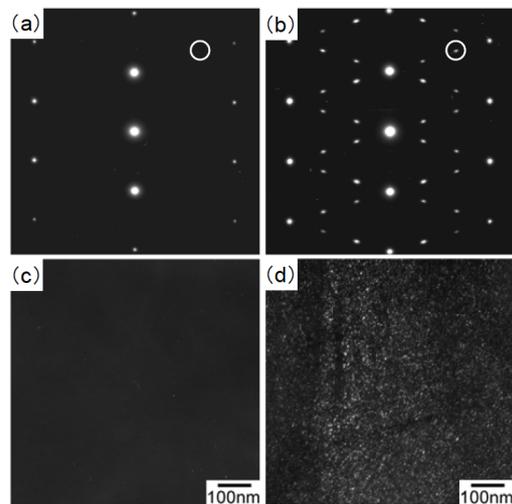


図1: (a, c) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr および (b, d) Ti-25Nb-10Ta-5Zr 溶体化処理材の電子線回折像(上)および暗視野像(下)。電子線方向はβ相の $[113]_{\beta}$ 方向である。

図2に室温以下の様々な温度にてTEMにより観察を行った Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr および Ti-30Nb-10Ta-5Zr の明視野像を示す。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr および Ti-30Nb-10Ta-5Zr の両方の合金において、観察された温度の範囲でβ相のマトリックス中にバンド状の相が生成していることが明らかとなった。電子線回折像の解析により、生成相はα”マルテンサイト相であることが明らかとなった。Ti-35Nb-10Ta-5Zr の観察においても、室温以下の低温域においてα”マルテンサイト相が生成することがTEMによる明視野像および電子線回折像の観察により明らかとなった。

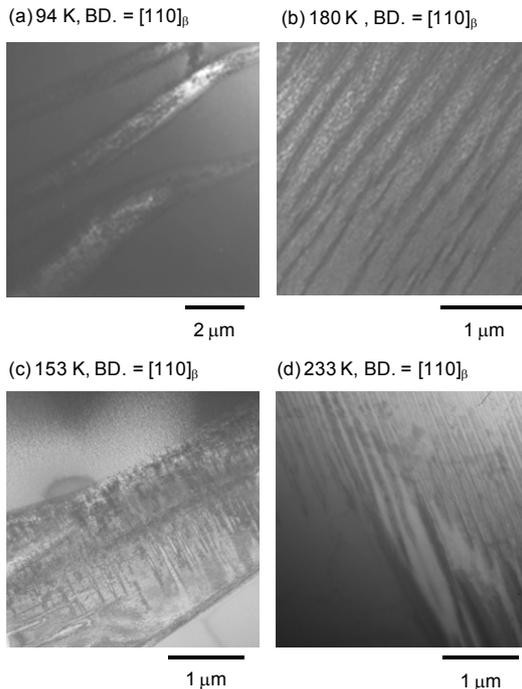


図2：(a, b) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr および(c, d) Ti-30Nb-10Ta-5Zr の室温以下の低温での明視野像。(a) 94 K, (b) 180 K, (c) 153 K, (d) 233 K。BD. は電子線の方向を表す。

図3に室温での Ti-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zr のせん断弾性率  $c'$  の電子濃度 ( $e/a$ ) 依存性と2元系 Ti-Nb、Ti-V、Ti-Cr 合金の過去の文献値との比較を示す。ここで電子濃度  $e/a$  は、1原子当りの  $s$  軌道と  $d$  軌道の電子数の平均値である。2元系 Ti 合金では、電子濃度  $e/a$  の減少にしたがって、せん断弾性率  $c'$  が単調に減少する。これは、せん断弾性率  $c'$  がβ相(BCC構造)の安定性に大きく依存することに起因する。室温にてβ相単相である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr のせん断弾性率  $c'$  は2元系 Ti 合金の弾性率よりも

小さいことが明らかとなった。これは、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr のβ相が2元系 Ti 合金のβ相と比較して極めて不安定であることを意味する。一方、室温にてβ+ω相の Ti-25Nb-10Ta-5Zr の弾性率はβ相単相の他の4元系 Ti 合金の弾性率よりも大きく、β相の生成が  $c'$  を増加させることが明らかとなった。

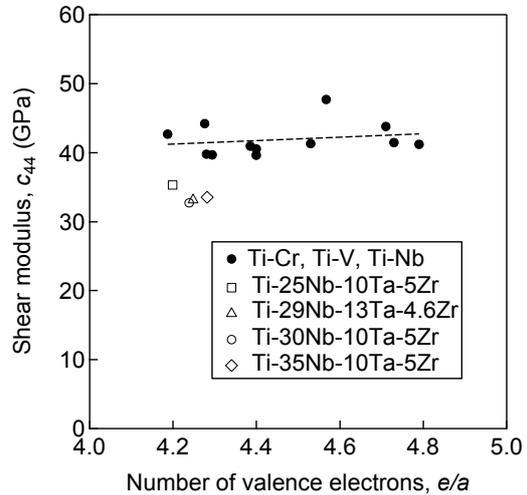


図3：室温での Ti-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zr のせん断弾性率  $c'$  の電子濃度 ( $e/a$ ) 依存性と2元系 Ti-Nb、Ti-V、Ti-Cr 合金の過去の文献値との比較。

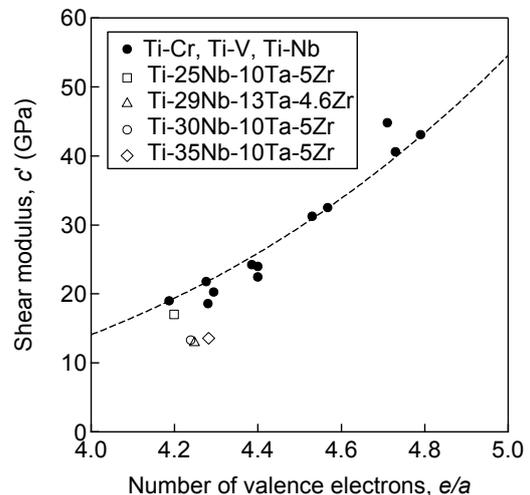


図4：室温での Ti-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr のせん断弾性率  $c_{44}$  の電子濃度 ( $e/a$ ) 依存性と2元系 Ti-Nb、Ti-V、Ti-Cr 合金の過去の文献値との比較。

図4に室温でのTi-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c_{44}$ の電子濃度( $e/a$ )依存性と2元系Ti-Nb、Ti-V、Ti-Cr合金の過去の文献値との比較を示す。2元系Ti合金では、電子濃度 $e/a$ の値によらず、せん断弾性率 $c_{44}$ はほぼ一定であることがわかる。一方で、Ti-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c_{44}$ は、2元系Ti合金の $c_{44}$ よりも小さいことがわかる。また、室温にて $\beta + \omega$ 相のTi-25Nb-10Ta-5Zrの弾性率は室温で $\beta$ 相単相の他の4元系合金よりも若干大きく、 $\beta$ 相の生成が $c_{44}$ を増加させることが明らかとなった。

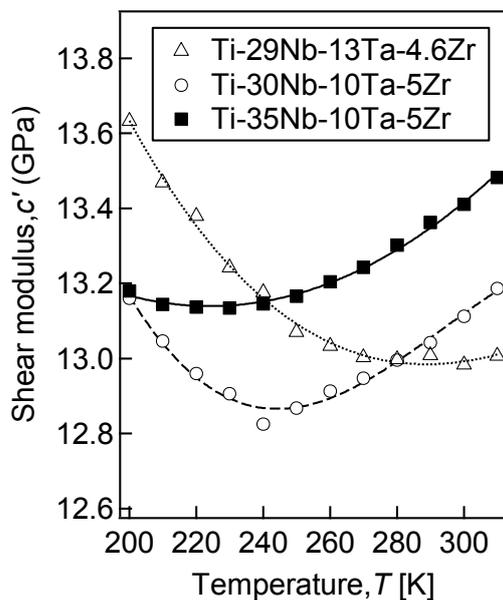


図 5 : Ti-25Nb-10Ta-5Zr、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c'$ の温度依存性。

図5にTi-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c'$ の温度依存性を示す。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zrのせん断弾性率 $c'$ は室温(300 K)付近で極小値を示し、温度低下に伴って増加する。この温度低下に伴う $c'$ の増加は、TEM観察により明らかとなった室温以下での $\alpha''$ マルテンサイト変態によるものであると考えられる。一方、Ti-30Nb-10Ta-5ZrおよびTi-35Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c'$ は室温付近で温度低下に伴って低下し、極小値を示した後に増加する。このような、室温付近でのせん断弾性率 $c'$ の低下は、 $\beta$ 相の不安定性に起因するものであると考えられる。また、極小値を示した温度以下での $c'$ の増加は、TEM観察により明

らかとなった $\alpha''$ マルテンサイト変態によるものであると考えられる。

図6にTi-25Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c'$ の温度依存性を示す。他の3種類の4元系チタン合金とは異なり、温度低下に伴って $c'$ が増加することが明らかとなった。これは、 $\beta$ 相中に生成した $\omega$ 相の温度低下に伴う体積分率の増加によるものであると考えられる。

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-30Nb-10Ta-5Zr、Ti-35Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c_{44}$ は $c'$ と同様に室温付近で温度低下に伴って低下することが明らかとなった。一方で、Ti-25Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c_{44}$ は、温度低下に伴って増加することが明らかとなった。これらの結果は、 $\omega$ 相の生成が $c'$ および $c_{44}$ の温度依存性に大きな影響を及ぼすことを意味する。また、せん断弾性率 $c'$ および $c_{44}$ の室温付近での低下(軟化)は、室温付近での $c'$ および $c_{44}$ の低下を引き起こすため、4元系Ti-Nb-Ta-Zr合金の $c'$ および $c_{44}$ が2元系Ti合金の $c'$ および $c_{44}$ よりも低い原因であると考えられる。

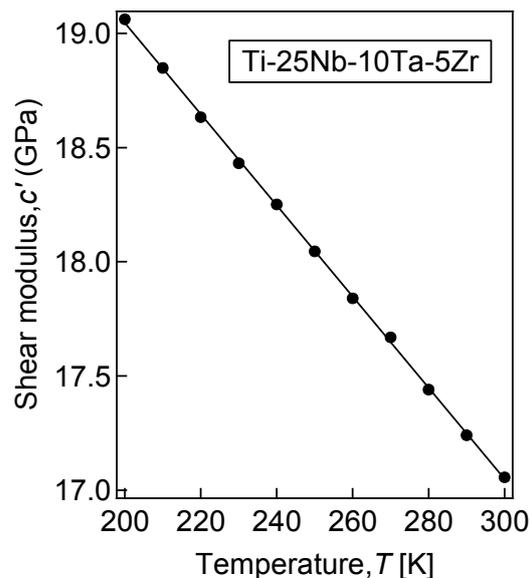


図6: Ti-25Nb-10Ta-5Zrのせん断弾性率 $c'$ の温度依存性。

Hill近似による解析により、 $c'$ および $c_{44}$ の低下がTi-Nb-Ta-Zr合金の多結晶ヤング率の低下の原因であることが明らかとなった。 $\omega$ 相の生成は室温付近での $c'$ および $c_{44}$ の温度依存性を変化させ、さらに室温での $c'$ および $c_{44}$ を増加させるため、室温での多結晶ヤング率を増加させる。しかしながら、相安定性が低く $c'$ および $c_{44}$ の低い $\beta$ 相マトリックス中に $\omega$ 相が生成した場合は、それほど大きな弾性率増加は生じず、図3および図4に示すように2元系Ti合金の下限値に近い値

を示す。そのため、少量の $\omega$ 相の生成は、低ヤング率を保持しつつ、高強度化を図るための微細組織の制御に有効である。

## 5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕 (計1件)

- ① M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Mori and H. Nakajima, Low Young's Modulus of Ti-Nb-Ta-Zr Alloys Caused by Softening in Shear Moduli  $c'$  and  $c_{44}$  near Lower Limit of Body-centered Cubic Phase Stability, Acta Materialia, Vol. 58, pp. 6970-6978, (2010), 査読有.

〔学会発表〕 (計2件)

- ① 多根正和、加工を施したTi-Nb-Ta-Zr-0合金の弾性異方性、日本金属学会 2010年秋期大会、2010年9月25日、北海道大学(札幌市)
- ② 多根正和、Ti-Nb-Ta-Zr-0合金単結晶の弾性特性、日本金属学会、2009年9月17日、京都大学(京都市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

多根 正和 (TANE MASAKAZU)  
大阪大学・産業科学研究所・准教授  
研究者番号：80379099

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当者なし