

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 18 日現在

機関番号：11301
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23700553
 研究課題名（和文）高圧ねじり加工を有する生体用 β 型チタン合金創出のためのプロセスデザイン
 研究課題名（英文）Process design for producing biomedical β -type titanium alloys with high biocompatibility
 研究代表者
 仲井 正昭（NAKAI MASAOKI）
 東北大学・金属材料研究所・准教授
 研究者番号：20431603

研究成果の概要（和文）：高圧ねじり加工を施した生体用 β 型チタン合金（Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金）に形成される、エッチング溶液により腐食されない相（特異相）が、母相よりも優れた耐食性を示す原因について検討した。試料中の元素濃度分布を分析した結果、特異相と母相とで構成元素の分布状況に違いが認められ、特異相部は母相部に比べて元素濃度分布が均一であった。この均一な元素濃度分布は、高圧ねじり加工による強力な機械的攪拌効果により得られたと考えられ、特異相部が母相部よりも優れた耐食性を示す主要因となっていると考えられる。

研究成果の概要（英文）：A specific phase that is not etched during etching because of higher corrosion resistance to an etching solution is formed in a biomedical β -type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, subjected to high pressure torsion. Higher corrosion resistance of the specific phase than that of matrix was elucidated in this study. It is found that the alloying element distribution in the specific phase is different from that in the matrix; the alloying element is distributed more homogeneously in the specific phase than the matrix. This homogeneous element distribution is considered to be obtained by strong mechanical stir of high pressure torsion, and to cause higher corrosion resistance of the specific phase than that of the matrix.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：生体用金属材料

科研費の分科・細目：人間医工学・医用生体工学・生体材料学

キーワード：チタン合金、強加工、耐食性

1. 研究開始当初の背景

超高齢社会を迎えた我が国において、QOL（Quality of life）向上のための医療器具の高性能化は不可欠である。医療器具の構成部材のうち、金属材料は、セラミックス材料や高分子材料に比べて高い力学的信頼性を有することから、特に大荷重が負荷される生体硬組織（骨や歯等）を代替する役割を担っている。このような生体硬組織代替用金属材料には、力学的信頼性に加え、生体硬組織との力学的整合性および生物学的親和性も求

められる。そこで、研究代表者らはこれまでに生体に対する毒性・アレルギー性の報告がない元素のみにより構成され、金属材料としては極めて低く生体硬組織と類似した弾性率を有する生体用 β 型 Ti 合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（TNTZ）を開発し、基礎および応用の両面から研究を続けてきた。TNTZ は、溶体化状態において最も低い弾性率を示すが、実用化のためには強度の改善が必要である。TNTZ の低弾性率を維持しながら高強度化するためには、結晶構造を変えず

に強化を図ることができる転位強化や結晶粒微細化強化が有望であると考えられた。そこで、汎用塑性加工法の限界を超えた巨大歪みを導入することができる高圧ねじり（HPT）加工に着目し、高強度化を試みた。その結果、強度等の力学的特性の変化に加え、HPT 加工を施した TNTZ には、図 1 に示すように、冷間圧延を施した場合には認められなかったエッチング溶液により腐食されない帯状の特異相が試料断面中央部に形成されるという興味深い現象が認められた。この特異相は、エッチング溶液により腐食されないことから母相よりも優れた耐食性を有することが示唆される。耐食性は、工業用金属材料でも重要であるが、生体用金属材料では、毒性・アレルギー性との相関があることから、さらに重要度が高い。したがって、この特異相の高耐食性の原因を明らかにすることにより、別途、表面処理等を施すことなく、金属材料の毒性・アレルギー性を低減・排除するための指針が得られると考えられる。

2. 研究の目的

チタン合金の耐食性は、その表面に形成される不動態皮膜の特性により決定づけられると考えられる。したがって、特異相部の高耐食性は、母相部に比べて耐食性の高い不動態皮膜が形成されていることに起因していると予想される。そこで、本研究では、このような予想に基づき、HPT 加工により TNTZ に形成する特異相の高耐食性の原因について検討することとした。

3. 研究の方法

TNTZ 熱間鍛造材に 1063K の真空中で 3.6ks 保持後水冷の溶体化処理を施し、圧下率 80% 以上の冷間圧延後、HPT 加工を施した。HPT 加工は、加工圧力を 1.25GPa とし、回転数を 1~60 回とした。

HPT 加工を施した TNTZ の内部構造・組織を光学顕微鏡、透過電子顕微鏡（TEM）および X 線回折（XRD）等を用いて観察・分析した。電界放射型 X 線マイクロアナリシス（FE-EPMA）を用いて、軽度のエッチング後

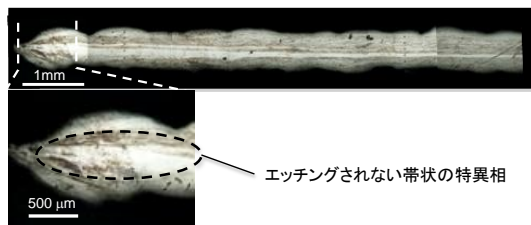


図 1 HPT 加工を施した TNTZ 試料断面の光学顕微鏡観察結果（圧力：1.25GPa、回転速度：0.2rpm、回転数：10 回）

の特異相部および母相部の元素濃度分布を測定した。さらに、照射面積を 20 μm まで絞ることができる X 線光電子分光（XPS）により、試料断面内で測定位置を変化させて変えて不動態皮膜の化学組成を測定した。

4. 研究成果

図 2 に HPT 加工を施した TNTZ 断面の光学顕微鏡観察結果を示す。HPT 加工により TNTZ 試料断面に観察される特異相は、いずれの回転数の処理を施した後にも認められ、回転数を増加させるほど厚さが増大する。さらに、同一試料内においては、回転中心部よりも端部に近づくほど、特異相の厚さが大きくなる。これらの結果は、特異相の形成が歪みの加わり方に依存することを示唆しており、歪みが大きく加わる部位ほど特異相が形成しやすいことが明らかとなった。

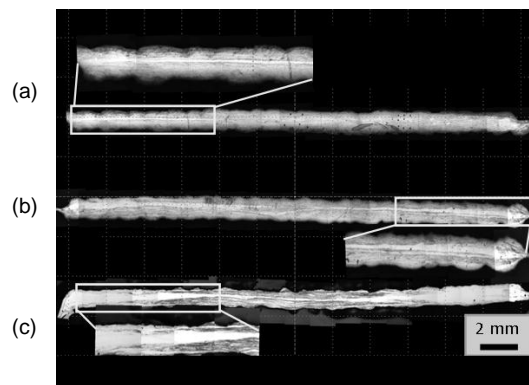


図 2 種々の回転数の HPT 加工を施した TNTZ 試料断面の光学顕微鏡観察結果（HPT 加工の回転数：(a) 1 回、(b) 5 回、(c) 60 回）

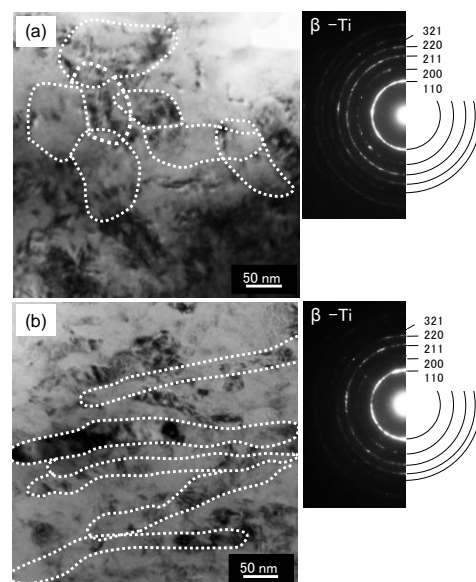


図 3 HPT 加工を施した TNTZ（回転数：20 回）の (a) 母相部および (b) 特異相部の TEM 観察結果

図3にHPT加工を施したTNTZの母相部および特異相部のTEM観察結果を示す。電子線回折像から、両部位とも β 相からなっており、結晶構造の違いは認められない。また、両部位とも、非常に微細な亜結晶粒からなる点も同様である。しかし、特異相部は、母相部に比べて、大きな歪みが加わっており、亜結晶粒は加工方向に伸長していることが明らかとなった。

図4にFE-EPMAにより分析したHPT加工を施したTNTZ試料断面の元素濃度分布を示す。タンタル(Ta)以外の元素分布には偏りがほとんどないが、Taについては、特に母相部において、濃度分布に濃淡が認められる。このエッチング後の母相部のTaの不均一な濃度分布は、エッチング中の選択溶解により、エ

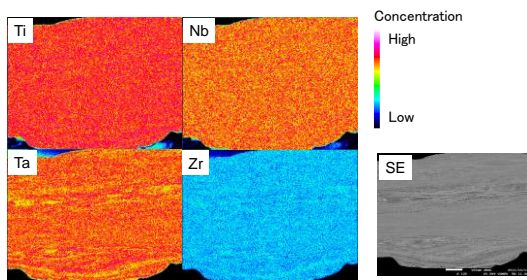


図4 HPT加工を施したTNTZ試料断面(回転数:10回)の元素濃度分布

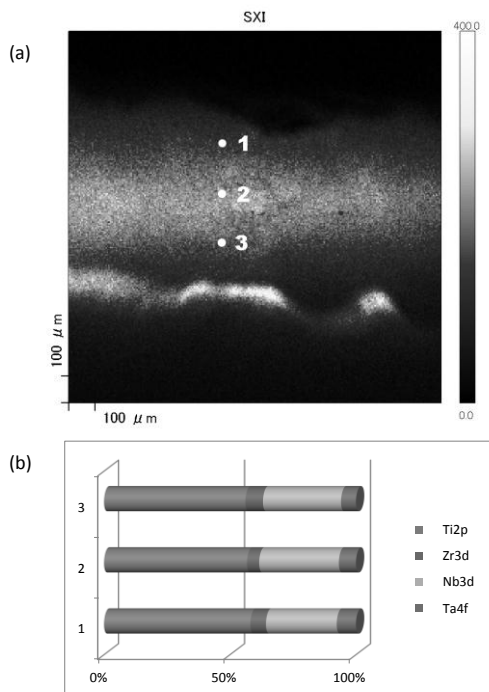


図5 HPT加工を施したTNTZ試料断面の(a)光電子像および(b)XPSによる不動態皮膜の化学組成測定結果

ッチング前のTa分布の不均一性が強調された結果として得られたと考えられる。

図5にHPT加工を施したTNTZ試料断面のXPS測定結果を示す。測定部位の違いによる不動態皮膜の化学組成に大きな違いは認められない。XPS測定の位置分解能を考慮すると、FE-EPMA分析で認められた母相部におけるTaの濃度分布の濃淡は判別できないと考えられる。したがって、この結果は、平均的な不動態皮膜の化学組成が、特異相部と母相部でほぼ同じであることを示唆している。

TNTZは、高融点元素が多量に含まれることから、偏析が生じやすく、かつ、その偏析を取り除きにくいという特徴がある合金である。実際に、汎用の熱処理と加工とを施したTNTZには、数 μ m程度の幅で濃度ゆらぎ(マイクロ偏析)が残存することが報告されている。さらに、熱処理と加工とを駆使することによりマイクロ偏析を可能な限り除去したTNTZは、マイクロ偏析が残存するTNTZに比べて、優れた耐食性を示すことが明らかにされている。これらの過去の報告内容から、本研究で得られた実験結果を考察すると、特異相部では、HPT加工による強力な機械的攪拌効果により、製造時に残存していたマイクロ偏析が取り除かれ、その結果として、母相部に比べて耐食性が向上した可能性が高いと考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- (1) M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, H. Yilmazer and Y. Todaka, Heterogeneous grain refinement of biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy through high-pressure torsion, *Sci. Iranica*, in press, 査読有.
10.1016/j.scient.2013.01.004
- (2) H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho, 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* 30 (2013) 2499-2507, 査読有.
10.1016/j.msec.2013.01.056
- (3) S. Takemoto, M. Nakai, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, M. Niinomi and Y. Oda, Corrosion resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy in a fluoride-containing solution, *Key Eng. Mater.* 529-530 (2013) 584-587, 査読有.
10.4028/www.scientific.net/KEM.529-530.584
- (4) M. Niinomi, M. Nakai and J. Hieda, Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta*

- Biomater. 8 (2012) 3888-3903, 査読有.
10.1016/j.actbio.2012.06.037
- (5) H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, T. Akahori and Y. Todaka, Microstructure and mechanical properties of a biomedical β -type titanium alloy subjected to severe plastic deformation after aging treatment, Key Eng. Mater. 508 (2012) 152-160, 査読有.
10.4028/www.scientific.net/KEM.508.152
- (6) H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, Y. Todaka, T. Akahori and T. Miyazaki, Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical β -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr subjected to high-pressure torsion, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 10 (2012) 235-245, 査読有.
10.1016/j.jmbbm.2012.02.022
- (7) H. Yilmazer, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai and Y. Todaka, Effect of high-pressure torsion processing on microstructure and mechanical properties of a novel biomedical β -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after cold rolling, Int. J. Microstruct. Mater. Prop. 7 (2012) 168-186, 査読有.
10.1504/IJMMP.2012.047498
- [学会発表] (計 13 件)
- (1) H. Yilmazer, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, Y. Todaka and S. Sato, Microstructure evaluation of biomedical β -type titanium alloys through high-pressure torsion by X-ray diffraction line profile analysis, 日本金属学会 2013 年春期 (第 152 回) 大会, 2013 年 3 月 27-29 日, 東京理科大学.
- (2) M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, K. Cho, H. Yilmazer and Y. Todaka, Development of mechanical biocompatibility of low-modulus beta-type titanium alloy by introducing ultrafine-grain structure through high-pressure torsion, TMS 2013 142nd Annual Meeting & Exhibition, 2013 年 3 月 3-7 日, San Antonio, Texas, USA (招待講演).
- (3) H. Yilmazer, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda and Y. Todaka, Effect of microstructural control by severe plastic deformation on mechanical behavior of β -type titanium alloys, 第 11 回日本金属学会東北支部研究発表大会, 2012 年 12 月 13 日, 東北大学.
- (4) M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho, Improvement of mechanical strength of titanium alloys by microstructural refinement down to nano-size through high pressure torsion, 21th International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM XXI), 2012 年 12 月 10-13 日, Guwahati, Assam, India (基調講演).
- (5) 趙研, 新家光雄, 仲井正昭, 稗田純子, H. Yilmazer, 戸高義一, 高圧ねじり加工を用いた微細組織制御による生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の力学的生体適合性向上, 日本機械学会 機械材料・材料加工部門 第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 2012 年 11 月 30 日-12 月 2 日, 大阪工業大学.
- (6) H. Yilmazer, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda and Y. Todaka, Microstructural evaluation of β -type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr through high-pressure torsion after cold rolling and aging treatment, 日本機械学会 機械材料・材料加工部門 第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 2012 年 11 月 30 日-12 月 2 日, 大阪工業大学.
- (7) 武本真治, 仲井正昭, 服部雅之, 河田英司, 吉成正雄, 新家光雄, 小田豊, フッ化物溶液に浸漬した Ti-Nb-Ta-Zr 合金の表面分析, 日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2012, 2012 年 11 月 26-27 日, 仙台国際センター.
- (8) S. Takemoto, M. Nakai, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, M. Niinomi and Y. Oda, Corrosion resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy in a fluoride-containing solution, 24th Symposium and Annual Meeting of International Society for Ceramics in Medicine (ISCM) (Bioceramics 24), 2012 年 10 月 21-24 日, Fukuoka, Japan.
- (9) 武本真治, 仲井正昭, 服部雅之, 市川弘道, 五十嵐俊男, 吉成正雄, 河田英司, 新家光雄, 小田豊, フッ化物溶液中での Ti-Nb-Ta-Zr 合金の電気化学腐食挙動, 平成 24 年度秋期第 60 回日本歯科理工学会学術講演会, 2012 年 10 月 13-14 日, 九州大学.
- (10) 趙研, 新家光雄, 仲井正昭, 稗田純子, H. Yilmazer, 戸高義一, 高圧ねじり加工を用いた生体用 β 型チタン合金の力学的生体適合性向上, 日本金属学会 2012 年秋期 (第 151 回) 大会, 2012 年 9 月 17-19 日, 愛媛大学.
- (11) H. Yilmazer, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, T. Akahori and Y. Todaka,

Microstructure and mechanical properties of a biomedical β -type titanium alloy subjected to severe plastic deformation after aging treatment, International Symposium of GCOE: Materials Integration, 2011年12月1-2日, Sendai, Japan.

(12) M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, H. Yilmazer and Y. Todaka, Heterogeneous grain refinement of biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy through high-pressure torsion, The 3rd International Conference on UltraFine Grained and Nano-Structured Materials (UFGNSM 2011), 2011年11月2-3日, Tehran, Iran.

(13) T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Yilmazer and H. Fukui, Mechanical performances of biomedical beta-type titanium alloy through heat treatment and severe plastic deformation, Materials and Processes for Medical Devices (MPMD) Conference and Exposition, 2011年8月8-10日, Minneapolis, MN, USA.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

仲井 正昭 (NAKAI MASAOKI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：20431603

(2) 研究協力者

戸高 義一 (TODAKA YOSHIKAZU)

豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50345956