

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成23年 6月 7日現在

機関番号：14401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23860030

研究課題名（和文）

生体用 Ti-Nb 基合金で発見された疲労軟化と ω 相の単一バリエーション形成の機構解明
研究課題名（英文）

Clarification of the origin of fatigue softening and one variant ω phase in binary Ti-Nb based biomaterial alloys

研究代表者

當代 光陽 (MITSU HARU TODAI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10610800

研究成果の概要（和文）：Ti-xNb 二元系合金は組成によってその β 相の相安定性が変化する。相安定性の低い β 相は電気抵抗、比熱および弾性定数などの基礎物性において特異な挙動を示し、このことを利用することでヤング率の低減が可能となることが明らかとなった。また、 β 相の安定性は塑性変形挙動にも影響を及ぼし、不安定な β 相は単純圧縮において加工硬化係数が低く、このことは転位運動により ω 相が析出することと密接に関係していることが明らかとなった。転位運動による ω 相の析出は交番応力を付加した場合、より顕著に現れるとともに析出する ω 相のバリエーションが選択されることも解明した。さらにこの ω 相の析出はバリエーションの選択時に特異な軟化現象を示し、活動転位と析出 ω 相バリエーションとの関係について透過型電子顕微鏡観察(TEM 観察)を中心に解析した。

研究成果の概要（英文）：Ti-xNb alloys have the composition dependence of the phase stability of β phase. The Ti-xNb alloy with low β phase stability exhibits anomalous temperature dependence of the electrical resistivity, low Debye temperature and elastic softening. Thus, it can be reduced the Young's modulus by controlling β phase stability in these alloys. The β phase stability also effect on the plastic deformation in Ti-xNb alloys. The Ti-xNb alloy with low β phase stability exhibits characteristics S-S curve. This means that the ω phase is precipitated by motion of dislocation. This phenomena more clearly appear in Ti-xNb alloy single crystal by fatigue experiments. Moreover, we found that the precipitation of ω phase leads to anomalous softening.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：構造・機能材料

キーワード：生体材料、 β 型 Ti 合金、単結晶、 ω 相変態、力学特性、疲労試験

1. 研究開始当初の背景

近年、医療技術が発達するに従い、骨・

間接インプラント(骨プレート、スクリューなど)や人工化関節などの使用が増加して

いる。このようなインプラント等のバイオマテリアルを構成する材料として、金属材料、セラミック材料および高分子材料など様々なものが用いられてきた。金属材料は、強度と延性といった力学的性質に優れているため高い荷重が繰り返し負荷される人工関節等のバイオマテリアルに使用されてきた。中でも、純 Ti および Ti 合金は、軽量、非磁性、高耐食性などの特性を有しているため、多くの注目が集められてきた。我が国における人工股関節等に用いられる生体用 Ti 合金は、主に $\alpha+\beta$ 型合金である Ti-6Al-4V 合金が使用されてきた。しかしながら、この合金は元々構造用材料として開発された合金であるため、生体内における安全性、信頼性の点において必ずしも生体にとって良好とは言い難い。このことから近年、Ti に生体親和性の高い Nb や Ta といった元素を添加した β 型 Ti 合金の開発が盛んに行われている。特に、 β 型 Ti 合金は $\alpha+\beta$ 型よりも低いヤング率を示し、生体骨と人工骨とのヤング率の違いによって生じる問題(ストレスシールドイング)の解決が期待されている。これらのことから、 β 型 Ti 合金の組織制御による機械的性質の向上や単結晶を用いた弾性定数の測定など多くの研究がなされている。その結果、特異な物性や弾塑性変形挙動が報告されている。特異な物性や弾塑性変形挙動は現象論的に母相の安定性や ω 相の出現と密接に関連していると考えられているが、上述したように Ti 合金特有の複雑な相変態により、その相変態理論や結晶学に関する部分において未だ曖昧な部分が多い。

2. 研究の目的

そこで、本研究では、これらの相変態、特に ω 相変態が出現、抑制される組成における電気抵抗、TEM 観察ならびに塑性変形挙動について、基本的な合金系である Ti-Nb 二元型合金の単結晶試料を用いて調査を行う。特に相安定性と塑性変形との関係を調査する上では、特に近年我々の研究グループで見出した β 型 Ti 合金において発現する転位誘起 ω 相とそのバリエーション選択時に生じる特異な軟化現象に着目し、研究を進める。 ω 相は純 Ti における高压相であり、 β 安定化元素とよばれる元素が添加された合金では β 相から析出する。このとき $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 0001 \rangle_{\omega}$ の結晶方位関係から、4 種類のバリエーションが形成される。現在までの報告では、このバリエーションを選択し、単一バリエーションの形成は困難である。

しかしながら特定の組成における β 型 Ti 合金単結晶に荷重軸を制御することで、転位運動にともない 1 種類のバリエーションが選択された ω 相が析出し、かつ軟化現象を

引き起こす。この特異な現象は β 相の相安定性と密接に関連していると考え、単純圧縮や交番応力による疲労試験等の塑性変形に及ぼす β 相の安定性を調査した。さらに ω 相のバリエーション選択や軟化現象の発現条件や活動転位とバリエーションの方位関係について詳細に解析を行うこととした。

3. 研究の方法

アーク溶解により、Ti-xNb ($28 \leq x \leq 40$) 合金を溶製し、得られたインゴットを母合金とし、浮遊帯溶融法(FZ 法)を用いて高純度アルゴン雰囲気下で単結晶を育成した。育成速度は 2.5mm/h で行った。背面ラウエ法を用いて得られた単結晶の方位決定し、放電加工機にて切り出しを行い、溶体化処理を施した。変態挙動を調査するため、電気抵抗測定を行った。電気抵抗測定は四端子法を用いて測定を行った。Ti-xNb 合金単結晶では明確な電気抵抗の方位依存性は見られなかったため、本研究では、今後予定している力学試験を視野に入れ、(T01) [111] すべりにおけるシュミット因子が最大となる $[\bar{1}49]$ 方位にて電気抵抗測定を行った。比熱測定は Quantum Design 社製の PPMS を用い、緩和法により行った。具体的には、測定温度 T_1 から 2% 温度を上昇させ、その温度を T_2 とする。その後放冷により温度が $T=T_1+(T_2-T_1)/e$ (e : 自然対数) になるまでの緩和時間から比熱を計算した。また、熱伝導性をより良好な状態にするため、試料と測定パック中のプラットフォームとの間に薄くグリスを塗布した。測定は温度範囲 200 K から 2 K で冷却過程において行った。

透過型電子顕微鏡観察(TEM 観察)用試料はツイング法により最終試料を作製し、日本電子社製 JEM 3010 を用いて加速電圧 300 kV にて観察を行った。圧縮試験片は (T01) [111] すべりにおけるシュミット因子が最大となる $[\bar{1}49]$ 方向を荷重軸とし、室温にて塑性変形量が約 1% になるまで行い、二面トレース解析による活動すべり系を決定した。疲労試験は、島津サーボパルサー(SERVOPULSER)を用いて、室温、大気中で、全歪み制御によって行った。このとき歪み速度は $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、全歪み振幅は $\Delta \varepsilon = 1.1\% \sim 1.3\%$ まで変化させ、その計測はクリップ式歪みゲージにより行った。疲労試験では、歪みとそれに対する応力、各サイクル毎における荷重 0 点上の塑性歪みを、破断もしくは応力低下による試験停止まで計測した。

4. 研究成果

4.1 Ti-xNb 合金の β 相の安定性

Fig.1 に加熱および冷却過程での Ti-xNb 合金単結晶における電気抵抗の温度依存性を

示す。28Nb 合金単結晶における電気抵抗値は冷却過程において減少を示し、極小値を示した後、増加に転じ特異な負の温度係数 (NTC; Negative Temperature Coefficient) を示した。この電気抵抗値が極小値となる温度を図中矢印で示し、 T_{\min} とした。28Nb 合金における T_{\min} は約 225 K であった。この NTC は種々の β 型 Ti 合金において出現することが報告されており、非熱的 ω 相の成長と格子変調の出現によるものと解釈されている。その後、電気抵抗値は約 100 K 付近より再び減少し、10 K 以下の温度において超伝導転移に伴う急激な変化を示した。電気抵抗の極大値は二重矢印で示した。さらに、加熱冷却過程において小さな温度ヒステリシスを示した。この温度ヒステリシスは冷却・加熱過程における非熱的 ω 相の生成および消滅によるものと考えられる。30Nb 合金単結晶における電気抵抗は 100 K ~ 200 K の温度域において温度依存性を示さず、ほぼ一定の値となり NTC は示さなかった。30Nb 合金単結晶は TEM 観察の結果、格子変調が出現しており、また、Fig. 2 に示すように超伝導転移点直上の 15 K において高い電気抵抗値を示した。さらに、30Nb 合金単結晶における格子変調をともなった β 相の相安定性を議論するため、比熱の温度依存性を測定し、デバイ温度より β 相の相安定性について議論した。30Nb 合金単結晶の比熱測定の結果より得られた比熱曲線の低温領域における比熱の温度依存性から Debye 温度を算出した。一般に常伝導状態における金属の比熱は以下の式で与えられ、

$$C_p = C_{ph} + C_{el} \quad (1)$$

第一項の C_{ph} は格子比熱であり、Debye モデルを用い、かつ $T \ll \Theta_D$ に限定すると

$$C_{ph} = \frac{12\pi^4}{5} N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = \beta T^3 \quad (2)$$

と、記述できる。但し、 N_A は Avogadro 数、 k_B は Boltzmann 定数、 Θ_D は Debye 温度、 β は係数である。第二項の C_{el} は電子比熱係数であり、次式で与えられる。

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} D(\epsilon_F) k_B^2 T = \gamma T \quad (3)$$

ここで、 $D(\epsilon_F)$ は Fermi エネルギーにおける状態密度であり、 γ は電子比熱係数である。従って、低温領域における 1mol あたりの全比熱は

$$C_p / T = \gamma + \beta T^2 \quad (4)$$

と表すことができる。従って、超伝導転移点直上の比熱の温度依存性を C_p / T (J/mol K²) を縦軸に、 T^2 を横軸として図示し、図中の直線の勾配 β から 30Nb 合金単結晶にお

ける Debye 温度 Θ_D を算出すると、228 K であった。同様の手法を用いて 40Nb 合金単結晶の Debye 温度も算出した結果、231 K であった。これらの値は 50Nb 合金や 75Nb 合金の Debye 温度 235 K、255 K よりも低い値であり、かつ、Nb 濃度の減少、すなわち ela 減少にともなって Debye 温度が減少し、結果として ela 減少に伴って β 相における格子が軟化していると考えられる。実際、過去の研究において 30Nb 合金単結晶における弾性スティフネス定数 c' は低い値を示すことが報告されている。従って、30Nb 合金において出現する格子変調は β 相における格子軟化と密接に関係していると考えられる。これらの結果は Ti-xNb 合金において ω 相が抑制され、格子変調に伴う β 相が出現する合金において格子が不安定となり、結果としてヤング率の低減が可能であることを示唆している。

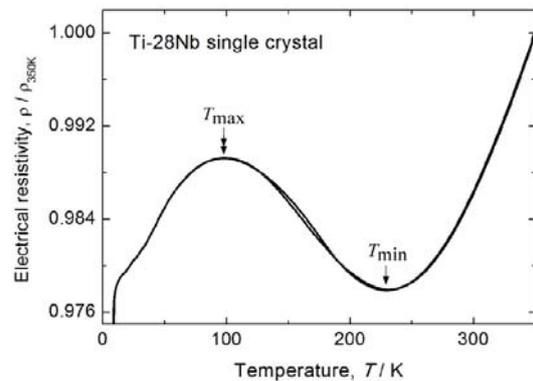


Fig. 1 Ti-28Nb 合金単結晶における電気抵抗の温度依存性。

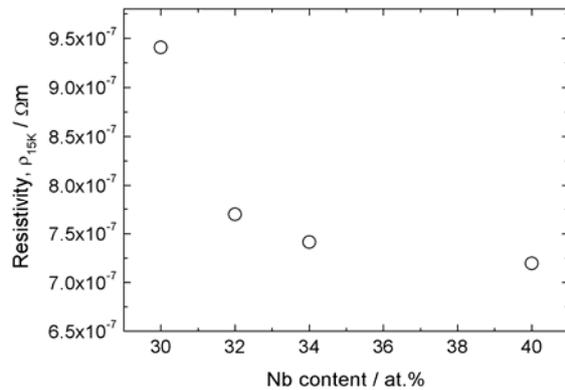


Fig. 2 Ti-xNb (28 ≤ x ≤ 40) 合金の 15 K における電気抵抗値の Nb 濃度依存性。

4.2 転位運動による ω 相析出

各組成における変形モードを理解するために、圧縮試験を行い、その後、試験表面に現れるトレースを観察した二面トレース解析の結果、 β 相の相安定が低い 30Nb、32Nb および 34Nb 合金におけるすべり面は ($\bar{1}01$)

にほぼ一致した。また、bcc 合金のすべり方向は一般的に[111]であることがよく知られている。{110}<111>すべり系の中で荷重軸方位[T49]に対する Schmid factor が最大である(10T)[111]すべりが各組成の変形モードであると考えられる。同図に同試料の(11 5 1)面からの観察を示しているが、すべり線は波打って互いに合わさりあっており、bcc 構造をもつ金属のすべり変形によく見られる交差すべりを頻繁に伴いながら変形していた。これらの合金の S-S 曲線は加工硬化係数が低い特異な形状を示した。加えて圧縮試験前後に電気抵抗測定を行ったところその温度依存性に大きな相違が見られ、TEM 観察を行ったところ ω 相の析出が見られた。これは塑性変形時における転位運動との相互作用により生成されたものと結論づけた。このような ω 相の生成は 40Nb 合金では見られず、 β 相の相安定性が関係していると考えられる。この ω 相の形成は転位運動と関係していると考えられたため、単結晶試料に対し疲労試験による交番応力を負荷し、転位運動の平均自由行程を大きくすることで、より明瞭にこの現象を解析できるものと考えた。 β 相の相安定性が低い試料を用いて、荷重軸方位を[T49]とし、全歪の制御による試験を行ったところ、(10T)[111]すべりが単一すべりとして活動し、試験序盤は疲労硬化を示した。しかしながら、試験中盤後は特異な軟化現象を示した。この軟化現象は塑性変形を加えたときのみ発現し、弾性変形内での試験条件では疲労軟化現象は発現しなかった。また、疲労軟化発現時にヤング率の変化も観察された。従って、単純圧縮試験時のときと同様に転位運動によって ω 相が析出したと考えられる。疲労軟化現象が発現した試料内を TEM 観察にて詳細に解析したところ、 ω 相が形成されているのが観察され、興味深いことに本来存在する 4 種の $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 0001 \rangle_{\omega}$ のうちのひとつが選択的に形成しているのが明らかとなった。生成した ω 相のバリエーションと転位運動の間には密接な関係があると考えられ、このことを評価するため、軟化現象が発現した試料をさらに荷重軸を[T49]方位と[194]方位にて単純圧縮試験を行った。この際、両者の変形挙動には相違が見られ、前者のみ降伏応力の低下が見られた。この結果はそれぞれの荷重軸において活動する[111]転位と[111]転位の降伏応力に対する寄与を示している。すなわち、特定の転位運動はバリエーションが選択された ω 相中ではほとんど抵抗を受けず、むしろ軟化傾向を示す。このことは、転位の運動方位によっては ω 相はソフト相として振舞うことを示唆しており、 β 相の相安定性と ω 相と転位運動の方位を制御することによって新規な材料設計が可能であることを示している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- (1) Pan Wang, 當代光陽, 中野貴由: 生体用 Ti-Nb 二元系合金単結晶における β 相の不安定性とその基礎物性, 日本金属学会誌 (2013) in press.
- (2) Pan Wang, Mitsuharu Todai, Takayoshi Nakano: β -Phase Instability in Binary Ti-xNb Biomaterial Single Crystals, Materials Transactions, 54 (2013) 156-160.
- (3) M. Todai, P. Wang, K. Hagihara and T. Nkano: Anomalous Fatigue Behavior in Ti-Nb Single Crystal, Proceedings of ECO MATES 2011 pp.53-54.

[学会発表] (計 8 件)

- (1) ○當代光陽, Pan Wang, 中野貴由: 生体用 Ti-xNb 合金単結晶における電気抵抗とデバイ温度の Nb 濃度依存性, 軽金属学会, 富山大学, 2013 年 5 月 19 日.
- (2) ○Pan Wang, 當代光陽, 中野貴由: Effect of β phase stability on plastic deformation behavior in binary Ti-Nb biomaterial single crystals, 日本金属学会春季大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 27 日.
- (3) ○當代光陽, Pan Wang, 中野貴由: 生体用 Ti-Nb 合金単結晶における ω 相変態と β 相の相安定性, 日本金属学会春季大会, 東京理科大学, 2013 年 3 月 28 日.
- (4) ○M. Todai, Pan Wang, Koji Hagihara and Takayoshi Nakano: Anomalous fatigue behavior in Ti-Nb single crystals International Symposium on Materials Science and Innovation on Sustainable Society, Osaka, Japan, 2011 28 November.

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
當代 光陽 (MITSU HARU TODAI)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 10610800
- (3) 連携研究者
中野 貴由 (TAKAYOSHI NAKANO)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30243182