

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630004

研究課題名(和文) 生体用弾性率自己調整金属の応力応答性自己強化 - 応力誘起オメガ相に秘められた可能性

研究課題名(英文) Stress-responsive self-strengthening of biomedical metals with self-tunable elastic modulus--Potential of stress-induced omega phase to improve mechanical properties

研究代表者

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：20431603

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らにより開発された弾性率自己調整金属では、変形誘起相変態により、変形部の弾性率が上昇する。本研究では、この特徴を利用して、生体用型チタン合金の強度・耐久性の向上を試みた。弾性率自己調整金属の一つであるTi-12Cr合金の溶体化状態における疲労特性を評価した結果、同合金は、溶体化状態であるにもかかわらず、高い疲労強度を示した。この実験結果は、従来の生体用型チタン合金の弱点であった低耐久性を克服できる可能性があることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：In the metals with self-tunable elastic modulus developed by our group, the elastic modulus at the deformed part is increased by occurring the deformation-induced phase transformation. In this study, we tried to achieve the increase in strength and durability using this specific property. One of the representative metals with self-tunable elastic modulus, Ti-12Cr alloy, was used for the evaluation of fatigue properties. As the result, even though the solution treated condition, high fatigue strength could be obtained for Ti-12Cr alloy. Low durability is a weak point of biomedical -type titanium alloys, but Ti-12Cr alloy is possible to overcome such the weak point.

研究分野：材料工学

キーワード：生体用金属材料 チタン合金 変形誘起相変態 オメガ相 疲労特性

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らにより開発された弾性率自己調整金属は、変形誘起 ω 相変態を利用することにより、変形部のみ弾性率が上昇し、非変形部は β 相のままであるため低弾性率を示すことを特徴とする新しい生体用金属材料である。開発当初、この特性は、脊椎固定器具への応用を想定し、金属と骨との弾性率差に起因する応力遮蔽を軽減し、過剰な骨吸収を抑制するための低弾性率と、手術の施行における同器具の曲げ変形時のスプリングバックを軽減し、ハンドリング性を高めるための高弾性率とを両立することを目的としていた。しかし、この場合、弾性率自己調整金属の適用範囲は、脊椎固定器具を含む、手術中に変形が加えられる器具に限定される。そこで、本研究では、弾性率自己調整金属の波及効果を高めるため、その特徴である変形誘起 ω 相変態による高弾性率化を利用して、強度・耐久性の向上を試みることにした。

2. 研究の目的

変形誘起 ω 相変態が生じるようにするためには必ず溶体化処理を施す必要があることから、溶体化処理条件は、同合金を用いた脊椎固定用ロッドの製造プロセスの中でも、最も重要ポイントの一つであるといえる。そこで、本研究では、代表的な弾性率自己調整金属の一つである Ti-12Cr 合金を用い、溶体化処理条件の最適化を行った後、最も優れた引張特性が得られた溶体化処理条件を適用した際の疲労特性を評価し、変形誘起 ω 相変態による高強度・耐久性化の可能性について検討することを目的とする。

3. 研究の方法

将来の実用化を想定して、Ti-12Cr 合金の大型インゴットを浮揚溶解により溶製した。同インゴットに対して、1173K で熱間鍛造後、1273K で熱間圧延を施した。この熱間圧延材に対して、1003K、1173K、1313K および 1383K の種々の温度で 3.6ks 保持後水冷の溶体化処理を施した。一部の溶体化処理材に対しては、圧下率が 10% となるように室温で冷間圧延を施した。溶体化処理後および冷間圧延後をそれぞれ変形前後とみなすことにした。光学顕微鏡法、X 線回折法 (XRD) および透過型電子顕微鏡法 (TEM) を用いて各試料の微細組織を観察するとともに、引張試験および疲労試験を実施し、力学的特性を評価した。

4. 研究成果

Fig.1 に種々の温度で溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金の光学顕微鏡観察結果を示す。溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金は、いずれの温度の溶体化処理後も等軸粒からなるが、結晶粒径は、溶体化処理温度に依存し、溶体化処理温度が高くなるほど大きくなることがわかる。1003K、1173K、1313K および 1383K の各温度で溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金

の、切片法により求めた結晶粒径は、それぞれ 63 μm 、98 μm 、206 μm および 430 μm であった。

Fig.2 に種々の温度での溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金の変形前後の XRD プロファイルを示す。変形前後ともに、いずれの温度で溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金においても、 β 相のピークのみが検出され、その他のピークは認められない。

Fig.3 に 1003K での溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金の変形前後における TEM による $[110]_{\beta}$ 電子線回折パターンを示す。変形前の Ti-12Cr 合金では、 β 相からの反射に加えて、微弱な円状のストリークが認められ、さらにその上に β 相とは異なる微弱なスポットが認められる。これらの微弱な円状ストリークおよび β 相とは異なるスポットは、溶体化処理時の急冷により生成した ω 相がわずかに存在することを示唆している。このようなわずかな ω 相の形成は、1173K、1313K および 1383K で溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金においても認められた。一方、変形後の Ti-12Cr 合金には、 β 相のスポットに加えて、明瞭に ω 相のスポットが認められる。変形により ω 相から反射が強くなることから、変形時に変形誘起 ω 相変態が生じたことが示唆される。このような変形誘起 ω 相の形成は、1173K、1313K および 1383K で溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金においても認められた。

Fig.4 に変形前後の Ti-12Cr 合金の引張特性の結晶粒径依存性を示す。変形前の Ti-12Cr 合金では、結晶粒径の増大に伴う引張強さおよび 0.2% 耐力の低下がほとんど認められない。しかし、結晶粒径の増大は伸びを大きく低下させ、特に約 200 μm までの結晶粒径の増大の影響は著しい。また、変形により、Ti-12Cr 合金の引張強さおよび 0.2% 耐力は上昇し、その上昇量は約 200 μm までは結晶粒径が大きいほど顕著であるが、伸びは結晶粒径の増大

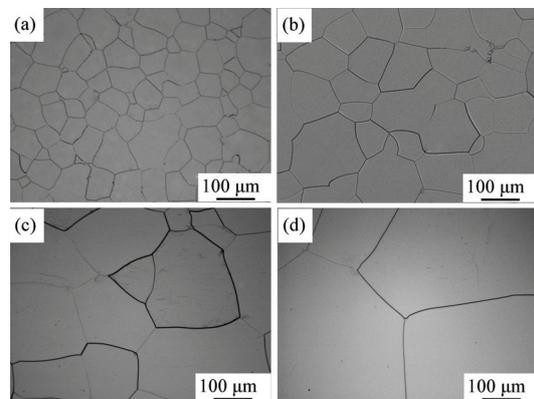


Fig. 1 Optical micrographs of Ti-12Cr alloys subjected to solution treatments at various temperatures of (a) 1003K, (b) 1173K, (c) 1313K, and (d) 1383K.

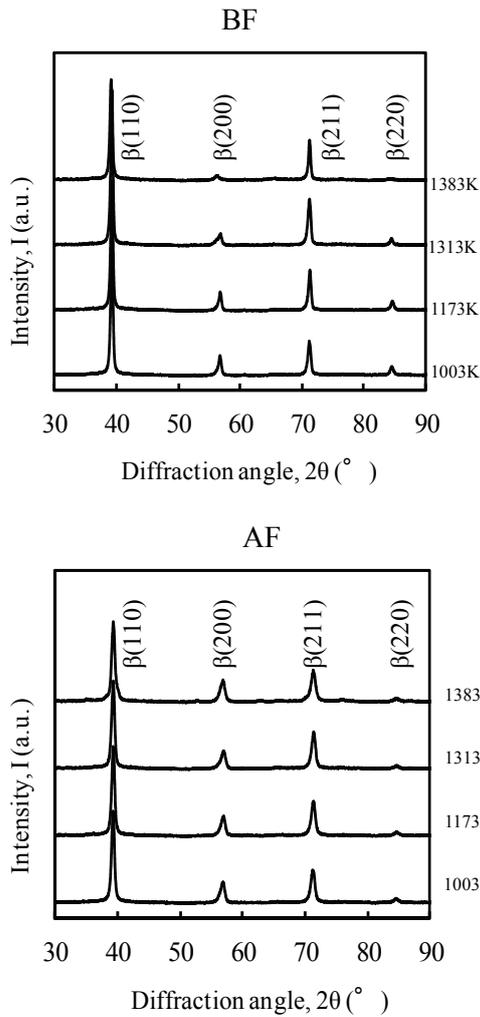


Fig. 2 XRD profiles of Ti-12Cr alloys subjected to solution treatments at various temperatures before (BF) and after (AF) deformation.

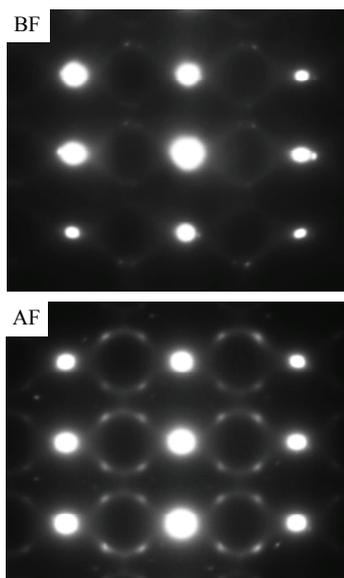


Fig. 3 Transmission electron diffraction patterns of Ti-12Cr alloy subjected to solution treatment at 1003K before (BF) and after (AF) deformation.

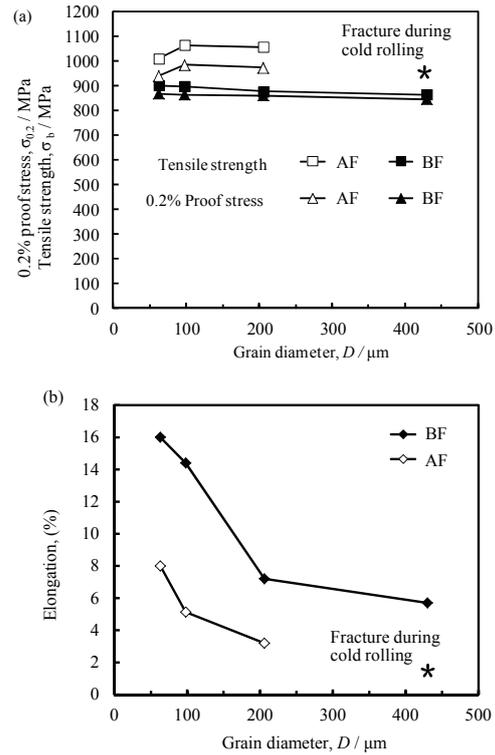


Fig. 4 Tensile properties ((a) tensile strength and 0.2% proof stress, (b) elongation) of Ti-12Cr alloys before (BF) and after (AF) deformation as a function of grain diameter.

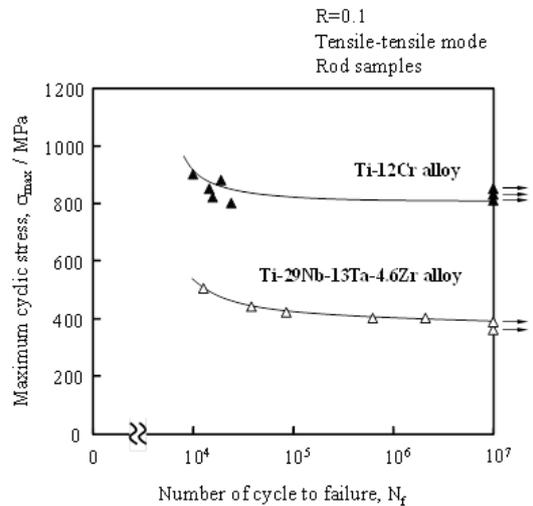


Fig. 5 Fatigue properties of Ti-12Cr alloy and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy subjected to solution treatments.

に伴い大きく低下している。さらに、結晶粒径の増大は、Ti-12Cr合金の冷間加工性を劇的に低下させ、 $430\mu\text{m}$ の結晶粒直径を有する試料は、冷間圧延中に破壊に至った。したがって、引張特性に関しては、延性を確保するために、結晶粒径を小さくすることが有効であることがわかる。

引張特性の評価結果から、Ti-12Cr 合金では、結晶粒径の変化は、強度に対してはほとんど影響を及ぼさないが、延性に対しては強く影響を及ぼし、結晶粒径が増大するほど延性が低下する。したがって、Ti-12Cr 合金の実用化のためには、結晶粒径は小さいほうが望ましく、そのためには溶体化処理温度は低い方がよいことが明らかとなった。

Fig.5 に最も微細粒が得られる 1003K で溶体化処理を施した Ti-12Cr 合金の疲労試験結果を、代表的な低弾性率チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の疲労特性とともに示す。Ti-12Cr 合金の疲労強度は、溶体化された β 型チタン合金としては非常に高い値であり、溶体化処理が施された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の疲労強度と比べると約 2 倍程度も高い。Fig.3 において、変形後に変形誘起 ω 相が認められていることから、疲労試験中においても変形誘起 ω 相変態が生じている可能性が高い。さらに、あらかじめ変形誘起 ω 相が形成した状態である変形後の Ti-12Cr 合金の疲労特性についても別途評価した。その結果、溶体化状態に劣らず高い疲労強度を示した。以上より、変形誘起 ω 相の形成は、疲労強度の向上に対して有効に作用すると考えられる。

一般に、疲労特性は結晶粒径が小さいほど高い値が得られる傾向がある。本研究で得られた Ti-12Cr 合金の結晶粒径は、最も微細粒が得られた 1003K の溶体化処理材においても $63\mu\text{m}$ であり、加工熱処理条件の工夫次第でさらなる結晶粒微細化が可能であると考えられる。したがって、すでに非常に高い値が得られた Ti-12Cr 合金の疲労強度を、さらに向上させられる可能性もある。すなわち、Ti-12Cr 合金は、近年、次世代型生体用金属材料として開発が進んだ低弾性率チタン合金における実用化上の最大の課題であった耐久性の問題を解決する可能性を秘めている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

- ① M. Niinomi and M. Nakai, Biomedical implant devices fabricated from low Young's modulus titanium alloys with demonstrating high mechanical biocompatibility, Mater. Matt. 9 (2014) 39-46, 査読有.
- ② M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, K. Cho, K. Narita and X.F. Zhao, Optimization of Mo content in beta-type Ti-Mo alloys for obtaining larger changeable Young's modulus during deformation for use in spinal fixation applications, Mater. Sci. Forum 783-786 (2014) 1307-1312, 査読有.
- ③ H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K.Cho, Deformation-induced changeable Young's modulus with high

strength in β -type Ti-Cr-O alloys for spinal fixture, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 30 (2014) 205-213, 査読有.

- ④ Q. Li, M. Niinomi, J. Hieda, M. Nakai and K. Cho, Deformation-induced ω phase in modified Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy by Cr addition, Acta Biomater. 9 (2013) 8027-8035, 査読有.
- ⑤ K. Cho, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and R. Kanekiyo, Improvement of tensile and fatigue properties of β -titanium alloy while maintaining low Young's modulus through grain refinement and oxygen addition, Mater. Trans. 54 (2013) 2000-2006, 査読有.
- ⑥ H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho, Development of changeable Young's modulus with good mechanical properties in β -type Ti-Cr-O alloys, Key Eng. Mater. 575-576 (2014) 453-460, 査読有.

〔学会発表〕(計 26 件)

- ① C.J. Boehlert, H.H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho, Deformation-induced phase transformations in β -type biomedical titanium alloys, International Conference on Martensitic Transformations 2014 (ICOMAT-2014), Jul. 6-11, 2014, Bilbao, Spain.
- ② K. Narita, M. Niinomi, M. Nakai and Suyalatu, Development for 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, Nov. 19, 2014, 東京医科歯科大学.
- ③ 仲井正昭, 新家光雄, 成田健吾, 趙研, 高桑脩, 祖山均, キャピテーションピーニングを施した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金製脊椎固定器具の耐久性, 日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回) 大会および日本鉄鋼協会第 168 回秋季講演大会 (共同セッション), 2014 年 9 月 24-26 日, 名古屋大学.
- ④ 仲井正昭, 新家光雄, 成田健吾, 趙研, 低弾性率 β 型チタン合金の実用化に向けた取り組み, 東北大学金属材料研究所ワークショップおよび日本バイオマテリアル学会東北地域講演会「産学官連携による金属系バイオマテリアルの研究開発の最前線」, 2014 年 10 月 6-7 日, 東北大学, 招待講演.

- ⑤ M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, K. Cho, K. Narita and X.F. Zhao, Optimization of Mo content in beta-type Ti-Mo alloys for obtaining larger changeable Young's modulus during deformation for use in spinal fixation applications, THERMEC'2013, Dec. 2-6, 2013, Las Vegas, USA, 招待講演.
- ⑥ M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, K. Cho, K. Narita and H.H. Liu, Optimization of Cr and O contents in beta-type Ti-Cr-O alloys for obtaining both larger changeable Young's modulus during deformation and higher strength for use in spinal fixation applications, Materials Science & Technology 2013 Conference & Exhibition (MS&T'13), Oct. 27-31, 2013, Montreal, Canada.
- ⑦ M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda and K. Cho, Mechanical properties of Ti-12Cr alloy with self-tunable Young's modulus for use in spinal fixation devices, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 8), Aug. 4-9, 2013, Waikoloa, Hawaii, USA, 招待講演.
- ⑧ 仲井正昭, 新家光雄, 成田健吾, 稗田純子, 趙研, 応力誘起 ω 相変態を利用した脊椎固定器具用チタン合金の機能化, 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会 (第 111 回講演大会), 2013 年 5 月 27-29 日, 早稲田大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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：20431603

(2) 研究分担者

成田 健吾 (NARITA, Kengo)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：70632339

(3) 連携研究者

石本 卓也 (ISHIMOTO, Takuya)
大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：50508835