

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820315

研究課題名(和文) 生体用Ti-Nb合金が示す特異軟化現象の発現メカニズム解明

研究課題名(英文) Clarification of anomalous fatigue softening in biomedical Ti-Nb alloys

研究代表者

當代 光陽 (Todai, Mitsuharu)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10610800

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)：型Ti合金において発現する疲労軟化現象と相バリエーションの単一化について単結晶と疲労試験を用いて調査した。Ti-xNb合金ではNb濃度増加にともなって相が安定化する。相の相安定性が低いTi-34Nb合金では全歪振幅が弾性変形内である場合、サイクル数が増加するにつれて最大荷重が増加し破断に至った。一方、全歪振幅が塑性変形領域ではサイクル数増加にともなって、最大荷重は増加し、約200サイクルにてピークを示した後、疲労軟化現象を示した。この疲労軟化前後で相バリエーションが選択され単一化されていることを透過型電子顕微鏡観察にて解明した。

研究成果の概要(英文)：The cyclic deformation behavior and dislocation microstructure in Ti-xNb single crystals were investigated by a fatigue test and the subsequent observation of transmission electron microscopy (TEM), respectively. An anomalous softening appears in the Ti-34Nb crystal fatigued at a total strain amplitude of  $\epsilon = 0.9\%$  and number of cycles, number of cycle over 200 accompanied by the precipitation of  $\beta$  phase. In contrast, neither fatigue softening nor precipitation of  $\beta$  phase was found out in the Ti-40Nb crystal. It is concluded that the fatigue softening in the Ti-34Nb crystal is closely related to the stability of matrix and the precipitation of  $\beta$  phase induced by dislocations.

研究分野：生体材料

キーワード：生体材料 Ti合金 相変態 単結晶 疲労試験 バリエーション

## 1. 研究開始当初の背景

$\beta$ 型Ti合金は現在生体用金属材料として最も使用されているTi-6Al-4V合金に比して、低ヤング率を示すことから人工関節や歯科用インプラントへの応用が期待されている。低ヤング率は金属性インプラントと生体骨とのヤング率差により生じる骨量や骨質劣化の原因となる、いわゆる応力遮蔽(Stress shielding effect)を回避するために、骨生体用金属材料にとって特に重要である。このことから、これまで様々な低ヤング率を示す $\beta$ 型Ti合金が開発されており、その中心的トピックは脆性相である $\omega$ 相の析出量の制御である。 $\omega$ 相は六方晶を示し $\beta$ 型Tiにおけるbcc母相の111方位に対してc軸が平行となるように析出する。以前我々の研究グループではこの $\omega$ 相の析出が塑性変形に与える影響を調査し、その結果、特異な疲労軟化現象が発現することを見出した。さらに、この特異な軟化現象の発現はTi合金において通常ならばハード相として寄与する $\omega$ 相析出が関与しており、これまでの常識を覆す異常な現象であることを発見した。

## 2. 研究の目的

本研究では、我々の研究グループが見出した疲労軟化現象の根源的な発現メカニズムの解明を目指し、生体用Ti-Nb二元系合金を用いて、 $\omega$ 相変態、 $\beta$ 相の相安定性と塑性変形挙動を系統的に変化させ、疲労軟化現象発現メカニズムと $\omega$ 相バリエーションの単一化との関係を調査することとした。具体的には以下4点について着目し、研究を遂行する。

- (1)組成を変化させることで相安定性ならびに変態挙動を系統的に制御し、かつ酸素混入やるつぼからの汚染が皆無である良質な単結晶の育成
- (2)疲労軟化現象ならびに転位誘起 $\omega$ 相の単一バリエーション化の発現条件の把握
- (3)転位誘起 $\omega$ 相の単一バリエーション形成時における転位運動との幾何学的関係
- (4)転位誘起 $\omega$ 相の単一バリエーションを内在する結晶の塑性変形挙動の解明

## 3. 研究の方法

スポンジチタン(99.9%)と粒状ニオブ(99.9%)をTi-xNb( $28 \leq x \leq 40$ , in at.%)合金となるよう秤量し、真空アーク溶解により母合金を溶製した。得られたインゴットを浮遊帯溶融法(FZ法)にて高純度アルゴン雰囲気下にて育成速度2.5mm/hにて単結晶を育成した(Fig. 1)。単結晶試料は溶体化熱処理を施した後、背面ラウエ法を用いて方位を決定し、放電加工機にて切り出しを行った。溶体化熱処理状態における $\omega$ 相変態を解明するため、電気抵抗測

定を行った。測定はQuantum Design社製PPMSを用いて四端子法にて4.2K~350Kにて行った。疲労試験は、島津社製サーボパルサーを用いて、室温、大気中にて、全歪制御によって行った。荷重方位は $[T49]$ 方位(単一すべり系の活動)、ならびに2種類の等価な $\{110\}\langle 111 \rangle$ すべり系が活動する $[012]$ 方位(多重すべり系の活動)とし、歪速度は $4 \times 10^{-4} s^{-1}$ 、全歪振幅は0.5~2.0%とした。疲労試験後の試料におけるすべり線を光学顕微鏡にて観察し、二面トレース解析を行うことですべり面を同定した。さらに透過型電子顕微鏡(TEM)観察にて活動すべり系のバーガースベクトルを決定するとともに、析出 $\omega$ 相のバリエーションを決定した。TEM試験片はストルアス社製テヌポール5を用いて、過塩素酸(60vol.%)、n-ブタノール(99.5vol.%)およびメタノール(99.5vol.%)を6:34:60の体積割合で混合した液を研磨液として用い、電圧25~30V、温度253~273Kの条件で行った。観察は日本電子社製JEM-2010にて加速電圧300kVにて行った。

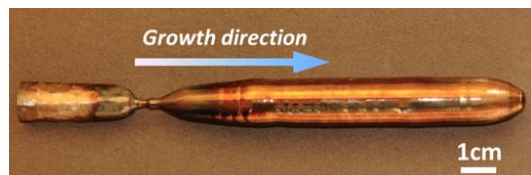


Fig.1 Ti-34at.%Nb合金単結晶外観写真。

## 4. 研究成果

### 4. 1. 母相における $\omega$ 相変態と相安定性

溶体化処理状態における $\omega$ 相の変態挙動を電気抵抗測定にて調査したところ、Ti-28Nb合金のみが、電気抵抗の負の温度係数と温度ヒステリシスが現れ、 $\omega$ 相変態を示した。さらにTi-xNb合金( $30 \leq x \leq 40$ )合金では、 $\omega$ 相は析出せず、不安定な $\beta$ 相単相であった。この $\beta$ 相は低温比熱測定の結果から、Nb濃度増加に伴って安定化することが明らかとなった。

### 4. 2. 活動すべり系と疲労軟化現象

相安定性を変化させたTi-xNb合金の変形モードを理解するために、圧縮試験を行った。各組成においてFig. 2に示すように約1%圧縮試験時においてトレースが観察され、これを二面トレース解析することですべり面を決定した。この組成域では変形双晶は観察されず、すべり線のみが観察された。すべり面は $(\bar{1}01)$ におおよそ一致した。bcc構造におけるすべり方向は一般的に $[111]$ 方向であることが知られている。従って、 $\{110\}$ 111すべりの中で荷重軸 $[T49]$ 方位に対してシュミット因子が最大となる $(\bar{1}01)[111]$ すべりが主な変形モードであると考えられる。加えて、 $(11\bar{5}\bar{1})$ 面の観察からすべり線は波打って互

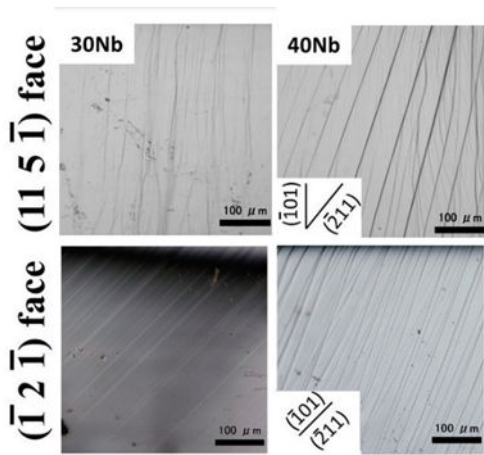


Fig. 2 圧縮試験後に観察されたすべり線 .

Table 1 相におけるシュミット因子

$\{110\} \langle 111 \rangle$ Slips		
Slip System	Schmid	Factor
$(\bar{1}01)[111]$		0.500
$(101)[\bar{1}11]$		0.467
$(\bar{1}01)[1\bar{1}1]$		0.167
$(101)[11\bar{1}]$		0.200
$(\bar{1}10)[111]$		0.250
$(110)[\bar{1}11]$		0.175
$(110)[1\bar{1}1]$		0.050
$(\bar{1}10)[11\bar{1}]$		0.125
$(0\bar{1}1)[111]$		0.250
$(0\bar{1}1)[\bar{1}11]$		0.292
$(011)[1\bar{1}1]$		0.217
$(011)[11\bar{1}]$		0.325

いに合わさりあっており、bcc 構造を有する合金のすべり線によく見られる交差すべりを頻繁に伴いながら変形したと推察された。

応力歪線図から降伏後軟化する様子が確認でき、この軟化した状態を TEM 観察したところ、 $\omega$  相の析出が確認できた。このことから活動転位、 $\omega$  相析出が関係し、軟化現象を発生させていると考えられる。そこで、交番応力による疲労試験を行い、 $\omega$  相析出と軟化現象について解明することとした。Ti-34Nb 合金単結晶において荷重軸方位を $[\bar{1}49]$ 方位とし、疲労試験を行った。その結果、弾性変形内での疲労試験ではサイクル数が増加するに従い、最大応力が増加し、破断に至った。一方で、1 サイクル内で塑性変形に至るまで荷重を荷した場合は、サイクル数増加にともなって最大荷重は増加を示した後、減少に転じ破断に至った。いわゆる疲労軟化現象が発現した。この疲労軟化率をピーク時の最大荷

重と破断時の最大荷重を用いて定量評価した。その結果、疲労軟化率は母相の相安定性と密接に関係していることが明らかとなった。加えて、多重すべりが生じる $[012]$ 方位を荷重とした場合、明瞭な疲労軟化現象は発現しなかった。

#### 4.3. 活動すべり系と疲労軟化現象

疲労軟化が発現した試料において種々の方位から TEM 観察した結果、微細な粒状組織が $[111]$ 方位へ配向していることが確認できた。さらにこの粒状組織はバリエーションが選択された $\omega$ 相であることを突き止め、選択されるバリエーションと活動転位との間に相関があることも見出した。疲労軟化および $\omega$ 相の単一バリエーション化が発現した試料において荷重軸 $[\bar{1}49]$ ならびに $[\bar{1}94]$ の圧縮試験用試料を切り出し、それぞれ圧縮試験を行ったところ降伏応力に大きな異方性が表れた。すなわち、疲労試験初期において4種のバリエーションを有する $\omega$ 相が形成され、その際疲労硬化を示し、その後バリエーションが選択され、単一化することで疲労軟化現象が発現したものと考えられる。

以上の結果は、 $\omega$ 相を利用した力学的特性のハード化とソフト化の可能性を示唆しており、これまでの $\omega$ 相が示す力学的特性を含めた結晶塑性学の常識を覆す可能性を秘めている。このように Ti-Nb 合金を用いて転位の往復運動と $\omega$ 相バリエーション選択に起因する $\omega$ 相バリエーションの単一化ならびに疲労軟化現象発現のメカニズムを解明することは、相変態と塑性変形のシンクロした物理現象という新しい学理が切り開けることが予想され、学術的に意義深い研究であると確信する。さらに $\beta$ 型 Ti-Nb 合金は低弾性特性を発揮し、しかも本課題の重点テーマである $\omega$ 相バリエーションの選択性を制御することにより、弾性率の設計も可能となる。すなわち本研究にて得られた結果より、応力遮蔽効果を低減可能な骨代替材料として、将来的な実用化・臨床応用も期待できる。このことは次世代骨代替インプラント設計におけるキーテクノロジーとなりうるということが予想され、実用化のための潜在的価値も非常に大きいといえる。

以上より、2カ年において本研究を実施し、当初予定していた目的をすべて達成した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) M. Todai, P. Wang, K. Fukunaga, T. Nakano: Effect of phase stability on some physical and mechanical properties in  $\beta$ -Ti single crystal for biomedical applications, Materilas Science Forum 783-786 (2014) 1372-1376.

(2) 當代光陽, 萩原幸司, 石本卓也, 山本憲吾, 中野貴由:  $\beta$ 型 Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金単結

晶を用いた低ヤング率ボーンプレートの開発, 鉄と鋼 101 (2015) 501-505 .

〔学会発表〕(計 10 件)

○M. Todai, P. Wang, T. Nakano: (invited) Relationship between  $\omega$ -phase transformation and reduction of Young's modulus in Ti-Nb-Al single crystals, International symposium on processing and fabrication of advanced materials (PFAM 24), Japan, December 20 2015 Oral.

○當代光陽, P. Wang, 萩原幸司, 中野貴由: 生体用 $\beta$ 型 Ti 合金の低ヤング率化に向けた合金設計法, 関西バイオマテリアル学会第 10 回関西若手研究発表会 2015 年 8 月 5 日 関西大学 口頭発表 .

○當代光陽, P. Wang, 中野貴由: Ti-28Nb-7Al 合金単結晶における非熱的  $\omega$  相と低弾性化, 軽金属学会 第 128 回春期大会 2015 年 5 月 17 日 東北大学 口頭発表 .

○當代光陽, 萩原幸司, 中野貴由: Ti 合金単結晶の特異物性とこれを利用した低弾性化, 第二回チタン若手交流会 2014 年 11 月 14 日 神戸製鋼所 高砂製作所 口頭発表 .

〔図書〕(計 1 件)

當代光陽 (分担執筆者): バイオマテリアル研究の最前線, 日本金属学会編, (2014).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

申請者のホームページ:

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp6/nakano/>

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

當代光陽 (MITSUHARU TODAI)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 10610800

### (2) 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