

低弾性チタン合金の高機能化

新潟工科大学 機械制御システム工学科
教授 村山洋之介
(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010007)

キーワード：準安定 β チタン合金、ヤング率、引っ張り強度、結晶粒径、応力誘起マルテンサイト変態

1. 研究の目的と背景

現在主に使用されている金属系インプラント材料には Ti-6Al-4V 合金などの Ti 合金や SUS316L などのステンレス鋼、Co-Cr 合金などがある。これらは強度や加工性が良好で、既存の材料として信頼性が高いため、現在数多く使用されている。しかし、これらの金属材料にはいくつかの問題が指摘されている。一つは合金に添加されている元素の毒性である。V、Co には毒性、発癌性、Ni にはアレルギー性などが指摘されている。二つめは弾性率の問題である。骨の弾性率はおよそ 10~30GPa ほどであるのに対し、例えば SUS316L はおよそ 200GPa、比較的弾性率が低いといわれている純 Ti でさえ 100GPa ほどである。弾性率の差が大きすぎると、人骨とインプラント材が同時に負荷されているとき、インプラント材と骨との界面で弾性ひずみが生じ、これによって界面で割れが生ずる危険性がある。また、ヤング率の高いインプラント材料のみが荷重を支える、いわゆるストレスシールドの問題が生じ、負荷のない骨はやせ衰え、骨吸収の問題が生ずる。これらの問題を解決するためには、弾性率が骨と近いインプラント材が必要となっている。また、快適かつ安全で持続可能な社会とするためには、人体に対して毒性がなく、かつ、資源が豊富な金属元素による合金が望まれる。

ところで、Ti に β 安定化元素を添加し、高温の β 相から焼き入れて得られる準安定 β Ti 合金のヤング率に関し、1970 年代にフェドトフによる研究がある¹⁾。Ti 合金のヤング率は、 β 安定化元素の添加量によって減少し、極小値と極大値を示す¹⁾。このような傾向は、いずれの β 安定化元素による準安定 β Ti 合金でも同様であり、焼き入れ時に準安定 β 相と競合して現れる ω 相の生成を抑制することによって、極めてヤング率の低い準安定 β Ti 合金となる可能性が示唆された。近年、Ti および Nb が共に生体適合性が良いことから、生体材料として準安定 β Ti-Nb 系合金の研究が活発に行われてきた²⁻⁶⁾。

ところで、Cr は共析型の β 安定化元素であり、固溶型 β 安定化元素である Nb よりも β 安定化元素としての効果は強く、高価で希少な Nb に比べると廉価で資源豊富な金属元素である。我々はこれまで、ヤング率の極めて低い準安定 β Ti 合金として、Ti-Cr-Sn-Zr 四元合金を取り上げ、様々な組成比での相安定性と機械的性質、特にヤング率との関係を調査してきた⁷⁻¹²⁾。

低ヤング率を示す準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金は溶体化熱処理材がマルテンサイト相から β 相に移行する、組織の境界組成近傍で得られる。このような準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金のヤング

率は低い、塑性変形挙動は、応力誘起マルテンサイト変態による二段降伏を示し、変形応力は全体的に低下する。大きな負荷のかかる部位に使用するインプラント材料として考える時、人体に為害性がなく、低弾性と高強度の機械的性質が両立した材料が望ましい。そこで本研究では、これまでの調査で、約 50GPa という極めて低いヤング率を示した準安定 β Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金をとりあげ、加工熱処理プロセスの工夫による結晶粒の微細化と、冷間圧延による加工硬化を試み、低弾性を維持したまま、高強度化を図ることを目的とした。

2. 実験方法

Ti-2mass%Cr-6mass%Sn-45mass%Zr の組成となるよう高純度の素金属を秤量し、アーク溶解法によりアルゴン雰囲気中でポタン上インゴットを作製した。ポタンインゴットを 7.5mm 幅に切り出した後、800°C にて 2.0mm 板厚まで熱間圧延を行った。引っ張り試験片を圧延板から切り出し、石英管中に真空封入し、950°C にて 2 時間の均質化熱処理を行って β 相とした後、氷水中に焼き入れることにより、試験供試材とした。これを基本プロセスによる熱延 950°C2 時間材とする。

結晶粒微細化のためのプロセスとして、溶体化熱処理を 750°C、800°C、900°C、溶体化熱処理時間を 30 分、2 時間と変化させた。それぞれ、熱延 750°C30 分材などと呼ぶこととする。さらに、冷間圧延の効果を調べるため、7.5mm 幅に切り出したインゴットの 800°C での熱間圧延を 2.6mm 板厚までにとどめ、950°C2 時間の溶体化熱処理を行った後、約 15%の冷間圧延を行い、ヤング率と強度に対する加工硬化の影響を調べた。以上の加工プロセスと試料名を表 1 にまとめて示した。なお、圧延方向はインゴットのハースに接する下面から上面方向を厚さ方向、

表 1 本実験試料の加工プロセスと試料名

試料名	圧延方向	溶体化温度	溶体化時間
熱間 950°C2 時間	厚さ方向	950°C	2 時間
熱間 800°C2 時間	厚さ方向	800°C	2 時間
熱間 900°C30 分	長さ方向	900°C	30 分
熱間 800°C30 分	長さ方向	800°C	30 分
熱間 750°C30 分	厚さ方向	750°C	30 分
冷間圧延比較材	950°C2 時間材の熱間圧延率が小さい		
冷間圧延材	冷間圧延比較材を 950°C2 時間溶体化熱処理後、約 15%の冷間圧延		

下面に平行な方向を長さ方向とした。

試験片の微細組織は、光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡にて調べた。機械的性質は、島津製オートグラフ(AG-IS10kN)を用い、単軸引っ張り試験によって評価した。引っ張り試験片は幅2.5mm、厚さ約1.5mmであり、ゲージ長は10mmである。塑性変形挙動は、初期ひずみ速度が $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ となるように、クロスヘッド速度一定で引っ張り試験を行った。ヤング率は、引っ張り試験片にひずみゲージを貼り付け、荷重を段階的に増加させ、一定荷重下の応力とひずみゲージから評価したひずみとの関係から算出した。全てのヤング率は室温で測定している。

3. 実験結果および考察

3.1 結晶粒微細化の効果

図1に溶体化熱処理温度と結晶粒径の関係を示す。図中、溶体化熱処理時間が2時間の試料を●で、溶体化熱処理時間が30分の試料を■で示している。図1に示すように溶体化熱処理温度の低下と共に結晶粒径は小さくなる傾向を示し、熱延750°C30分材では200 μm の結晶粒が得られた。しかしながら、同じ

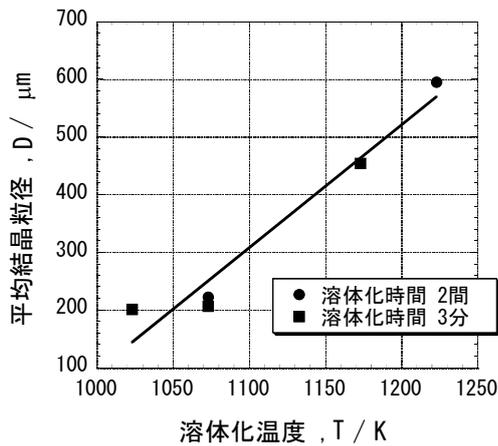


図1 溶体化熱処理温度と結晶粒径

溶体化熱処理温度で溶体化熱処理時間の異なる熱延800°C2時間材と熱延800°C30分材を比較すると結晶粒径の違いは少なく、溶体化熱処理温度を低下させる方が溶体化熱処理時間の短縮よりも結晶粒径の微細化に効果的だと考えられる。

図2は各溶体化熱処理材のヤング率を比較したものである。結晶粒径によりヤング率に有意な差は見受けられず結晶粒径の大きさはヤング率に影響を与えていないと思われる。しかし長さ方向に圧延を行った熱延900°C30分材と熱延800°C30分材のヤング率は厚さ方向に圧延を行ったものに比べ、5~10GPa程度高くなった。本実験試料は、アーク溶解インゴットを切り出して圧延している。アーク溶解インゴットは水冷されたハースから冷却され、インゴット中の結晶は、インゴット下面から上面へと成長する。この成長方向に圧延した厚さ方向圧延材と長さ方向(厚さ方向の垂直方向)圧延材では最終的集合組織が異なり、ヤング率のわずかな差に反映したものと考えられる。

図3に各溶体化熱処理材の応力-ひずみ曲線を示す。いずれの溶体化熱処理材の応力-ひずみ曲線でも、応力誘起マルテンサイト変態を伺わせる二段降伏を示している。図4に、熱延900°C

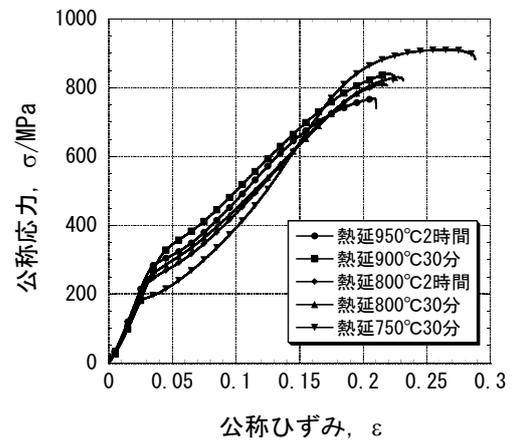


図3 溶体化熱処理条件と応力-ひずみ曲線

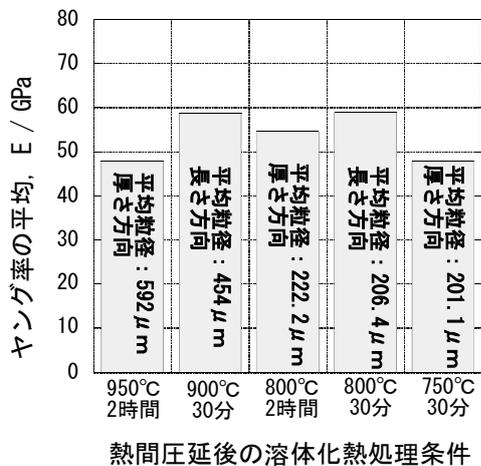


図2 熱間圧延後の溶体化熱処理条件とヤング率

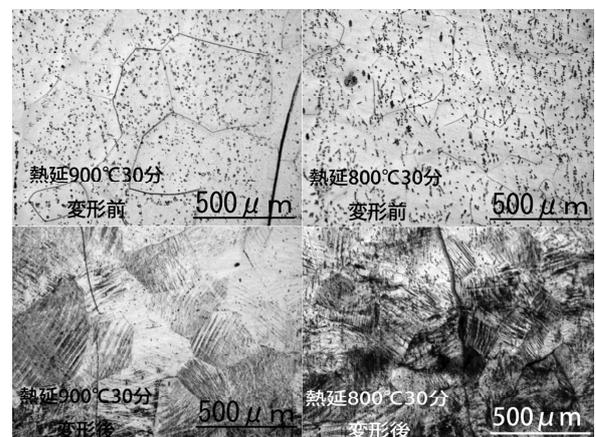


図4 900°C30分材と800°C30分材の溶体化熱処理後引っ張り試験前後の光学顕微鏡組織

30分材と熱延800°C30分材の引っ張り試験前後の組織写真を示す。熱延900°C30分材の結晶粒径は454μm、熱延800°C30分材の結晶粒径は206.4μmと大きく異なる。いずれも、引っ張り試験前の溶体化熱処理材は等軸粒のβ単相組織であるが、引っ張り試験後応力誘起マルテンサイト変態を起こし、双晶上のマルテンサイト組織が観察される。他の結晶粒径の試料も同様であり、結晶粒径の大きさに関わらずに応力誘起マルテンサイト変態が起ったということが言える。

また、図3の最大引っ張り強度をみると結晶粒が微細になるほど大きくなる傾向が見て取れる。一方で応力-ひずみ曲線で第一段階降伏として現れる応力誘起マルテンサイト変態開始応力は、結晶粒が微細になるほど低くなる傾向を示しており、熱延800°C2時間材、熱延800°C30分材、熱延750°C30分材の応力-ひずみ曲線をみると公称ひずみ0.15の付近まで熱延950°C2時間材よりも低い応力を示している。図5に引っ張り強度と応力誘起マルテンサイト変態開始応力を平均結晶粒径で定量的に整理した。図5より、結晶粒径が小さくなるほど、引っ張り強度は上昇する傾向を示し、応力誘起マルテンサイト変態開始応力は下降する傾向を示している。最も微細な結晶粒が得られた熱延750°C30分材は、引張強度が910MPaとなり熱延950°C2時間材と比較し大きな値を示したが、第一段階の降伏強度は168MPaと熱延950°C2時間材と比較して低くなった。

ところで、引っ張り試験時の応力誘起マルテンサイト変態は、応力集中部である結晶粒界近傍、とくに粒界三重点から発生すると考えられる。粒界で発生した応力誘起マルテンサイトは粒界から粒内へと進展すると考えられるが、結晶粒径が小さいほど粒内全体がマルテンサイト組織に覆われるのが早く、試験片全体としては低応力で応力誘起マルテンサイトが開始したのではないかと考えられる。結果的に、結晶粒径が小さい試料ほど、応力誘起マルテンサイト変態開始応力が低くなったものと考えられる。

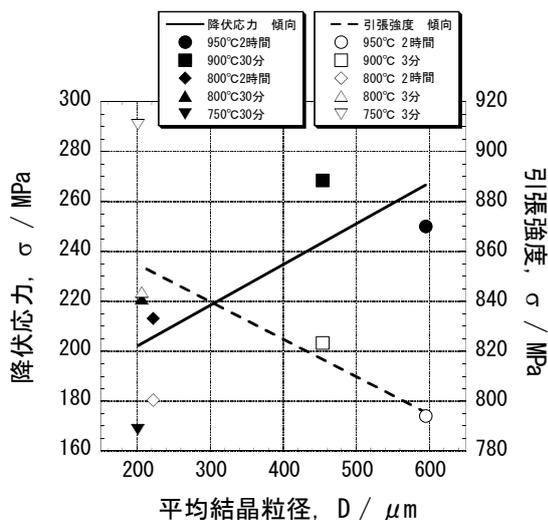


図5 応力誘起マルテンサイト変態開始応力と引っ張り強度の結晶粒径依存性

3.2 冷間加工の効果

図6に冷間圧延材、冷間圧延比較材、熱延950°C2時間材のヤング率を比較したグラフを示す。熱延950°C2時間材のヤング率48GPaに対し、熱間圧延での加工量のみがことなる冷間圧延比較材のヤング率は53GPaを示し、やや大きくなっている。これは圧延量が少なくなったことによる集合組織の未発達が要因ではないかと思われる。冷間圧延材のヤング率は63GPaを示し、同じインゴットから切出した冷間圧延比較材のヤング率と比較すると10GPa高くなっている。

ところで、多くの準安定βチタン合金は、焼き入れ時にω相が形成されるとともに、変形時に、応力誘起ω相変態によりω

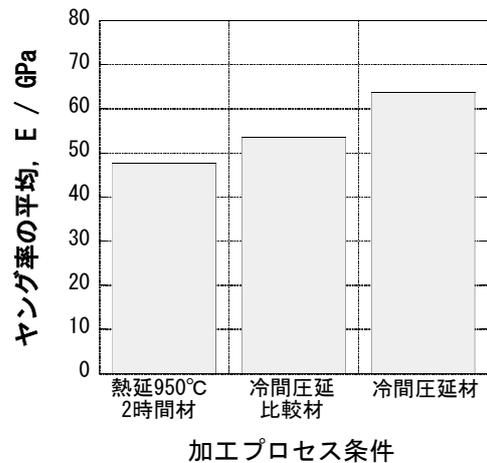


図6 熱延950°C2時間材、冷間圧延材および冷間圧延比較材のヤング率の比較

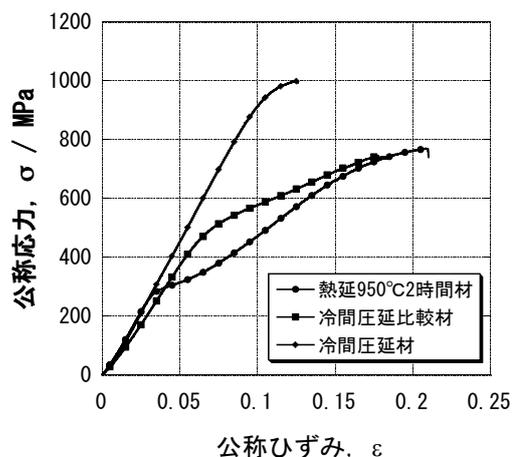


図7 熱延950°C2時間材、冷間圧延材および冷間圧延比較材の応力-ひずみ曲線の比較

相が形成されることが知られている。本実験の冷間圧延材が、冷間圧延比較材、950℃2時間材に比べ、ヤング率が増加したのは、応力誘起 ω 相変態によると推察できる。

図7に冷間圧延材、冷間圧延比較材、熱延950℃2時間材の応力-ひずみ曲線を示す。冷間加工材は熱延950℃2時間材に比べ伸びは少なくなっているが、全体的に変形応力が向上し、引張強度は980MPaを示した。また熱延950℃2時間材と冷間圧延比較材を比較すると、引っ張り強度に関しては710MPaを示し大きな差はないが、熱延950℃2時間材に比べ冷間圧延比較材は応力誘起マルテンサイト変態挙動を示す明確な二段降伏を示していない。

冷間圧延比較材は、熱間圧延後950℃2時間の溶体化熱処理を行っているため、引っ張り試験前は、等軸粒の β 単相組織を示す。図7には明確な二段降伏現象が観察されないが、引っ張り試験中に応力誘起マルテンサイト変態を示していた。しかし、冷間圧延材は、冷間圧延比較材への圧延加工付与で、引っ張り試験前すでに応力誘起マルテンサイト変態による双晶組織が観察され、引っ張り試験後も同様であった。従って、冷間圧延材は、図7に示したように二段降伏を示すことなく、第一段の降伏応力が極めて高くなり、引っ張り強度が980GPaに達した。

本実験で、冷間加工により得られた引っ張り強度は生体材料としてよく使われるTi-6Al-4V合金をしのぐ強度であり、ヤング率も十分低いことから、低弾性高強度を示す新規インプラントチタン合金として、有望であろうと考えられる。このように引っ張り強度が上昇したのは、冷間加工による加工硬化だけでなく、加工誘起 ω 相変態による強度の向上も寄与しているものと考えられる。

4. まとめ

β 安定化元素添加により、溶体化熱処理時の組織がマルテンサイト組織から β 相組織へと移行する、移行組成近傍の準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr合金は、応力誘起マルテンサイト変態を示し、ヤング率は極めて低くなる。このような応力誘起マルテンサイト変態と低ヤング率は、結晶粒径を大きく変えても、同様に生ずることが観察された。結晶粒の微細化により、引っ張り強度は上昇したが、応力誘起変態開始応力は逆に低下することがわかった。ヤング率は、結晶粒径の影響を受けないので、低ヤング率を維持したまま高強度化することは可能で、本実験では900MPaを超える引っ張り強度を得た。

溶体化熱処理後冷間加工を施すと、応力誘起マルテンサイト変態による二弾降伏現象は見られなくなり、降伏応力、引っ張り強度とも大幅に上昇した。しかし、冷間加工を施すことにより、ヤング率は上昇し、溶体化熱処理後約50GPaであったヤング率が約60GPaとなった。しかし、Ti6Al-4V合金に比較すると引っ張り強度は遙かに高く、ヤング率もおおよそ半分と低く今後有望なインプラント材料となると考えられる。

謝辞

本研究課題、低弾性チタン合金の高機能化は公益財団法人天田

財団の一般研究開発助成(AF-2010007)によって実施されました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) S. G. Fedotov : Titanium and its Alloys, I. I. Kormilkov, Ed., Akademiya Nauk SSSR, 1963, (transl. IPST. Cat. No. 1415, 1966), p. 199-215
- 2) T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada : Materials Trans., 45-8 (2004), p. 2776-2779
- 3) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro : Mater. Sci. Eng. A243(1998), p. 244-249
- 4) T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz and H. J. Rack : Titanium' 95: Science and Technology the 8th World Conference on Titanium held at Birmingham, UK, (1995), p. 1760-1767
- 5) X. Tang, T. Ahmed and H. J. Rack : J. Mat. Sci., 35(2000), p. 1805-1811
- 6) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada : Mat. Trans., 46(2005), p. 1070-1078
- 7) Y. Murayama, S. Sasaki, S. Rajanapolan, D. Huber, H. Kimura, A. Chiba and H. L. Fraser : Proceedings of TMS 138th Annual Meeting & Exhibition, vol. 3, General Paper Selections, 2009, p. 263-270
- 8) Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura and A. Chiba, Mechanical properties of Ti-Cr-Sn-Zr alloys, *Materials Science Forum*, vol. 638-642, 635-640 (2010)
- 9) Y. Murayama, S. Sasaki, H. Kimura and A. Chiba, Phase stability and mechanical properties of Ti-Cr based alloys with low Young's modulus, *Materials Science Forum*, vol. 654-656, 2114-2117 (2010)
- 10) Y. Murayama, H. Kimura and A. Chiba, Young's modulus of Ti-Cr-Sn-Zr alloys with meta-stable beta phase, *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium*, edited by L. Zhou, H. Chang, Y. Lu and D. Xu, The Nonferrous Metals Society of China, vol. III., 2180-2183 (2012)
- 11) Y. Murayama, H. Sakashita, H. Kimura and A. Chiba, Mechanical properties of Ti-Cr-Sn-Zr alloys with low Young's modulus, *Materials Science Forum*, vol. 706-709, 553-556 (2012)
- 12) Y. Murayama, H. Sakashita, D. Abe, H. Kimura and A. Chiba, Phase Stability and Young's Modulus of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys, *Ceramics and Transactions (CT) volume by The American Ceramic Society*, in Printed