

集合組織制御による生体用超弾性 Ti-Cr-Sn-Zr 合金の特性改善

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 25 年度一般研究開発助成 AF-2013018)

キーワード：準安定 β チタン合金, 超弾性特性, 応力誘起マルテンサイト変態

1. 研究の目的と背景

高齢化社会に伴い、快適な生活の質を維持していくために、人工股関節などのインプラント材料開発に対する要求が高まっている。金属系インプラント材料は、機械的性質が優れていることから、インプラント材料として今後も重要な位置を占めていくと思われる。そのような金属系インプラント材料に求められる性質として、以下のことが上げられる¹⁻⁵⁾。1. 合金は、人体に対して毒性のない合金元素のみで構成される必要がある。2. ヤング率などの機械的性質が人骨に近いことが望まれる。3. 人体組織と接触する界面で適切な構造と性質を有する必要がある。我々はこのような条件を満たす金属系生体材料として準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金を研究開発してきた。

現在、金属系インプラント材料として主に使用されている Ti-6Al-4V 合金などの Ti 合金や SUS316L などのステンレス鋼、Co-Cr 合金などには、生体に毒性のある V や Co や強いアレルギー性を持つ Ni が含まれているが、準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金には生体に対し毒性を示す合金元素は含まれていない。準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金圧延板は、組成によって、50GPa 以下の極めて低いヤング率を示す^{6,7)}。SUS316L や Ti-6Al-4V 合金のヤング率はそれぞれ 193GPa および 114GPa と高い。人骨のヤング率は 10GPa から 30GPa であり、インプラント材料とのヤング率に大きな違いがあると、ストレスシールド効果により、人骨はやせ細ってしまう危険がある。そのため荷重を支えるインプラント材料としては、準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金のような低ヤング率合金が望まれる。

Ti-Cr-Sn-Zr 合金は、Cr の狭い組成範囲かつ Zr の広い組成範囲の特定の合金組成で低ヤング率を示す^{8,9)}。Zr 添加量がわずかに異なる、Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金および Ti-3.5Cr-6Sn-xZr 合金 ($x=0\sim 60\text{mass}\%$) のヤング率は、Zr 添加量依存性を示す。溶体化熱処理後の焼き入れ組織は、Zr 添加量によって、マルテンサイト組織から β 単相組織へと移行し、この、組織がマルテンサイトから β 相へ移行する組成近傍の準安定 β Ti-Cr-Sn-Zr 合金のヤング率が極小を示す。それぞれの合金系でヤング率の最小値を示す組成は、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金と Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金である。Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金および Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金圧延板は、引っ張り試験において、応力誘起マルテンサイト変態を起こし、応力-ひずみ曲線に二段降伏現象が現れる⁷⁾。さらに、これら圧延板では、応力誘起マルテンサイト変態の可逆的な変態による、超弾性特性も観察されている。

このような、低ヤング率特性や超弾性特性は結晶異方性を持

ち、その特性は集合組織に強い依存性を示すものと思われる。金属系材料の集合組織は、塑性加工方法とその後の熱処理の影響を強く受ける。また、金属系インプラント材料は、板材としてだけでなく、例えば脊椎矯正用ロッドなどのように、棒材として使用されることが多いことから、本実験では、溝ロール圧延法による集合組織形成を平ロール圧延の場合と比較しながら、集合組織とヤング率および超弾性特性の比較検討を行うこととした。

本実験では、圧延板で低ヤング率を示した Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金および Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金を取り上げ、溝ロール圧延により棒状試験片を作製するとともに、塑性変形挙動、ヤング率および超弾性特性を板材と比較し、その特性の違いを、集合組織の違いから考察することとする。

2. 実験方法

質量% (mass%) で、Ti-2Cr-6Sn-45Zr および Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 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ボタンインゴットを作製した。いくつかのボタンインゴットをまとめて再溶解し、大きな直方体のブロック状インゴットとした。この直方体のインゴットを、径の異なる多数の溝を持つ溝状ロールで、800°Cにて直径 8mm まで熱間圧延を行った。表面の酸化膜を除去した後、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、試験供試用棒材とした。棒材から放電加工機により引っ張り試験片を切りだし、機械的性質の評価を行った。

試験片の微細組織は、光学顕微鏡にて調べた。構成相は引っ張り試験前後に X 線回折装置にて調査した。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 および 26mm 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。さらに、超弾性特性は、繰り返し負荷除荷試験により評価した。全ての機械的性質は室温で測定した。

3. 実験結果および考察

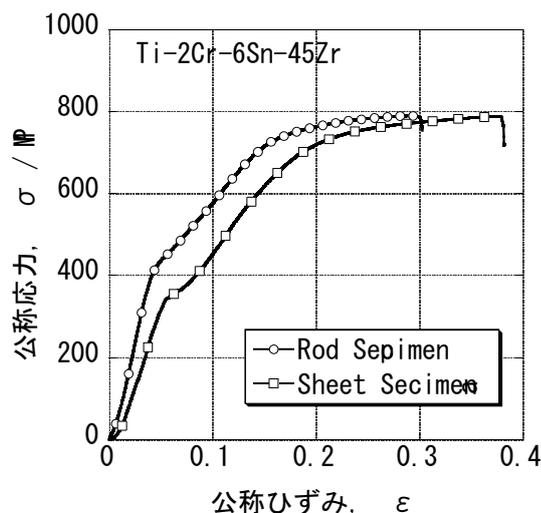


図1 Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金板材および棒材の引っ張り試験における応力-ひずみ曲線。

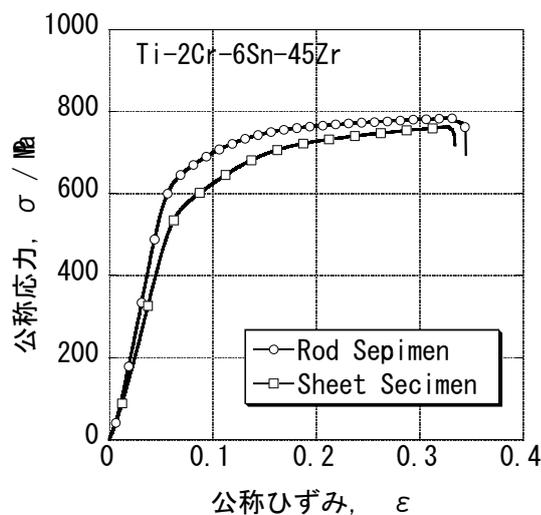


図2 Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金板材および棒材の引っ張り試験における応力-ひずみ曲線。

表1 Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金板材および棒材のヤング率。

Alloy Composition	Ti-2Cr-6Sn-45Zr	Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr
Rod Specimen (棒材)	50.3	44.3
Sheet Specimen (板材)	41	43.5

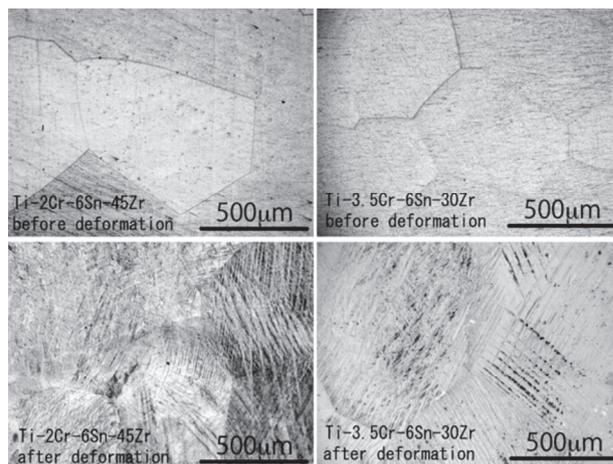


図3 Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材の引っ張り試験による変形前後の光学顕微鏡組織写真。

図1は、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金の板材および棒材の引っ張り試験による応力-ひずみ曲線である。図2は、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金の板材および棒材の引っ張り試験における応力-ひずみ曲線を比較している。図1および図2の公称ひずみは、クロスヘッドの移動量から算出したひずみである。弾性域の応力-ひずみ曲線の傾きが、板材と棒材で異なるが、引っ張り試験に使用した治具の違いを反映しており、試験片の性質ではない。ヤング率の評価は、ひずみゲージによるひずみに基づいて評価している。

Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金の板材および棒材のヤング率を表1にまとめて示している。Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材のヤング率がやや高いが、いずれも50GPaおよびそれ以下の値を示しており、加工方法にかかわらず低いヤング率となっている。

Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金の応力-ひずみ曲線は、板材および棒材とも明瞭な二段降伏現象を示している。Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金では、板材および棒材とも、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金に比べると降伏強度が高く、明瞭な二段降伏とはなっていない。Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金とも、板材と棒材の間に、明瞭な応力-ひずみ曲線の形状の違いは見いだせない。しかし、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金とも、板材よりも棒材の流動応力の方が高くなっている。これは、集合組織の違いによるものと思われる。Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金とも、圧延方向の優先方位は<001>方位に近く、これは、板材および棒材とも同じであった。しかし、板材は、{110}面が圧延面に平行であったのに、棒材は、{110}面が棒半径方向を向き、軸方向を中心に回転するように分散した集合組織となっているものと推定された。そのため、{110}面の軸周りの分散が拘束を生み、流動応力の上昇を招いたのではないと思われる。

応力-ひずみ曲線に見られる二段降伏現象は、応力誘起マルテンサイト変態による。図3は、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金および

Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材の引っ張り試験前後の光学顕微鏡組織写真である。引っ張り試験前の、焼き入れ組織は β 单相等軸材であることを示している。構成相は、X線回折実験で確認している。Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材とも、引っ張り試験後、双晶状のマルテンサイト組織が発達していることがわかる。

図4および図5は、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材 (図4) およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材 (図5) の繰り返し負荷除荷試験の結果である。ひずみは、試験片に貼り付けたひずみゲージで評価している。いずれの合金も、明瞭な超弾性特性が観察される。図1および図2の応力-ひずみ曲線同様、図4および図5の繰り返し負荷除荷試験でも、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材の降伏応力は、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材に比べると高い。そのためか、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材の超弾性による回復ひずみは、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材に比べると幾分小さい。しかし、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材とも、板材同様に明瞭な超弾性特性を示した。

4. まとめ

1. 溝ロール圧延法により、Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金の棒材を作製し、板材との集合組織の違いを比較検討した。すなわち、いずれも圧延方向の優先方位は $\langle 001 \rangle$ 方位となる。しかし、板材では、 $\{110\}$ 面が圧延面に平行となるのに対し、棒材では半径方向の $\{110\}$ 面が軸方向周りに分散した集合組織となる。
2. Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金の棒材のヤング率は、板材同様に、50GPa およびそれ以下の、極めて低い値となった。
3. Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材は板材同様に、引っ張り試験に

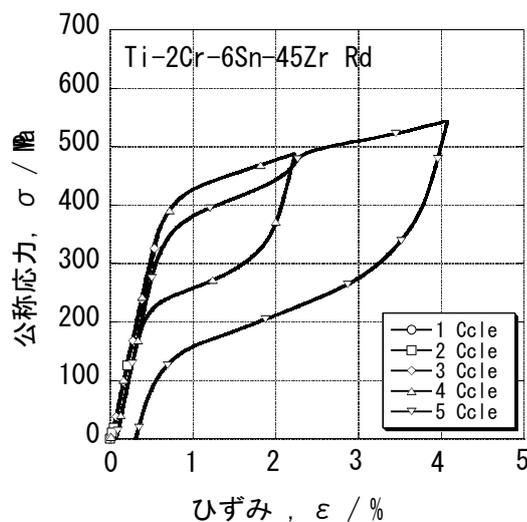


図4 Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材の、繰り返し負荷除荷試験による応力-ひずみ曲線。ひずみは、ひずみゲージによる。

おける応力-ひずみ曲線に、応力誘起マルテンサイト変態に基づく、明瞭な二段降伏現象を示した。また、Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材においても不明瞭ではあるが二段降伏現象を示した。

4. Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金棒材およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材とも、応力-ひずみ曲線における流動応力は、板材より棒材が高く、これは、棒材の半径方向優先方位が軸周りに分散していることによる隣接結晶粒同士の拘束によるものと思われる。
5. Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金およびTi-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金の棒材は板材同様に、明瞭な超弾性特性を示した。

謝辞

本研究課題、集合組織制御による生体用超弾性Ti-Cr-Sn-Zr合金の特性改善は、公益財団法人天田財団の平成25年度一般研究開発助成 AF-2013018 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) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro, "Design and mechanical properties of new b type titanium alloys for implant materials", Mater. Sci. Eng., A243, 244-249 (1998)
- 2) X. Tang, T. Ahmed and H. J. Rack, "Phase transformation in Ti-Nb-Ta and Ti-Ta-Nb-Zr alloys", J. Mat. Sci., 35(2000), p. 1805-1811
- 3) T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada, "Beta Ti alloys with low Young's modulus", Materials Trans., 45, 2776-2779 (2004)

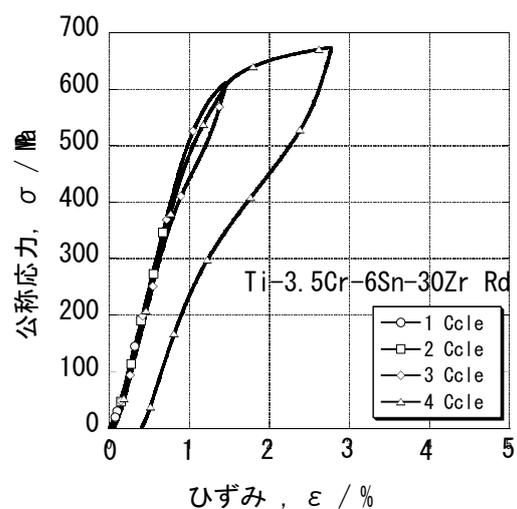


図5 Ti-3.5Cr-6Sn-30Zr 合金棒材の、繰り返し負荷除荷試験による応力-ひずみ曲線。ひずみは、ひずみゲージによる。

- 4) S.Nishiguchi, S.Fujibayashi, H.M.Kim, T.Kokubo and T.Nakayama, "Biology of alkali- and heat treated titanium implant", J.Biomed Mater Res, A67, 26-35 (2003)
- 5) H.Matsumoto, S.Watanabe and S.Hanada, "Beta TiNbSn alloys with low Young's modulus and high strength", Mat.Trans., 46(2005), p.1070-1078
- 6) Y.Murayama, H.Sakashita, D.Abe, H.Kimura, A.Chiba, "Phase Stability and Young's Modulus of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys", Biomaterials Science: Processing, Properties and Applications III: Ceramic Transactions 242(2013) 47-54
- 7) Y.Murayama, H.Sakashita, H.Kimura, A.Chiba, "Mechanical properties of Ti-Cr-Sn-Zr alloys with low Young's modulus", Material Science Forum 706-709(2012) 553-556
- 8) 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)
- 9) 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)