

強加工複合表面改質処理を施した 金属系バイオマテリアルの高力学特性化

名城大学 理工学部 材料機能工学科

准教授 赤堀 俊和

(平成 25 年度一般研究開発助成 AF-2013019)

キーワード： β 型 Ti 合金，微粒子衝突処理，摩擦攪拌処理

1. 研究の目的と背景

比強度および高耐食性を有する Ti 合金は金属系バイオマテリアルとして幅広い応用が期待される。その中で、代表的な Ti 系バイオマテリアルとして用いられているのが $\alpha+\beta$ 型 Ti 合金 Ti-6Al-4V ELI 合金(Ti64)である。Ti64 は、高力学特性を有しており、航空・自動車分野などから生体用へ転用され、現在までに金属系バイオマテリアルとして最も多く使用されている¹⁾。しかし、近年、合金元素である V イオンが生体内に溶出した場合による為害性が危惧されている。また弾性率は約 110 GPa であり、皮質骨の弾性率は約 30 GPa と比較して大きな差異が生じる。これは皮質骨に比べ弾性率の大きな材料をバイオマテリアルに使用すると、荷重のほとんどを弾性率の大きなバイオマテリアルが支えてしまい、骨に伝わる荷重が少なくなる。これをストレスシールドイングと呼び、ストレスシールドイングの起こりにくい金属系バイオマテリアルの開発が望まれている。そこで、高生体親和性とされる元素で構成され、低弾性率を有する β 型 Ti 合金の開発が多数されている。その中で、皮質骨に近い低弾性率を有する β 型 Ti 合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(TNTZ)が著者らによって研究開発された²⁾。溶体化処理を施した TNTZ の弾性率は低弾性率 (約 60 GPa) を示すことから、次世代の骨類似型金属系バイオマテリアルとして有望視されている³⁾。

一般的に、金属系バイオマテリアルに求められる特性として疲労強度、耐食性、耐摩耗性および生体適合性などが挙げられるが、全てを兼ね備えた材料の開発は困難である。そこで、母相の特性を維持したまま、表面に優れた特性を付与させる多種の表面改質処理の研究が進められている。その中で、ショットピーニングを代表とする機械的表面改質処理は、金属表面層に高密度格子欠陥を導入させることで、力学的特性の向上を図る手法として幅広く応用されている⁴⁾。ここで、ショットピーニングとは、無数の硬質粒子を金属表面に衝突させる手法であり、金属表面の硬度が増加すると共に、一定の深さまで圧縮残留応力を有した加工層の付与が可能となる。さらに近年では、ショットピーニングと同様に塑性変形、それに加えて入熱による熱処理を利用した表面改質処理として摩擦攪拌接合(FSW)を応用した摩擦攪拌プロセス(FSP)の応用が検討されている。ここで、FSP とは、FSW の原理を使用し、円柱状の回転

工具を材料へ押し当て、摩擦熱が発生することで、材料を軟化し塑性流動させる技術である⁵⁾。本手法は、強加工と熱処理を同時に行い、効果的に表面改質層を付与することができる。従って、これら二つの表面改質処理を組み合わせた強加工複合表面硬化処理を行うことにより、さらなる力学的特性の向上が期待される。

そこで、本研究では溶体化処理を施した TNTZ と焼鈍処理を施した Ti64 に対して強加工複合表面改質処理を施した場合におけるミクロ組織および機械的性質について調査・検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 供試材

供試材には、TNTZ 熱間丸棒材 (直径:30 mm) および比較材として Ti64 熱間丸棒材 (直径:35 mm) をそれぞれ用いた。両供試材を機械加工により厚さ 3.0 mm のコイン状に切り出し、TNTZ に対してのみ、真空中にて 1063 K で 3.6 ks 保持後、水冷の溶体化処理(以後、TNTZ/ST と呼称)を施し、Ti64 は受け入れまま状態である焼鈍処理状態 (以後、Ti64/annealed と呼称)とした。

2. 2 摩擦攪拌プロセス (FSP)

両コイン状試料に対して、負荷を 3000N および 4000N に変化させた FSP を TNTZ および Ti64 の両試料表面に対して施した。以後、試料名については、合金名、負荷を用いて表記する (e.g. TNTZ/ FSP3000)。本研究では、3000N の負荷における結果について主に説明することとした。実験装置には荷重制御式の摩擦攪拌点接合装置(川崎重工製)を用いた。接合ツールには、一般的に Fe および Al 異材の摩擦攪拌点接合に使用されている超硬合金製 ϕ 6.0 mm および ϕ 10 mm のフラット型接合ツールをそれぞれ使用した。

2. 3 微粒子ショットピーニング (SHOT)

TNTZ/ST および Ti64/annealed を FSP で施した後、その表面に微粒子ショットピーニング (shot) を施す強加工複合表面改質処理を施した。shot の条件として、炭素鋼微粒子 #50、粒径 150~200 μ m、流量制御圧力 0.5 MPa、粒子制御圧力 0.6 MPa、投射距離 30 mm、投射時間 0.6 ks とした。以後、shot を施した試料を、例えば TNTZ/ FSP3000/ shot のように表記する。

2. 4 ミクロ組織評価

各コイン状試料を機械加工にて中心部付近を切り出し、試料断面をエメリー紙による湿式研磨および二酸化シリコン懸濁液を用いてのパフ研磨を施し、TNTZ は 0.5%フッ化水素酸水溶液を、Ti64 にはフッ硝酸水溶液(1 : 3 : 6)をそれぞれ用いて腐食後、光学顕微鏡(OM)、X 線回折装置(XRD) およびエネルギー分散型 X 線分光装置(EDX)を使用し、ミクロ組織の評価をそれぞれ行った。この場合、X 線回折測定では、試料表面を湿式研磨にて深さ方向へ研磨し、各深さにおける構成相の変化について測定を行った。

2. 5 機械的強度評価

硬さ試験には、微小ビッカース硬さ(HV)試験機を用いた。測定前に試料をエメリー紙により#4000 まで湿式研磨を行った。測定箇所は FSP を施した位置の中心部、端付近およびそれらの中間付近において加工面近傍から中心部付近までとした。TNTZ および Ti64 の試験条件を押込み荷重約 1.96 N および保持時間 10 s として行った。

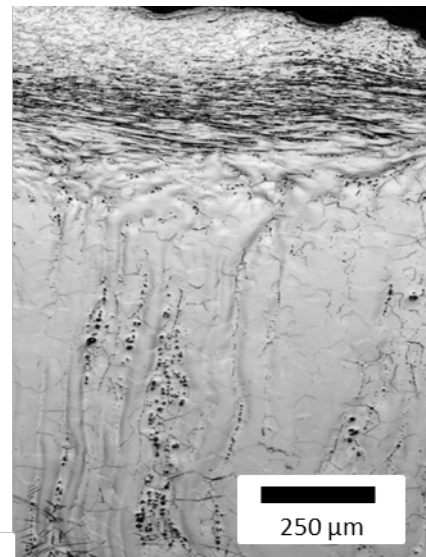
引張試験には、容量 10 kN のインストロン型引張試験機を用いた。両試料を標点間距離 10 mm で幅 3.0 mm となるようにワイヤー放電加工により作製した。ひずみの測定には、接着剤を用いて箔ひずみゲージを引張試験片における標点間部の中心部分に接着し、読み取り顕微鏡を用いて塑性変形量をそれぞれ測定した。引張試験条件として、クロスヘッド速度: 8.33×10^{-6} m/s の大気中にて試験を行った。破断後、破断面は走査型電子顕微鏡(SEM)を用い観察を行った。

3. 研究成果

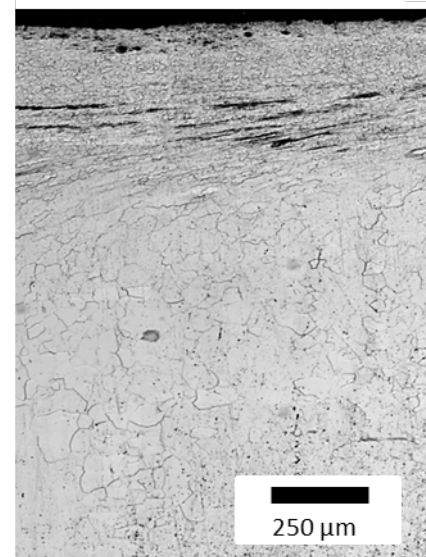
3. 1 ミクロ組織と構成相

図 1 に(a)TNTZ/ FSP3000 および(b)TNTZ/ FSP3000/ shot、図 2 に(a)Ti64/ FSP3000 および(b)Ti64/ FSP3000/ shot の試料断面のミクロ組織をそれぞれ示す。FSP および同処理後、shot を施した TNTZ および Ti64 の表面から塑性変形領域、熱影響領域および母相領域と分けられる。この場合、FSP を施した TNTZ と同処理後、shot を施した TNTZ と比べると、shot によって表面粗さが平滑化されていることが確認できる。

図 3 に(a)TNTZ/ FSP3000 および(b)TNTZ/ FSP3000/ shot、図 4 に(a)Ti64/ FSP3000 および(b)Ti64/ FSP3000/ shot の試料断面の最表面近傍におけるミクロ組織をそれぞれ示す。TNTZ/ FSP3000 の表面加工部直下では、微細化した等軸状の結晶粒が確認でき、同結晶粒中に析出物が確認できる(図 3(a))。図 3(b)に示す TNTZ/ FSP3000/ shot のミクロ組織は TNTZ/ FSP3000 と同じように等軸状の結晶を呈しており、その平均粒直径は $3.92 \mu\text{m}$ に対して、TNTZ/ FSP3000/ shot のそれは $2.90 \mu\text{m}$ となり、shot により β 相のさらなる微細化が確認できる。一方、図 4(a)における Ti64/ FSP3000 は TNTZ/ FSP3000 と同じ様に、表面加工部直下にて微細化した α 相と考えられる等軸 α 相の結晶粒、さらに内部では入熱により β 変態点を越えた



(a) TNTZ/ FSP3000



(b) TNTZ/ FSP3000 /shot

図 1 (a)TNTZ/ FSP3000 および(b)TNTZ/ FSP3000/ shot における試料断面のミクロ組織

と考えられる針状の結晶粒が確認できる。この場合、TNTZ より Ti64 の塑性変形部の領域が小さいことがわかる。また、図 4(b)における Ti64/ FSP3000/ shot のミクロ組織では、TNTZ で示したように図 4(a)における Ti64/ FSP3000 と類似したミクロ組織を呈し、Ti64/ FSP3000 の平均粒直径が $1.87 \mu\text{m}$ に対して、Ti64/ FSP3000/ shot のそれは $1.73 \mu\text{m}$ であり、 α 相のさらなる微細化が確認できる。

X 線回折による相の同定では、TNTZ/ FSP3000 および TNTZ/ FSP3000 / shot の最表面では β 相に加え α 相の回折ピークが確認できた。また、TNTZ/ FSP3000 では、TNTZ/ FSP3000 / shot で確認できなかった TiO_2 の回折ピークが確認できた。これは shot による酸化膜のエロー

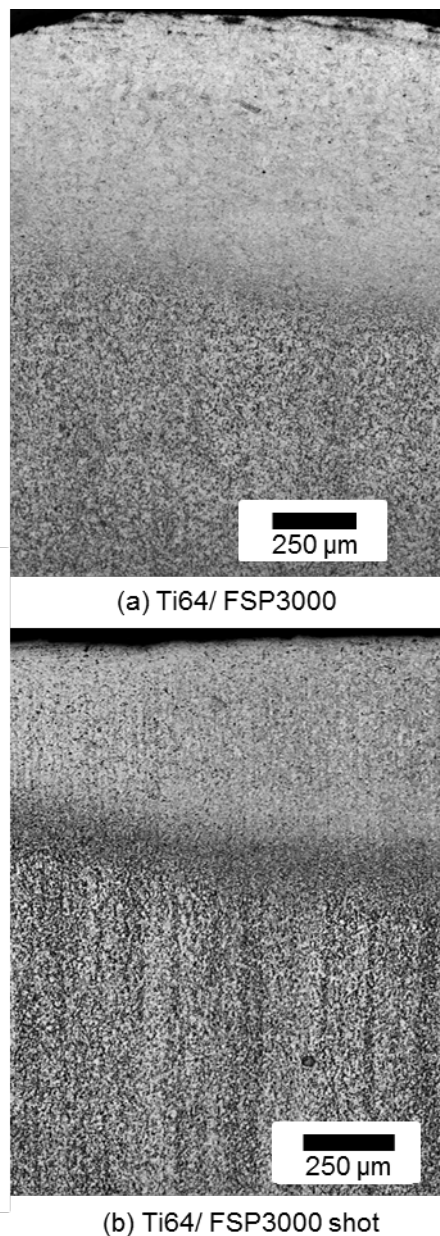


図 2 (a)Ti64/ FSP3000 および(b) Ti64/ FSP3000/ shot
における試料断面のマイクロ組織

ジョンと考えられる。さらに TNTZ/ FSP3000/ shot では、表面から深さ 50 μm の位置で応力誘起相である α'' (マルテンサイト) 相の析出が確認できた。このピークは TNTZ/ FSP3000 でも確認でき、FSP の負荷時に発生し、FSP 後の shot により、表面近傍にも現れたと考えられる。

Ti64 では、FSP および shot による著しいマイクロ組織 (構成相) の変化は示さなかった。

3. 2 ビッカース硬さ変化

図 5 および図 6 に FSP および同処理後、shot を施した TNTZ および Ti64 の加工面からのビッカース硬さの変化を示す。TNTZ/ FSP3000 では、加工面のビッカース硬さは 229HV で、母相のそれより約 20.5%上昇しているのが確認できる。これは上述したように FSP による強加工お

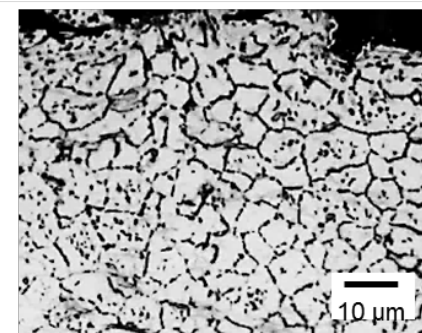
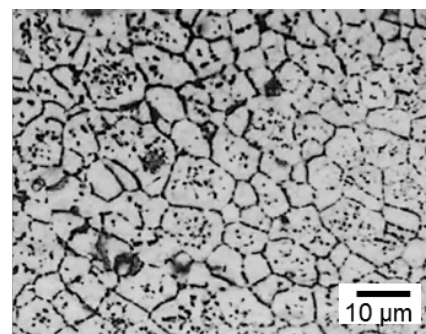


図 3 (a) TNTZ/ FSP3000 および(b)TNTZ/
FSP3000/ shot の試料断面における最表面近傍
のマイクロ組織

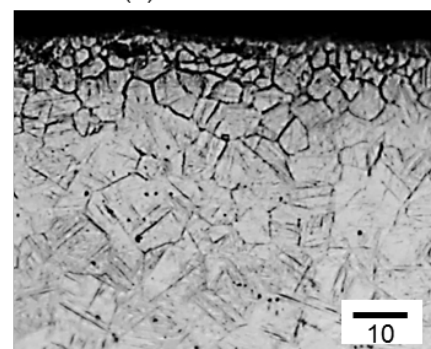
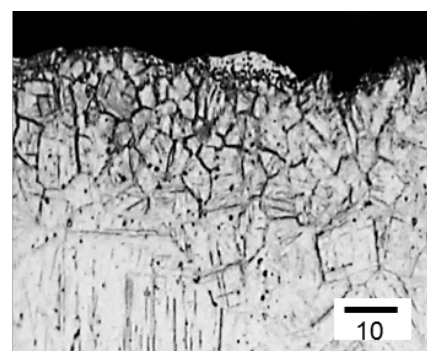


図 4 (a)Ti64/ FSP3000 および(b) Ti64/ FSP3000/
shot の試料断面における最表面近傍のマイクロ組織

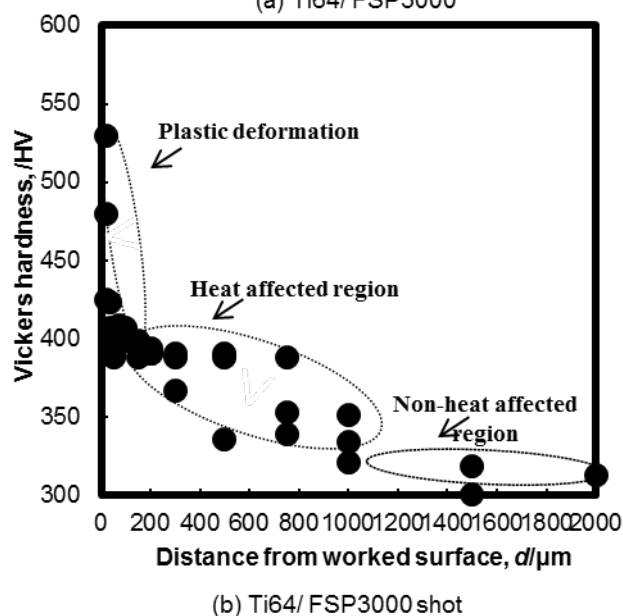
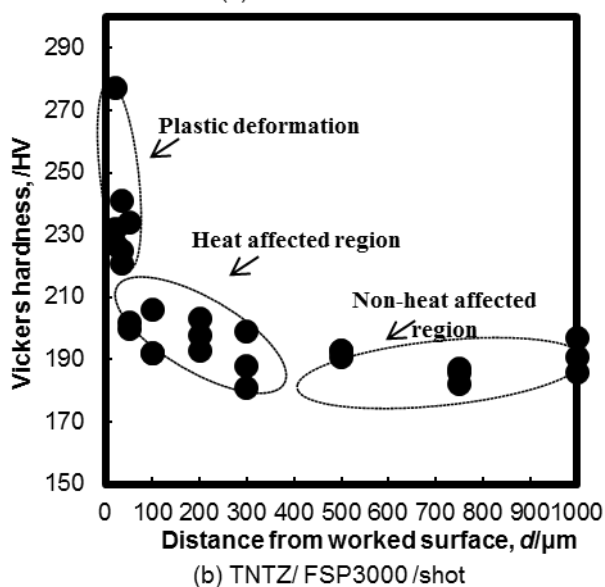
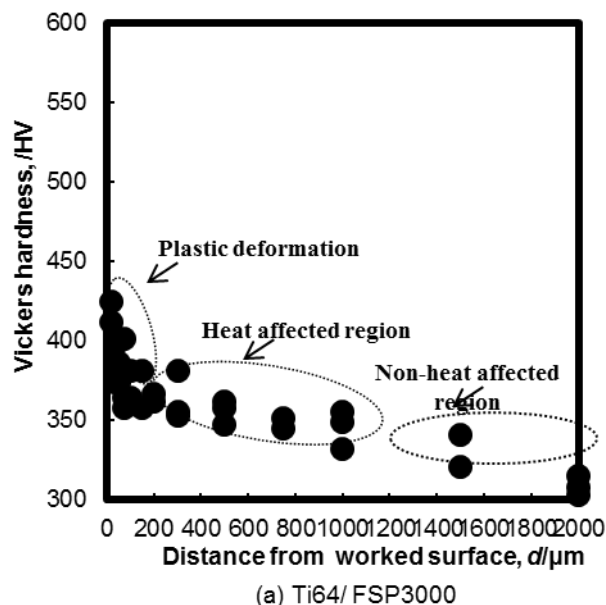
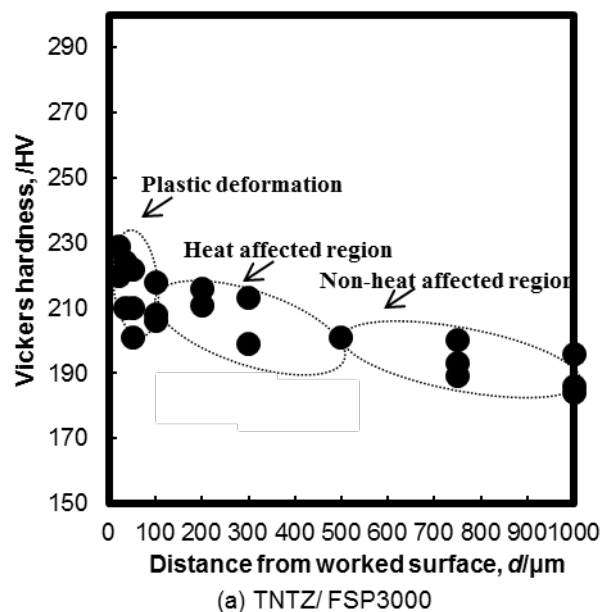


図5 (a)TNTZ/ FSP3000 および(b)TNTZ/ FSP3000/ shot における加工面直下から深さ位置における硬さの変化

よび摩擦発熱による再結晶による微細化した β 相およびFSP後の冷却過程により時効析出した α 相に起因すると考えられる。両相ともに、深さ方向の増加と共に粗大化および析出量の減少が確認されており、硬さが傾斜的に変化したと考えられる。さらに大気中にてFSP加工されているため、大気中の酸素および窒素などの軽元素が加工面に拡散することによる固溶強化ならびに両元素は α 安定化元素であるため、加工面近傍における β 相の安定度を変化させることで、 α 相の析出を促進させたことが考えられる。さらにTNTZ/ FSP3000/ shotではそれらに加え、塑性加工による β 相の微細化によって硬さが277HVと上昇しているのが確認できる。TNTZ/ FSP3000/ shotの最大ビッ

カーズ硬さは、TNTZ/STのそれらと比較して45.7%と著しい上昇傾向を示している。

一方、Ti64/ FSP3000では、加工面のビッカース硬さは425HVで、母相のそれより約38.8%上昇していた。これは、上述のようにFSP加工による針状 α 相の微細化と旧 β 相からの α 相の時効析出ならびに軽元素の拡散に起因すると考えられる。さらにTi64/ FSP3000/ shotではそれらに加え、塑性加工による α 相の微細化によって硬さが530HVと上昇している。

3. 3 引張特性

図7にFSPおよび同処理後、shotを施したTNTZの引張特性を代表的に示す。FSPの負荷を変化させることで

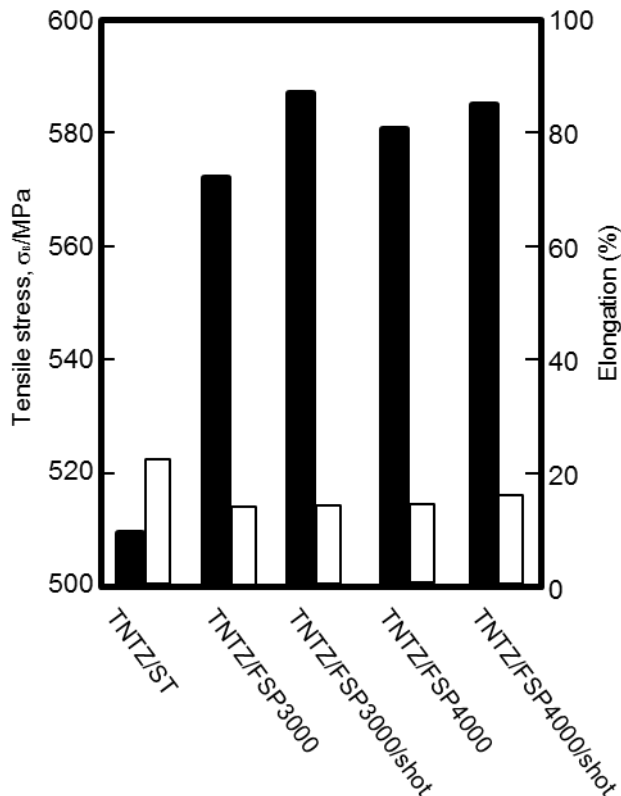


図7 溶体化処理をおよび各表面改質処理を施した TNTZ の引張特性

TNTZ/ST より引張強さは上昇している。一方、伸びは負荷を変化させることで減少していることがわかる。これらは表面に硬化層付与が起因したと考えられる。さらに FSP 後、shot を施した TNTZ の引張強さは FSP のみを施した TNTZ より上昇しているが、顕著な変化は見られなかったが、TNTZ/ST と比較して、約 11.2% 上昇した。

TNTZ/ FSP3000 および TNTZ/ FSP3000 / shot の引張破面は、全体的にディンプルを示す延性破面を呈していた。また、その平均ディンプル直径は、加工面近傍にて最も小さく、深さ方向に進むにつれ、粗大化しており、上述したマイクロ組織の変化と一致していた。この場合、TNTZ/ FSP3000 および TNTZ/ FSP3000 / shot の断面減少率はそれぞれ約 37% および約 38.9 % であった。

4. まとめ

Nb、Ta および Zr 等の無毒性合金元素を構成元素とする新しい生体用 β 型 Ti 合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (TNTZ) に対して、摩擦攪拌プロセス (FSP) および微粒子ショットピーニングを組み合わせた強加工複合表面改質処理を施した場合におけるマイクロ組織および機械強度を調査・検討した結果、以下の結言を得た。

- (1) FSP を施すことにより TNTZ および Ti64 の試料表面近傍には微細粒および熱影響領域が形成された。FSP 後、shot を施した TNTZ および Ti64 における表面近傍では FSP のみを施した試験片と比較して β 相および α 相が微細化した。
- (2) FSP および同処理後、shot を施した TNTZ および Ti64 のビッカース硬さは表面近傍で最大値を示し、特に TNTZ/ FSP3000 および TNTZ/ FSP3000 /shot のそれは、TNTZ/ ST と比較して、それぞれ 20.5% および 45.7% 上昇した。
- (3) FSP の負荷を変化させることで TNTZ/ST より引張強さは 11.2% 上昇した。同処理後、shot を施した TNTZ の引張強さもやや上昇したが、伸びは逆の傾向を示した。

謝 辞

本課題を遂行するにあたり、公益財団法人天田財団より多大なる助成を賜り、心より深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M. Niinomi: Metall. Mater. Trans. A, 33A(2002), pp. 477-486.
- 2) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans., 43 (2002), pp. 2970-2977.
- 3) T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Ogawa and H. Toda: Mater. Sci. Eng. C, 25 (2005), pp. 248-254.
- 4) ”微粒子ショットピーニング処理を施した鋼の疲労特性におよぼす投射条件の影響”, 米倉大介、小茂鳥潤、清水真佐男、清水博美、pp.50
- 5) R. Nandan, T. DebRoy and H.K.D.H. Bhadeshia: Prog. Mater. Sci, 5(200 8), pp. 980-1023