

Ti-Cr-Sn-Zr 合金の機械的性質

村山洋之介^{*}, 佐々木秀一^{**}

(平成 21 年 10 月 30 日受理)

Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys

Yonosuke MURAYAMA^{*}, Shuichi SASAKI^{**}

Low modulus β Ti alloys are attractive for biomedical application. This work examines the mechanical properties of Ti-Cr-Sn-Zr system alloys, especially the effect of the varying alloy composition on the microstructure, the Young's modulus and the deformation mechanism. The Young's modulus of the alloy varies with the composition, which variation is caused mainly from the competition between the meta-stable β phase and ω phase. The deformation modes of the Ti-Cr-Sn-Zr alloy, which are the mechanical twinning, the deformation by slip and the deformation-induced transformation, also change depending on the composition of the alloy. The minimum of the Young's modulus of the Ti-Cr-Sn-Zr alloy in this experiment was shown in the composition where the microstructure of the alloy changes from the martensitic structure to the meta-stable β structure.

Key words: Meta-stable β titanium, ω phase, Young's modulus, Mechanical properties

1. はじめに

金属材料は強度や靱性など機械的性質に優れているため、生体用材料として今後もなくてはならないものである。しかし、約 10 GPa から 30 GPa とされる人骨のヤング率に比べ、比較的弾性率の低い純チタンでもヤング率は約 103 GPa とされ、人骨と金属材料の弾性率には大きな差異がある。金属材料をインプラント材料として使用する場合、このような弾性率の大きな違いは、負荷時の界面での弾性ひずみの違いによる破壊の要因となることがある。また、インプラント材料のみに負荷がかかると人骨がやせ細る骨吸収の問題が生ずるなど、さまざまな損傷の要因となる。従って、インプラント材料として使用される生体用金属材料は、人骨に近い、低いヤング率を持つことが望まれる。インプラント材料としては、人体に埋入されるため、生体に対する毒性がなく、また、人体組織と接触するため、適切な表面形態や物性を持つなど、さまざまな性質が要求されるが、ヤング率の問題は極

* 機械制御システム工学科 教授 (Department of Mechanical and Control Engineering, Professor)

** 大学院高度生産システム工学専攻 博士前期課程院生 (Advanced Production Systems Engineering Course, Graduate Student)

めて重要な問題である。

ところで、高温の β 相から焼き入れて得られる準安定 Ti-Nb 合金のヤング率は、Nb 添加量によって変動し、極大値と極小値を示す^[1]。このような傾向は、他の 安定化元素による準安定 Ti 合金でも同様である。焼き入れ時に準安定 β 相と競合して現れる α 相が、ヤング率の極大値の原因と考えられており、この α 相の生成を抑制する合金元素を添加することによって、極めてヤング率の低い準安定 Ti-Nb 系合金が得られている。しかも、Ti および Nb は共に生体適合性が良いため、近年、生体材料として準安定 Ti-Nb 系合金の研究が活発に行われている^[2-6]。

Cr は共析型の 安定化元素であり、Ti と全率固溶を示すことから、Ti-Nb 系合金における Nb 同様に、Cr 添加によって、準安定 Ti 合金のヤング率を減少させる可能性がある。Ti-Cr 系合金は、生体内での耐食性が良く^[7, 8]、歯科材料として研究されてきたことから、生体適合性に優れた生体材料として期待できる。さらに、Cr は高価で希少な Nb に比べると廉価で資源豊富な金属元素であり、この面からも、Ti-Cr 系合金は望ましい合金系である。また、Sn および Zr は、 β 相からの焼き入れ時に生成される α 相を抑制する元素として知られている^[9]。

以上のことから本実験では、Ti-Cr-Sn-Zr 系合金をとりあげ、その準安定 Ti 合金の機械的性質、とくにヤング率が、組成および微細組織などの α 相の相安定性とどのように関連しているのかを明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

合金組成として Cr を 2 mass% から 20 mass%、Sn を 0 mass% から 9 mass% 含有する Ti-Cr-Sn 三元合金を準備した。また、Ti-Cr-Sn-Zr 合金として Zr 添加量 5 mass% から 40 mass% の合金を準備した。Fig.1 は、森永らが Ti 合金の相安定性を説明するのに提案した $\bar{B}_o - \bar{M}_d$ 図を示している^[10, 11]。Fig.1 には、本実験に用いた Ti-Cr-Sn-Zr 合金の \bar{B}_o 値と \bar{M}_d 値も同時に示しているが、いずれも、 α 相中のマルテンサイト変態が生ずる領域近傍に存在している。これまで研究されてきた低弾性を示す、多くの Ti 合金は、Fig.1 中の Ti-8Cr-6Sn-30Zr 近辺に集中していることがわかっている。

所望の組成となる Ti-Cr-Sn-Zr 合金はアーク溶解法により作製した。アルゴン雰囲気

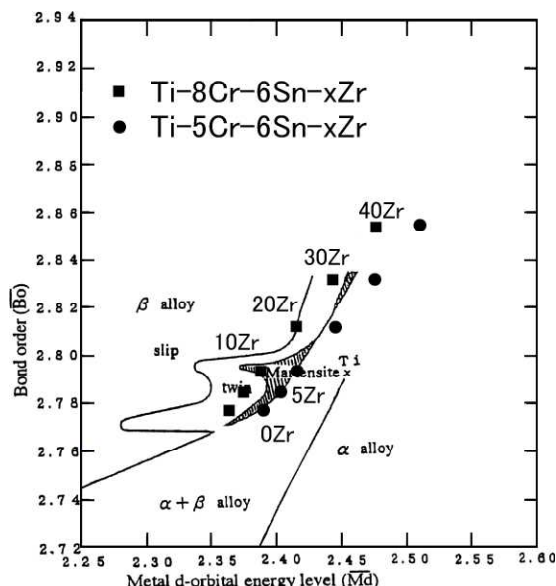


Fig. 1 $\bar{B}_o - \bar{M}_d$ 図上に示した本実験試料

気中で、ボタン状のインゴットを作製し、約 8 mm 幅に切り出した後、1073 K にて約 80% の熱間圧延を行った。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、1223 K にて 3.6 ks の均質化熱処理を行って 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。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-1S10kN) 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 2.5 mm、厚さ約 1.5 mm であり、ゲージ長は 10 mm 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. 結果と考察

Fig.2 は、Ti-Cr 二元合金と Ti-Cr-Sn 三元合金のヤング率を比較したものである。Ti-Cr 二元合金のヤング率の組成依存性は、開放型 安定化元素である Nb や V を添加した、準安定 Ti 合金のヤング率の組成依存性と同一傾向を示している^[1, 2, 12]。すなわち、Ti-Cr 二元合金のヤング率は、安定化元素である Cr 量に依存して極大と極小を示している。ただし、極大を示す、安定化元素の量は、Ti-Nb 系に比べるとはるかに少なく、約 Cr 量 8mass% の合金でヤング率の極大値が見いだされる。

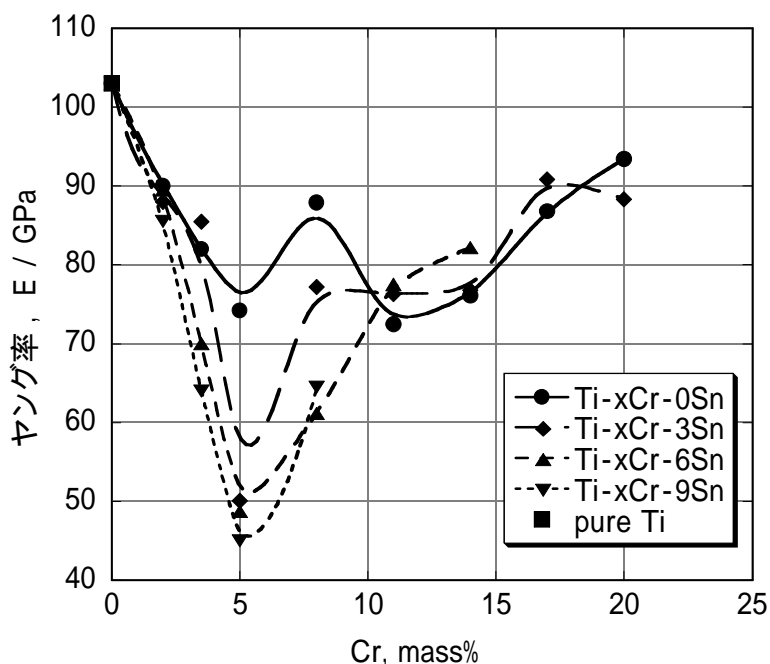


Fig. 2 Ti-Cr-Sn 合金のヤング率の組成依存性。

Fig.2より, Ti-5Cr および Ti-8Cr 二元合金に Sn を添加することにより, ヤング率が大幅に減少することがわかる. いっぽうで, Cr 量 2 mass%以下, および 11 mass%以上の Ti-Cr 二元合金に対しては, Sn 添加によるヤング率減少はほとんど見受けられない. Ti-Cr-Sn 三元系におけるヤング率の極小値は Cr 量 5 mass%の合金に見いだされ, Ti-5Cr-6Sn および Ti-5Cr-9Sn 合金のヤング率は 50 GPa 以下となった.

われわれは, Ti-8Cr 二元および Ti-8Cr-3Sn 三元合金の機械的性質に及ぼす Zr 添加の効果についてすでに報告している^[9]. Zr 添加量 40 mass%までが調べられ, Ti-8Cr-Zr 三元合金および Ti-8Cr-3Sn-Zr 四元合金のヤング率は, Zr 添加量と共に減少し, 最小値は Zr 添加量 20 から 30 mass%で得られ, 約 60 GPa であった.

Ti-8Cr-6Sn および Ti-5Cr-6Sn 三元合金のヤング率に対する Zr 添加量の効果を示したのが Fig.3 である. Ti-8Cr-6Sn-Zr および Ti-5Cr-6Sn-Zr 四元合金のヤング率は, Ti-8Cr-Zr 三元合金および Ti-8Cr-3Sn-Zr 四元合金の結果^[9]とは逆に, Zr 添加量と共に増加傾向にあることがわかる. Ti-5Cr-6Sn-5Zr 四元合金のヤング率にはばらつきが見られたが, Zr 添加量が 10 mass%以下の Ti-5Cr-6Sn-Zr 合金のヤング率は, 極めて低いことがわかる.

Fig.3 にプロットされている全ての Ti-8Cr-6Sn-Zr 四元合金は, 変形前には, 準安定相の等軸粒組織を示していた. 変形組織は, Ti-8Cr-6Sn 三元合金のみが変形双晶組織を示し, Ti-8Cr-6Sn-Zr 四元合金は, すべり変形による変形組織であった. それに対して, Ti-5Cr-6Sn-Zr 四元合金の変形前の組織は Zr 添加量により異なり, Ti-5Cr-6Sn 三元合金は明瞭なマルテンサイト組織を示し, Zr 添加量 5 mass%以上の Ti-5Cr-6Sn-Zr 四元合金は

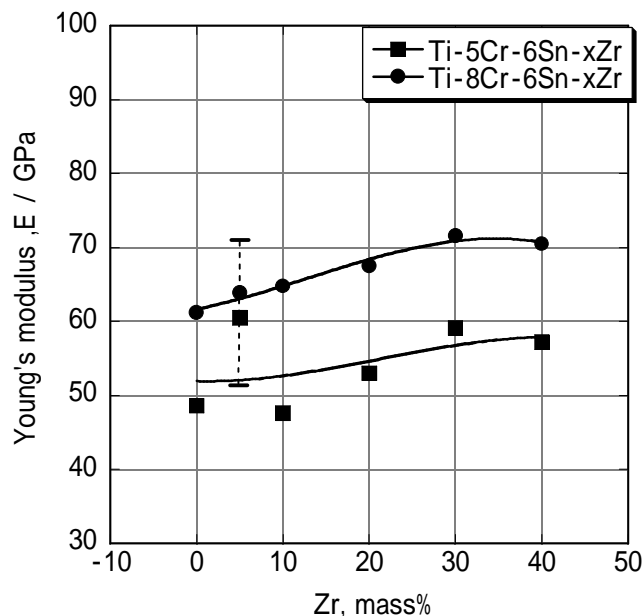


Fig. 3 Ti-8Cr-6Sn-xZr 合金および Ti-5Cr-6Sn-xZr 合金(x=0~40)のヤング率の組成依存性

準安定 相の等軸粒組織を示した。Zr 添加量 5 および 10 mass%の Ti-5Cr-6Sn-Zr 四元合金は焼き入れ組織がマルテンサイト組織から準安定 相等軸粒組織へと変わる境界領域の合金で、マルテンサイト変態温度が摂氏零度近傍になると共に、焼き入れ時の急冷速度によっても微細組織が変化する合金である。Ti-5Cr-6Sn-Zr 四元合金の変形組織は、Zr 添加量 20 mass%およびそれ以下の合金においてはマルテンサイト組織あるいは変形双晶組織となった。Zr 添加量が 20 mass%を超える合金は、すべり変形により等軸粒組織のままであった。

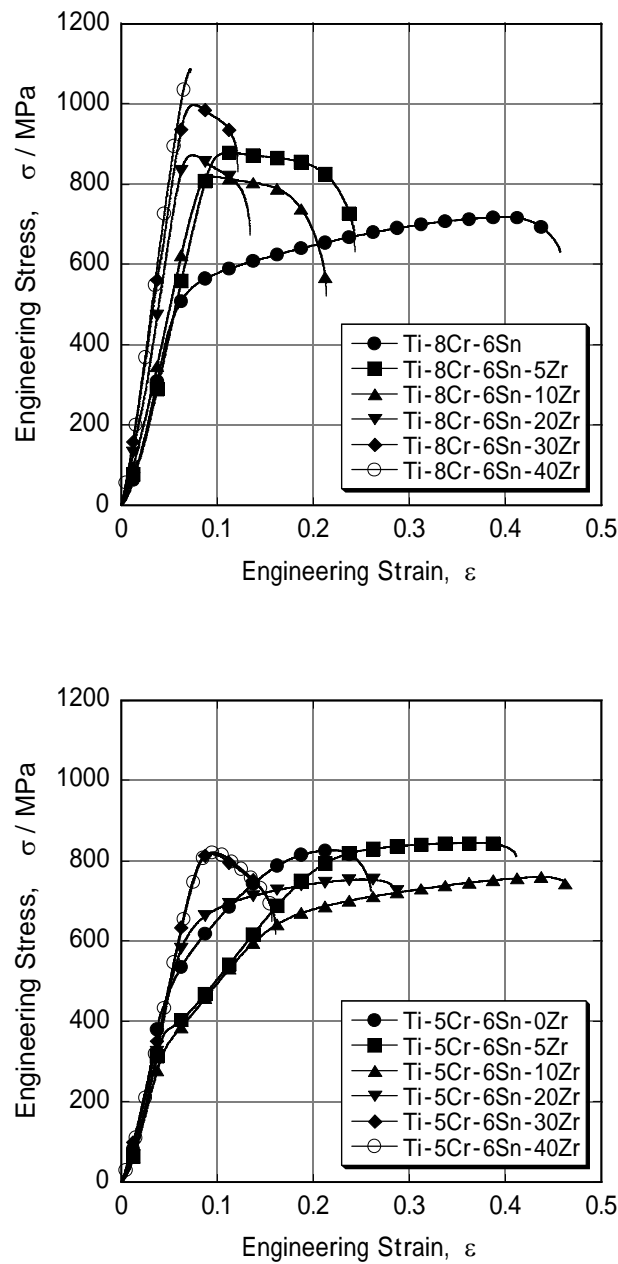


Fig. 4 Ti-8Cr-6Sn-xZr 合金および Ti-5Cr-6Sn-xZr 合金(x=0~40)の応力-ひずみ曲線

Fig.4はTi-5Cr-6Sn-Zr四元合金およびTi-8Cr-6Sn-Zr四元合金の公称応力-公称ひずみ曲線を示している。Ti-8Cr-6Sn三元合金は、変形双晶によって変形が進行した合金であるが、大きな加工硬化と大きな伸びを示している。この合金にZrが添加された、Ti-8Cr-6Sn-Zr四元合金は、すべり変形を示す合金であり、高い降伏応力と加工軟化を示している。

Ti-5Cr-6Sn系合金においても、すべり変形が観察されたTi-5Cr-6Sn-30ZrおよびTi-5Cr-6Sn-40Zr合金は、Fig.4にみられるように、高い降伏応力と加工軟化を示した。また、Ti-5Cr-6Sn-20Zr合金は、変形双晶によって変形が進行した合金であり、Zr添加量30mass%以上のものに比べると、大きな加工硬化と大きな伸びを示している。

Fig.4の応力ひずみ曲線から、Ti-5Cr-6Sn-5ZrおよびTi-5Cr-6Sn-10Zr合金は降伏応力が極めて小さく、二段降伏のような応力-ひずみ曲線の形状を示していることがわかる。Ti-5Cr-6Sn三元合金が、変形前から全面にマルテンサイト組織を示し、マルテンサイトのバリエーション変化で変形が進行するため、明瞭な二段降伏はみられないが、Ti-5Cr-6Sn-5ZrおよびTi-5Cr-6Sn-10Zr合金の場合、変形前に存在した準安定相組織が応力誘起マルテンサイト変態を起こし、Fig.4に示されたような二段降伏現象を示したものと思われる。

このように、Ti-5Cr-6Sn-ZrおよびTi-8Cr-6Sn-Zr四元合金において、焼き入れ時にマルテンサイト組織から準安定相軸粒組織へと移行する組成範囲で、低弾性合金が見いだされ、それらの合金は、応力誘起変態による二段降伏現象を示すことがわかった。

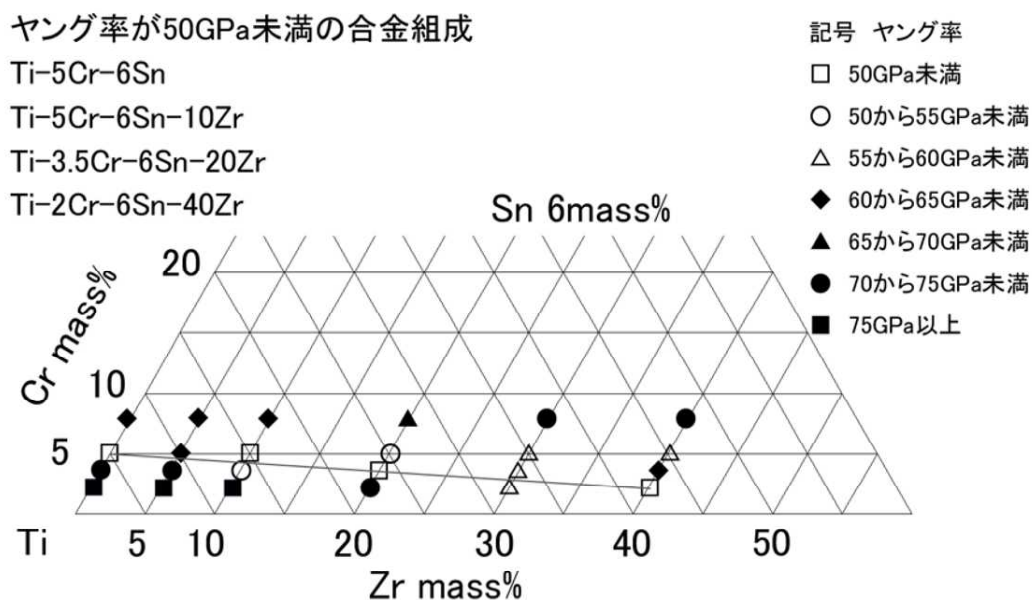


Fig. 5 Ti-Cr-Zr組成図上に示したTi-Cr-Sn-Zr合金のヤング率

Fig. 5 は、Ti-Cr-Sn-Zr 系合金の組成とヤング率の関係を総括的に示したものである。これらの合金では、Sn を 6 mass% 固定としているが、適切な Cr と Zr 量の合金で、極めて低いヤング率が得られることがわかる。これら、低弾性チタン合金の組成範囲は、Zr 添加量に対しては、0 mass% から 40 mass% と広範囲に渡るが、Cr 添加量に対しては極めて狭い組成範囲となっている。Zr は Ti と兄弟のような金属元素であり、共に、生体適合性が高い。しかし、Ti が人骨と極めて高い接着性を示すのに対し、Zr の接着性は低いとされている。骨折治療の固定具として Ti を使用した場合、接着が強すぎ、治癒後固定具を外す段階で再び骨折が起こる事故も報告されている。従って、本実験の、高 Zr 低弾性合金は、剥離性の良い生体用金属材料として発展する可能性もある。

Fig. 5 上に直線で低弾性を示す組成域を示したが、この直線の組成域を境界として、低 Cr、低 Zr 側は、焼き入れ時にマルテンサイト組織が観察され、高 Cr、高 Zr 側は、準安定相等軸粒組織であった。低弾性を示す Ti-Cr-Sn-Zr 合金は、Ti-5Cr-6Sn 三元系合金を除いて、いずれも準安定相等軸粒組織を示し、変形中に、応力誘起変態を起こしマルテンサイト組織が発達する。ところで、弾性率の大きさは、最終的には、原子間の結合状態に由来する。従って、低弾性を示した合金のマルテンサイト変態温度近傍である 4 の氷水中に焼き入れて得られた準安定相は、極めて不安定な状態であり、この不安定な相の原子間の結合状態に由来して、境界領域近傍の合金は極めて低い弾性率を示したと思われる。

ところで、Ti-5Cr-6Sn 三元系合金は、焼き入れ時にマルテンサイト組織を示し、準安定相ではなかった。この合金が低弾性を示した理由は今のところ不明である。マルテンサイトは、焼き入れ時に生成されヤング率を上昇させる相と競合関係にあるとされ、相生成の抑制によるヤング率の減少という説明はこの場合当てはまらない。マルテンサイトと共存する準安定相の低弾性によるのか、あるいはマルテンサイト自身が低弾性となっている可能性も考えられる。いずれにしても、低弾性の発現機構については今後も追求されるべき検討課題である。

4. まとめ

1. Ti-5Cr および Ti-8Cr 二元合金に Sn を添加することにより、ヤング率が大幅に減少した。Ti-Cr-Sn 三元系合金におけるヤング率の極小値は Cr 量 5 mass% の合金に見いだされ、Ti-5Cr-9Sn 合金のヤング率は 50 GPa 以下となった。
2. Ti-8Cr-6Sn-Zr および Ti-5Cr-6Sn-Zr 四元系合金のヤング率は Zr 添加量と共に増加する傾向を示した。
3. 変形双晶で変形が進行する Ti-Cr-Sn-Zr 合金は大きな加工硬化と大きな伸びを示したのに対し、すべりによって変形が進行する Ti-Cr-Sn-Zr 合金は高い降伏応力と加工軟化を示した。
4. 焼き入れ時の組織が、マルテンサイト組織から、準安定相等軸粒組織へ移行する組成での Ti-Cr-Sn-Zr 合金は、極めて低い弾性率を示すと共に、二段降伏を示す応力-ひ

ずみ曲線形状を示した。

謝辞

本研究の一部は、平成 20 年度新潟工科大学学内共同研究費によって行われたものであり、深甚なる謝意を示すものである。

文献

- [1] S.G.Fedotov: Titanium and its Alloys, I.I.Kormilkov (Ed.) , Akademiya Nauk SSSR, pp.199-215, 1963. (transl. IPST. Cat. No.1415, 1966)
- [2] T.Ozaki, H.Matsumoto, S.Watanabe and S.Hanada: Materials Trans., 45(8), pp.2776-2779, 2004.
- [3] D.Kuroda, M.Niinomi, M.Morinaga, Y.Kato and T.Yashiro: Mater. Sci. Eng. A243, pp.244-249, 1998.
- [4] T.Ahmed, M.Long, J.Silvestri, C.Ruiz and H.J.Rack: *Titanium '95: Science and Tecnology*; Proceedings of the 8th World Conference on Titanium held at Birmingham, UK, pp.1760-1767, 1995.
- [5] X.Tang, T.Ahmed and H.J.Rack: J.Mat.Sci., 35, pp.1805-1811, 2000.
- [6] H.Matsumoto, S.Watanabe and S.Hanada: Mat.Trans., 46, pp.1070-1078, 2005.
- [7] O.Okuda and H.Hamanaka: Dentistry in Japan, 26, pp.101-104, 1989.
- [8] M.Koike, L.Guo, L.Carrasco, M.Brezner, Z.Cai, M.Ito, O.Okuno and T.Okabe: *Ti-2003 Science and Technology: Proceedings of the 10th World Conference on Titanium held at the CCH-Congress Center Hamburg, Germany 13-18 July 2003*, G.L.Tjering and J Albrecht (Eds.), Wiley-VCH, pp.3261-3268, 2003.
- [9] Y.Murayama, S.Sasaki, S.Rajanapolan, D.Huber, H.Kimura, A.Chiba and H.L.Fraser: Proceedings of TMS 138th Annual Meeting & Exhibition, 3, General Paper Selections, pp.263-270, 2009.
- [10] M.Morinaga, N.Yukawa and H.Adachi: *Tetsu-to-Hagane*, 72(6), pp.555-562, 1986.
- [11] M.Morinaga, M.Kato, T.Kamimura, M.Fukumoto, I.Harada and K.Kubo: *Titanium 1992, Science and Technology, Proc. 7th Int Conf on Titanium, San Diego, CA, USA*, pp.276-283, 1992.
- [12] H.Matsumoto, S.Watanabe, N.Masahashi and S.Hanada: *Meta. Mate. Trans. A*, 37A -11, pp.3239-3249, 2006.