良好な曲げ延性を有するベータチタンタイプ Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) 溶融抽出紡糸ワイヤーの構造と機械的性質^{*1}

永瀬 丈嗣^{1,2,*2} 中野 貴由² 馬越 佑吉³ 新家 光雄⁴

¹大阪大学超高压電子顕微鏡センター

²大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

³独立行政法人物質・材料研究機構

⁴東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 8 (2010), pp. 515-519

© 2010 The Japan Institute of Metals

Structure and Mechanical Properties of Melt-Extracted Beta-Ti-Type Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) Wire with High Bending Ductility

Takeshi Nagase^{1,2,*2}, Takayoshi Nakano², Yukichi Umakoshi³ and Mitsuo Niinomi⁴

¹Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki 567-0047

²Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita 565-0871

³National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

⁴Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

Beta-Ti-type Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) wires with high bending ductility were developed using the arc-melt-type melt-extraction method. The continuous melt-extracted wire with very smooth surface and small fluctuations in the diameter realizes high tensile strength and superior bending ductility of TNTZ alloy. The melt-extracted Beta-Ti wire shows the possibility for the use in biomedical applications. The arc-melt-type melt-extraction method is very effective for developing new Beta-Ti-based biomaterials.

(Received April 9, 2010; Accepted May 12, 2010)

Keywords: titanium-based alloy, rapid solidification, melt-extraction method, full ductility

1. 緒 言

生体用金属材料として、ステンレス合金、Co-Cr 合金、バルク金属ガラス(Bulk Metallic Glass, BMG)、純 Ti、Ti 合金など様々な金属材料が開発されている。その中でも、b.c.c. 結晶構造を持つベータチタンタイプ Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) 合金は、最も有望視されている材料の一つである。これは、TNTZ 合金が、低いヤング率、低い細胞毒性、高い比強度および優れた耐食性を示すためである¹⁻⁴⁾。TNTZ 合金が実際に生体用金属材料として使用される場合には、様々な形状の成形が可能であるかを調べる必要がある。近年、我々はアーク溶解型溶融抽出紡糸装置を用いて、Ti 含有率が 90% でありかつ構成元素が細胞毒性を示さない Ti-Zr 液体急冷連続ワイヤーの作製に成功した⁵⁾。この Ti-Zr 生体用ワイヤーは、良好な金属光沢、非常に平滑な表面形態、高い引張強度と良好な曲げ延性を兼ね備えていた。さらに、溶融

抽出紡糸ワイヤーの直径はほぼ均一であった。アーク溶解型溶融抽出紡糸法は、新たな Ti 基金属結晶ワイヤーの作製に極めて有効である事が明らかとされた。Ti-Zr 二元系合金は、良好なワイヤー形成能を示すが、溶融抽出紡糸ワイヤーの構成相は h.c.p. 構造の α 相である。そのため、b.c.c. 構造のベータチタンタイプ溶融抽出紡糸ワイヤーの作製が求められているが、これまで報告例はない。そこで本研究では、アーク溶解型溶融抽出紡糸装置を用いて、ベータチタンタイプ TNTZ 合金溶融抽出紡糸ワイヤーの作製を試みた。

2. 実 験 方 法

本研究では、b.c.c. 構造 β 相が安定な $\text{Ti}_{45}\text{Nb}_{30}\text{Ta}_{10}\text{Zr}_5$ (Ti-30Nb-10Ta-5Zr) 合金を作製した。比較のために、アルファチタンタイプ $\text{Ti}_{67.7}\text{Zr}_{32.3}$ (Ti-32.3Zr, Ti-Zr) の作製も行った。合金組成は重量分率で示した。母合金は、Ti, Nb, Ta および Zr (純度 > 99.9%) 純金属から、高純度 Ar 雰囲気下におけるアーク溶解法により作製した。溶融抽出紡糸ワイヤーは、アーク溶解型溶融抽出紡糸装置により作製した⁵⁻⁷⁾。

^{*1} Mater. Trans. **51** (2010) 377-380 に記載

^{*2} Corresponding author, E-mail: t-nagase@uhvem.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic illustration of arc-melt-type melt-extraction method used in this study. (a) schematic illustration of the method and (b) photograph of the apparatus.

Fig. 1 に、アーク溶解型溶融抽出紡糸装置 (NISSIN-GIKEN, NEV-AT3) の装置模式図 (a) と写真 (b) を示す。銅ロールの直径は 200 mm であり、60 度のテーパーがついている。ロール回転速度は、1000 rpm あるいは 2000 rpm とした。ロール回転速度 2000 rpm の場合、銅ロールの周速度は 21 ms^{-1} となる。母合金は、Ar 雰囲気下にて、水冷銅ハースの上でアーク溶解にて溶融状態とした。本装置は、回転している Cu ロール位置の上下方向への移動が可能である。溶融合金の抽出は、回転している Cu ロールの位置を下げ、Cu ロールと溶融合金を接触させることにより行った。溶融抽出紡糸の条件は、過去に報告した Ti-Zr 合金の場合と同様とした⁶⁾。溶融抽出紡糸ワイヤーの構成相は、Cu-K α 線を用いた X 線回折法 (XRD)、加熱速度 0.67 Ks^{-1} の示差走査熱分析 (DSC)、光学顕微鏡 (OM) により評価した。表面形態は、OM と走査電子顕微鏡 (SEM) により評価した。引張試験は、インストロン型試験機を用いて、大気中にて、 $4.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて行った。Fig. 2 に、引張試験試料作製法について示す。なお、引張試験用試料の長さは 10 mm とした。まず、Fig. 2(a) に示すように、2000 番エメリー紙を所定の形状に切り、その上に接着剤にて試料を固定し、さらに 2000 番エメリー紙を貼り付けた。Fig. 2(b) は、引張試験片の写真を示す。その後、Fig. 2(c) に示すように、エメリー紙チャック部分をやすり面フェースで挟み込み、最後にエメリー紙補強ガイド部をはさみで切断して、引張試験試料をインストロン型試験機にセットした。引張試験のひずみは、ひずみゲージではなく、クロスヘッドの変位により求めた。引張試験において、応力-ひずみ曲線において、明らかにワイヤーチャック部分でのすべりが観察された場合には、解析から除外した。ワイヤーの延性は、単純な曲げ試験により評価した。180 度曲げ試験可能なワイヤーを、延性を有するワイヤーとした。

3. 結果と考察

Fig. 3 に、2000 rpm で作製した溶融抽出ワイヤーの外観図を示す。TNTZ 合金 (a) は良好なワイヤー形成能を有しており、長距離連続ワイヤーの作製が可能であった。TNTZ ワイヤーの長さは、Ti-Zr 二元系合金ワイヤー (b) とほぼ同程度であった。ロール回転速度の低下により線径は増加した

Fig. 2 Schematic illustration of the preparation of tensile test specimen in this study. (a) schematic illustration of the preparation of tensile test specimen, (b) photograph of the tensile test specimen, and (c) schematic illustration of the setting in the instron-type tensile test machine.

Fig. 3 Outer appearance of melt-extracted Ti-based alloy wires prepared at 2000 rpm; (a) Ti-30Nb-10Ta-5Zr and (b) Ti-32.3Zr.

が、得られるワイヤーの長さはロール回転速度にほとんど依存しなかった。TNTZ ワイヤーおよび Ti-Zr ワイヤーの構成相は、XRD と DSC により調べた。Fig. 4 に溶融抽出紡糸ワイヤーの XRD パターンを示す。Ti-Zr ワイヤーでは、 α -(Ti, Zr) 相に対応するシャープな回折ピークが見られる。一方、TNTZ ワイヤーでは、b.c.c. 構造を有する β -(Ti, Zr) 相

に対応するシャープな回折ピークのみが認められ、 α 相の形成は認められない。Fig. 5 に、溶融抽出紡糸ワイヤーの DSC 曲線を示す。Ti-Zr ワイヤーでは、 α 相から β 相への相転移に伴う吸熱ピークが見られる⁵⁾。TNTZ ワイヤーでは、発熱および吸熱ピークの存在は認められない。XRD および

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of melt-extracted Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) and Ti-32.3Zr (Ti-Zr) wires.

Fig. 5 DSC curves of melt-extracted Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) and Ti-32.3Zr (Ti-Zr) wires obtained at a heating rate of 0.67 K s^{-1} .

DSC の結果より、TNTZ 合金ワイヤーは、 β 相単相であることが確認された。

Fig. 6 に、TNTZ ワイヤー((a), (b))および Ti-Zr ワイヤー((c), (d))の表面写真を示す。TNTZ ワイヤー(a)では直径の変動、すなわち線形ムラは認められない。一方、Ti-Zr ワイヤー(c)では、わずかではあるが、矢印で示す線形ムラの存在が認められる。Fig. 6(b)(d)より、TNTZ ワイヤーおよび Ti-Zr ワイヤーのいずれも、アモルファスワイヤー特有の鏡面構造⁶⁾ではなく、表面凹凸の存在が認められる。表面形態についてより詳細に調べるために、SEM 観察を行った。その結果を Fig. 7 に示す。TNTZ ワイヤー(a)では、ファインなデンドライト組織が観察される。一方、Ti-Zr ワイヤーではファセット組織が見られる。ファセット組織の形成は、 $\text{Ti}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x=17.5\sim88.4$)の広い組成範囲で認められる⁵⁾。TNTZ ワイヤーの表面形態は、Ti-Zr ワイヤーと異なっている。また、TNTZ ワイヤー(a)および Ti-Zr ワイヤー(b)の表面凹凸の程度は、市販の線引きにより作製されたスチールコード(c)より小さい。Ar ガス雰囲気における溶湯抽出法により作製された液体急冷ワイヤーでは、非常に微細な凝固組織が形成されるため、極めて表面凹凸の少ない平滑な表面形態を有するワイヤーが形成されたと考えられる。Fig. 4, 5 に示した XRD および DSC 測定結果より、溶融抽出紡糸ワイヤーの構成相は、アモルファス単相ではなく結晶相であることが確認されている。TNTZ ワイヤーと Ti-Zr ワイヤーの形態の違いは、抽出溶湯の結晶化あるいは相転移挙動の違い、あるいはその両方の違いに起因すると考えられる。TNTZ 合金における極めて微細なデンドライト組織の形成は、線形ムラのない、極めて表面凹凸の少ない連続ワイヤー形成の要因であると考えられる。

TNTZ ワイヤーの機械的性質は、引張試験により評価した。Fig. 8 に、10 サンプルの TNTZ ワイヤー引張試験データを示す。比較のため、Ti-Zr ワイヤーのデータ⁵⁾も合わせて示す。本研究では、線形ムラを考慮し、引張応力の評価は行わなかった。試験データのばらつきは、直径約 $100 \mu\text{m}$ の

Fig. 6 Outer surface appearance of Beta-Ti-type melt-extracted Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) wires and Alpha-Ti-type Ti-32.3Zr (Ti-Zr) wires; (a) and (b) Ti-30Nb-10Ta-5Zr, and (c) and (d) Ti-32.3Zr.

Fig. 7 SEM images of melt-extracted in Beta-Ti-type Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) and Alpha-Ti-type Ti-32.3Zr (Ti-Zr) wires; (a) Ti-30Nb-10Ta-5Zr, (b) Ti-32.3Zr, and (c) Conventional steel code.

Fig. 8 Tensile load-elongation curves of melt-extracted wires in Beta-Ti-type Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) and Alpha-Ti-type Ti-32.3Zr (Ti-Zr) wires.

* The length of wire for mechanical tensile strength measurement is 10 mm. The tensile elongation value of 0.1 means 1.0 mm elongation. The elongation of the wires was measured by determining the displacement of a crosshead and not by using a strain gage. The absolute values of the tensile stress and elongation could not be determined because of the fluctuations in the diameter of the wires and the experimental difficulties in holding a wire of approximately 100 μ m diameter in a chuck.

試験片のチャッキングの困難さが主要な原因である。試験片の長さは 10 mm であるため、公称引張ひずみ 0.1 は 1.0 mm の伸びを意味する。ワイヤーの伸びは、歪みゲージではな

Fig. 9 Demonstration of high strength, full ductility and easy handling of melt-extracted Beta-Ti-type Ti-30Nb-10Ta-5Zr (TNTZ) wire. (a) a typical example of lifting a heavy load, (b) close up of (a), (c) OM image of the knot, and (d) SEM image of the knot.

く、クロスヘッド変位より算出した。そのため、正確な引張伸びの評価は行わなかった。しかし、熔融抽出紡糸法により作製した TNTZ ワイヤーは、Ti-Zr ワイヤーと比べ、低ヤング率および広い塑性変形域を示すなど、生体材料として極めて優れた性能を有していることは明らかである。さらに TNTZ ワイヤーは、180 度曲げが可能であった。このような極めて優れた機械的性質有し、かつ良好した曲げ延性を合わせ持つ生体用チタン合金ワイヤーの作製は、TNTZ 合金で初めて達成された。この優れた性質を示すデモンストレー

ション結果を Fig. 9 に示す. TNTZ ワイヤーは, 約 1 Kg の重い荷重を持ちあげても破断することはなかった(a). さらに, 重い荷重をかけたまま 180 度曲げの状態になっても破断しないことがわかる(b). また, TNTZ ワイヤーは, ラジオペンチで強く挟んでも破断することはなかった. Fig. 9 ((c), (d))に示すように, TNTZ ワイヤーは, 結び目を作成できるほど卓越した曲げ延性を示した, すなわちフルダクティリティーを示す卓越した曲げ延性を示した. 以上のように, 溶融抽出紡糸法により作製された TNTZ ワイヤーは, 高引張破断強度, 低ヤング率, 広い塑性変形域に加え, フルダクティリティーを示すほどの優れた曲げ延性を有しているため, 生体材料としての応用が可能であると考えられる. ベータチタンタイプ TNTZ 合金は, b.c.c. 構造を有しているために高い塑性変形能と優れた延性を示すことが報告されている¹⁻⁴⁾. 本研究により作製が達成された溶融抽出紡糸ワイヤーは, b.c.c. 構造 β 単相であることに加え, クラック発生起点となる表面凹凸が極めて小さな平滑表面形態を有し, かつ線形ムラがほとんどないために, TNTZ 合金が有する卓越した機械的性質を失う事がなく, 結果として生体材料としての適用が期待できる極めて優れた機械的性質を有していたと考えられる.

4. 結 言

本研究では, 溶融抽出紡糸法を用いて, 新たなベータチタンタイプ TNTZ ワイヤーの作製を試みた. 得られた知見は以下の 2 点に集約される.

(1) アーク溶解型溶融抽出紡糸法により, Ti-30Nb-10Ta-5Zr 合金において, β 単相の溶融抽出紡糸ワイヤーの作成が達成可能であった. ベータチタンタイプ TNTZ ワイヤーは, 微細なデンドライト組織を有しており, その結果として, 極めて線形ムラの少なくかつ表面凹凸の程度も小さい極めて良好な形態を有していたと考えられた.

(2) 長距離連続ワイヤーは, 高い引張破断強度とフルダクティリティーを示すほど良好な曲げ延性を示した. アーク溶解型溶融抽出紡糸法は, 生体用金属材料ベータチタンタイプ TNTZ 溶融抽出紡糸ワイヤーの作製に極めて有効であった.

本研究は, 文部科学省科学研究費(No. 20760472 若手研究), および研究拠点形成費補助金グローバル COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」(大阪大学)の研究費支援のもとに実施された.

文 献

- 1) M. Niinomi: *Biomaterials* **24**(2003) 2673-2683.
- 2) M. Niinomi: *J. Mech. Behavior of Biomedical Materials* **1**(2008) 30-42.
- 3) T. Narushima: *J. JILM* **55**(2005) 561-565.
- 4) T. Hanawa and T. Yoneyama: *Metals in Biomaterials*, (Corona Pub., Tokyo, 2007).
- 5) T. Nagase, K. Kinoshita, T. Nakano and Y. Umakoshi: *Mater. Trans.* **50**(2009) 872-878.
- 6) T. Nagase, K. Kinoshita and Y. Umakoshi: *Mater. Trans.* **49**(2008) 1385-1394.
- 7) H. Kimura, A. Inoue, K. Sasamori, H. Ohtsubo and Y. Waku: *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metal.* **47**(1999) 427-432.