摩擦攪拌プロセスによる生体用 β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の表面改質層と機械的性質

赤堀 俊和¹ 大口友里恵^{2,*} 服部 友一¹ 安井 利明³
福本 昌宏³ 福井 壽男⁴ 新家 光雄⁵

¹名城大学理工学部

²名城大学大学院理工学研究科

³豊橋技術科学大学機械工学系

⁴愛知学院大学歯学部

⁵東北大学金属材料研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 11 (2013), pp. 543-549
© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Surface Modification Layer and Mechanical Properties of Biomedical Beta-Type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Subjected to Friction Stir Process

Toshikazu Akahori¹, Yurie Oguchi^{2,*}, Tomokazu Hattori¹, Toshiaki Yasui³,
Masahiro Fukumoto³, Hisao Fukui⁴ and Mitsuo Niinomi⁵

¹Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya 468-8502

²Graduate School of Science and Technology, Meijo University, Nagoya 468-8502

³Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

⁴School of Dentistry, Aichi-Gakuin University, Nagoya 464-8650

⁵Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

This study investigated the effect of the friction stir process (FSP) on the mechanical properties and microstructure of biomedical beta-type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), and Ti-6Al-4V ELI (Ti64), which is one of representative biomedical alpha/beta type titanium alloy used in practical applications.

The surface layer of TNTZ subjected to FSP was composed of severely deformed and heat-affected zones with a large amount of precipitated fine alpha phases or relatively coarse beta phases. On the other hand, the surface layer of Ti64 was comprises almost entirely of a heat-affected zone with relatively small acicular alpha and beta phases in the prior beta phase. Vickers hardness of TNTZ and Ti64 subjected to FSP showed the highest value at the very edge of the specimen surface and decreased significantly with increasing depth from the surface. The trend in the change of Young's modulus of TNTZ and Ti64 subjected to FSP was approximately the same as the change in the Vickers hardness. The tensile strength of TNTZ subjected to FSP increased by around 100 MPa when compared to that of as-solutionized TNTZ. The elongation, however, showed a reverse trend. The change in the tensile properties of Ti64 subjected to FPS was small. [doi:10.2320/jinstmet.J2013052]

(Received August 5, 2013; Accepted September 2, 2013; Published November 1, 2013)

Keywords: metallic biomaterial, surface modification, microstructure, tensile properties, Young's modulus

1. 緒 言

現在、生体用チタン合金として最も幅広く用いられている Ti-6Al-4V ELI 合金(以下 Ti64 合金と略す)は高比強度を有するが、本来、構造用材料として開発されたチタン合金であるため、構成元素の生体適合性および低ヤング率化が考慮されてない。したがって、含有元素である V の溶出による生体への為害性および比較的高いヤング率(110 GPa)によるストレスシールドイングが懸念されている¹⁾。近年、生体に無

害な元素を用いかつ低ヤング率を有する Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(以下、TNTZ 合金と略す)が研究・開発されている^{2,3)}。しかし、溶体化処理状態の TNTZ 合金は等軸 β 単相(bcc)を呈し、皮質骨の 2 倍程度の低ヤング率(約 60 GPa)を有するが、Ti64 合金と比較して低い機械的強度が危惧されている⁴⁾。

ショットピーニングを代表とする表面改質処理は、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⁵⁻⁸⁾。近年、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^{9,10)}。FSP とは FSW と同様に、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。この処理

* 名城大学大学院生(Graduate Student, Meijo University)

は、加工と熱処理を同時に行い、ミクロ組織を微細化させた表面改質層を付与することができる。また、FSP が固相プロセスであるため強化材と母材との反応を抑制させることや、固体金属へ直接に強化粒子や繊維などを局所的に分散できる利点がある。

TNTZ 合金は β 型チタン合金であるため、FSP 時ににおいて強加工された材料表面近傍におけるミクロ組織の微細化および入熱に伴う第二相等の析出等が考えられ、同層の特性は傾斜的に変化し、さらに FSP 条件によっても様々に変化することが期待される。また、加工雰囲気を変化させることで、同層の β 安定度が同時に変化することも予想される。しかしながら、準安定 β 型チタン合金に関する FSP の研究報告はほとんどないのが現状である。そこで、本研究では、ヤング率の上昇を抑制し、力学的特性の向上を図るため、代表的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金である Ti64 合金を比較材とし、TNTZ 合金のミクロ組織および機械的強度に及ぼす種々の加工条件下における FSP を用いた表面改質処理の影響について調査・検討した。

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 合金熱間鍛造丸棒材(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 は受け入れままの状態である焼鈍処理状態(以後、Ti64/annealed と呼称)とした。Table 1 に TNTZ および Ti64 の化学組成を示す。

2.2 表面改質処理

両コイン状試料に対して、Table 2 に示す雰囲気および加圧力等を変化させた種々の条件下にて、TNTZ および Ti64 の両試料表面に対して FSP を施した。以後、試料名については、合金名、負荷および雰囲気を用いて表記する(e.g. TNTZ/70.7 (air))。実験装置には、川崎重工製荷重制御式摩擦攪拌点接合装置を用いた。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フラット型接合ツールを用い、TNTZ および Ti64 に対してそれぞれツール直径 $\phi 6.0$ mm および $\phi 10$ mm を使用した。Fig. 1 に押込み実験後の試験片外観(TNTZ/70.7 (air))を代表的に示す。

2.3 ミクロ組織評価

FSP を施した TNTZ および Ti64 の両試料を機械加工に

より半分に切断し、その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、0.5%フッ酸水素溶液を用いて腐食した。同面を光学顕微鏡、X 線回折(XRD)装置および走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、ミクロ組織評価をそれぞれ行った。また、X 線回折の条件は、回折角 $2\theta = 37^\circ \sim 72^\circ$ およびスキャンスピード $2\theta = 1^\circ/\text{min}$ とした。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約 40 μm 間隔で研磨し、各深さにおける構成相の変化について測定を行った。

2.4 力学的特性評価

硬さ試験には、微小ビッカース硬さ(HV)試験機を用いた。コイン状試料を機械加工にて半分に切断後、その断面部分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 加工面の中心部、その両端付近および両位置の

Table 2 FSP conditions (applied load, atmosphere and holding time) for TNTZ and Ti64.

Sample	Applied load (MPa)	Atmosphere	Holding time (s)
TNTZ/12.7 (air)	12.7	Air	1
TNTZ/25.5 (air)	25.5	Air	1
TNTZ/35.4 (air)	35.4	Air	2
TNTZ/70.7 (air)	70.7	Air	2
TNTZ/70.7 (Ar)	70.7	Ar	2
TNTZ/70.7 (N ₂)	70.7	N ₂	2
Ti64/3.18 (air)	3.18	Air	1
Ti64/6.37 (air)	6.37	Air	1
Ti64/12.7 (air)	12.7	Air	1
Ti64/25.5 (air)	25.5	Air	1
Ti64/6.37 (Ar)	6.37	Ar	1
Ti64/6.37 (N ₂)	6.37	N ₂	1

Fig. 1 Appearance of coin type sample of TNTZ after FSP (TNTZ/70.7 (air)).

Table 1 Chemical compositions of TNTZ and Ti64.

Alloy	Nb	Ta	Zr	Al	V	Fe	C	N	O	H	Ti
TNTZ	29.1	12.5	4.60	—	—	0.05	0.01	0.01	0.07	—	Bal.
Ti64	—	—	—	6.46	4.38	0.20	0.01	<0.01	0.12	<0.01	Bal.

中間付近において加工面近傍から 200 μm 間隔にて行った. TNTZ の試験条件を押込み荷重 1.96 N および保持時間 10 s, Ti64 の試験条件を押込み荷重 9.81 N および保持時間 10 s としてそれぞれ行った.

ヤング率測定では, 島津試験機製ダイナミック超微小硬度計を用い, 負荷・除荷曲線の傾きからヤング率を算出した. ヤング率測定条件として, 試験力 392 mN および保持時間 10 s にて行った. TNTZ_{SW} および TNTZ_{ST} のヤング率測定では, 上記 HV 試験で用いた試料を使用し, 同範囲にて測定を行った.

引張試験には, TNTZ/70.7 (air) および Ti64/6.37 (air) を代表的に選択した. FSP を施したコイン状試料からワイヤー放電加工により Fig. 2 示す引張試験片を切り出した. 0.2% ひずみの測定には, 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, さらに標点間部に幅 10 mm 間隔のマーキングをつけ, 読み取り顕微鏡を用いて塑性ひずみ(伸び)を測定した. 引張試験機として, 容量 10 kN の島津試験機制インストロン型引張試験機を用いて, 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.

Fig. 2 Appearance of tensile specimen obtained from coin type sample subjected to FSP.

(a) TNTZ/70.7 (air)

(b) Ti64/6.37 (air)

Fig. 3 Optical microstructures of cross section of (a) TNTZ/70.7 (air) and (b) Ti64/6.37 (air).

3. 実験結果および考察

3.1 ミクロ組織

Fig. 3 に本実験の試料断面の表面近傍におけるミクロ組織を示す. FSP を施した TNTZ には表面付近に塑性流動が確認できるが, Ti64 には明確な塑性流動域は確認できない. また, TNTZ は高融点金属である Nb および Ta を多量に含有しているためその融点が著しく高く(約 2300 K), 回転摩擦によるツールからの入熱での軟化が Ti64 より起こりにくいと考えられる. そのため, TNTZ より融点が低い Ti64 (約 1850 K)において FSP による変形量が大きく, 加工面部直下の強加工領域が円周方向に排除されたと考えられる. また, Ti64 における FSP の負荷を測定可能範囲内(3.18~25.5 MPa)に変化させてもほぼ同様の形態を示したため, 良好な表面改質を得るためには, さらに低負荷側の条件が必要と考えられる.

Fig. 4 に試料断面の表面から各深さ方向における TNTZ/70.7 (air) および加工前の溶体化処理を施した TNTZ のミクロ組織を示す. FSP による表面加工部直下では, 強加工と摩擦発熱により再結晶が生じ, 等軸 β 相の高い微細化傾向が確認できる. この場合, TNTZ/ST における β 相の平均粒直径が 20 μm であったのに対して, FSP 後では, 表面直下における同値が 3.0 μm を示している(Fig. 4(a)). また, その微細化度は約 15%であり, 試料表面から内部に進むに従い等軸 β 相の平均粒直径は線形的に大きくなり, FSP 加工面から内部へ約 600 μm では, 約 16 μm である. 他の報告^{11,12)}では, $\alpha + \beta$ 型チタン合金に対して FSW を施した場合, 加工面直下では動的再結晶および相変態にてバイモーダル組織を呈し, 加工速度により加工度および入熱を変化させることで再結晶した α 相の平均粒直径を 1.0 μm 程度に制御することで機械的強度の低下が抑制可能と報告している. 本 FSP 条件下においては FSW と比較して加工度が低いいため, 再結晶した β 相の平均粒直径が 3.0 μm と比較的大きいが, 冷却過程時の析出相により機械的強度の低下は低いことが予想される.

Fig. 5 に試料断面の表面から各深さ方向における Ti64/

Fig. 4 Microstructures of (a) subsurface of FSP worked surface, (b) region at around 200 μm in depth from FSP worked surface and (c) region at around 600 μm in depth from FSP worked surface of TNTZ/70.7 (air).

Fig. 5 Microstructures of (a) subsurface of FSP worked surface and (b) region at around 200 μm from FSP worked surface of Ti64/6.37 (air).

6.37 (air)のミクロ組織を示す。上述のように、FSPにより塑性流動域の大半が除去されたと考えられるTi64では、主に熱影響域を示しており、針状 α 組織を示している。同ミクロ組織は加工前のミクロ組織である等軸 α 組織と大きく異なっており、FSPにより、熱影響域がTi64の β トランザス(1268 K)を越え、その後冷却されたことを示していると考えられる。そのため、旧 β 粒中に針状 α 相が析出した形態を示しており、加工面近くでは針状 α 相がやや微細化しており、塑性流動の影響が若干現れていると考えられる。このミクロ組織は $\alpha+\beta$ 型チタン合金に対して加工速度による入熱により β トランザス以上にてFSWを施した場合に現れる短軸が1.0 μm 程度を有する針状 α 組織に類似しており、機械的強度がやや上昇すると報告されている¹¹⁾。

Fig. 6に回折角度(a)37°~40°および(c)69°~72°の範囲におけるFSP加工面直下から各深さ位置におけるTNTZ/70.7 (air)のXRDプロファイルの変化を示す。TNTZ/STは β 相の回折ピークのみを示していたのに対し、TNTZ/70.7 (air)では β 相に加え α 相の回折ピークが確認できる。このことから、FSPにより β 単相から α 相が析出したことがわかる。FSPでは、加工後放冷されるため、この冷却過程において、 α 相が析出したと考えられる。また、FSPの加

Fig. 6 XRD profiles of diffraction angles (a) from 37 to 40 degrees and (b) 69–72 degrees on TNTZ/70.7 (air).

工面から、深さ方向に進むに従い、各回折角度の範囲において α 相の回折ピーク強度が減少しており、約160 μm では β 単相を示している。このことから、同範囲まで時効析出する温度に保持されていたことが推測される。このことより、FSPの加工面直下において析出 α 相の体積率が変化した

Fig. 7 (a) Vickers hardness and (b) Young's modulus profiles of TNTZ/70.7 (air) from FPS worked surface to around center of specimen.

Fig. 8 (a) Vickers hardness and (b) Young's modulus profiles of Ti64/6.37 (air) from FPS worked surface to around center of specimen.

$\alpha + \beta$ 相領域の傾斜層を付与させるとができることが確認された。

3.2 硬さおよびヤング率変化

Fig. 7 および Fig. 8 に FSP を施した TNTZ/70.7 (air) および Ti64/6.37 (air) の加工面からのビッカース硬さ (HV) およびヤング率の変化をそれぞれ示す。TNTZ/70.7 (air) では、加工面の HV (281) は中心部のそれより約 75% 高い値を示している。これは上述したように FSP による強加工と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、HV およびヤング率が傾斜的に変化したと考えられる。さらに、TNTZ/70.7 (air) は大気中にて 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¹³⁾。

一方、Ti64/6.37 (air) では、加工面における HV は TNTZ/70.7 (air) ほどの急激な上昇は見られないが、中心部

のそれより 40 HV 程度上昇している。これは、上述のように FSP 加工による針状 α 相の微細化と約 53% 存在する 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。

Fig. 9 および Fig. 10 にすべての条件下における FSP 加工した TNTZ および Ti64 の FSP 加工面近傍における HV とヤング率を示す。TNTZ では HV およびヤング率は FSP 加工の応力増加に伴い、線形的に増加することがわかる。一方、不活性ガスである Ar および N_2 ガスにて強制冷却した場合には、Ar 雰囲気において TNTZ/70.7 (air) と比較して HV およびヤング率が低下し、 N_2 雰囲気では Ar 雰囲気より両特性が上昇している。これは Ar 雰囲気にて、大気中の O_2 および N_2 の拡散を抑制したことと、冷却速度の上昇に伴う α 相の析出量を低下させたことが考えられる。 $\alpha + \beta$ 型チタン合金に対して、 N_2 雰囲気中において FSW を施した場合、その表面層に 2.0~3.0 μm の粒直径を有する TiN 相が形成すると報告されている¹⁴⁾。同相が存在する領域では、HV が約 1100 を示し、同領域直下では N_2 の富化領域となり、熱影響を受けていない中心部付近の HV の 2 倍程度を示す。FSP では FSW と比較して N_2 の暴露時間が短いことや、 α 相に対する β 相の N_2 固溶量の相違から TNTZ 合金表

Fig. 9 Maximum Vickers hardness and Young's modulus of TNTZ subjected to FSP in various conditions and TNTZ/ST.

Fig. 10 Maximum Vickers hardness and Young's modulus of Ti64 subjected to FPS in various conditions and Ti64/annealed.

面には同相は形成されなかったと考えられる¹⁵⁾。また、 N_2 雰囲気では冷却速度が上昇する一方、 α 安定化元素である N_2 が加工面に拡散することが考えられ、 α 析出および侵入型固溶強化の両者の効果が主に考えられ、ヤング率において最大値を示すと考えられる。しかし、除荷曲線の傾きから算出したヤング率値は、構成相の形態に強く依存するため、同値が大きく表れた可能性があるため、今後詳細なマイクロ組織調査が必要である。

一方、Ti64ではTi64/6.37 (air)まで両特性がTNTZと同様に上昇傾向を示すが、その後のFSP加工の高応力下では、逆に低下傾向を示している。これは、上述したように、融点がTNTZより低いことから、FSP加工による強加工領域の低下に起因すると考えられる。そのため、Ti64に対して、FSP加工の応力をより低値側で行うことが有効であると言える。また、Arおよび N_2 雰囲気では、TNTZ/70.7 (air)の場合と同様にTi64/6.37 (air)のそれより低下している。

3.3 引張特性

Fig. 11にTNTZ/ST, TNTZ/70.7 (air), Ti64/6.37 (air)およびTi64/annealedの引張特性を代表的に示す。TNTZ/70.7 (air)の引張強度および0.2%耐力はTNTZ/STのそれ

Fig. 11 Tensile properties of TNTZ/ST, TNTZ/70.7 (air) Ti64/annealed and Ti64/6.37 (air).

より上昇し、その引張強度約610 MPaはTNTZ/STそれより約100 MPa上昇しており、その上昇率は約20%である。これは、上述したように傾斜的にHVが変化した硬化層に起因すると考えられる。この場合、 $\alpha+\beta$ 相領域の傾斜層は試料断面積対して約6%であり、加工時間の制御により傾斜層の割合および時効硬化を促進させることにより、さらなる強度増加が見込まれる。一方、TNTZ/70.7 (air)の伸び(約19%)は逆に減少し、TNTZ/STのそれより約17%低下する。

Ti64/6.37 (air)の両強度は、Ti64/annealedのそれより若干上昇しているが、その伸びは約28%低下している。これは上述のように表面加工層の減少により、著しい強度上昇を示さず、また、摩擦熱によって、 β トランザスを越えて旧 β 粒からなる粗大な針状 α 組織へ変態することによって伸びが著しく減少したと考えられる¹⁶⁾。しかし、FSWを施した $\alpha+\beta$ 型チタン合金の引張強さは、FSW前と比較してそのマイクロ組織により低下あるいは増加することが報告されており¹⁷⁾、強度増加する場合は、マイクロ組織が β トランザス以下および以上で形成させるバイモダル組織および微細ラス状組織の両マイクロ組織にて引張強度がやや上昇すると報告されている。そのため、本FSP加工では、低負荷側における強加工領域の増加は無論のこと、その際に生じる上記2種類のマイクロ組織の制御が機械的強度低下に対して重要な支配因子と言える。

4. 結 言

生体用 β 型チタン合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNTZ)および既存の代表的な生体用 $\alpha+\beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金(Ti64)に対して、摩擦攪拌プロセス(FSP)を施した場合におけるマイクロ組織および機械的性質を調査・検討した結果、以下の知見が得られた。

(1) FSPを施したTNTZにおける試験表面層は、微細あるいは比較的粗大な β 相中に多量の α 相が析出した強加工部および熱影響部で構成されていた。一方、Ti64の試験表面層は主に旧 β 相中に比較的小さな針状 α 相および β 相からなる熱影響部を呈していた。

(2) FSP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、表面から深さが増すとともに著

しく低下した。また、両材料におけるヤング率の変化はビッカース硬さとほぼ同等であった。

(3) FSP を施した TNTZ の引張強さは溶体化処理状態の TNTZ のそれと比較して約 100 MPa 上昇したが、伸びは減少した。一方、FSP を施した Ti64 の引張特性の変化は僅かだった。

本研究は、公益財団法人軽金属奨学会研究補助金、名城大学総合研究所学術奨励助成制度、一般財団法人立松財団、一般社団法人日本チタン協会からの助成を受けて行われた。ここに感謝の意を表す。

文 献

- 1) M. Niinomi: Metall. Mater. Trans. A **33**(2002) 477-486.
- 2) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans. **43**(2002) 2970-2977.
- 3) T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui, M. Ogawa and H. Toda: Mater. Sci. Eng. C **25**(2005) 248-254.
- 4) H. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato, M. Niinomi and A. Suzuki: JPN Clinical Biomechanics **23**(2002) 299-304.
- 5) M. Mitsubayashi, T. Miyata and H. Aihara: Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A **61**(1995) 1172-1178.
- 6) Y. Kitsunai, M. Tanaka and R. Yoshihisa: J. Soc. Mater. Sci., Japan **43**(1994) 666-671.
- 7) H. Fujii, Y. Sun, H. Kato and K. Nakata: Mater. Sci. Eng. A **527**(2010) 3386-3391.
- 8) R. Nandan, T. DebRoy and H. K. D. H. Bhadeshia: Prog. Mater. Sci. **5**(2008) 980-1023.
- 9) B. Li, Y. Shen and W. Hu: Appl. Surf. Sci. **274**(2013) 356-364.
- 10) Y. Zhang, Y. S. Sato, H. Kokawa, S. H. C. Park and S. Hirano: Mater. Sci. Eng. A **485**(2008) 448-455.
- 11) H. J. Liu, L. Zhou and Q. W. Liu: Mater. Design **31**(2010) 1650-1655.
- 12) L. Zhou, H. J. Liu, P. Liu and Q. W. Liu: Scr. Mater. **61**(2009) 596-599.
- 13) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Tsutsumi and M. Ogawa: Mater. Trans. **50**(2009) 2716-2720.
- 14) B. Li, Y. Shen and W. Hu: Appl. Surf. Sci. **274**(2013) 356-364.
- 15) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, N. Ohtsu, H. Nishimura, H. Toda, H. Fukui and M. Ogawa: Mater. Sci. Eng. A **486**(2008) 193-201.
- 16) T. Akahori, M. Niinomi and K. Fukunaga: Metall. Mater. Trans. A **31**(2000) 1937-1948.
- 17) K. Kitamura, H. Fujii, Y. Iwata, Y. S. Sun and Y. Morisada: Mater. Design **46**(2013) 348-354.