

氏名	伏 傑
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博 甲 第 7551 号
学位授与年月日	平成27年 9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理工学科学研究科
学位論文題目	

Development and characterization of biomedical Ti-Zr-Nb based metastable alloys
(生体用 Ti-Zr-Nb 系準安定合金の開発と評価)

主査	金 熙榮	筑波大学教授	工学博士
副査	古谷野 有	筑波大学准教授	工学博士
副査	谷本 久典	筑波大学准教授	工学博士
副査	宮崎 修一	筑波大学特命教授	工学博士
副査	御手洗 容子	物質・材料研究機構グループリーダー	博士(工学)

論 文 の 要 旨

β 型チタン合金は、優れた生体適合性を有し、超弾性および低ヤング率を示すことから生体・医療デバイス用の金属素材として注目を浴びてきた。超弾性機能は、歯列矯正ワイヤー、ガイドワイヤー、ステントなどの医療デバイスに有用である。しかし、現在使用されている超弾性合金はアレルギー性や細胞毒性の懸念があるNiを半量含んでいるTi-Niのみである。最近、生体に対してアレルギー性や毒性が少ない元素のみで構成されている様々な β 型チタン合金が開発されてきた。しかし、これまで開発された殆どの β 型チタン合金は超弾性回復歪みが従来のTi-Niに比べ半分以下である。一方、チタン合金を生体用のインプラントとして使用する場合は、応力遮蔽効果による骨の脆化を防ぐため骨に近いヤング率が求められる。しかし、実用化されている純TiやTi-6Al-4Vなどの実用チタン合金はヤング率が100 GPa以上であり、骨のヤング率(10–30 GPa)に比べ大幅に大きい。そのため近年低ヤング率チタン合金の研究開発が盛んに行われ、種々の低ヤング率 β 型チタン合金が開発されてきた。しかし、報告されている β 型チタン合金のヤング率は50 GPa程度であり、さらなる低ヤング率化が求められている。

本研究では、Ti-Nb-Zr合金をベースとして、合金元素が結晶構造、相安定性および超弾性特性に及ぼす影響を系統的に調べ、Ti-Niに匹敵する大きな回復歪みを有する超弾性合金の開発を目的とした。また、侵入型元素が相安定性、内部組織およびヤング率と強度等の力学特性に及ぼす影響について系統的な研究を行った。

Ti-18Zr-(9-16)Nb-(0-4)Sn(at.%)合金をアルゴンアーク溶解法により作製し、均質化処理、冷間圧延、溶体化処理を施し、結晶構造、内部組織と力学特性を調査した。力学特性はNb及びSn濃度に大きく依存した。Ti-18Zr-14Nb、Ti-18Zr-12.5Nb-1Sn、Ti-18Zr-9Nb-3Sn合金で形状記憶効果が確認できた。また、Ti-18Zr-15Nb、Ti-18Zr-13.5Nb-1Sn、Ti-18Zr-12.5Nb-2Sn、Ti-18Zr-11Nb-3Sn、Ti-18Zr-9.5Nb-4Sn合金で超弾性が発現した。Sn添加により超弾性特性は向上し、Snを2at.%以上添加した合金では6%の大き

な超弾性回復歪みが得られた。特に Ti-18Zr-11Nb-3Sn 合金は 500 回の負荷・除荷サイクル試験においても優れた超弾性特性の安定性を示した。20 サイクル後からは応力ヒステリシスが 20 MPa と極めて小さい値を示した。Ti-18Zr-(9-16)Nb-(0-4)Sn 合金の母相とマルテンサイト相の結晶構造に及ぼす Nb と Sn 濃度の影響について系統的に調べ、マルテンサイト変態に伴う格子変形歪みの組成依存性を明らかにした。また、母相とマルテンサイト相の格子定数および格子対応から応力誘起マルテンサイト変態に伴う変態歪みの方位依存性を求めた。さらに、再結晶集合組織は Sn 添加により変化することを見出した。Sn を添加していない Ti-18Zr-15Nb 合金では{112}<0-21>再結晶集合組織が発達したが、Sn を添加した合金では非常に強い{100}<011>再結晶集合組織が形成された。以上のことから、Ti-18Zr-Nb-Sn 合金における大きな超弾性回復歪みは、大きな変態歪みと強い{100}<011>再結晶集合組織の複合効果によるものであることを明らかにした。

Ti-18Zr-Nb-Sn 合金に Mo と N を添加した 5 元合金、6 元合金を作製し、相安定性、内部組織、集合組織および力学特性に及ぼす各添加元素の影響を系統的に調べた。Mo は Ti-18Zr-Nb-Sn 合金の強度上昇や延性の改善に有効であることを明らかにした。Ti-18Zr-11Nb-3Sn 合金に Mo を 2at.% 添加すると最大強度が 200 MPa 上昇した。これは固溶強化に起因すると考えられる。また、加工集合組織に及ぼす組成の影響を調べた結果、加工集合組織は Nb 濃度に強く依存することを明らかにした。N の添加は低ヤング率と高強度の両立に有効であることを明らかにした。N の添加量の増加に伴い、最大強度は上昇したが、破断歪みは減少した。また、N の添加により加工集合組織および再結晶集合組織が変化することを見出した。その場 XRD 試験を行い、変形機構を調べた。N 無添加材では応力誘起マルテンサイト変態が確認できたが、N 添加量の増加に伴い応力誘起マルテンサイト変態が抑制されることを明らかにした。これは N 添加により形成されたナノサイズのドメインが、マルテンサイト変態を抑制したことに起因すると考えられる。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

これまでに、生体用 β チタン合金の超弾性に関して多くの論文が報告されているが、各添加元素の効果を系統的に調査した論文は少ない。本論文は、Ti-Zr-Nb-Sn 合金に着目し、各添加元素が内部組織、結晶構造、相安定性および力学特性に及ぼす影響について系統的に調べた。その結果、超弾性特性はマルテンサイト変態に伴う格子変形歪みのみならず集合組織に強く依存することを明らかにした。また、添加元素の調整と集合組織の制御により大きな超弾性回復歪みおよび優れたサイクル安定性が実現できることを見出した。この結果は、チタン基生体用超弾性合金の設計指針として非常に有用である。また、Ti-Zr-Nb-Sn-Mo-N 合金の集合組織と変形機構に及ぼす各添加元素の影響を系統的に調べ、低ヤング率と高強度が両立する新たな合金設計指針を見出した。さらに、N 添加によるナドメイン構造の形成やナドメイン構造が力学特性に及ぼす影響を明らかにした。この結果は学術的にも工業的にも重要な結果であり、今後の合金開発や組織制御の指針になる重要な結果であると判断される。

〔最終試験結果〕

平成27年 8月 27日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席の

もと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。