

β型チタン合金の高強度・高靱性化の展開

新家光雄

1. はじめに

航空機用を中心とする一般構造用β型チタン合金の研究開発は、1950年代から始まり、1990年代辺りまでは、活発に行われたが、それ以降から停滞している。しかし、β型チタン合金は、耐食性に優れ、加工が容易で、時効を中心とした熱処理や加工熱処理による高強度化を顕著に行うことができること等から、特に部品の高強度・軽量化に有利である。また、β型チタン合金の相変態は、バラエティに富んでおり、鉄鋼材料およびアルミニウム合金と共通するミクロ組織制御も多く、研究開発の歴史も短いこともあって、未だに、未知の部分が多い。

一方、生体適合性に優れ、ヤング率が低いこともあって、生体用としての研究開発が1980年代辺りから活発に展開されて来ている。生体用の分野においても高強度・高靱性化は、重要な課題であり、生体との適合性や相互作用等を考慮する必要がある等の一般構造用β型チタン合金には無い因子が加わるものの、一般構造用β型チタン合金と類似な手法で行われる。

本稿では、主に一般構造用および生体用β型チタン合金の高強度・高靱性化のこれまでの展開についての概略を記述する。

2. β型チタン合金とは

図1⁽¹⁾にβ安定化度(β安定化元素濃度)を横軸にとったチタン合金の平衡状態図を模式的に示す。同図中には、β型チタン合金の組成範囲およびβ相安定化度に応じて出現し得る種々の相の種類が示されている。β型チタン合金の範囲は、β域温度からの急冷でマルテンサイト変態を起こさず、β相単相となる組成からである。実用化されているβ型チタン合金は、現在の所、全て(α+β)組成であることから、正確には準安定β型チタン合金である。準安定β型チタン合金

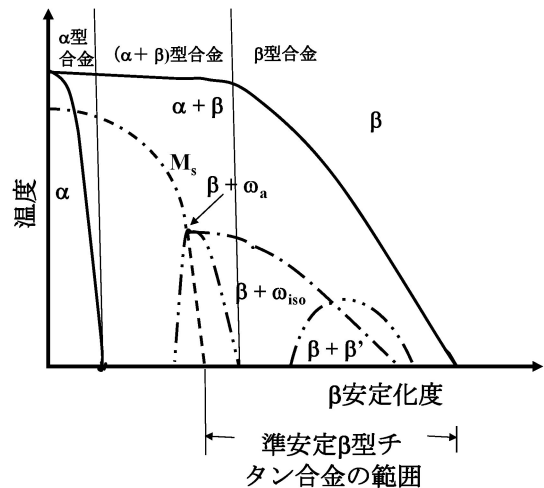


図1 チタン合金の平衡状態図の模式図；MS：マルテンサイト変態開始温度。

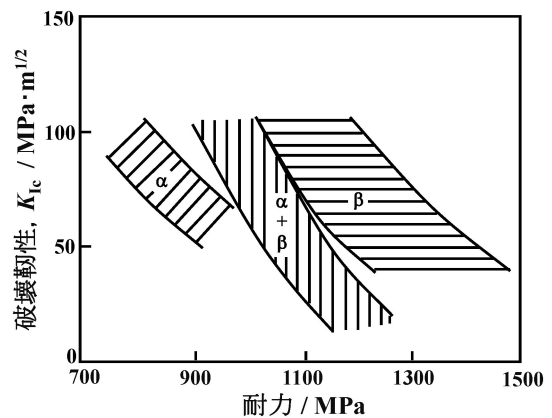


図2 チタン合金の靱性と強度(耐力)の関係。

では、β安定化度、冷却速度、熱処理等に応じて、非熱的ω相(ω_a)、熱的ω相(ω_{iso})、α相、β'相が出現する。また、β相安定化度に応じて、変形誘起マルテンサイト(α'')やω

* 東北大学名誉教授，東北大学金属材料研究所，大阪大学大学院工学研究科，名城大学大学院理工学研究科，名古屋大学未来材料・システム研究所，関西大学客員教授

Development of Strengthening and Toughening of β-type Titanium Alloys; Mitsuo Niinomi (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai. Department of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka. Department of Science and Technology, Meijo University, Nagoya. Institute of Materials and Systems for Sustainability, Nagoya University, Nagoya. Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Osaka)

Keywords: β-type titanium alloys, strengthening, toughening, microstructure, thermomechanical treatment, structural materials, biomaterials
2018年12月10日受理[doi:10.2320/materia.58.193]

相も出現する。したがって、準安定 β 型チタン合金(以後、 β 型チタン合金)では、熱処理や加工熱処理等により、上述した各相の出現を制御することにより、特性を変化させることが可能である。

α , ($\alpha+\beta$) および β 型チタン合金の破壊靱性と耐力との関係を図 2⁽²⁾ に示す。 β 型チタン合金は、 α および ($\alpha+\beta$) 型チタン合金に比べて、より強靱化できることがわかる。

3. 一般構造用 β 型チタン合金

(1) 代表的な β 型チタン合金

β 型チタン合金は、航空機用として、米国を中心に開発が進められて来ている。表 1⁽³⁾ に主に米国で開発された代表的な β 型チタン合金につき、合金名、開発年および主な用途等を示す。

最初に実用化された高強度 β 型チタン合金は、Rem Cru (後に Crucible Steel) により開発された Ti-13V-11Cr-3Al (Ti-13-11-3: B120VCA) で、短時間であれば 923 K (650°C) の温度に耐えられる。本合金は、1964年に初飛行したオールチタン製(機体の93%がチタンおよびチタン合金)と言われるロッキード社製超音速・高高度戦略ステルス偵察機である SR-71 (Blackbird) の主要合金として採用されている⁽⁴⁾。SR-71は、マッハ3.2の速度で飛行することが出来、機体表面温度が260°C (500°F) ~ 316.5°C (600°F) に達するとされ、エンジン収納筒温度はそれより高温である537.8°C (1000°F) に達するとされている。

Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III) では、Mo が偏析し易い傾向にある。

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta C) は、Ti-13V-11Cr-3Al (Ti-13-11-3) の高 Cr 含有による偏析を低減するために RMI により開発されており、Ti-13V-11Cr-3Al 合金と類似

の特性を持つ。

Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al (Ti-8823) は、TIMET により開発されており、Ti-13-11-3 に比べて熱処理性に優れる。

Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17) は、 β リッチの ($\alpha+\beta$) 型合金、すなわち Near β 型チタン合金で GE により開発されている。我が国では、総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 「革新的プロセスを用いた航空機用耐熱材料創製技術開発」にて、1500 ton 大型鍛造シミュレーターを用いて製造した Ti-17 鍛造材のミクロ組織および特性データの蓄積と力学的特性の予測とが進められている⁽⁵⁾。

Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn (Ti-15-3) は、米国空軍との契約で開発された冷間鍛造高強度合金で、Ti-13-11-3 に比べて、 β 安定度がより低い。

Ti-10V-2Fe-3Al は、高铸造性 Near β 型チタン合金で、 $\alpha+\beta$ 合金の同強度レベルの合金に比べて、靱性がより高く、315°C までの温度での高強度・高靱性使用が可能である。航空機のランディングギアへの適用がなされており、軽量化に有効である。このタイプの Near β 型チタン合金として、ボーイングとロシアの VSMPO とで開発した Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr (Ti-5553) がある。この合金は、VSMPO が開発し、ランディングギアに用いられた Ti-5Al-5Mo-1Fe-1Cr (VT-22) から派生している⁽⁶⁾。ヨーロッパでは、Airbus が Ti-5553 に 1 mass% の Zr を添加した合金である Ti-5Al-5Mo-5V-1Zr を実用化している⁽⁶⁾⁽⁷⁾。最近では、Ti-5553 を改良した、より高強度である TIMETAL 18 (Ti-5.5Al-5V-5Mo-2.5Cr-0.8Fe) が TIMET により開発されている⁽⁸⁾。

Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.25Si (Beta-21S: TIMETAL[®]21S) は、耐熱合金で 290°C 以上 625°C までの温度での使用に適している。耐クリープ特性は、Ti-6Al-4V 並みである。

Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe (Beta-CEZ[®]) は、CEZUS

表 1 主に米国で開発された代表的な β 型チタン合金.

合金名	開発年	主な用途および備考
Ti-13V-11Cr-3Al (Ti-13-11-3, B120VCA)	1950年代中期	主にバネ、航空機空中構造や軽量高圧容器、高強度ファスナー
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III)	1960年代	航空機ファスナー(特にリベット)、民生用バネ、歯科矯正ワイヤー
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta C, 38-6-44)	1960年代中期後半	シェアは極めて少ない
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al (Ti-8823)	1970年代 (特許: 1971年)	ファスナー、バネ、鍛造部品
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)	1970年代初期	航空機ガスタービンエンジン用鍛造ファンおよびコンプレッサーディスク
Ti-15V-3Cr-3Sn (Ti-15-3)	1970年代	シート、ファスナー、箔、板、管、ファスナー、箔、板、管、鋳造品、鍛造品、繊維強化型複合材料用母材
Ti-10V-2Fe-3Al	1979年	航空機の機体鍛造部品
Ti-15Mo-3Al-2.7Nb-0.25Si (Beta-21S: TIMETAL [®] 21S)	1989年	航空機エンジン、化学、海洋油田関係でも使用、低弾性率インプラント、複合材用ロール箔
Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe (Beta-CEZ [®])	1990年	フランスで開発、中温度域コンプレッサーディスク、鍛造部品、バネ、ファスナー
Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al (TIMETAL LCB)	1990年代	低コスト合金

(フランス)により開発された多機能性 Near β 型チタン合金で、中温度域でのクリープ特性に優れている。

Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al(TIMETAL LCB)は、TIMETにより開発された低コスト指向合金で、V等の高コスト元素をFe-Mo母合金を用いて省き、低コスト化を図っている。本合金では、通常、航空機用に使用できる純度にはなっていないが、機械的性質を損なうほどではない。

以上の他、米国のRMIにより開発されたTi-8V-5Fe-1AlやTi-16V-2.5Al等がある⁽³⁾。前者は、引張り強さ1,300 MPa以上を示し、航空機用ファスナーに用いられるが、Feの含有量が多いため溶解時にFeの偏析が生じないように注意することが必要である。後者は、航空機用高強度薄板に用いられる。

我が国では、純チタンの使用が主であるため、合金開発は活発ではないが、いくつかの β 型チタン合金が開発されている。それらは、航空機用と言うよりは、民生用として用いられていると言えよう。表2⁽³⁾⁽⁹⁾に我が国で開発された代表的な β 型チタン合金につき、合金名、開発年および主な用途等を示す。

Ti-15Mo-5Zrは、我が国で最初に開発された β 型チタン合金で、耐食性に優れている。この合金にAlを加え非熱的 ω 相の析出を抑制したT-15Mo-5Zr-3Alも開発されており、やはり耐食性に優れていることから、他のチタン合金が使用出来ないような腐食性環境で使用される。また、近年、生体用としてもJIS規格に登録されている。

Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo-0.08O(SP-700)は、Near β 型チタン合金で、超塑性発現温度がTi-6Al-4Vに比べて100 K低く、プロセスコストの低減が可能である。また、AMS規格(米国航空宇宙用材料規格)に日本から初めて登録された合金である。

Ti-15Mo-3Al(KS15-0-3)⁽¹⁰⁾、Ti-7.5V-8Cr-1.6Fe-

3.5Sn-3Al(KS8-8-2-4-3)⁽¹¹⁾、Ti-20V-4Al-1Sn(SAT-2041CF)およびTi-22V-4Al(DAT51)は、いずれも、ゴルフクラブヘッド、眼鏡フレーム、ボルト、スプリング、自動車等の民生用として開発された β 型チタン合金である。

(2) 高強度・高靱性化

β 型チタン合金の強靱化は、一般的には、時効処理により行われるが、冷間加工が可能であることから、圧延等の汎用冷間加工法と熱処理とを組み合わせた加工熱処理による試みが1980年代半ばから1990年代初期にかけて、盛んに行われた。

まずは、Ti-15-3合金を対象にした加工熱処理法の分類を図3⁽¹²⁾に示す。基本的には、結晶粒の微細化および時効析出 α 相制御を組み合わせることにより、強靱化を達成する。

Ti-15-3合金では、大内らが図4⁽¹³⁾に示す加工熱処理により、引張り強さ1,862 MPaおよび伸び10%以上の驚異的な強度・延性(伸び)バランスを達成している。その後、Ti-15-3等について、上記の強度・延性値をターゲットに種々の加工熱処理が提案され、強度・延性特性が報告されている。

著者ら⁽¹⁴⁾は、通常の溶体化・時効処理や溶体化・冷間圧延・時効処理、図5⁽¹⁴⁾に示す既に高力アルミニウム合金の強靱化で報告されている加工熱処理法および図6⁽¹⁴⁾に示す新たに提案した加工熱処理法Ti-15-3に適用し、図7および8⁽¹⁴⁾に示す強度および延性(伸び)ならびに靱性および強度(引張り強さ)間の関係を報告した。新たに提案した加工熱処理法により、高強度化され、約1,800 MPaと高い引張り強さが得られているが、伸びが数%とかなり低くなっている。なお、高強度側で比較的良好な靱性が得られている。新たに提案した加工熱処理法では、溶体化後、冷間強圧延を行い α 相の時効析出サイトとなる転位を多量に導入し、その後短時間溶体化により微細亜結晶粒とし、次いで低温で時効

表2 日本で開発された代表的な β 型チタン合金。

合金名	開発年	主な用途および備考
Ti-15Mo-5Zr	1960年後半～1970年初期	神戸製鋼開発、化学工業用、蒸気タービンブレード
Ti-15Mo-5Zr-3Al	1960年後半～1970年初期	神戸製鋼開発、多用途(例えば、天然ガス採掘プラント)、発電設備のタービンブレード
Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo-0.08O(SP-700)	1986-1989年	NKK(現JFEホールディングス)開発、AMS、規格(米国航空宇宙用材料規格)合金、航空機用超塑性成形加工部品、ゴルフクラブヘッド、工具、自動車部品、時計バンド、登山用品
Ti-20V-4Al-1Sn(SAT-2041CF)	1986年	住友金属工業(現日本製鉄)開発、主に民生用(ゴルフクラブヘッド、眼鏡フレーム、ボルト、スプリング、自動車等)
Ti-15Mo-3Al(KS15-0-3)	1990年代以降	神戸製鋼開発、主に民生用(ゴルフクラブヘッド、眼鏡フレーム、ボルト、スプリング、自動車等)
Ti-16V-4Sn-3Al-3Nb(KS16-4-3-3)	1990年代以降	神戸製鋼開発、主に民生用(ゴルフクラブヘッド、眼鏡フレーム、ボルト、スプリング、自動車等)
Ti-7.5V-8Cr-1.6Fe-3.5Sn-3Al(KS8-8-2-4-3)	1990年代以降	神戸製鋼開発、低コスト合金、主に民生用(ゴルフクラブヘッド、眼鏡フレーム、ボルト、スプリング、自動車等)
Ti-22V-4Al(DAT51)	1990年代以降	大同特殊鋼開発、主に民生用(ゴルフクラブヘッド、眼鏡フレーム、ボルト、スプリング、自動車等)

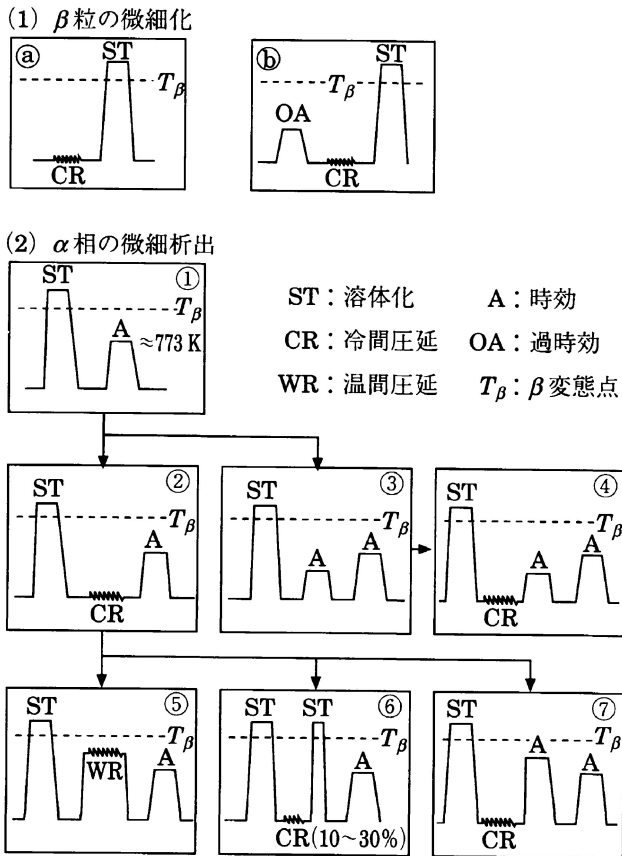


図3 Ti-15-3合金を対象にした加工熱処理法の分類。

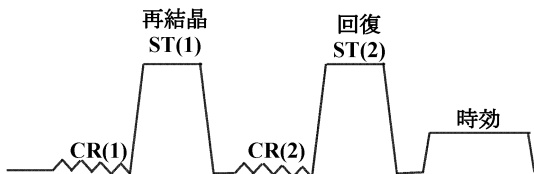


図4 Ti-15-3 (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al) 合金に施された加工熱処理の模式図 (ST: 溶体化処理 CR: 冷間圧延)。

を施し強度上昇に寄与する微細 α 相を析出させる。さらに、冷間強圧延を施し、転位を多量に導入後、高温で時効を施し靱性を確保するための粗大 α 相を析出させる。粗大 α 相界面では応力集中により、マイクロクラックが発生し、応力緩和とマイクロクラックが3次元に連結し、き裂の偏向をもたらすことにより靱性が改善される。すなわち、き裂先端の塑性変形による内生的要因ではなく、外生的要因により靱性が改善される。この現象は、延性(伸び)の改善には寄与せず、むしろその低下傾向をもたらすと考えられる⁽¹⁵⁾。すなわち、最終的に、微細亜結晶粒中に微細および粗大析出 α 相が均一に分散したマイクロ組織となることを目的としている⁽¹⁴⁾。図9⁽¹⁴⁾に新プロセスIIを施した場合のマイクロ組織の光学顕微鏡写真および透過型電子顕微鏡写真を示す。目的としたように微細亜結晶粒中に微細および粗大 α 相が析出していることがわかる。

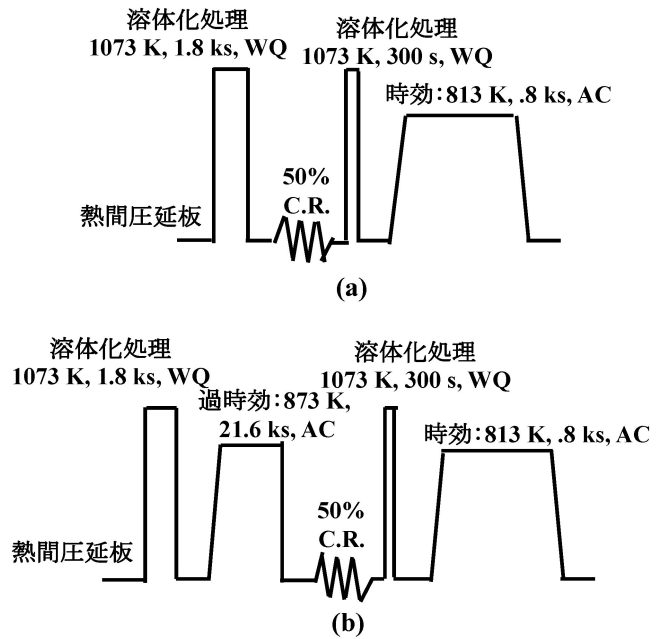


図5 通常の加工熱処理プロセスの模式図；(a) (溶体化処理+冷間圧延+短時間溶体化処理+時効)および(b)ロックウェルインターナショナル(Rockwell International)中間加工熱処理(RI-ITMT)。C.R., ACおよびWQは、冷間圧延、空冷および水冷を示す。

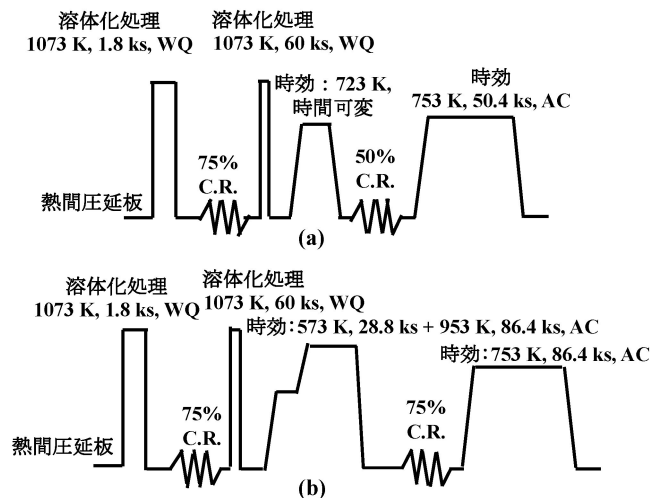


図6 新たに提案した加工熱処理プロセス；(a)新プロセスIおよび(b)新プロセスII。C.R., ACおよびWQは、それぞれ冷間圧延、空冷および水冷を示す。

上記の新加工熱処理法での時効処理の順番を逆にした加工熱処理法も提案されている⁽¹⁶⁾。この加工熱処理法を図10⁽¹⁶⁾に示す。すなわち、溶体化・冷間強加工後に高温時効により粗大 α 相を析出させ、次いで低温時効により微細 α 相を析出させる。この加工熱処理をTi-15-3に施した場合の引張り強さおよび伸びを時効時間との関係で図11⁽¹⁶⁾に示す。時効時間が長いと1,900 MPa以上の引張り強さが得られてい

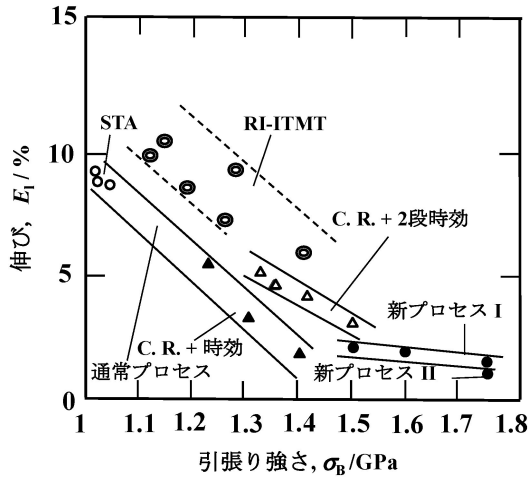


図7 Ti-15-3合金に通常プロセスであるSTA(溶体化+時効)および冷間強圧延後時効(C.R.), 図5に示した(C.R.+2段時効)およびRI-ITMTならびに図6に示した新プロセスIおよび新プロセスIIを施した場合の伸び(E_1)と引張り強さとの関係(σ_B).

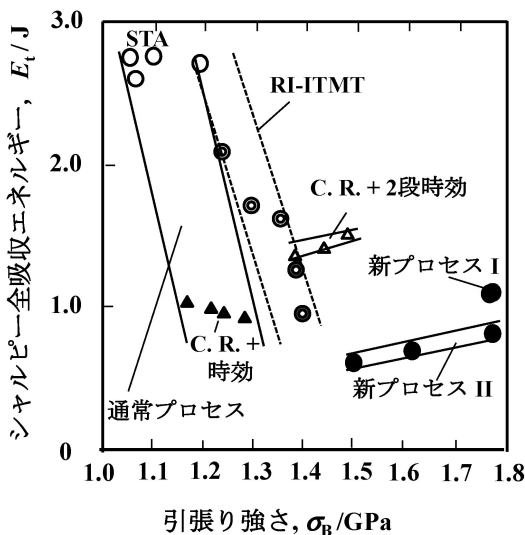


図8 Ti-15-3合金に通常プロセスであるSTA(溶体化+時効)および冷間強圧延後時効(C.R.), 図5に示した(C.R.+2段時効)およびRI-ITMTならびに図6に示した新プロセスIおよび新プロセスIIを施した場合のシャルピー全吸収エネルギー(E_t)と引張り強さとの関係(σ_B).

るが、伸びが数%でかなり低い。約5%の伸びを確保するとすれば、引張り強さは1,800 MPa程度となる。

これまでに報告されたβ型チタン合金の引張り強さと延性(断面減少率)との関係を図12⁽¹⁷⁾に示す。この図で、引張り強さと延性との関係を外挿すると、β型チタン合金では、最大約2,500 MPaの引張り強さを得ることが可能であることが予測される。この引張り強さ以上を達成するには、最近注目されているECAP(Equal Channel Angular Pressing),

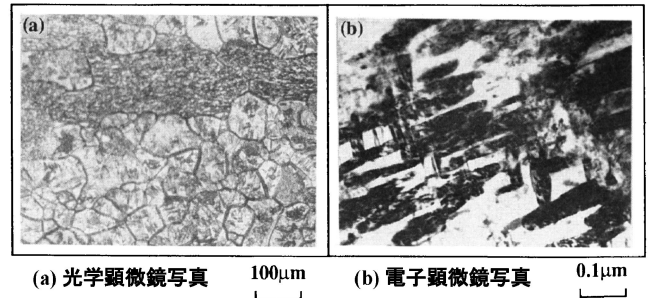


図9 図6に示した新プロセスII施したTi-15-3合金のマイクロ組織写真；(a)光学顕微鏡写真および(b)透過型電子顕微鏡写真。

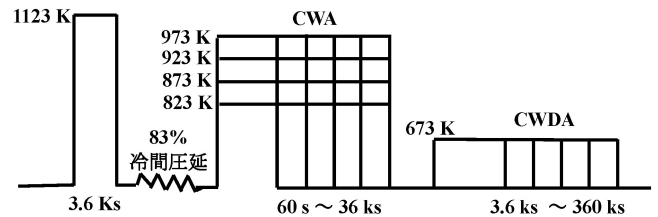


図10 溶体化・冷間強加工後高温時効(CWA)から低温時効(CWDA)を行う加工熱処理の模式図。

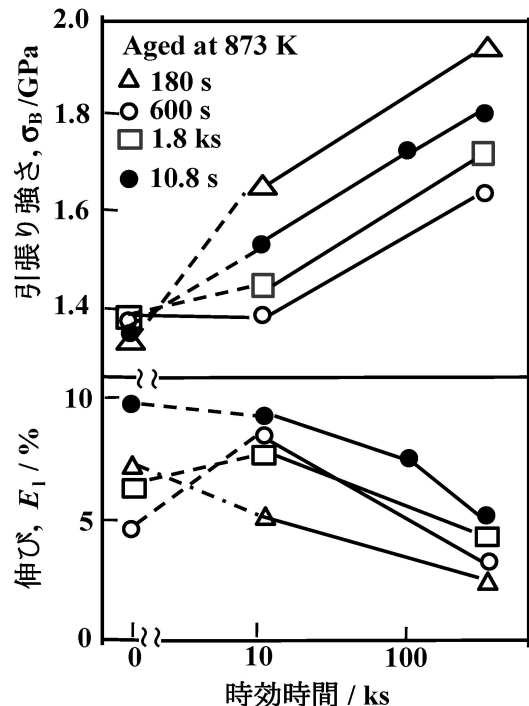


図11 873 Kでの時効後673 Kで180 s, 600 s, 1.8 ksおよび10.8 ks.時効したTi-15-3の引張り強さ(σ_B)および伸び(E_1)の変化。

ARB(Accumulative Roll Bonding)やHPT(High-Pressure Torsion)⁽¹⁸⁾等の強歪加工と熱処理とを組み合わせた加工熱処理も期待される。

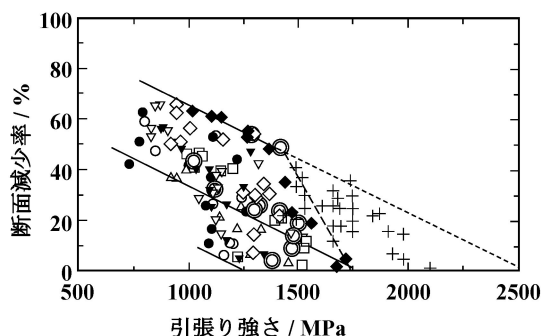


図12 β 型チタン合金の引張り強さと延性(断面減少率).

4. 生体用 β 型チタン合金

(1) 生体用低弾性率 β 型チタン合金

人工股関節, 人工関節, 脊柱固定器具, 骨折固定器具, 人工歯根等の骨を代表とする硬組織代替生体埋入器具構成材料は, 力学的信頼性に優れた金属材料が主である. 主な生体用金属材料としては, チタンおよびチタン合金, Co-Cr-Mo合金および SUS 316L ステンレス鋼があるが, その中でも生体親和性に最も優れ, 非アレルギー性で高耐食性や比強度にも優れたチタン合金が注目されている. 生体埋入器具(インプラント)を生体に埋入した場合, インプラントと骨とに均等に応力が伝達しない(応力遮蔽)と骨吸収が生じ, 骨の脆弱化を来すため, インプラント, すなわちインプラント構成材料と骨とに応力が均等に伝達することが要求される. この要求は, インプラント構成材料と骨との弾性変形が類似であることで, したがって両者のヤング率が類似であることで達成される. 最も実用化の進んでいるチタン合金である($\alpha+\beta$)型 Ti-6Al-4V ELI(ELI: Extra low interstitial)合金のヤング率(110 GPa)は, 骨のそれ(10~30 GPa)よりかなり高いが Co-Cr-Mo合金および SUS 316L ステンレス鋼のそれら(各々 210 GPa および 180 GPa)よりも著しく低い. Ti-6Al-4V ELI合金は, ($\alpha+\beta$)型チタン合金で, 原子充填率の高い稠密六方晶(HCP: Hexagonal close packed)構造の α 相を多量に含有しており, かつ生体為害性の指摘のある Al および V を構成元素としている. そこで, 生体為害性の指摘の無い構成元素からなる原子充填率の低い体心立方晶(BCC: Body centered cubic)構造を有する生体用低弾性率 β 型チタン合金の開発が1990年代中期辺りから始まった. 表3⁽¹⁹⁾にこれまでに開発された生体用低弾性率 β 型チタン合金を示す. これらの中で, Ti-13Nb-13Zr合金, Ti-12Mo-6Zr-2Fe合金, Ti-15Mo合金, Ti-16Nb-10Hf合金, Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si-0.26O合金, Ti-35Nb-7Zr-5Ta合金(TNZT), Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNTZ), Ti-Mo-Sn合金, Ti-40Ta合金, Ti-50Ta合金等は, 生体用低弾性率 β 型チタン合金開発の初期に登場している. なお, Ti-13Nb-13Zr合金は, Near β 型チタン合金である. これまでに開発された生体用低弾性率 β 型チタン合金は, 概略 Ti-Nb系合金, Ti-

表3 これまでに開発された生体用低弾性率 β 型チタン合金例.

β 型チタン合金	ASTM 規格	ISO 規格	JIS 規格
Ti-13Nb-13Zr	ASTM F 1713	—	—
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F 1813	—	—
Ti-12Mo-5Zr-5Sn	—	—	—
Ti-15Mo	ASTM F 2066	—	—
Ti-16Nb-10Hf (Tiadyne 1610)	—	—	—
Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si	—	—	—
Ti-15Mo-5Zr-3Al	—	—	JIS T 7401-6
Ti-30Ta	—	—	—
Ti-45Nb	AMS 4982	—	—
Ti-35Zr-10Nb	—	—	—
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)	Task Force F-04.12.23	—	—
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)	—	—	—
Ti-35Nb-4Sn	—	—	—
Ti-50Ta	—	—	—
Ti-8Fe-8Ta	—	—	—
Ti-8Fe-8Ta-4Zr	—	—	—
Ti-35Nb-2Ta-3Zr	—	—	—
Ti-22.5Nb-0.7Zr-2Ta	—	—	—
Ti-23Nb-0.7Ta-2.0Zr-1.2O (Gum Metal)	—	—	—
Ti-28Nb-13Zr-0.5Fe (TNZF)	—	—	—
Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (Ti2448)	—	—	—
Ti-7.5Mo	—	—	—
Ti-12Mo-3Nb	—	—	—
Ti-12Mo-5Ta	—	—	—
Ti-12Cr	—	—	—
Ti-30Zr-7Mo	—	—	—
Ti-30Zr-3Mo-3Cr	—	—	—
Ti-5Fe-3Nb-3Zr	—	—	—

Mo系合金, Ti-Ta系合金, Ti-Cr系合金, Ti-Fe系合金, Ti-Mn系合金および Ti-Zr- β 安定化元素系合金に大別されよう. Ti-Fe系合金や Ti-Mn系合金は Fe や Mn を多く含有しており, 低コスト生体用低弾性率 β 型チタン合金である. 生体用低弾性率 β 型チタン合金の設計には, 電子論に基き開発された d 電子合金設計法が用いられる場合が多々ある. 図13⁽²⁰⁾に主な α , ($\alpha+\beta$)および β 型生体用チタン合金のヤング率を示す. β 型生体用チタン合金のヤング率が α および($\alpha+\beta$)型生体用チタン合金の場合に比べて, かなり低いことがわかる. 特に, TNZT や TNTZ のヤング率は低く, 約 55~60 GPa となっている.

(2) 形状記憶・超弾性 β 型生体用チタン合金

形状記憶合金である TiNi合金が生体用として注目されているが, その構成元素である Ni のアレルギー感作率が高いことが指摘されたため, 生体用低弾性率 β 型チタン合金の

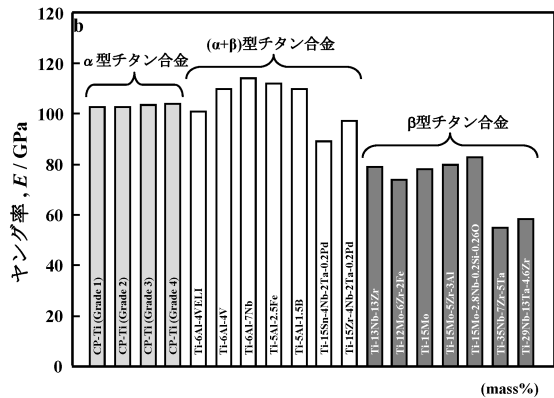


図13 代表的な生体用α型、(α+β)型およびβ型チタン合金のヤング率の比較。

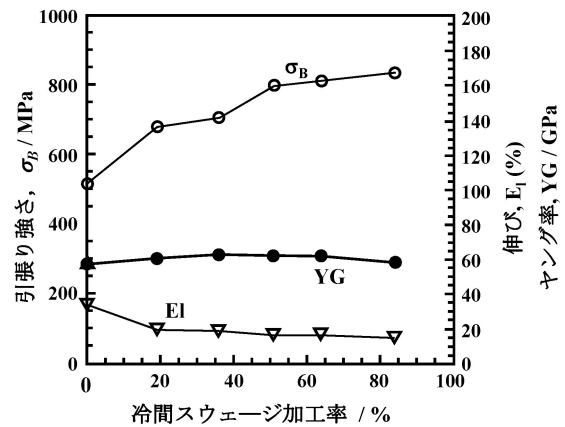


図14 TNTZの引張り強さ(σ_B)、伸び(E_1)あるいは弾性率(E)と冷間スウェージ加工率との関係。

表4 代表的な生体用Niフリー形状記憶・超弾性β型チタン合金。

合金系	生体用形状記憶・超弾性β型チタン合金
Ti-Nb系	Ti-Nb, Ti-Nb-O, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Al, Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at%), Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Nb-Zr-Ta-O, Ti-Nb-Ta-Zr-N, Ti-Nb-Mo, Ti-22Nb-6Ta(at%), Ti-Nb-Au, Ti-Nb-Pt, Ti-Nb-Ta, Ti-Nb-Pd
Ti-Mo系	Ti-Mo-Ga, Ti-Mo-Ge, Ti-Mo-Sn, Ti-Mo-Ag, Ti-5Mo-(2-5)Ag(mol%), Ti-5Mo-(1-3)Sn(mol%), Ti-Sc-Mo
Ti-Ta系	Ti-50Ta(mass%), Ti-50Ta-4Sn(mass%), Ti-50Ta-10Zr(mass%)
その他	Ti-7Cr-(1.5, 3.0, 4.5)Al(mass%)

開発とほぼ同時期から、生体用Niフリー形状記憶・超弾性β型合金の開発が始まっている。代表的な生体用Niフリー形状記憶・超弾性β型チタン合金を表4⁽²¹⁾に示す。これらは、概略Ti-Nb系合金、Ti-Mo系合金およびTi-Ta系合金に分類出来る。

(3) ヤング率可変型低弾性率β型チタン合金

2010年代に入ると脊柱固定器具ロッド用に特化した低弾性率ヤング率可変型β型チタン合金の開発が始まっている。脊柱固定器具ロッドによる脊柱固定術では、狭い体内空間にてロッドを脊柱形状に応じた曲げ形状を維持することが要求される。曲げ形状維持には、ヤング率が高い方がより有利と考えられる。一方、上述したように、患者側には、骨吸収等を抑制するために低弾性率が要求される。したがって、患者および整形外科医両者の要求を満たすためには、ロッドの曲げ部分のみが高ヤング率となり、ロッド全体では低ヤング率となれば良いと考えられる。このようなコンセプトから、ロッドの曲げ部分でヤング率の高い第2相が曲げ応力により誘起されるような合金組成の低弾性率β型チタン合金が開発されるようになってきている⁽²²⁾。このような低弾性率

β型チタン合金は、ヤング率可変型低弾性率β型チタン合金あるいはヤング率自己調整型低弾性率β型チタン合金と呼ばれる。これらには、Ti-12Cr合金⁽²²⁾、Ti-17Mo合金⁽²³⁾、TNTZ-16Ti-4Cr合金⁽²⁴⁾、Ti-30Zr-7Mo合金⁽²⁵⁾やTi-30Zr-3Mo-3Cr合金⁽²⁶⁾がある。

(4) 低弾性率を維持したままでの高強度化

β型生体用チタン合金のヤング率は、通常、溶体化ままのβ単相状態で最も小さくなる。一方、強度は、最も低くなる傾向を示す。したがって、低弾性率を維持したままでの高強度化が望まれる。

静的強度(引張り強度)は、圧延、スウェーjingや鍛造等の汎用加工プロセスによる冷間強加工やHPT等の強歪加工より、溶体化ままでのヤング率を維持したまま大きく上昇させることが可能である⁽¹⁹⁾。例えば、図14⁽²⁷⁾に示すように冷間スウェーjingによる強加工で溶体化ままでのヤング率を維持したまま、引張り強さを800MPa以上に改善できる。なお、その場合に伸びも良好な値となっている。

一方、動的強度(疲労強度)の改善は、冷間強加工で達成されず、時効処理によるα相やω相の析出やTiB₂やY₂O₃等のセラミックス粒子の分散が必要である。ただし、ヤング率が上昇するので、上記析出相や分散粒子の量を制御する必要がある⁽¹⁹⁾。図15⁽²⁸⁾は、低弾性β型生体用TNTZ合金のヤング率を上昇させるが強度を著しく上昇させるω_{iso}相が析出する温度にて時効(低温時効)した場合の時効時間とヤング率との関係を示している。さらに、図16⁽²⁸⁾は、種々の生体用低弾性率β型チタン合金の平均的なヤング率である80GPa以下を示す時効時間である3.6および10.8ksの場合の疲労強度を各々示している。図16には、溶体化ままおよび冷間強加工状態の同合金の疲労限が併記されている。10.8ksの短時間時効で疲労強度が大きく上昇していることがわかる。

