

生体活性化リン酸カルシウム結晶化ガラスコーティングした生体用Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金の時効処理と力学的特性

| | |
|-----|---|
| 著者 | 赤堀 俊和, 新家 光雄, 小柳 貞彦, 春日 敏宏, 戸田 裕之, 福井 壽男, 小川 道治 |
| 雑誌名 | 日本金属学会誌 |
| 巻 | 70 |
| 号 | 4 |
| ページ | 314-321 |
| 発行年 | 2006 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/53248 |

生体活性化リン酸カルシウム結晶化ガラスコーティングした生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の時効処理と力学的特性

赤堀俊和^{1,*1} 新家光雄² 小柳禎彦^{1,*2} 春日敏宏³
戸田裕之¹ 福井壽男⁴ 小川道治⁵

¹豊橋技術科学大学生産システム工学系

²東北大学金属材料研究所

³名古屋工業大学材料工学科

⁴愛知学院大学歯学部

⁵大同特殊鋼株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 314-321
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Aging Treatment and Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy for Biomaterial Applications Coated with Bioactive Calcium Phosphate Invert Glass

Toshikazu Akahori^{1,*1}, Mitsuo Niinomi², Yoshihiko Koyanagi^{1,*2}, Toshihiro Kasuga³,
Hiroyuki Toda¹, Hisao Fukui⁴ and Michiharu Ogawa⁵

¹Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

³Department of Materials Science and Engineering Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

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

⁵Daido Steel Co. Ltd., Nagoya 457-8545

In recent years, the opportunity of the hard tissues such as bones, hip joints and tooth to be replaced by metallic biomaterials is increasing. In general, metallic biomaterials lack bioactivity, which is the ability to directly form a chemical bond with bones. Therefore, the bioactive surface modifications on surface of metallic biomaterials have been investigated and applied. Among them, the calcium phosphate invert glass coating method, which is dip-coating treatment (DCT), can be granted the bioactivity on the surface of a β -type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) alloy, for biomaterial applications. In this study, aging characteristics and mechanical properties of TNTZ alloy surface-modified with DCT were investigated.

There is an oxide layer and α case near boundary between calcium phosphate invert glass layer and TNTZ surface in TNTZ surface-modified with DCT (TNTZ_{DCT}). A very fine ω phase precipitates in an equiaxed β phase with an average diameter of 20 μm at a distance of 200 μm from specimen surface. On the other hand, the microstructure of aged TNTZ_{DCT} has an α phase. The tensile strength of TNTZ_{DCT} is around 30% greater than that of as-solutionized TNTZ (TNTZ_{ST}). On the other hand, the elongation is around 48% smaller than that of TNTZ_{ST}. Tensile strength of aged TNTZ_{DCT} is around 26% greater than that of TNTZ_{DCT}. While the elongation of aged TNTZ_{DCT} is around 52% smaller than that of TNTZ_{DCT}. Fatigue limit of TNTZ_{DCT} is nearly equal to that of TNTZ_{ST}. Fatigue limit of aged TNTZ_{DCT} is around 80 MPa greater than that of TNTZ_{ST}. Fatigue limits of TNTZ_{DCT} and aged TNTZ_{DCT}, where their fatigue specimen surfaces are mirror-polished, rise as compared with those of TNTZ_{DCT} and aged TNTZ_{DCT}, where their fatigue specimen surfaces are shot-blasted.

(Received September 6, 2005; Accepted October 31, 2005)

Keywords: metallic biomaterial, surface modification, calcium phosphate, tensile properties, fatigue properties

1. 緒 言

生体用金属材料を硬組織代替材料として用いる場合、生体

*1 現在：東北大学金属材料研究所 (Present address: Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577)

*2 豊橋技術科学大学大学院生、現在：大同特殊鋼 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, Present address: Daido Steel Co. Ltd.)

内にてその力学的特性が変化(劣化)することなく半永久的に機能することが重要である。中でも、耐疲労性は日常生活において絶えず繰返し負荷を受ける硬組織代替材料において重要な力学的特性の一つである。

現在、硬組織代替材料の荷重支持部(ステム等)には金属材料が用いられている。しかし、金属製のステムは、骨組織と化学的に結合しない。そこで、同表面に表面改質処理を施

し、生体活性を付与する処理が多々行われている。

これまで、純チタンおよびチタン合金表面へ生体活性を付与する方法が多数提案されている¹⁻⁴⁾。現在、最も一般的なコーティング手法はプラズマ溶射法である。しかし、プラズマ溶射法では、コーティング層の組成および微視構造の制御が困難であり、また、そのマトリックスとの接着性は十分でないと報告されている^{5,6)}。さらに、プラズマ溶射法では、基板となる純チタンおよびチタン合金表面が超高温(10000 K 以上)に加熱されることによる力学的特性の劣化が危惧されている^{1,7)}。

近年、生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の表面へリン酸カルシウム系ガラス(60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂)を塗布後、大気中にて 1073 K 程度の温度で焼成することにより、その表面にリン酸カルシウム結晶化ガラス(calcium phosphate invert glass: CPIG)がマトリックスと強固に接合し、生体活性付与が可能であることが報告されている⁸⁾。しかし、コーティング処理工程の焼成時では上記合金が高温に保持されるため、ミクロ組織の変化に起因する力学的特性の低下が懸念される。そのため、コーティング処理後に熱処理(時効処理等)による力学的特性の改善が望まれる。

そこで、本研究では、ディップ法によりリン酸カルシウム系ガラスをコーティング後、焼成処理を施した生体用 β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金について、時効特性および力学的特性を調査・検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材および試験片

供試材には、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(以後、TNTZ と称す)合金(Nb: 29.0, Ta: 13.2, Zr: 4.66, O: 0.12, N: 0.11, Ti: bal., mass%)の熱間鍛造丸棒(直径 ϕ 12 mm)を用いた。比較材として、既存の生体用 $\alpha+\beta$ 型チタン合金である Ti-6Al-4V ELI(以後、Ti64 と称す)合金(Al: 6.17, V: 4.05, Fe: 0.11, O: 0.10, N: 0.04, H: 0.002, Ti: bal., mass%)の熱間鍛造丸棒材(直径 ϕ 17 mm)を用いた。

本供試材につき、Fig. 1 に模式的に示す溶体化処理(ST)を施した。ST は全て真空中にて行い、TNTZ 合金には β トランザス(1013 K)以上の 1063 K で 3.6 ks 保持後水冷(WQ)、Ti64 合金には β トランザス(1273 K)以下の 1223 K で 3.6

ks 保持後 WQ をそれぞれ施した。以後、溶体化処理を施した TNTZ 合金および Ti64 合金をそれぞれ TNTZ_{ST} および Ti64_{ST} と称す。また、TNTZ_{ST} の一部には、723 K にて最長 259.2 ks 保持後水冷の時効処理を施した。これを、TNTZ(時効)と称す。TNTZ_{ST}、Ti64_{ST} あるいは TNTZ(時効)より次に記述する硬さ測定用試験片、丸棒引張および疲労試験片あるいは弾性率測定用試験片を機械加工により作製した。

すなわち、TNTZ_{ST} を L (長さ)方向に平行に切断後、厚さ方向が L 方向に垂直となるように、硬さ測定用試験片(直径 ϕ : 5 mm および厚さ t : 3 mm)を機械加工により作製した。

次いで、TNTZ_{ST}、Ti64_{ST} あるいは TNTZ(時効)より、それらの L 方向と荷重軸とが平行となるように、丸棒引張試験片あるいは疲労試験片(直径 ϕ : 5 mm および標点間距離 l : 20 mm)を機械加工により作製した。さらに、TNTZ_{ST}、Ti64_{ST} および TNTZ(時効)より、それらの L 方向と長さ方向が平行となるように、弾性率測定用試験片(直径 ϕ 10 mm および長さ約 70 mm)を機械加工により作製した。

TNTZ_{ST} および Ti64_{ST} の各試験片表面に対して #1500 までのエメリー紙による湿式研磨後、ショットブラスト処理あるいは二酸化シリコン懸濁液を用いたバフ研磨による鏡面仕上げを施した。その後、後述するディップコーティング処理(DCT)を施した。以後、ショットブラスト処理後、後述する DCT を施した TNTZ 合金および Ti64 合金各試験片を、それぞれ TNTZ_{DCT} および Ti64_{DCT}、鏡面仕上げ後 DCT を施した TNTZ 合金を TNTZ_{DCT}(鏡面)と称す。また、TNTZ_{DCT}(鏡面)および TNTZ_{DCT}(鏡面)に、後述する後熱処理(時効処理)を施した TNTZ 合金の各試験片をそれぞれ TNTZ_{DCT}(時効)および TNTZ_{DCT}(鏡面時効)と称す。

なお、TNTZ_{DCT}、TNTZ_{DCT}(時効)、TNTZ_{DCT}(鏡面)、TNTZ_{DCT}(鏡面時効)および Ti64_{DCT} の表面の平均表面粗さ(R_a)は、それぞれ約 1.26 μ m、約 1.31 μ m、約 0.05 μ m、約 0.09 μ m および約 1.15 μ m であった。

2.2 ディップコーティング処理

60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂(CPIG)組成のガラス粉末を作製するため、まず上記組成となるように調整した CaCO₃、H₃PO₄、TiO₂ および Na₂O 混合物を大気中の 1673 K で 1.8 ks 保持することで熔融させ、その熔融物をステンレス板上に流し、アイロンプレス急冷することで厚さ 0.3~1.0 mm

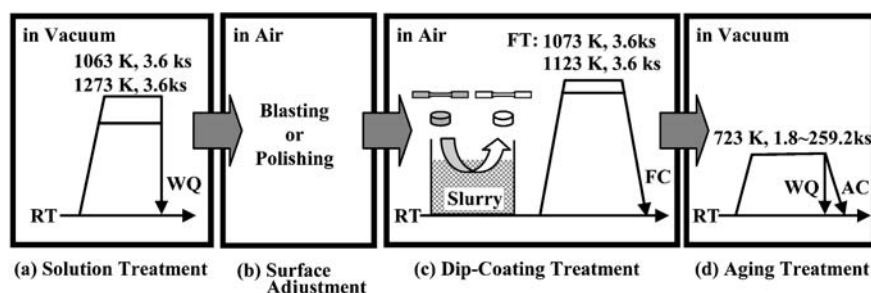


Fig. 1 Schematic drawings of (a) solution treatment, (b) surface adjustment, (c) dip-coating treatment and (d) aging treatment. RT, WQ, FT, FC and AC indicate room temperature, water quenching, firing treatment, furnace cooling and air cooling, respectively.

のガラスシートを作製した。その後、ガラスシート(40 g)とメタノール(50 mL)を混合し、ジルコニアボールミルにより粉碎処理を施すことで直径 10 μm 以下の CPIG 粉末を作製した。粉碎処理後、乾燥させた CPIG 粉末とメタノールを攪拌し、ディッピング用 CPIG スラリーとした。その後、各試験片を CPIG スラリーに浸漬し、1.4 mm/s の速度でスラリーから引き上げ、室温の大気中(295 K)にて 1.8 ks 保持で乾燥させた。

ディップコーティングしたガラス層の結晶化処理として、TNTZ 合金の各試験片では、大気中にて 0.08 K/s で 1073 K まで加熱し、その温度にて 3.6 ks 保持後、室温(295 K)まで炉冷(FC)する焼成処理を施した。一方、Ti64 合金の各試験片では、大気中にて 0.08 K/s で 1123 K まで加熱し、その温度にて 3.6 ks 保持後、室温(295 K)まで FC する焼成処理を施した。なお、TNTZ 合金の各試験片については、CPIG スラリーに浸漬せず、焼成処理のみを施した TNTZ 合金の各試験片(以後、TNTZ_{FT} と称す)も同時に用意した。

TNTZ 合金および Ti64 合金の各試験片に施した DCT 工程の模式図を Fig. 1(c) に示す。

2.3 時効処理

TNTZ_{ST} および TNTZ_{DCT} の硬さ測定用試験片に対して、真空中にて 723 K で種々の時間保持後、TNTZ_{ST} には WQ、TNTZ_{DCT} には AC の冷却を適用する時効処理を施し、後述する硬さ試験により時効硬化曲線を作成した。TNTZ_{DCT} の力学的特性改善および TNTZ_{ST} との比較を目的とし、TNTZ_{DCT} の丸棒引張および疲労試験片に 259.2 ks 保持後、上記冷却速度を適用する時効処理を施した。また、DCT 時の焼成処理の影響を調査するため、ST 後、723 K で最長 259.2 ks 保持後 AC の時効処理を施し、その後 DCT を施した TNTZ 合金の試験片(TNTZ_{DCT}(溶体化時効))も同時に用意した。

2.4 ミクロ組織評価

各処理を施した TNTZ 合金のミクロ組織観察および構成相の同定を光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。DCT および上述の熱処理を施した引張試験片の掴み部より、円柱型試験片(直径 5 mm および長さ 3 mm)を切り出し、L 方向に対して平行に切断後、試験片断面を #1500 までの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たバフ研磨により鏡面仕上げとし、その後、腐食を行った。腐食液には 5% 弗酸水溶液(H₂O : HF = 95 mL : 5 mL)を用いた。TEM 観察には、DCT および上述の熱処理を施した引張試験片の掴み部の表面から約 1000 μm の深さから試料を採取し、同試料を放電加工機により、直径 ϕ 2.95 mm および厚さ 0.5 mm のディスク状に加工した。その後、#1500 のエメリー紙による湿式研磨にて約 0.1 mm まで厚さを調整後、ツイングジェット電解研磨により TEM 観察用薄膜試料とした。なお、電解研磨には、6% 過塩素酸、34% 1-ブタノールおよび 60% メチルアルコールの混合水溶液を用いた。TEM 観察は加速電圧 200 kV で行った。

DCT および上述の熱処理を施した円柱型試験片(直径 5 mm および長さ 3 mm)について、X 線回折装置による構成相の同定を行った。X 線回折では、X 線管球に CuK α を用い、管電圧 40 kV および管電流 250 mA にて行った。なお、走査範囲を 20~90° とし、走査速度は 2.0°/min とした。また、DCT を施した試験片については、CPIG 層と TNTZ 合金との境界面および同面から #1500 のエメリー紙による湿式研磨により 40 μm 、100 μm 、200 μm および 1000 μm 除去し、種々の部位における構成相の同定を行った。

2.5 力学的特性評価

硬さ試験片表面から 1000 μm の深さにおける硬さを微小硬度計にて測定し、時効硬化特性を調査した。また、種々の時効処理を施した TNTZ_{DCT} 材について、CPIG 層と TNTZ 合金との境界面から 20 μm 、40 μm 、60 μm 、80 μm 、100 μm 、200 μm および 1000 μm の各深さにおける硬さも同時に測定し、試験片表面から試験片内部にかけての硬さ分布を調査した。硬さ試験は、荷重 50 g および保持時間 15 s の条件で圧子を打ち込み、各試料につき 7 点の測定を行い、得られたビッカース硬さの最小値および最大値を除いた 5 点の平均値として算出した。

引張試験は、インストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 8.33×10^{-6} m/s にて室温大気中(295 K)で行った。荷重は試験機のロードセルにより測定した。歪は試験片標点間に直接貼付した歪ゲージおよび読み取り顕微鏡を用いて測定した。

疲労試験は、電気・油圧式疲労試験機(容量 : 49.8 kN)を用い、周波数 10 Hz の正弦波および応力比 0.1 の引張-引張荷重で、室温大気中(295 K)にて行った。

弾性率測定には、室温大気中(295 K)にて自由共振式弾性率測定装置を用いて行った。

バフ研磨による鏡面仕上げあるいはショットブラスト処理を施した疲労試験片の焼成処理前後における残留応力の変化を測定した。残留応力測定は、X 線回折装置による並傾法⁹⁾を用いた。X 線回折条件は上述のミクロ組織評価で用いた条件を用いた。

2.6 破面観察

破面観察は、疲労試験後の破断試験片の破面部位を機械加工により切り出し、蒸留水による超音波洗浄を施した後、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 ミクロ組織

Fig. 2 に TNTZ_{DCT} の光学顕微鏡によるミクロ組織写真および CPIG 層と TNTZ 合金との境界面ならびに同面より種々の深さにおける X 線回折結果を示す。TNTZ_{DCT} のミクロ組織(Fig. 2(a))は、CPIG 層と TNTZ 合金との境界面から深さが約 10 μm までの範囲で酸化層が認められる。また、その境界面から約 20 μm までミクロ組織は、 α ケースと考えられる酸素富化領域を呈する。 α ケース部を除いた試験片

内部のマイクロ組織(等軸 β 相)の形態は TNTZ_{ST} のそれとほぼ同様であった. また, X 線回折結果(Fig. 2(b))より, CPIG 層と TNTZ 合金との境界面では β 相, α 相および TiO₂ の回折ピークが認められる. α 相および TiO₂ の回折ピークは, 試験片表面から試験片内部に進むとともに減少する. また, 試験片表面から深さ約 200 μm 以降では ω 相の回折ピークが認められる.

Fig. 3 に TNTZ_{DCT} の TEM 観察による明視野像(BF), 制限視野回折パターン(SAD)およびキーダイアグラム(KD)を示す. BF(Fig. 3(a))には, 微細な析出相が認められるが, その粒界は不明瞭であり, その詳細な解析は困難である. また, SAD(Fig. 3(b))は, β 相および ω 相の回折パターンと一致する. したがって, BF にて認められる微細な析出相は ω 相と考えられる. したがって, TNTZ_{DCT} では, β 相の粒内に ω 相が微細析出するマイクロ組織を呈する. この ω 相は, 焼成処理後の冷却過程に析出したと考えられる. なお, 平均直径数 μm 多数のポアを有するリン酸カルシウム結晶化ガラスコーティング層は, 主に Ti を含まないリン酸カルシウム相, Na および Ti を多く含むリン酸塩相から構成されていた¹⁰. また, TNTZ 合金表面近傍の同コーティング層では, Ti あるいは Ca の組成傾斜層(リン酸チタニウムに富む相あるいはガラス相)を形成しており, 同合金

の酸化層と強固に接合していた¹⁰.

Fig. 4 に TNTZ_{DCT}(時効)の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真および CPIG 層と TNTZ 合金との境界面ならびに同面より種々の深さにおける X 線回折結果を示す. TNTZ_{DCT}(時効)のマイクロ組織(Fig. 4(a))は, TNTZ_{DCT} のそれと同様に CPIG 層と TNTZ 合金との境界面から深さが約 10 μm までの範囲で酸化層が認められる. しかし, TNTZ_{DCT}(時効)では, 酸素富化領域である α ケースと考えられる領域の明瞭な観察は, 困難である. 酸化層から試験片内部におけるマイクロ組織は, TNTZ_{ST}(時効)のそれとほぼ同様であり, β 粒内に α 相あるいは ω 相の微細析出相が存在すると考えられるが, 光学顕微鏡によるそれらの詳細な観察は困難である. また, X 線回折結果(Fig. 4(b))では, 試験片表面より深さ約 100 μm までは TNTZ_{DCT} のそれとほぼ同様であり, 試験片表面から深さ約 200 μm 以降においても α 相の回折ピークのみが確認できる.

Fig. 5 に TNTZ_{DCT}(時効)の TEM 観察による BF, SAD および KD を示す. BF(Fig. 5(a))には, ラス状の析出相が確認できる. また, 平均短軸ラス幅は約 44 nm であり, TNTZ_{ST}(時効)のそれ(約 32 nm)と比較して大きい. また, SAD(Fig. 5(b))は, β 相および α 相の回折パターンと一致する. したがって, TNTZ_{DCT}(時効)では, β 相の粒内に α

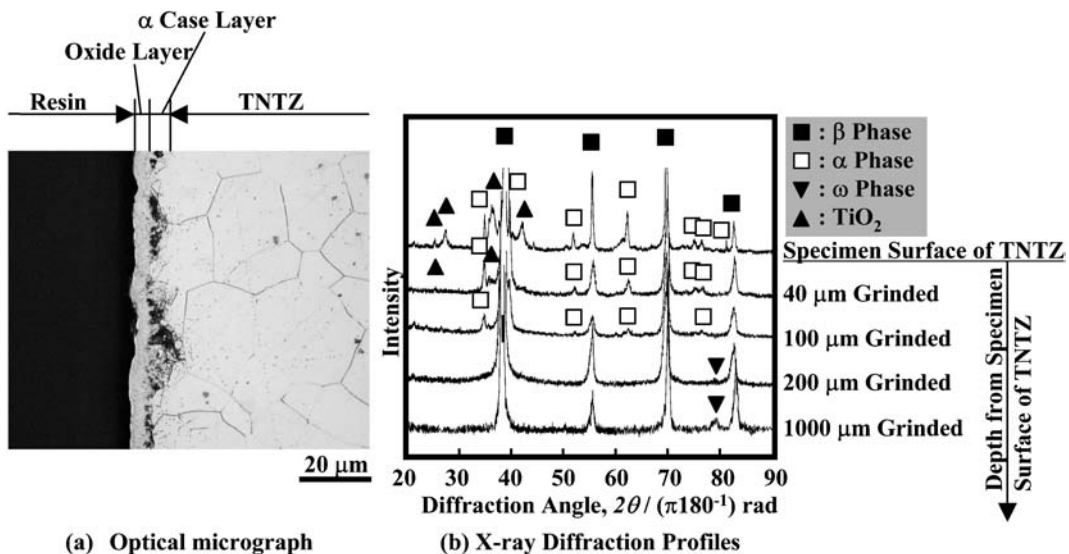


Fig. 2 (a) optical micrograph and (b) X-ray diffraction profiles of TNTZ_{DCT} as a function of distance from surface of specimen.

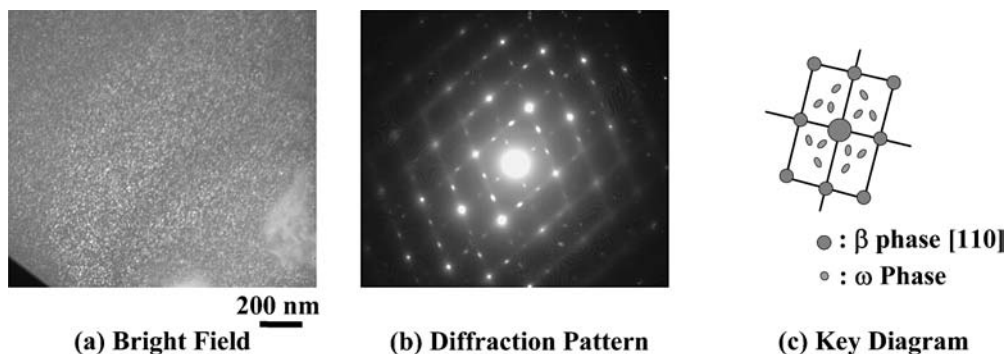


Fig. 3 (a) TEM micrograph (bright field), (b) diffraction pattern and (c) key diagram of TNTZ_{DCT}.

相が析出するミクロ組織を呈する。

3.2 時効硬化特性

Fig. 6 に種々の時効時間にて時効処理を施した TNTZ_{ST} および TNTZ_{DCT} の時効硬化曲線を示す。ここで示されている硬さは試験片中心部近傍の平均値である。また、図中の BA は、時効処理を施す前の TNTZ_{ST} および TNTZ_{DCT} のビッカース硬さであり、その値はそれぞれ HV183 および HV208 である。TNTZ_{DCT} のビッカース硬さは、TNTZ_{ST} のそれに比較して 25HV 大きい値を示している。TNTZ_{DCT} では、焼成処理後の炉冷過程において、 α 相および ω 相が析出することでビッカース硬さが上昇したと考えられる。TNTZ_{ST} のビッカース硬さの平均上昇割合は、1 ks 当たり約 HV0.34 であり、時効時間 86.4 ks までは徐々にビッカース硬さが上昇し、時効時間 86.4 ks 以降では顕著に上昇する。一方、TNTZ_{DCT} のビッカース硬さの平均上昇割合は、1 ks 当たり約 HV0.13 であり、TNTZ_{ST} のそれと比較して小さく、TNTZ_{ST} で認められるビッカース硬さの顕著な上昇傾向は示さない。これは、焼成過程において、 α 相が粗大析出することでその後の時効析出量が低減したためと考えられるが、今後更なる調査が必要である。

Fig. 7 に種々の時効時間にて時効処理を施した TNTZ_{DCT}

の CPIG 層と TNTZ 合金との境界面から試験片中心部付近までの硬さ分布を示す。TNTZ_{DCT} では、ビッカース硬さは CPIG 層と TNTZ 合金との境界面近傍で最も高い値を示し、試験片表面近傍から試験片内部 200 μm までは、急激にビッカース硬さが減少し、それ以降では硬さはほぼ一定となる。これは、DCT 時の焼成処理過程において試料が大気中

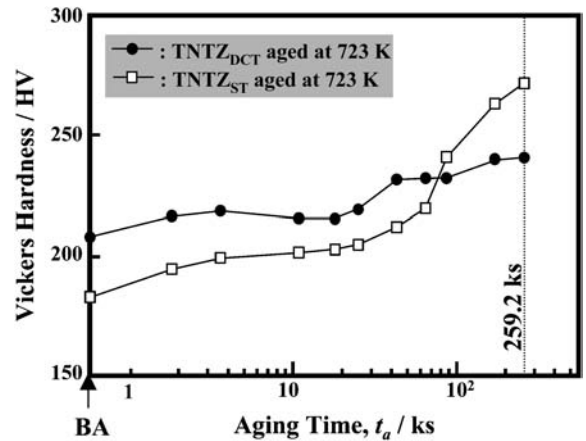


Fig. 6 Aging curves of TNTZ_{ST} and TNTZ_{DCT}. BA indicates before aging.

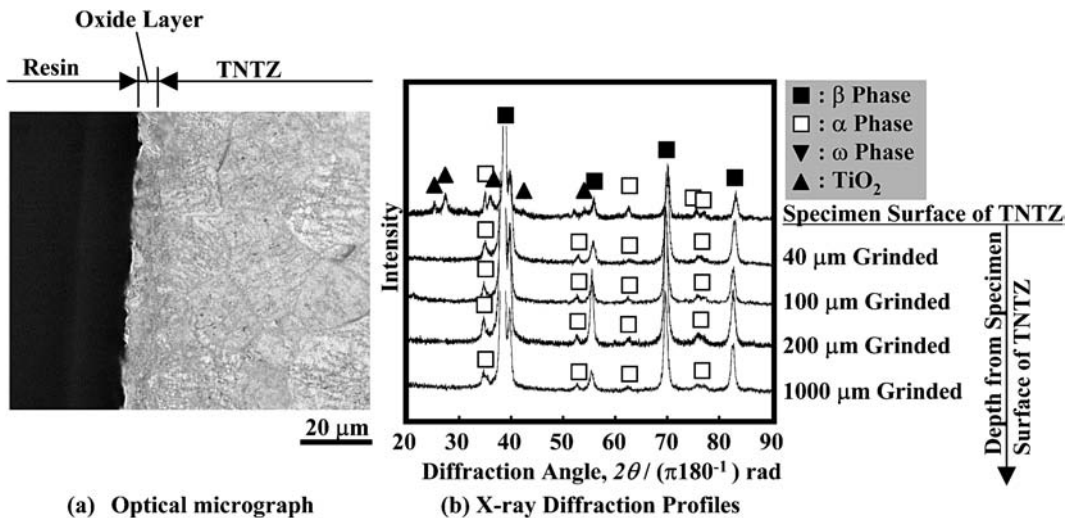


Fig. 4 (a) optical micrograph and (b) X-ray diffraction profiles of TNTZ_{DCT} (aging) as a function of distance from surface of specimen.

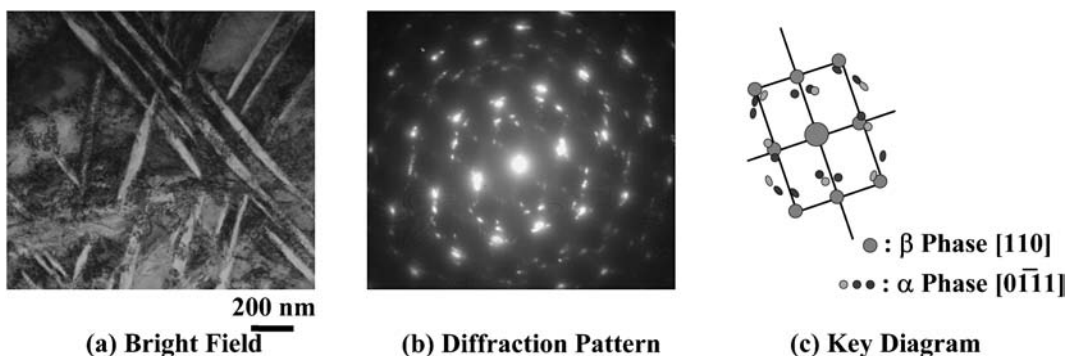


Fig. 5 (a) TEM micrograph (bright field), (b) diffraction pattern and (c) key diagram of TNTZ_{DCT} (aging).

で高温に保持されるため、TNTZ 合金表面近傍に多量の酸素が拡散するため、硬さが上昇すると考えられる。また、種々の深さにおけるビッカース硬さの平均上昇割合は、表面近傍から 20 μm では、1 ks 当たり約 HV0.31 であり、200 μm 以降では、1 ks 当たり約 HV0.13 である。試験片内部では、時効処理により ω 相が α 相に変態するため、硬さ上昇への寄与がより低下したと考えられる。

3.3 引張特性

Fig. 8 に TNTZ_{ST}, TNTZ_{ST}(時効), TNTZ_{DCT}, TNTZ_{DCT}(時効), Ti64_{DCT} および TNTZ_{DCT}(溶体化時効)の引張強さ、0.2%耐力および伸びを示す。TNTZ_{ST} の引張強さは約 550 MPa と、最も小さい値を示しているが、伸びは 41.6% と最も高い値を示している。TNTZ_{ST}(時効)の引張強さは、約 996 MPa であり、TNTZ_{ST} のそれと比較して 80% 程度上昇し、著しく増加している。また、伸びは 10.5% であり、良好な強度-延性バランスを有している。TNTZ_{DCT} の引張強さは、約 713 MPa であり、TNTZ_{ST} のそれと比較して 30% 程度上昇する。一方、伸びは 21.7% であり、TNTZ_{ST} のそれと比較して、48% 程度低下する。これは、TNTZ_{DCT} で

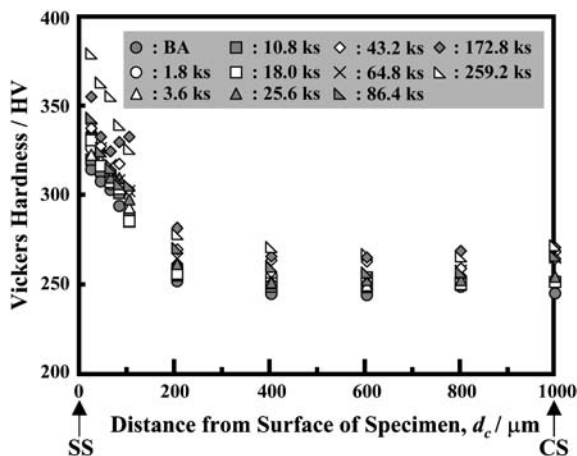


Fig. 7 Vickers hardness profiles of cross section from specimen surface to center of specimen of TNTZ_{DCT} after aging at 723 K for each time. BA, SS and CS indicate before aging, specimen surface and center of specimen, respectively.

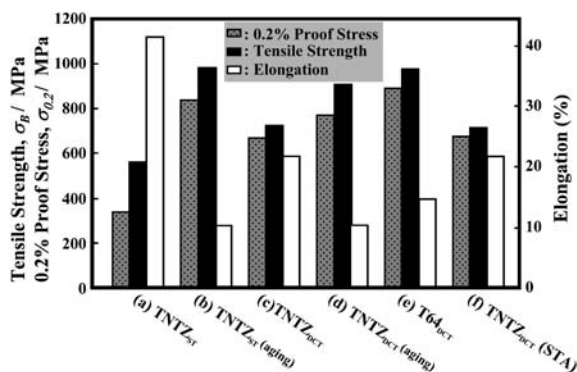


Fig. 8 Mechanical properties of (a) TNTZ_{ST}, (b) TNTZ_{ST} (aging), (c) TNTZ_{DCT}, (d) TNTZ_{DCT} (aging), (e) Ti64_{DCT} and (f) TNTZ_{DCT} (STA).

は、その表面に酸化層および α ケースの形成ならびに焼成処理の冷却過程において、脆化相である ω 相の析出に起因すると考えられる。TNTZ_{DCT}(時効)の引張強さは、約 897 MPa であり、TNTZ_{DCT} のそれと比較して 26% 程度上昇する。また、伸びは、10.5% であり、ASTM F136¹¹⁾ にて記されている Ti-6Al-4V ELI 合金焼鈍材の引張強度および伸びを十分に満たす。TNTZ_{DCT} と比較して、TNTZ_{DCT}(時効)の引張強さが上昇および同材の伸びが低下したのは、TNTZ_{ST}(時効)と同様に、時効処理による α 相の析出に起因すると考えられる。Ti64_{DCT} の引張強さおよび伸びは、上記 Ti-6Al-4V ELI 合金焼鈍材と比較して遜色ない強度-延性バランス¹²⁾を示している。溶体化時効処理後、DCT を施した TNTZ_{ST}(溶体化時効)では、引張強さおよび伸びは、TNTZ_{DCT} のそれらと同等である。これは、DCT 時の焼成処理温度が、TNTZ 合金の β トランザス(1013 K)より 60 K 高い 1073 K であるため、ST 後の時効処理で析出した α 相が消失ならびに β 相の粗大化により、TNTZ_{ST}(時効)と比較して強度が低下したと考えられる。

これらの結果より、TNTZ 合金に DCT を施す場合、高強度化には、DCT 後に時効処理を施す必要があることがわかる。

3.4 弾性率

Fig. 9 に TNTZ_{ST}, TNTZ_{ST}(時効), TNTZ_{DCT}, TNTZ_{DCT}(時効)および Ti64_{DCT} の弾性率を示す。TNTZ_{ST} および TNTZ_{DCT} の弾性率は、それぞれ約 62 GPa および約 76 GPa であり、DCT により約 14 GPa 上昇する。これは、DCT の焼成過程で析出する ω 相により増加すると考えられる。TNTZ_{ST}(時効)および TNTZ_{DCT}(時効)の弾性率は、それぞれ約 88 GPa および約 87 GPa であり、TNTZ_{ST} および TNTZ_{DCT} のそれらと比較して高い。これは、時効処理による α 相の体積率の増加に起因すると考えられる。一方、Ti64_{DCT} の弾性率は、約 114 GPa と各熱処理を施した TNTZ 合金のそれと比較して非常に高い。

これらの結果より、TNTZ 合金では、DCT および同処理

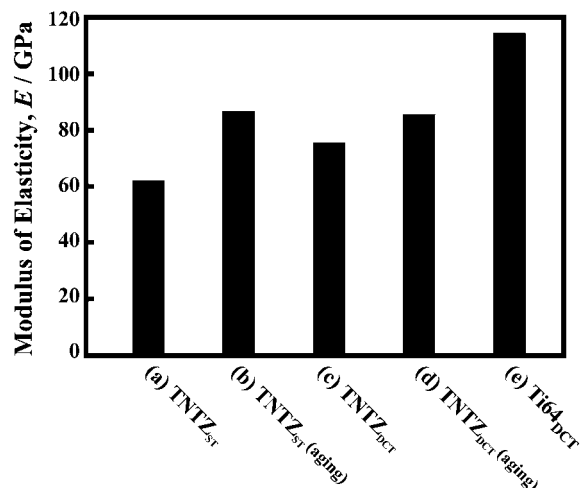


Fig. 9 Moduli of elasticity of (a) TNTZ_{ST}, (b) TNTZ_{ST} (aging), (c) TNTZ_{DCT}, (d) TNTZ_{DCT} (aging) and (e) Ti64_{DCT}.

後時効処理を施すことにより弾性率は上昇するが、Ti-6Al-4V ELI 合金の溶体化材¹²⁾、溶体化時効材¹²⁾および Ti64_{DCT} の場合に比べより低弾性率化が可能であることがわかる。

3.5 疲労特性

Fig. 10 に TNTZ_{ST}, TNTZ_{ST}(時効), TNTZ_{DCT}, TNTZ_{DCT}(時効), Ti64_{DCT} および TNTZ_{FT} の S-N 曲線および疲労比 (FR : 引張強さ/疲労限)を示す。TNTZ_{DCT} の疲労限は、約 325 MPa であり、TNTZ_{ST} のそれ(約 330 MPa)とほぼ同等である。また、TNTZ_{DCT}(時効)の疲労限は、約 410 MPa であり、TNTZ_{ST} のそれと比較して、それぞれ約 80 MPa 上昇する。Ti64_{DCT} の疲労限は、約 415 MPa であり、TNTZ_{DCT}(時効)のそれとほぼ同等である。一方、TNTZ_{ST}(時効)の疲労限は、約 765 MPa であり、最も高い値となっている。また、TNTZ_{FT} の疲労限は、約 325 MPa であり、TNTZ_{DCT} のそれと同等である。よって、CPiG 層の有無は、TNTZ 合金の疲労強度に大きく影響を及ぼさないと考えられる。

しかし、引張強さと疲労限との比である疲労比は、TNTZ_{DCT}, TNTZ_{DCT}(時効)および Ti64_{DCT} では、それぞれ 0.46, 0.46 および 0.43 であり、TNTZ_{ST} および TNTZ_{ST}(時効)のそれら(0.60 および 0.77)と比較して低い。この場合、TNTZ_{ST}(時効)の疲労比は、 α 相の析出による引張強さの上昇率より疲労限のそれが顕著であったため(α 相の微細析出により疲労き裂発生および伝播抵抗が向上したと考えられる)高い値を示したと考えられる。TNTZ_{DCT} では、その表

面に酸化層および α ケースの形成ならびに焼成処理の冷却過程において、脆化相である ω 相が析出するため、上述した通り、TNTZ_{ST} より引張強度が上昇する。また、DCT 後に時効処理することで α 相が析出した TNTZ_{DCT}(時効)の引張強さは TNTZ_{ST}(時効)のそれよりやや劣るが TNTZ_{ST} のそれより 300 MPa 以上大きい値である。しかし、DCT および同処理後、時効処理を施した TNTZ 合金の疲労強度は、TNTZ_{ST} とほぼ同等あるいはやや大きい値を示し、結果として疲労比も低下した。この疲労強度低下の原因の一つとして DCT 前の表面調整のショットブラスト処理による表面粗さの上昇が挙げられる。鏡面仕上げとした TNTZ_{ST} および TNTZ_{ST}(時効)の TNTZ 合金表面の Ra は各約 0.01 μm であり、TNTZ_{DCT} および TNTZ_{DCT}(時効)のそれの約 1/126 ~ 1/130 であり、著しく低い。一般に、ショットブラスト処理等の表面硬化処理を施すことにより、その表面に残留圧縮応力が発生し、疲労強度が向上する¹³⁾。しかし、本研究では、鏡面仕上げあるいはショットブラスト処理を施した TNTZ 合金表面には、それぞれ約 47 MPa あるいは約 99 MPa の残留圧縮応力が発生していたのに対して、ショットブラストおよび焼成処理した TNTZ 合金表面のそれは約 11 MPa の残留引張応力となっていた。したがって、焼成処理過程において、疲労強度の向上に有益とされる残留圧縮応力が除去され、表面粗さの影響が顕著に現れたと考えられる¹⁴⁾。

Fig. 11 に DCT 前の表面を鏡面仕上げとした TNTZ_{DCT} (鏡面) および TNTZ_{DCT}(鏡面時効)の S-N 曲線を示す。

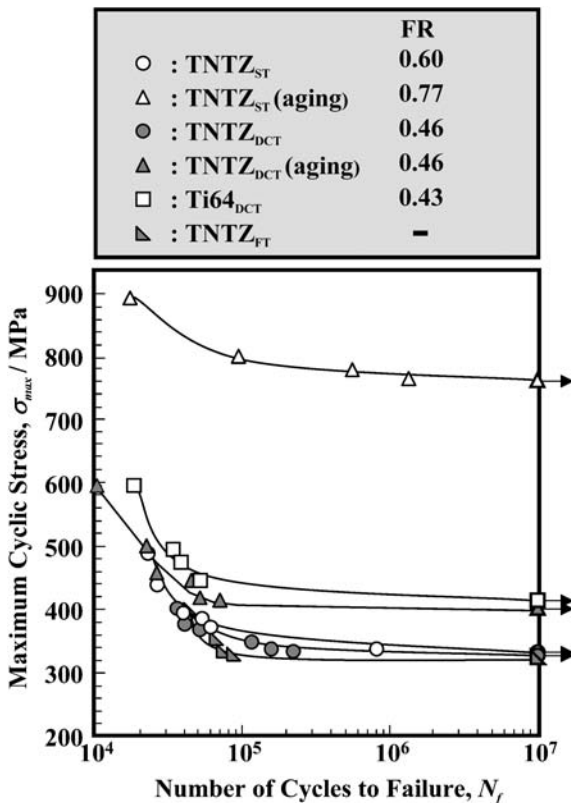


Fig. 10 S-N curves of TNTZ_{ST}, TNTZ_{ST} (aged), TNTZ_{DCT}, TNTZ_{DCT} (aged), Ti64_{DCT} and TNTZ_{FT}. FR indicates fatigue ratio.

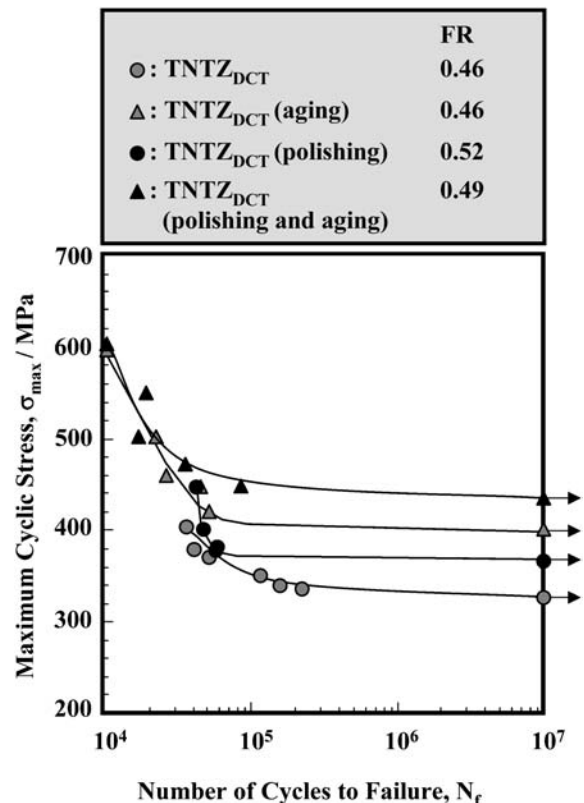


Fig. 11 S-N curves of TNTZ_{DCT}, TNTZ_{DCT} (aging), TNTZ_{DCT} (polishing) and TNTZ_{DCT} (polishing and aging). FR indicates fatigue ratio.

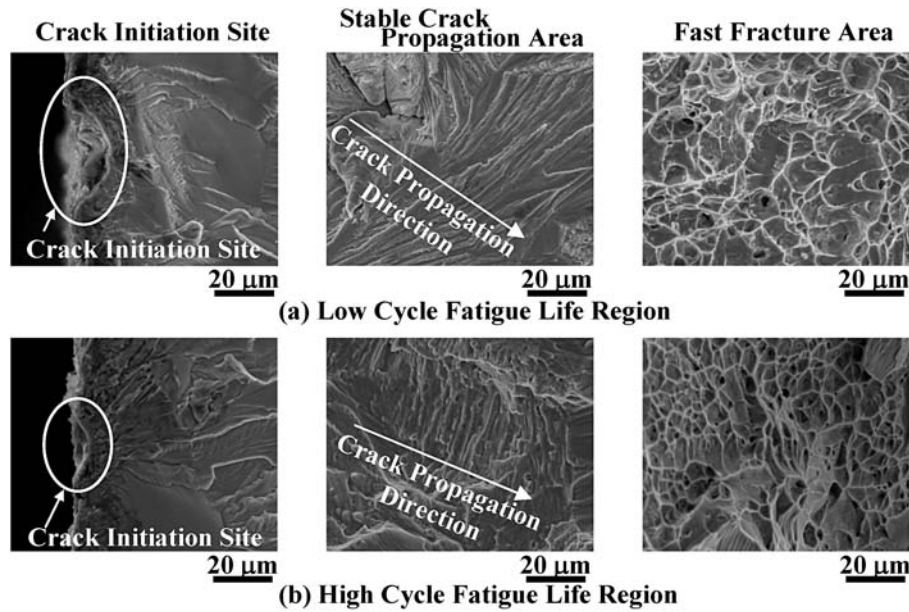


Fig. 12 SEM fractographs of TNTZ_{DCT} in (a) low cycle fatigue life and (b) high cycle fatigue life regions.

TNTZ_{DCT}(鏡面)および TNTZ_{DCT}(鏡面時効)の疲労限は、それぞれ約 370 MPa および約 440 MPa であり、TNTZ_{DCT} および TNTZ_{DCT}(時効)のそれらと比較して約 45 MPa および約 30 MPa 上昇する。

これらの結果より、DCT を施した場合の疲労強度に対しては、表面粗さの影響がより大きいため、さらなる高疲労強度化には、表面粗さおよび強度-延性バランスの制御が必要と考えられる。

Fig. 12 に TNTZ_{DCT} の低サイクル寿命領域および高サイクル疲労寿命領域における疲労破面の代表的 SEM 写真を示す。TNTZ_{DCT} では、低サイクル寿命領域および高サイクル疲労寿命領域のいずれの領域においても、疲労き裂は、ショットブラスト処理過程にて形成された凹凸部から発生している。また、疲労き裂進展領域の破面には、ストライエーションが観察され、急速破断部には多数のデンプルが形成されており、延性破面形態を有している。なお、TNTZ_{DCT}(時効)についても、TNTZ_{DCT} 同様、疲労き裂は、ショットブラスト処理過程にて形成された凹凸部から発生した。

4. 結 言

生体活性を有するリン酸カルシウム結晶化ガラス(CPIG)コーティング処理(DCT)を施した生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ)合金について、時効特性および力学的特性を調査・検討し、以下の結果を得た。

(1) DCT した TNTZ 合金(TNTZ_{DCT})のミクロ組織には、CPIG 層と TNTZ 合金との境界面近傍において酸化層および α ケースと考えられる領域が存在する。同界面から 200 μm において、平均結晶粒直径 20 μm を有する等軸 β 相中に ω 相が超微細析出する。一方、時効処理した TNTZ_{DCT}(TNTZ_{DCT}(時効))場合には、 α 相が析出する。

(2) TNTZ_{DCT} 材の引張強さは、溶体化処理した TNTZ 合金(TNTZ_{ST})のそれと比較して 30%程度上昇する。一方、

伸びは、TNTZ_{ST} のそれと比較して、48%程度低下する。また、TNTZ_{DCT}(時効)の引張強さは約、TNTZ_{DCT} のそれと比較して、26%上昇する。一方、伸びは、TNTZ_{DCT} 材のそれと比較して 52%程度低下する。

(3) TNTZ_{DCT} の疲労限は、TNTZ_{ST} のそれとほぼ同等である。また、TNTZ_{DCT}(時効)の疲労限は、TNTZ_{ST} のそれと比較して約 80 MPa 上昇する。

(4) 疲労試験片表面を鏡面仕上げした TNTZ_{DCT}(TNTZ_{DCT}(鏡面))および同試験片をさらに 723 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した場合(TNTZ_{DCT}(鏡面時効))の疲労限は、マトリックス表面をショットブラスト処理した場合と比較して、それぞれ約 45 MPa および約 30 MPa 上昇する。

文 献

- 1) T. Yamamuro: J. Japan Soci. Biomaterials **15**(1997) 128-134.
- 2) R. G. T. Geesink, K. de Groot and C. P. A. T. Klein: Clin. Orthop. **225**(1987) 147-170.
- 3) W. Suchanek and M. Yoshimura: J. Mater. Res. **13**(1998) 94-117.
- 4) T. Hanawa and K. Asaoka: J. Japan Soci. Biomaterials **15**(1997) 249-258.
- 5) Y. C. Tsui, C. Doyle and T. W. Clyne: Biomaterials **19**(1998) 2015-2029.
- 6) X. Zheng, M. Huang and C. Ding: Biomaterials **21**(2000) 841-849.
- 7) S. L. Evans and P. J. Gregson: Materials Letters **16**(1993) 270-274.
- 8) T. Kasuga, T. Mizuno, M. Watanabe, M. Nogami and M. Niinomi: Biomaterials **22**(2001) 577-582.
- 9) H. Sekiguchi and S. Kiriyama: Shimazu Review **41**(1984) 173-177.
- 10) T. Kasuga: Materia Japan **39**(2000) 250-255.
- 11) ASTM Dignation: Medical Device and Services **F136-98**(1999).
- 12) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans. **43**(2002) 2970-2977.
- 13) Y. Kitsunai, M. Tanaka and E. Yoshihisa: J. Soc. Mat. Sci. **43**(1994) 666-671.
- 14) A. K. Lynn and D. L. DuQuesnay: Biomaterials **23**(2002) 1937-1946.