



# 生体用 型Ti-Nb-Ta-Zr系合金の大気および擬似生 体内環境中における摩擦摩耗特性に及ぼす熱処理および荷重の影響

著者	赤堀 俊和,新家 光雄,渡邊 学,仲井 正昭, 福井 壽男,小川 道治
雑誌名	日本金属学会誌
巻	71
号	4
ページ	407-414
発行年	2007
URL	http://hdl.handle.net/10097/53400

### 生体用 β 型 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の大気および擬似 生体内環境中における摩擦摩耗特性に及ぼす熱処理 および荷重の影響

赤 堀 俊 和<sup>1</sup> 新 家 光 雄<sup>1</sup> 渡 邊 学<sup>2,\*</sup>

仲 井 正 昭<sup>1</sup> 福 井 壽 男<sup>3</sup> 小 川 道 治<sup>4</sup>

1東北大学金属材料研究所
 2豊橋技術科学大学生産システム工学系
 3愛知学院大学歯学部
 4大同特殊鋼株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 4  $\,(2007),\,\rm pp.$  407–414 $\,\odot$  2007 The Japan Institute of Metals

## Effects of Heat Treatment and Load on Frictional Wear Characteristics of $\beta$ -Type Ti-Nb-Ta-Zr System Alloy for Biomedical Applications in Air and Simulated Body Environment

Toshikazu Akahori<sup>1</sup>, Mitsuo Niinomi<sup>1</sup>, Manabu Watanabe<sup>2,\*</sup>, Masaaki Nakai<sup>1</sup>, Hisao Fukui<sup>3</sup> and Michiharu Ogawa<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980–8577 <sup>2</sup>Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441–8580 <sup>3</sup>School of Dentistry, Aichi–Gakuin University, Nagoya 464–8650 <sup>4</sup>Daido Steel Co. Ltd., Nagoya 457–8545

The frictional wear characteristics of heat-treated Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) subjected to solution treatment (TNTZ<sub>ST</sub>) or aging treatments at 598, 673, and 723 K, respectively after solution treatment (TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub>, and TNTZ<sub>723 K</sub>, respectively) and Ti-6Al-4V ELI (Ti64) subjected to aging treatment after solution treatment (T64<sub>STA</sub>) in air and simulated body environment (Ringer's solution) were investigated as a function of load in this study.

Wear weight losses of  $TNTZ_{ST}$ ,  $TNTZ_{598 K}$ ,  $TNTZ_{673 K}$ ,  $TNTZ_{723 K}$ , and  $Ti64_{STA}$  are smaller in Ringer's solution than in air under both low and high loading conditions (1.96 and 29.4 N, respectively). This is considered to suggest that the frictional coefficient decreased because of the lubricant effect of Ringer's solution between the contact surfaces of specimen and zirconia ball as mating material. The wear losses of  $TNTZ_{ST}$ ,  $TNTZ_{598 K}$ ,  $TNTZ_{673 K}$ ,  $TNTZ_{723 K}$ , and  $Ti64_{STA}$  increase with increasing load in Ringer's solution. The wear losses of  $TNTZ_{ST}$ ,  $TNTZ_{598 K}$ ,  $TNTZ_{673 K}$ , and  $TNTZ_{723 K}$  at a low loading level are smaller than that of  $Ti64_{STA}$  in Ringer's solution. On the other hand, the wear losses of  $TNTZ_{598 K}$  and  $TNTZ_{673 K}$  at a high loading level are larger than that of  $Ti64_{STA}$  in Ringer's solution. This reason is that the transition point from sever wear to mild wear versus load is changed according to the materials.

(Received September 7, 2006; Accepted January 19, 2007)

Keywords: frictional wear, sever wear, mild wear, beta type titanium alloy, biomaterial, simulated body environment

#### 1. 緒 言

現在,人工股関節や人工歯根等を構成するインプラント材料として,Co-Cr系合金およびステンレス鋼等と比較して生体適合性,比強度および耐食性に優れるTi-6Al-4VELI合金を中心としたチタン合金が主に使用される傾向にある. しかし,チタンは,活性な金属であることから摩擦磨耗時に焼き付きを生じやすい.また,熱伝導率が低いことから,摩 擦熱により相手材との凝着を生じやすく,既存の他の生体用 合金と比較して耐摩耗性に劣ると言われている<sup>1)</sup>.このよう な金属材料を人工股関節の構成部品である骨頭部あるいは ボーンプレートおよび螺子等に使用する場合,摺動あるいは 微小振幅に起因する摩耗による特性劣化が危惧される<sup>2)</sup>.ま た,体内におけるインプラント材料の摩耗は,発生する摩耗 紛の遊離砥粒としての作用による力学的特性の低下,さらに は金属アレルギー反応やメタローシス等の人体に及ぼす生物 学的毒物作用をより深刻化させることが予想される<sup>3)</sup>.この ようなことから,著者らは元素単体では毒性の指摘が報告さ れていない Nb, Ta および Zr を合金元素に選択し,低弾性 率を有する生体用  $\beta$ 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-

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

4.6Zr 合金を研究開発した<sup>4,5)</sup>. しかし,本合金のインプラン ト材料への応用を考慮した場合,既存の生体用チタン合金と 同様に耐摩耗性の低いことが危惧されるため,同特性を系統 的に調査することが重要と考えられる.また,本合金はβ 型チタン合金であるため,熱処理条件によりそのミクロ組織 が変化し,それに応じて機械的性質が種々変化する.そのた め,本合金の耐磨耗性もミクロ組織の変化に応じた摩擦磨耗 機構の変化により向上あるいは逆に低下することも予想され る.

そこで、本研究では、種々の熱処理を施した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金および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 合金を用い、擬似生体内 環境中および大気中にて荷重を種々に変化させた場合の摩擦 摩耗特性を調査・検討した.

#### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

主供試材には,熱間鍛造丸棒材( $\phi$ 20 mm)に圧延率 87.5% の冷間圧延を施し,厚さ 2.5 mm にした Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(Nb: 29.1, Ta: 12.5, Zr: 4.50, Fe: 0.05, C: 0.01, N: 0.01, O: 0.07, Ti: bal. mass%)を用いた(以下,TNTZ と呼 称). さらに,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 合金(Al: 6.34, V: 4.10, C: 0.01, N: 0.01, O: 0.118, Ti bal. mass%)の熱間圧延材(厚さ 3.0 mm)も用いた(以下,Ti64 と呼称).

#### 2.2 熱処理

TNTZ に、同合金の $\beta$ トランザス(1013 K)から 50 K 高 い 1063 K にて 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した(以 下、TNTZ<sub>ST</sub> と呼称). 次いで、TNTZ<sub>ST</sub> に、598 K, 673 K および 723 K にて 259.2 ks 保持後水冷の時効処理を施した (以下、TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> と呼称、ま た、これらを総称して TNTZ<sub>STA</sub> と呼称). なお、本研究で 選択した全ての時効条件は亜時効であるため、TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> のビッカース硬さは最高硬さ より Hv80 から Hv140 程度低い値であった.

比較材である Ti64 には, 1243 K にて 3.6 ks 保持後空冷 の溶体化処理を施した後に, 813 K にて 14.4 ks 保持後空冷 の時効処理を施した(以下, Ti64<sub>STA</sub>と呼称).

なお, TNTZ および Ti64 に施した熱処理は, 全て真空中 にて行った.

#### 2.3 試験片

TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> より, 20 mm × 20 mm × 2.0 mm  $\times$  2.0 mm の板状試験片を機械加工により作製した. その後,各板状試験片表面に#1500 までのエメリー紙にて湿式研磨を施し,試料表面粗さを調整した.研磨後の板状試験片および摩耗相手材である直径 5.0 mm のジルコニアボールをアセトン中で 0.9 ks 間超音波洗浄した後,室温の大気中に 21.6 ks 保持し乾燥した.

#### 2.4 ミクロ組織評価

2.3 節で述べた各板状試験片表面を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および SiO<sub>2</sub> 懸 濁液によるバフ研磨により鏡面に仕上げた.その後,各板状 試験片表面につき,5%弗酸水溶液による腐食を施し,走査 型電子顕微鏡(SEM)によるミクロ組織観察を行った.

また、同板状試料から放電加工および機械加工により、直径 2.9 mm および厚さ 0.5 mm の円盤状試料を作製した.各円盤状試料を,#1500 のエメリー紙の湿式研磨にて厚さ約 0.1 mm まで調整後、ツインジェット電解研磨により透過型 電子顕微鏡(TEM)観察用薄膜試料を作製した.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溶液を用いた.各薄膜試料につき、 TEM にて加速電圧 200 kV の条件でミクロ組織観察を行った.

#### 2.5 ビッカース硬さ測定

2.3 節で述べた各板状試験片をビッカース硬さ(Hv)測定に 供した. Hv 測定は,荷重 98 N および保持時間 15s の条件 で行った. その場合,1つの試験片につき,10 点の測定を 行い,それらから最大値と最小値とを除いた8点の平均を Hv とした.なお,1水準のHv を得る場合,3つの試験片 のHvを測定し平均した.

#### 2.6 摩擦摩耗試験

摩擦摩耗試験には、Fig.1に示すボールオンディスク型摩 擦摩耗試験機を用いた.摩耗相手材には、2.3節で述べたジ ルコニアボールを用いた.摩擦摩耗試験は、295Kの大気中 および310Kのリンゲル液中の両環境中で、摺動速度およ び摺動距離をそれぞれ31.4 mm/sおよび1.57×107 mm と 固定し、低荷重(1.96 N)および高荷重(29.4 N)条件下にて行 った.その後、上記試験結果から、マイルド磨耗からシビア 摩耗への遷移過程を調査する必要があると考えられたため、 さらに荷重を4.9 N、9.8 Nおよび49 Nと変化させた条件下 でも上記摩擦磨耗試験を行った.

また、電子天秤にて摩擦摩耗試験前後の各試験片の重量を 測定し、それらの差を各試験片の摩耗重量減少量( $W_{loss}$ )と した.すなわち、 $W_{loss}$ は、次式により算出した.

$$W_{\rm loss} = W_1 - W_2 \tag{1}$$

ここで、 $W_1$ は摩擦摩耗試験前の試験片重量であり、 $W_2$ は 摩擦摩耗試験後の試験片重量である.なお、重量測定の際に



Fig. 1 Schematic drawing of friction wear testing machine.

生じる測定誤差を最小にするため,摩擦摩耗試験後の試験片 についても,試験後室温の大気中にて21.6 ks 保持の乾燥を 施し,重量測定を行った.また,摩擦摩耗試験後の各摩擦摩 耗試験片の摩耗痕部および同断面を SEM により観察した.

#### 実験結果および考察

#### 3.1 ミクロ組織

Fig. 2 に TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> のミクロ組 織の SEM 写真を示す. TNTZ<sub>STA</sub> のミクロ組織は, すべて 平均粒直径約 20  $\mu$ m の等軸  $\beta$  粒を呈している. さらに, TNTZ<sub>723 K</sub> のミクロ組織では, 粒界付近に針状の析出相が確 認できる. TNTZ<sub>598 K</sub> および TNTZ<sub>673 K</sub> でも  $\alpha$  相あるいは  $\omega$  相が時効処理により析出すると考えられるが, SEM によ るそれら析出物の観察は困難であった. Ti64<sub>STA</sub> のミクロ組 織は, 平均粒直径 10  $\mu$ m の初析  $\alpha$  相を有する等軸  $\alpha$ 組織を 呈している.

Fig. 3 に TNTZ<sub>STA</sub> の TEM 観察による明視野像(BF), 回折パターン(DP)およびキーダイアグラム(KD)を示す. TNTZ<sub>598 K</sub>(Fig. 2(a))の BF にて,ミクロ組織中に微細な析 出物が確認できる.その制限視野回折パターン(SADP)を解 析した結果,KD に示すように,その析出相は $\omega$ 相である ことがわかる.

TNTZ<sub>673 K</sub>の BF (Fig. 2(b))にて、微細な針状の析出物が 確認でき、その大きさは、TNTZ<sub>598 K</sub>のそれと比較して、比 較的大きい. SADP は、KD に示すように、 $\beta$  相の{110}お よび複数の最密六方構造(hcp)を有する{0111}の回折パター ンと一致し、その析出相は  $\alpha$ 相であることがわかる.

TNTZ<sub>723 K</sub>の BF(Fig. 2(c))にて, TNTZ<sub>673 K</sub> と同様に針 状の析出物が確認できる. また, SADP は, KD に示すよう



(c) TNTZ<sub>723K</sub>

Fig. 3 TEM bright field images, diffraction patterns and key diagrams of (a) TNTZ<sub>598 K</sub>, (b) TNTZ<sub>673 K</sub> and (c) TNTZ<sub>723 K</sub>. Beam direction is parallel to [110].



Fig. 2 SEM micrographs of as–solutionized TNTZ (TNTZ<sub>ST</sub>), TNTZ aged at 598 K, 672 K and 723 K after solution treatment (TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub> and TNTZ<sub>723 K</sub>) and aged Ti64 after solution treatment (Ti64<sub>STA</sub>).



Fig. 4 X–ray diffraction profiles of  $TNTZ_{ST},\ TNTZ_{598\,K},\ TNTZ_{673\,K}$  and  $TNTZ_{723\,K}.$ 

に、 $\beta$ 相の{110}および  $\alpha$ 相の回折パターンと一致し、その 析出相が  $\alpha$ 相のみであることがわかる.また、TNTZ<sub>723 K</sub>の ラス状  $\alpha$ 相は、TNTZ<sub>673 K</sub>のそれと比較して、その短軸が 2 倍程度(約 40 nm)大きく、時効温度の増加に伴い粗大化して いる.

溶体化処理および同処理後,種々の時効処理を施した TNTZの構成相は,Fig.4に示すように時効処理温度の上 昇に伴い $\omega$ 相+ $\beta$ 相, $\omega$ 相+ $\alpha$ 相+ $\beta$ 相および $\alpha$ 相+ $\beta$ 相の ように変化し,上述のTEM 観察結果と一致している.

#### 3.2 摩擦摩耗特性

#### 3.2.1 低荷重および高荷重下における摩耗量の変化

Fig. 5 および Fig. 6 に低荷重(1.96 N)および高荷重(29.4 N)条件下でリンゲル液中および大気中にて摩擦摩耗試験(摺動速度: 31.4 mm/s, 摺動距離:  $1.57 \times 10^7$  mm)を行った TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> の摩耗量( $W_{loss}$ )をそれ ぞれ示す.また, TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> のビッ カース硬さも同図に並記する.

TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> のリンゲル液中での  $W_{loss}$ は,低および高荷重条件下のいずれにおいても,大気 中のそれと比較して低い.これは,試料表面と相手材である ジルコニアボールとの接触面にてリンゲル液の潤滑効果が十 分に現れたためと考えられる.摩擦摩耗形態は,一般的にア ブレッシブ摩耗,凝着摩耗,腐食摩耗および疲れ摩耗に大別 される<sup>6)</sup>.本実験条件下では,リンゲル液中での摩擦摩耗に て生じた新生面と次に形成される新生面の時間が短いこと,

および今回用いたボールオンディスク型摩擦摩耗試験におけ る回転運動下ではスライディング運動下にて生じる垂直荷重 と摩擦力の往復作用が起こらないため、腐食摩耗および疲れ 摩耗は生じないと考えられる.アブレッシブ摩耗は、固体表 面が、相手方摩擦面の表面突起や摩擦面間に介在する硬い粒 子によって切削される現象であり、溶液(潤滑剤)を供給する



Fig. 5 Weight losses in air and Ringer's solution, and Vickers hardness of  $TNTZ_{\text{ST}}, TNTZ_{598\ K}, TNTZ_{673\ K}$  and  $TNTZ_{723\ K}$  and  $Ti64_{\text{STA}}$  obtained from friction wear tests at a load of 1.96 N.



Fig. 6 Weight losses in air and Ringer's solution, and Vickers hardness of  $TNTZ_{ST}$ ,  $TNTZ_{598 K}$ ,  $TNTZ_{673 K}$  and  $TNTZ_{723 K}$  and  $Ti64_{STA}$  obtained from friction wear tests at a load of 29.4 N.

ことで切りくずの排出が促進され、 $W_{loss}$  はさらに増加する.一方、凝着摩耗では、溶液を供給することで、固体表面と相手方摩耗面との間の潤滑効果が支配的になることで $W_{loss}$ が減少すると報告されている<sup>71</sup>.このことより、TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> のリンゲル液中の摩耗形態は、凝着摩耗と考えられる.また、後述するようにTNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> の摩耗面は摩耗粉の凝着および剥離部が混在する一般的な凝着摩耗形態を示していたことからもこのことが支持される.

TNTZ<sub>ST</sub> および TNTZ<sub>STA</sub> の低荷重条件下における大気中 の摩擦摩耗試験では,硬さが小さい場合ほど, $W_{loss}$ は大き くなっている.これは時効温度の低下に伴う脆化相である  $\omega$  相の体積率の上昇による機械的強度の上昇により,耐摩 耗性が向上したためと考えられる.また,硬さの最も低い TNTZ<sub>ST</sub> では,垂直荷重の作用する摺動境界面の接触面積 が摩擦摩耗により急激に増大し,せん断面積が増加したため と考えられる<sup>8)</sup>.さらに,TNTZ<sub>ST</sub> では,摺動界面における 接触面積が増大するのに対して,摺動速度が一定であるた め,単位面積当りの摩擦力が増加することにより,各時効処 理を施した TNTZ と比較して  $W_{loss}$  が大きくなったとも考 えられる.

TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub>の低荷重条件下におけるリンゲル液中の摩擦摩耗試験では、 $W_{loss}$ は、TNTZ<sub>STA</sub>でほぼ同様で、

TNTZ<sub>STA</sub>の場合より硬さが著しく小さい TNTZ<sub>ST</sub> にて最も 小さくなっている.これは、TNTZ<sub>ST</sub> では、垂直荷重の作 用する摺動界面における接触面積が TNTZ<sub>ST</sub> のそれらと比 較して、大きくなるため、リンゲル液の潤滑効果がより顕著 に働くことになり、より摩耗が抑制されたことによると考え られる.このことから、比較的低い荷重条件下では、リンゲ ル液中における  $W_{loss}$  に及ぼす硬さの影響が小さいと考えら れる.

TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub>の高荷重条件下における大気中および リンゲル液中の摩擦摩耗試験では、TNTZ<sub>STA</sub>の $W_{loss}$ は、 硬さの増加に伴い増加する.また、硬さの最も小さい TNTZ<sub>ST</sub>の $W_{loss}$ は最も小さい値を示している.この傾向は、低荷重の場合と異なる結果を示している.この理由については、3.2.2にて述べる.

大気中における Ti64<sub>STA</sub> の  $W_{loss}$  は、両荷重条件下では、 TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> のそれらと比較して大きい.しかし、高 荷重下におけるリンゲル液中における Ti64<sub>STA</sub> の  $W_{loss}$  は、 大気中における場合と比較して、大幅に減少し、TNTZ<sub>STA</sub> の場合よりも小さくなっている.これは、一般的な凝着摩耗 では、TNTZ<sub>STA</sub> と Ti64<sub>STA</sub> との摩擦摩耗機構に大きな違い があるためと考えられる.この点につき次に述べる.

Fig. 7 および Fig. 8 に TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および



Fig. 7 SEM micrographs of wear grooves of (a)  $TNTZ_{ST}$ , (b)  $TNTZ_{598 K}$ , (c)  $TNTZ_{673 K}$  and (d)  $TNTZ_{723 K}$ , and (e)  $Ti64_{STA}$  obtained from friction wear tests at a load of 1.96 N in Ringer's solution.



Fig. 8 SEM micrographs of wear grooves of (a)  $TNTZ_{ST}$ , (b)  $TNTZ_{578 K}$ , (c)  $TNTZ_{673 K}$  and (d)  $TNTZ_{723 K}$ , and (e)  $Ti64_{STA}$  obtained from frictiona wear tests at a load of 29.4 N in Ringer's solution.

Ti64<sub>STA</sub>のリンゲル液中における低荷重(1.96 N)および高荷 重(29.4 N)条件下における摩擦摩耗試験後の代表的な摩耗面 の SEM 観察写真をそれぞれ示す.

低荷重条件下における TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub>の摩耗面は, 部分的に黒色の凝着物およびその凝着物が剥離した形跡が確 認でき,マイルド摩耗が支配的な摩耗形跡を呈している.し かし,熱処理条件の違いによる摩耗形態の相違は確認できな い.そのため,低荷重条件下における摩擦摩耗試験での TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub>の各摩耗量は大きく異ならないと考えら れる.また,Ti64<sub>STA</sub>の摩耗面は,金属光沢を呈しており, TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub>の摩耗面にて確認された黒色の凝着物お よびその剥離は確認できない.そのため,低荷重条件下にお ける Ti64<sub>STA</sub>の摩耗機構は,摩耗率の大きいシビア摩耗が 支配的であり,その  $W_{loss}$ が TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> のそれと比 較して,大きくなったと考えられる.

高荷重条件下における TNTZ<sub>ST</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> の摩耗 面は,低荷重条件下のそれと同様に黒色の凝着物および凝着 物の剥離が見られ,マイルド摩耗が支配的な摩耗形跡を呈し ている.しかし,TNTZ<sub>598 K</sub> および TNTZ<sub>673 K</sub> の摩耗面で は,黒色の凝着物が著しく減少し,摩耗を低減させる凝着物 の保護層は形成されず,その摩耗面は金属光沢を呈してい る.そのため,TNTZ<sub>598 K</sub> および TNTZ<sub>673 K</sub> では,シビア 摩耗が支配的であると考えられる.TNTZ<sub>598 K</sub>,TNTZ<sub>673 K</sub> では,マイルド摩耗への遷移が遅れ,摩耗率(単位摩擦距離 あたりの  $W_{loss}$ )の大きいシビア摩耗が支配的となったため に,それらの  $W_{loss}$ は,TNTZ<sub>57</sub>,および TNTZ<sub>723 K</sub> のそれ と比較して,大きくなったと考えられる.

Ti64<sub>STA</sub>の摩耗面では、低荷重条件下の場合と比較して、 極微量な凝着物およびその剥離が確認できる.そのため、高 荷条件下では、Ti64<sub>STA</sub>の摩耗形態がシビア摩耗からマイル ド摩耗へ遷移する過程にあると考えられる. Fig. 9 に TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> のリンゲル 液中における高荷重条件下での摩擦摩耗試験後の摩耗痕断面 におけるミクロ組織の SEM 写真をそれぞれ示す. TNTZ<sub>ST</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> の摩耗痕断面のミクロ組織では, 摩耗面 直下に, 塑性変形層が確認できる. この TNTZ<sub>723 K</sub> の塑性 変形層厚さは, TNTZ<sub>ST</sub> のそれと比較して小さい. これ は, 時効処理により TNTZ<sub>723 K</sub> のミクロ組織中に  $\alpha$  相が析 出し, 強度が上昇したためと考えられる.

一方, TNTZ<sub>598 K</sub> および TNTZ<sub>673 K</sub> 摩耗痕断面のミクロ 組織では、摩耗面直下に塑性変形層が確認できない. しか し、それらの摩耗面直下近傍には、摩耗粉による堀おこしが 確認できる.そのため、摩耗粉の排出が増加し、TNTZ598K および TNTZ<sub>673 K</sub> の  $W_{\text{loss}}$  は、TNTZ<sub>ST</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> の それと比較して,大きくなったと考えられる.また, TNTZ<sub>598 K</sub> および TNTZ<sub>673 K</sub> では, 脆化相である ω 相が析 出することで TNTZ<sub>ST</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> と比較して低延性 (高強度)となり、凝着傾向が低下するため、高荷重条件下で は、粗大な摩耗粉が排出され、シビア摩耗が持続し、マイル ド摩耗への遷移が遅延したためとも考えられる.また, Ti64<sub>STA</sub>では、両荷重条件下ともに、TNTZ<sub>ST</sub>および TNTZ<sub>723 K</sub> で確認されたような塑性変形層は認められない. これは、TNTZ<sub>598 K</sub>と同様に低延性であることに起因すると 考えられる.この場合、Ti64STAのミクロ組織中には、すべ り系が少ないため強い組織異方性を示す hcp 構造を有する 初析α相が多く存在する(約60%)ことから、特定の結晶面 にて剥離を起こしやすいと考えられる.

#### 3.2.2 荷重を種々変化させた場合の摩耗量

Fig. 10 に種々の荷重(1.96 N, 4.9 N, 9.8 N, 29.4 N および 49 N)条件下でリンゲル液中にて摩擦摩耗試験(摺動速度: 31.4 mm/s, 摺動距離: 1.57×10<sup>7</sup> mm)を行った TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> および Ti64<sub>STA</sub> の W<sub>loss</sub> の変化をそれぞれ示す.





(d) TNTZ<sub>723K</sub>

(e) Ti64

Fig. 9 SEM micrographs of cross sections of wear surfaces of (a)  $TNTZ_{ST}$ , (b)  $TNTZ_{598 \text{ K}}$ , (c)  $TNTZ_{673 \text{ K}}$  and (d)  $TNTZ_{723 \text{ K}}$ , and (e)  $Ti64_{STA}$  obtained from friction wear tests at a load of 29.4 N in Ringer's solution.



Fig. 10 Relationships between weight loss and load in Ringer's solution of  $TNTZ_{\rm ST},~TNTZ_{\rm 598\,K},~TNTZ_{\rm 673\,K}$  and  $TNTZ_{\rm 723\,K}$ , and  $Ti64_{\rm STA}$  obtained from friction wear tests at various loads.

TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub>の $W_{loss}$ は,荷重の増加に伴い一様に 増加し、荷重 1.96 N から 9.8 N の範囲では、Ti64<sub>STA</sub>のそ れと比較し小さい.しかし、荷重 29.4 N から 49 N の範囲 では、TNTZ<sub>ST</sub>場合を除いて、TNTZ<sub>STA</sub>の $W_{loss}$ は、 Ti64<sub>STA</sub>のそれと比較して、大きくなっている.また、 TNTZ<sub>STA</sub>の $W_{loss}$ は、TNTZ<sub>ST</sub>のそれと比較して、高い値 を示している.TNTZ<sub>STA</sub>において、特にTNTZ<sub>723 K</sub>の  $W_{loss}$ は比較的低い.これは先に述べたように時効温度の上 昇に伴い、脆化相である $\omega$ 相の体積率が低下し、逆に $\alpha$ 相 のそれが増加することで延性が改善され、摩耗粉の生成ある いは剥離が抑制されたためと考えられる.

先に述べたように、TNTZ<sub>ST</sub>の $W_{loss}$ は、TNTZ<sub>STA</sub>およ び Ti64<sub>STA</sub>のそれと比較し全荷重条件下におい小さくなる 傾向にある.しかし、TNTZ<sub>ST</sub>の引張強さおよび 0.2%耐力 は、TNTZ および Ti64<sub>STA</sub>のそれと比較し低いことが報告 されている<sup>9)</sup>.一方、TNTZ<sub>723 K</sub>の $W_{loss}$ は、生体材料とし て幅広く実用されている Ti64<sub>STA</sub>の場合と比べて遜色無 い.また TNTZ<sub>723 K</sub> は TNTZ<sub>598 K</sub>および TNTZ<sub>673 K</sub>と比較 して良好な強度・延性バランスおよび高疲労強度を示すこと が報告されている<sup>9)</sup>.以上より、TNTZ<sub>723 K</sub> は、耐摩耗性お よび力学的特性のバランスにより優れていることがわかる.

Fig. 11 に TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>STA</sub> をおよび Ti64<sub>STA</sub> の摩擦距 離および  $W_{loss}$  の関係を模式的に示す.一般的な凝着摩耗で は、摩耗初期に粗大で金属光沢を有する摩耗粉を排出し、摩 耗率の高いシビア摩耗となり、その後微細な黒色摩耗粉を排 出し、摩耗率がシビア摩耗の摩耗率の 1/10 から 1/1000 と 低い摩耗率となるマイルド摩耗に遷移する<sup>6)</sup>.一旦、マイル ド摩耗に遷移すると、その状態は半永久的に持続するとされ ている<sup>1)</sup>.このシビア-マイルド摩耗遷移の機構は、シビア 摩耗時に発生した摩耗粉が摩擦面に固着し、黒色の保護層が 形成される.その保護層が、ある臨界点以上の厚さに形成さ れた時、マイルド摩耗に遷移するとされる<sup>1)</sup>.  $W_{loss}$  を減少 させるには、マイルド摩耗が支配的な摩耗形態が有効である ことから、試験開始からより早い段階でシビア-マイルド摩



Fig. 11 Schematic drawings of relationships between weight loss and wear distance for  $TNTZ_{ST}$ ,  $TNTZ_{STA}$ , and  $Ti64_{STA}$  under (a) low and (b) high loading conditions.

耗遷移を迎えることが望ましいと言える.以上から,Fig. 10の結果を再考察すると,低荷重条件下におけるTNTZ<sub>ST</sub> およびTNTZ<sub>STA</sub>の遷移点は,Ti64<sub>STA</sub>のそれと比較して, 試験開始からより早期に出現すると考えられる.これにより, TNTZ<sub>ST</sub> およびTNTZ<sub>STA</sub>の $W_{loss}$ は,Ti64<sub>STA</sub>のそれと比 較して小さくなる傾向を示したと考えられる.また,高荷重 条件下におけるTNTZ<sub>ST</sub>の遷移点は,低荷重条件下と同様 に,TNTZ<sub>STA</sub> およびTi64<sub>STA</sub>のそれと比較して,試験開始 からより早期に出現すると考えられる.しかし,TNTZ<sub>STA</sub> の遷移点は,Ti64<sub>STA</sub>のそれと比較して,より試験終了に近 い段階であると考えられるため,TNTZ<sub>STA</sub>の摩耗量が, Ti64<sub>STA</sub>のそれと比較して,増加傾向を示したと考えられる.

#### 4. 結 言

無毒性元素により構成される生体用  $\beta$ 型チタン合金であ る Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(TNTZ)および既存の生体用 チタン合金である Ti-6Al-4V ELI 合金(Ti64)に種々の熱処 理を施し,擬似生体内環境中および大気中で種々の荷重条件 下における摩擦摩耗特性を調査・検討した結果,以下の結論 を得た.

(1) 溶体化処理を施した TNTZ(TNTZ<sub>ST</sub>), 溶体化後 598 K, 673 K および 723 K の各温度で時効処理を施した TNTZ (TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub>)ならびに溶体化 時効処理を施した Ti64(Ti64<sub>STA</sub>)の擬似生体内環境中におけ る摩耗重量減少量( $W_{loss}$ )は,大気中のそれと比較して低お よび高荷重条件下(それぞれ 1.96 N および 29.4 N)ともに小 さくなる.これは,試料表面と相手材であるジルコニアボー ルとの接触面にて、リンゲル液が潤滑効果を示し,摩擦係数 を低減させることに起因すると考えられる.

(2) TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub>, TNTZ<sub>723 K</sub> および Ti64<sub>STA</sub>の擬似生体内環境中での $W_{loss}$ は、荷重の増加に伴 い増加する. その場合、低荷重条件下における TNTZ<sub>ST</sub>, TNTZ<sub>598 K</sub>, TNTZ<sub>673 K</sub> および TNTZ<sub>723 K</sub> の $W_{loss}$ は、 Ti64<sub>STA</sub>の場合と比較して、より小さくなる. 一方、高荷重 条件下における TNTZ<sub>598 K</sub> および TNTZ<sub>673 K</sub> の $W_{loss}$ は、 Ti64 の場合と比較して、大きくなる. これは、荷重に対し ての凝着摩耗におけるシビア-マイルド摩耗の遷移点が各材 料おいて異なるためと考えられる.

#### 文 献

- 1) A. Matsui: Journal of Japanese Society of Tribologists **40**(1995) 169–176.
- 2) T. Murakami: J. JSME 92(1989) 36-41.
- T. Hanawa and S. Hiromoto: Zairyo-to-Kankyo 47 (1998) 750-757.
- M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans. 43(2002) 2970–2977.
  T. Akahori, M. Niinomi, Y. Koyanaga, T. Kasuga, H. Toda, H.
- T. Akahori, M. Niinomi, Y. Koyanaga, T. Kasuga, H. Toda, H. Fukui and M. Ogawa: Materials Transactions 46 (2005) 1564– 1569.
- 6) Y. Yamamoto and M. Kaneta: *Tribology* (Rikogakusya, 2001) 187–196.
- 7) T. Sasada and M. Oike: J. Japan Soc. Lubrication Engeers 27 (1982) 703–708.
- Y. Yoshimura, T. Toyoshima and H. Mimura: J. Japan Sci. Lubrication Engeers 26 (1981) 617–623.
- T. Akahori, M. Niinomi, K. Ishimizu, H. Fukui and A. Suzuki: J. Japan Inst. Metals 67 (2003) 652–660.