

生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の力学的特性に 及ぼす時効処理の影響

赤堀 俊和^{1,*1} 新家 光雄² 野田 篤史^{1,*2} 戸田 裕之¹
福井 壽男³ 小川 道治⁴

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愛知学院大学歯学部

⁴大同特殊鋼株式会社

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 295-303
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Effect of Aging Treatment on Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy for Biomedical Applications

Toshikazu Akahori^{1,*1}, Mitsuo Niinomi², Atsushi Noda^{1,*2}, Hiroyuki Toda¹,
Hisao Hukui³ and Michiharu Ogawa⁴

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

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

³School of Dentistry, Aichi-Gakuin University, Nagoya 464-8650

⁴Daido Steel Co. Ltd., Nagoya 457-8545

The relationships between mechanical properties and microstructure of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in under aged, peak aged and over aged conditions at various aging temperatures were investigated.

The maximum Vickers hardness values of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged at 573 K, 673 K and 723 K are obtained at aging times of around 2419.2 ks, 3024 ks and 1209.6 ks, respectively. ω phase precipitates in β phase of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr at relatively low aging temperature, 573 K, while α phase precipitates in β phase of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr at relatively higher aging temperature, 723 K. At an aging temperature of 673 K that lies between aging temperatures of 573 K and 723 K, ω phase precipitates at the early stage of aging, but α phase precipitates at relatively longer aging time. The precipitation site of α phase changes from intragrain to grain boundary at around peak aging time when Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr is aged at 673 K and 723 K. The tensile strength of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged at 573 K, 673 K and 723 K increases up to a peak aging time with increasing aging time, but under over aging conditions, the tensile strength decreases. While the elongation decreases with increasing aging time at every aging temperature. The fatigue strength of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr increases greater when α phase precipitates than when ω phase precipitates. The fatigue strength of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr decreases a little due to the coarsening of α phase precipitated in β grain.

(Received September 6, 2005; Accepted November 15, 2005)

Keywords: biomedical beta type titanium alloy, titanium-29 mass% niobium-13 mass% tantalum-4.6 mass% zirconium, aging, microstructure, tensile properties, fatigue properties

1. 緒 言

最近では、チタン材料が生体用金属材料として注目されており、中でも Ti-6Al-4V ELI 合金¹⁾は、代表的な生体用 α + β 型チタン合金の 1 つである。この理由として、同材料が強度と延性のバランスが良好であること、耐食性および生体適

合性が他の生体用金属材料と比較して優れていることに起因する²⁾。しかし、近年、上述の Ti-6Al-4V ELI 合金において、生体に対して毒性の指摘されているバナジウム(V)を含有していることが問題視され、生体への応用が危惧されている³⁾。

一方、SUS316L ステンレス鋼、コバルト・クロム合金および Ti-6Al-4V ELI 合金の弾性率は、骨のそれと比較すると、それぞれ約 10 倍、8 倍および 6 倍である³⁾。そのため、硬組織代替材料として生体内にて長期間使用する場合を考慮すると、同材料周囲の骨組織が、ストレスシールドイングにより吸収される可能性がある⁴⁾。そこで、最近では低弾性率を有し、生体に対して毒性を示さない元素で構成された

*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：リンナイ (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, Present address: RINNAI Co.)

新しい生体用金属材料の開発が進められている。

以上のことから、著者らは、生体に対して毒性が報告されていない Ti, Nb, Ta および Zr から構成され、低弾性率を有する Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(以下 TNTZ 合金と記す)を研究・開発した³⁾。TNTZ 合金の細胞毒性は、整形外科用の生体用金属材料として広く使用されている純チタンと比較して、同等もしくはやや優れると報告されている⁵⁾。また、生体骨との親和性に関しても、Ti-6Al-4V ELI 合金と比較して、優れていることが示されている⁶⁾。本合金に時効処理を含む種々の加工熱処理を施し、マイクロ組織を制御することで、Ti-6Al-4V ELI 合金と同等の疲労強度が得られることも報告されている⁷⁾。しかし、本合金の時効処理によるマイクロ組織変化と力学的特性との関係を系統的に調査・検討した例はない。

そこで、本研究では、生体用 β 型チタン合金である TNTZ 合金に種々の時効処理を施し、それらのピッカース硬さを測定し、TNTZ 合金の時効処理条件を亜時効条件、最高時効条件および過時効条件に分類することを試みた。その後、各時効条件にて時効処理を施した TNTZ 合金のマイクロ組織変化および引張特性および疲労強度に及ぼす影響を系統的に調査・検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、TNTZ 合金(Nb: 29.0, Ta: 13.2, Zr: 4.66, O: 0.12, N: 0.011, Ti: bal., mass%)の铸塊($\phi 600$ mm)に熱間鍛造を施した丸棒材($\phi 20$ mm)を用いた。

2.2 熱処理

供試材より、機械加工により時効硬化挙動評価試験片用として直径 20 mm、厚さ 5.0 mm の試料ならびに引張試験片、および疲労試験片用として直径 20 mm、長さ 90 mm の丸棒を切り出した。上記試料および丸棒に対して、真空雰囲気中にて β トランザス(約 1013 K)よりも 50 K 高い 1063 K で 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した(以下、 A_{ST} と略記)。さらに、 A_{ST} に対し、573 K、673 K および 723 K にて種々の時効時間保持後水冷の時効処理をそれぞれ施した。

2.3 時効硬化挙動の評価

本合金の時効硬化挙動を調査するため、 A_{ST} および 573 K、673 K および 723 K の各温度で種々の時効処理を施した時効硬化挙動評価試験片試料につき、ピッカース硬さを測定した。ピッカース硬さは、押し込み荷重 98 N および押し込み荷重保持時間 15 s の条件にて行った。

2.4 ミクロ組織評価

マイクロ組織の評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および X 線回折によるマイクロ組織構成相の同定により行った。

SEM によるマイクロ組織観察は、 A_{ST} および種々の時効処理を施した時効硬化挙動評価試験片に対して、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、5%フッ酸水溶液により腐食し行った。

TEM によるマイクロ組織観察は、 A_{ST} および種々の時効処理を施した時効硬化挙動評価試験片から放電加工機により、直径 3.0 mm および厚さ 0.5 mm のディスク状試料を作製した後、ツイングジェット電解研磨により TEM 観察用薄膜試料を作製し行った。なお、TEM によるマイクロ組織観察時の加速電圧は、200 kV とした。

X 線回折による析出相の同定は、 A_{ST} および種々の時効処理を施した時効硬化挙動評価試験片につき、Cu-K α により、電圧 40 kV および電流 30 mA にて、回折角 $2\theta = 30 \sim 85^\circ$ の走査範囲で行った。なお、スキャンスピードは、 $2\theta = 3^\circ/\text{min}$ とした。

2.5 引張試験

A_{ST} および 573 K、673 K および 723 K の各温度で種々の時間時効処理を施した各引張試験片用丸棒材から、機械加工により平滑試験片(幅: 5.0 mm、厚さ: 3.0 mm、標点間距離: 20 mm)を作製し、その試験片表面に #1500 までのエメリー紙による湿式研磨を施した。引張試験は、容量 20 kN の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 にて、室温(295 K)の大気中にて行った。また、荷重は試験機のロードセルより測定し、歪の検出は試験片標点間に貼り付けた歪ゲージにて行った。

2.6 疲労試験

A_{ST} および 573 K、673 K および 723 K の各温度で種々の時間時効処理を施した各疲労試験片用丸棒材から、機械加工により引張試験片と同形状の試験片を作製し、その試験片表面に、#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によるパフ研磨を施し鏡面に仕上げた。疲労試験は、容量 25 kN の電気・油圧式疲労試験機にて、周波数 10 Hz の正弦波および応力比 $R = 0.1$ の引張-引張条件で室温(295 K)の大気中にて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 時効硬化特性

Fig. 1 に 573 K、673 K および 723 K にて時効処理を施した TNTZ 合金の時効硬化曲線を示す。図中に A_{ST} のピッカース硬さ($H_V 181$)を破線で示し、As-ST と表記する。いずれの時効時間でも、TNTZ 合金のピッカース硬さは、573 K での時効処理を施した場合にて最も高く、723 K での時効処理を施した場合にて最も低い。573 K、673 K および 723 K の各時効温度で最も大きいピッカース硬さを示す時効時間は、それぞれ 2419.2 ks、3024.0 ks および 1209.6 ks 付近である。また、その硬さは、それぞれ $H_V 375$ 、 $H_V 359$ および $H_V 281$ である。

本研究にて引張および疲労特性を評価する時効処理条件を、各時効温度にて、ピッカース硬さの変化から、亜時効条件、最高時効条件および過時効条件(以下、それぞれ UA、PA および OA と記す)の 3 条件をそれぞれ選択した。PA に

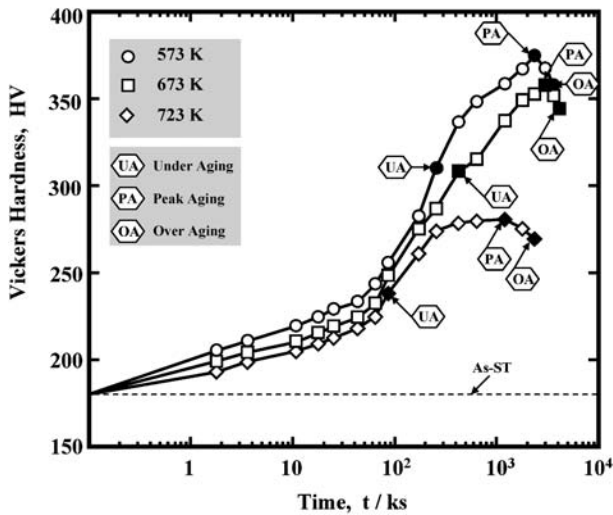


Fig. 1 Relationship between Vickers hardness and aging time of TNTZ conducted with aging at 573 K, 673 K and 723 K after solution treatment.

は、各時効温度にて最高の硬さを示した時効時間を選択した。すなわち、573 K、673 K および 723 K での時効処理では、それぞれ 2419.2 ks、3024.0 ks および 1209.6 ks とした。OA には、上述した各時効温度における PA より、それぞれ時効時間を 2419.2 ks 延長した時間を選択した。また、それらのビッカース硬さは、573 K、673 K および 723 K でそれぞれ H_V 358、 H_V 345 および H_V 271 である。723 K での時効処理の時効硬化曲線にて、PA よりビッカース硬さが短時間側にて急激に減少している時効時間 86.4 ks の条件を基準となる UA に選択した。573 K および 673 K での時効処理における UA は、それぞれの PA から短時間側にて、ビッカース硬さが 723 K での時効処理における PA に対する UA のビッカース硬さの低下割合(約 15%)と同様となる時効時間を選択した。その結果、573 K および 673 K では、それぞれの UA となる時効時間として、259.2 ks および 432.0 ks を選択した。また、各時効温度にて UA の時効処理を施した TNTZ 合金のビッカース硬さは、573 K、673 K および 723 K で、それぞれ H_V 311、 H_V 309 および H_V 239 である。

3.2 ミクロ組織

SEM によるミクロ組織写真では、いずれの熱処理を施した場合においても、単相の平均結晶粒直径約 25 μm の等軸結晶粒組織を呈しており、析出相の確認は困難であった。

X 線回折によるミクロ組織の同定では、 A_{ST} および 573 K にて UA の状態における TNTZ 合金(以下 UA_{573K} と記す)では β 相の回折ピークのみが認められた。しかし、573 K にて PA および OA の状態における TNTZ 合金(以下、それぞれ PA_{573K} および OA_{573K} と記す)の X 線回折結果では、 β 相の回折ピークに加えて ω 相の回折ピークが認められた。このことから、573 K での時効処理では時効時間の増加に伴い、 β 相中に ω 相が析出すると考えられる。

673 K にて UA 状態における TNTZ 合金(以下 UA_{673K} と記す)の X 線回折結果では、 β 相の回折ピークに加えて ω 相および α 相の回折ピークが認められた。しかし、673 K にて

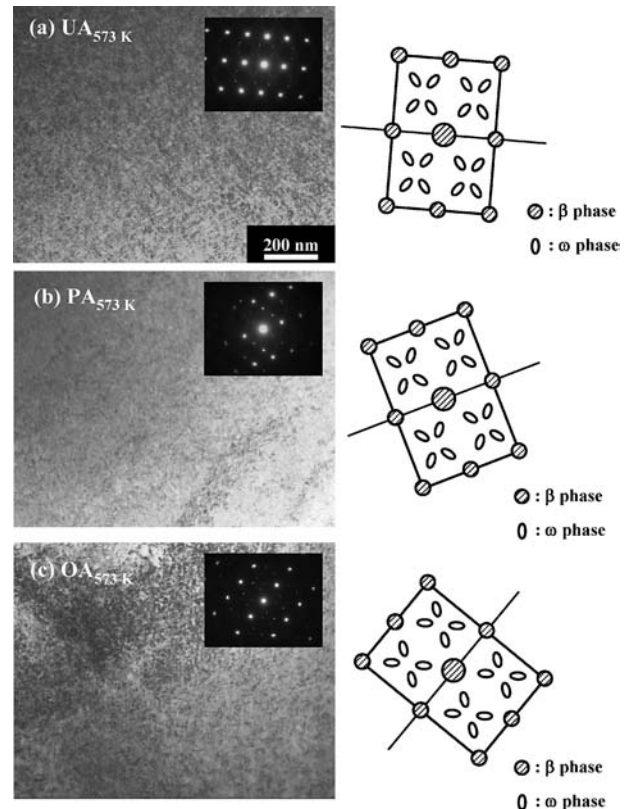


Fig. 2 TEM micrographs and key diagrams of (a) UA_{573K} , (b) PA_{573K} and (c) OA_{573K} . Beam direction is parallel to $[110]$.

PA および OA 状態における TNTZ 合金(以下、それぞれ PA_{673K} および OA_{673K} と記す)では、 β 相および α 相の回折ピークが認められたが、 ω 相のピークは認められなかった。

723 K にて UA、PA および OA 状態における TNTZ 合金(以下、それぞれ UA_{723K} 、 PA_{723K} および OA_{723K} と記す)の X 線回折結果では、 β 相および α 相の回折ピークが認められた。したがって、723 K 時効では、 α 相のみが析出すると考えられる。

TNTZ 合金では、時効処理により析出する析出相がその時効温度により変化することがわかる。すなわち、573 K の比較的低温での時効処理では、 β 相中に ω 相が析出する。一方 723 K での比較的高温での時効処理では、 β 相中に ω 相ではなく α 相が析出する。また、その中間の 673 K では、その保持時間初期にて ω 相が析出し、さらなる時効時間の経過により α 相が析出する。

Fig. 2 に UA_{573K} 、 PA_{573K} および OA_{573K} 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)をそれぞれ示す。いずれの BF でも微細な析出相が認められる。そのサイズは時効時間とともに増加していると思われるが、その析出相の境界は不明瞭であり、形状やサイズ等の詳細な解析は困難であった。また、それらの SAD を解析した結果では、いずれの場合にも、 β 相および ω 相の回折パターンが認められる。したがって、BF にて認められる微細な析出相は ω 相と同定できる。また、 UA_{573K} では X 線回折結果にて ω 相は確認できていない。これは、 UA_{573K} のミクロ組織中にて ω 相の体積率が非常に

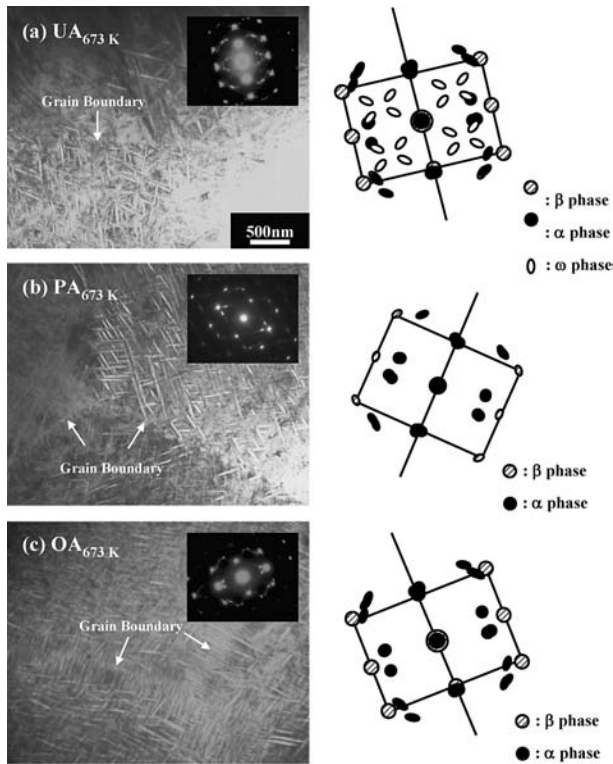


Fig. 3 TEM micrographs and key diagrams of (a) UA_{673K}, (b) PA_{673K} and (c) OA_{673K}. Beam direction is parallel to [110].

小さく、超微細であることに起因すると考えられる。

Fig. 3 に UA_{673K}, PA_{673K} および OA_{673K} の TEM 観察による BF, SAD および KD をそれぞれ示す。いずれの BF でも、ラス状の析出相が確認できる。また、その析出相は時効時間の増加とともに緻密になり粗大化している。UA_{673K}, PA_{673K} および OA_{673K} でのそれぞれの平均短軸ラス幅は、12.4 nm, 19.4 nm および 21.1 nm であった。また、PA_{673K} および OA_{673K} では母相の粒界近傍にもラス状析出相が確認できる。その析出相は、PA_{673K} では母相の粒界に沿って析出し、OA_{673K} では析出相の長軸が粒界に対し垂直方向に連続析出している。それらの SAD を解析した結果、β 相および α 相の回折パターンと一致した。そのため、この PA_{673K} および OA_{673K} のマイクロ組織にて、母相である β 相の粒内および粒界に析出する析出相は α 相であることがわかる。また、UA_{673K} のそれは、SAD を解析したところ、β 相、ω 相および α 相の回折パターンと一致し、これらの結果は、X 線回折結果と一致した。

Fig. 4 に UA_{723K}, PA_{723K} および OA_{723K} の TEM 観察による BF, SAD および KD をそれぞれ示す。いずれの BF でも前述した Fig. 3 と同様にラス状析出相が認められる。また、これらの析出相は、673 K での時効処理にて析出するそれと比較して、平均短軸ラス幅が大きく、UA_{723K}, PA_{723K} および OA_{723K} でそれぞれ、29.5 nm, 40.4 nm および 47.8 nm であった。723 K での時効処理では、673 K での時効処理と比較して、時効温度が 50 K 高いため、α 相の成長が促進され、その短軸ラス幅が大きくなったと考えられる。また、OA_{723K} では、その母相の粒界に析出相が確認できる。それぞれの SAD を解析した結果、β 相および α 相の回折パター

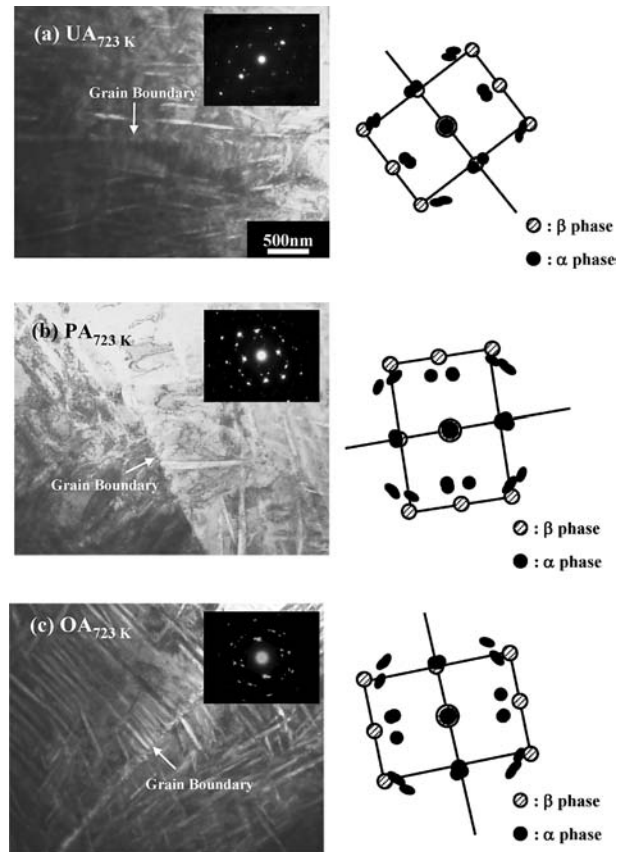


Fig. 4 TEM micrographs and key diagrams of (a) UA_{723K}, (b) PA_{723K} and (c) OA_{723K}. Beam direction is parallel to [110].

ンと一致し、X 線回折結果と一致した。

TEM 観察により、673 K および 723 K での時効処理では、PA 付近の時効時間にて、主に粒内に析出していた α 相の析出サイトが粒内から粒界へ遷移していることが確認できる。時効処理にて析出する α 相は、当初、溶体化処理により、過飽和固溶体となっている β 粒内に析出する。しかし、PA 付近の時効時間では、α 相の析出により β 粒内の濃度が化学的平衡に近づくため、β 粒内の自由エネルギーが低下する。そのため、α 相の析出サイトは、粒内から自由エネルギーのより高い粒界に移動すると考えられる。673 K および 723 K での時効処理では、PA 付近の時効時間まで β 粒内の α 相の析出量が増大し、かつ成長する。そのため、α 相の析出に起因する析出強化により硬さが増加すると考えられる。しかし、PA から OA にかけての時効時間では、α 相の析出サイトが粒界へ移るため、粒内での α 相の析出量はほとんど増加せず、かつ粗大化するためその析出強化への寄与は低下すると考えられる。

3.3 引張特性

Fig. 5 に A_{ST} および種々の時効処理を施した TNTZ 合金の引張強さ、0.2%耐力および伸び(弾性および塑性ひずみの和:全伸び)を示す。β 単相のマイクロ組織を示す A_{ST} の引張強さ、0.2%耐力および伸びは、それぞれ 550 MPa, 410 MPa および 24.1%である。また、時効処理を施した TNTZ 合金の引張強さはいずれも、A_{ST} のそれと比較して高い。ま

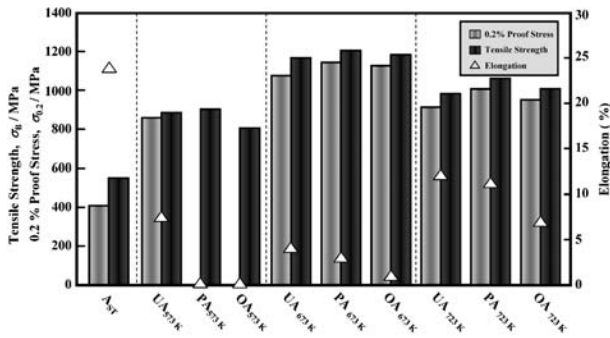


Fig. 5 Tensile properties of TNTZ conducted with solution treatment and various aging treatments.

た、いずれの時効温度での時効処理とも、PA まで、その時効時間の増加により引張強さは上昇する。しかし、OA では、その引張強さが PA のそれと比較して減少する。また、いずれの時効温度での時効処理でも、伸びが時効時間の増加により低下する。

ミクロ組織中に ω 相が析出する 573 K での時効処理では、他の時効温度での時効処理と比較して、いずれの時効条件とも引張強さおよび 0.2%耐力が低い。さらに、それらの伸びは、PA および OA にて、UA のそれ(約7%)と比べて著しく低下し、弾性変形領域内で破断に至る。TNTZ 合金ではそのミクロ組織中に ω 相が析出すると脆化することが既に報告されている⁷⁾。したがって、本研究でも、573 K での時効処理における PA および OA では、そのミクロ組織中へ ω 相が析出することで著しく脆化したと考えられる。一方、同処理における UA では前項に述べたように、 ω 相の析出量が X 線回折にて回折ピークが確認できないほど、他の 2 条件(PA および OA)と比較して非常に少ない。そのため UA における ω 相の体積率では、 ω 相は脆化にほとんど影響しないと考えられる。

ミクロ組織中に ω 相および α 相が析出する 673 K での時効処理では、いずれの時効条件ともそれらの引張強さおよび 0.2%耐力が、他の各時効温度での時効処理のそれらと比較して高い。UA_{673K}、PA_{673K} および OA_{673K} における引張強さはそれぞれ、1160 MPa、1204 MPa および 1180 MPa であり、いずれも 1000 MPa 以上である。しかし、UA_{673K}、PA_{673K} および OA_{673K} の伸びは、それぞれ約 4%、約 3% および約 1% であり、AsT のそれと比較して著しく低下する。これは、ミクロ組織中に α 相および ω 相が析出することによる顕著な析出強化に起因すると考えられる。

723 K での時効処理では、その引張強さおよび 0.2%耐力が 673 K での時効処理と比較して若干低い。UA_{723K}、PA_{723K} および OA_{723K} における引張強さは、それぞれ 982 MPa、1059 MPa および 1006 MPa である。また、UA_{723K}、PA_{723K} および OA_{723K} での伸びは、それぞれ約 12%、約 11% および約 7% であり、673 K 時効のそれらと比較して若干高い。これは、673 K での時効処理と比較して、ミクロ組織中に α 相が粗大析出するため、析出強化の影響がより小さいためと考えられる。

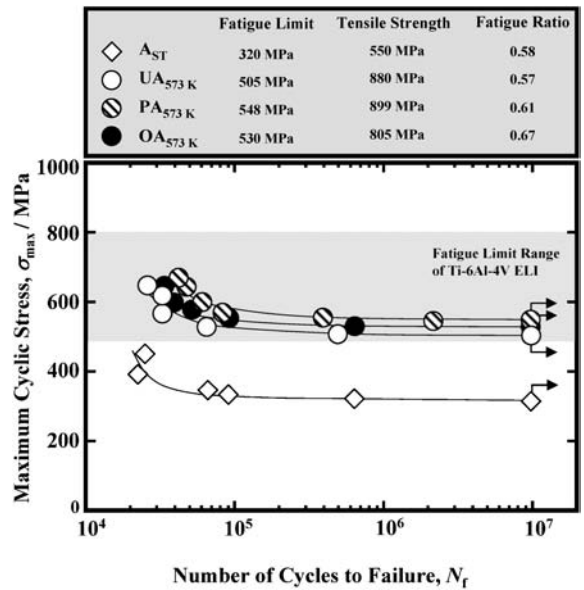


Fig. 6 S-N curves of AsT, UA_{573K}, PA_{573K} and OA_{573K} obtained from fatigue tests in air.

3.4 疲労特性

Fig. 6 に AsT, UA_{573K}, PA_{573K} および OA_{573K} の S-N 曲線、疲労限、引張強さおよび疲労比を示す。また、既存の生体用チタン合金である Ti-6Al-4V ELI 合金(Ti64)の疲労限範囲⁷⁾も併せて同図に示す。573 K 時効における疲労強度は、いずれの時効時間でも低サイクルおよび高サイクル疲労寿命領域ともに、AsT のそれらと比較して約 180 MPa 向上している。なお、AsT, UA_{573K}, PA_{573K} および OA_{573K} の疲労限は、それぞれ 320 MPa, 505 MPa, 548 MPa および 530 MPa であり、AsT の疲労限を除くと Ti64 の疲労限範囲の下限側に位置する。また、AsT, UA_{573K}, PA_{573K} および OA_{573K} での疲労比を求めたところ、それぞれ 0.58, 0.57, 0.61 および 0.67 であった。

Fig. 7 に AsT, UA_{673K}, PA_{673K} および OA_{673K} の S-N 曲線、疲労限、引張強さおよび疲労比を示す。また、同図に改めて Fig. 6 で示した AsT の同結果および Ti64 の疲労限範囲も併記する。673 K での時効処理ではその疲労強度が前述した 573 K でのそれと比較して、低サイクルおよび高サイクル疲労寿命領域ともに、約 80 MPa の向上がみられる。したがって、時効処理による α 相の析出の疲労強度増加への寄与は ω 相のそれと比較して大きいと考えられる。なお、UA_{673K}, PA_{673K} および OA_{673K} の疲労限は、それぞれ 680 MPa, 685 MPa および 640 MPa であり、Ti64 の疲労限範囲の中間部あるいは上限部に位置する。TEM 観察より、粒界への α 相の析出が確認できた PA_{673K} での疲労比を求めたところ 0.57 で、UA_{673K} のそれ(0.59)と比較して低くなっていた。さらに、 α 相の粒界への析出が PA_{673K} と比較して顕著にみられた OA_{673K} の疲労比を求めたところ 0.54 で、これらの時効条件の中で最も低くなった。したがって、 α 相の粒界への析出は疲労比を低下させると言える。

Fig. 8 に AsT, UA_{723K}, PA_{723K} および OA_{723K} の S-N 曲線、疲労限、引張強さおよび疲労比を示す。また、同図にも

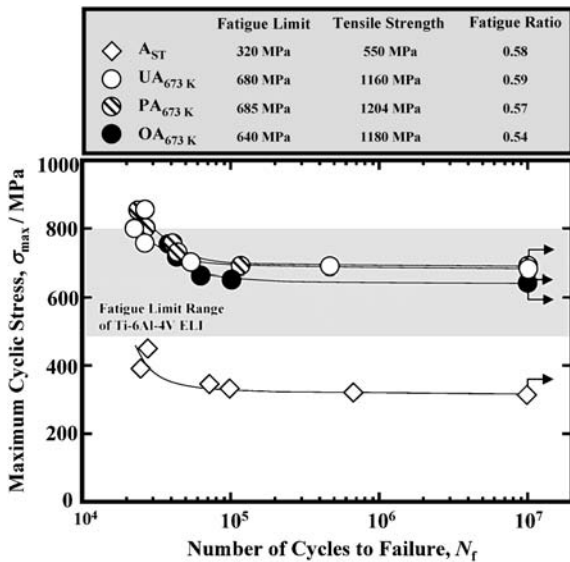


Fig. 7 S-N curves of A_{ST}, UA_{673 K}, PA_{673 K} and OA_{673 K} obtained from fatigue tests in air.

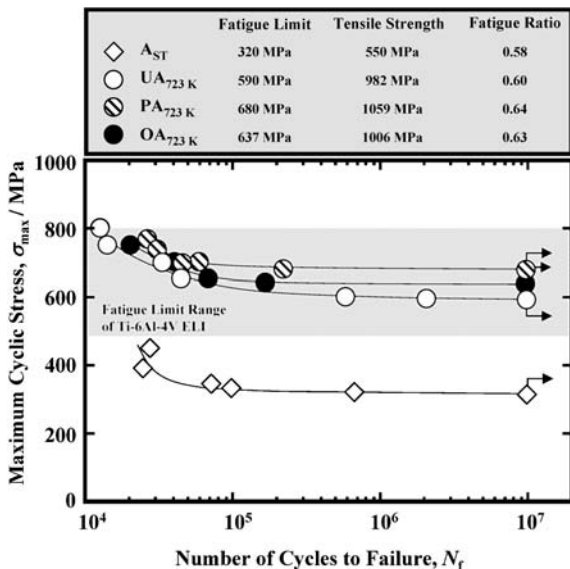


Fig. 8 S-N curves of A_{ST}, UA_{723 K}, PA_{723 K} and OA_{723 K} obtained from fatigue tests in air.

改めて Fig. 6 で示した AST の同結果および Ti64 の疲労限範囲も併記する. UA_{723 K}, PA_{723 K} および OA_{723 K} の疲労限は, それぞれ 590 MPa, 680 MPa および 637 MPa あり, 673 K での時効処理の場合とほぼ同様に Ti64 の疲労限範囲の中間部あるいは上部に位置するが, 各時効条件ともに 673 K での時効の場合に比べ疲労限が若干低下する. また, OA_{723 K} のように α 相が粒界に析出することで 673 K 時効材と同様に, 疲労比が若干低下した.

なお, 以上より, いずれの時効処理温度でも最高時効 (PA) の場合に, 最も疲労限が大きくなっていることがわかる.

Fig. 9 に A_{ST} の高サイクル疲労寿命領域における疲労破面の SEM 写真を示す. 疲労き裂は, 全て試験片表面に生じる β 粒内のすべり帯から発生し, 放射状に進展している. また, 疲労き裂進展領域の疲労破面には, ストライエーション (幅約 1.3 μm) が観察され, 急速破断部の疲労破面は, 等軸ディンプル (平均直径約 4.2 μm) を呈している. したがって, これらの高サイクル疲労寿命領域における疲労破面は, 延性破壊形態を呈している.

Fig. 10 に UA_{573 K}, PA_{573 K} および OA_{573 K} の高サイクル疲労寿命領域における疲労破面の SEM 写真を示す. 573 K での時効処理の場合, 高サイクル疲労寿命領域における疲労き裂は, いずれも試験片表面から発生する傾向を示す. また, 疲労き裂発生部近傍では, その疲労き裂が複数のフェセットから形成されていることがわかる. 安定き裂進展領域では, いずれの場合にも, ストライエーションは, 観察されず, 脆性的な破壊形態を呈している. また, UA_{573 K} の急速破断部には, A_{ST} の場合と比較して, より微細なディンプル (平均直径約 2.0 μm) が認められるが, PA_{573 K} および OA_{573 K} では明瞭なディンプルが確認できない. よって, PA_{573 K} および OA_{573 K} では, UA_{573 K} と比較して脆性破壊の傾向が強い. この傾向は, 前項で述べた引張試験結果と一致する.

Fig. 11 に UA_{673 K}, PA_{673 K} および OA_{673 K} の高サイクル疲労寿命領域における疲労破面の SEM 写真を示す. 673 K での時効処理の場合, 高サイクル疲労寿命領域における疲労き裂は, いずれも試験片表面から発生している. また, それらの安定き裂進展領域では, ストライエーションは, 観察されず, 凹凸の激しい破面形態を呈している. その傾向は,

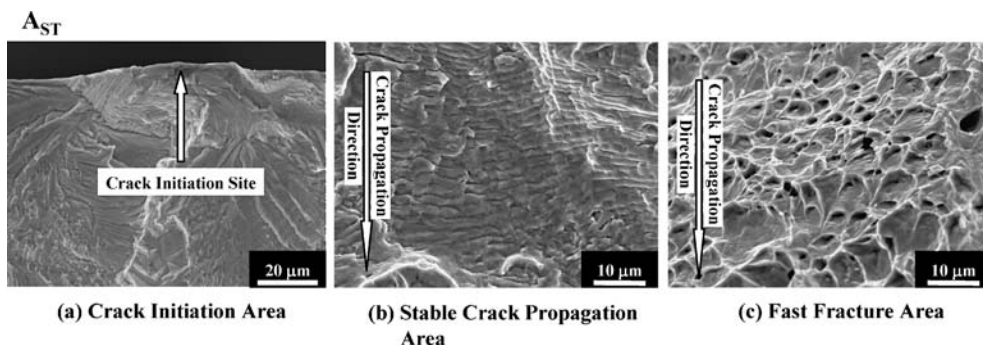


Fig. 9 SEM fractographs of (a) crack initiation area, (b) stable crack propagation area and (c) fast fracture area in A_{ST} obtained from fatigue tests in air.

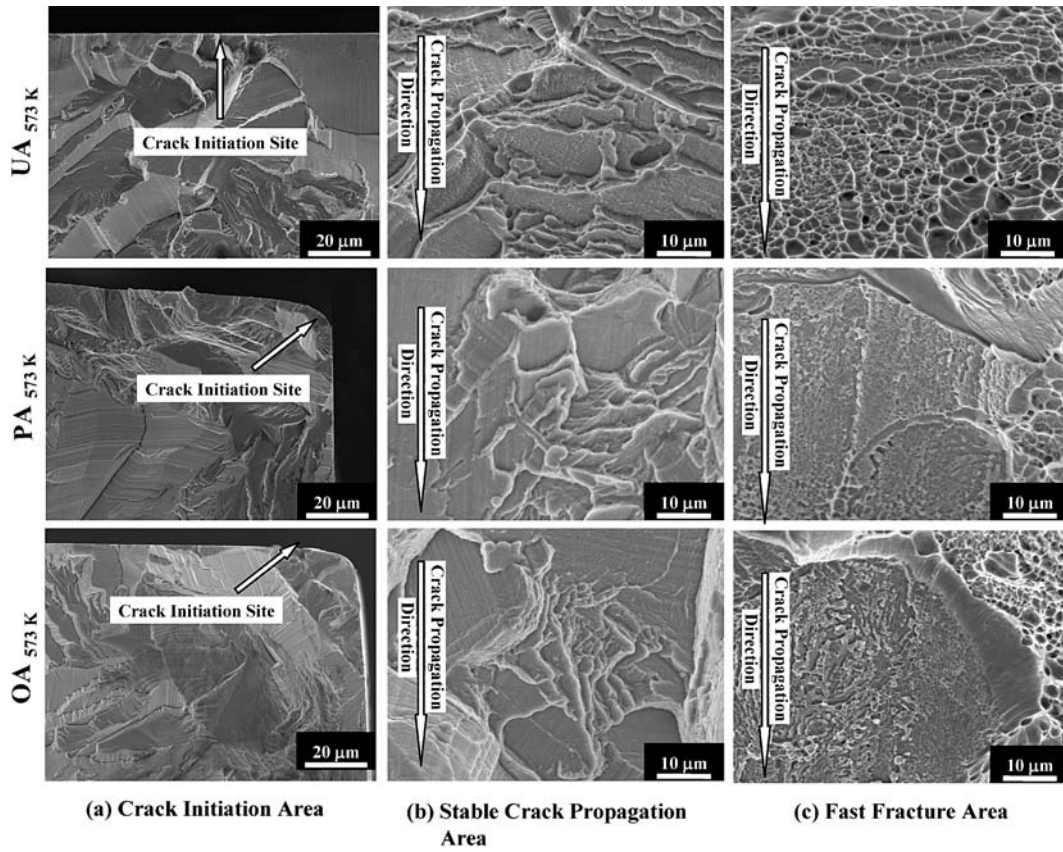


Fig. 10 SEM fractographs of (a) crack initiation area, (b) stable crack propagation area and (c) fast fracture area in UA_{573K}, PA_{573K} and OA_{573K} obtained from fatigue tests in air.

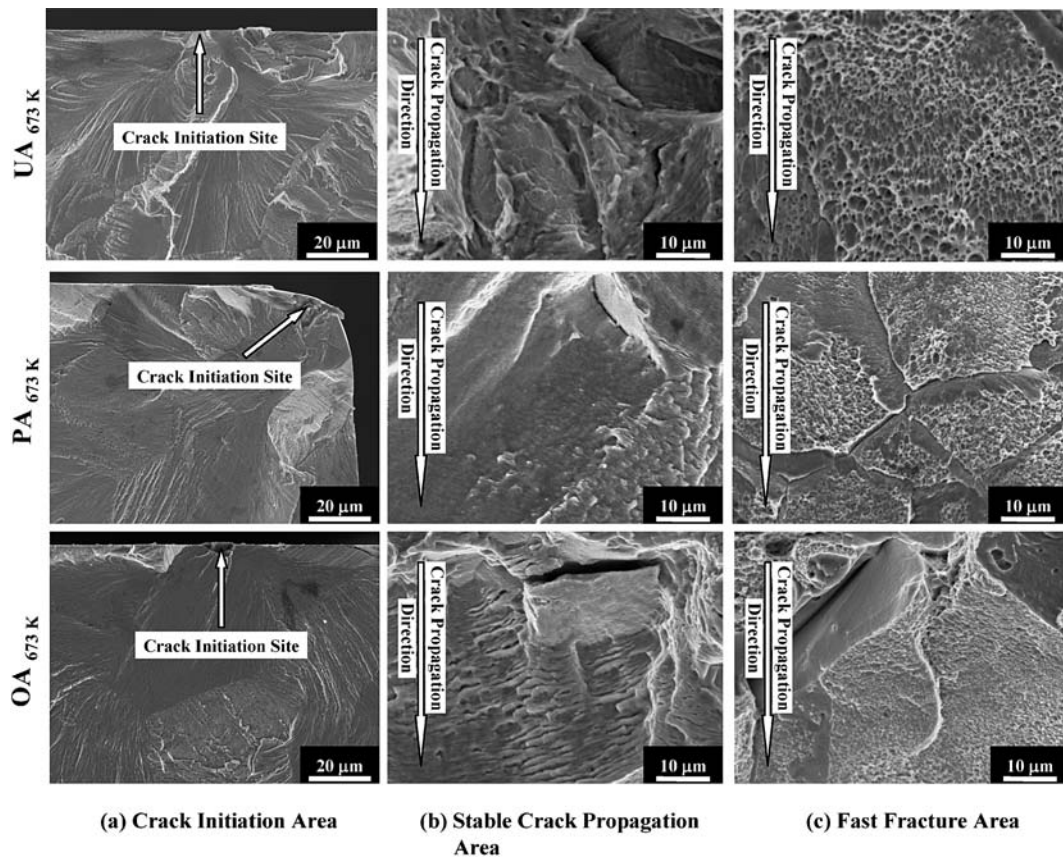


Fig. 11 SEM fractographs of (a) crack initiation area, (b) stable crack propagation area and (c) fast fracture area in UA_{673K}, PA_{673K} and OA_{673K} obtained from fatigue tests in air.

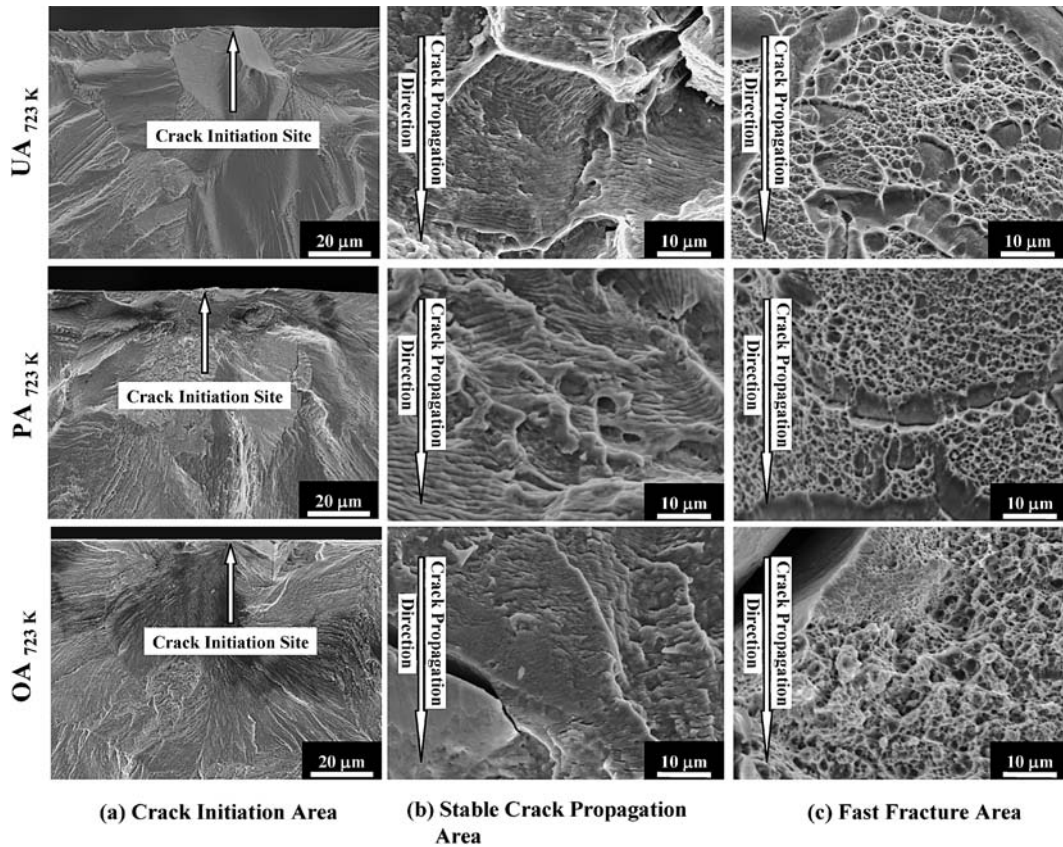


Fig. 12 SEM fractographs of (a) crack initiation area, (b) stable crack propagation area and (c) fast fracture area in UA_{723K}, PA_{723K} and OA_{723K} obtained from fatigue tests in air.

UA_{673K}にて最も強く表われている。673 Kでの時効処理の場合、いずれの条件でも、その急速破断部には、非常に微細なデンプル(UA_{673K}, PA_{673K}およびOA_{673K}での平均直径は、それぞれ約1.1 μm, 約0.5 μmおよび約0.5 μm)が確認できる。また、PA_{673K}と比較してα相の粒界への析出が顕著にみられたOA_{673K}では、安定き裂進展領域および急速破断部に、粒界に沿う割れが多数観察される。

Fig. 12にUA_{723K}, PA_{723K}およびOA_{723K}における高サイクル疲労寿命領域における疲労破面のSEM写真を示す。723 Kでの時効処理の場合における疲労き裂は、いずれも試験片表面から発生しており、また、それらの発生形態は673 Kでの時効処理の場合のそれと類似している。723 Kでの時効処理では、いずれの場合にもその安定き裂進展領域にて、不明瞭であるがストライエーション(UA_{723K}, PA_{723K}およびOA_{723K}での幅は、それぞれ約0.8 μm, 約1.0 μmおよび約0.9 μm)が観察できる。また、それらの急速破断部では、いずれの場合にも、他の温度での時効材と比較して粗大なデンプル(UA_{723K}, PA_{723K}およびOA_{723K}での平均直径は、それぞれ約1.7 μm, 約1.4 μmおよび約1.1 μm)を呈している。673 Kでの時効処理を施した場合のそれと比較してより延性的な破壊形態となっている。また、OA_{723K}では、前述したOA_{673K}と同様に、安定き裂進展領域および急速破断部にて、粒界割れが確認できる。

以上のことから、TNTZ合金では、時効処理により母相中にω相が析出する場合、析出強化による疲労強度上昇への寄与は小さく、脆化することがわかる。一方、時効処理に

より母相中にα相が析出する場合、析出強化による疲労強度の上昇への寄与がω相の析出と比較して高くなるが、その析出形態の違いにより疲労強度が変化すると言える。α相が微細析出すると疲労強度は、著しく上昇するが、疲労比が低くなり、脆化傾向が高くなる。一方、析出するα相が比較的粗大であると、疲労強度は、微細析出時と比較してやや低下するが、疲労比が高くなり強度-延性バランスが良好となる。さらに、α相の析出サイトが母相の粒内から粒界へ移ると、疲労強度および疲労比は、低下する。

4. 結 言

生体用β型チタン合金であるTNTZ合金の種々の時効温度における重時効、最高時効および過時効状態におけるマイクロ組織と力学的特性との関係を調査・検討した結果、以下の結言を得た。

(1) 573 K, 673 Kおよび723 Kでの時効処理を施したTNTZ合金のビッカース硬さは、それぞれ時効時間2419.2 ks, 3024.0 ksおよび1209.6 ks付近にて最高の硬さを示す。

(2) TNTZ合金において、573 Kの比較的低温にて時効処理した場合、β相中にω相が析出する。一方、723 Kでの比較的高温にて時効処理した場合、β相中にα相が析出する。また、両温度の間である673 Kの場合では、保持時間初期にてω相が析出するが、その時効時間が長くなるとα相の析出が生じる。

(3) TNTZ合金において、673 Kおよび723 Kにて時効

処理した場合、最高時効付近の時効時間にて、 α 相の析出サイトが主に粒内から粒界へ遷移する。

(4) 573 K, 673 K および 723 K にて時効処理を施した TNTZ 合金の引張強さは、最高時効までの間、時効時間の増加に伴ない上昇する。しかし、過時効領域では、引張強さが減少する。また、いずれの時効温度においても、伸びは時効時間の増加とともに低下する。

(5) TNTZ 合金の疲労限は、573 K, 673 K および 723 K のいずれの時効温度でも最高時効において最も大きくなる。TNTZ 合金の疲労限は、時効処理による ω 相の析出と比較して、 α 相の析出により良好な上昇傾向を示す。また、粒内析出する α 相のサイズが粗大化すると、疲労強度は若干低下するが、疲労比は向上する。

最後に、本研究の一部は、平成 16 年度文部科学省科学研

究費基盤研究(A)、平成 16 年度財団法人金属学会教育資金および豊橋技術科学大学未来技術流動研究センターの援助を受けて遂行されたことを記し、感謝申し上げる。

文 献

- 1) ASTM Designation F 136-98, Section 13 Medical Device and Services, 1999 Annual Book of ASTM Standards.
- 2) M. Niinomi: *Met. Mat. Trans. A* **32A**(2001) 477-486.
- 3) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: *Mater. Sci. Eng. A* **A243**(1998) 244-249.
- 4) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2970-2877.
- 5) M. Niinomi: *Biomaterials* **24**(2003) 2673-2683.
- 6) M. Niinomi, T. Hattori and S. Niwa: *Biomaterials in Orthopedics*, eds. M. J. Yaszemski, D. J. Trantolo, K. U. Lewandrowski, V. Hasirci, D. E. Altobelli and D. L. Wise: Marcel Dekker, INC (2004) pp. 41-62.
- 7) T. Akahori, M. Niinomi, K. Ishimizu, H. Fukui and A. Suzuki: *Japan Inst. Metals* **67**(2003) 652-660.