

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 合金の時効特性と機械的性質*1

新家光雄¹ 赤堀俊和¹ 山口智大^{1,*2} 春日敏宏²
福井壽男³ 鈴木昭弘⁴

¹豊橋技術科学大学生産システム工学系

²名古屋工業大学材料工学科

³愛知学院大学歯学部

⁴大同特殊鋼株式会社技術開発研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 10 (2003), pp. 604-613

© 2003 The Japan Institute of Metals

Aging Characteristics and Mechanical Properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Coated with Calcium Phosphate Invert Glass-Ceramic for Biomedical Applications

Mitsuo Niinomi¹, Toshikazu Akahori¹, Tomohiro Yamaguchi^{1,*2}, Toshihiro Kasuga², Hisao Fukui³ and Akihiro Suzuki⁴

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

²Department of Materials Science and Engineering Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466-8555

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

⁴R&D Laboratory, Daido Steel Co., LTD., Nagoya 457-8584

Aging characteristics and mechanical properties of biomedical β type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, coated with calcium phosphate invert glass-ceramic were investigated.

Vickers hardness values of cross sections of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, TNTZ, prepared for dip-coating treatment, DCT, composed of a firing treatment, FT, at 1073 K for 0.9 ks or 3.6 ks followed by furnace cooling and conducted with only FT are almost the same, and are around 240 Hv. This value is much higher than that of TNTZ prepared for solution treatment, ST, at 1063 K for 3.6 ks. The increasing hardness is due to the precipitation of ω phases in the matrix, β phase, during FT. Tensile bonding strength of 5 μ m thick coating layer of calcium phosphate invert glass-ceramic on TNTZ is not degraded by aging, but 20 μ m thick coating layer is degraded. The modulus of elasticity of TNTZ prepared for DCT or aging after DCT is relatively higher than that of TNTZ prepared for ST, that is, around 80 GPa and 110 GPa, respectively.

(Received June 30, 2003; Accepted August 25, 2003)

Keywords: biomaterial, β type titanium alloy, titanium-29 mass% niobium-13 mass% tantalum-4.6 zirconium, bioactive surface coating, microstructure, aging treatment, tensile properties and tensile bonding strength

1. 緒 言

一般に、人工材料を用いて作製された生体用器具を骨欠損部等に埋入すると、生体内ではそれを異物として認識し、コラーゲン繊維膜で取り囲み周囲の骨から隔離させようとする生体反応を示す^{1,2)}。しかし、使用する材料によっては、その繊維膜を全く作らず骨と化学的に結合する。それらを満たす材料としてこれまでにリン酸カルシウム系セラミックス、ケイ酸系ガラスおよびリン酸カルシウム系ガラス等が硬組織代替器具のセラミックス材料として開発されている^{3,4)}。こ

れらは、生体活性セラミックスと呼ばれ、生体内においてその表面に骨の組成および構造が類似したハイドロキシアパタイト層を生成させることが可能である。

近年、次世代の硬組織代替器具用材料として生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金が著者らによって研究・開発され、実用化に向けての基礎的な力学的特性および生体適合性の調査が行われている⁵⁻⁹⁾。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金は、溶体化処理時において約 60 GPa の低弾性率を示し、加工熱処理によって強度・延性バランスを比較的容易に制御可能であり、さらに細胞毒性が他の生体用金属材料と比較して極めて低いことが実証されている¹⁰⁾。しかし、生体適合性が他の生体用金属材料と比較して良好とされる Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金においても、骨に対して生体活性を得るためには表面処理等によるさらなる生体適合性の向上が必要と考えられる。現在、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr

*1 2002 年 11 月 2 日日本金属学会秋期大会において一部発表

*2 豊橋技術科学大学大学院生、現在：愛三工業(株)(Graduate Student of Toyohashi University of Technology, Present address: AISAN KOUGYOU, LTD.)

合金表面へリン酸カルシウム系ガラス(60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂: Calcium phosphate invert glass(CPIG))を塗布後, 大気中にて 1000 K 以上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-ceramic(CPIGC))を強固に接合させるディップコーティング処理が研究されている^{11,12)}. しかし, 本処理の焼成工程時において, 大気中にて Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の通常の溶体化温度(1063 K)以上にて加熱後保持されるため, 本合金の機械的性質の低下が懸念される. したがって, コーティング処理後に時効処理等による機械的性質の改善が必要であると考えられる. しかし, 本合金の時効挙動が通常(溶体化処理材)のそれと異なる可能性があり, また, 時効処理において Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金と CPIGC との熱膨張率の差が生じ, 本合金とコーティング層との境界において割れおよび剥離が生じる可能性が考えられる. そこで, 本研究では, 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 合金の時効特性およびコーティング層形態を調査し, 機械的性質に及ぼすコーティング処理および時効処理の影響について調査・検討した.

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には, 直径 ϕ : 11 mm の Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(以後, TNTZ と称す)合金(Nb: 29.0, Ta: 12.7, O: 0.07, Fe: 0.04, C: 0.01, N: 0.01, Ti: bal., mass%)の熱間鍛造丸棒を用いた.

2.2 溶体化処理

本供試材につき, ディップコーティング処理前の熱処理として溶体化処理(ST)を行った. ST は真空中で行い, β トランザス直上の 1063 K で 3.6 ks 保持後, 水冷(WQ)を施した(以後, 上記熱処理材を ST 材と称す).

TNTZ 合金に施した溶体化処理工程の模式図を Fig. 1(a) に示す.

2.3 試験片

硬さ試験では, ST 材より硬さ試験片(直径 ϕ : 10 mm および厚さ t : 2.0 mm)を機械加工により作製し, 試験片表面に #1500 までのエメリー紙による湿式研磨後, サンドブラ

スト処理により平均表面粗さ(Ra)を一定(Ra : 2 μ m)とした. また, 以下に示す各試験片表面の粗さは, 硬さ試験片表面に施した湿式研磨およびサンドブラスト処理を施し Ra を一定とした.

引張接着強度試験では, ST 材より ASTM C633¹³⁾ に準拠した引張接着強度試験片(直径 ϕ : 10 mm および高さ h : 20 mm)を機械加工により作製した.

引張試験では, ST 材より JIS Z2201 4 号¹⁴⁾ に準拠した丸棒引張試験片(直径 ϕ : 10 mm および標点間距離 l : 20 mm)を機械加工により作製した.

弾性率測定評価では, ST 材より弾性率測定用試験片(直径 ϕ : 10 mm および長さ l : 70 mm)を機械加工により作製した.

2.4 ディップコーティング処理

ディップコーティング処理(以後, DCT と称す)として, 上記試験片のディッピングに用いるリン酸カルシウム系インバートガラス(60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂: Calcium phosphate invert glass(CPIG))スラリーを作製するため以下に示す処理を行った. CaCO₃, H₃PO₄, TiO₂ および Na₂O を原料に用いて調合した混合物を乾燥後, 大気中の 1673 K で 1.8 ks 保持することで熔融し, その熔融物をステンレス板上に流し出してアイロンプレス急冷することで厚さ 0.3~1.0 mm 程度のガラスシートを作製した. その後, そのシート(40 g)とメタノール(50 mL)とを混合し, 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 μ m 以下の CPIG 粉末を作製した. 粉碎処理後, 乾燥させた CPIG 粉末および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 で引き上げた後, 乾燥処理として大気中にて 1.8 ks 保持のディップ処理を施した.

ディップ処理後に施す焼成処理で合金表面とリン酸カルシウム結晶化ガラス(60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂: Calcium phosphate invert glass-ceramic(CPIGC))との界面に形成されるリン酸チタニウム(Titanium phosphate(TP))および組成傾斜層の厚さは約 3 μ m¹²⁾ であると報告されている. したがって本研究では, ガラス粉末に混合するメタノール量を 20 mL および 40 mL とし, CPIG スラリーの濃度を变化させることで CPIGC 層の厚さをそれぞれ約 20 μ m および 5 μ m に制御した.

各ディップ処理後, 大気中にて 0.08 K/s で 1073 K まで

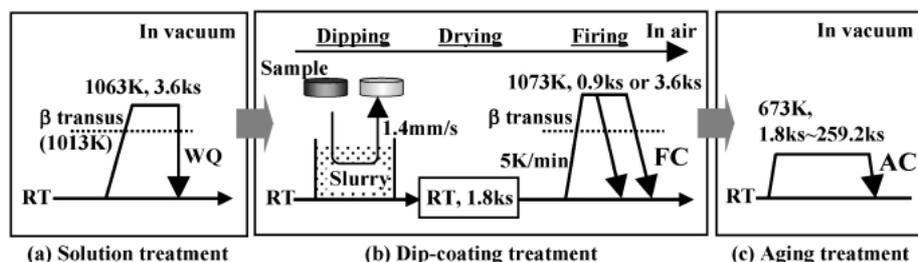


Fig. 1 Schematic drawings of (a) solution treatment, (b) dip-coating treatment and (c) aging treatment. RT, WQ, FC and AC indicate room temperature, water quenching, furnace cooling and air cooling, respectively.

加熱し、厚さ約 20 μm のコーティング層を有する試験片(以後、DC₂₀ 材と称す)では、大気中にて 1073 K で 3.6 ks 保持後、室温 (295 K) まで炉冷する DCT を、厚さ約 5 μm のコーティング層を有する試験片(以後、DC₅ 材と称す)では、大気中にて 1073 K で 0.9 ks 保持後、室温 (295 K) まで炉冷する DCT を施した。また、DCT 時の焼成処理の影響を調査するため、CPIG スラリーに浸漬させず、その後の DC₂₀ 材および DC₅ 材における焼成処理と同じ温度履歴を与えた各試料(以後、FT₂₀ 材および FT₅ 材と称す)も同時に用意した。

TNTZ 合金に施した DCT 工程の模式図を Fig. 1(b) に示す。

2.5 時効処理

DCT および焼成処理のみを施した各試験片につき、真空中にて 673 K で 1.8 ks, 3.6 ks, 10.8 ks, 18.0 ks, 25.2 ks, 43.2 ks, 64.8 ks, 86.4 ks, 172.8 ks および 259.2 ks 保持後、空冷の時効処理(亜時効状態)を施した。

TNTZ 合金に施した時効処理工程の模式図を Fig. 1(c) に示す。

2.6 ミクロ組織観察

DCT および焼成処理のみを施した本合金につき、光学顕微鏡によるミクロ組織観察を行った。各試験片を機械加工により 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、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。

2.7 X 線回折

DCT および焼成処理のみを施した本合金につき、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 線管球として CuK α を使い、管電圧 40 kV および管電流 30 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、コーティング層直下における本合金の析出相の同定では、エメリー紙による湿式研磨によりコーティング層を除去した試験片表面、さらに湿式研磨にて同面から約 50 μm および 1000 μm の深さまで研磨して得た試験片表面にて X 線回折を行った。

2.8 硬さ測定

DCT および焼成処理のみを施した各試験片を機械加工により L 方向に平行に切断後、断面に #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を用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施した後、コーティング層と TNTZ 合金との境界面から 1000 μm の深さにおける硬さを、微小硬度計を用いて測定し、時効硬化特性を調査した。

硬さ試験では、押込み荷重 0.49 N 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。

2.9 コーティング層境界および試験片表面近傍の観察

DC₂₀ 材および DC₅ 材ならびに時効処理を施した両試料におけるコーティング層境界および試料表面近傍の観察では、各試験片を機械加工により L 方向に平行に切断後、断面に #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を用いたバフ研磨により鏡面仕上げを施し、白金にて蒸着を施した後、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。

2.10 引張接着強度試験

引張接着強度試験では、DC₂₀ 材および DC₅ 材ならびに種々の時効処理を施した円柱状試料を用いた。各引張接着強度試験片のコーティング層表面につき歯科用接着剤を塗布し、同寸法のステンレス製の試験片と接着させた。その後、室温 (295 K) の大気中にて乾燥後、容量 98 kN のインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 1.67×10^{-5} m/s にて室温 (295 K) の大気中で行った。荷重は、試験機のロードセルにより測定した。

引張接着強度試験の模式図を Fig. 2 に示す。

2.11 引張試験

引張試験では、ST 材、DC₂₀ 材、DC₅ 材、FT₂₀ 材、FT₅ 材および 673 K で 259.2 ks の時効処理を施した DC₅ 材を用いた。引張接着強度試験で用いた試験機を用い、クロスヘッド速度 8.33×10^{-6} m/s にて室温 (295 K) の大気中で同試験を行った。荷重は試験機のロードセルにより測定した。歪の検出は試験片評点間に貼り付けた歪ゲージを用いて測定した。

2.12 破面観察

破面観察は、引張接着強度の各破断試験片の破面部位を機械加工により切り出し、超音波洗浄後、SEM を用いて行った。

2.13 弾性率測定

弾性率測定には、ST 材、DC₂₀ 材、DC₅ 材および 673 K で 259.2 ks の時効処理を施した DC₅ 材を用いた。同測定は、室温 (295 K) の大気中にて自由共振式弾性率測定装置を

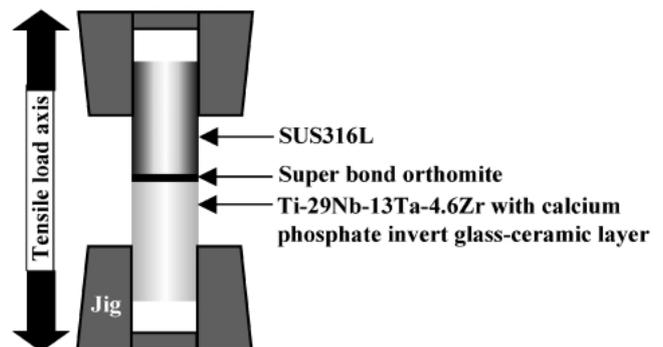


Fig. 2 Schematic drawing of tensile bonding strength testing system.

用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 ミクロ組織

Fig. 3 に ST 材の光学顕微鏡によるミクロ組織写真および X 線回折結果を示す。

TNTZ 合金の溶体化処理は、 β トランザス (1013 K) より 50 K 上の温度で行われているため、ST 材のミクロ組織は、粒内および粒界ともに析出相は観察されず、平均結晶粒直径 20 μm の等軸組織を呈している。この等軸相は X 線回折結果 (Fig. 3(b)) から β 相であることがわかる。

Fig. 4 に 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した ST 材における光学顕微鏡によるミクロ組織写真および X 線回折結果を代表的に示す。

時効処理を施した ST 材のミクロ組織は、ST 材のそれ (Fig. 3(a)) と同等の β 粒直径を有し、その粒内に 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。同熱処理を施した TNTZ 合金冷間圧延材のミクロ組織では、析出物の形

状は、長軸が約 100 nm の針状 α 相が確認されており、非常に微細な析出相が β 粒内に緻密に析出する傾向を示す⁹⁾。TEM による回折条件を変化させた場合、非常に微弱ながら (1011) に ω 相の回折反射が認められ、上述したように α 相の析出に加え、 ω 相の存在も明らかとされている。X 線回折結果から (Fig. 4(b))、673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した ST 材では、析出相が主に α 相であることが確認できる。

Fig. 5 に DC₂₀ 材の光学顕微鏡によるミクロ組織写真および X 線回折結果を示す。

DC₂₀ 材のミクロ組織は、コーティング層と 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、酸素富化領域である α ケースと考えられる領域を呈する。 α ケースから試験片内部におけるミクロ組織は ST 材のそれ (Fig. 3(a)) とほぼ同様である。また、X 線回折結果より、コーティング層と TNTZ との境界面では β 相、 α 相、TiO₂ および TP (NaTi₂(PO₄)₃) の回折ピークが認められる。また、試験片表面から深さ約 1000 μm では ω 相の回折ピークが若干認められる。この ω 相は、焼成処理時に析出したと

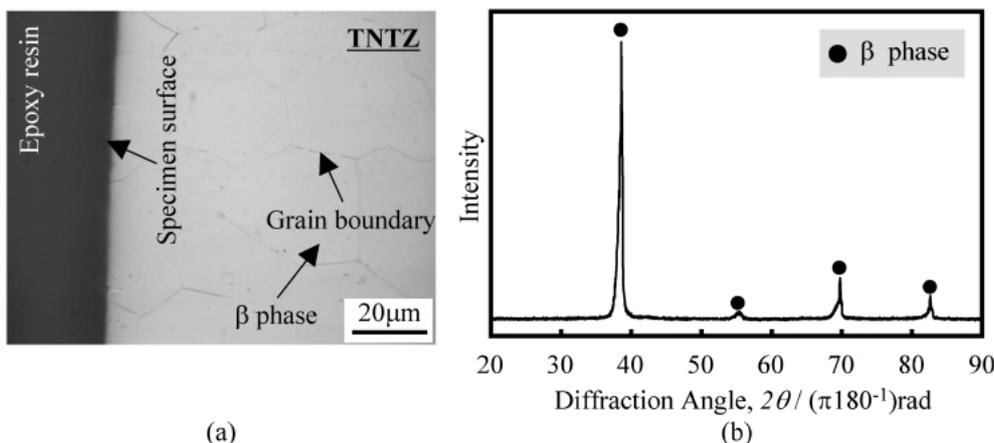


Fig. 3 (a) optical micrograph and (b) X-ray diffraction profile of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) conducted with solution treatment at 1063 K for 3.6 ks.

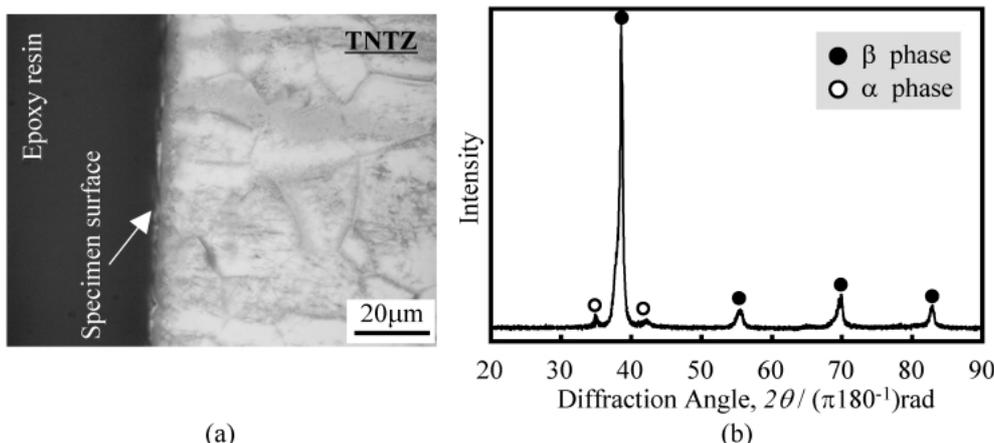


Fig. 4 (a) optical micrograph and (b) X-ray diffraction profile of TNTZ aged at 673 K for 259.2 ks after solution treatment at 1063 K for 3.6 ks.

考えられる。

Fig. 6 に FT₂₀ 材の光学顕微鏡によるマイクロ組織写真および X 線回折結果を示す。FT₂₀ 材のマイクロ組織は、DC₂₀ 材のそれ (Fig. 5(a)) と同様に TNTZ 合金表面において酸化層および α ケースを形成するが、表面の各部位における各層の厚さ変化は小さい。構成層および析出相では、DC₂₀ 材 (Fig. 5(b)) とほぼ同様な回折ピークが認められる。

Fig. 7 に FT 材および DC₂₀ 材につき 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した両試料の X 線回折結果を示す。

時効処理を施した FT₂₀ 材および DC₂₀ 材の構成層および析出相は、それぞれ DC₂₀ 材 (Fig. 5(b)) および FT₂₀ 材 (Fig. 6(b)) とほぼ同様な回折ピークが認められ、DC₂₀ 材の時効処理材では試験片表面から 50 μm の深さにおいても ω 相の回折ピークを確認できる。この場合、FT₂₀ 材および DC₂₀ 材の光学顕微鏡によるマイクロ組織形態は FT₂₀ 材および DC₂₀ 材それとほぼ同等であった。

以上のことから、コーティング層の有無により TNTZ の冷却速度および TNTZ 表面の酸化挙動の著しい変化は生じず、それによるマイクロ組織への影響は低いと考えられる。

3.2 時効硬化特性

Fig. 8 に種々の時効時間にて時効処理を施した ST 材、DC₂₀ 材、FT₂₀ 材、DC₅ 材および FT₅ 材の時効硬化曲線を示す。ここで、図中の BA は、時効処理を施す前の ST 材、DC₂₀ 材、FT₂₀ 材、DC₅ 材および FT₅ 材のビッカース硬さであり、その値はそれぞれ Hv173, Hv232, Hv238, Hv241 および Hv245 である。DC₂₀ 材、FT₂₀ 材、DC₅ 材および FT₅ 材のビッカース硬さはほぼ同等であり、ST 材のそれに比較して著しく大きくなる。時効処理前の DC₂₀ 材、FT₂₀ 材、DC₅ 材および FT₅ 材では、焼成処理後の炉冷過程において、 ω 相が析出することでビッカース硬さが著しく上昇したと考えられる⁹⁾。ST 材では、時効時間 172.8 ks までは緩やか

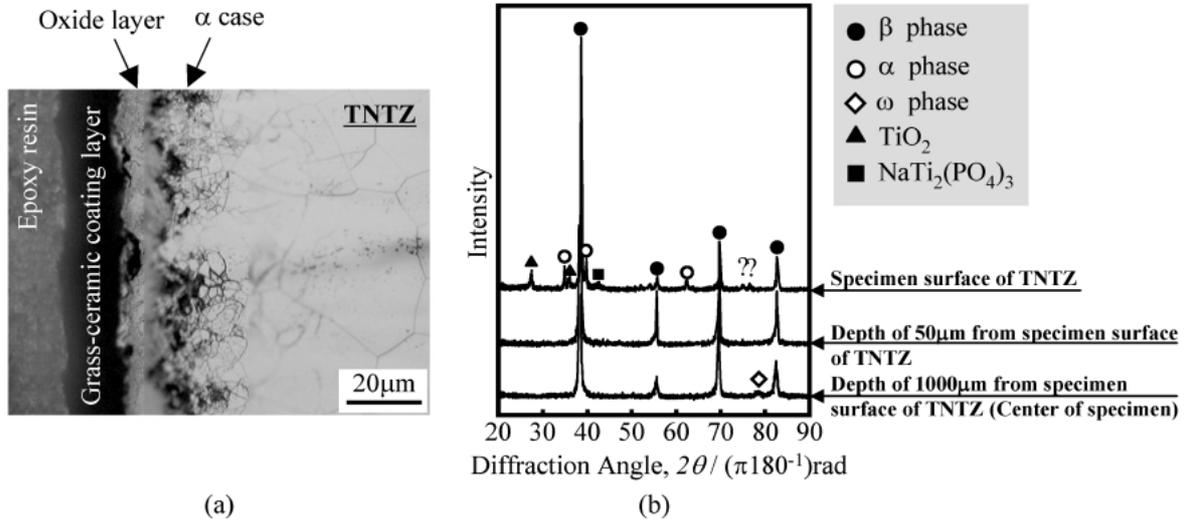


Fig. 5 (a) optical micrograph of cross-section of TNTZ with a coating layer of 20 μm , DC₂₀, and (b) X-ray diffraction profiles from surface to inside of TNTZ of which coating layer is removed as a function of distance.

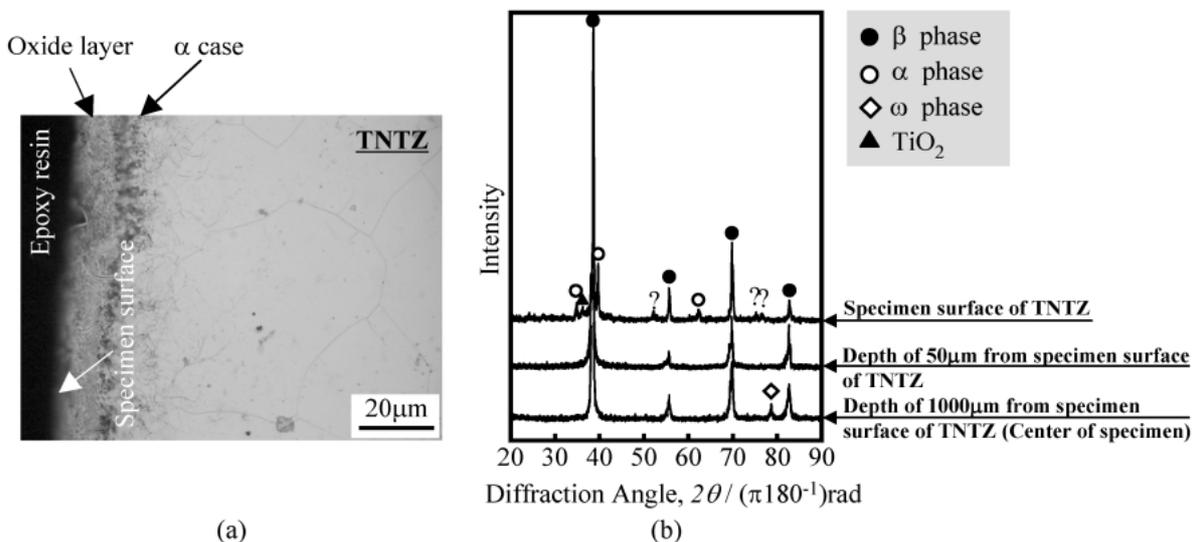


Fig. 6 (a) optical micrograph of cross-section of TNTZ conducted with firing treatment at 1073 K for 3.6 ks, FT₂₀, (b) X-ray diffraction profiles from surface to inside of TNTZ as a function of distance.

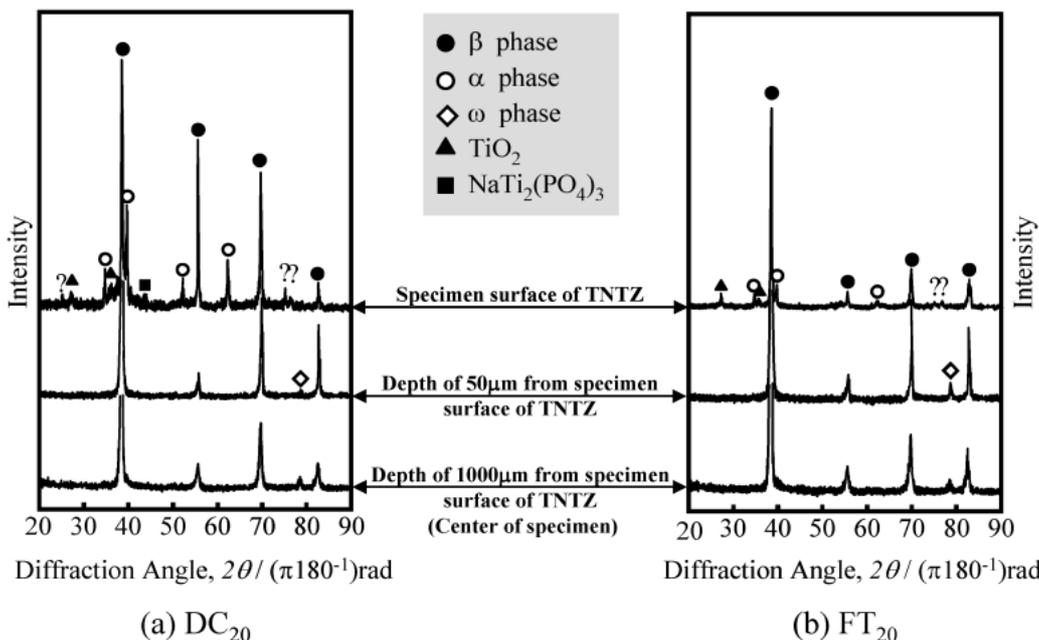


Fig. 7 X-ray diffraction profiles from surface to inside of (a) TNTZ with a coating layer of 20 μm, DC₂₀, where the coating layer is removed, and (b) TNTZ conducted with firing treatment at 1073 for 3.6 ks, FT₂₀, as a function of distance.

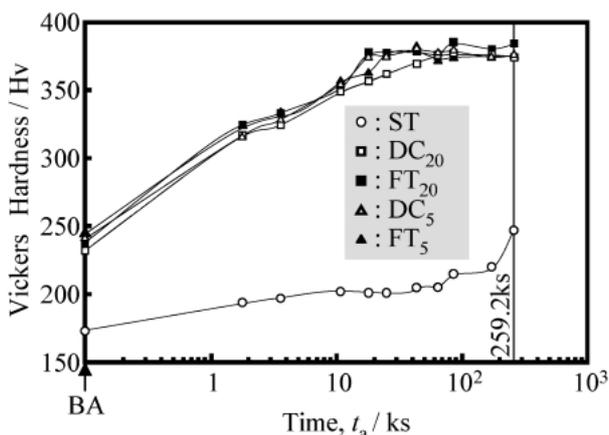


Fig. 8 Aging curves of TNTZ conducted with solution treatment at 1063 K for 3.6 ks, ST, TNTZ with a coating layer of 20 μm, DC₂₀, TNTZ conducted with firing treatment at 1073 K for 3.6 ks, FT₂₀, TNTZ with a coating layer of 5 μm, DC₅, and TNTZ conducted with firing treatment at 1073 K for 0.9 ks, FT₅. BA indicates before aging. Aging temperature is 673 K.

にビッカース硬さが上昇し、その後急激な上昇傾向を示す。時効時間 259.2 ks での ST 材のビッカース硬さは Hv247 であり、時効処理を施す前の DC₂₀ 材, FT₂₀ 材, DC₅ 材および FT₅ 材のそれとほぼ同等の値である。このことから、焼成処理後炉冷(冷却時間約 13.8 ks)を施すことで、硬さ上昇率は、673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した ST 材のそれとほぼ同等となると考えられる。一方、DC₂₀ 材, FT₂₀ 材, DC₅ 材および FT₅ 材の時効時間 10 ks までの範囲におけるビッカース硬さ上昇割合は、1 ks 当たり約 Hv0.53 であり、ST 材のそれと比較して大きく、いずれもほぼ同様の上昇傾向を示している。時効時間 18.0 から 64.8 ks の範囲では、DC₂₀ 材, FT₂₀ 材, DC₅ 材および FT₅ 材のビッカース硬さの上昇が著しく低下し、飽和傾向を示す。この場合、コーテ

ィング層の有無あるいはコーティング層の厚さの相違による時効処理時の硬さ上昇挙動の変化は低いと考えられる。時効時間 259.2 ks における DC₂₀ 材, FT₂₀ 材, DC₅ 材および FT₅ 材のビッカース硬さは、それぞれ Hv374, Hv384, Hv376 および Hv375 である。

Fig. 9 に ST 材および DC₅ 材における種々の時効時間に対する試験片表面から内部におけるビッカース硬さ変化を示す。

ST 材では、時効時間の増加と共に、硬さが試験片表面からその内部においてほぼ同じ値にて上昇するのに対して、DC₅ 材では、各時効時間にて試験片表面から内部(約 100 μm)までビッカース硬さの変化領域を有して、硬さが上昇する。これは、3.1 節で述べたように、真空中にて溶体化処理を施した ST 材と比較して、大気中にて DCT 時の焼成過程を施した DC₅ 材では、TNTZ 合金表面に酸化層および α ケースが容易に形成されるため、表面近傍の硬さが著しく上昇したと考えられる。また、硬さ上昇領域と試験内部の硬さの差は、試験片内部に析出した ω 相による硬さ上昇が顕著であるため時効時間の上昇と共に減少する。この傾向は、DC₂₀ 材, FT₂₀ 材および DC₅ 材の場合においてもほぼ同様であった。

3.3 コーティング層境界近傍の形態

Fig. 10 に DC₂₀ 材, DC₅ 材, および 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した DC₂₀ 材および DC₅ 材のコーティング層と TNTZ 合金との境界近傍の SEM 写真を示す。

DC₂₀ 材では、コーティング層内に多数の数 μm の気孔が確認できるが、コーティング層と TNTZ 合金との境界にき裂および剥離等は認められず、良好な接着性を示している。この場合、TNTZ 合金表面から約 3 μm のコーティング層範囲内では、TNTZ 合金の構成元素である Ti および Nb なら

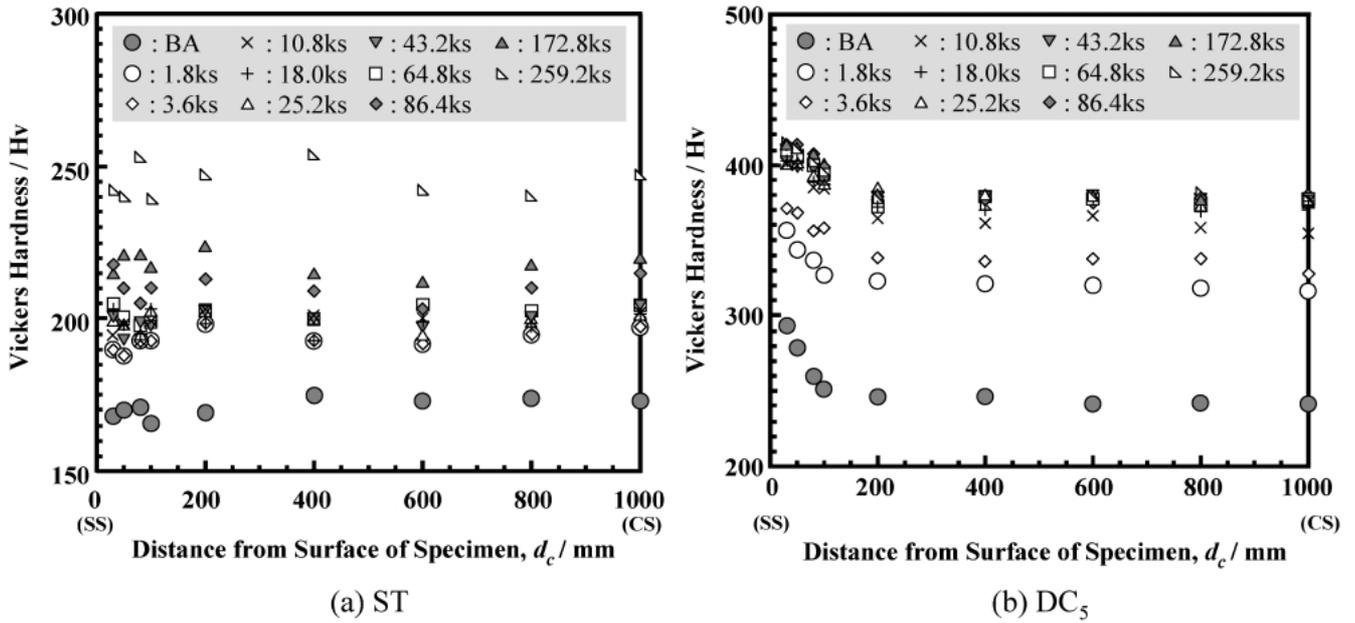


Fig. 9 Hardness profiles of cross section from specimen surface to center of specimen of (a) TNTZ conducted with solution treatment, ST, and (b) TNTZ with a coating layer of 5 μm , DC₅, after aging at 673 K for each time. BA, SS and CS indicate before aging, specimen surface and center of specimen, respectively.

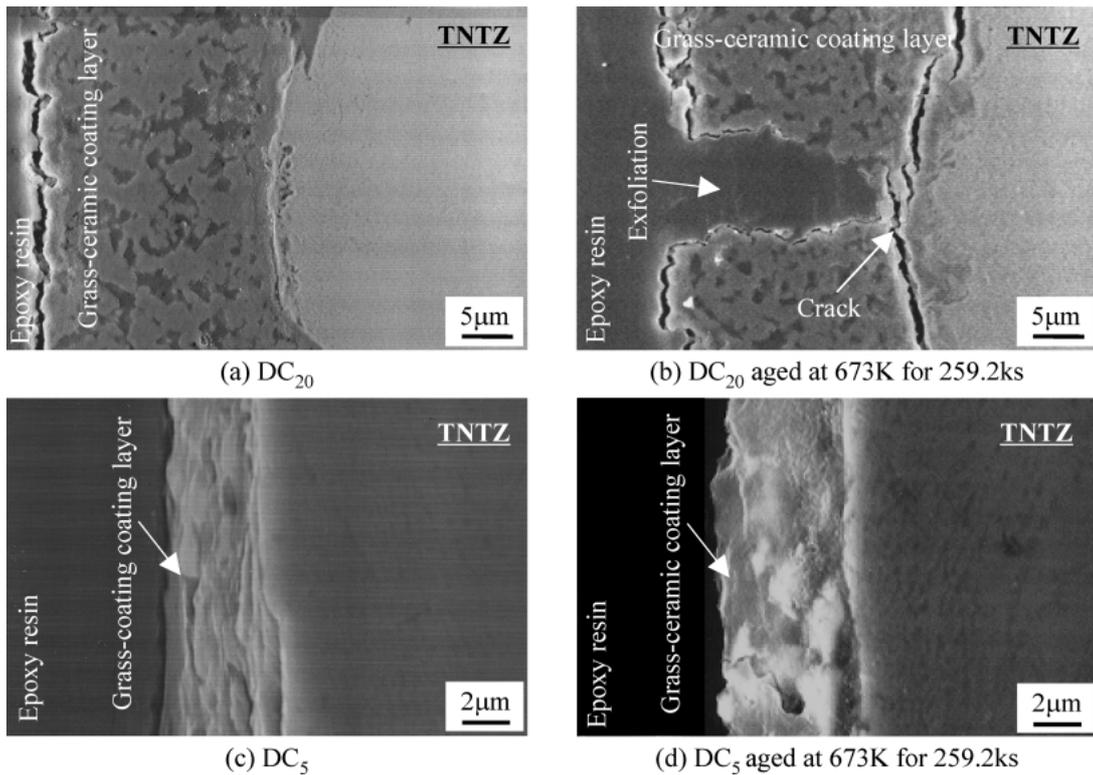


Fig. 10 SEM micrographs of cross section of (a) TNTZ with a coating layer of 20 μm , DC₂₀, (b) DC₂₀ aged at 673 for 259.2 ks, (c) TNTZ with a coating layer of 5 μm , DC₅, and (d) DC₅ aged at 673 for 259.2 ks.

びにコーティング層の構成元素である Ca および P における濃度の傾斜変化を示した¹²⁾。時効処理を施した DC₂₀ 材では、コーティング層あるいはコーティング層と TNTZ 合金との境界あるいはコーティング層において、き裂および剥離が認められる。一方、DC₅ 材および時効処理を施した DC₅ 材では、コーティング層と TNTZ との境界およびコーティ

ング層において剥離およびき裂等は認められない。これは、比較的薄いコーティング層を有する場合、TNTZ 合金とコーティング層との間に存在する TP および組成傾斜層による熱膨張率の緩和効果が大きくなり、空冷時におけるき裂発生が抑制されたと考えられる。

3.4 コーティング層の引張接着強度に及ぼす時効処理の影響

Fig. 11 に種々の時効時間にて時効処理を施した DC₂₀ 材および DC₅ 材の引張接着強度を示す．ここで，図中の BA は時効処理を施す前の DC₂₀ 材および DC₅ 材の引張接着強度であり，その値はそれぞれ約 18 MPa および 15 MPa である．

DC₂₀ 材では，時効時間 3.6 ks において引張接着強度が若干増加(約 20 MPa)する．これは，時効時間 3.6 ks では，TP と TNTZ 合金表面との接着性が若干上昇したためと考えられる．しかし，時効時間 3.6 ks 以降では急激な引張接着強度の低下傾向を示している．この場合，時効時間 259.2

ks での引張接着強度は最も低く，約 7 MPa である．これは，時効時間 3.6 ks 以降では TNTZ 表面の硬さが急激に上昇するため，コーティング層との熱膨張率の格差がさらに広がり，Fig. 10 (b)に示したように多数き裂が生じることで接着面積が減少し，引張接着強度が低下したと考えられる．DC₅ 材においても，時効時間 3.6 ks において引張接着強度が増加する傾向を示し，引張接着強度は最も高い約 25 MPa である．しかし，時効時間 3.6 ks 以降では，DC₂₀ 材のような引張接着強度の顕著な低下傾向を示さない．これは Fig. 10 (c)および (d)に示したように DC₅ 材では，コーティング層における TP および組成傾斜層の割合が約 60%と比較的大きいため，時効時間 3.6 ks 以降においても熱膨張率の差によるコーティング層内のき裂発生が抑制されたと考えられる．したがって，DC₅ 材では，時効処理によりコーティング層と TNTZ 合金との接着性を低下させることなく機械的性質の制御が可能であると考えられる．

3.5 引張接着強度試験後の破面形態

Fig. 12 に引張接着強度試験後の DC₂₀ 材，DC₅ 材，および 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した DC₂₀ 材および DC₅ 材の破面写真を示す．ここで，組成分析の結果より，やや白い部分がコーティング層の主成分であるリン酸カルシウム系結晶化ガラス(CPIGC)，やや黒い部分が TP である．

DC₂₀ 材の引張接着強度試験後の破面では，CPIGC に比べて TP が多く観察されることから，主にコーティング層の組成傾斜層において破断したと考えられる．一方，時効処理を

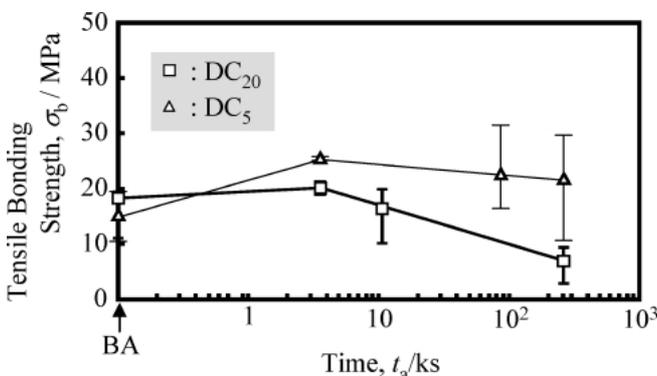


Fig. 11 Tensile bonding strength of TNTZ with a coating layer of 20 μm, DC₂₀, or 5 μm, DC₅, after aging at 673 K for each time. BA indicates before aging.

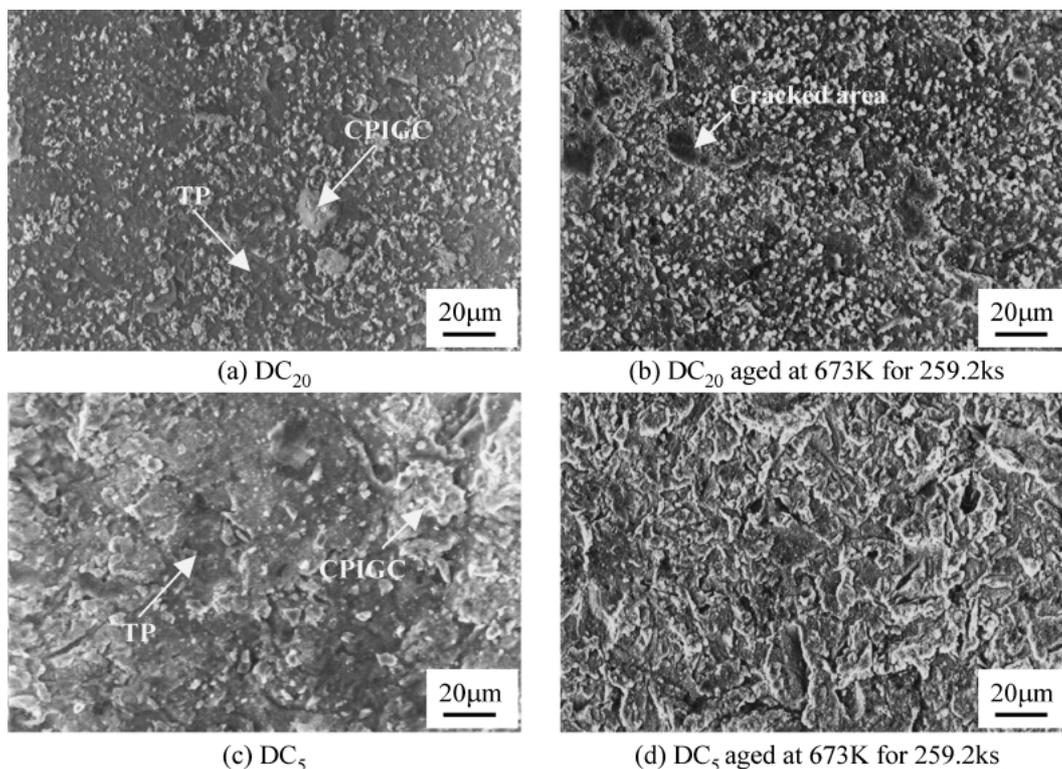


Fig. 12 SEM fractographs of (a) TNTZ with a coating layer of 20 μm, DC₂₀, (b) DC₂₀ aged at 673 for 259.2 ks, (c) TNTZ with a coating layer of 5 μm, DC₅, and (d) DC₅ aged at 673 for 259.2 ks obtained from tensile bonding strength tests. CPIGC and TP indicate 60CaO30P₂O₅7Na₂O₃TiO₂ and NaTi₂(PO₄)₃, respectively.

施した DC₂₀ 材の破面では、TP に比べて CPIGC が多く観察されることから、主に CPIGC 内において破断したと考えられる。また、焼成処理時に生成したき裂に起因すると考えられる破面領域も多数確認できる。

DC₅ 材および時効処理を施した DC₅ 材の両破面は TP に比べて CPIGC が多く確認されることから組成傾斜層内あるいはその直上において主に破断したと考えられる。

3.6 引張特性

Fig. 13 に ST 材, DC₂₀ 材, FT₅ 材, DC₅ 材, FT₂₀ 材および 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した DC₅ 材の引張強さ, 0.2% 耐力および伸びを示す。また, 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した DC₂₀ 材では, コーティング層と TNTZ 合金との境界にき裂等を示したため引張特性試験を行わないこととした。

ST 材の引張強さは約 515 MPa であり, 最も低い値を示しているが, 伸びは 41.8% と最も大きい値を示している。DC₂₀ 材の引張強さは約 727 MPa であり DC₅ 材のそれとほぼ同等の値であるが, DC₅ 材の伸びは DC₂₀ 材のそれより 4% 程度高い値 (21.3%) を示す。DC₂₀ 材および DC₅ 材における引張強さの上昇は, 焼成処理時における TNTZ 合金表面近傍への酸素の侵入による酸化層, α ケースおよび酸素富化領域の形成ならびにその冷却過程における ω 相の析出に起因すると考えられる。また, DC₂₀ 材の伸びの減少は, その試験片内部の硬さが DC₅ 材のそれとほぼ同様であることから (Fig. 8), 比較的長い焼成時間による酸化層領域の増加により, 引張荷重時の断面減少部におけるき裂発生および進展が促進されたと考えられる。また, FT₂₀ 材および FT₅ 材の引張特性は, DC₂₀ 材および DC₅ 材のそれとほぼ同等である。

時効処理を施した DC₅ 材の引張強さは, 約 1200 MPa と他の試料と比較して最も高い値であるが, 伸びは著しく低下する傾向を示す。この強度と伸びと関係は脆化相である ω 相の体積割合の増加とともに顕著になると考えられる。

3.7 弾性率特性

Fig. 14 に ST 材, DC₂₀ 材, DC₅ 材および 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した DC₅ 材の弾性率を示す。

ST 材, DC₂₀ 材および DC₅ 材の弾性率は, それぞれ約 60 GPa, 約 80 GPa および約 80 GPa であり, DCT により約 20 GPa 上昇する。673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した DC₅ 材の弾性率はさらに増加し, 約 110 GPa である。この弾性率の上昇は, DCT 時の焼成処理あるいはその後の時効処理による ω 相の析出により増加すると考えられる。1063 K で 3.6 ks 保持の溶体化処理後, 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した同合金冷間圧延材の弾性率は, 約 86 GPa であり, DCT 後時効処理を施した場合より約 15 GPa 程度低く, $\alpha + \beta$ 型チタン合金である Ti-6Al-4V ELI 合金溶体化あるいは溶体化時効材のそれより若干低い値を示す¹⁰⁾。

以上の結果から, DCT を施した TNTZ 合金では 673 K で時効処理を行う場合, 完全時効に達する前の亜時効条件においても生体材料として十分な引張特性およびやや低い弾性

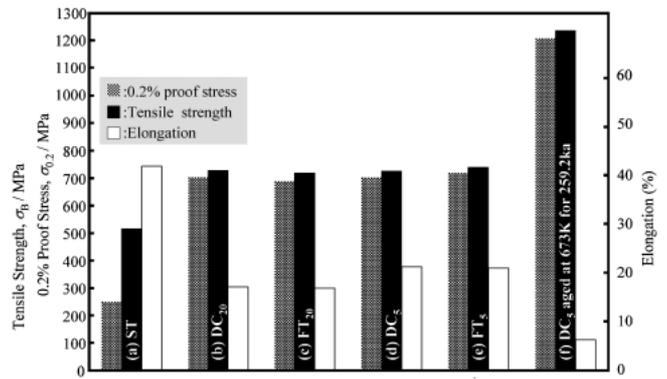


Fig. 13 Mechanical properties of (a) TNTZ conducted with solution treatment, ST, (b) TNTZ with a coating layer of 20 mm, DC₂₀, (c) TNTZ conducted with firing treatment at 1073 K for 3.6 ks, FT₂₀ (d) TNTZ with a coating layer of 5 μ m, DC₅, (e) TNTZ conducted with firing treatment at 1073 K for 0.9 ks, FT₅ and (f) DC₅ aged at 673 K for 259.2 ks obtained from tensile tests.

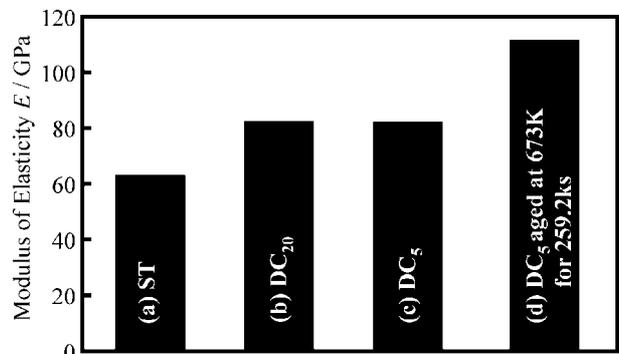


Fig. 14 Moduli of elasticity of (a) TNTZ conducted with solution treatment, ST, (b) TNTZ with a coating layer of 20 mm, DC₂₀, (c) TNTZ with a coating layer of 5 μ m, DC₅, (d) DC₅ aged at 673 K for 259.2 ks.

率を得ることができ, DCT を施した TNTZ 合金の機械的性質は, 時効処理により十分改善することが可能であると考えられる。

4. 結 言

リン酸カルシウム結晶化ガラス (CPIGC) コーティングを施した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) 合金に時効処理を施し, その時効特性および機械的性質の調査・検討を行った。その結果, 以下の結言を得た。

(1) ディップコーティング処理 (DCT) および焼成処理のみを施した TNTZ 合金のマイクロ組織は, 平均結晶粒直径 20 μ m の β 相中に ω 相が析出し, ほぼ同様なマイクロ組織を呈することから, CPIGC の塗布の有無により, TNTZ 合金の冷却速度および同合金表面の酸化挙動の変化はほとんど生じず, それによるマイクロ組織変化は生じないと考えられる。

(2) DCT および焼成処理のみを施した TNTZ 合金のビッカース硬さは, 溶体化処理を施した TNTZ 合金のそれと比較して約 Hv240 と高い値を示す。これは DCT 時の焼成処理における ω 相の析出に起因すると考えられる。

(3) 時効処理を施した厚さ約 5 μm の CPIGC を有する TNTZ 合金の引張接着強度は、同処理を施した厚さ 20 μm の CPIGC を有する同合金と比較して強度の著しい低下傾向は示さない。

(4) DCT, 焼成処理および DCT 後 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した TNTZ 合金の引張強さおよび 0.2% 耐力は、溶体化処理を施した同合金のそれに比べて著しく上昇するが、伸びは減少し、中でも 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した同合金の伸びは約 5% と最も低くなる。

(5) DCT および同処理後 673 K で 259.2 ks 保持の時効処理を施した TNTZ 合金の弾性率は、溶体化処理を施した同合金のそれに比べ 20~50 GPa 程度高くなる。

文 献

- 1) M. Neo, S. Koyani, T. Nakamura, T. Yamamuro, C. Ohtsuki, T. Kokubo and Y. Bandoh: *J. Biomedical Mater. Res.* **26**(1992) 1419-1432.
- 2) T. Kokubo and H. M. Kim: *Materials Mater. Integration* **12**(1999) 39-45.
- 3) L. L. Hench and J. Wilson: *Science* **226**(1984) 630-636.
- 4) L. L. Hench: *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(1991) 1487-1510.
- 5) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, M. Morinaga, H. Suzuki and J. Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane* **86**(2000) 32-39.
- 6) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, H. Suzuki and J. Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane* **86**(2000) 40-46.
- 7) M. Niinomi, T. Akahori, T. Yabunaka, H. Fukui and H. Suzuki: *Tetsu-to-Hagane* **88**(2000) 553-560.
- 8) M. Niinomi, T. Akahori, S. Nakamura, H. Fukui and H. Suzuki: *Tetsu-to-Hagane* **88**(2000) 567-574.
- 9) T. Akahori, M. Niinomi, T. Maekawa, K. Fukui and A. Suzuki: *J. Jpn. Inst. Met.* **66**(2002) 715-722.
- 10) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2970-2977.
- 11) T. Kasuga, T. Mizuno, M. Watanabe, M. Nogami and M. Niinomi: *Biomaterials.* **22**(2001) 577.
- 12) T. Kasuga: *Materia Japan* **39**(2000) 250-255.
- 13) ASTM C-633: Standard Test Method for Adhesion or Cohesive Strength of Flame-Sprayed COATINGS (1999).
- 14) JIS Z 2201: Test Pieces for Tensile Test for Metallic Materials (1998).