

生体用 β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の 熱処理プロセスと力学的性質

黒田 大介*・新家 光雄*²・福井 壽男*³・鈴木 昭弘*⁴・長谷川 二郎*³

Heat Treatment Processes and Mechanical Properties of New
 β -type Biomedical Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy

Daisuke KURODA, Mitsuo NIINOMI, Hisao FUKUI, Akihiro SUZUKI and Jiro HASEGAWA

Synopsis : Practical size ingot of new β -type titanium alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, which was composed of non-toxic elements of Nb, Ta and Zr, with lower modulus of elasticity, high strength and excellent biocompatibility was tried to be fabricated. Then the heat treatment processes of the alloy, which gave a good balance of strength, ductility and modulus of elasticity, were investigated in this study.

Practical size ingot of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr with a weight of 17 kg has been successfully fabricated. The distribution of alloying elements was homogeneous through the ingot. The practical size ingot can be easily hot forged and cold rolled by a total reduction of 98%.

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr which was aged after cold rolling indicates higher strength and lower elongation as compared with those of the alloy aged after solution treatment. In the aging temperature range between 598K and 648K, the alloy indicates relatively higher strength and lower elongation. The precipitation of ω phase increases tensile strength and decreases elongation in the alloy aged between 598K and 643K after solution treatment. In the aging temperature above 673K, the precipitation of α phase increases tensile strength and elongation in the alloy aged after solution treatment. New alloy has excellent strength ductility relationship when aging temperature was above 673K.

Key words: implant material; β -type titanium alloy; non-toxic elements; modulus of elasticity; tensile properties; heat treatment process.

1. 緒言

人工股関節や人工歯根等の硬組織代替器具構成用材料として、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等に優れるTi-6Al-4V ELI合金を中心としたチタン合金が多く使用されるようになってきている。しかし、Ti-6Al-4V ELI合金に含まれるV等に代表される合金元素が体内組織に溶出した場合、細胞毒性や神経毒性等を引き起こす可能性は否定できず¹⁻⁴⁾、同チタン合金の使用が必ずしも生体にとって最適とは言えない状況にある。このような背景から、生体為害性を無視できる合金元素を主体とする生体用チタン合金の開発がなされるようになってきている。例えば、最近の我が国では、生体為害性が無視できると判断されているZr, Sn, NbおよびTa等を主添加元素とする $\alpha+\beta$ 型チタン合金であるTi-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd合金およびTi-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd合金等が生体適合性に優れる新しい生体用チタン合金として研究開発されている⁵⁾。

$\alpha+\beta$ 型の生体用チタン合金が開発される一方、人工骨を代替し永久的に体内に埋入使用してゆくような器具を構成する生体材料には骨との力学的生体適合性をより高める

ことが重要とされ、その点で有利な β 型の生体用チタンの開発が進められている。すなわち、皮質骨の弾性率により近い弾性率を有し、生体為害性の無いチタン合金の開発が行われるようになってきている⁶⁾。

この考えに沿って著者らは、無毒性元素で構成され、低弾性率を示すTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金を設計し、その実験室レベル試料につき検討し、基本的性能が生体用として満足できるレベルであることを実証した⁷⁾。その後、本合金の実用規模の大きさを持つ鋳塊から鍛造加工材を製造することに成功した⁷⁾。

しかし、本合金を実用化するためには、種々の特性を評価・検討する必要がある。そこで、本研究では、本合金の最適な強度および延性バランスをもたらす熱処理プロセスについて検討することを目的とした。すなわち、本研究では、熱処理工程として基本的な溶体化時効処理および基本的な加工熱処理プロセスとして（冷間加工+時効処理）を取上げ、その中の時効条件と引張特性との関係を検討し、さらにはそれらとマイクロ組織との関係を検討した。

平成12年5月2日受付 平成12年6月21日受理 (Received on May 2, 2000; Accepted on June 21, 2000)

* 豊橋技術科学大学大学院生 (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka Tempaku-cho Toyohashi 441-8580)

* 2 豊橋技術科学大学 (Toyohashi University of Technology)

* 3 愛知学院大学歯学部 (School of Dentistry, Aichi-Gakuin University)

* 4 大同特殊鋼(株) 技術開発研究所 (R&D Laboratory, Daido Steel Co., Ltd.)

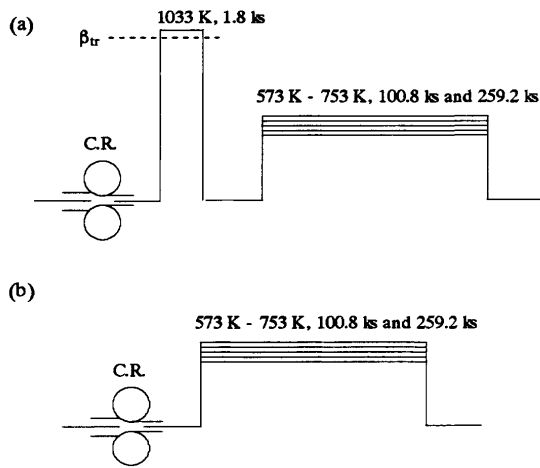


Fig. 1. Schematic diagrams of thermomechanical processes ; (a) aging after solution treatment and (b) aging after cold rolling.

2. 実験方法

2.1 供試材

直径 (ϕ): 6.0×10^{-2} m, 長さ (l): 1 m および重さ約 17 kg の Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の実用規模の棒状鋳塊を高周波誘導加熱溶解法により溶製した。その後, 172 MPa の圧力下で, 1447 K にて 14.4 ks の時間 HIP 処理を施し供試材とした。また, 得られた実用規模の棒状鋳塊の Nb および Ta の偏析状況を調査するために, 棒状鋳塊の上部, 中央部および下部に相当する位置より分析試料を採取し, 各合金元素の成分分析を行った。

2.2 熱処理プロセスおよび引張試験片ならびに弾性率測定用試験片の作製

上述のようにして得られた実用規模の棒状鋳塊に 1223 K および 1113 K での熱間鍛造および冷間圧延を施し, 最終的に厚さ (t): 2.5×10^{-3} m の引張試験片作製の板材とした。

得られた引張試験片作製の板材に Fig. 1 (a) および (b) に示す種々の熱処理を施した後に l : 5.6×10^{-2} m, 幅 (w): 1.2×10^{-2} m, t : 1.5×10^{-3} m および平行部断面積 4.5×10^{-6} m² の平板状の引張試験片を引張軸と圧延方向とが同一となるように機械加工により作製した。

また, 引張試験片作製の板材と同様の手順にて得られた t : 3.5×10^{-3} m の板材から l : 1.5×10^{-2} m, w : 3.0×10^{-3} m および t : 4.0×10^{-3} m の角柱状の弾性率測定用試験片を試験片の長さ方向と圧延方向とが同一となるように機械加工により作製した。

機械加工した引張試験片は, すべて #1500 までのエメリー紙による湿式研磨および $1 \mu\text{m}$ までの Al_2O_3 を用いてのバフ研磨を施し引張試験に供した。弾性率測定用試験片については, 機械加工後に #1500 までのエメリー紙による湿式研磨を施し弾性率測定試験に供した。

Table 1. Chemical compositions of top, middle and bottom positions of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy 17 kg ingot.

| Positions | (mass%) | | | | | | | | | |
|-----------|---------|------|------|-----|------|-------|------|------|------|-------|
| | Ti | Nb | Ta | Zr | Fe | Al | C | N | O | H |
| Top | Bal. | 31.8 | 12.0 | 4.5 | 0.03 | <0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.13 | 0.006 |
| Middle | Bal. | 31.4 | 11.4 | 4.7 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.13 | 0.005 |
| Bottom | Bal. | 31.4 | 11.3 | 4.7 | 0.03 | <0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.16 | 0.005 |
| Ave. | Bal. | 31.5 | 11.6 | 4.7 | 0.03 | <0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.14 | 0.006 |

2.3 引張試験および弾性率の測定

引張試験は, インストロン型試験機 (容量 9.8 kN) を用いて, クロスヘッド速度 8.33×10^{-6} ms⁻¹ にて, 室温・大気中にて行った。また, 弾性率の測定は, 複合振動子法⁸⁾を用いて, 引張試験と同様に室温・大気中にて行った。

2.4 ミクロ組織評価および破面観察

種々の加工熱処理を施した引張試験片のつかみ部を用いて, 光学顕微鏡および X 線回折装置によるミクロ組織観察および析出相の同定を行った。光学顕微鏡観察用の試料は, #1500 までのエメリー紙による湿式研磨およびバフ研磨後に硝酸水溶液 ($\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{HNO}_3=88 \text{ ml}:2 \text{ ml}:10 \text{ ml}$) により腐食を行った。また, X 線回折による析出相の同定は, $\text{CuK}\alpha$ により, 電圧 40 kV および電流 30 mA にて, 光学顕微鏡観察用の試料を用いて回折角 $2\theta=30\sim60^\circ$ の範囲で行った。なお, 送り速度は, $2\theta=1^\circ \text{ min}^{-1}$ であった。

3. 実験結果および考察

3.1 実用規模の棒状鋳塊の化学組成変動

Table 1 に得られた実用規模の棒状鋳塊 (以後, 棒状鋳塊とする) の上部, 中央部および下部における化学組成の分析値を示す。Nb, Ta および Zr について, 棒状鋳塊の各部位での分析値に大きな差は認められない。ただし, Nb は公称値である 29 mass% よりもやや高い値となっており, Ta は公称値である 13 mass% よりもやや低い値となっている。合金元素中で最も融点の低い Zr は 4.7 mass% とほぼ公称値と一致している。以上の結果から, 作製した棒状鋳塊では, 不純物元素である Fe および O を含めて, 添加元素に偏析がないと判断される。

3.2 引張特性に及ぼす時効処理の影響

冷間加工後および溶体化処理後に 573 K から 753 K までの各温度で 100.8 ks および 259.2 ks の時効処理を施した場合の時効温度と引張特性およびビッカース硬さの関係を Fig. 2 (a), (b) および Fig. 3 (a), (b) に示す。なお, 溶体化処理は, 1033 K にて 1.8 ks 保持後水冷である。

100.8 ks および 259.2 ks で時効を行った溶体化時効材においては, Fig. 2 (a) および (b) に示したように, 598 K から 723 K の時効温度範囲で比較的高い引張強さが得られている。しかし, 時効温度の増加に伴い引張強さはわずかに減少しており, 753 K 時効材での引張強さおよび伸びは溶体

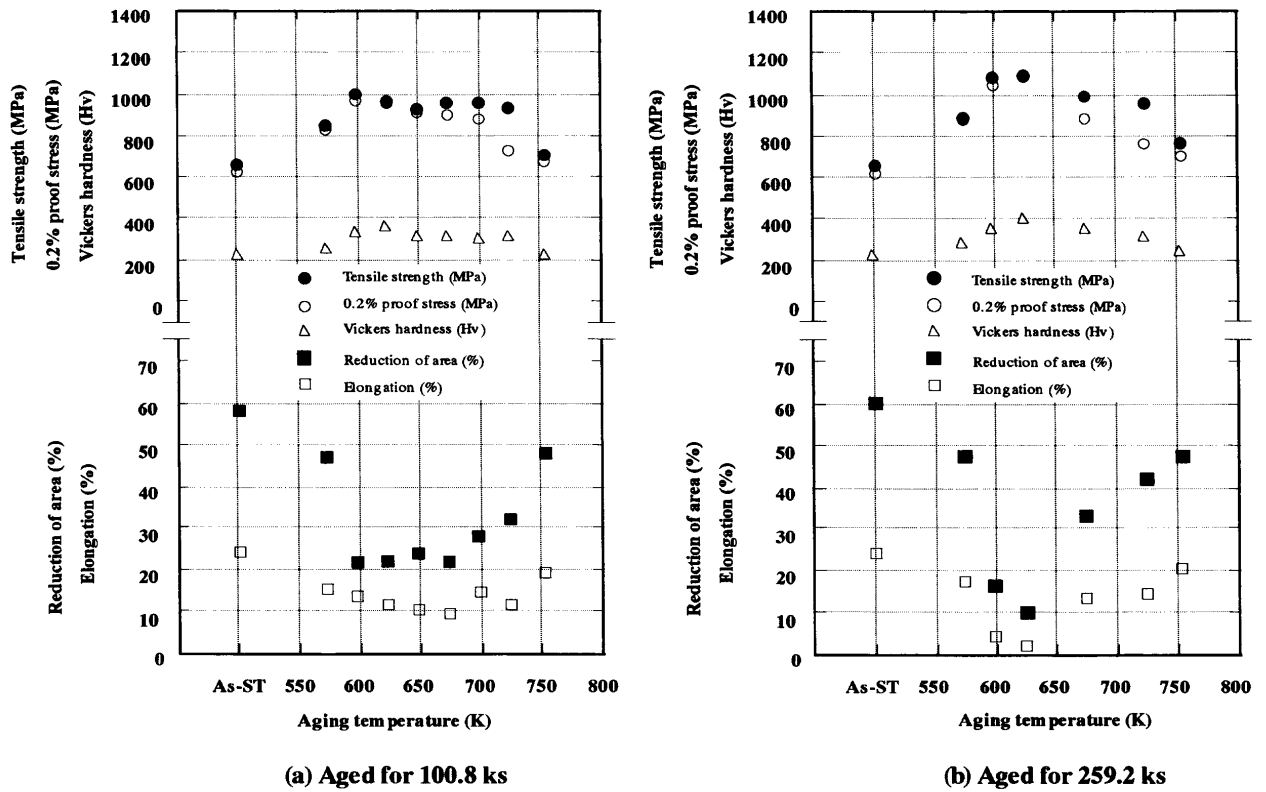


Fig. 2. Mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged after solution treatment at 1033K for 1.8 ks as a function of aging temperature. Aging time is (a) 100.8 ks and (b) 259.2 ks.

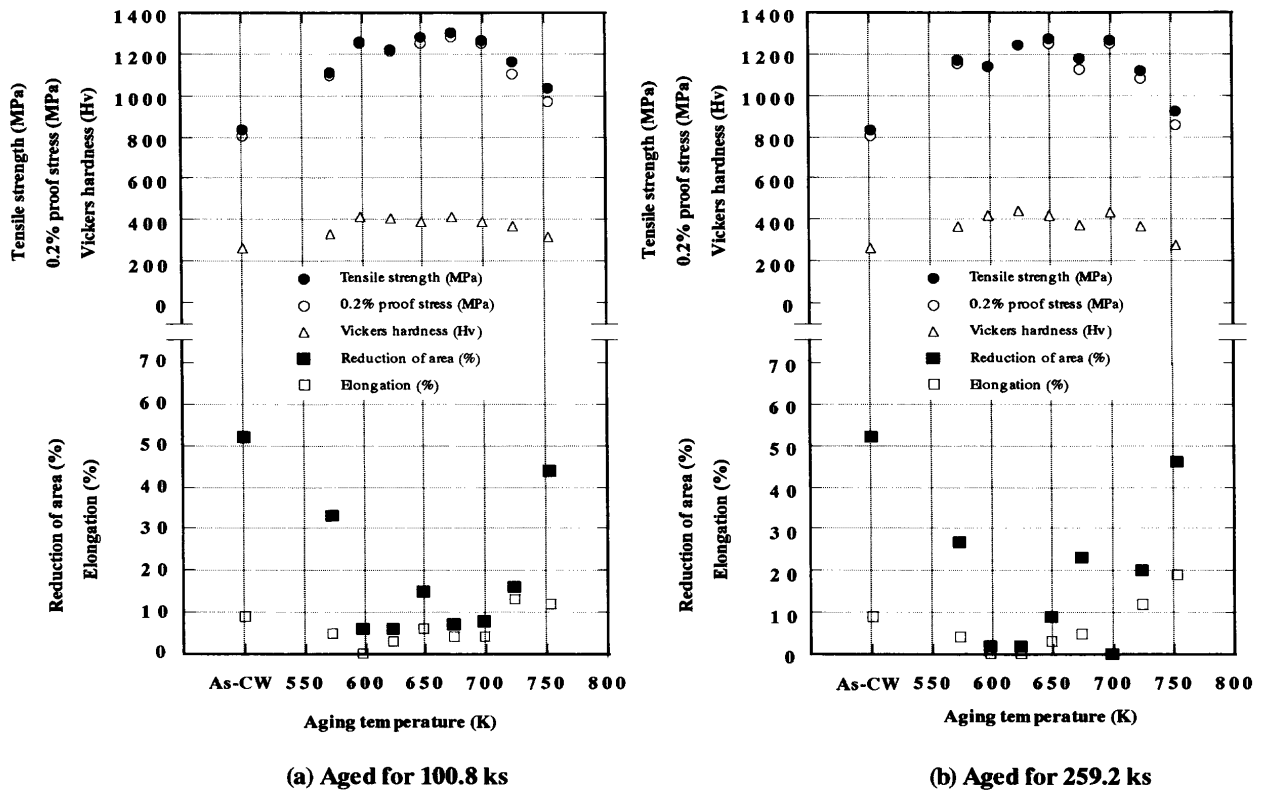


Fig. 3. Mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged after cold rolling as a function of aging temperature. Aging time is (a) 100.8 ks and (b) 259.2 ks.

化まま材と比較してわずかに向上しているに過ぎない。また、Fig. 2 (b)に示したように、598Kおよび623K付近での引張強さの増加が、時効時間の増加に伴い顕著に認められる。引張強さの増加に伴う伸びの減少は、259.2 ksの時効処理材において顕著に認められ、最も高い引張強さが得られている623Kでの時効での伸びはおよそ2%と低い値となっている。しかし、100.8 ksの時効処理材においては、このような顕著な伸びの減少は認められず、623Kの時効で引張強さ990 MPa、伸び12%と良好な強度・延性バランスが得られている。

冷間加工後に時効処理を施した場合については、Fig. 3 (a)および(b)に示したように、100.8 ksおよび259.2 ksの時効処理材ともに同じ時効条件の溶体化時効材と比較して、いずれの時効温度においても高い引張強さが得られているが、伸びは低い値となっている。また、溶体化時効材と同様に598Kから673Kの時効温度範囲において顕著な引張強さの増加が認められるが、673K以上の時効温度では、100.8 ksおよび259.2 ksの時効処理材ともに時効温度の増加とともに引張強さは減少する傾向を示している。また、598K時効材においては、100.8 ksおよび259.2 ksの時効時間ともに1200 MPa程度の高い引張強さが得られているが、弾性域で破断しており、その伸びはほぼ0である。冷間加工時効材では、加工時に導入される原子空孔および転位等の格子欠陥を析出サイトとして α 相が析出する。すなわち、 α 相の析出量は溶体化時効材のそれと比較して多くなるため、より大幅な引張強さの増加が生じたと考えられる。また、 α 相は加工により生じた変形帯に沿って優先的に析出する。冷間加工時効材における伸びの低下の要因のひとつとして、このような加工組織の不均一性^{9,10)}も考えられる。

以上のような結果から、本合金において優れた強度・延性バランスを得るためには、溶体化処理後に598Kから723Kまでの温度範囲で時効処理を施すことが適当であり、現段階では、比較的高い引張強さと伸びが得られた598Kおよび698Kで100.8 ksの時効処理を施すことが望ましいと考えられる。また、本合金の溶体化時効材および冷間加工時効材ともに598Kから623Kまでの比較的低い時効温度範囲内において顕著な引張強さの増加および伸びの減少を示していることから、この時効温度範囲内で脆化相である ω 相¹¹⁾の析出が促進されていると考えられる。

3.3 弾性率に及ぼす時効処理の影響

冷間加工後および溶体化処理後に573Kおよび753Kの時効温度で100.8 ksおよび259.2 ksの時効処理を施した各熱処理材の弾性率をFig. 4に示す。また、比較として既存の生体用チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金 ($\alpha+\beta$ 型合金) およびTi-13Nb-13Zr合金 (β 型合金) の溶体化材および溶体化時効材の弾性率もFig. 4にあわせて示す。設計合金の溶体化材および冷間加工材のそれぞれの弾性率は、およそ75 GPaとほぼ同等の値となっている。しかし、時効処理を

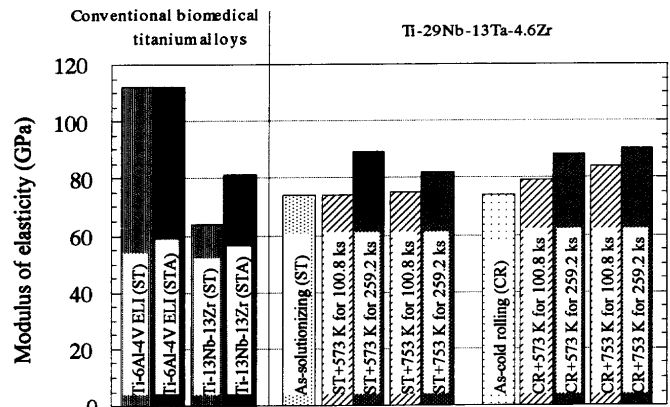


Fig. 4. Comparison of moduli of elasticity of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-6Al-4V ELI and Ti-13Nb-13Zr in each heat treatment. ST, CR and STA indicate as-solution-treated, as-cold rolled and aged after solution treatment, respectively.

施した場合、冷間加工時効材の弾性率は溶体化時効材のそれと比較して高くなっている。また、設計合金の弾性率は時効処理時間の増加に伴い増加しており、この傾向は時効処理時間と引張強さの関係と同様である。設計合金の各熱処理材の弾性率を既存の生体用 $\alpha+\beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金と比較すると、設計合金の弾性率はTi-6Al-4V ELI合金のそれよりも大幅に低くなっていることがわかる。また、既存の生体用 β 型チタン合金であるTi-13Nb-13Zr合金の弾性率と比較すると、設計合金の弾性率は若干高くなっていることがわかる。

3.4 ミクロ組織と機械的性質

上述したように、本合金の溶体化材および冷間加工材を598Kから698Kで時効処理した場合、引張強さの増加に伴う伸びの減少が認められた。そこで、各時効材がどのような析出相によって構成されているかを明らかにするためにX線回折装置を用いて、それら析出相の同定を行った。その結果をFig. 5 (a)および(b)に示す。なお、各時効材の時効時間は100.8 ksである。Fig. 5 (a)に示したように時効による引張強さの増加および伸びの減少が顕著であった598Kおよび623Kで100.8 ksの時間時効処理を施した溶体化時効材においては、 β 相の回折ピークに加えて ω 相の回折ピークがわずかに認められる。しかし、その ω 相の回折ピークは時効温度が高くなるにつれて不明瞭となり673Kでほぼ消失している。それに対して、比較的高い引張強さおよび伸びが得られた698K時効材においては、 ω 相の回折ピークは認められず、 α 相の回折ピークが認められる。溶体化時効材においては、このような α 相の回折ピークは673K以上の時効温度で明確化している。これは、本設計合金の ω 相の析出上限温度が673K付近であることを示唆していると言える。また、溶体化時効材と比較して引張強さの増加および伸びの減少がより顕著に認められた冷間加工時効材では、Fig. 5 (b)に示すようにいずれの時効温度に

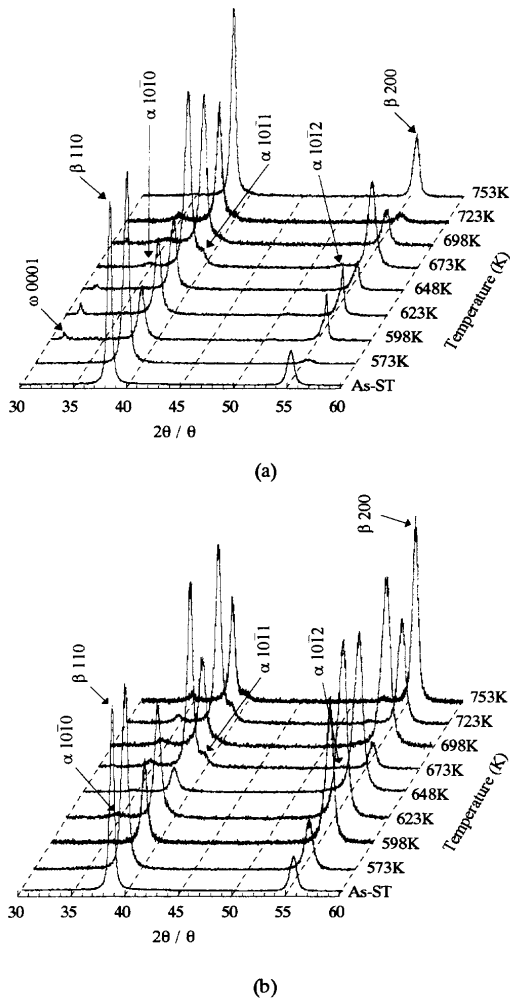


Fig. 5. Changes in X-ray diffraction profiles of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged between 573K and 753K for 100.8 ks after (a) solution treatment at 1033K for 1.8 ks and (b) cold rolling.

においても ω 相の析出は認められない。また、 α 相の回折ピークは溶体化時効材と比較しておよそ 50K 低い 623K の時効温度から認められ、溶体化時効材と同じように時効温度が高くなるにつれてより明確化している。なお、各時効温度で 259.2 ks の時効処理を施した溶体化時効材および冷間加工時効材の X 線回折結果についても同様の傾向であった。

引張試験および X 線回折の結果から、598K から 648K で時効した溶体化時効材の引張強さの増加および伸びの低下には、析出した ω 相が寄与していると考えられる。また、溶体化材を 648K から 723K の時効温度範囲で時効処理した場合、時効初期に ω 相が析出するが、時効時間の増加に伴い ω 相の消失および α 相の析出が生じるため、比較的高い引張強さを維持したまま ω 相の減少に伴い伸びが回復したと考えられる。このような ω 相の消失による伸びの回復は、西村ら¹²⁾が Ti-15Mo-5Zr 合金（以下 15-3 合金と示す）について報告している。また、西村らは 15-3 合金の時効処理において析出する α 相の強度はマトリックスの

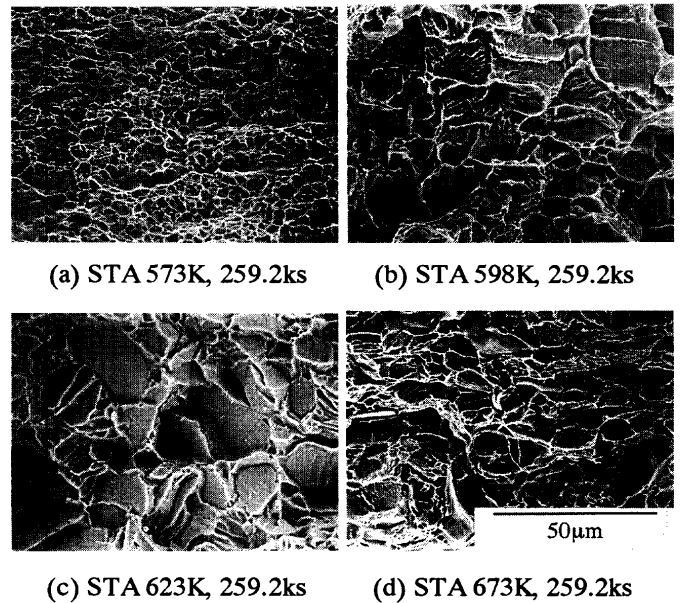


Fig. 6. SEM fractographs of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged at 573K, 598K, 623K and 673K for 259.2 ks after solution treatment at 1033K for 1.8 ks.

強度以下であるため、15-3 合金において優れた強度・延性バランスを得るためには ω 相と α 相を適当に共存させることが必要であるとしている。本合金においても ω 相の析出を生じない 753K 時効材では時効処理による引張強さの増加はそれほど大きくないこと、また ω 相の析出上限温度とした 673K 近傍で高い強度・延性バランスが得られていることから、本合金で析出する α 相の強度はそれほど高くなく引張強さの増加には析出する ω 相の寄与が大きいと考えられる。また、冷間加工時効材においては、冷間加工によって導入された原子空孔および転位等の格子欠陥を析出サイトとして β 相から α 相が直接析出するため、溶体化時効材で観察された ω 相は、低温時効温度範囲内においても同定されなかったと推定される。しかし、冷間加工時効材の引張特性の変化は ω 相の析出を伴う溶体化時効材とほぼ同様の傾向を示していることから、冷間加工時効材においても時効初期（100.8 ks 以下）に ω 相が析出している可能性が考えられる。

今後、溶体化時効材および冷間加工時効材のマイクロ組織についてはより詳細な調査が必要である。

3.5 破面形態

573K から 673K で 259.2 ks の時効処理を施した溶体化時効材の引張試験後の破面の SEM 写真を Fig. 6 に示す。引張強さの上昇に伴う伸びの減少が顕著であった 598K および 623K での時効試料では、粒内破壊によって生じた平面状の破面が認められる。X 線回折の結果から明らかなように、この時効温度範囲内では、脆化相である ω 相の析出が生じている。平面状の破面が多く観察される時効試料ほど伸びが低いことから、 ω 相の析出により粒内へき開破壊が生じ伸びが低下したと考えられる。これは、顕著な引張強さ

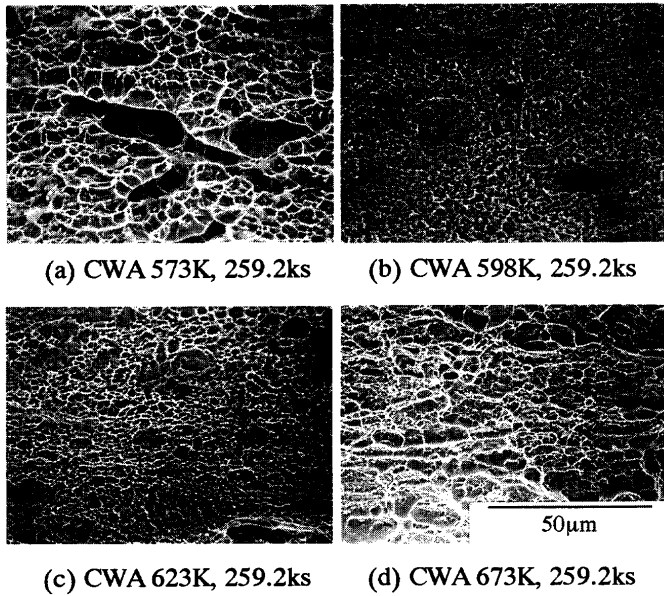


Fig. 7. SEM fractographs of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr aged at 573K, 598K, 623K and 673K for 259.2 ks after cold rolling.

の増加および伸びの低下を示した623K時効材(Fig. 6 (c))においては、大部分がへき開した粒内破壊破面形態を呈しているが、比較的高い強度・延性バランスが得られた673K時効材(Fig. 6 (d))では、わずかな平面状の破面を含む粒界・粒内混合破面形態を呈していることから明らかである。また、これら結果は673K時効材においてX線回折では同定できないごく少量の ω 相が存在していることを示唆している。623K時効材と比較してやや高い伸びが得られた598K時効材(Fig. 6 (b))においては、平面状の破面を有するものの少量のディンプルも認められることから、 ω 相の析出量は623K時効材ほど多くないと考えられる。

573Kから673Kで259.2ksの時間時効処理を施した冷間加工時効材の引張試験後の破面のSEM写真をFig. 7に示す。前述したように、冷間加工時効材は各時効温度において溶体化時効材より高い引張強さを示したが、いずれの時効条件においてもディンプル破面を呈している。そのディンプルの谷の深さは溶体化時効材のそれと比較して浅くなっており、ディンプルの大きさも溶体化時効材のそれと比較して小さい。これは、ディンプルを形成するための空隙の発生サイトとなる析出相が、冷間加工時効材においてより微細に析出していることを示唆している。しかし、冷間加工時効材の破面はディンプルを有するにもかかわらずその伸びは溶体化時効材よりも低い。この原因として前述したように加工組織の不均一性^{9,10)}が考えられるが、外山ら¹³⁾ならびにTerlindeら¹⁴⁾によって微細 α 相の脆化作用が報告されていることから、本合金の冷間加工時効材においても微細 α 相の脆化作用により伸びは減少しているかもしれない。この点については、今後明らかにすべき課題であると考えている。

4. 結言

Nb, TaおよびZr等の無毒性合金元素を構成元素とする新しい生体用 β 型チタン合金Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金の実用規模の棒状鋳塊を作製し、添加元素の分布を調査した。さらに本棒状鋳塊材の優れた強度・延性バランスを得ることのできる加工熱処理条件を見出すために、本棒状鋳塊に基本的な加工熱処理を施した場合のマイクロ組織と引張特性との関係について調査した結果、以下の結論を得た。

(1) 598Kから673Kの温度範囲内で時効処理を施した溶体化時効材において、引張強さの増加および伸びの減少が認められる。また、著しい引張強さの増加および伸びの減少は623K時効材において認められ、さらに時効時間の増加に伴いより顕著となる。そこで、これら溶体化時効材の析出相をX線回折により同定した結果、脆化相である ω 相の析出が認められた。また、本合金の ω 相の析出上限温度と推定した673K近傍で良好な強度・延性バランスが得られたことから、本合金において良好な強度・延性バランスを得るためには α 相と ω 相を適当に共存させる必要があると考えられる。

(2) 冷間加工時効材の引張強さは、いずれの時効温度においても溶体化時効材のそれと比較しておよそ200 MPa高い値を示すが、伸びは溶体化時効材のそれと比較して低い値となる。また、溶体化時効材と同様に598Kから673Kの時効温度範囲内において顕著な引張強さの増加および伸びの減少が認められる。しかし、冷間加工時効材においては、 ω 相は観察されていない。この伸びの減少の原因として、加工組織の不均一性^{9,10)}および微細 α 相の脆化作用^{13,14)}等が考えられるが、現段階ではいずれによるものであるか断言はできない。

(3) 溶体化時効材および冷間加工時効材ともに、673K以上の温度で時効処理を施すことにより、既存の生体用チタン合金とほぼ同等の強度・延性バランスが得られる。しかし、冷間加工時効材と比較して溶体化時効材においては、 α 相の析出サイトが少ないことに加えて、時効析出反応が極めて緩慢なため強度・延性バランスの向上には、少なくとも100.8 ks以上の長時間の時効処理が必要である。

(4) 冷間加工時効材の弾性率は、溶体化時効材のそれと比較して高くなる傾向を示す。また、冷間加工時効材および溶体化時効材の弾性率は時効時間の増加に伴い増加するが、それらの弾性率は既存の生体用チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金と比較してかなり低い。

(5) 引張強さの増加および伸びの減少が顕著であった598Kから643Kで時効処理を行った溶体化時効材では、少量のディンプルに加えてへき開した平面状の破面が観察される。一方、高い強度・延性バランスが得られる673K時効材および723K時効材では、粒界破壊と粒内へき開破面が混在した粒界・粒内混合型破面が観察される。

最後に本研究の一部は、平成11年度愛知学院大学大学院歯学研究科学術フロンティア推進事業、平成11年度文部省科学研究費補助金基盤研究(B)(1)、平成11年度(財)軽金属奨学会教育資金、平成11年度(財)三菱財団自然科学研究助成、平成11年度(財)鉄鋼研究振興助成(B)ならびに平成10年度(財)東海財団研究助成の援助を受けて遂行されたことを記し、感謝申し上げる。また、弾性率の測定にご協力頂いた(株)豊田中央研究所に感謝申し上げます。

文 献

- 1) K.H.Browy and K.H.Kramer: Proc. of 5th Int. Conf. on Titanium, ed. by G.Lütjering *et al.*, Deutsche Gesell. für Metalkunde E. V., Oberursel, (1984), 1381.
- 2) S.G.Steinemann: Proc. of 5th Int. Conf. on Titanium, ed. by G.Lütjering *et al.* Deutsche Gesell. für Metalkunde E. V., Oberursel, (1984), 1373.
- 3) H.Kawahara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **31** (1992), 1033.
- 4) A.Yamamoto, R.Honma and K.Sumita: *J. Jpn. Soc. Bio.*, **14** (1996), 167.
- 5) Y.Okazaki, Y.Ito, A.Ito and T.Tateishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **57** (1993), 332.
- 6) K.K.Wang, L.J.Gustavson and J.H.Dumleton: Medical Applications of Titanium and Its Alloy, ed. by S.A.Brown *et al.*, ASTM STP 1272, Philadelphia, (1996), 76.
- 7) D.Kuroda, M.Niinomi, H.Fukui, M.Morinaga and A.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 602.
- 8) S.Kudo and M.Ozawa: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98** (1990), 653.
- 9) H.Ohyama, H.Nakamori, Y.Ashida and T.Maki: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 222.
- 10) T.Furuhara, H.Nakamori and T.Maki: *Mater. Trans., JIM*, **33** (1992), 585.
- 11) E.Sukedai: *J. Jpn. Inst. Met.*, **56** (1992), 6.
- 12) T.Nishimura, M.Nishigaki and S.Ohtani: *J. Jpn. Inst. Met.*, **40** (1976), 219.
- 13) K.Toyama and T.Maeda: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 617.
- 14) G.T.Terlinde, T.W.Ducring and J.C.Williammes: *Metall. Trans. A*, **14A** (1983), 2101.