

表面酸化処理を施した新生体用 β 型チタン合金の 擬似生体内環境における摩擦摩耗特性

新家 光雄*・赤堀 俊和*・中村 誠一郎*²・福井 壽男*³・鈴木 昭弘*⁴

Wear Characteristics of Surface Oxidation Treated New Biomedical
 β -type Titanium Alloy in Simulated Body Environment

Mitsuo NIINOMI, Toshikazu AKAHORI, Sei-ichiro NAKAMURA, Hisao FUKUI and Akihiro SUZUKI

Synopsis : Wear resistance is one of the important characteristics for biomaterials. An excessive friction wear is one of the main causes of looseness in artificial hip joints because the progress of wear depresses the mobility and load capacity of the artificial hip joints. While, titanium and its alloys are well known to have excellent biocompatibility among the metallic materials. However, wear resistance of titanium and its alloys is considerably lower than that of Co-Cr alloy and SUS316L stainless steel, which are conventional biomaterials. In this study, therefore, the oxidation treatment was carried out to improve wear resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, a new β -type titanium alloy, and Ti-6Al-4V ELI, a typical conventional titanium alloy, for biomedical applications. The following results were obtained.

In oxidized Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, the α phase precipitates below oxide layer on the specimen surface. The highest hardness is obtained in the vicinity of boundary between oxide layer and oxygen solution layer in oxidized Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. When the oxidation treatment is conducted with Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, oxygen solute in the alloy is greater than that in Ti-6Al-4V ELI. Therefore, the oxide layer of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr shows no exfoliation. For a oxidation treatment temperature of 773K, weight loss of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr decreases with increasing treatment time. However, weight loss of Ti-6Al-4V ELI increases in this case. For a oxidation treatment temperature of 1073K, weight loss decreases in both Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and Ti-6Al-4V ELI with increasing treatment time. From the above results, it can be concluded that oxidation treatment is the effective way to improve wear resistance of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr.

Key words : β -type titanium alloy; non-toxic element; friction wear properties; oxide; oxidation treatment.

1. 緒言

高齢社会となった現代社会では、加齢により機能が低下あるいは喪失した心臓および腎臓などの生体軟組織、または骨、関節および歯などの生体硬組織を人工臓器、人工骨、人工歯根および人工関節などの生体人工器具で置換する人が急激に増加すると予測されている。そのため、長期間にわたって安全に埋入できる生体人工器具構成用材料、すなわちバイオマテリアルの開発が重要となっている。近年では、人工股関節を主体として、国内で年間一万数千件、世界中では数十万件の人工股関節置換手術が行われており、それによる運動・荷重支持機能の回復が疼痛除去などに関し顕著な恩恵をもたらしている。

現在、人工股関節や人工歯根等を構成するバイオマテリアルとして、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-4V ELI合金を中心としたチタン合金が主に使用されるようになってきている²⁾。しかし、チタンおよびチタン合金は活性な金属であることから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、既存の生体用合金と比較して耐摩耗性に劣ると言われている³⁾。このような金属材料を人工股関節等構成用バイオマテリアルとして使用した場合、摺動部分の摩耗による緩みの問題が重要となる⁶⁾。また、体内におけるバイオマテリアルの摩耗は、発生した摩耗粉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発癌性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^{4,5)}。

一般に、生体内環境中における耐摩耗性を向上させるためには、金属の表面を硬化させることが有効であり、種々の表面処理法が試みられている。その代表的処理法として、窒化および炭化などの拡散処理やイオン注入等が挙げられる⁶⁻⁸⁾。チタンおよびチタン合金では、含有する酸素濃度の増加に伴い強度が上昇することが知られており⁹⁾、表面に酸素を拡散させる表面酸化処理により、耐摩耗性の向上が期待できる。表面酸化処理は、イオン注入等の処理と比較すると、試料形状や大きさに制限が少なく、一回に大量の試料を処理することが可能である。さらに、バイオマテ

平成14年5月9日受付 平成14年6月21日受理 (Received on May 9, 2002; Accepted on June 21, 2002)

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

* 2 豊橋技術科学大学大学院生 (現: トピー工業 (株)) (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, now Topy Industries Ltd.)

* 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.)

リアルの重要な要素である生体親和性の向上も同時に期待できる。すなわち、生成する比較的厚い不動態化膜により、金属イオンの溶出を防ぐことができるためである。また、金属の研磨面は一般に無極性で親油性であり、細胞の“ぬれ性”はガラス面などと比較すると低いと考えられる。しかし、表面に酸化層が形成されると親水性となって“ぬれ”やすくなり、細胞との強固な接着が発現しやすくなる¹⁰⁾。これらのことから、チタンおよびチタン合金における表面酸化処理は比較的簡便であり、耐摩耗性の向上に極めて有効な処理方法であると考えられる。

そこで、本研究では、著者らが研究・開発を進めている新生体用 β 型チタン合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金および既存の生体用チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金¹⁰⁻¹³⁾に表面酸化処理を施し、これらの擬似生体環境中での摩擦摩耗特性について調査および検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、著者らが研究・開発を進めている生体用 β 型チタン合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金（以下TNTZ合金と記述）の熱間鍛造丸棒材（直径約 ϕ 20mm）および比較材として、既存の生体用チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金（以下Ti-64合金と記述）の熱間圧延材（厚さ約14mm）を使用した。

2.2 熱処理

TNTZ合金については、約90%の冷間圧延を行い、厚さ約2.5mmの板材とした後、1063Kの温度にて3.6ks保持後水冷の溶体化処理を施した。Ti-64合金については1243Kの温度にて3.6ks保持後空冷の溶体化処理を施した。なお、各合金の熱処理は、すべてアルゴンガス雰囲気中で行った。

2.3 試験片の作製

溶体化処理後の各合金板材から、(20×20×2)mmの板状の試験片を両面が平行となるように機械加工により作製した。また、試験片はすべて#1500までのエメリー紙による湿式研磨を施し表面性状を一定とした。さらに、付着物による試験片表面の汚染を極力排除するため、試験片をアセトン中で15minの超音波洗浄し、大気中にて十分に乾燥させた。また、摩耗相手材に使用したジルコニアボールにも同様の洗浄処理を行った。

この試験片は、以下のマイクロ組織観察、X線回折、超微小硬さ測定、オージェ分光分析および摩擦摩耗試験に使用した。

2.4 表面酸化処理

表面酸化処理は、各合金の溶体化まま材を大気中で773Kおよび1073Kの温度にて種々の時間保持することで行った。なお、表面酸化処理時間は3.6ks、43.2ksおよび

86.4ksの3水準とした。

2.5 ミクロ組織観察

表面処理を施した各合金試験片断面のミクロ組織を、光学顕微鏡を用いて観察した。ミクロ組織観察用試験片は、各試験片断面を#1500までエメリー紙で研磨した後、バフ研磨により鏡面仕上げし、腐食を行った。腐食液として、TNTZ合金には弗酸水溶液(H₂O:HF=95ml:5ml)、Ti-64合金には硝酸水溶液(H₂O:HF:HNO₃=88ml:2ml:10ml)を使用した。

2.6 X線回折

1073Kの温度にて表面酸化処理を施した各合金試験片を代表に試験片表面各相の同定を、通常のX線回折装置を使用して行った。X線回折は、Cu-K α 管球を用い、電圧40kVおよび電流30mAにて、回折角 $2\theta=20\sim 60^\circ$ の範囲で行った。なお、送り速度は $2\theta=1^\circ/\text{min}$ とした。

2.7 超微小硬さ測定

表面酸化処理を施した各合金試験片の断面における表面から試験片内部への硬さ分布を、超微小硬度計を用いて測定し、硬化層深さを評価した。なお、超微小硬さは、荷重10gで15s保持する条件で各深さ10点の測定を行い、得られた値の最小値および最大値を除いた8点の平均値として求めた。

2.8 オージェ分光分析による元素の深さ方向への濃度分布

表面処理を施した各合金試験片を(10×10×2)mmに加工し、表面から試験片内部への元素の濃度分布をオージェ分光分析装置(AES)を用いて測定した。なお、本装置ではスパッタを施した試料の深さ計測が困難であったため、表面酸化処理を施した試験片に銅のマスキングテープを貼った状態で分析を行い、分析後のスパッタ部とマスキング部の段差を表面性状分析機により測定し、スパッタ数に対する深さを決定した。

2.9 擬似生体内環境中での摩擦摩耗試験

本研究での摩擦摩耗試験は、人工股関節材料の耐摩耗性試験方法T-0003等の文献¹⁴⁾に準拠して、Ball-on-disk type摩擦摩耗試験機を用いて、310Kの擬似生体内環境、すなわちリンゲル液(NaCl: 8.60, KCl: 0.30, CaCl₂: 0.33, H₂O: Bal., g/litter)中にて行った。摩耗重量減少量は、摩擦摩耗試験前後に試験片の重量を電子天秤により測定し、それらの差とした。

すなわち、摩耗重量減少量 W は、次式により算出した。

$$W = W_1 - W_2 \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 W_1 および W_2 は摩擦摩耗試験片の試験前の重量および試験後重量である。なお、重量測定の際に生じる測定誤差を最小にするため、各試験片を秤量環境下に24時間放置した後に重量を測定した。摩擦摩耗試験条件は、負荷荷重4.9N、摺動速度31.4mm/sおよび摺動距離3.14×10⁶mm

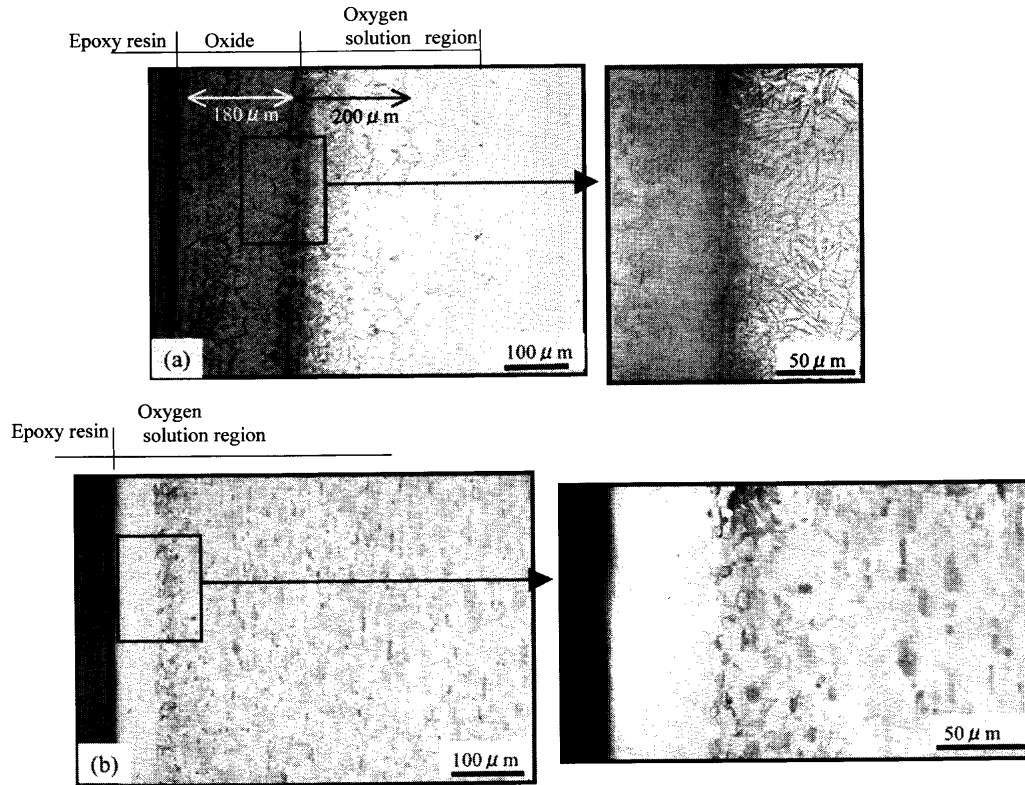


Fig. 1. Optical micrographs showing cross-sections of as-solutionized (a) TNTZ and (b) Ti-64 oxidized at 1073K for 86.4 ks.

とした。また、摩耗相手材には、ジルコニアボールを使用した。

2・10 試験片の摩耗面およびジルコニアボールの摩耗部の観察

表面処理を施した各合金試験片の摩擦摩耗形態を調査するために、各試験片の摩耗面およびジルコニアボールの摩耗部の観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して行った。なお、ジルコニアボールには帯電防止のための白金蒸着を行い、観察を行った。また、TNTZ合金に対し摺動したジルコニアボールの摩耗部については、エネルギー分散X線分光装置 (EDX) を用いて組成分析を行った。

2・11 摩耗粉の観察および組成分析

表面酸化処理した各合金試験片の摩擦摩耗試験において発生した摩耗粉の大きさおよび形状をSEMにより観察した。

3. 実験結果および考察

3・1 ミクロ組織

Fig. 1に代表例として表面酸化膜が最も厚く生成した、1073Kの温度にて86.4ks保持する表面酸化処理を施した各合金の断面の光学顕微鏡写真を示す。

Fig. 1(a)に示したTNTZ合金の場合では、最表面にある酸化層の厚さは約180 μmである。また、その内側には、表面酸化処理を施した際に、α相安定化元素である酸素が

合金中に固溶し、マトリックスであるβ相の変態によって生成したα相が確認できる。β相から変態したα相は、針状を呈している。以降、表面酸化処理で生成した針状α相の存在する領域を酸素固溶層と呼称する。この酸素固溶層の厚さは、組織の変化から読み取ると約200 μmである。200 μmより内側では針状α相は析出しておらず、この深さまで酸素が多量に固溶したと考えられる。

一方、Fig. 1(b)に示したTi-64合金の場合では、表面酸化処理の冷却時に酸化層が剥離してしまうため、最表面から酸素固溶層となっている。この場合の酸素固溶層の厚さは約50 μmであり、TNTZ合金の場合と比べて薄い。

なお、773Kの温度にて保持する表面酸化処理を施した各合金は、酸化層および酸素固溶層が極めて薄く、光学顕微鏡の観察限界を超えていたため、今回は示さない。

3・2 表面構成相

Fig. 2にTNTZ合金の溶体化まま材および代表例として1073Kの温度にて86.4ks保持する表面酸化処理を施した試験片表面のX線回折結果を示す。溶体化まま材では、β相の回折ピークのみが検出されているが、表面酸化処理を施すことによりβ相に加えTiNb₂O₇、TiTa₂O₇、TiO₂およびα相の回折ピークが検出されている。この場合、表面酸化処理後におけるβ相の回折ピークは、酸素固溶により低角度側へ数度推移する傾向を示している。

Fig. 3にTi-64合金の溶体化まま材および1073Kの温度にて86.4ks保持する表面酸化処理を施した試験片表面のX線

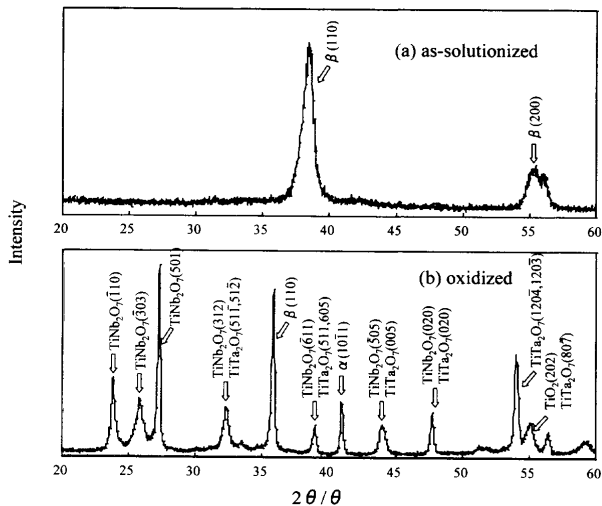


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of surfaces of (a) as-solutionized TNTZ and (b) TNTZ oxidized at 1073K for 86.4 ks in air after solutionizing.

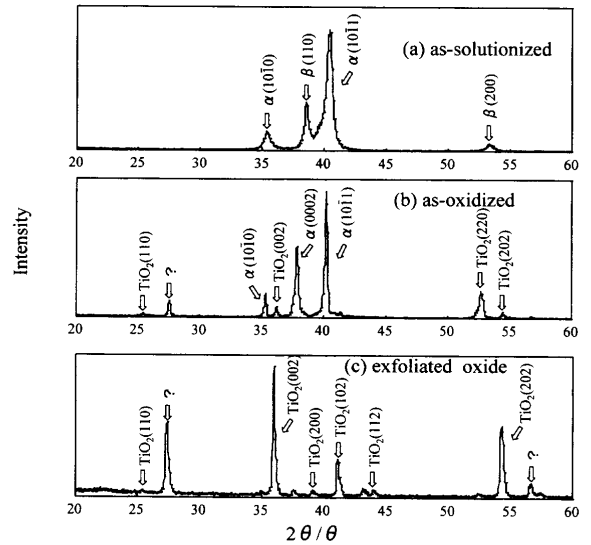


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of surfaces of (a) as-solutionized Ti-64, (b) Ti-64 oxidized at 1073K for 86.4 ks in air after solutionizing, and (c) exfoliated oxide.

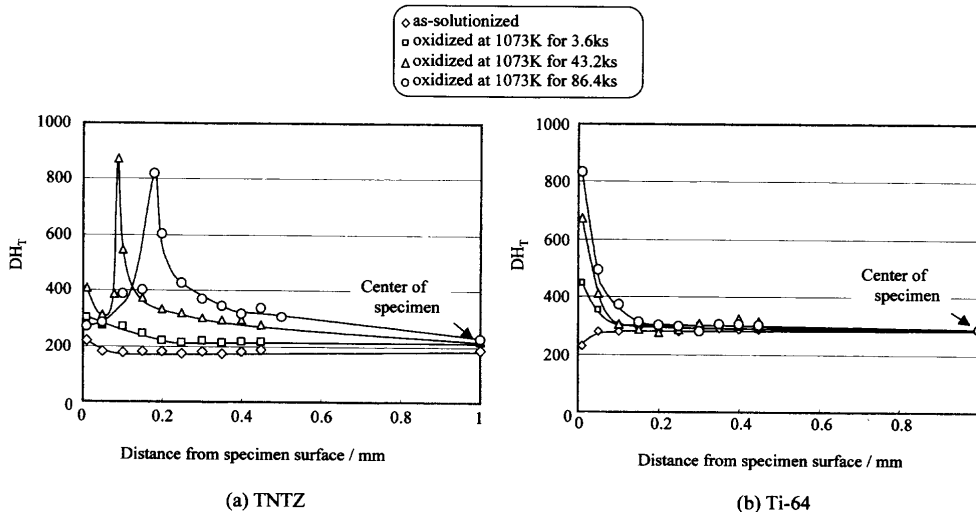


Fig. 4. Hardness profiles for (a) TNTZ and (b) Ti-64. Each alloy was oxidized at 1073K for 3.6 ks, 43.2 ks and 86.4 ks in air after solutionizing.

回折結果を示す。ただし、Ti-64合金では、表面酸化処理の冷却時に酸化物が剥離するため、溶体化まま材、酸化物が剥離した試験片の表面および剥離した酸化物のX線回折結果を各々Fig. 3(a), (b)および(c)に示してある。溶体化まま材では α および β 相のピークのみが検出されているが、表面酸化処理を施し、酸化物が剥離した試験片表面では α 相の回折ピークに加え TiO_2 の回折ピークが検出され、 β 相のピークは検出されていない (Fig. 3(b))。剥離した酸化物のX線回折結果では、 TiO_2 の回折ピークのみが検出されている (Fig. 3(c))。

3.3 超微小硬さ

Fig. 4に溶体化まま材および1073Kの温度にて3.6ks, 43.2ksおよび86.4ks保持する表面酸化処理を施した各合金試験片の表面から深さ方向への超微小硬さ (DH_T) の変化を

示す。TNTZ合金の溶体化まま材では、表面から深さ方向に掛け、ほとんど硬さに変化は見られず、 DH_T 200程度である。表面酸化処理を3.6ks施すと、表面近傍の硬さが上昇し、最表面近傍で硬さが DH_T 300程度となっており、それより内部に行くにつれて徐々に硬さが低下し、表面より約0.2mm以上の深さでは DH_T 200程度一定の硬さとなる。これに対し、表面酸化処理を43.2ksおよび86.4ks施した試験片では、酸化物層の硬さは、表面から約0.1mmおよび0.2mm付近では各々 DH_T 300から400であるが、酸化物層と酸素固溶層との境界である0.1mmから0.2mm付近では DH_T 850程度の高い硬さが得られている。その下層に強化相としての酸素含有量の多い α 相が析出していることが主原因と考えられる。したがって、最表面近傍の DH_T 300~400の領域は、酸化物層と考えられる。また、表面酸

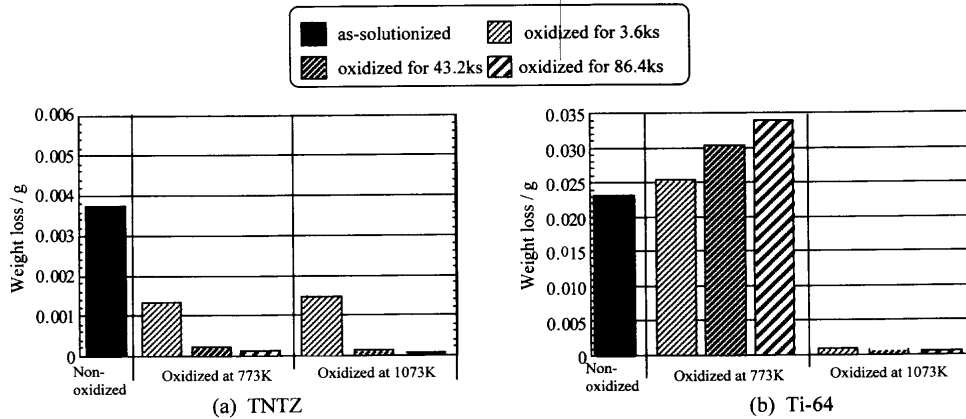


Fig. 5. Weight loss of (a) TNTZ and (b) Ti-64 oxidized at 773K and 1073K for various times after solutionizing in friction wear tests in Ringer's solution.

化処理時間の増加に伴い、酸化物層厚さも増加する傾向を示すが、その硬さは表面酸化処理時間に関係なくほぼ一定であり、酸素固溶層の硬さが処理時間とともに増加している。このことから、ある一定時間以上の酸化では、酸化物層の厚さが増加するのみであり、酸化物層と酸素固溶層との境界における硬さは上昇しないと考えられる。

一方、Ti-64合金では、TNTZ合金において認められた酸化物層と考えられる最表面近傍の硬さの低い部位は存在せず、試験片表面で最も高い硬さを示しており、その硬さは酸化処理時間が長い程高くなる。これは、Ti-64合金では、表面酸化処理の際に酸化物層が容易に剥離したためと考えられる。

溶体化まま材および773Kの温度にて3.6ks、43.2ksおよび86.4ks保持する表面酸化処理を施したTNTZ合金の表面酸化処理を施した試験片の硬さは、上記の1073Kの場合と異なり、いずれの酸化処理時間でも試験片表面において最も硬くなっていた。したがって、酸化物層厚さが比較的薄く、針状α相および酸素固溶領域の硬さのみが測定されていると考えられる。これに対し、Ti-64合金の場合では、表面酸化処理を施した試験片においても表面における硬さの上昇は見られなかった。これは硬さが上昇しているであろう酸素固溶層の厚さが、超微小硬度計の測定限界を超え、極めて薄いためと考えられる。

3.4 摩耗量

Fig. 5に擬似生体内環境中でのTNTZ合金およびTi-64合金の溶体化まま材および種々の表面酸化処理を施した各試験片の摩耗量を示す。TNTZ合金では、773Kあるいは1073Kのどちらの温度で表面酸化処理を施した場合でも表面酸化処理時間の増加に伴い、摩耗量が減少している。次に、Ti-64合金では、773Kで表面酸化処理を施した場合には表面酸化処理時間の増加とともに摩耗量も増加しているが、1073Kで表面酸化処理を施した場合には、表面酸化時間の増加とともに摩耗量が減少する。

3.5 摩耗面のマイクロ組織

Fig. 6およびFig. 7にSEMによるTNTZ合金およびTi-64合金の溶体化まま材および種々の表面酸化処理を施した各試験片の代表的な摩耗面のSEM観察写真を示す。

TNTZ合金の溶体化まま材の摩耗面では、部分的に凝着物およびその凝着物が剥離したと思われる形跡が見られる(Fig. 6)。この摩耗面の形態より、TNTZ合金の溶体化まま材は凝着摩耗を生じていると考えられる。これに対し、773Kの温度にて表面酸化処理を施した試験片では、表面酸化処理時間が増加するに従い、溶体化まま材で観察されたような凝着物は減少し、86.4ksの場合になるとほぼ見られなくなっている。また、その場合、極表面層のみが摩耗し、その摩耗面は、鏡面に近い。1073Kの温度にて43.2ksおよび86.4ks保持する表面酸化処理を施した試験片では、摩耗は合金まで達しておらず、試験片表面の酸化物のみが破壊されたと考えられる粗い面を呈している。

Ti-64合金の溶体化まま材の摩耗面は、TNTZ合金の溶体化まま材の場合と比較して凝着物の量はより少なくなっているが、摩耗量はより大きい(Fig. 7)。この傾向は、773Kの温度にて表面酸化処理を施した場合においても同様であった。この摩耗面の形態より、Ti-64合金の溶体化まま材および773Kの温度では表面酸化処理を施した試験片はアプレシブ摩耗、すなわち機械的破壊摩耗を生じていると考えられる。一般に、アプレシブ摩耗は凝着摩耗より摩耗量は大きく、アプレシブ摩耗の一形態が加工に利用されている¹⁵⁾。1073Kの温度で表面酸化処理を施した場合には溶体化まま材の場合と異なり、TNTZ合金で認められたような凝着物が確認される。

3.6 ジルコニアボールの摩耗面形態および組成

Fig. 8にTNTZ合金の溶体化まま材および723Kの温度にて86.4ks保持する表面酸化処理を施した試験片に対し摺動した摩耗相手材であるジルコニアボールの摩耗部のSEM写真およびEDX分析結果を示す。なお、EDX分析結果でのPtのピークは、導電性を持たせるために、ジルコニア

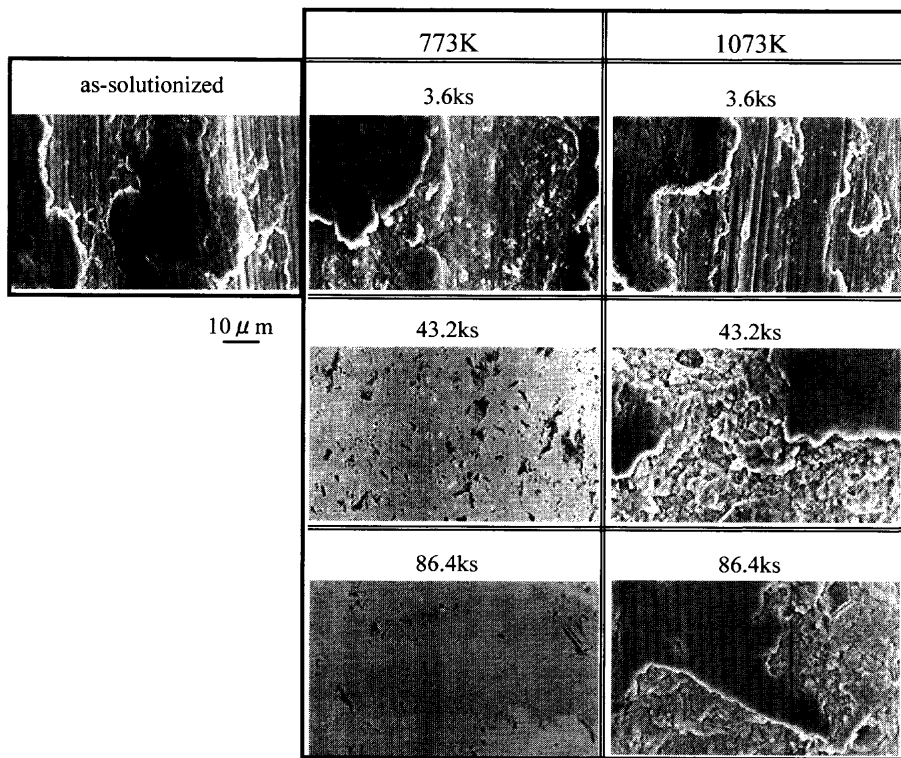


Fig. 6. SEM micrographs of wear surfaces of as-solutionized TNTZ and TNTZ oxidized at 773K and 1073K for various times after solutionizing.

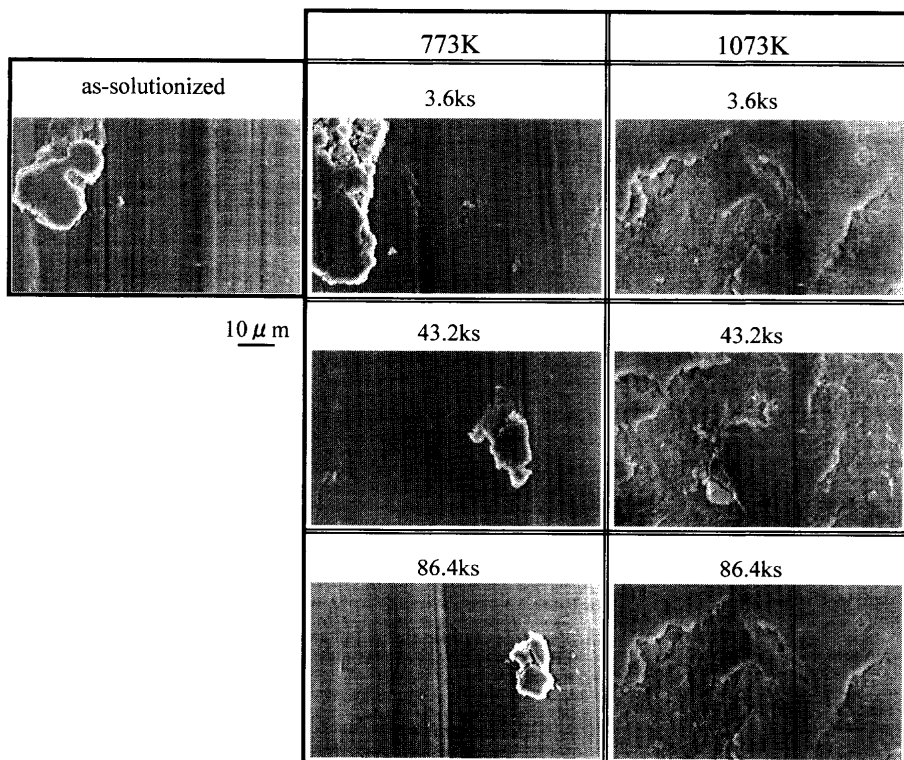


Fig. 7. SEM micrographs of wear surfaces of as-solutionized Ti-64 and Ti-64 oxidized at 773K and 1073K for various times after solutionizing.

ボール表面にPtを蒸着したためである。溶体化まま材に対し摺動したジルコニアボールの摩耗部には、摺動方向に対し、後方部に帯状に凝着物が認められる(Fig. 8(a))。この部位(図中のPoint B)のEDX分析を行った結果、Ti, NbおよびTaが他の部位(図中のPoint A)に比べより多く含まれていることが確認され、試験片からの移着物であることがわかる。この移着物が、ある程度の厚さになると剥が

れ落ち、摩耗量をさらに増大させていると考えられる。これに対し、Fig. 8(b)に示した表面酸化処理を施した試験片に対し摺動したジルコニアボールでは、溶体化まま材に対し摺動した場合と比較して摩耗の範囲が狭く、凝着物もほとんど認められない。また、この部位(図中のPoint AおよびB)のEDX分析の結果は、溶体化まま材の試験片摩耗面のPoint AでのEDX分析結果と同様で、この部位のTi

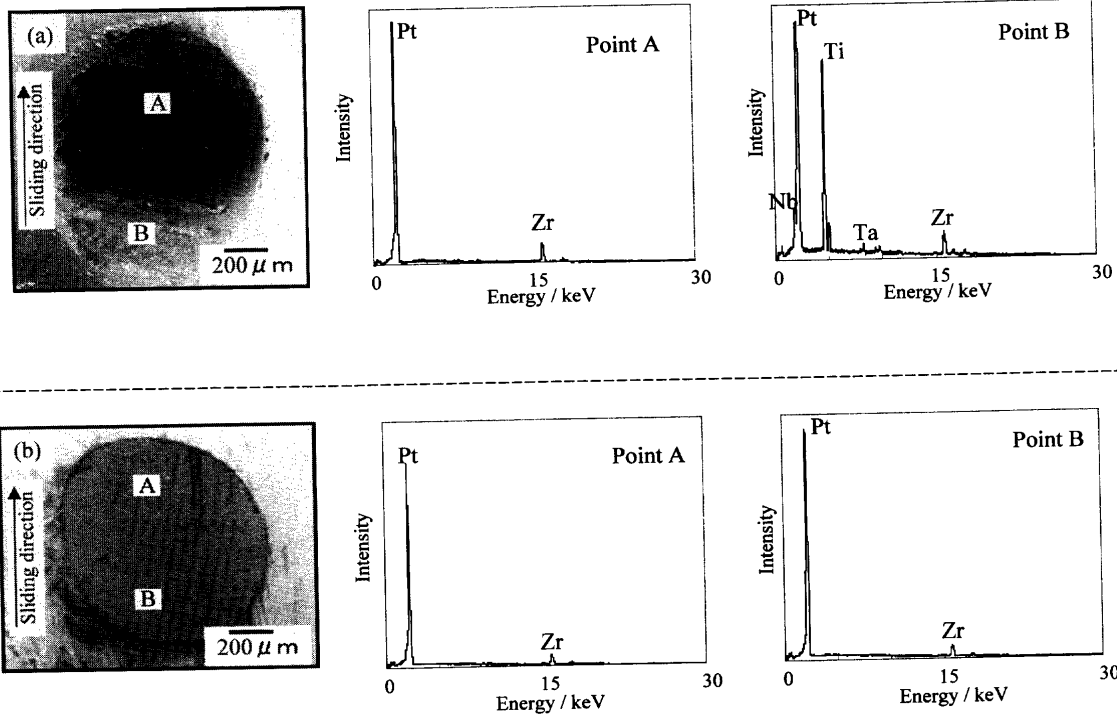


Fig. 8. SEM micrographs and corresponding EDX analysis results of zirconia ball against (a) as-solutionized TNTZ and (b) TNTZ oxidized at 1073K for 43.2 ks after solutionizing.

およびその他の元素は極微量であることが確認できる。表面酸化処理によりジルコニアボールへの試験片材料の移着が低減した原因として、表面酸化処理による試験片表面の硬さの上昇および不活性な表面酸化膜が摺動中の両材料間の拡散を抑制したこと等が考えられる¹⁶⁾。

3.7 摩耗粉形態および組成

本研究の摩擦摩耗試験で生成したすべての摩耗粉の外観は、金属光沢が低く、黒色を呈していた。これは、摩耗粉が連続的な塑性変形を受け、吸着酸素が凝着物中に拡散するためと考えられ、その後の成長過程で表面活性が失われ摩耗粉として脱落すると考えられる¹⁷⁾。

Fig. 9にTNTZ合金の溶体化まま材および773Kの温度にて3.6ks保持する表面酸化処理を施した試験片の摩擦摩耗試験の際に生成した摩耗粉のSEM写真およびEDX分析結果を示す。溶体化まま材の摩耗粉は大きく分けて2種類が観察された。一つはFig. 9(a)に示したような比較的小さな摩耗粉と、もう一つはFig. 9(b)に示したような小さな摩耗粉が凝集し、粗大化したと考えられる摩耗粉である。Fig. 9(c)に示した773Kの温度にて3.6ks保持する表面酸化処理を施した試験片では、粒径5 μm以下の微細な摩耗粉のみが観察された。D. H. Hwang¹⁸⁾らは、軟質金属は塑性変形の容易さのため機械的結合をより受ける傾向があり、したがってより硬い金属に比べて凝集すると述べている。また、小さな摩耗粉を生成するマイルド摩耗では、研磨材としての作用が大きい粗大な摩耗粉を生成するシビア摩耗と比較して摩耗量は小さくなるとしている。表面酸化処理を施した試験片では、溶体化まま材と比較して試験片表面の硬さ

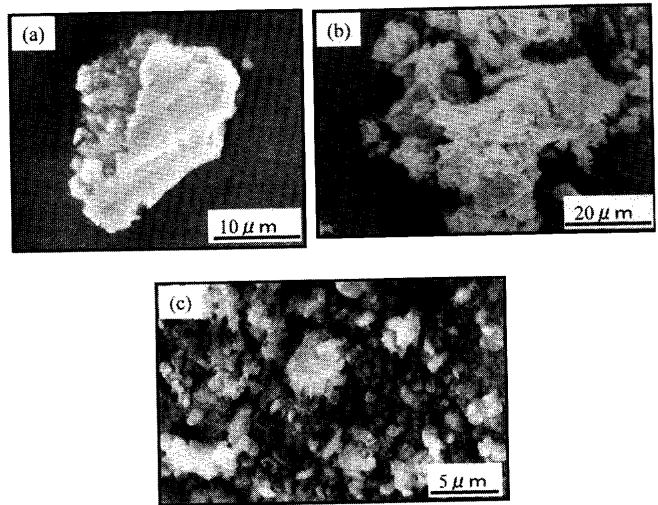


Fig. 9. SEM micrographs of wear debris formed during wear tests of (a) and (b) as-solutionized TNTZ, and (c) TNTZ oxidized at 773K for 3.6 ks after solutionizing against a zirconia ball.

は上昇しており、また、酸素濃度分析においても比較的合金内部の深い位置まで酸素が固溶していたことから、摩耗粉は凝集せず、溶体化まま材の摩耗粉より微細となったと考えられる。

Fig.10にTi-64合金の溶体化まま材および773Kの温度にて86.4ks保持する表面酸化処理を施した試験片の摩擦摩耗試験の際に生成した摩耗粉のSEM観察写真を示す。溶体化まま材の摩耗粉は、TNTZ合金の場合と同様に、一つはFig.10(a)に示したような比較的小さな摩耗粉と、もう一つはFig.10(b)に示したように粗大な形態を呈している。

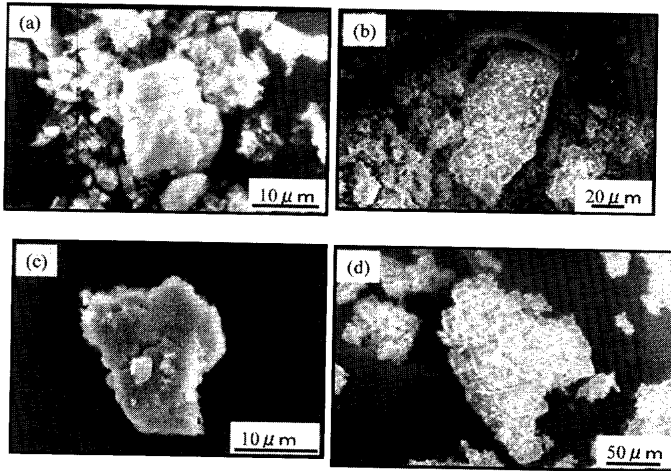


Fig. 10. SEM micrographs of wear debris formed during wear tests of (a) and (b) as-solutionized Ti-64, and (c) Ti-64 oxidized at 773K for 86.4 ks after solutionizing against a zirconia ball.

Fig.10(c)および(d)に示した773Kの温度にて86.4 ks保持する表面酸化処理を施した試験片の摩耗粉については、大きさ、形状ともに溶体化まま材の摩耗粉の場合とほぼ同じであり、TNTZ合金の場合と異なり、表面酸化処理による摩耗粉微細化は認められない。既に述べたように、Ti-64合金では、773Kでの表面酸化処理では硬さが上昇しておらず、耐摩耗性も向上していなかった。また、酸素濃度分析においてもTNTZ合金ほど酸素が内部まで固溶していなかった。これらのことから、Ti-64合金では、酸素固溶層は薄く、摩耗初期の段階で摩耗により失われたと考えられる。

表面酸化処理を施すことでTNTZ合金の耐摩耗性が向上する主な原因としては、超微小硬さの項でも述べた酸化物層の下層に α 相の析出による析出強化、さらに析出した α 相へのさらなる酸素の富化による固溶強化、および酸化物層による合金の摩耗相手材への凝着の低減ならびに摩耗粉の微細化による研磨作用の低下等が考えられる。

4. 結言

生体用 β 型チタン合金であるTNTZ合金の耐摩耗性の向上を目的として、同合金および既存の生体用チタン合金であるTi-64合金に表面酸化処理を施し、擬似生体内環境での摩擦摩耗特性の評価および検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 1073Kの温度で表面酸化処理を施したTNTZ合金の試験片表面からは、X線回折では、 β 相に加え、 TiNb_2O_7 、 TiTa_2O_7 、 TiO_2 および α 相の回折ピークが検出される。一方、同温度で表面酸化処理を施したTi-64合金の酸化物層が剥離した試験片表面からは、 TiO_2 の回折ピークに

加え、 α 相の回折ピークが検出される。この場合の剥離した酸化物からは、 TiO_2 の回折ピークが検出される。

(2) 表面酸化処理を施したTNTZ合金では、酸化物層と酸素固溶層との境界付近で最も高い硬さとなる。この境界での硬さは、表面酸化処理時間の違いによらずほぼ一定である。

(3) TNTZ合金に表面酸化処理を施した場合、Ti-64合金の場合と比較して、酸素はより合金内部に固溶する。そのため、TNTZ合金の酸化物層は剥離せず、合金と強固な結合を示す。

(4) 表面酸化処理温度が773Kの場合、TNTZ合金の摩耗量は処理時間の増加に伴い減少するが、Ti-64合金の摩耗量は増加する。表面酸化処理温度が1073Kの場合、TNTZ合金およびTi-64合金ともに、処理時間の増加に伴い、摩耗量は減少する。したがって、TNTZ合金の場合、より低い温度での表面酸化処理により耐摩耗性を向上させることができる。

最後に本研究の一部は、平成11年度地域コンソーシアム研究開発事業(NEDO)、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(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)、平成10年度(財)東海財団研究助成ならびに平成9年度(財)スズキ財団自然科学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。

文 献

- 1) Y.Sasaki, K.Doi and T.Matsushita: *Met. Technol.*, **66** (1996), 812.
- 2) 浜中人士: 材料の環境調和性とバイオマテリアル, 日本金属学会, 仙台, (1999), 57.
- 3) T.Nakayama, J.Kato, W.Urushihara and Y.Terada: *Met. Technol.*, **66** (1996), 986.
- 4) M.Morita, K.Honda and T.Sasada: *J. Jpn. Soc. Tribol.*, **43** (1998), 493.
- 5) M.Morita, K.Honda and T.Sasada: *J. Jpn. Soc. Tribol.*, **43** (1998), 812.
- 6) T.Matsushita, K.Doi and Y.Nanba: *Met. Technol.*, **68** (1998), 108.
- 7) T.Tateishi and A.Ito: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **46** (1995), 893.
- 8) I.Takayama and T.Yamazaki: SAE Tech. Pap. Ser., #950940, (1995), 269.
- 9) H.Dong, A.Bloyce, P.H.Morton and T.Bell: *Surf. Eng.*, **13** (1997), 402.
- 10) H.Kawahara: *Materia Jpn.*, **31** (1992), 1033.
- 11) D.Kuroda, M.Niinomi, M.Morinaga, Y.Kato and T.Yashiro: *Mater. Sci. Eng. A*, **A243** (1998), 244.
- 12) M.Niinomi: *Recent Res. Devel. Metall. Mater. Sci.*, **5** (2001), 1.
- 13) D.Kuroda, M.Niinomi, H.Fukui, M.Morinaga, A.Suzuki and J.Hasegawa: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 602.
- 14) TR T-0003: 人工関節用材料の耐摩耗性試験方法, 日本工業標準調査会医療安全用具部会審議, (1997).
- 15) K.Kusabiraki, Y.Fukuda and S.Saji: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 132.
- 16) H.Dong and T.Bell: *Wear*, **225-229** (1999), 874.
- 17) K.Hiratsuka: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **70** (1997), 600.
- 18) D.H.Hwang, D.E.Kim and S.J.Lee: *Wear*, **225-229** (1999), 427.