

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 β型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の時効特性

Aging characteristics of biomedical β type Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr coated with calcium phosphate glass-ceramic.

○ 山口 智大 (豊技大) 正 新家 光雄 (豊技大)
正 赤堀 俊和 (豊技大) 春日 敏宏 (名工大)

Tomohiro YAMAGUCHI, Mitsuo NIINOMI, and Toshikazu AKAHORI, Toyohashi University of Technology, 1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi

Toshihiro KASUGA, Nagoya Institute of Technology

Key Words : β type titanium alloy, Calcium phosphate, Coating, Aging

緒言

次世代の生体用器具材料としてβ型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金が挙げられる。この新生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金は、低弾性率を有し、強度-延性のバランスに優れ、なおかつ細胞毒性が極めて低いことなどが実証されている⁽¹⁾。さらに、この合金は、加工熱処理により引張強さおよび弾性率などの機械的性質の制御が可能であることが見い出されている。このことから、本合金は、多様化する生体用器具に求められる種々の力学的特性に柔軟かつ幅広く対応することが可能であると考えられる。

一方、リン酸カルシウム系ガラス (60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂) は、金属系硬組織代替材料へ塗布焼成することで、その表面にリン酸カルシウム結晶化ガラスを強固に接合させることが可能であり⁽²⁾、骨組織との融合性を顕著に改善させることが考えられる。しかし、焼成時では、使用する金属系硬組織代替材料が高温に保持されるため、溶体化による強度低下が懸念される。その場合、時効特性により強度を改善することが考えられるが、硬組織代替材料の熱膨張係数との相違によるコーティング層の剥離なども考えられる。

そこで、本研究では、ディップ法によりリン酸カルシウム系ガラスを塗布し、焼成処理を施した新生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の時効挙動およびコーティング層と母材との界面におけるマイクロ組織変化を調査・検討することを目的とした。

実験方法

供試材には、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金丸棒材 (直径φ11mm) を用いた。供試材に、真空中にて 1063K で 3.6ks 保持後、水

冷(W.Q.)の溶体化処理を施した。60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂ の組成のガラスを 1672K の 1.8ks で溶融し、ステンレス板上にキャストおよびアイロンプレス急冷することで厚さ 0.3~1mm のガラスを作製した。このガラス (40g) を水 (50mL) とともにジルコニアボールミルを用いて平均粒径 1~1.5μm まで粉碎し、ディッピング用ガラススラリーとした。本試験片 (直径φ10mm および厚さ 2mm) をガラススラリーに浸漬させ、1.4mm/sec で引き上げた後、大気中で 1.8ks 保持の乾燥を行うディップ処理を施した。試験片乾燥後、大気中にて昇温速度 5K/min で 1073K まで加熱し、その温度で 3.6ks 保持後、室温まで炉冷 (F.C.) した。その後、真空中にて 673K で種々の時間保持後、空冷(A.C.)の時効処理を行った。

本合金の時効挙動を評価するために、ピッカース硬さを測定した。ピッカース硬さは、押込み荷重 98N および押込み荷重保持時間 15sec の条件にて行った。また、マイクロ組織の解析には、X 線回折、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、比較のため同熱処理をコーティング処理を行っていない本合金についても行い、同様に時効挙動を調査した。

結果および考察

Fig.1 にリン酸カルシウム結晶化ガラスコーティングした本合金(コーティング材)およびコーティング処理を行っていない本合金(未処理材)の時効硬化曲線を示す。コーティング材の時効硬化曲線は、これまでの時効特性調査において最も優れた強度-延性バランスが得られると報告のある時効条件⁽³⁾を施した未処理材のそれに比べて、時効硬化挙動が比較的早いことがわかる。これは、リン酸カルシウム結晶

化ガラスコーティング処理工程における熱履歴に起因する硬化あるいはコーティング処理工程における大気中での焼成処理において、リン酸カルシウム結晶化ガラス層を介して本合金に拡散侵入した酸素による硬化等が考えられる。

Fig.2 に時効処理を施した本合金基板およびコーティング層付近の SEM 写真を示す。時効処理を施していないコーティング材 (Fig.2(a)) では、本合金とコーティング層界面との境界においてき裂等は確認されず良好な接着形態を示している。しかし、時効時間 86.4ks (Fig.2(b)) では、本合金とコーティング層界面において局所的なき裂が確認できる。さらに、時効時間 172.8ks (Fig.2(c)) および 259.2ks (Fig.2(d)) では、き裂が成長あるいはき裂発生個所が増加する傾向を示している。これは、主にリン酸カルシウム結晶化ガラスおよび本合金の熱膨張率の相違に起因していると考えられる。

参考文献

- (1) 黒田大介・新家光雄・福井壽男・森永正彦・鈴木昭弘・長谷川二郎, 新しい生体用β型チタン合金の設計とその機械的特性および細胞毒性, 鉄と鋼, 86-9 (2000), 32-39.
- (2) T. Kasuga, T. Mizuno, M. Watanabe, M. Nogami, and M.Niinomi., Calcium phosphate invert glass-ceramic coatings joined by self-development of compositionally gradient layer on a titanium alloy., Biomaterials., 22 (2001), 577-582.
- (3) T. Akahori, M. Niinomi, T. Maekawa, H. Fukui and A. Suzuki., Fatigue Properties and Microstructure of Newly Developed Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for Biomedical Applications., J. Japan Inst. Metals, 66-7 (2002), 715-722

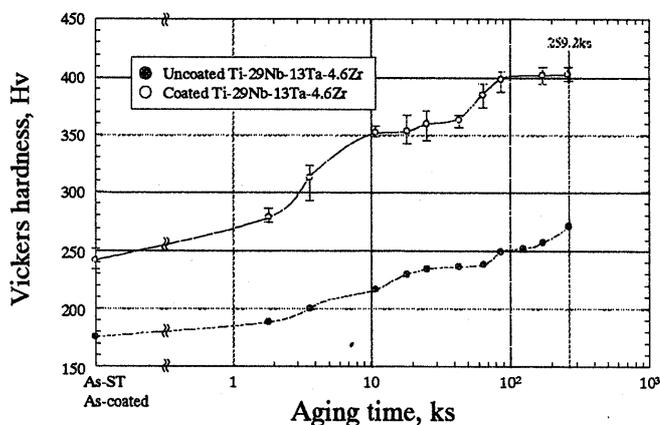
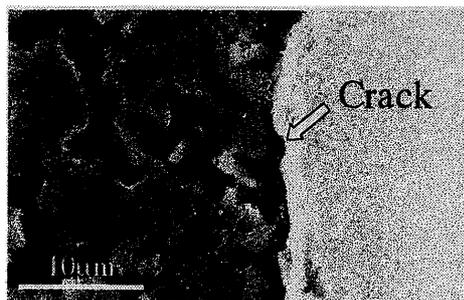


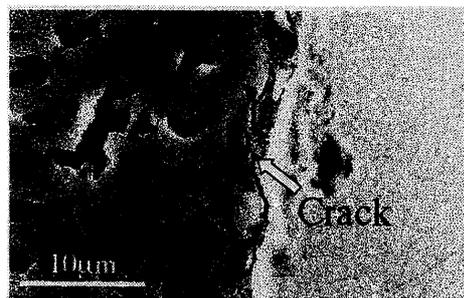
Fig.1 Age hardening curves of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr after solutionizing at 1063K for 3.6ks and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr coated with calcium phosphate glass-ceramic after solutionizing at 1063K for 3.6ks.



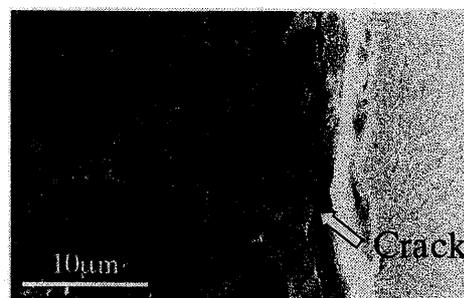
(a) As-coated



(b) 86.4ks



(c) 172.8ks



(d) 259.2ks

Fig.2 SEM micrograph of boundary of coating layer and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr substrate.

- (a) as-coated (b) aging for 86.4ks
(c) aging for 172.8ks (d) aging for 259.2ks.