遠心鋳造した生体用新 Ti 合金の耐食性と室温強度

岡崎 義光* 許 健司**†

伊藤 喜昌*** 立石 哲也**†

*通産省工業技術院機械技術研究所

**日本工業大学

***株式会社神戸製鋼所技術開発本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 10 (1995), pp. 1070-1077

Corrosion Resistance and Mechanical Properties of New Titanium Alloys for Centrifugally Cast Dental Implants

Yoshimitsu Okazaki*, Kenji Kyo**,
Yoshimasa Ito*** and Tetsuya Tateishi*

*Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology,
Ministry of International Trade and Industry, Tsukuba, Ibaraki

**Nippon Institute of Technology, Miyashiro, Saitama

***Technical Development Group, Kobe Steel, Ltd., Kobe

Ti-15 mass%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O alloys without V and Al elements for surgical implantation were cast by vacuum arc-melting in response to recent concerns about the long term safety of Ti-6%Al-4%V extra low interstitial alloy (ASTM standard for surgical implantation). After the alloys were forged in their α and $\alpha+\beta$ regions, specimens of 30 mm in diameter and 13 mm in height were arc-melted in an argon gas atmosphere with a titanium casting machine for dental use using a tungsten electrode. The molten alloys were cast into a graphite mold by centrifugal force. The cast microstructures of the Ti-Zr and Ti-Sn alloys consisted of α' martensitic structure. To examine the centrifugal alloy properties for dental application, the corrosion resistance and mechanical properties of the alloys were investigated by the anodic polarization in 5 mass% HCl and 1 mass% lactic acid solutions, the measurement micro-Vickers hardness and the tensile test at room temperature. The anodic polarization properties of the Ti-Zr and Ti-Sn alloys cast in a 1% lactic acid solution are almost the same as those of Ti-Zr and Ti-Sn alloys annealed at 973 K for 7.2 ks after $\alpha+\beta$ forging. A rapid increase in current density resulted from the low potential in a 5% HCl solution in comparison with the annealed Ti-Zr and Ti-Sn alloys. The passive films on the Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd and the Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloys in a 1% lactic acid solution consisted of TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 and PdO or Pd as demonstrated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Micro-Vickers hardness dose not change from the surface to the central part in castings. The strength of the cast Ti-Zr and Ti-Sn alloys was higher than the annealed Ti-Zr and Ti-Sn alloys. However, the ductility of the cast alloys was lower than the annealed ones.

(Received February 15, 1995)

Keywords: titanium alloy, dental implant, centrifugal casting, corrosion resistance, microstructure, micro-Vickers hardness, mechanical properties

I. 緒 言

著者らは、体内で20年以上の長期間でも安全に使用できることを目指して、VとAlより生体適合性の優れた合金元素を用いて合金設計し、耐食性、強度、延性が生体用 Ti-6 mass%Al-4 mass%V ELI (Extra low Interstitial, ASTM F136-84⁽¹⁾) 合金より優れた生体用 Ti 合金を開発することを目

的とした一連の研究を行っている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。特に置換型固溶元素である Zr, Sn, Nb, Ta, Pd を複合添加した Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd の Ti-Zr 系合金および Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd の Ti-Sn 系合金の耐食性と強度、延性は生体用 Ti-6%Al-4%V ELI 合金の ASTM 規格より優れていることなどを報告した。純 Ti の高い生体親和性は精密鋳造技術の急速な進歩に伴い人工歯根、人工顎骨、インレーからクラウン、ブリッジまでの補綴物、義歯床などの歯科用インプラント金属としても注目されている。

歯科用精密鋳造方式は主に次の3種類に分類できる。(1)純 Ti をアルゴンアーク溶解後、鋳込み不足と鋳造巣などの鋳造

† 日本工業大学大学院生

†† 現在：産業技術融合領域研究所

欠陥をできるだけ少なくするため遠心力を利用して鋳造する遠心鋳造方式, (2)溶解後, アルゴンガスにより加圧して鋳造するアルゴンガス加圧方式, および(1)と(2)の両者の長所を生かすため遠心力により鋳込んだ後, 追い加圧をかけ鋳込みにくい部分への鋳込みを良好にし, さらに溶湯と埋没材との反応により発生するガスを鋳型内に拡散させるため吸引する遠心加圧吸引方式の 3 つがある.

本研究では, Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd 合金および Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金を用いて歯科用遠心鋳造試験を行った. 鋳造材の組織, マイクロビッカース硬度測定, 室温強度, 5 mass%塩酸と 1 mass%乳酸中でのアノード分極試験および 5 mass%塩酸溶液中での浸漬試験などを行い, 歯科用鋳造合金としての可能性を検討したのでその結果について報告する. なお, 純 Ti および Ti 合金用鋳型材としては, マグネシア系およびリン酸カルシウム系鋳型材(歯科理工学では埋没材と呼ぶ)の使用が現在検討されている. 本研究では, 鋳型材の開発を目的としたのではなく鋳造組織の適性評価を目的としたため鋳型材からの汚染がより少ないグラファイト鋳型を用いて鋳造試験を行った.

II. 実験方法

Al と V より生体適合性に優れた Zr, Sn, Nb, Ta, Pd と微量の O と N を合金元素として複合添加した, Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N 合金および Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O 合金を, 真空アーク溶解により溶製した. β (1373~1423 K) および $\alpha+\beta$ (1173~1223 K) 鍛造により直径 35 mm の丸棒とした. これらの供試合金の化学組成は, Table 1 に示した通りである. なお, Table 1 にとも示した Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd および Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金は XPS の解析に使用した.

鍛造材から直径 30 mm, 高さ 13 mm の大きさの歯科鋳造用試験片を切断した後, Fig. 1 に示した歯科用アルゴンアーク遠心鋳造機(TICAST SUPER R: コベルコ科研製)を用いてグラファイト鋳型中に鋳造する鋳造試験を行った. アルゴンアーク遠心鋳造機は, アルゴンアーク溶解部と遠心鋳造部からなる. チャンバー内を真空排気 $13 \sim 1.3 \text{ Pa}$ ($10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ Torr}$) した後, $27 \sim 40 \text{ kPa}$ ($200 \sim 300 \text{ Torr}$) の Ar 雰囲気下で, カーボンつぼ中の新 Ti 合金試料をタングステン電極でアルゴンアーク溶解する. 溶解終了後, 鋳型を水平に 50 s^{-1} (3000

Fig. 1 Schematic diagram of titanium casting machine for dental use with centrifugal force.

rpm) の速度で高速回転させ, 回転中心部に設けられた湯口に溶湯を傾注し遠心鋳造する. 鋳造材の組織観察, マイクロビッカース硬度測定, 室温強度, 5%塩酸と 1%乳酸溶液中でのアノード分極試験および 5%塩酸溶液中での浸漬試験により口腔内模擬環境下での耐食性を評価した.

鋳造材より直径 10 mm, 厚さ 5 mm の大きさの円柱状試験片を切断し, 鋳造材断面 (0.8 cm^2) 以外の部分をエポキシ樹脂で被覆した後, 鋳造材断面を #120 から #600 までの耐水研磨を行い, エタノール中で約 0.9 ks (5 min 毎に 3 回) の超音波洗浄を行った. ただし, 比較のために使用した焼鈍材では, 直径 10 mm, 厚さ 5 mm の大きさの円柱状試験片および $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 厚の大きさのブロック状試験片を使用した. アノード分極試験には全自動分極試験装置(北斗電工製: HZ-1A)を用い, 測定溶液を $3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) の流量で, 3.6 ks 間高純度窒素脱気した後, 次のような条件で試験した. 5%塩酸溶液中では, 試料の準備過程において試料表面に付着した酸化皮膜を除去するため, -1 V で 300 s のカソード処理を行った. 自然浸漬電位が安定した後(約 300 s 保持),

Table 1 Chemical composition (mass%) of materials used.

Titanium alloys	Zr	Sn	Nb	Ta	Pd	Al	V	Fe	O	N	H	C	Ti
Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N	15.24	<0.01	3.90	3.92	0.22	—	—	0.022	0.162	0.0480	0.0110	0.002	Bal.
Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd	15.27	—	3.94	1.97	0.19	—	—	—	0.127	0.0034	0.0092	—	Bal.
Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O	0.003	14.77	3.87	1.92	0.20	—	—	0.026	0.236	0.0046	0.0080	0.003	Bal.
Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd	—	14.74	3.93	1.97	0.20	—	—	—	0.093	0.0031	0.010	—	Bal.
Ti-6%Al-4%V ELI	—	—	—	—	—	6.42	4.19	0.198	0.101	—	0.0052	0.011	Bal.

-1 V から最大 5 V まで, 6.67×10^{-4} V/s (40 mV/min) の掃引速度でアノード分極させた。1% 乳酸溶液中では, 同様に試料表面に付着した酸化皮膜を除去するため, 5% 硫酸中でカソード処理 (-1.0 V で 300 s) を行い, 脱気した超純水と脱気した 1% 乳酸溶液中で十分洗浄した。自然電位が安定した後 (約 600 s 保持), -1 V から最大 5 V まで, 6.67×10^{-4} V/s (40 mV/min) の掃引速度でアノード分極試験を行った。この際, 対極には白金電極, 参照電極には飽和甘こう電極 (Saturated Calomel Electrode: SCE) を用いた。ただし, 測定中は測定溶液表面に高純度窒素ガスを吹き付けることにより, 酸素の混入を防いだ。口腔内の厳しい環境と安全性を重視し, 高純度窒素脱気環境下 ($O_2 < 0.1$ ppm) で実験を行った。本実験で使用する 1% 乳酸溶液の pH は 2.5 である。

また, #600 までの耐水研磨した $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 厚のブロック状試験片と直径 10 mm, 長さ 10 mm の円柱状試験片を超音波洗浄した。5% 塩酸 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ (200 cm^3) を三角フラスコに入れ, 310 K (37°C) の恒温水中にセットした。溶液の温度が 310 K で安定した後試験片を投入し, 1.33 回/s (80 回/min) の速度で 0.2 Ms から 0.6 Ms 間 8 の字状に振とうさせることにより浸漬試験を行った。大気飽和状態の 5% 塩酸と高純度 N_2 ガスバブリング (約 $2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) した 5% 塩酸溶液中に溶出した Ti の濃度を ICP 発光分光分析装置 (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer) で測定した。Ti の溶出速度は, 試験片を変えて 2~5 回繰返し行った平均値より算出した。

さらに, 1% 乳酸溶液中でのアノード分極試験により不動態皮膜を生成させ XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) を用いて不動態皮膜中の合金元素の結合状態を調べた。試料表面を OP-S 懸濁液を用いたバフ研磨により鏡面仕上げとした。5% 硫酸中でのカソード処理 (-1 V で 300 s) 後, -1 V から 0.8 V まで, 6.67×10^{-4} V/s (40 mV/min) の掃引速度でアノード分極し不動態皮膜を生成した。XPS の測定方法の詳細は, 文献に示した通りである⁽³⁾。

遠心鋳造材から切断した直径 10 mm, 厚さ 5 mm の試料断面を #120 から #4000 までの耐水研磨と OP-S 懸濁液を用いたバフ研磨により鏡面仕上げとした後, マイクロビッカース硬度試験 (荷重 0.98 N) および組織観察を行った。組織観察は, 10% H_2O_2 + 硝酸水溶液 ($HF : HNO_3 : H_2O = 5 \text{ cm}^3 : 20 \text{ cm}^3 : 75 \text{ cm}^3$) でエッチング後, 光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を用いて行った。さらに, 透過電子顕微鏡 (JEM-2000EX) によるマイクロ組織観察および X 線回折法による相の同定を行った。透過電子顕微鏡観察用試料は, 95% 無水酢酸 + 5% 過塩素酸による電解研磨 (Ti-Zr 系合金; 80 V, 0.12 A, Ti-Sn 系合金; 40 V, 0.06 A) により作成した。X 線回折の測定条件としては, $CuK\alpha$ の X 線を用いた管電圧 40 kV, 管電流 0.15 A, 走査速度 (2θ): $1^\circ/\text{min}$ とした。

鍛造材と遠心鋳造材をそれぞれ 973 K で 7.2 ks 間焼鈍した「鍛造+焼鈍処理材」および「歯科用遠心鋳造+焼鈍処理材」の室温強度特性を遠心鋳造材と比較検討して調べるために, 平行部径; 5 mm, 平行部長さ; 22 mm の試験片を用い, $8.33 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ (0.5 mm/min) のクロスヘッドスピードの条件で, 引張試験を行った。

III. 実験結果および考察

1. 歯科用遠心鋳造材の組織と硬度

歯科用アルゴンアーク遠心鋳造機を用いてグラファイト鋳型中に鋳造した Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N および Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O 合金のインゴットを Fig. 2 に示す。グラファイト鋳型材との反応は少なく比較的良好な表面状態が得られている。鋳造材表面から中心部までの硬度変化を Fig. 3 に示したが, グラファイト鋳型と接した試料表面付近には特に硬度が高い層はみられずほぼ中心部に近い値となっている。鋳造材の光学顕微鏡および透過電子顕微鏡組織を Fig. 4 に示す。Ti-Zr 系および Ti-Sn 系合金のいずれにおいても高温域では, β 相であったが冷却中に α' マルテンサイトに変態した組織となっている。Fig. 5 に示した X 線回折の結果においても α' マルテンサイトのピークのみからなっており, 遠心鋳造した場合においても有害となるような相の出現はみられない。

2. 歯科用鋳造材のアノード分極特性

5% 塩酸および 1% 乳酸溶液中で測定したアノード分極曲線を Fig. 6 に示す。(a) に示した 5% 塩酸溶液中では低電位域で

Fig. 2 Castings of Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O alloy cast by centrifugal force.

Fig. 3 Change in Vickers hardness from surface to center part in Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O castings.

Fig. 4 Optical and TEM micrographs of Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O castings.

Fig. 5 X-ray diffraction profiles of Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O castings.

電流密度が増加し、耐食性は鍛造後の焼鈍材に比べ低下する傾向にある。しかし、(b)に示した1%乳酸溶液中では焼鈍材と鋳造材ではほぼ同様なアノード分極特性を示している。焼鈍材では試験片形状の影響は小さく、円柱状およびブロック状試験片を用いてもほぼ同じ結果が得られた。腐食環境が比較的強い5%塩酸溶液中では、焼鈍材に比べ遠心鋳造材の耐食性が低下したため電流密度が増加したと考えられる。しかし、1%乳酸溶液中では、5%塩酸溶液に比べ腐食環境が弱くなるためそれらの影響が小さくなりほぼ同様な傾向が得られたと考えられる。

3. 不動態皮膜中での合金元素の状態分析

口腔内環境における鋳造合金の耐食性は、不動態皮膜中での合金元素の状態により大きく変化する。口腔内模擬環境下で生成する不動態皮膜中の合金元素の効果を詳細に検討するために、MRSにより合金元素の結合状態を調べた。Fig. 7に1%乳酸溶液中で0.8 Vまでのアノード分極試験によりTi合金に生成した不動態皮膜表面の広領域サーベイススペクトルを示す。同図(a)は、Ti-6%Al-4%V ELI合金の皮膜表面であり、Tiと合金元素であるAlとVの各軌道の結合エネルギーのピークがみられる。(b)のTi-15%Zr系合金および(c)のTi-15%Sn系合金でもTiと合金元素であるZr, Sn, Nb, Taなどの各軌道の結合エネルギーのピークがみられる。2%Taおよび0.2%と添加量が

少ないPdのピークは、広領域サーベイスpekトルでは明確に解析できなかった。さらに、各合金元素の狭領域サーベイスpekトルをFig. 8およびFig. 9に示す。Fig. 8は、Ti-6%Al-4%V ELI合金の不動態皮膜表面の狭領域サーベイスpekトルであるが、TiはTiO₂の酸化物で、合金元素であるAlとVに関してはAl₂O₃とV oxideのピークがみられる。Oの1s軌道のピークは、O-OおよびO-メタル結合を示すピークに分離できる。Fig. 9に示したTi-15%Zr系合金およびTi-15%Sn系合金の不動態皮膜表面の狭領域サーベイスpekトルによると、Tiに関してはTiO₂が主成分で、他に微量のTi₂O₃も含まれる。Zrは、ZrO₂であり、Snでは、SnO₂のピークが主で、NbおよびTaは、Nb₂O₅およびTa₂O₅として不動態皮膜中に少量存在する。Pdに関しては、PdOのピークに近いが、PdおよびPdOの明確な区別はつかなかった。口腔内模擬環境においてもZr, Nb, Ta, Pdは、不動態皮膜中に存在し不動態皮膜を安定にすると考えられる。

ディプスプロファイリングにより不動態皮膜表面から金属中までの濃度変化を調べ、ほぼ金属中の酸素濃度に等しくなるのに必要な Ar^+ スパッタリング時間を測定し不動態皮膜の強固さを比較した。1.2 V および 5 V までのアノード分極により生成した不動態皮膜表面から不動態皮膜/金属界面までのスパッタリング時間の比較を **Fig. 10** に示す。2 種純 Ti、Ti-6%Al-4%V ELI 合金に比べ Ti-Zr 系および Ti-Sn 系合金のスパッタリング時間がやや長くなる傾向にあり、不動態皮膜が強

Fig. 7 XPS wide scanning spectra for surface of passive film formed on Ti alloys by anodic polarization up to 0.8 V in a deaerated 1% lactic acid solution at 310 K. (a): Ti-6%Al-4%V ELL, (b): Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd, (c): Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd.

4. 5%塩酸溶液中での Ti の溶出速度

310 K, N_2 バブリングした 5% 塩酸溶液中に 0.4 Ms 間および大気飽和状態の 5% 塩酸溶液中に 0.6 Ms 間浸漬後に溶出した Ti の溶出速度を **Fig. 11** にまとめて示す. Ti-Zr 系合金では焼鈍材, 遠心鑄造材, 遠心鑄造後の焼鈍材の間で溶出速度に大きな変化はみられない. Ti-Sn 系合金では鑄造材の溶出速度は, 焼鈍材に比べばつぎが大きくなる傾向にあるが焼鈍材とはほぼ同程度となっている.

5. 歯科用鑄造材の室温強度

鋳造材の室温強度特性を **Fig. 12** にまとめて示す。鍛造後、973 K で 7.2 ks 間の焼鈍材と比較して、歯科用鋳造材の引張強さと 0.2% 耐力はやや高い値を示している。伸びと絞りには低下する傾向にあるが、伸びが約 10%、絞りが約 20% で鋳造材

Fig. 8 XPS narrow scanning spectra for surface of passive film formed on Ti-6%Al-4%V ELI alloy by anodic polarization up to 0.8 V in a deaerated 1% lactic acid at 310 K.

Fig. 9 XPS narrow scanning spectra for surface of passive film formed on Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd by anodic polarization up to 0.8 V in a deaerated 1% lactic acid at 310 K.

としては比較的良好な値となっている。鑄造材をさらに 973 K で 7.2 ks 間焼鈍することにより延性が改善できる傾向にあることがわかる。遠心鑄造後の焼鈍組織を鍛造材の焼鈍組織と比較して Fig. 13 に示す。遠心鑄造後の焼鈍組織は、Fig. 4 に示

Fig. 10 Comparison of sputtering time for removing passive film formed on implant Ti alloys for anodic polarization up to 0.8 V and 5 V in a deaerated 1% lactic acid at 310 K by Ar^+ ion sputtering.

Fig. 11 Comparison of rate of released Ti ion from dental castings for immersion test in a deaerated 5% HCl for 0.4 Ms and in a aerated 5% HCl for 0.6 Ms at 310 K.

した鑄造後の光顕組織とほぼ同様な組織となっているが、遠心鑄造を行っていない焼鈍材に比べ焼鈍された α' マルテンサイト組織となっている。遠心鑄造材では α' マルテンサイト組織のため、焼鈍材に比べ強度が高く延性が低下したと考えられる。鑄造後の焼鈍により α' マルテンサイト内のひずみが緩和されるため延性が少し改善される傾向にあるが、Fig. 13 に示したように鍛造後の焼鈍材に比べ α' マルテンサイトの焼鈍組織となっているため、鍛造後の焼鈍材のレベルまでは延性が改善されなかったと考えられる。

室温引張試験により得られたヤング率と n 値および荷重 98 N で測定した硬度変化を Table 2 にまとめて示す。Ti-Sn 系合金ではほとんど同じ値となっているが、Ti-Zr 系合金鑄造材のヤング率と硬度が、焼鈍材に比べやや低下する傾向にある。また、遠心鑄造により n 値の低下はほとんどみられない。

以上の結果より、耐食性を低下させる相および脆化相などは存在しないため、Ti 合金鑄造用鑄型材の開発が今後特に重要

Fig. 12 Comparison of mechanical properties of dental castings and castings annealed at 973 K for 7.2 ks after centrifugal casting with those of alloys annealed after $\alpha+\beta$ forging.

となるが、純 Ti 系で現在開発されている歯科用鑄造方法は、生体用新 Ti 合金においても適応できると考えられる。

N. 結 言

V と Al より生体適合性に優れた合金元素を用いて、合金設計した生体用新 Ti 合金の歯科鑄造用合金としての可能性を検討するため、アルゴンアーク遠心鑄造試験を行い、以下の結論を得た。

(1) 歯科用遠心鑄造表面から内部への硬度は、ほぼ一定で表面付近に特に硬い層はみられなかった。

(2) 鑄造材の耐食性は、5%塩酸溶液中ではやや低下する傾向にあるが、1%乳酸中では焼鈍材とほぼ同様な傾向が得られ、鑄造による著しい耐食性の低下はみられなかった。新 Ti 合金に合金元素として添加されている Zr, Sn, Nb, Ta は、 ZrO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 系の酸化物となり不動態皮膜をより強固にすることがわかった。

(3) Ti-Zr および Ti-S 系合金の遠心鑄造材の力学特性は、焼鈍材と比較して、引張強さと0.2%耐力がやや高くなる傾向にあるが、伸びと絞りそれぞれ約10%と20%で、鑄造材としては比較的良好な値を示していた。

Fig. 13 SEM micrographs of Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O castings annealed at 973 K for 7.2 ks with those of alloys annealed at same condition after $\alpha+\beta$ forging.

Table 2 Comparison of Young's modulus, n value and Vickers hardness in the dental castings and the alloys annealed after $\alpha+\beta$ forging.

Properties	Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.05%N			Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O		
	Annealing	Casting	Casting + Annealing	Annealing	Casting	Casting + Annealing
Young's modulus, E /GPa	100	81	85	86	86	87
n Value	0.026	0.042	0.059	0.042	0.049	0.049
Vickers hardness, Hv	301	284	288	336	323	342

Annealing: 973 K-7.2 ks→A.C.

Casting: Centrifugal Casting

(4) 耐食性を低下させる相および脆化相などは存在しないため、純 Ti 系を中心に現在開発されている歯科用鑄造方法は、生体用新 Ti 合金においても適応可能であると考えられる。

文 献

(1) ASTM F136-84: Annual Book of ASTM Standards,

ASTM, 13.01(1991), 38.

(2) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也: 日本金属学会誌, **57**(1993), 332.

(3) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 立石哲也, 伊藤敦夫: 日本金属学会誌, **59**(1995), 108.

(4) 岡崎義光, 太田 学, 伊藤喜昌, 立石哲也: 日本金属学会誌, **59**(1995), 229.