

学 位 論 文

インプラント材としての Ti-6Al-4V 合金の変態温度と機械的性質の関係

土井 和弘

大学院歯学独立研究科 硬組織疾患制御再建学講座  
(主指導教員:永澤 栄 教授)

松本歯科大学大学院歯学独立研究科博士(歯学)学位申請論文

Relationship between mechanical properties and  
transformation temperature of Ti-6Al-4V alloy for Implant  
materials

Kazuhiro Doi

Department of Hard Tissue Research, Graduate School of Oral Medicine  
(Chief Academic Advisor : Professor Sakae Nagasawa)

The thesis submitted to the Graduate School of Oral Medicine,  
Matsumoto Dental University, for the degree Ph.D. (in Dentistry)

## 要旨

### 〔目的〕

インプラント治療の普及に伴い、インプラント体の破折が数多く報告されるようになった。インプラント体の破折原因の一つには咬合関係を考えない不用意な埋植が挙げられるが、インプラント材料自体の強度不足も大きな原因である。

現在インプラント材料としては JIS 第 4 種純チタンが主に使用されているが、耐力は 500MPa、疲労強度は 250MPa 程度であるのに対し、チタン、アルミニウム、バナジウムの合金である Ti-6Al-4V 合金の耐力は 800MPa、疲労強度は 650MPa 程度と格段に大きく、破折しないインプラント材料として注目されている。工業界では Ti-6Al-4V 合金の材質の向上を得るためには 968℃で 60 分加熱し、溶体化処理を行い、ついで 538℃で 4 時間加熱することが指示されている。大気中で加熱することは材料の酸化を誘発するために、これを回避するにはガス雰囲気中での処理が必要になってくる。しかし、ガス雰囲気での熱処理には高額な装置を必要とする。したがって、大気雰囲気中での酸化を軽減するために加熱温度をできるだけ低くして、短時間での処理を検討する必要がある。

Ti-6Al-4V 合金は、500℃付近において変態が生じる。したがって、この温度を利用し、インプラント材料に、より適した材質に改良できる可能性がある。そこで、Ti-6Al-4V 合金を 450℃、500℃、550℃、600℃、650℃で加熱処理を行い、引張強さ、耐力、伸び、硬さ、金属組織について検討し、さらに X 線回折により析出物についての検討を行った。

### 〔材料ならびに方法〕

実験には、Ti-6Al-4V 合金（大同特殊鋼）直径 5mm、長さ 100mm を用い、以下の項目について検討した。

1. 変態温度の測定：加熱速度 0.3℃/min の条件で 1000℃までの熱膨張。
2. 熱処理：450℃、500℃、550℃、650℃、1 時間 500℃、0.5、1.0、1.5、2 時間。

3. 引張強試験：引張り速度 0.5mm/min, 引張強さ, 耐力, 伸びの測定.
1. 硬試験：試験片横断面の端から 0.1mm, 中間部の 1.25mm と中心部のビッカース硬さ測定.
2. 金属成分の面分析：試験片横断面の中間部位, XMA (JEOL) 使用.
3. 組織観察：試験片横断面の端, 中間部, 中心部, レーザー顕微鏡 (オリンパス) 使用.
4. 破断面の観察：引張試験後の破断面の観察, 電子顕微鏡 (JEOL) 使用.
5. X線回折：直径 8mm の棒材を厚さ 1mm の板に流水下で削り出し, X回折装置 (JEOL) 使用.

#### **[結果および考察]**

1. 熱膨張試験より 450℃ から 650℃ の間に変態温度が存在することが判明した.
2. 工業界の熱処理条件で処理した Ti-6Al-4V 合金の引張強さは, 処理前と比較して約 12.7% 増加, 耐力は 22% 増加, 硬さは 46% 増加したが, 伸びは 74% 減少した.
3. 低温で熱処理した試験片の引張り強さは 500℃ で処理した場合, 処理前と比較して 9.4% の増加で, 最大であった. 耐力は 500℃ と 550℃ はほとんど差がなく約 24% の増加であった. 硬さも 500℃ と 550℃ が約 8.4% の増加であった. 500℃ の伸びの減少は, わずか 11.3% であった.
4. 最も効果のあった 500℃ における加熱時間の影響は, 60 分加熱した試験片が引張り強さ, 耐力, 伸びにおいて, わずかに優れていた.
5. X線回折の結果から, 熱処理の効果は  $\text{Ti}_3\text{Al}$  規則格子の析出と, 軟質な  $\beta$  相の増大との兼ね合いによるものと考えられた.
6. 以上の結果から, Ti-6Al-4V 合金を 500℃ で 60 分加熱することにより, インプラント材料に適した性質を付与することができるものと考えられた.

## 緒言

これまで歯科用インプラント体としては JIS 第 2 種チタンが主に使用されてきたが、近年においては、特に海外のインプラント体は JIS 第 4 種が使用されている。これは、JIS 第 2 種チタンではブラキシズムや斜め方向からの咬合圧が繰り返されることによる疲労破壊が生じやすい点などの問題からの結論である。

JIS 第 2 種チタンを 400℃か 450℃で加熱し、空冷すると疲労破壊強度が向上することが報告されている<sup>1,2)</sup>。また、耐力の大きい材料は疲労破壊に対して耐えることが報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、フィクスチャーやアバットメントの破壊は約 3%あるとされ、臨床における疲労破壊に対する不安は大きいのが現状である<sup>4)</sup>。したがって、JIS 第 2,4 種よりも機械的性質に優れる 90%チタン-6%アルミニウム-4%バナジウムの合金 (Ti-6Al-4V) が注目されており、現在、製品化されて市販されている。この合金は JIS 第 60 種チタン合金であり、引張強さ、耐力は JIS 第 4 種チタンよりも大きい。工業界ではこの合金の材質の向上を得るためには 968℃で 1 時間加熱し、溶体化処理を行い、ついで 538℃で 4 時間加熱することが指示されている<sup>5)</sup>。大気中での加熱は材料の酸化を誘発するため、これを回避するにはガス雰囲気中での処理が必要になってくる。また、大気雰囲気中での酸化を軽減するためには材料の加熱温度をできるだけ低くして短時間で処理を行うことが必要であると考えられる。また、Ti-6Al-4V 合金は曲げ方向を同一にしないで反対方向に曲げると疲労強度が極端に低下するという欠点が報告されている<sup>6)</sup>。この Ti-6Al-4V 合金の靱性を向上するために、変態が生じる 500℃付近の温度を利用し、材質の改良が可能であると思われる。したがって、Ti-6Al-4V 合金を 450℃、500℃、550℃、600℃、650℃で加熱処理を行い、引張強さ、耐力、伸び、硬さ、金属組織の観察、そして X 線回折により析出物について検討した。

## 実験材料及び方法

### 1. 材料

実験には直径 5mm、長さ 100mm の Ti-6Al-4V 合金線材（以下 T64、大同特殊鋼）を用いた。その組成を表 1 に示す。

## 2. 変態温度の測定

合金線材を 10mm に切断し、加熱膨張計 (TMA-50, 島津) を用い、流量 1000ml/min のアルゴン雰囲気中にて、測定荷重 10gf, 加熱速度 0.3℃/min の条件で、室温から 1000℃までの膨張を測定した。測定は 9 個行い、膨張曲線の変化から変態温度を測定した。

## 3. 熱処理

長さを 100mm に切断した試験片を、以下の 3 条件により熱処理した。熱処理は電気炉 (FP310, YAMATO) を使用し、大気雰囲気中で任意の温度まで加熱した後に空冷を行った。

### 1) 工業界での熱処理条件

968℃で 1 時間加熱後水中急冷, 968℃で 1 時間加熱後さらに 538℃で 4 時間加熱後空冷した。

### 2) 低温熱処理温度条件

450℃, 500℃, 550℃, 650℃に 1 時間それぞれに加熱後空冷した。

### 3) 低温熱処理における熱処理時間条件

500℃で 0.5, 1.0, 1.5, と 2.0 時間加熱処理後空冷した。

## 4. 引張試験

熱処理前 (以下 AS) と熱処理を行った試験片の引張強さを、万能試験機 (5882, INSTRON) を用い、0.5mm/min の条件で測定した。伸びの測定はクロスヘッドの移動距離より算出した。耐力は 0.2% の永久変形を示す荷重から算出した。測定は各条件 5 本ずつ行った。

## 5. 硬さ試験

T64 試験片を、精密切断機を用いて長さ 5mm に横断し、樹脂 (アクリル・ワックス, マルトー) に包埋固定後、自動研磨機 (Automet2, Buehler) を用いて通法に従い鏡面研磨を行なった。

鏡面研磨後、硬さ測定機 (HMV-2000, 島津) を用いて、試験片横断面の端, 中間, 中心 (それぞれ端から 0.1mm, 1.25mm, 2.5mm の部分) のマイクロビッカース硬さを、各条件 5 個ずつ測定した。

## 6. 成分元素分布の観察

鏡面研磨した試験片の中間部について X 線マイクロアナライザ (JXA-8200,

JEOL)を用いて面分析を行った。

## 7. 金属組織の観察

鏡面研磨した試験片にフッ化水素酸(ケミポリッシュ, 松風)を用いてエッチングを行い, レーザー顕微鏡(OLS-3000, オリンパス)を用いて試験片の端, 中間, 中心の金属組織観察を行った。

## 8. 引張試験片破断面の観察

引張試験後の破断した試験片の破断面の観察を, 電子顕微鏡(JSM-6360, JEOL)を用いて行った。

## 9. 熱処理による析出物の同定

析出物の同定は, T64, 直径 8mm, 長さ 3m を, 流水下で長さ 20mm に切断し, 流水下において研磨することにより厚さ約 1.2mm の板状試験片を6枚作成し, X 線回折装置(JDX-3532, 日本電子)を用いて, 管電圧 40KV, 20mA にて  $\text{Cu-K}\alpha$  (1.5418 Å) 線により,  $2\theta: 5\sim 80^\circ$ ,  $0.02^\circ$  間隔の回折強度を測定した。

測定は同一試験片をASから,  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  に1時間係留し, 空冷した後, 表面の酸化膜を流水下で除去し, 順次行った。なお, 一部試験片に対しては  $0.007^\circ$  間隔の回折強度も測定した。

## 10. 測定値の統計解析

測定により得られたデータは, 統計ソフト(エクセル統計 2006, 社会情報サービス)を用いて分散分析と, 有意差検定を行った。検定の結果, 1%, 5%の危険率で有意な差が認められた測定値については, 文中に  $p<0.01$ ,  $p<0.05$  にて表示した。

# 結果

## 1. 変態温度の測定

T64 の熱膨張(太線)と熱膨張係数(細線)を図 1 に示す。熱膨張係数の変化から,  $480\sim 590^\circ\text{C}$ ,  $760\sim 940^\circ\text{C}$  の間に何らかの変化があるものと思われる。この結果から, 低温熱処理条件  $450^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  を決定した。

## 2. 工業界における熱処理条件と機械的性質の関係

AS と工業界における熱処理条件により熱処理した試験片の機械的性質を図 2 に示す. なお以下の図ともバーは標準偏差を示す.

### 1) 引張強さ(図 2-A)

AS の引張強さは  $980.3 \pm 3.3 \text{MPa}$ ,  $968^\circ\text{C}$  処理の引張強さは  $1103.6 \pm 13.7 \text{MPa}$  そして  $968^\circ\text{C}$  処理後,  $538^\circ\text{C}$  で加熱した引張強さは  $981.3 \pm 102.6 \text{MPa}$  であり,  $968^\circ\text{C}$  処理が最も大きくなった ( $P < 0.05$ ).

### 2) 伸び(図 2-B)

AS の試験片の伸びは  $23.8 \pm 1.1\%$ ,  $968^\circ\text{C}$  処理の伸びは  $9.8 \pm 0.8\%$  そして  $968^\circ\text{C}$  処理後  $538^\circ\text{C}$  で加熱した伸びは  $6.2 \pm 1.0\%$  であり,  $968^\circ\text{C}$  処理後  $538^\circ\text{C}$  で加熱処理したものが最も小さくなった ( $P < 0.01$ ).

### 3) 耐力(図 2-C)

AS の試験片の耐力は  $764.6 \pm 8.4 \text{MPa}$ ,  $968^\circ\text{C}$  処理の耐力は  $922.8 \pm 17.9 \text{MPa}$  そして  $968^\circ\text{C}$  処理後,  $538^\circ\text{C}$  で加熱した耐力は  $932.6 \pm 79.5 \text{MPa}$  であったが有意な差は認められなかった.

### 3) 硬さ(図 2-D)

AS の試験片の端の硬さは  $309.8 \pm 11.2 \text{Hv}$ , 中間部の硬さは  $314.6 \pm 10.8 \text{Hv}$ , 中心部の硬さは  $298 \pm 5.1 \text{Hv}$  であった.  $968^\circ\text{C}$  で処理した試験片の端の硬さは  $543.8 \pm 33.0 \text{Hv}$ , 中間部は  $407.2 \pm 20.6 \text{Hv}$ , そして中心部は  $401.4 \pm 8.5 \text{Hv}$  であった.  $968^\circ\text{C}$  処理後,  $538^\circ\text{C}$  で加熱した試験片の端の硬さは  $513 \pm 46.9 \text{Hv}$ , 中間部は  $404.4 \pm 11.0 \text{Hv}$  そして中心部は  $405 \pm 10.5 \text{Hv}$  であった. 熱処理により試験片の端部は, 硬さが大きく増加した ( $P < 0.01$ ).

## 3. 低温熱処における熱処理条件と機械的性質の関係

低温熱処における熱処理温度と機械的性質の関係を図 3 に, 熱処理時間と機械的性質の関係を図 4 に示す.

### 1) 1 時間熱処理における温度の影響

#### (1) 引張強さ(図 3-A)

AS の引張強さは  $980.3 \pm 3.3 \text{MPa}$ ,  $450^\circ\text{C}$  処理では  $1062.8 \pm 2.1 \text{MPa}$ ,  $500^\circ\text{C}$  では  $1072.8 \pm 3.7 \text{MPa}$ ,  $550^\circ\text{C}$  では  $1049.8 \pm 3.77 \text{MPa}$ ,  $650^\circ\text{C}$  では

1004.8±4.4MPa であり、500℃処理が最も大きくなった ( $P<0.01$ )。

(2) 伸び (図 3-B)

AS の伸びは  $23.8\pm1.1\%$ 、450℃では  $21.5\pm0.6\%$ 、500℃では  $21.1\pm0.1\%$ 、550℃では  $22.1\pm0.7\%$ 、650℃では  $22.0\pm0.6\%$  であり、450℃、500℃では  $P<0.01$ 、550℃、650℃では  $P<0.05$  で AS に比べ有意に低下した。

(3) 耐力 (図 3-C)

AS の耐力は  $764.6\pm8.4\text{MPa}$ 、450℃では  $905.6\pm5.0\text{MPa}$ 、500℃では  $946.0\pm5.5\text{MPa}$ 、550℃では  $947.8\pm6.5\text{MPa}$ 、650℃では  $899.4\pm9.8\text{MPa}$  であり、AS に比べ全ての処理において増加した ( $P<0.01$ )。

(4) 硬さ (図 3-D)

AS の試験片の端の硬さは  $309.8\pm11.2\text{Hv}$ 、中間は  $314.6\pm10.8\text{Hv}$ 、中心部の硬さは  $298.0\pm5.1\text{Hv}$ 、450℃処理の端の硬さは  $335.6\pm4.6\text{Hv}$ 、中間部は  $341.4\pm5.2\text{Hv}$ 、中心部は  $327.6\pm6.2\text{Hv}$  であった。

500℃処理の端の硬さは  $327.6\pm11.7\text{Hv}$ 、中間部では  $341.2\pm6.4\text{Hv}$ 、中心部は  $332.0\pm6.3\text{Hv}$  であった。

550℃の端は  $328.8\pm10.1\text{Hv}$ 、中間部は  $341.0\pm7.3\text{Hv}$ 、中心部は  $332.2\pm3.6$  であった。

650℃処理の端の硬さは  $315.4\pm6.2\text{Hv}$ 、中間部は  $320.0\pm4.5\text{Hv}$ 、中心部は  $324.0\pm2.9\text{Hv}$  であった。

低温熱処理によっても試験片の硬さは AS に比較して全体的に有意に大きくなったが ( $P<0.01$ )、端と中心部間にも有意な差は見られなかった。また、450℃、500℃、550℃間には有意な差は見られなかった。

2) 熱処理温度 500℃における熱処理時間の影響

(1) 引張強さ (図 4-A)

AS の引張強さは  $980.3\pm3.3\text{MPa}$ 、0.5 時間熱処理では、 $1061.0\pm8.2\text{MPa}$ 、1 時間熱処理では  $1072.8\pm3.7\text{MPa}$ 、1.5 時間熱処理では  $1071.5\pm6.7\text{MPa}$ 、2 時間熱処理では  $1068.2\pm8.3\text{MPa}$  であり、いずれの熱処理時間においても AS と比較して有意に増加したが ( $P<0.01$ )、熱処理時間間に有意な差は無かった。



## (2) 伸び (図 4-B)

AS の伸びは  $23.8 \pm 1.1\%$ , 0.5 時間熱処理では  $21.0 \pm 0.5\%$ , 1 時間熱処理では  $21.1 \pm 0.5\%$ , 1.5 時間熱処理では  $20.6 \pm 0.5\%$ , 2 時間熱処理では  $20.4 \pm 0.7\%$  であり, いずれの熱処理時間においても AS と比較して有意に減少した ( $P < 0.01$ ). しかしながら減少量はわずかであった. また, 熱処理時間間に有意な差は無かった.

## (3) 耐力 (図 4-C)

AS の耐力は  $764.6 \pm 8.4 \text{ MPa}$  であり, 0.5 時間熱処理では  $922.1 \pm 4.4 \text{ MPa}$ , 1 時間熱処理では  $946.1 \pm 5.6 \text{ MPa}$ , 1.5 時間熱処理では  $944.2 \pm 5.5 \text{ MPa}$ , 2 時間熱処理では  $948.0 \pm 8.4 \text{ MPa}$  であり, いずれの熱処理時間においても AS と比較して有意に増加した ( $P < 0.01$ ). さらに, 熱処理時間 0.5 時間では他の熱処理時間と比較して有意に低くなった.

## (4) 硬さ (図 4-D)

AS の硬さは端, 中間, 中心それぞれ  $309.8 \pm 11.2 \text{ Hv}$ ,  $314.6 \pm 10.8 \text{ Hv}$ ,  $298.0 \pm 5.0 \text{ Hv}$ , 0.5 時間熱処理では端, 中間, 中心それぞれ  $321.2 \pm 6.7 \text{ Hv}$ ,  $340.2 \pm 6.7 \text{ Hv}$ ,  $333.4 \pm 6.2 \text{ Hv}$ , 1 時間熱処理では端, 中間, 中心それぞれ  $327.6 \pm 11.7 \text{ Hv}$ ,  $341.2 \pm 6.4 \text{ Hv}$ ,  $332.0 \pm 6.3 \text{ Hv}$ , 1.5 時間熱処理では端, 中間, 中心それぞれ  $338.8 \pm 8.9 \text{ Hv}$ ,  $341.6 \pm 10.1 \text{ Hv}$ ,  $342.2 \pm 8.4 \text{ Hv}$ , 2 時間熱処理では端, 中間, 中心それぞれ  $323 \pm 7.0 \text{ Hv}$ ,  $341.2 \pm 11.6 \text{ Hv}$ ,  $333.8 \pm 7.8 \text{ Hv}$  であった. いずれの熱処理時間においても AS と比較して有意に増加したが ( $P < 0.01$ ), 熱処理時間ならびに部位間に有意な差は無かった.

## 4. 成分元素分布の観察

AS と工業界における熱処理条件により熱処理した試験片の元素分布を図 5 に示す. 左上 CP は組成像を, Al, Ti, V は各元素の分布を, 右のコンターは各元素の濃度を示す. AS の試験片 (図 5-A) と比較して, 熱処理した試験片 (図 5-B, C) は Al, V が均一に分布していた.

低温熱処における熱処理温度と試験片元素の分布状態を図 6 に示す. AS の試験片と同様に Al, V の分布は不均一であった. V は塊状となり点在し

ており、V の濃度の高い部分は Al の濃度は低い状態を示していた。同様に V の濃度が高い部分は Ti の濃度も低い状態を示していたが、Al ほどの濃度の低下ではなかった。450℃ (図 6-A)、500℃ (図 6-B)、550℃ (図 6-C)、650℃ (図 6-D)ともに同様の傾向を示した。

図 7 に 500℃ で 0.5 時間(A)、1.5 時間(B)、2 時間加熱(C)した試験片の面分析の結果を示す。AS の試験片、そして 450℃、500℃、550℃、650℃で 1 時間熱処理を行った試験片と同様に、Ti 内に Al、V が不均一に分布する傾向を示した。

## 5. 金属組織の観察

図 8 に AS 工業界における熱処理条件により熱処理した試験片の金属組織を示す。AS の金属組織には島状の  $\alpha$  組織が認められている。しかし、熱処理した試験片では島状の  $\alpha$  組織が消滅し、ラメラ状の微細構造からなっているのが確認された。

図 9 に 450℃1 時間(A)、500℃1 時間(B)、550℃1 時間(C)、650℃1 時間(D)熱処理を行った試験片の金属組織を示す。450℃ から 650℃ までそれぞれに処理した試験片の金属組織は微細であり、それぞれの比較が困難であった。

図 10 に 500℃ で 0.5 時間(A)、1.5 時間(B)、2 時間(C)熱処理を行った試験片の金属組織を示す。これらの金属組織も微細であり、それぞれの比較が困難であった。したがって、組成像によって比較を行った。その結果、島状の  $\alpha$  組織と  $\beta$  組織が認められており、熱処理の温度と時間による差は認められなかった。

## 6. 引張試験片破断面の観察

図 11 に AS の引張試験後の破断面を示す。

図 12 に 450℃(A)、500℃(B)、550℃(C)、650℃(D)において 1 時間熱処理した試験片の破断面を示す。

図 13 に 500℃ において 0.5 時間(A)、1.5 時間(B)、2 時間(C)熱処理を行った試験片の破断面を示す。

熱処理前の試験片と比較して、熱処理を行った試験片の破断面の方が、表面性状が粗くなる傾向が認められた。熱処理条件による差は認められなかった。

## 7. 熱処理による析出物の同定

AS の X 線回折の結果を図 14 に示す。α 相を示すピークとわずかに β 相を示すピークが認められた。

図 15 に 450℃(A), 500℃(B), 550℃(C), 650℃(D)において 1 時間熱処理した試料の X 線回折の結果を示す。ピーク半値幅の減少と β 相のわずかな増加が見られたが、新たな析出物は観測できなかった。

500℃1 時間熱処理した試料の 0.007° 間隔の X 線回折の結果を図 16 に示す。0.02° 間隔では分離できなかったが α 相のピークは分裂しており、α 2 相 (Ti<sub>3</sub>Al) のピークが観察された。また、968℃で溶体化処理した試験片は β 相も α 2 相も見られず α 単相であった(図 17)。

## 考察

歯科用インプラント体が破折するケースが有り、アバットメント部に限らずフィクスチャー部についても同様に報告がされている<sup>7)</sup>。旧来 JIS 第 2 種チタンが歯科用インプラント体として主に用いられていたが、現在では JIS 第 4 種チタンが主流になっている。JIS 第 2 種チタンと JIS 第 4 種チタンの違いは、酸素、窒素、鉄の含有量によるものであり、含有量の多い JIS 第 4 種チタンの引張強さ、耐力、硬さは JIS 第 2 種チタンよりも大きい。したがってインプラント体の破折が起こりにくいと考えられる。しかしながらインプラント体の植立条件によっては、通常の強度よりもはるかに小さな荷重によって破折することが報告されている<sup>8)</sup>。植立条件は個々の患者によって異なり、咬合圧が垂直に負荷されるケースだけではなく、インプラント体を傾斜して植立するケースもある。傾斜角度が大きくなるにしたがって、破折が起こるまでの荷重は小さくなり 45° の傾斜では 1/10 の荷重で破折するとされている<sup>9)</sup>。したがって、出来る限り材質に優れた材料を選択してインプラント体を作製する必要がある。本研究は、この点を考慮してチタン合金に注目し、Ti-6Al-4V 合金を選択し、この合金の材質をより良くするため

の熱処理条件と材質との関係について検討した。

T64 の熱処理は、工業界では 968℃で溶体化処理を行い、その後 538℃で焼鈍することが指示されている。その指示に従って 968℃で溶体化処理を行うと AS よりも引張強さが約 12.7% 向上した。しかし溶体化処理後 538℃で焼鈍すると処理前と差が認められなかった。伸びは AS と比較して、溶体化処理後は 59%，焼鈍後は 74% 減少していた。伸びは、工業界における熱処理条件では大きく減少することが判明した。耐力は AS と比較して、溶体化処理後は 21%，焼鈍後は 22% 増加していた。硬さは AS の端、中間、中心の平均が約 308Hv であり、溶体化処理後が約 450Hv で 46% の増加、そして焼鈍後が約 440Hv で 42.9% の増加であった。硬さも、工業界における熱処理条件により非常に大きくなることが判明した。

この傾向は村上らの報告<sup>5,10)</sup>と同様であった。したがって、高温で大気雰囲気中において熱処理すると、大気中のガスの吸収が進行し、靱性が減少するものと考えられた。靱性の減少はインプラント体の強度を低下させる。

そこで、ガスの吸収が少ない低温において靱性を損なうことなく、材質の向上が得られないかを検討するために T64 の熱膨張量から変態温度を測定した。その結果、熱膨張係数は 450℃から降下し約 550℃から上昇した。したがって、この温度において材料の加工歪みが除去されているか、相変態が生じているものと考えられた。そこで、450℃、500℃、550℃と 650℃で T64 を加熱処理し、材質の改良が可能かどうかについて検討を行った。

T64 の AS の引張強さは約 980MPa であり、450℃では約 8.4%，500℃では約 9.4%，550℃では約 7.1% 増加した。AS の伸びは 23.8% であり、450℃では 9.7%，500℃では約 11.3%，550℃では約 7.1%，650℃では約 7.6% と、わずかに減少した。AS の耐力は約 765MPa であり、450℃では約 18.4%，500℃では約 23.7%，550℃では約 23.9%，650℃では約 17.5% と増加した。AS の硬さの平均は約 308Hv であり、450℃では約 9.2%，500℃では約 8.3%，550℃では約 8.4%，650℃では約 3.8% と増加した。

T64 の工業界における溶体化処理後の引張強さの増加率は約 12.7% であり、全ての低温熱処理温度条件よりも大きかったが 500℃の約 9.4% 増と比較して、差は大きなものでは無かった。伸びについては工業界における溶体化処

理後が約 59%の減少であり、500℃熱処理では約 11.3%の減少を示した。500℃処理の減少率は工業界の熱処理条件の約 1/5 であった。耐力は工業界の溶体化処理後は約 21%減少したのに対し、500℃処理では約 23.7%の増加を示した。硬さは工業界の溶体化処理すると約 46%も増加したが、低温熱処理温度条件では、最も硬さが増加したのは 550℃の約 8.4%であった。以上のことから T64 を溶体化処理すると靱性が減少するものと考えられた。靱性を損なうことなく、引張強さ、耐力の増加が得られることが、疲労破壊、強度の向上につながるものと考えられる。したがって、T64 の材質の改良は 500℃で処理することが推奨されると考えられた。

つぎに 500℃での加熱時間と材質の関係について検討した結果、1 時間加熱の引張強さ、伸び、耐力が他の条件よりも優れていた。伸びは加熱時間が長くなると、わずかに減少する傾向を示していた。硬さは全ての条件で処理前よりも処理後の方がわずかに大きくなる傾向を示した。

金属組織は島状に分布している部分は V が多く  $\beta$  相を安定化し、その他は Ti と Al が多く分布し、 $\alpha$  相を安定化していた。

工業的には、溶体化処理し、538℃で加熱処理することで Al, V は均一に分布し  $\beta$  相に 1000 Å 以下のマルテンサイト  $\alpha$  2 相が析出し、この析出物によって疲労破壊強度が向上すると報告されている<sup>5)</sup>。また、針状  $\alpha$  相によって疲労亀裂伝播速度は遅くなることが報告されている<sup>6)</sup>。しかしながら、靱性が低下し、耐力の低下した状態では口腔内で長時間使用するには適していないものと考えられる。低温熱処理温度条件では、X線回折の結果より、針状の  $\alpha$  相の析出は無く、ASに含まれている  $\beta$  相がさらに増加し、さらに  $\alpha$  2 相が析出し、伸びを損なうことなく引張強さ、耐力、靱性を向上させたものと考えられた。なお、 $\beta$  相は軟質な成分として知られている<sup>11)</sup>。

インプラント体としての使用を考えたとき、合金の成分元素は溶出して生体為害性をおよぼさないことが必要不可欠である。Ti については 15mg/l の濃度で細胞に為害性を示し、V についてはアレルギーなどの為害性があることが報告されている<sup>12-14)</sup>。しかし、T64 は生体内での耐食性に優れており、溶出した成分による為害作用の根拠はなく、医科では頻繁に使用されている<sup>15-17)</sup>。また、V の代替としてニオブ(Nb)が合金化された Ti-6Al-7Nb 合金もが使用され

ているが、両合金の細胞毒性について検討した結果では差は認められないことが報告されている<sup>18)</sup>。また、T64は孔食、応力腐食、割れなどをほとんど生じないこと、そして不動態保持電流密度は他の金属と比較して低く生体内での耐食性が高いことも報告されている<sup>15,19)</sup>。さらに、Tiの不動態膜により耐食性が保たれているためにVが選択的に溶出することも認められていない。T64を培養液中に6週間浸漬した場合、V溶出量はわずか0.027mg/lであること、そして生体内では12週間までは溶出量は増加するが、それ以後は増加しないことが報告されている<sup>20)</sup>。したがって、生体材料としてT64は、現在のところ問題無いものと考えられる。

### 結 論

一般にTi-6Al-4V合金の機械的性質を向上させるためには、高温でしかも長時間加熱することを推奨している。しかしながらこの方法では引張強さ、耐力と硬さは向上するが伸びは大きく減少し、靱性の減少が大きい。本研究においてはTi-6Al-4V合金の材質を、靱性の減少を生じることなく向上させることが重要である。この合金は加熱時に500℃付近で変態温度が認められるため、この変態温度を利用して材質の向上が得られないかについて検討を行った。その結果以下の結論が得られた。

1. 高温で処理したTi-6Al-4V合金の引張強さは、処理前と比較して約12.7%の増加、耐力は22%の増加、硬さは46%の増加、伸びは74%の減少であった。
2. それぞれ加熱した試験片の引張強さは500℃で処理した場合、処理前と比較して9.4%の増加で最大であった。耐力は500℃と550℃はほとんど差がなく約24%の増加であった。硬さも500℃と550℃が約8.4%の増加であった。500℃の伸びはわずか11.3%の減少であった。
3. 加熱時間の影響については1時間加熱した試験片の引張強さ、耐力、伸びが最も優れていた。
4. X線回折の結果から、熱処理の効果はTi<sub>3</sub>Al規則格子の析出と、軟質なβ相の増大との兼ね合いによるものと考えられた。

以上のことから、Ti-6Al-4V 合金は 500℃で 1 時間加熱すると、靱性が減少することなく材質の向上が得られ、インプラント材料に適した性質を付与することができることが明らかとなった。

#### 謝 辞

本研究に際し、終始御指導、御鞭撻を賜りました松本歯科大学大学院歯学独立研究科・硬組織疾患制御再建学講座・生体材料学主任、永澤 栄教授に深甚なる感謝の意を表します。

また多大なる御指導を戴きました松本歯科大学大学院歯学独立研究科、黒岩 昭弘教授、ならびに八上 公利准教授に深謝致します。

## 参考文献

- 1) Yoshida T, Tamura K, Niino T, Kawase Y, Nagasawa S, Ito M (2008) 8<sup>th</sup> World Biomaterials Congress Abstract
- 2) 白鳥徳彦 (2009) チタンインプラント材の焼鈍温度が機械的性質に及ぼす影響. 松本歯学 35:51-60.
- 3) Lee YL, Pan J, Hathaway RB, Barkey ME (2005) Fatigue testing and analysis 1<sup>th</sup> ed., 155, Elsevier, Burlington.
- 4) Charles JG, Guillermo B, Kitichai R (2003) Clinical complication with implants and implant prosthesis. J Prosthet Dent 90:121-31.
- 5) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造 (1987) 金属チタンとその応用, 初版, 46, 日刊工業新聞社, 東京.
- 6) 角田方衛, 筏 義人, 立石哲也 (2000) 金属系バイオマテリアルの基礎と応用, 初版, 507, アイピーシー, 東京.
- 7) Jordi G A, Marta S N, Jose L P C, Maria A S G, Joan P U, Cosme G E (2008) Endosseous dental implant fractures an analysis of 21 cases. Med Oral Patol Oral Cir Bucal 13:E124-8.
- 8) 田川哲也, 山家 誠, 岡崎恭宏, 宮田隆司, 上田 実 (2003) 人工歯根の破壊事例の解析. 材料 52:1363-8.
- 9) Nagasawa S, Hayano K, Niino T, Yamakura K, Yoshida T, Mizoguchi N, Terashima N, Tamura K, Ito M, Yagasaki H, Kubota O, Yoshimura M (2008) Nonlinear stress analysis of titanium implants by finite element method. Dent Mater J 27:633-9.
- 10) 村上陽太郎, 亀井 清 (1979) 非鉄金属材料 第2版, 137, 朝倉書店, 東京.
- 11) 岩井昌彦, 廣田友昭, 新家光雄, 小林俊郎 (1994) 金属間化合物 Ti3Al-Nb の力学特性に及ぼすマイクロ組織の影響. 軽金属 44:628-34.
- 12) 三浦維四, 井田一夫 (1988) チタンの歯科利用, 初版, 121, クインテッセンス出版, 東京.
- 13) 梶原鳴雪 (1980) 元素の不思議な力, 初版, 6, 工業調査会, 東京.



- 14) Scorteccei GM, Misch CE, Benner KU (2003) *Implants and Restorative Dentistry*, First Edition, 245, Martin Dunitz, New York.
- 15) Nakayama Y, Yamamoto T, Kotoura Y, Oka M (1989) In vivo measurement of anodic polarization of orthopedic implant alloys. *Biomaterials* 10, 414-20.
- 16) Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE (2004) *Biomaterials Science Second Edition* 562, Elsevier Academic Press, San Diego.
- 17) 塙 隆夫, 米山隆之 (2007) *金属バイオマテリアル*, 初版, 40, コロナ社, 東京.
- 18) 溝口 尚, 斉藤隆幸, 江黒 徹, 溝口利英, 伊藤充雄 (2007) Ti および Ti 合金の機械的性質と成分の溶出について. *松本歯学*, 33, 276-80.
- 19) 立石哲也, 林孝三郎, 笹田 直, 馬淵清資 (1993) *生体材料学*, 初版, 88, オーム社, 東京.
- 20) Okazaki Y, Gotoh E, Manabe T, and Kobayashi K (2004) Comparison of metal concentration in rat tibia tissues with various metallic implants. *Biomaterials* 25, 5913-20.

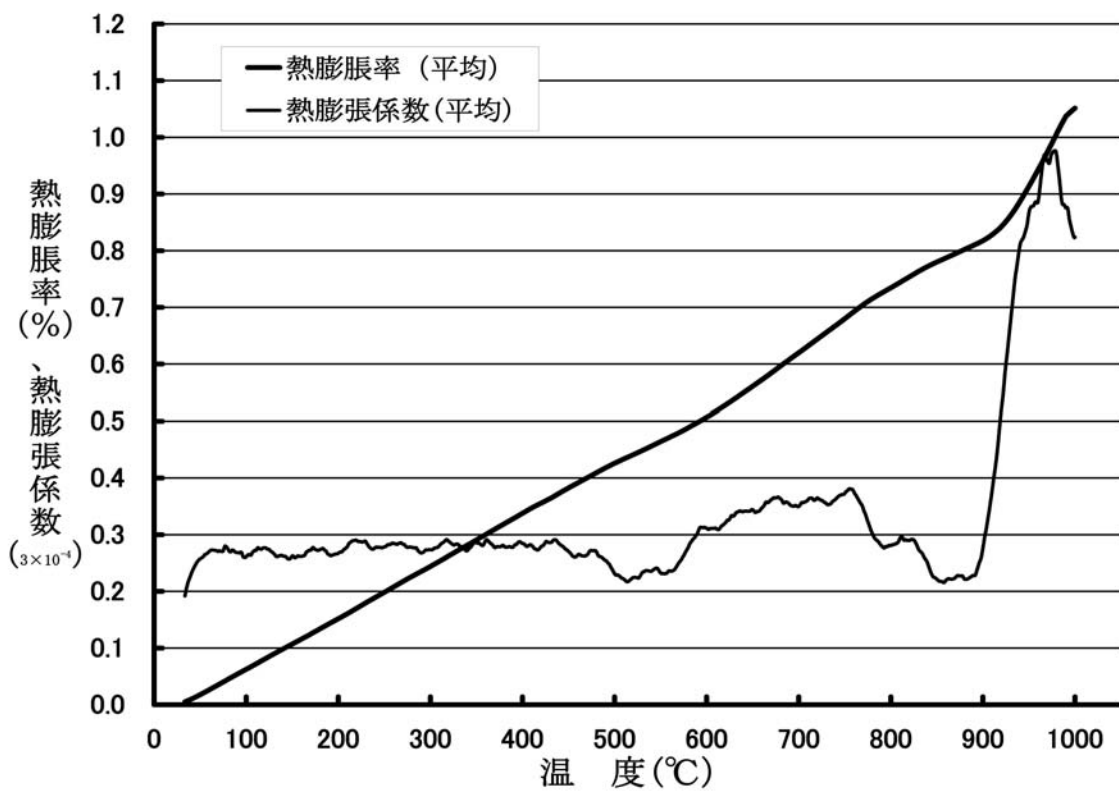


図 1. 熱膨張曲線（太線：熱膨張率、細線：熱膨張係数）

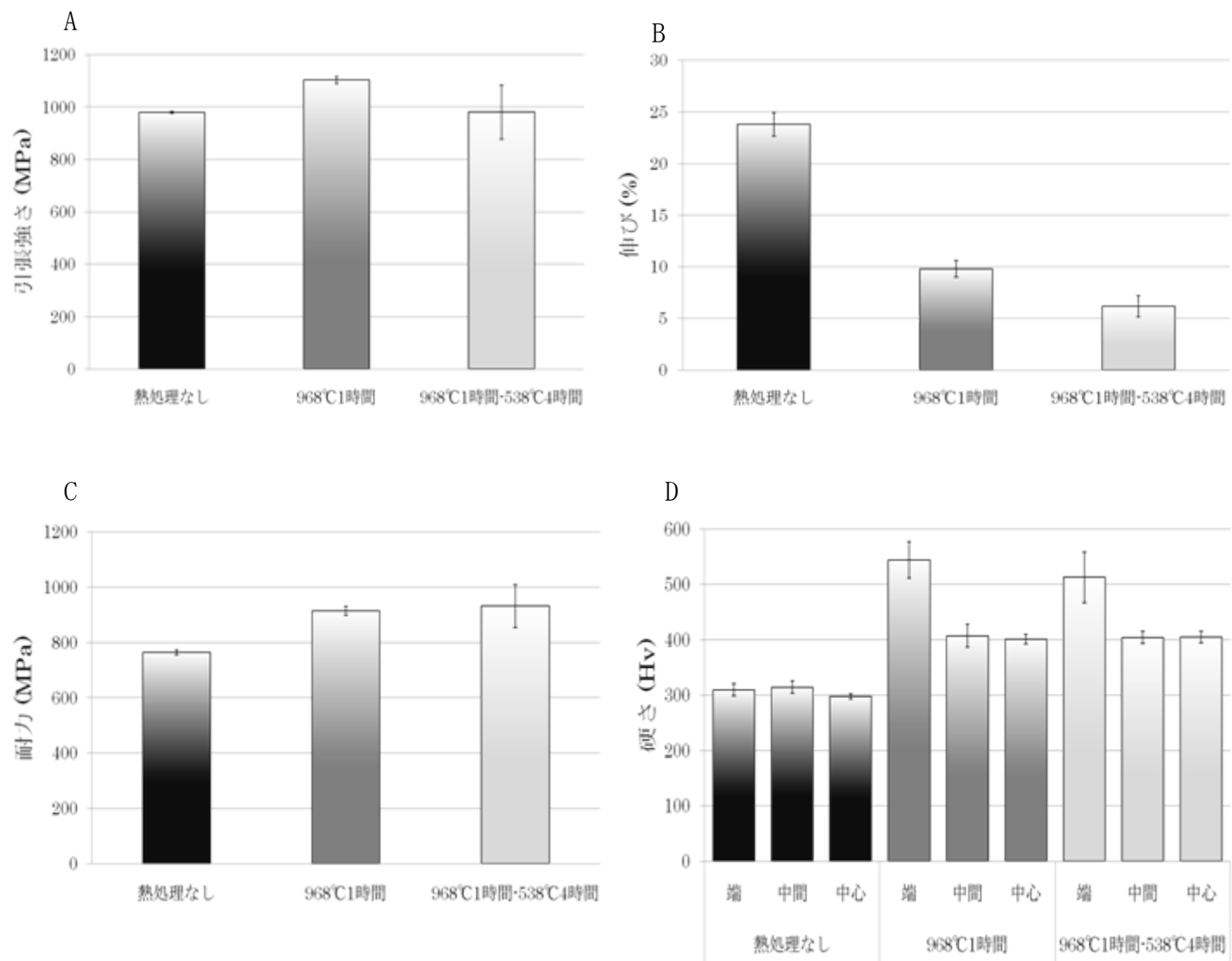


図 2. 工業界における熱処理条件と機械的性質の関係  
(A : 引張強さ B : 伸び C:耐力 D:硬さ)

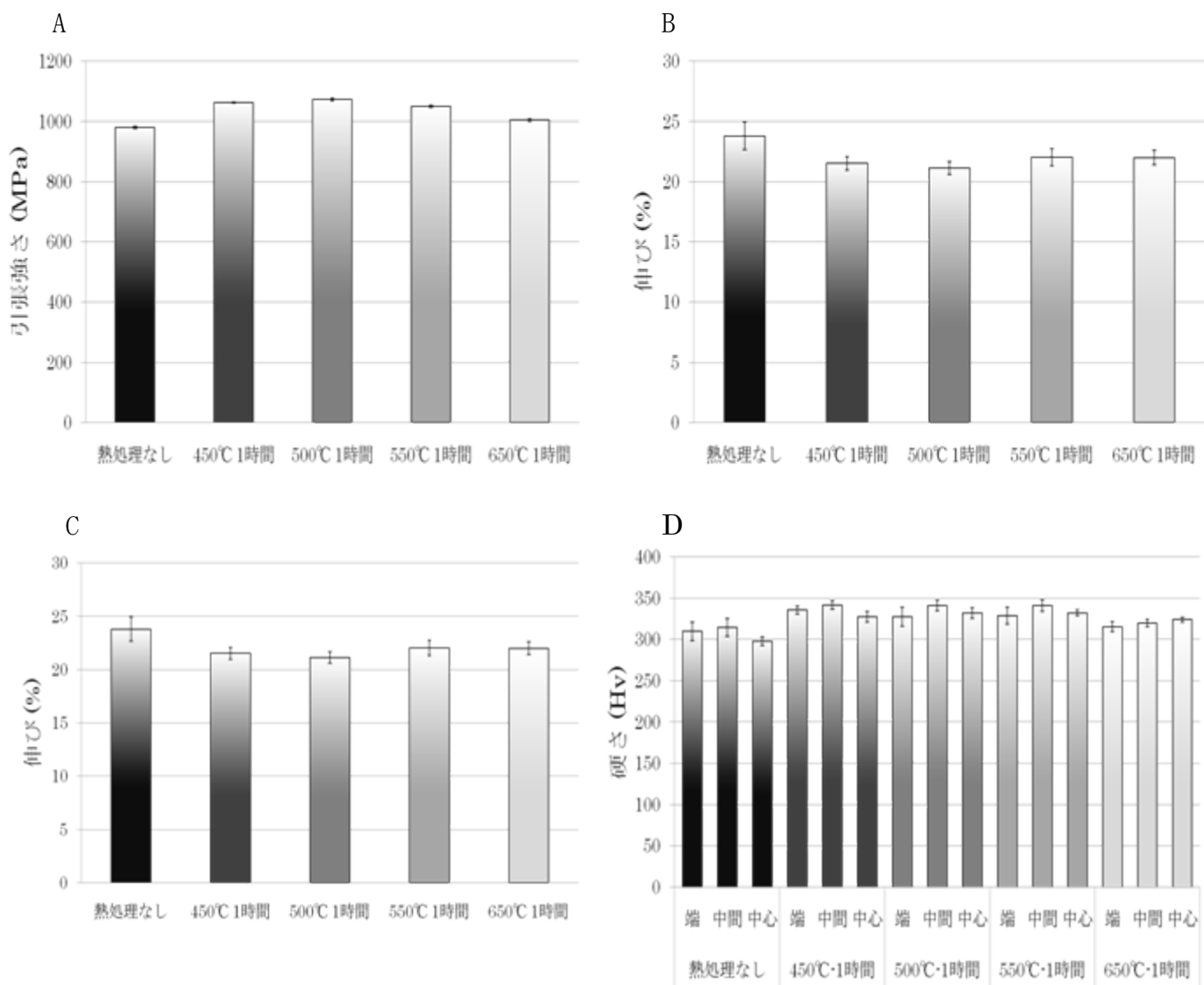


図 3. 低温熱処理における熱処理温度と機械的性質の関係  
(A : 引張強さ B : 伸び C:耐力 D:硬さ)

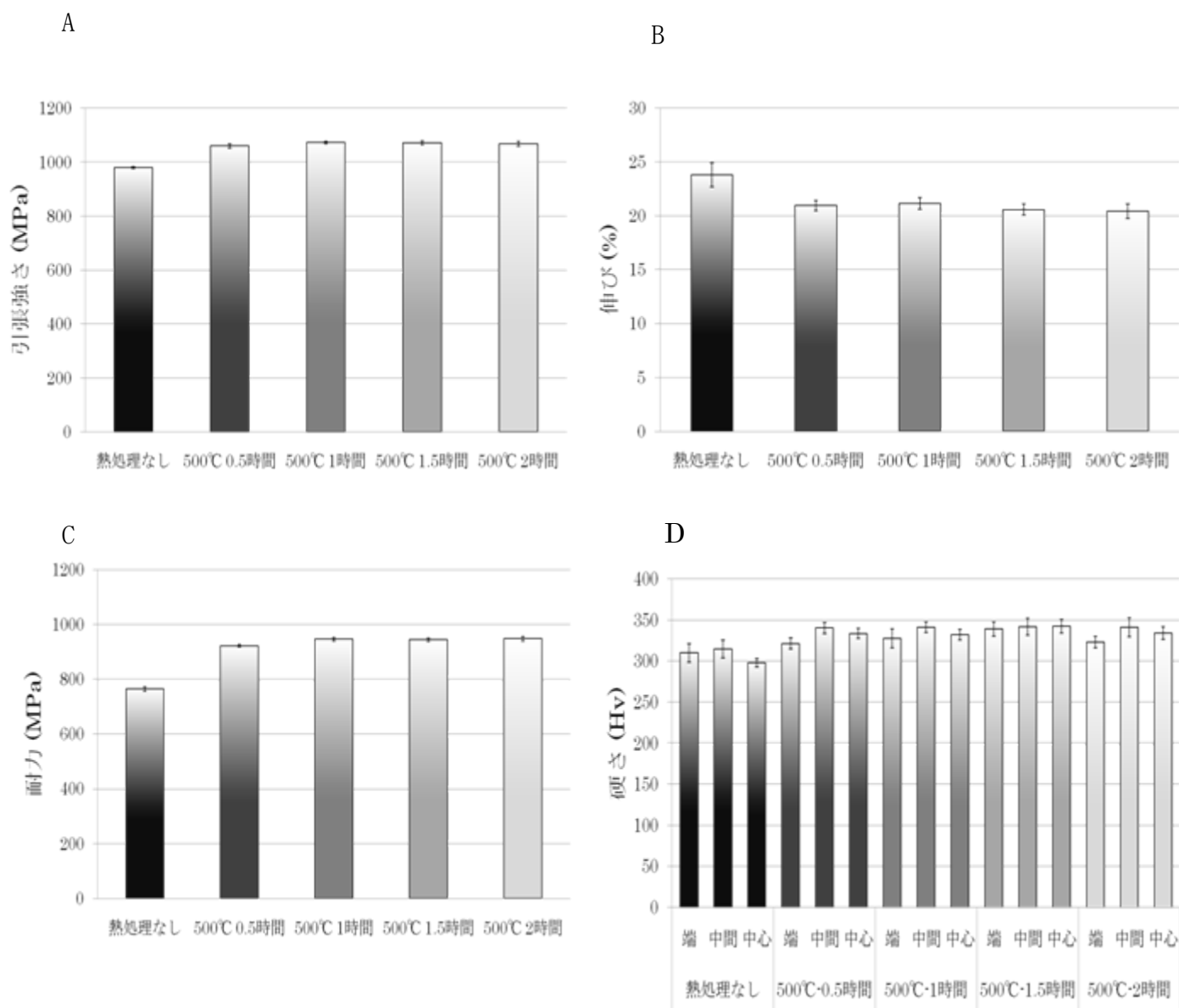
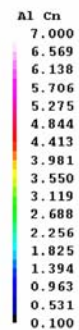
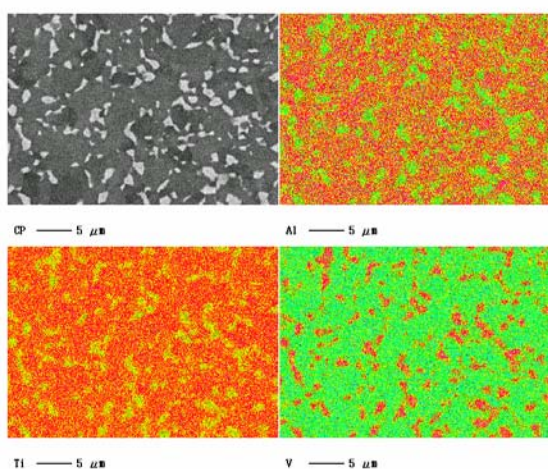
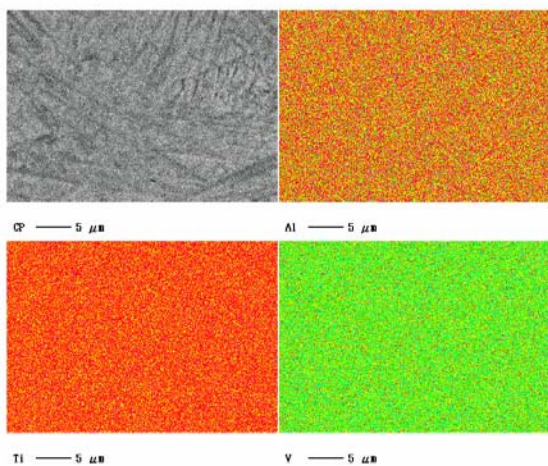


図 4. 低温熱処理における熱処理時間と機械的性質の関係  
(A : 引張強さ B : 伸び C : 耐力 D : 硬さ)

## A 熱処理なし



## B 968°C 1時間



## C 968°C 1時間 - 538°C 4時間

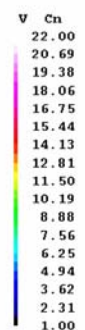
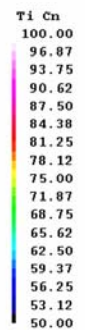
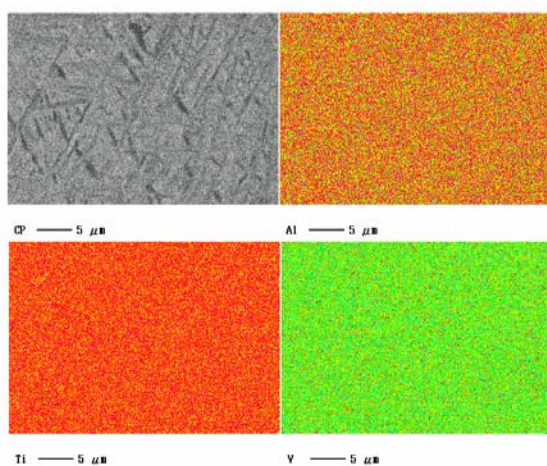


図5．熱処理前と工業界における熱処理条件後の元素の面分布

(A：熱処理なし B：968°C-1時間 熱処理後 C：968°C-1時間-538°C-4時間 熱処理後；  
左上CPは組成像，Al，Ti，Vは各元素の分布)

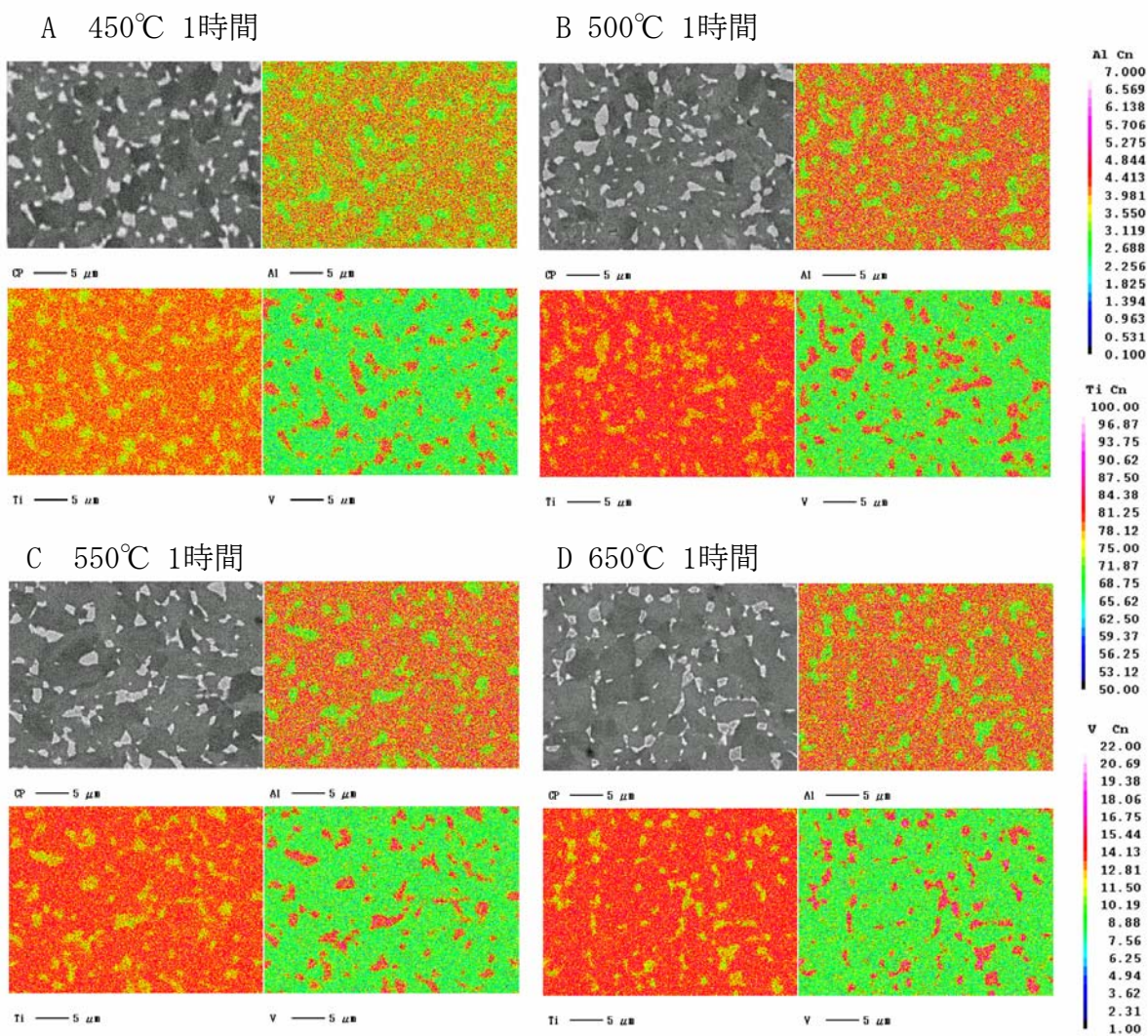


図6．低温熱処理における熱処理温度と元素の面分布  
 (A : 450°C-1時間 B : 500°C-1時間 C : 550°C-1時間 D : 650°C-1時間 ;  
 左上CPは組成像, Al, Ti, Vは各元素の分布)



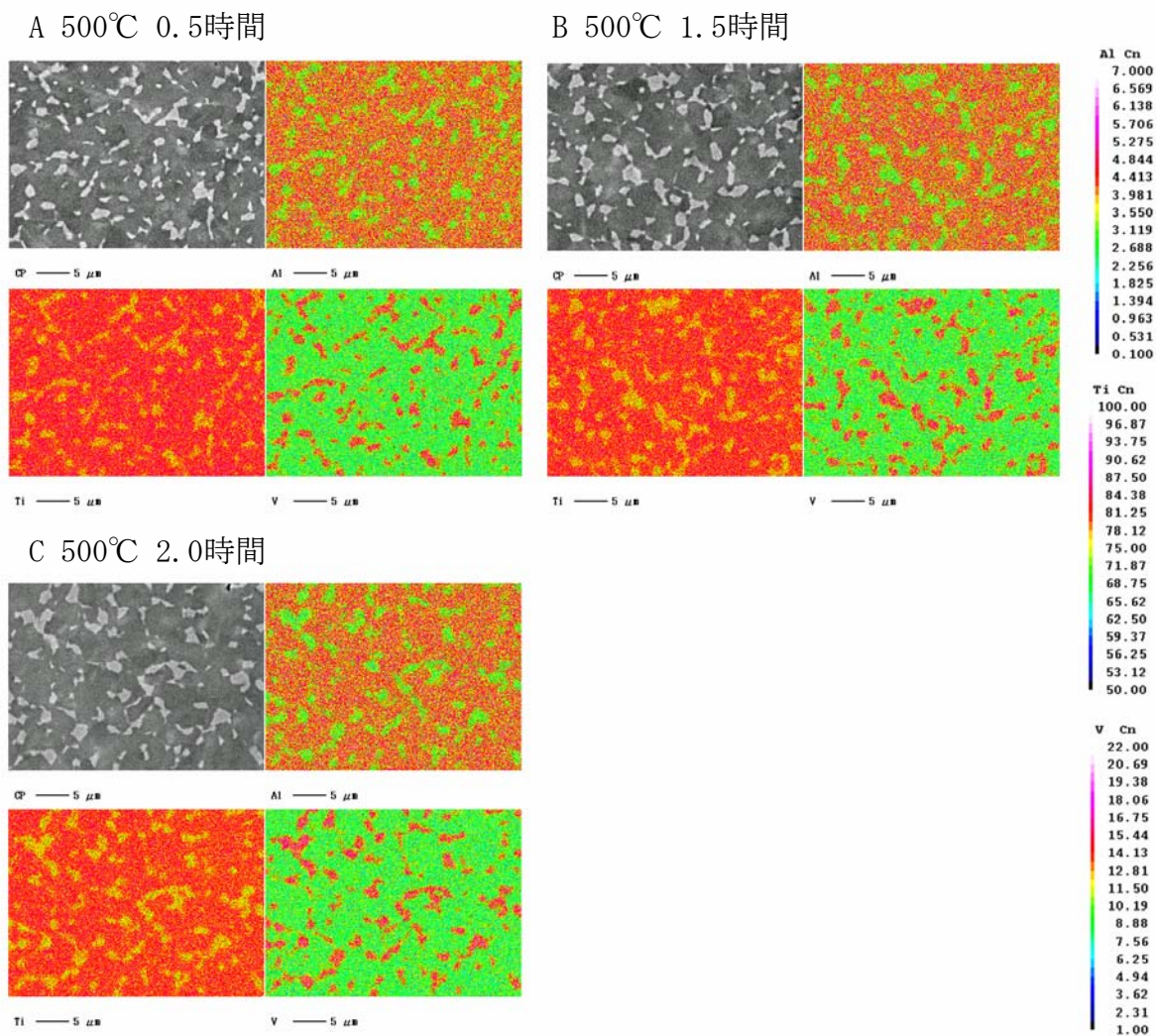
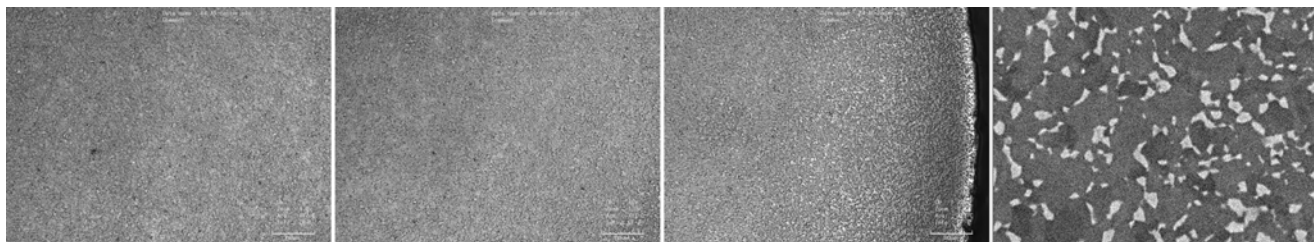


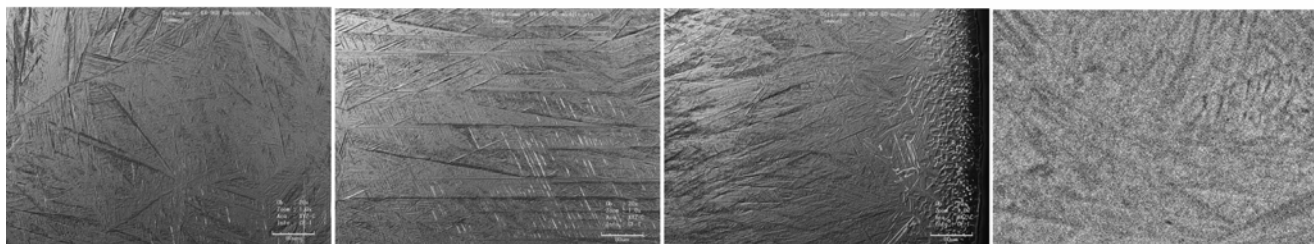
図 7. 低温熱処理における熱処理時間と元素の面分布  
 (A : 500°C-0.5時間 B : 500°C-1.5時間 C : 500°C-2時間 ;  
 左上CPは組成像, Al, Ti, Vは各元素の分布)



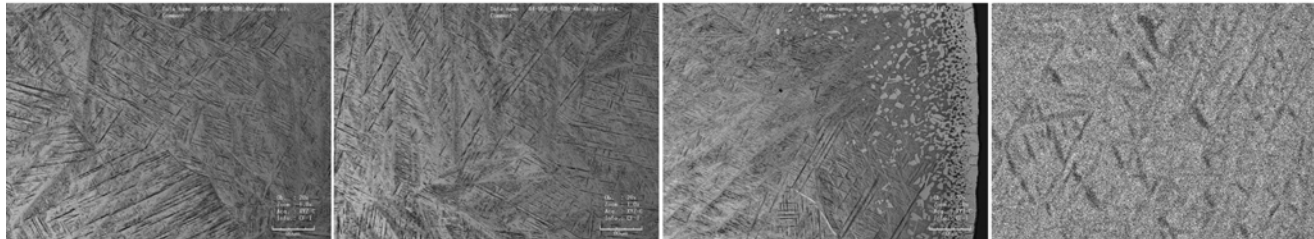
A 熱処理なし



B 968℃ 1時間



C 968℃ 1時間 - 538℃ 4時間

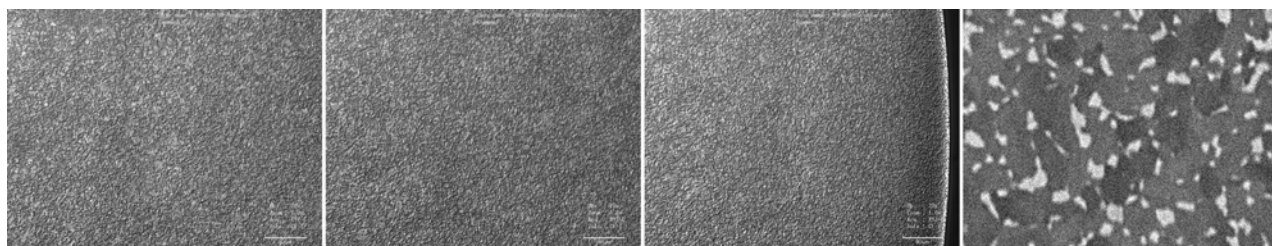


中心 (x20) 80  $\mu$  m 中間 (x20) 80  $\mu$  m 端 (x20) 80  $\mu$  m 中間 (x3000) 5  $\mu$  m

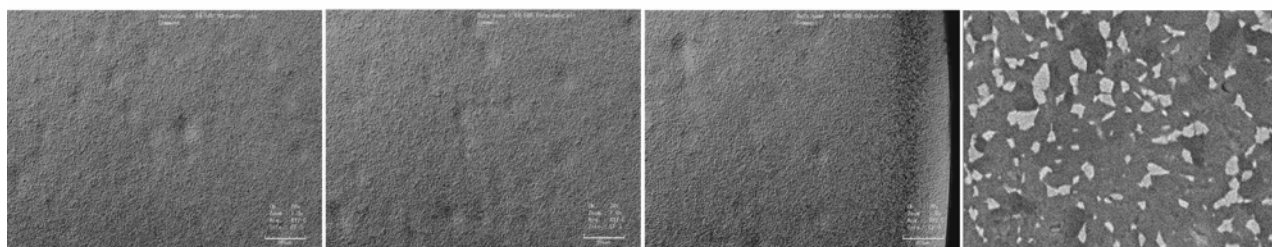
図 8. 熱処理前と工業界における熱処理後の金属組織

(鏡面研磨後の横断面 A : 熱処理なし B : 968℃-1時間 C : 968℃-1時間-538℃-4時間;  
左から試料中心部、中間部、端部、中間部の組成像)

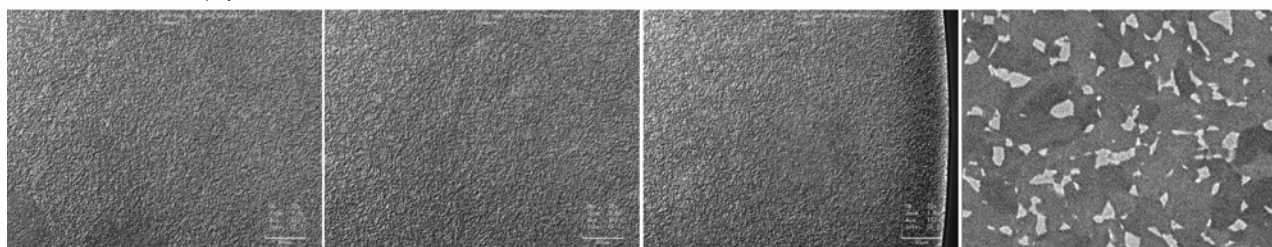
A 450°C-1時間



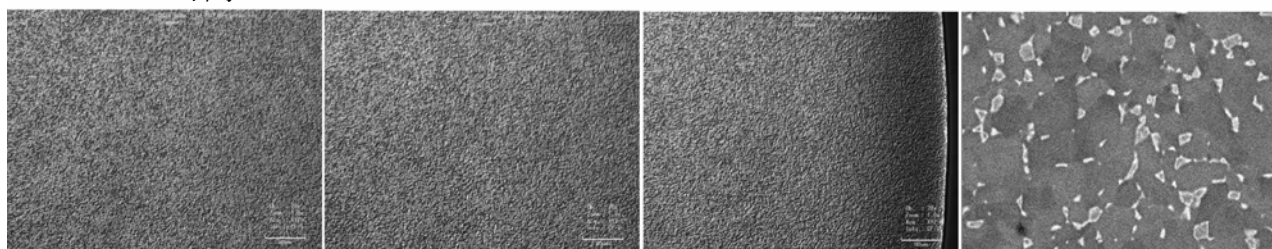
B 500°C-1時間



C 550°C-1時間



D 650°C-1時間

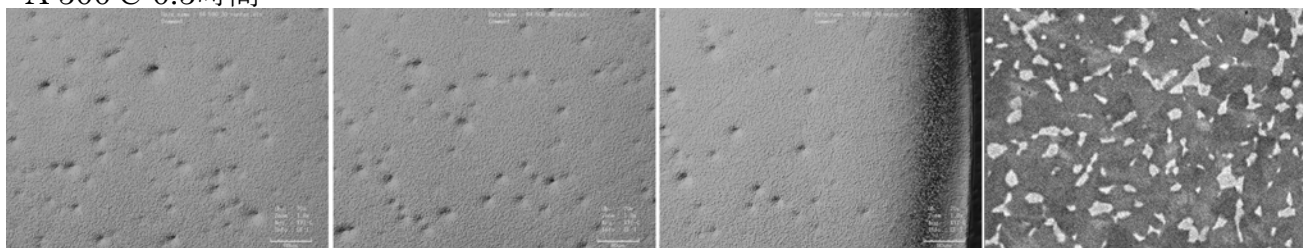


中心(x20) 80  $\mu$  m 中間(x20) 80  $\mu$  m 端(x20) 80  $\mu$  m 中間(x3000) 5  $\mu$  m

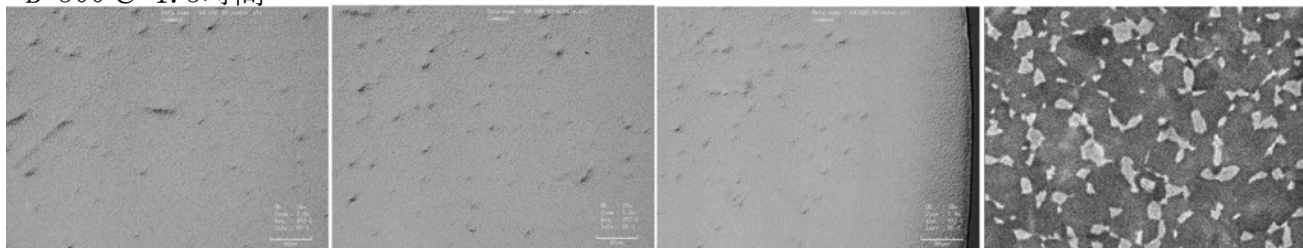
図9．低温熱処理における熱処理温度と金属組織

(鏡面研磨後の横断面 A : 450°C-1時間 B : 500°C-1時間 C : 550°C-1時間 D : 650°C-1時間;  
左から試料中心部、中間部、端部、中間部の組成像)

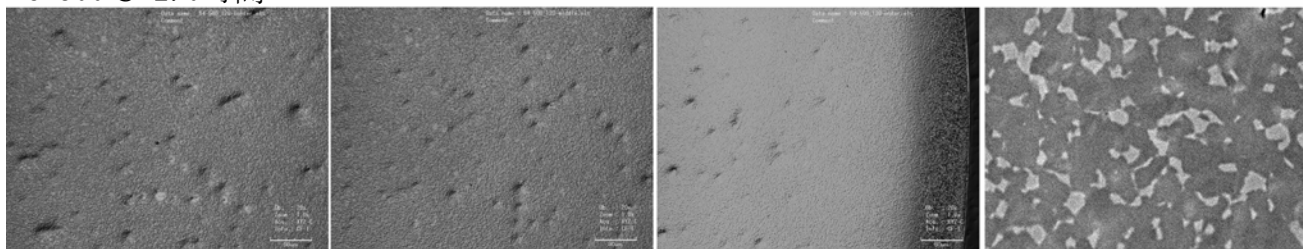
A 500°C 0.5時間



B 500°C 1.5時間



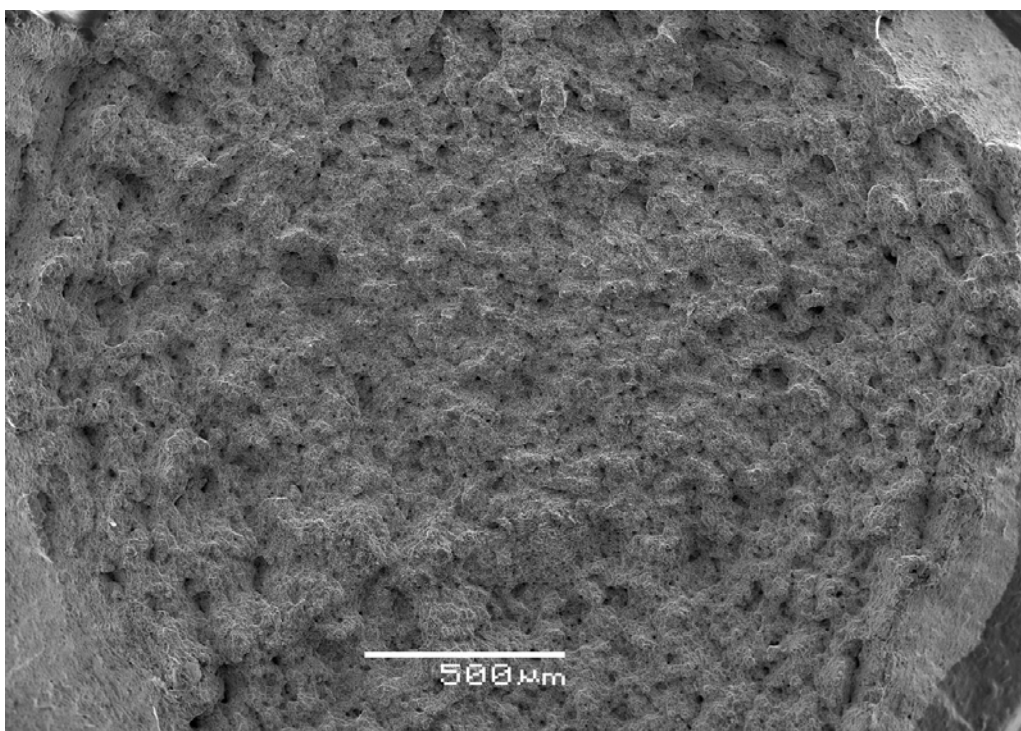
C 500°C 2.0時間



中心(x20) 80 μm 中間(x20) 80 μm 端(x20) 80 μm 中間(x3000) 5 μm

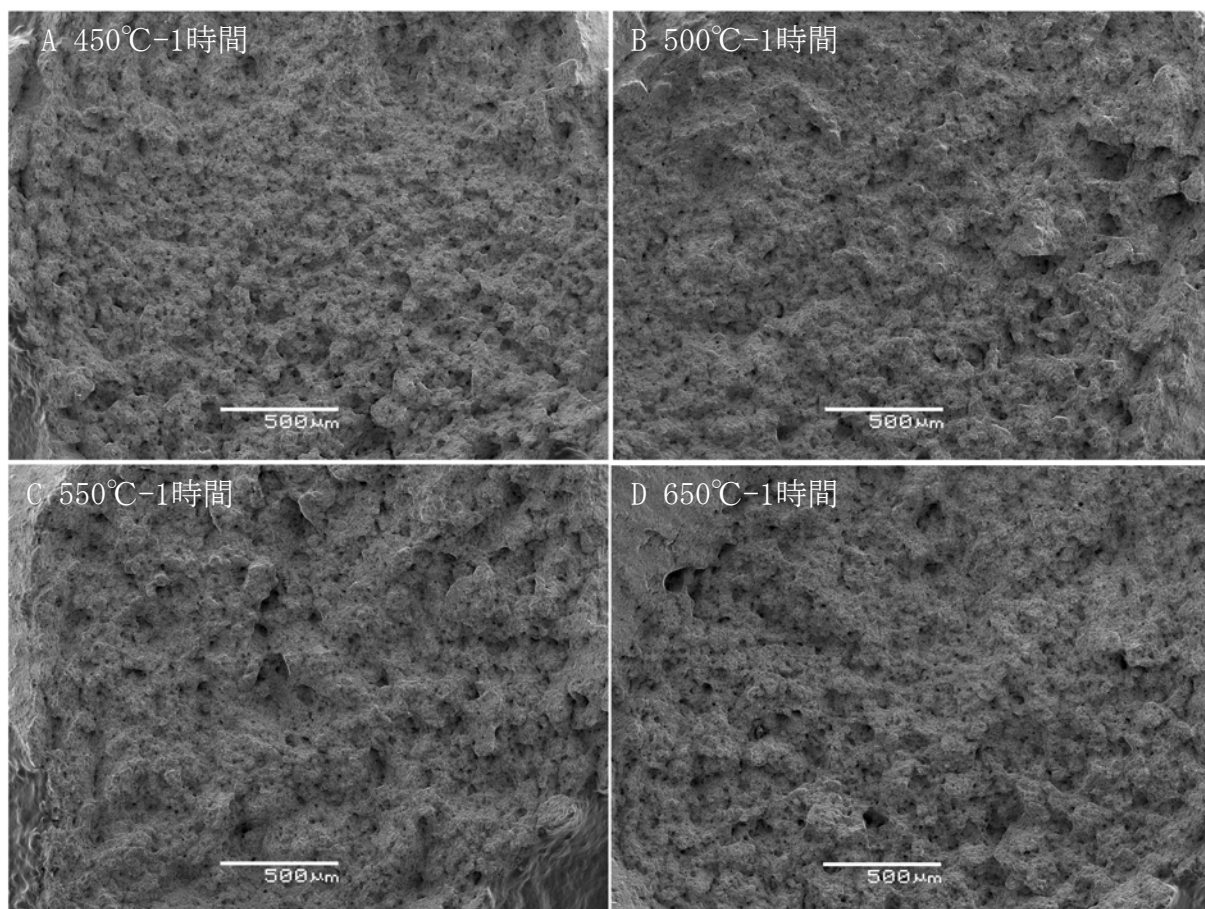
図 1 0 . 低温熱処理における熱処理時間と金属組織

(鏡面研磨後の横断面 500°C-0.5時間 B : 500°C-1.5時間 C : 500°C-2時間;  
左から試料中心部、中間部、端部、中間部の組成像)



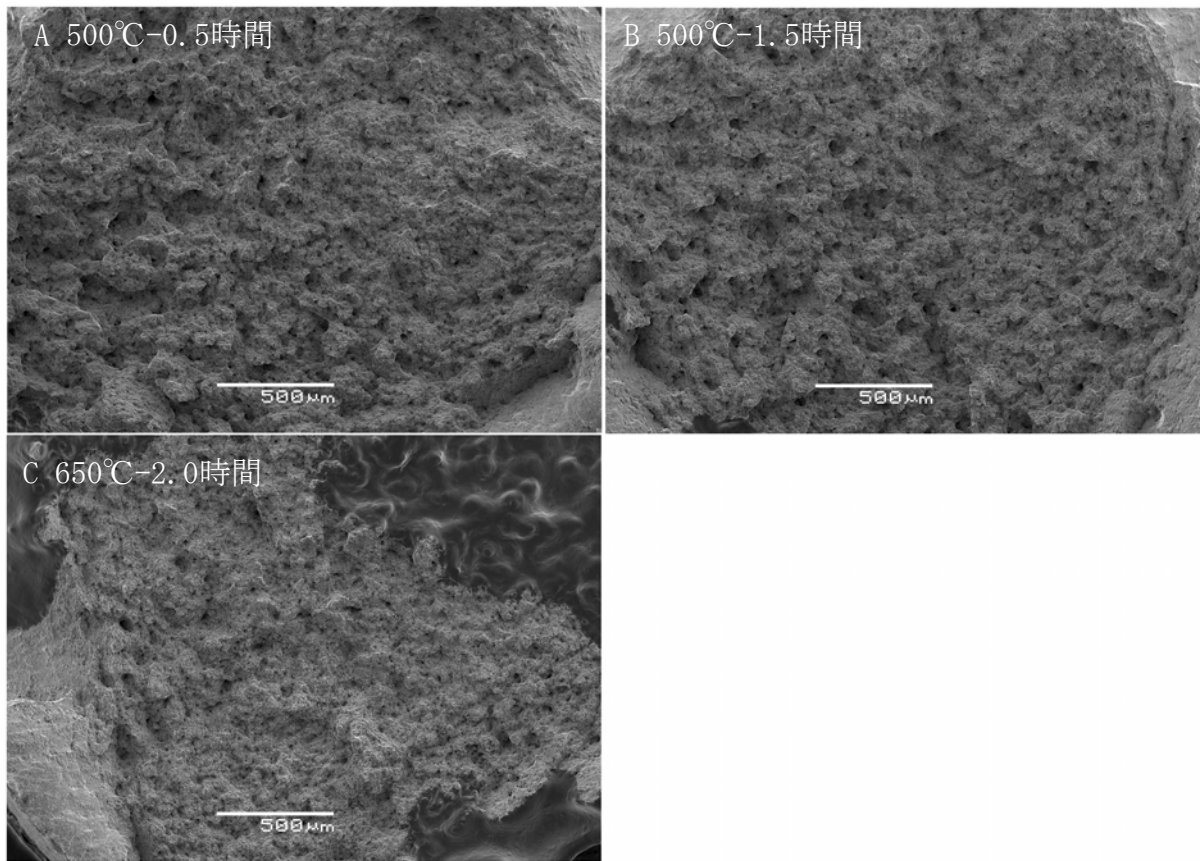
中心 (x50)

図 1 1 . 熱処理前試験片の引張試験後の破断面



中心 (x50)

図 1 2. 低温熱処理における熱処理温度と引張試験後の破断面  
(A : 450°C-1時間 B : 500°C-1時間 C : 550°C-1時間 D : 650°C-1時間)



中心 (x50)

図 1 3. 低温熱処理における熱処理時間と引張試験後の破断面  
(500°C-0.5時間 B : 500°C-1.5時間 C : 500°C-2時間)

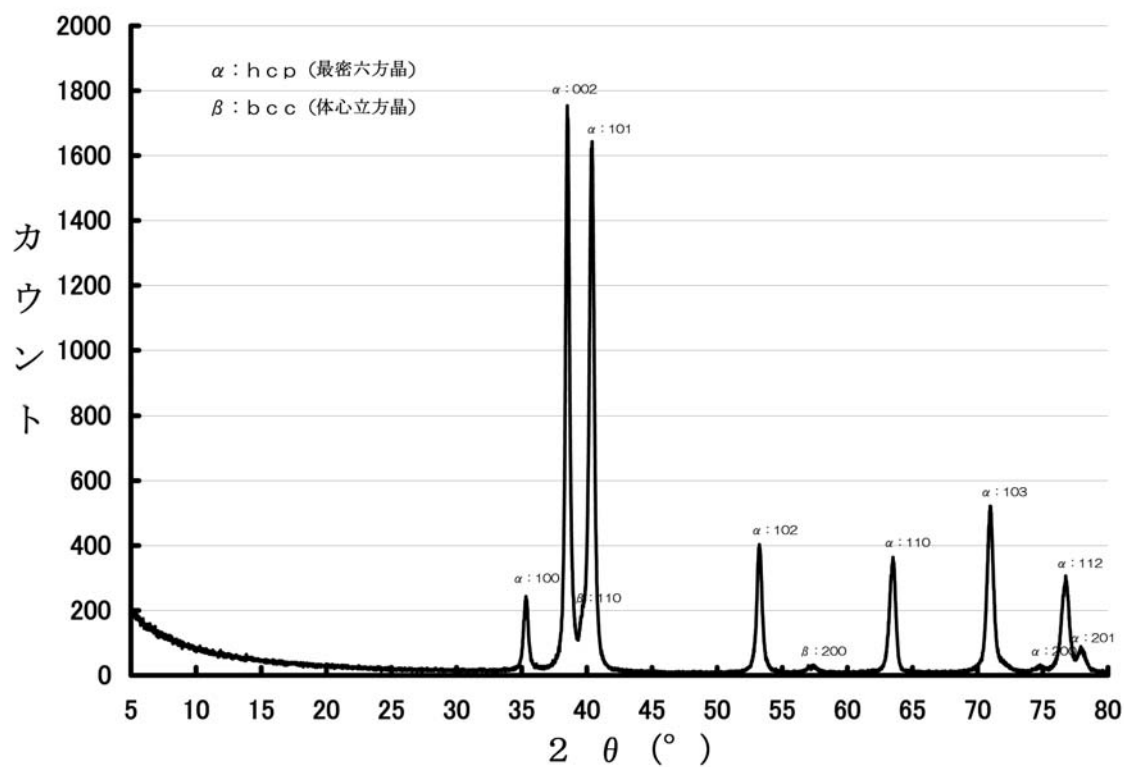


図 1 4 . 熱処理前のX線回折強度



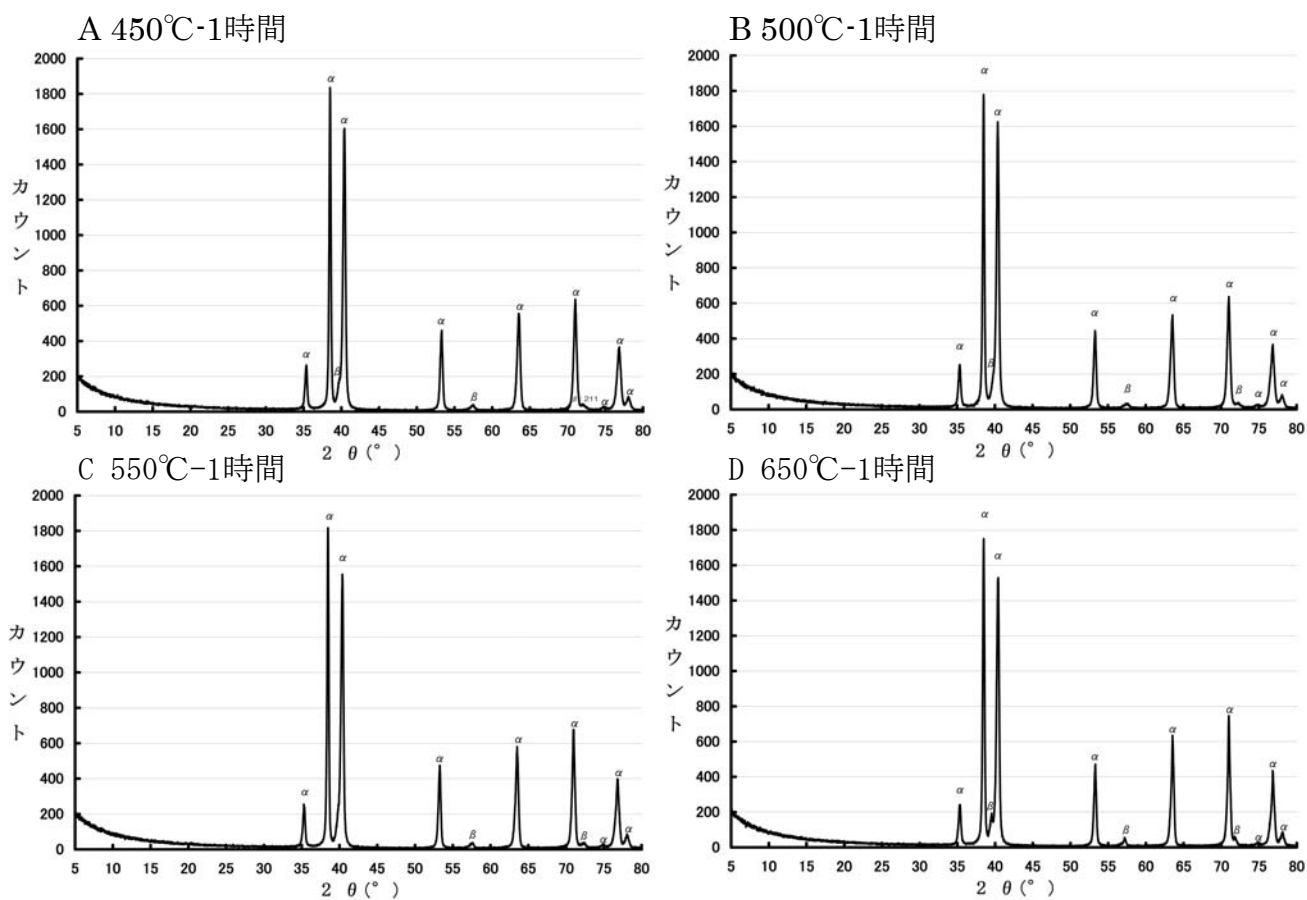


図 1 5. 低温熱処理における熱処理後のX線回折強度

(A : 450°C-1時間 B : 500°C-1時間 C : 550°C-1時間 D : 650°C-1時間)



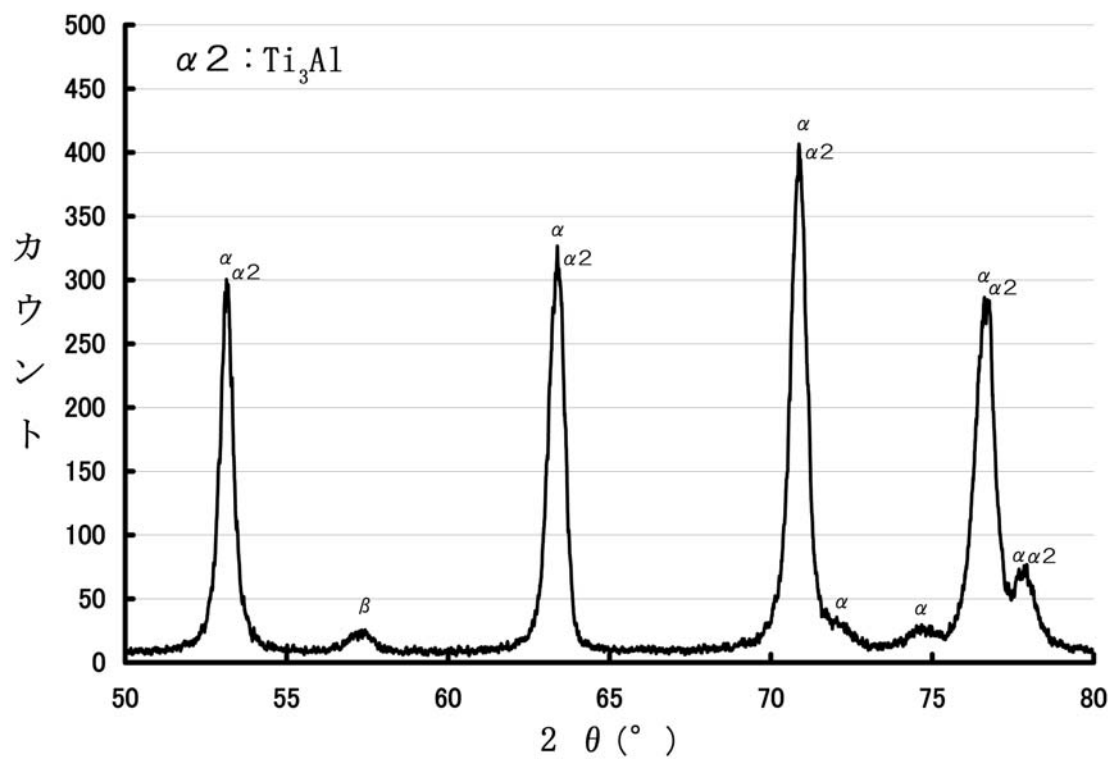


図 1 6 . 500°C-1時間 熱処理後のX線回折強度 (高分解)

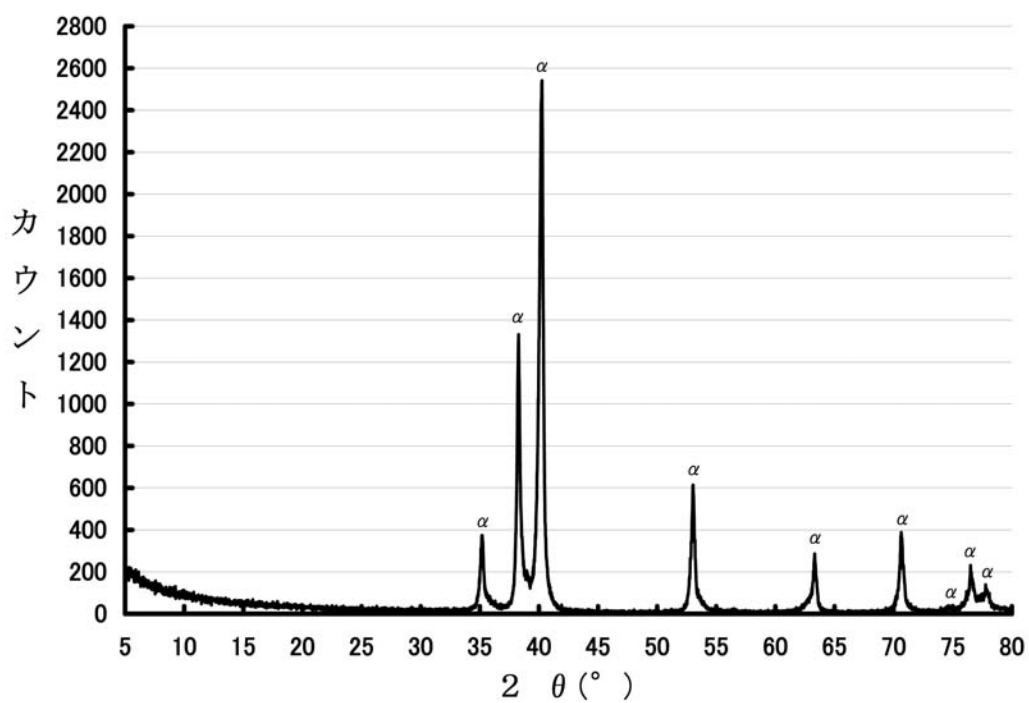


図 1 7 . 968℃-1時間水中急冷 熱処理後のX線回折強度

表1. 合金の組成

H	O	N	Fe	Al	V	Ti	
0.01	0.15	0.01	0.17	6.01	3.9	Bal	大同特殊鋼 (株)