

歯科用金属材料の摩擦摩耗挙動と表面組織

長崎大院医歯薬学総合 三浦永理

1. はじめに

Ti および Ti 合金は、金属の延性・展性に加え、良好な生体適合性や耐腐食性、低密度等の優れた性質を持っており、その特性を生かした Ti 系材料の人工関節や人工歯根等医療用材料への利用が拡大しつつある。例えば歯科医療では、歯科用インプラントや矯正用ワイヤ、金属アレルギーの患者の歯科補綴物等に利用されている。

一方で、体内での金属部品の留置は部品の腐食や人体の拒絶反応等様々な問題を引き起こす。例えば、口腔内は電解質の唾液が存在し、咬合による接触面には摩擦や荷重がかかる。その様な過酷な状況下では、金属は摩耗し、その表面には様々な変化が起ると考えられる。そこで、Ti 系歯科材料における摩耗表面の変化と摩擦摩耗挙動との関連についての知見を得るために、本研究では、口腔環境下において Ti 系生体材料の摩擦摩耗挙動による材料近傍への組成や組織への影響を調査した。また、参照として SUS316L ステンレス鋼も調査した。

2. 研究経過

Ti 系歯科铸造材料およびステンレス鋼と純水中及び人工唾液中における Ti との摩擦摩耗挙動を、ball-on-disc 型摩耗試験機を用いて調査した。試料は CP Ti (Commercial Purity Titanium, JIS2), Ti-6Al-7Nb 及び SUS316L を用いた。摩耗試験試料作製は、次の様に行った。CP Ti 及び Ti-Al-Nb 合金は、直径 30 mm の铸造用インゴットから厚さ 1.5-2 mm に切り出し、幅 12 mm x 長さ 20 mm の板とした。SUS316L は直径 20 mm の丸棒から Ti 合金と同様に切り出して板材とした。切り出し後の板材は、0.3 μm のアルミニナ粉による湿式研磨まで行い、表面を鏡面にした。

摩擦摩耗試験の実験条件は、試験荷重 1.5 N (100-500 gf), 回転半径 1 mm, 線速度 10.0 mm/s (回転速度 95.6 rpm), 測定時間は 5.4 ks 及び 21.6 ks とし、市販の人工唾液 (Saliveht®, 帝人ファーマ), Green-Wood 液、及び純水中で、液温を 310 K に保持して試験を行った。

試験後の試料は、摩耗痕の光学顕微鏡観察等から摩耗量の測定を行った。また摩耗表面における生成相を確認するため、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) 観察及び Auger 電子分光法 (AES) による組成解析を行った。

3. 研究結果

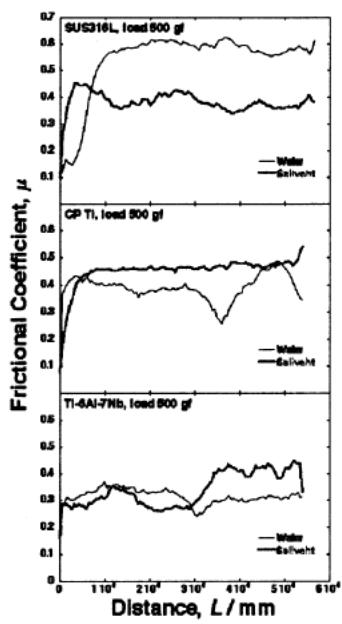


Fig. 1 摩擦係数 μ と走行距離 L の関係

荷重 5 N における擦摩耗試験の結果を Fig. 1 に示す。試験初期の立上りの摩擦係数の急激な上昇は、接触表面の温度上昇によるものと考えられる。立上り後の摩擦係数は、殆どの条件で走行距離に対してほぼ定常値あるいは微増で推移した。そこで、摩擦摩耗試験から得られた摩擦係数-距離曲線について直線近似し、(走行距離, $L = 0$ mm) への外挿値を外挿摩擦係数 μ_0 とした。 μ_0 と試験荷重の関係を Fig. 2 に示す。SUS316L の純水中と Ti の Saliveht 中、荷重 3 N 以下での結果を除き、 $\mu_0 = 0.3 - 0.6$ の範囲であった。全体として人工唾液中の方が純水中に比べ μ_0 が低くなる傾向が見られたが、材料毎に比較した場合、Ti-6Al-7Nb では液の違いによる差は殆ど無かった。SUS316L は液組成の違いによる摩擦係数の開きが大きく、人工唾液中に比べ、純水中では摩擦係数が大きく上昇した。Ti では、純水中では荷重の変化に対し摩擦係数はあまり変化しないが、人工唾液中では荷重 3 N 付近から急激に下降し、 $\mu_0 = 0.1$ 以下となつた。

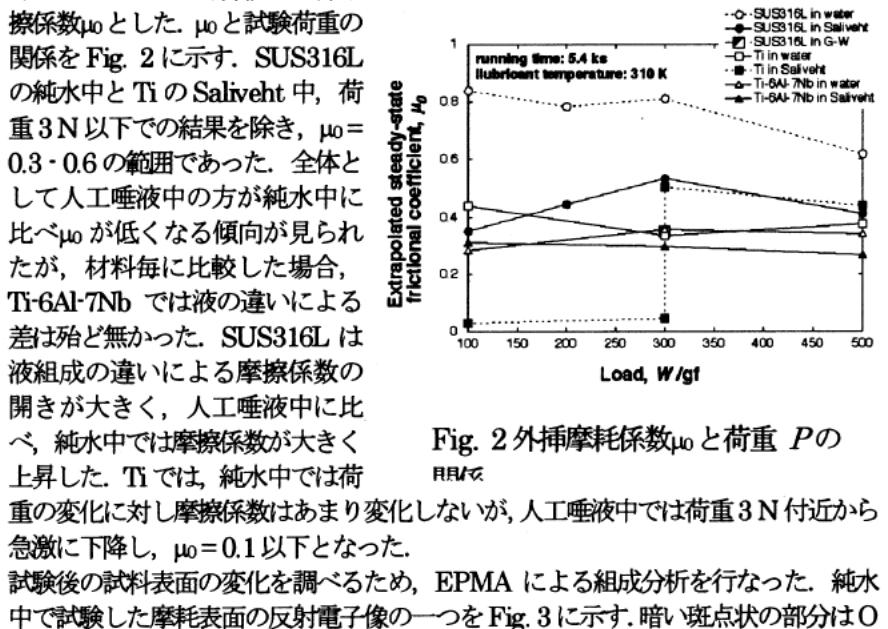


Fig. 2 外挿摩擦係数 μ_0 と荷重 P の関係

等の軽元素を多く含んでおり、またSUS316Lでは同時にTiが検出されたことから、Tiボールとの接触時の温度および接触圧上昇によって生成、移着した酸化層と考えられた。また、摩耗痕に沿ったボイドやバリ、走行方向に垂直に入ったクラック等の発生が見られた。クラックやボイドは主に前述の軽元素を含む領域に発生しており、この領域の酸化による脆化が示唆された。人工唾液中で摩耗した試料についても同様の結果が得られたが、加えて酸化層には微量のPやCl等、液中の成分が含まれていた。人工唾液中で試験したTi-6Al-7NbのAESによるTi及びO、P濃度の深さ方向プロファイルをFig. 4に示す。何れも表面から試料内部に向けて濃度勾配を持っていることから、摩擦摩耗試験中に試料内部に拡散したと考えられる。Oの場合、ほぼ一定の濃度勾配を持つて材料内部に拡散しており、PはOより強度は低いがある一定の深さまでほぼ一定あるいは右肩上がりに拡散後、減少に転じた。これらの結果から、試験時に生成されたP等唾液成分を含む脆性な酸化層が、材料の摩擦摩耗挙動に影響を及ぼしていることが示唆される。

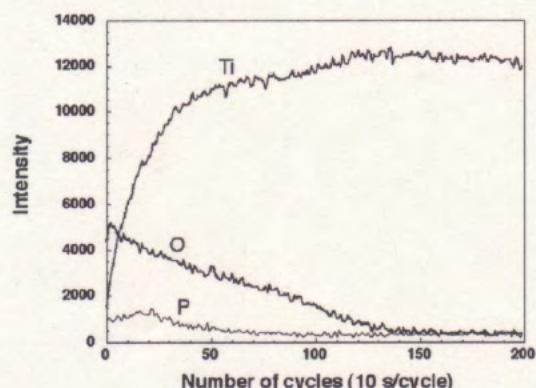


Fig. 4 Ti-6Al-7Nb の酸化層中の Ti, O, P の AES 深さ分析結果

反応生成物が生成されていることが示唆される。



Fig. 3 純水中で試験した Ti-6Al-7Nb の摩耗表面の反射電子像。荷重 3 N, 測定時間 21.6 ks

配を持つて材料内部に拡散しており、PはOより強度は低いがある一定の深さまでほぼ一定あるいは右肩上がりに拡散後、減少に転じた。これらの結果から、試験時に生成されたP等唾液成分を含む脆性な酸化層が、材料の摩擦摩耗挙動に影響を及ぼしていることが示唆される。

4. まとめ

摩擦係数における液組成の影響は、SUS316Lや3 N以下の荷重で試験したCP Tiにおいて顕著である。一方、Ti-6Al-7Nbと荷重3 N以上で試験したCP Tiでは、液の影響をあまり受けない。摩耗面のEPMAやAES観察の結果、試料表面のO濃度の高い部分から人工唾液の成分であるPやCl等が検出されたことから、この様な領域ではTi酸化物あるいは液成分との反応生成物が生成されていることが示唆される。

5. 発表（投稿）論文

「チタン系生体材料の人工唾液中における摩擦摩耗挙動」、三浦永理、奥村哲也、田中康弘、白石孝信、川添強、久恒邦博、日本トライボロジー学会、鳥取、11/10-11/12, 2004

再利用・リサイクル型鉄アルミナイト基多元複合材料の創製とその機械的特性

千葉大学 工学部 糸井貴臣、広橋光治 東北大・金研 吉見 享祐、花田修治

1. はじめに

高炭素クロム軸受け鋼(SUJ2)の切削加工屑は粉末状の難リサイクル材であり、現状では1tあたり1~4万円程度で埋立て処分されているが、埋立て処分地の減少などから、再利用・リサイクルが望まれている。また、アルミニウムは天然ボーキサイトから電気還元によって精錬されるため、アルミニウム再溶解に必要なエネルギー消費量の約50倍程度との見積もりもある事から、廃アルミニウム缶の再利用は地球環境負荷軽減に重要な役割を果たすと考えられる。そこで本研究では高炭素クロム軸受け鋼の研削スラッジと、廃アルミニウム缶材を用いたリサイクル型鉄アルミナイト基多元複合材料の創製を試みた。特に、本年度は切削加工屑と廃アルミニウム缶の溶解時に炭化物形成元素を添加し、リサイクル型の $Fe_3Al/MC(Metal)$ の複合材料を作製し、耐摩耗特性においてより高い負荷価値を見出す事を目的とした。

2. 研究経過

高周波溶解炉によりリサイクル型鉄アルミナイト基多元複合材料を作製した。組成は研削スラッジを鉄、廃アルミニウム缶をAlとしてFe-28at%Alに秤量し、溶解炉中で溶解した合金融液をφ10×285mmの鋳型に鋳込む事で試料を作製した。その際、Si,Ti,Zr,Nb等の炭化物形成元素をSUJ2に含まれる炭素量と1:1となるような組成を秤量して添加した。作製した試料についてSEM、EPMA、X線回折法、TEMによりその組織を明らかにした。さらに作製した試料について耐摩耗性を調べる事を目的としてPin on Disk式の摩擦磨耗試験を行った。磨耗試験は湿式の条件下で行い、相手材には Al_2O_3 ディスクを用いた。組織観察およびその耐摩耗特性を調べた結果を以下に示す。

3. 研究成果

高周波溶解炉で作製したリサイクル型鉄アルミナイト基多元複合材料(Re- Fe_3Al)は DO_3 型 Fe_3Al 相をマトリックスとし、針状の $Fe_3AlC_{0.5}$ (カーバイド)が分散した状態で溶製されていた。カーバイドの分散が優れた耐摩耗特性に寄与している事が明らかとなっている事から、生成するカーバイドの制御を目的としてTiを添加してTiCのその場合成を試みた。作製した試料(Ti:1.5%)のSEM写真を図1に示す。

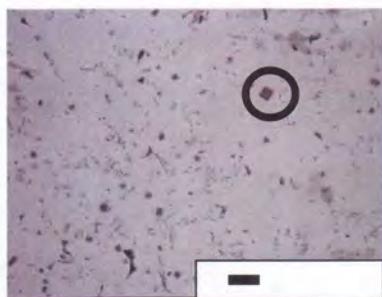


図1 作製したRe- Fe_3Al /TiCのSEM写真(—は10μm) 図2 磨耗試験の結果(すべり速度0.42m/s)
図中の○で囲った部分に5μm程度のTiCの生成が認められ、試料内に比較的均一に分散している事が明らかとなった。Si添加ではSiCの生成は確認されなかつたが、ZrおよびNbの添加では、Tiと同様にZrCおよびNbCの生成が確認された事から、高周波溶解炉による一回の溶解でTiC、ZrCおよびNbC等のカーバイドのその場合成に成功した。これらのカーバイドは Fe_3Al マトリックス中に比較的均一に分散していた。硬さ(Hv)は330~470を示し、Re- Fe_3Al と比較して高い硬さを示した。また、Tiを添加した試料について摩擦磨耗試験を行い、他の試料と比較した結果を図2に示す。Ti添加試料の磨耗曲線を■で示す。負荷荷重の増加に伴い磨耗量は増加するが、比較材であるFC200、SUJ2およびRe- Fe_3Al と比較して各荷重において低い磨耗量を示し、優れた耐摩耗特性を有する事が明らかとなった。また、ZrおよびNbを添加した試料でも耐摩耗特性は改善された事から、カーバイドの制御により耐摩耗特性を改善できる事が明らかとなり、廃材に含まれるCを効果的に磨耗特性に結びつける事が可能であった。

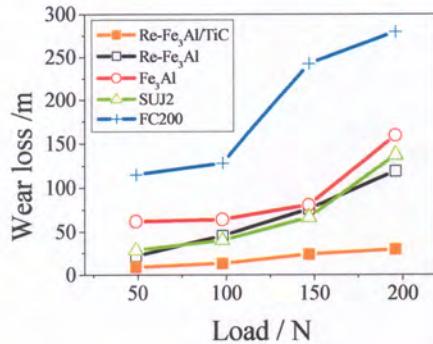
4. まとめ

研削加工屑と廃アルミニウム缶の溶解時に炭化物形元素の添加する事で、リサイクル型の $Fe_3Al/MC(Metal)$ 複合材料の作製が可能であった。また、この複合材料は優れた耐摩耗特性を有しており、より高い負荷価値を示す事がわかった。

5. 発表(投稿)論文

なし

参考: 2005年第136回日本金属学会春季期大会概要集、P206

発表題目: 炭化物形成元素添加によるリサイクル型鉄アルミナイト基複合材料の作製と摩擦磨耗特性
峰田暁、糸井貴臣、吉見享祐、松原敏夫、平島康、花田修治、広橋光治

酸化物共晶複合材料の組織制御と力学物性

新潟工科大学 村山洋之介、 東北大学金研 花田修治、 韓国生産技研 Jong Ho Lee、

東北大多元研 吉川彰、 宇部興産（株） 清水和敏、 中川成人、 和久芳春、 東北大多元研 福田承生

1. はじめに

CO₂ガス排出による地球温暖化問題やエネルギー問題の観点から、高温強度に優れた高温構造材料の開発が切望されている。Melt-Growth-Composites (MGC) と呼ばれる Al₂O₃基酸化物セラミックス共晶体は、一方向凝固によりほぼ単結晶の各相を複雑に入り組ませた組織となっており、今後の高温構造材料として期待されている。

Al₂O₃基酸化物共晶は高温強度に優れ、融点直下まで高温強度を維持するとされている。また、MGC特有の複雑な組織が微細な程、高温強度が増すのではないかとされている。本実験では、結晶の育成方法とプロセスパラメーターを変えることによって、各相の優先成長方位が全く異なる Al₂O₃/YAG/ZrO₂三元系共晶 MGC ロッドと、組織形態と集合組織は同じであるが組織寸歩の全く異なる Al₂O₃/YAG/ZrO₂三元系共晶 MGC ロッドを作製し、結晶学的集合組織および組織寸法と MGC の高温強度との関係を明らかにすることを目的としている。

2. 研究経過

ブリッジマン法による Al₂O₃/Y₂O₃二元系共晶 MGC ロッドの、高温強度の異方性を調査し、共晶 MGC ロッドの異方性は、構成相である Al₂O₃相の高温強度の異方性に強く依存することを明らかにしてきた。しかし、ブリッジマン法による優先成長方位制御は難しい。そこで、Al₂O₃/YAG/ZrO₂三元系共晶 MGC ロッドをとりあげ、改良型引き下げ法により、その種結晶およびプロセスパラメーターを制御し、構成相の優先成長方位制御を試みた。

また、酸化物共晶 MGC は、融点直下まで高温強度が低下しないとともに、組織寸法が小さくなることによって強度が上昇する、いわゆる、ホールペッチタイプの関係が高温においても成立することを示唆するような実験結果がいくつか報告されている。

そこで、本実験では、Al₂O₃、ZrO₂およびY₂O₃の共晶組成の混合粉末から、改良型引き下げ法により 3mm および 5mm 径の MGC ロッドを作製し、また、2種の異なるプロセス条件でブリッジマン法により 10mm 径の MGC ロッドを作製した。これらのロッドは、構成相、とくに、Al₂O₃相の優先成長方位の全く異なる MGC ロッド、さらには、組織形態と優先成長方位は全く同じであるが組織寸法の大きく異なる MGC ロッドである。これらのロッドにより、Al₂O₃/YAG/ZrO₂三元系共晶 MGC ロッドの高温強度に対する、構成相の優先成長方位の影響および組織寸法の影響を調べた。

3. 研究成果

図1は、改良型引き下げ法により、プロセスパラメーターを制御して得た2種類の Al₂O₃/YAG/ZrO₂三元系共晶 MGC ロッドとブリッジマン法による Al₂O₃/YAG/ZrO₂三元系共晶 MGC ロッドの FE-SEM 写真である。図1の c~h はこれまでの酸化物共晶セラミックスに典型的に観察されてきた、いわゆる、Chinese script pattern 組織を示している。一方で、図1の a, b は、幾何学的な組織形態 (Geometric pattern 組織) であり、全く異なる組織を示している。Chinese script pattern 組織を示すロッドは図2で示すように、各相の優先成長方位もほぼ同じであり、組織寸法のみが大きく異なったロッドとなっている。

図2はEBSP 解析による、各ロッドの成長方向断面の極点図である。Chinese script pattern 組織のロッドでは、Al₂O₃相と ZrO₂相の優先成長方位は明確で、それぞれ <300> および <100> であり、組織寸法のみが異なっている。Geometric pattern 組織では Al₂O₃相と ZrO₂相の優先成長方位は、<001> と <220> となり Chinese script pattern 組織のロッドとは優先成長方位が大きく異なっていることがわかる。

このように、MGC ロッドの高温強度に対して、3種の Chinese script pattern 組織のロッドで組織寸法の効果を、また、改良型引き下げ法による Geometric pattern 組織のロッドと Chinese script pattern 組織のロッドで、構成相

の優先成長方位の効果を調べることができる。

図3はいずれも Chinese script pattern組織で、優先成長方位も同じであるが組織寸法のみが異なるロッドの高温強度を比較したものである。1873Kでは、高温強度に有意の差はないが、1773Kでは、明確に、組織寸法の小さい方が、高温強度が高くなっている。位のすべりの活発な領域では組織寸法の効果が出ると考えられる。

図4は1773Kおよび1873Kにおける応力—ひずみ曲線であるが、 Al_2O_3 相の優先成長方位が<001>となるGeometric pattern組織のロッドの強度が極めて高いことがわかる。 Al_2O_3 相の優先成長方位を制御することにより、1773Kで1GPaを超える高強度の酸化物共晶MGCの作製に成功した。

4. まとめ

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元系共晶MPDロッドは、高温強度に優れ、強度の異方性は Al_2O_3 相の異方性が反映される。1873Kという高温になると、組織寸法の効果は現れなくなるが、1773Kでは、組織寸法の小さい方が高温強度は高くなっている。

5. 発表(投稿)論文

- “Texture Control and High-Temperature Strength of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ Eutectic Composite Rods”, Y. Murayama, S. Hanada, Jong Ho Lee, A. Yoshikawa and T. Fukuda
Mater. Trans., 45-8 (2004), pp.2697-2702
- “High-Temperature Strength of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ Eutectic Composite”
Y. Murayama, S. Hanada, Jong Ho Lee, A. Yoshikawa□□K. Shimizu, N. Nakagawa,
Y. Waku and T. Fukuda, Materials Science Forum, 475-479 (2005), pp.1295-1300

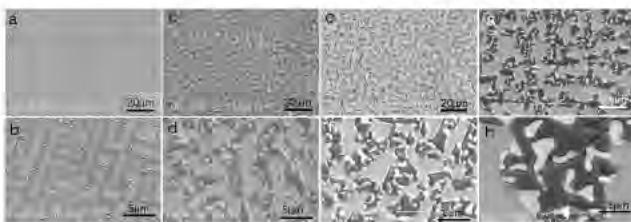


図1 改良型引き下げ法(a-d)およびブリッジマン法(e-h)による $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元系共晶MGCロッドの成長方向断面のFE-SEM写真

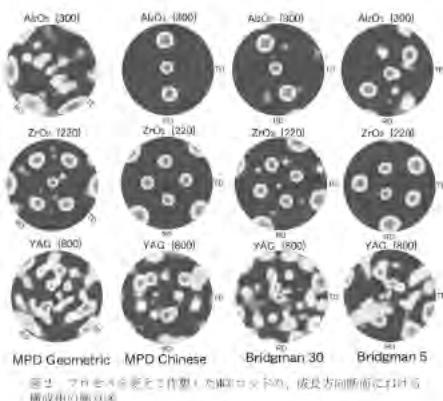


図2 フラックスを用いて作製したMGCロッドの、優先方向断面に対する構成相の結果

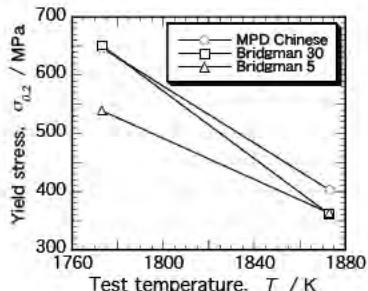


図3 組織寸法は異なるが、いずれもChinese Script Pattern組織を示すMGCロッドの高温強度の比較。

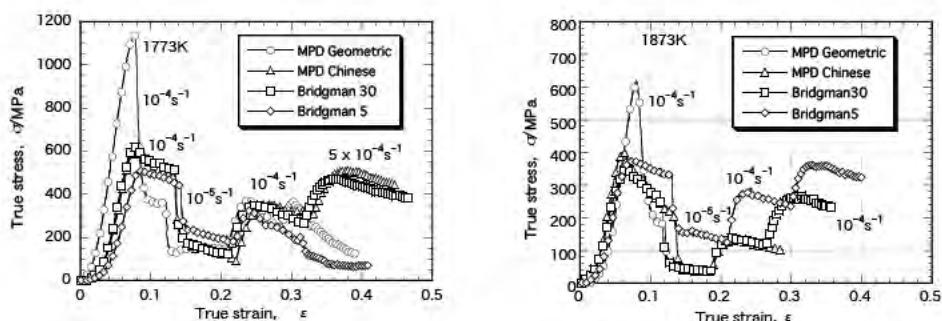


図4 1773Kおよび1873Kにおけるひずみ速度急変試験