

熱処理プロセスによる歯科鑄造用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の高機能化

研究代表者名

東京歯科大学・歯科理工学講座 武本真治

研究分担者名

東京歯科大学・歯科理工学講座 小田 豊
東北大学・金属材料研究所 仲井正昭、新家光雄

1. はじめに

歯科臨床において、口腔内に装着するクラウン、ブリッジや義歯のクラスプといった金属製補綴装置の腐食は、金属イオンの溶出によってアレルギーを誘引する可能性や補綴装置の破折を引き起こす可能性が危惧される。その腐食の要因として、齶蝕予防剤に含まれるフッ化物製剤や義歯洗浄剤に含まれる過酸化物が挙げられている。したがって、フッ化物や過酸化物に対して、耐食性が良好なチタンやその合金を補綴装置に応用する試みが盛んに行われている。

他方で、金属バイオマテリアルとして開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金 (単位 mass%、以下 TNTZ) は、無毒性・低アレルギー元素から構成され、良好な力学的強度-延性のバランスを示すことから、歯科インプラントや補綴装置への応用が期待されている。しかし、TNTZ の融点 (2300 K 以上) は非常に高いため、歯科精密鑄造法を用いて作製するとマイクロ組織が粗大化し、その力学的強度が低下することが懸念される。したがって、鑄造 TNTZ の形状を変化させずに良好な力学的特性を得るためには、歯科精密鑄造後の熱処理プロセスによるマイクロ組織の制御が有効であると考えられる。

本研究では、鑄造した TNTZ に力学的特性を付与するための最適な熱処理プロセス決定およびフッ化物や過酸化物に対する耐食性への影響を明らかにすることを目的とする。本報告では、フッ化物に対する TNTZ の耐食性を市販のチタン合金と比較・検討を行った。

2. 研究経過

平成 21 年度の研究において、熱処理プロセスにより鑄造 TNTZ のマイクロ組織を制御し、力学的特性を改善することができた。なお、最適な熱処理条件は、673 K で最高時効処理を施した場合であった。今年度は、TNTZ を含む 4 種類のチタン合金のフッ化物に対する耐食性を調べた。チタン合金には、純チタン (JIS2 種: TI)、Ti-6Al-4V 合金 (TAV)、Ti-7Nb-6Al 合金 (TNB) および TNTZ を選択した。これらを鏡面まで研磨し、蒸留水およびアセトン中で超音波洗浄した。浸漬溶液には、フッ化物を含まない生理食塩水 (0.9%NaCl 溶液: SAL) およびフッ化物を含む生理食塩水 (0.2%NaF+0.9%NaCl 溶液: NAF) を少量の乳酸で pH 5.0 として用いた。この溶液に研磨したチタン合金を浸漬し、37°C に保持した恒温恒湿槽に 3 日間静置した。

耐食性の評価は、浸漬前後の色彩 (CIE L*a*b*) から算出した色差 (ΔE^*ab) および溶液中に溶出した金属元素濃度により行った。色彩は色彩計 (MCR-A, Lack Office)、光沢度は 20°からの入射による正反射光を光沢度計 (GS-26D, 村上色彩技術研究所) により調べた。光沢度の測定の際には、標準黒色板の光沢度を 100% として算出した。

3. 研究成果

Fig. 1 に SAL および NAF 溶液に浸漬したチタン合金の色差 (ΔE^*ab) を示す。SAL に浸漬したチタン合金の ΔE^*ab は、いずれも 1.5 以下であり、変色程度は小さかった。一方で、NAF に浸漬したチタン合金では、TI の ΔE^*ab では約 12、TAV および TNB では 27~28、TNTZ では約 5 であった。一般に、 ΔE^*ab 値が 3~6 では視覚的に感知できるレベルであり、 ΔE^*ab 値が 12 以上となると非常に変色しているとされている。したがって、TNTZ のフッ化物に対しての変色はわずかであり、その耐変色性は TI、TAV および TNB より優れていた。

一方で、溶液に浸漬する前のチタン合金の $G_s(20^\circ)$ はおおよそ 1000~1100% であった。NAF 溶液に浸漬した試料においてはいずれも光沢度が減少し、TI: 470、TAV: 70、TNB: 80、TNTZ: 900 となった。このことから、TNTZ のフッ化物を含む溶液での耐変色性は、TI、TAV または TNB よりも優れていた。

4. まとめ

TNTZ はフッ化物を含む溶液中において、純チタンおよび市販のチタン合金より優れた耐変色性を示すことが明らかになった。

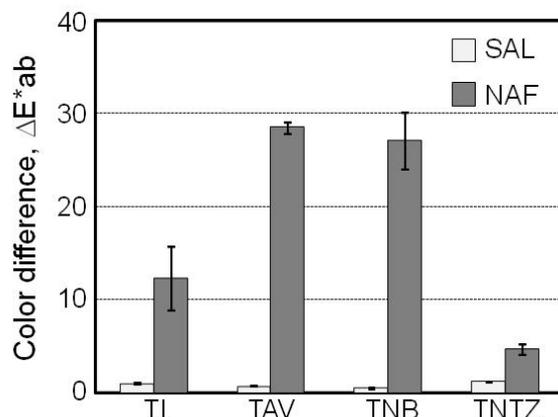


Fig. 1 Change in color of titanium alloys immersed in saline solutions with or without 0.2% NaF. SAL: 0.9% NaCl, NAF: 0.2% NaF+0.9% NaCl

研究課題名

高圧下巨大ひずみ加工による高圧安定相を利用した純 Ti・Ti 合金の高力学機能化

研究代表者名

豊橋技術科学大学・機械工学系・戸高 義一

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・赤堀俊和・仲井正昭

1. はじめに

近年、HPT, ECAP, ARB 等の巨大ひずみ加工法が開発された。これらの加工法では、塑性変形による試料形状の減少が殆ど無いため、無限に加工を加えることが可能であり、それにより高密度に格子欠陥を導入することができる。また、巨大ひずみ加工法の中でも、HPT (high-pressure torsion) 加工は高圧下で強ひずみ加工できる特徴を有する。これまでの研究において、純 Ti を、高圧相である ω 相の状態で行った HPT 加工することで、 ω 相が常温・常圧下でも残留することを明らかにした。

本研究の最終目標は、HPT 加工による純 Ti・Ti 合金の相変態挙動と組織変化を調査するとともに、圧力誘起相変態を利用した純 Ti・Ti 合金の力学特性の高機能化を最終目標としている。

本研究では、純 Ti に不可避免的に混入する元素である酸素 (O) と鉄 (Fe) に着目し、これらの元素が HPT 加工および熱処理による $\alpha \leftrightarrow \omega$ 相変態に及ぼす影響を調査した。

2. 研究経過

供試材として O と Fe の含有量の異なる 3 種類の純 Ti (Table 1) を用いた。HPT 加工用円板の形状は直径 $\phi 20$ mm, 厚さ $t 0.85$ mm とした。加工条件は、圧縮圧力 $P = 5$ GPa, 回転回数 $N = 1, 5, 10$, 回転速度 $R = 0.2$ rpm とし、室温で行なった。上下の治具に穴を設けて、試料円板中心から 3 mm 離れた治具の温度を K-type 熱電対で測定した。加工発熱は 10 °C 程度であった。加工後の試料について XRD 測定、ビッカース硬さ試験 (25 g, 10 s) を常温・常圧下で行なった。また、DSC 測定を昇温速度 $\beta = 3 \sim 100$ °C \cdot min $^{-1}$, Ar 雰囲気で行なった。XRD, DSC 測定用試料は、HPT 加工後の円板から、円板中心からの距離 $r = 5$ mm, 6 mm を中心とした $\phi 10$ mm, 3 mm 円板をワイヤ放電加工機により切り出した。

3. 研究成果

Fig. 1 に、HPT 加工 ($N = 1$) した試料の XRD 測定の結果を示す。また、Fig. 2 に、Rietveld 解析 (プログラム: Quanto [1]) により XRD profiles から求めた ω 相割合の回転回数 N による変化を示す。Sample A では $N > 1$ の HPT 加工で 90 vol% を超える ω 相が残留したのに対して、Sample B, C ではそれよりも低い割合で変化した。このことから、O, Fe は $\alpha \rightarrow \omega$ 相変態を抑制すると考えられる。Hennig と Trinkle ら [2] の第一原理計算結果において、O は $\alpha \rightarrow \omega$ 相へのマルテンサイト変態の活性化エネルギーを上昇させることが示されており、本結果と矛盾しない。また、Fig. 1 において、O, Fe 含有量の増加に伴ってピークがブロード化していることから、組織微細化の程度が高いことが示唆される。

Fig. 3 に、HPT 加工 ($N = 10$) した試料のビッカース硬さ試験の結果を示す。いずれの試料の硬さも、中心からの距離 r の増加に伴い、組織の微細化および ω

Table 1 Chemical compositions of samples [mass%].

Sample	Ti	O	Fe	N	C	H
A	Bal.	0.050	0.033	0.002	0.001	0.0008
B	Bal.	0.105	0.030	0.003	0.003	0.0009
C	Bal.	0.116	0.087	0.002	0.004	0.0002

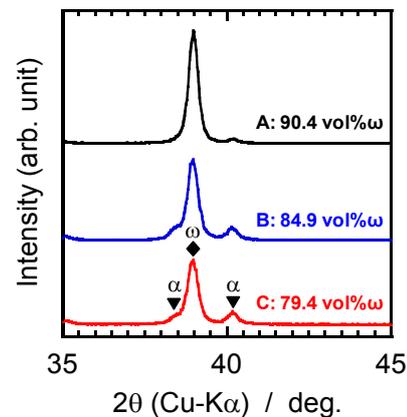


Fig. 1 Effect of O and Fe elements on the volume fraction of retained ω -phase in the samples after HPT-straining for $N = 1$.

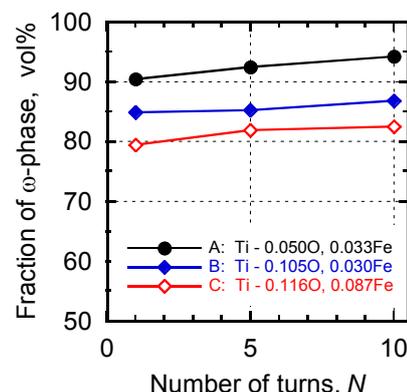


Fig. 2 Volume fraction of retained ω -phase in the samples after HPT-straining for varying turns.

相割合の増加をもって上昇し、 $r > 2$ mm で概ね飽和した。Sample A では HV 3.6 GPa で硬さが飽和したのに対して、Sample B, C では ω 相割合が低い (Fig. 2) にもかかわらず HV 4.0 GPa の高い硬さで飽和した。これは含有する O, Fe により組織微細化の程度が高いこと (Fig. 1)、および、固溶強化の影響が考えられる。

Fig. 4 に、HPT 加工 ($N=5$) で残留した ω 相の熱的安定性を DSC 測定にて調査した結果を示す。また、Fig. 5 に、昇温速度を変えた DSC 測定の結果に基づく Kissinger plots を示す。Fig. 4 から、 $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態が約 150°C で生じていることが分かる。また、Sample A, B では相変態温度がほぼ等しいのに対して、Sample C では上昇した。Fig. 5 に示す Kissinger plots から $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態の活性化エネルギー Q を見積もると、Sample A: 158, B: 145, C: $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。これらの値は、純 Ti の α 相および β 相における自己拡散の Q 値 ($120 \sim 170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) に近いことから、 $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態は拡散律速であると考えられる。このことは組織観察の結果とも矛盾しない。また、Sample A, B に比べて Sample C では Q 値が高いことから、Fe が Ti の拡散を阻害することで、 $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態温度が上昇したと考えられる。

4. まとめ

- (1) 純 Ti 中における O, Fe は、HPT 加工による ω 相の常温・常圧下での残留を抑制する。
- (2) HPT 加工により残留する ω 相の $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態は拡散律速であり、純 Ti 中における Fe は Ti の拡散を阻害することで $\omega \rightarrow \alpha$ 相変態温度を上昇させると考えられる。

参考文献

- [1] A. Altomare *et al.*; J. Appl. Crystallogr. 34 (2001) 392.
- [2] R.G. Hennig *et al.*; Nature Mater. 4 (2005) 129.

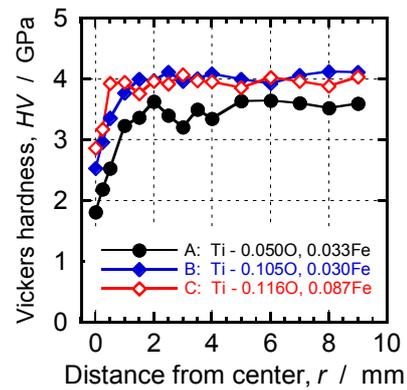


Fig. 3 Effect of O and Fe elements on the Vickers hardness in the samples after HPT-straining for $N=10$.

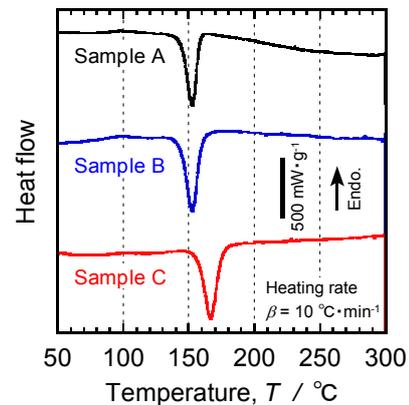


Fig. 4 Effect of O and Fe elements on the phase transformation of ω to α in the samples after HPT-straining for $N=5$.

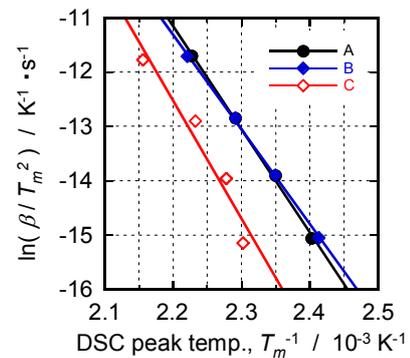


Fig. 5 Kissinger plots for the phase transformation of ω to α in the samples after HPT-straining for $N=5$.