研究課題名

急冷凝固および後熱処理を施した歯科用銀合金の特異強度変化とミクロ組織の関係 研究代表者名

福井 壽男

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・新 家 光 雄、東北大学・金属材料研究所・仲 井 正 昭、 東北大学・金属材料研究所・稗田 礼子

1. はじめに

市販歯科鋳造用金銀パラジウム合金を 1123Kで 3.6ks の溶体化処理を施した場合, 機械的強度が向上する. その強化メカニズムは β 相(Pd-Cu系)の母相への固溶による固溶硬化あるいは β 相の準安定 fct 相(L1₀型規則相)の β '相の析出による析出硬化機構が大きく関与していることが報告してきた.

通常の遠心鋳造法に従って作製した市販金銀パラジウム合金鋳造体および市販まま材のミクロ組織 は非平衡相である α_2 相(Agrich 相)、 α_1 相(Curich 相)および β 相で構成され、上述の溶体化処理 で平衡相である α 相、規則相である β 相および β '相へと変化し、硬さは増加した。そして、溶体化 処理時間の増加に伴い硬さは減少する傾向を示した。一方、液体急冷凝固装置にて溶解し、凝固させ た本合金の試料は β 相の存在しないミクロ組織で、 α 相、 α_1 相および α_2 相で構成されている。この試 料を同条件で溶体化処理を施すと α_1 相が消失し、 α_2 相と α 相になり、硬さは減少した。さらに溶体化 処理時間の増加に伴い硬さは減少した。このように、同じ化学組成の合金でも凝固方法が異なること により、同条件の溶体化処理で、硬さが向上あるいは低下するなど、その挙動に大きな違いが生じる ことが判明している。これは合金の凝固過程で生成する β 相の有無に起因していると示唆される。

そこで、本研究では、市販歯科鋳造用金銀パラジウム合金の凝固組織に存在するβ相が溶体化処理時の硬さに影響を与えていると考え、鋳造方法を遠心鋳造法および液体急冷凝固法の二種類とし、各 凝固組織におけるβ相の析出を制御することで、硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響について検討した.

2. 研究経過

本研究の供試材には、Au:12.0、Pd:20.0、Ag:51.0、Cu:14.5、Zn:2.0、other:0.5 mass%の組成よりなる市販の歯科用銀パラジウム銅金合金(石福金属興業製、キンパラ S-12 合金)の圧延板を用いた。上述合金を通常の歯科遠心鋳造と液体急速凝固法で作製した試料を、種々の溶体化処理および溶体化時効処理を施した。

機械的性質評価として引張強さおよびビッカース硬を測定し、ミクロ組織評価として走査型電子顕 微鏡(SEM)にて構成相を観察した。また、各構成相は、SEMに付属しているエネルギー分散型X線 分析(EDX)装置を用いて点および線分析および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて詳細に評価した。

3. 研究成果

鋳造材は溶体化処理により著しく硬さが向上し、時効処理では硬さは向上するもその上昇傾向は低下する.溶体化処理による硬さの向上は TEM 像から明らかなように,バリアントの異なった β '相が母相中に析出したためであろう.時効処理による硬さの上昇傾向は, β 相の体積率および粒子の大きさに依存するので一概には言えないが、硬化の寄与は低いと考えられる。

一方,液体急速凝固材の溶体化処理で硬さが減少した.これは、急速冷却に伴い発生した弾性歪が, 溶体化処理過程において緩和されたためと考えられる.しかし,溶体化処理にて β '相が析出した鋳 造材と異なり,時効処理で著しく硬化したのは,微細な β 相が多量に析出したためと考えられるが、 さらなる調査・検討が必要である.

4.まとめ

凝固組織に粗大な β 相が存在する鋳造材は,溶体化処理の冷却過程にて母相中に β ,相が析出し, 硬さが向上した.時効処理では,これに加えて母相中に微細な β 相の析出することで,硬さが向上す るが、その向上率は小さい。時効後,再溶体化処理を施すことにより,硬さは時効処理後より若干減 少した.この結果から,鋳造材の時効処理による硬さの上昇傾向は、 β 相の体積率および大きさに依 存するので一概には言えないが、 β 相の硬化に対する寄与は小さいと考えられる。

凝固組織に粗大な β 相が存在しない液体急速凝固材は、 α_1 相および α_2 相で構成されていた.溶体 化処理を施すことにより、ミクロ組織は α 相および若干の α_2 相から構成され、液体急速凝固材と比 較して硬さは若干低下した.時効処理では α 相から β 相が析出することで硬さが著しく向上した.し かし、時効処理後の再溶体化処理では、 α 単相となることで硬さは著しく低下した.

論文: 椙村豊彦,福井壽男,甲斐川健太郎,新家光雄,赤堀俊和,仲井正昭.市販歯科用 金銀パラジウム合金の硬さに及ぼす凝固組織と熱処理の影響.日歯理工誌 2011;30:410-417.

βチタン合金の相安定性と機械的性質

研究代表者名 新潟工科大学・機械制御システム工学科・村山洋之介

研究分担者名 東北大学·金属材料研究所·千葉晶彦

1. はじめに

純チタンに β 安定化元素を添加し、高温相を急冷することによって得られる準安定 β チタン合金 は、 β 安定化元素量とともに、 β 相の相安定性が変化し、マルテンサイト変態や ω 変態が競合する組 成域から、準安定 β 相が得られる組成域へと移行する組成領域がある。その移行領域での変形機構は、 組成によって、変形双晶とすべり変形が競合するだけでなく、応力誘起変態を伴うこともあり、複雑 である。しかしこの組成領域の合金は、低弾性、超弾性、形状記憶など、さまざまな機能の発現が期 待できる合金組成であり、それらの機能は β 相の相安定性と密接に関連している。申請者は、 Ti-Cr-Sn(A1)-Zr 合金において、広い組成範囲で機械的性質と合金組織の関係を調査してきた。その なかで、焼き入れ組織の移行組成領域の合金で、低弾性と応力誘起変態を示すことを見いだした。

本研究の目的は、Ti-Cr-Sn(Al)-Zr 系準安定βチタン合金の相安定性および変形機構を明らかにすることによって、低弾性特性の発現機構を解明し、低弾性かつ高強度なチタン合金を見いだすとともに、あらたな機能性チタン合金開発への指針を得ることを目的としている。

低弾性を示す準安定 β チタン合金は、組成により弾性率が低下するとともに強度も低下することか ら、本年度は、加工熱処理による組織の微細化と集合組織利用により、低弾性と高強度の両立を図る プロセスを探索することを目的とした。

2. 研究経過

Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金においては、Zr 添加量 45mass%で応力誘起マルテンサイト変態による二段降伏 を示すとともに、ヤング率の極小値を示すことが昨年の研究で判明している。Ti-2Cr-6Sn-xZr 合金は、 Zr 添加量によって、ヤング率の低下と同時に強度の低下も示す。本年度は、昨年に引き続き、低弾性 と高強度の両立を図るために、溶体化熱処理温度を下げ、結晶粒を微細化することによって低弾性高 強度の両立を図るとともに、溶体化熱処理後の時効処理による高強度化を試みた。また、超弾性特性 の評価により、加工プロセスによる、結晶粒径、集合組織、析出物が超弾性特性に及ぼす影響につい ても調査した。

3. 研究成果

結晶粒の微細化により、ヤング率の上昇を招くことなく強度を上昇させることができるが、その高 強度の度合いはわずかなものであった。時効熱処理による析出硬化で、強度は大幅に上昇するが、ヤ ング率の上昇も極めて大きくなる。適切な時効処理により低ヤング率と高強度の両立が図られる可能 性を示した。日本金属学会での講演大会で、その成果を報告するとともに、2件の国際会議でも報告 し論文集として出版された。

1. 村山洋之介、坂下弘将、木村久道、千葉晶彦:低弾性 Ti-Cr 系合金の相安定性と機械的性質;日本金属学会講演概要集、2011 年秋期(第149 大会)、DVD318-0465

 Y. Murayama, H. Kimura and A. Chiba : Young's Modulus of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys with Meta-stable Beta Phase; The 12th World Conference on Titanium, June 19-24, 2011, Beijing, China
Y. Murayama, H. Sakashita, H. Kimura and A. Chiba : Mechanical Properties of Ti-Cr-Sn-Zr Alloys with Low Young's Modulus; Materials Science Forum, vol. 706-709, 2012, pp553-556

4.まとめ

Ti-2Cr-6Sn-45Zr 合金は、結晶粒の微細化により、ヤング率 50GPa 以下とは変わらぬまま、強度の上昇 を示したが、その上昇幅はわずかなものであった。溶体化熱処理後、300℃での時効熱処理により、強度は 約1.5倍にまで上昇するが、ヤング率もまた約 90GPa と大幅な上昇を示した。

Ti 合金の液中でのフレッティング摩耗挙動

兵庫県立大学 三浦 永理 名古屋工業大学・山田素子,山田宗一郎

1. はじめに

人工関節や人工歯根,歯科矯正器具等に使用される医療材料および生体硬組織代替材料で問題となるフレッティング摩耗について,その機械的条件を調査し,表面損傷のメカニズムを検討する. Ti 合金や Co-Cr 合金,ステンレス鋼に代表される生体用金属材料は,数多くの種類が開発されており,その用途も多岐に渡る.生体に埋入または装着する物だけでも,人工関節や歯根インプラント,骨固定プレートやスクリュー,ガイドワイヤーやステント,塞栓コイル,または歯科矯正ワイヤーとブラケット等が挙げられる.これら生体用金属材料は,常に生体組織や体液内等の腐食環境下に置かれるのに加え,生体の活動による繰り返し荷重がかかる.その過酷な条件下で,材料内部で起こる問題の一つがフレッティング摩耗である.

潤滑液や表面酸化等の環境因子の影響や接触面圧力等の力学的パラメータの影響,内部組織変化,フレッ ティング摩耗とすべり摩耗との違いについてはまだ不明な点が多い.本研究では,摩擦条件変化による摩耗 状態の変化を調査し,摩耗損傷表面下の組織変化,初期組織の影響などを摩耗挙動と摩耗組織の関係から 明らかにしていく.

2. 研究経過

α型 Ti である CP Ti, β型 Ti 合金の Ti-Al-Mo-Zr-Nb, α+β型の Ti-6Al-7Nb について,ボールオンディ スク型微少往復摩耗試験機にて 37 ℃の蒸留水中で摩耗試験を行った.相手材はジルコニア,サイクル数 は 10⁵ とした. 300gf の荷重で試験した試料の表面組織は,表面層の O 濃度の増加はスライディング摩耗に 類似しているが,表面脆化が著しく,表面疲れやα粒界での粒界割れが観察された.表面の結晶粒微細化 は見られず,加工変形層が表面に形成されている事を示唆する.微細化層が導入されない事は,スライデ ィング摩耗の X 線回折による残留ひずみ測定でも明らかにされている.更に,摺動方向の違いはあるが, フレッティング摩耗による平均摩擦係数は組織や組成に関わらず $\mu = 0.7$ 付近を示し,同荷重で試験した スライディング摩耗に比べて高い値を示した.また,摩耗表面からは高い O 濃度が検出され,表面の一定 の厚さで剥離する表面疲れや,等軸 α粒界での粒界割れが観察された.

これまでの結果より、本年はフレッティング摩耗試験の結果を再検討し、摩擦係数の評価を静摩擦係数 μ_sで統一した.特に、フレッティング試験特有のμ-t曲線の形状から、摩擦係数 μの決定手法について 再考し、CPTiとTi-15Mo-5Zr-3Alで摩耗試験を行い、摩耗量の測定、表面分析や硬さ測定、組織観察など を行い、摩耗表面と摩耗量や摩擦係数への関連について考察した.

3. 研究成果

試料は,生体用材料として使用されている CP Ti および Ti-15Mo-5Zr-3Al (TMZA)とした.フレ ッティング摩耗試験は, Fig. 1 に示す往復摺動型 の試験機を用いて行った.試験は約 37 ℃ に保持 した純水あるいは Hanks 液中にて行い,摩耗試 験条件を負荷荷重 P = 100 gf ~ 300 gf,振動数 f= 20 Hz,摺動回数 10^5 とした.また,相手材に はジルコニアボールを使用し,摩擦力測定は試 験機に備え付けられたロードセルにて測定し



Fig. 1 Schematic of the wear tester

た. 試験後,レーザー顕微鏡による摩耗量測定,走査電子顕微鏡(SEM)による摩耗痕表面観察,電子線マ イクロアナライザ(EPMA)による元素分析,オージェ電子分光分析装置(AES)による深さ方向の元素分析, ナノインデンターによる硬度測定を行った.

Fig. 2 に, Hanks 液中で試験した際の静摩擦係数 μ_sの荷重依存性を示す.また Fig. 3 に摩耗量 w の荷重 依存性を示す.これらによると、μ_sとwいずれも負荷荷重の増加に伴い減少した.しかし、摩耗痕から推 測される摺動距離も荷重増加に伴い減少したことから、これらの荷重依存性は本質的現象では無く、荷重 増大に伴い真の摺動距離が減少したためと考えられた.一方で、TMZA の摩擦係数は CP Ti のそれよりも

る摩耗粉の発生しやすさが関係していると考えら れる.力学特性と摩耗量並びに摩擦係数への寄与は 次の様に考えられる;両試料の摩耗痕の SEM 観察 結果によると、TMZA の摩耗痕表面は CP Ti と比較 して粗かった.この摩耗による表面粗さの違いは, 摩耗粉の発生のし易さに関係する. つまり, TMZA の延性は CP Ti より低く, 硬度も高いため, 凝着摩 耗が発生した場合に凝着部の離脱が起こりやすく, より多くの摩耗粉が発生やすいと考えられ,摩耗粉 がボールと試料に入り込み、摩耗量の増加につなが ったと考えられる.酸化に関しては,EPMAの結果 から摩耗痕表面にはほぼ TiO, に匹敵する高濃度の Oの存在が確認され,酸化物の形成の可能性が示唆 された. そこで AES による深さ方向の Ti と O の分 析を行った.純水中で試験した TMZA の結果を Fig. 4に示す.図に見られる様に、表面のO濃度は非常 に高く、スパッタ時間の増加に伴い O 濃度は減少 し,40-50 min 付近で一度平坦になり,以降 100 min 付近まで徐々に O 濃度は減少した. 更に, 各 AES スペクトルのピーク分離による状態分析を行った. TiO₂ (Rutile)の標準スペクトルと金属 Ti の標準スペ クトルを用いて、本実験で得られた Ti スペクトル のピーク分離を行い,酸化物と金属状態の Ti の体 積分率を求めた. AES の状態分析に関してはまだそ の手法や解釈に検討の余地があるが,スパッタ時間 10 min の付近までは Rutile のプラトー域が見られ, 表面付近では金属 Ti が殆ど無かった. 従って, 摩 耗表面付近は Rutile と金属 Ti の混在する組織とな



Fig. 2 Static friction cofficient-load profiles tested in Hanks solution.



Fig. 3 Wear volume-load profiles tested in Hanks solution.

っている事が示唆され,酸化による脆化の大きい部分が荷重により破壊され,表面剥離が引き起こされる と考えられた.表面から一定の厚さで剥離する表面疲れは,このようにして発生すると考えられる.これ らの剥離片も摩耗粉となると考えられ,摩耗量の増加を促進すると考えられる.

4.まとめ

Hanks 液中ならびに純水中で CP Ti と TMZA の フレッティング摩耗挙動を調査した. 摩擦係数並 びに摩耗量は TMZA の方が CP Ti より高かった. これらの違いは材料の塑性変形能並びに表面酸 化が関与していると考えられ, TMZA では CP Ti に比べ,表面脆化層の離脱と摩耗粉の発生による 表面粗さの増加が大きいと考えられた. 摩耗表面 観察の結果から,表面粗さの違いに着目して組成 分析を行ったところ,摩耗表面からは TiO₂ 濃度 に近い O 濃度が検出された. AES 分析並びにス ペクトル形状による状態分析では, O や TiO₂の プラトー領域が見られ,表面から一定の厚さで剥 離する表面疲れはこのような領域で発生する事 が示唆された.



Fig. 5 AES depth profiles in a wear track of TMZA tested in Hanks solution at 100 gf load.