【研究部】

研究課題名

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 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 純子

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,機械的強度は 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)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.

本合金を1123 K で高温溶体化処理を施すと硬さが著しく向上する原因は、凝固組織に存在する β 相が高温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(LRS材)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.その結果、遠心鋳造機で作製した本合金の鋳造体には凝固 組織に粗大な β 相が存在し、この β 相の存在により母相の組成は不均一化するため、高温溶体化処 理過程でこの母相から長軸数 10nm 程度の β'相を析出し、硬さが向上した.一方、液体急冷凝固法 にて作製した鋳造体(LRS 材)には β 相が析出しないため硬さは若干低下した.β 相の存在しない LRS 材を再溶解した場合における,凝固過程における β 相の再析出挙動を解明することは、同相の力学的 特性に与える影響を考察するうえで重要であると考える.また、LRS 材を再溶解して β 相析出と凝固 条件との関係を検討することは、本合金の溶製および鋳造条件に示唆を与える.

本研究では、液体急冷凝固法で作製した本合金の LRS 材を再溶解し、その後の凝固条件すなわち 水冷および空冷凝固させた場合の凝固組織観察、および高温溶体化熱処理を施した場合における 角の析出挙動から、ミクロ組織と硬さとの関係を検討することである.

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。as-received 材を1323K で融解水冷凝固させたものを1323WQ, LRS 材を1323K で再融解後水冷凝固させたものを1323WQ, LRS 材を1323K で再融解後水冷凝固させたものを1323ACS-LRS としてこの3条件について検討した.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(WDX)装置を用いて詳細に評価した.

3. 研究成果

1323WQ の凝固組織にはデンドライト組織が観察された. XRD 結果から同ミクロ組織中に β 相が析出していた.すなわち,1323 の溶解温度では as-received 試料に存在する粗大な β 相は溶解できず,母相に固溶しない.さらに、高温溶体化処理でも β 相は固溶せず,硬さは向上した.1323WQ-LRS 試料のミクロ組織は α 単相の均一な組織を呈していたが,XRD 結果からは α , α_1 相および α_2 相が同定されたが β 相は同定されない.高温溶体化処理でも β 相は同定されず,硬さは低下した.空冷凝固の 1323ACS-LRS は 1323WQ と同様,XRD 結果および SEM 観察から β 相の析出を認した. 空冷凝固の 1323ACS-LRS は 1323WQ と同様,XRD 結果および SEM 観察から β 相の析出を認した. この結果,出発材料に β 相が存在しない場合でも,凝固速度が遅いと β 相が冷却過程で析出することが判明した.この条件で析出した β 相は,高温溶体化処理でも消失せず硬さを向上させる. 凝固組織に粗大な β 相が存在する場合は,高温溶体化処理では均一化にならず,その後の高温溶体化処理によって硬化する.

4. まとめ

高温溶体化処理でも析出した β 相は固溶せず、 α_1 相、 α 相および β 相の3相から構成され、硬 さは1123WQ程ではないが若干上昇する.これは、冷却過程中に母相に析出した微細な β 相が影響し ていると考えられる.このように、凝固速度の違いが高温溶体化処理後のミクロ組織に影響し、特 に β 相の生成に大きく係わり、高温溶体化処理による硬さの挙動に大きく影響することが判明した.

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β相析出に及ぼす凝固および高温溶体化処理の影響. 日歯理工誌 2012;31:531-537.

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・工学研究科・三浦永理

兵庫県立大学・工学研究科・横川貴啓, 兵庫県立大学・工学部・水嶋恵介,鬼原昇平

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,加えて生体の活動に よる繰返し荷重がかかる.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電子顕微鏡観察やX線回折実 験によって明らかにしていく.

2. 研究経過

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,振動数 f = 20 Hz, 摺動回数 10^5 とした.また、相手材には ZrO₂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



Fig. 1 Schematic of the wear tester

ナライザ(EPMA)による元素分析,光電子分光法(XPS)による深さ方向の元素分析,マイクロビーム表面 X 線粉末回折法による摩耗表面の相同定を行った.

Fig.1の装置を用いたフレッティング摩耗の評価を行った結果,摩擦係数μ。並びに摩耗量wはTMZAの 方がCP Tiより高かった.TMZAではCP Tiに比べ,表面粗さが大きく摩耗粉の発生が顕著なことから, 摩耗進行に伴う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の度合いが大きいと考えられ,そ れによりフレッティング摩耗性能に違いが起こったと考えられた.すなわち,こ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る.そこで,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.

3. 研究成果

これまでの研究結果から、本研究で行っている Ti 合金のフレッティング摩耗の場合、同じ材料の スライディング摩耗に比べて、摩耗表面では酸化膜形成が優勢であり、塑性変形による摩耗変質層の 形成は顕著ではないことが示唆されている.また、フレッティングの摩耗損傷領域は直径 100 ~ 500 μm 程度であり、摩耗変質層の形成は数~十数μm 程度と想定された.

そこで、マイクロビーム表面 X 線回折実験を行い、摩耗表面付近の相同定を行った.尚、本実験は Advanced Photon Source のビームライン 33BM-C において行った.ビーム幅は 500 μ m、算出 X 線 侵入深さは約 10 μ m であった. Hanks 液中で摩耗試験を行った CP Ti と TMZA の結果を、それぞ れ Fig. 1 と Fig. 2 に示す.両試料共に、明白な Ti 酸化物や相変態を示すピークは検出されなかった. また、微細化や塑性変形によるピーク幅の拡張が小さい.これらの結果から、表面酸化膜は結晶性が 低く薄い状態で存在し、摩耗変質層は存在しないか非常に薄いと考えられた. そこで、XPS により深さ方向分析を行った.各合金並びに浸漬液中の各成分元素について、各 XPS

スペクトルの元素状態分析を行い,それぞれのピ ークの深さ方向への分布を調査した.TMZA 試料 の鏡面領域と摩耗損傷領域における深さプロファ イルの結果を Fig.4 と Fig.5 にそれぞれ示す.摩 耗試験は Hanks 液中で行った.Fig.4の鏡面試料 では,Hanks 液中の成分である Ca や P,また合金 の成分元素の化学状態から,不動態領域から金属 部への境界が明瞭に見られた.一方 Fig.5 の摩耗 損傷領域においては明瞭で無く,Ti 2p と O 1s か らそれぞれ求めた金属 Ti 濃度と O 濃度は,エッ チング時間の上昇に伴いそれぞれ緩やかに上昇, あるいは低下した.

Fig. 4 と比較すると、例えば O 濃度は鏡面部は t = 1000 s までに急激に低下するのに対し、摩耗 面では t = 5000 s でも高い値を維持した.また、 鏡面試料では見られなかった Ti³⁺と Ti⁴⁺も、Fig. 4 では $t = 2000 \sim 2500$ s 付近までの存在が示され ている.これらは、摩耗による試料表面への O の 固溶や、種々の価数の Ti 酸化物の存在を示してい る.

TMZA の摩耗表面下部の TEM 写真を, Fig. 6 に示す.サイクル試験の転位組織で観察される応 力振幅方向に転位が配列した様な組織や転位網は 観察されず,らせん転位を主成分とする均一な転 位組織が観察され,加工硬化による表面硬化の程 度はさほど大きくないと考えられた.

以上の結果と総合すると、フレッティング摩耗 によって、摩耗表面では内部へOが強制的に固溶 することで(Ti-O)過飽和固溶体を形成し、また、 最表面では低結晶性の複相酸化物の形成が起こる と推測される.



Fig. 6 Bright field image of plastic deformation zone beneath fretting worn surface in TMZA.

4.まとめ

Ti合金のフレッティング摩耗により形成される 摩耗表面及び内部組織は、スライディング摩耗で 形成されるそれと比べ、微細化や塑性変形よりも 酸化膜形成が優勢であると考えられた.そこで、 表面粉末 X 線回折や XPS による各成分元素の結 合状態の深さ方向への変化を調べた結果、摩耗表 面の脆化及び硬化は、主として過飽和固溶体や表 面酸化物形成による事が示唆された.



Fig. 2 XRD profiles of CP Ti polished and worn surface immersed in HBSS.



Fig. 3 XRD profiles of TMZA polished and worn surface immersed in HBSS.



Fig. 4 XPS depth profiles of TMZA polished surface immersed in HBSS.



Fig. 5 XPS depth profiles of TMZA worn surface in immersed in HBSS.

チタンの骨適合化を目的とした

元素添加生体吸収性リン酸カルシウムコーティング膜からのイオン徐放

東北大学・工学研究科・成島 尚之

東北大学・工学研究科・上田 恭介、名古屋工業大学・工学研究科・春日敏宏 東北大学・金属材料研究所・後藤孝

1. はじめに

リン酸カルシウムコーティングはチタンの骨適合性向上に有効な手段の一つとして挙げられる。当グル ープではこれまで、RFマグネトロンスパッタリング法に着目し、チタン基板上へのリン酸カルシウム薄膜 の作製および評価を行ってきた。その中で、本法により作製した非晶質リン酸カルシウムが高い生体吸収 性を有すること、熱処理によりその吸収性を制御できること、を見出してきた。しかしながら、熱処理後 においては基板との密着力が低下してしまうという問題があった。

リン酸カルシウムの生体吸収性制御には元素添加が有効であることが知られている。特にリン酸カルシ ウム系ガラスへの Nb 添加は溶解性を抑制することが報告されている。また、Nb や Mg イオンの生体内へ の徐放は、骨系細胞を活性化させるという報告もあり、Ca、リン酸と併せてこれらのイオンの徐放による 骨形成能向上が期待できる。一方、スパッタリング法はターゲット組成を制御することでコーティング膜 組成を変化させることが可能であり、元素添加も容易である。そこで本研究では RF マグネトロンスパッ タリング法による Nb および Mg 添加リン酸カルシウムコーティングに着目し、元素添加によるコーティン グ膜の溶解性制御を試みた。

2. 実験方法

基板には鏡面研磨を施した工業用純チタン(JIS 第2種)および歯科用インプラントに臨床応用されている ブラスト処理 Ti-6Al-4V 合金板(10×10×1 mm)を用いた。スパッタリング時のターゲットには、 60CaO-30P₂O₅-10Nb₂O₅ (Nb 添加材, mol%)および 50CaO-30P₂O₅-10Nb₂O₅-10MgO (Nb-Mg 添加材, mol%)組成 を有するキャスト材を用いた。基板の加熱は行っていない。一部のコーティング膜は 473~973 K、7.2 ks、

大気中の熱処理に供した。成膜ままおよび熱処理コー ティング膜の組成および相はEDXおよびα-20 XRDを 用いて分析した。コーティング膜と基板との密着力 は、ピン引き抜き法により評価した。

生体吸収性は、コーティング膜の擬似体液中への溶 解量を測定することで評価した。擬似体液として pH 7.4 の Tris 緩衝溶液(15 mL)を用い、310 K にてコーテ ィング膜を 259.2 ks 浸漬した。浸漬後の溶液を ICP-MS により分析し、溶出イオン量を定量した。

3. 研究成果

Fig. 1に成膜ままおよび各温度にて熱処理後のコ ーティング膜の XRD パターンを示す。成膜ままで はいずれも非晶質であり、Nb 添加材においては 973 K 熱処理後においても非晶質相であった。一方、 Nb-Mg 添加材においては 973 K 熱処理後に結晶化し ていた。組成分析の結果、非晶質リン酸カルシウム コーティング膜は Nb および Mg を含有しているこ とが確認できた。成膜ままにおけるコーティング膜 の密着強度は 60 MPa 以上であった。

Nb-Mg 添加材から Tris 緩衝溶液へのイオン溶出 量を Fig. 2 に示す。熱処理温度によらず、溶出量は ほぼ一定であり、Nb, Mg の溶出も確認された。た だし、成膜まま材からのイオン溶出量は、これまで の研究で得られた無添加材からのイオン溶出量の 1/10 程度であり、元素添加による非晶質リン酸カル シウムの溶解性制御が可能であることが分かった。



Fig. 1 XRD patterns of the (a) Nb-containing and (b) Nb-Mg-containing coating films before and after heat treatment.



