電気化学的表面処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・堤　祐介

芝浦工業大学・工学部・新関尚史
東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、新家光雄、稗田純子

１．はじめに

骨折部内固定材や人工関節、歯科インプラントには Ti や Ti 合金が主に用いられている。Ti は疑似体液中で自発的にリン酸カルシウムを表面に形成し、この特性が骨との早期な結合、すなわち優れた硬組織適合性の要因であることが知られている。近年では、材料と骨とのヤング率の乖離による荷重遮断から引き起こされる骨吸収の問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求されている。低毒性元素である Ti、Nb、Ta および Zr から構成される特異な組成合金（以下 TNTZ 合金）は、非常に低いヤング率を示し、実用化が期待されている。一方、この合金は、擬似体液中でのリン酸カルシウム形成能が低いため、これを改善するための表面処理が必要とされる。　そこで本研究ではマイクロアーク陽極酸化（MAO）処理を TNTZ 合金に適用することで、硬組織適合性を改善することを目的とした。

２．研究経過

試料に用いた TNTZ 合金は、東北大学金属材料研究所において作製された。本研究では、レビテーション溶解および熱間鍛造で成形した後、熱処理を施したものを用いた。この合金表面を#800 まで湿式研磨し、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄を行った。MAO 処理ではディスク状の試験片を PTFE 製の電極ホルダーに固定し、作用極とした。対極には作用極と比較して十分な面積をもつステンレス板を用い、高電圧型直流電源にそれぞれ接続した。処理溶液にはグリセロリン酸カルシウムと酢酸カルシウムの混合溶液を用い、電流密度 188 Am^{-2} の定電流条件で 8 min 通電した。MAO 処理を施した試料について、表面に形成した多孔質酸化皮膜の特性を調べるため、東北大学金属材料研究所において EPMA 分析を行った。

３．研究成果

EPMA 分析結果を図 1 に示す。MAO 処理により TNTZ 合金表面に厚さ約 20 μm の多孔質な皮膜が形成されていることが確認された。Ca と P は均一に分布していることから、皮膜の空隙にリン酸カルシウムが析出しているのではなく、酸化皮膜を構成する化合物として存在していることが分かった。また、金属カチオンの分布の傾向も一致していたことから、処理中の電圧変化においても合金元素の選択的な酸化が起こらず、均一に酸化が進行していたことが示唆された。

今年度はこれまでの研究成果について、国内学会において講演[1]を行った。また、学術誌への論文投稿を行い、掲載された[2]。

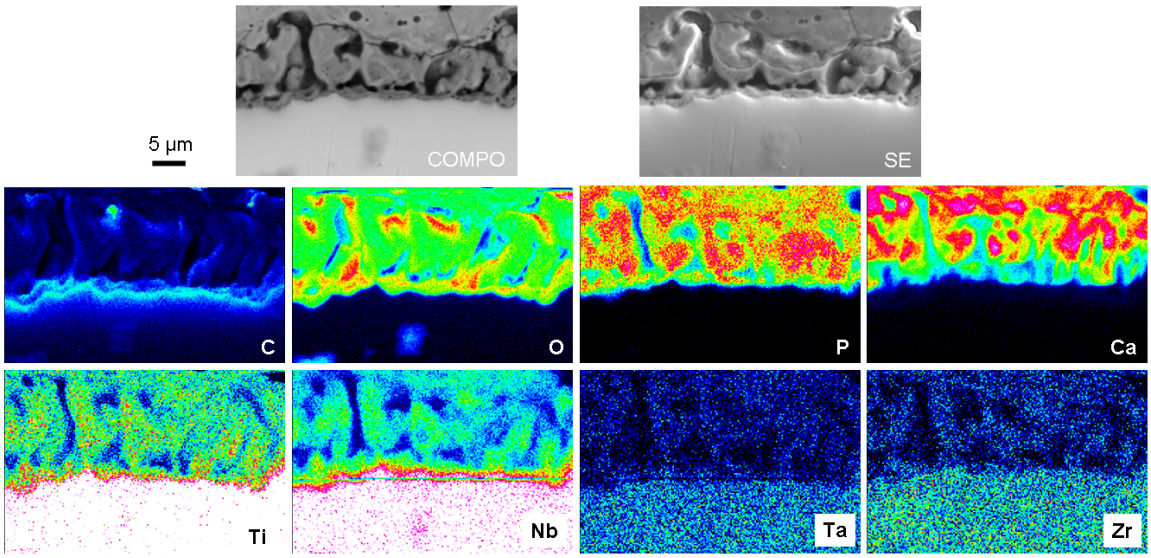

図 1 MAO 処理を施した TNTZ 合金断面の EPMA 分析結果

４．まとめ

TNTZ 合金の硬組織適合性を向上させるため、MAO 処理の有効性を検討した。擬似体液浸漬によりリン酸カルシウム形成を確認した昨年度に引き続き、今年度は表面に形成する多孔質酸化皮膜の分析を行った。この結果、Ca と P は酸化皮膜内に均一に取り込まれていることが確認された。したがって、リン酸カルシウム形成の促進は、物理的因子だけではなく、化学的因子にも起因することが示唆された。

[1] 堤　祐介ほか. 表面技術協会第 126 回講演大会. 室蘭. 2012 年 9 月.
[2] Tsutsumi Y, Niinomi M, Nakai M, Tsutsumi H, Doi H, Nomura N, Hanawa T. Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy. *Applied Surface Science* **262** (2012) 34-38.

異なる熱処理プロセスで処理した歯科鋳造用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の擬似口腔内での耐食性

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

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る金属バイオマテリアルとして開発され、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、歯科臨床での応用を考えると歯科精密鋳造または CAD／CAM によるテーラーメードでの修復物、補綴物の製作が必要となる。また、稀ではあるがチタン製義歯床やクラウンの変色、インプラントフィクスチャーの腐食を伴った破折が報告されていることから、優れた耐変色性と耐食性を具備することが求められている。

口腔内で起こりうるチタンやチタン合金の腐食の原因として、齲蝕予防剤に含まれるフッ化物やアルカリ性過酸化物系義歯洗浄剤に含まれる過酸化物が知られている。したがって、チタン合金を口腔内で応用するためには、生体適合性のみならず、フッ化物などに対する耐食性について明らかにすることが必要である。本研究では、TNTZ の口腔内での補綴装置への応用を検討するために、フッ化物に対する耐食性について電気化学的インピーダンス測定により評価した。

２．研究経過

これまでの研究で、TNTZ がフッ化物を含む生理食塩水（0.2%NaF＋0.9%NaCl 溶液、pH 5.0：NAF）中で市販のチタン合金（純チタン（TI）、Ti-6Al-4V 合金（TAV）、Ti-6Al-7Nb 合金（TNB））より優れた耐変色性を示すことを明らかにした。また、4 種類のチタン合金について、フッ化物を含む溶液（NAF）中での動電位分極測定により腐食挙動を調べたところ、TNTZ は他の合金より不動態保持電流密度が小さく、フッ化物溶液中でも不動態被膜を維持していることが推測された。

今年度は、その表面の不動態被膜の構造を電気化学的インピーダンス測定により評価した。試料には#800 の耐水研磨紙で研磨し、蒸留水およびアセトン中で超音波洗浄した TNTZ を供した。溶液には NAF およびフッ化物を含有していない生理食塩水（SAL）を用いた。電気化学的インピーダンス測定は周波数応答アナライザ内蔵ポテンショスタット（VersaSTAT 3，PAR）を用いて、対極を白金板、参照電極を飽和カロメル電極（SCE）とし、37℃に保持した溶液を N_2 ガスで脱気したのち測定した。測定は、120 分間の自然電極電位を測定し、その後 10 mV の電圧負荷下で 10^{-2}～10^{4} Hz の周波数の範囲でインピーダンスを測定した。得られたインピーダンス測定結果を基に Nyquist プロットし、ZSimpWin 3.21 を用いて典型的な等価回路を推測し、SAL および NAF 溶液中での合金表面の不動態被膜の構造を解析した。

３．研究成果

図 1(a)に SAL 中での、図 1(b)に NAF 中での TI と TNTZ の Nyquist プロットを示す。SAL 中ではいずれの合金でもインピーダンスが大きく、緻密な不動態被膜を形成していることが示唆された。一方、NAF 中では両合金ともインピーダンスが低下した。NAF 中での等価回路モデルから、TI では最表層に活性の高いポーラスな状態の被膜があり、その下層に緻密な薄い不動態被膜があると推測される。TNTZ では、最表層の被膜のインピーダンスが TI より大きく、また下層の不動態被膜のインピーダンスも大きかった。このことから、TNTZ は NAF 中において TI より最表層およびその下層での不動態被膜のインピーダンスが大きくなることで、フッ化物に対する耐食性が向上していると考えられる。

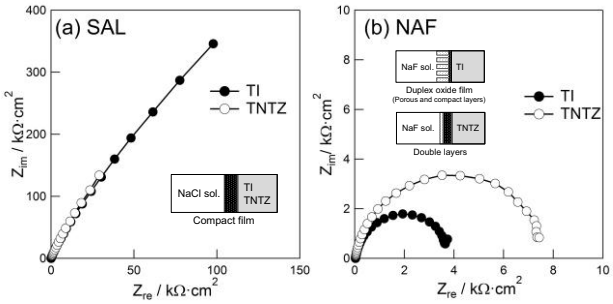

図 1　SAL (a)および NAF (b) 中での TI と TNTZ の Nyquist プロット

４．ま と め

電気化学的インピーダンス測定により、フッ化物溶液中での TNTZ はインピーダンスの大きい不動態被膜の形成により TI より優れた耐食性を示すことが明らかになった。

HPT（High Pressure Torsion）加工により作製した バルクナノβ型チタン合金の耐食性

豊橋技術科学大学　機械工学系　戸高義一・足立望
東北大学　金属材料研究所　新家光雄・仲井正昭

１．はじめに

金属材料はセラミックス材料や高分子材料に比べて高い力学的信頼性を有する。そのため、医療分野では、特に大荷重が負荷される生体硬組織（骨や歯など）を代替する器具に用いられている。さらに、このような生体硬組織代替器具用金属材料は、生体内という特殊な環境下で使用されるため、力学的信頼性に加え、生体硬組織との力学的整合性および生物学的親和性が求められる。

生体用チタン合金として開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（TNTZ）は、生体に対する毒性・アレルギー性の指摘がない元素のみにより構成され、生体硬組織と類似した、金属材料としては低い弾性率を有することを特徴としている。TNTZ は、溶体化状態において最も低い弾性率を示すが、その場合、強度は比較的低くなる。したがって、近年、TNTZ の低弾性率を維持しながら高強度化する試みがなされるようになっている。

高圧ねじり（HPT）加工は、汎用塑性加工法の限界を超えた巨大ひずみを導入することができることから、転位強化や結晶粒微細化強化により β 相のまま大きく強化を図ることができ、TNTZ の低弾性率を維持しながら高強度化するための有望な手段の一つと考えられる。これまでに、TNTZ に HPT 加工を施したところ、冷間圧延などの汎用塑性加工法では認められなかった、エッチング溶液により腐食されない帯状の特異相が試料断面中央部に形成されることが明らかとなった。この特異相部は、エッチング溶液により腐食されないことから、極めて優れた耐食性を有することが示唆される。そこで、本研究では、HPT 加工を施した TNTZ に形成された特異相部の高耐食性の原因解明を試みた。

２．研究経過

チタン合金の耐食性は、その表面に形成される不動態皮膜の特性に強く依存する。したがって、特異相部の高耐食性は、母相部に比べて耐食性の高い不動態皮膜が形成されていることに起因している可能性がある。不動態皮膜の耐食性はその化学組成に依存すると考えられるが、さらに、不動態皮膜の化学組成は基板の元素濃度分布の影響を受けると考えられる。そこで、電界放射型 X 線マイクロアナリシス（FE-EPMA）を用いて、軽度のエッチング後の特異相部および母相部の元素濃度分布を測定した。さらに、もし各部の元素濃度分布に違いがあるのであれば、不動態皮膜の化学組成にも部位による差違が生じると予想される。そこで、照射面積を絞ることができる X 線光電子分光（XPS）により、試料断面内で測定位置を変えて不動態皮膜の化学組成を測定した。

３．研究成果

FE-EPMA による特異相部および母相部の元素濃度分布測定の結果、母相部は特異相部に比べて、特にタンタル（Ta）の濃度分布に位置による濃淡があることが判明した。この Ta の濃度分布の濃淡は、元々の母相にミクロ偏析が存在することやエッチング中の選択的溶解などの理由が考えられるが、いずれにしても母相部の不動態皮膜の Ta の濃度分布が均一であったことを示唆しており、この不動態皮膜の Ta の濃度分布の均一性が特異相部と母相部との耐食性の差につながっているものと推測される。試料断面の XPS 測定の結果、特異相部と母相部とで、各部に形成された不動態皮膜の化学組成に大きな違いは認められない。XPS 測定の位置分解能を考慮すると、母相部における Ta の濃度分布の濃淡は判別できないと考えられることから、この結果は、平均的な不動態皮膜の化学組成が各部でほぼ同じであることを示唆している。

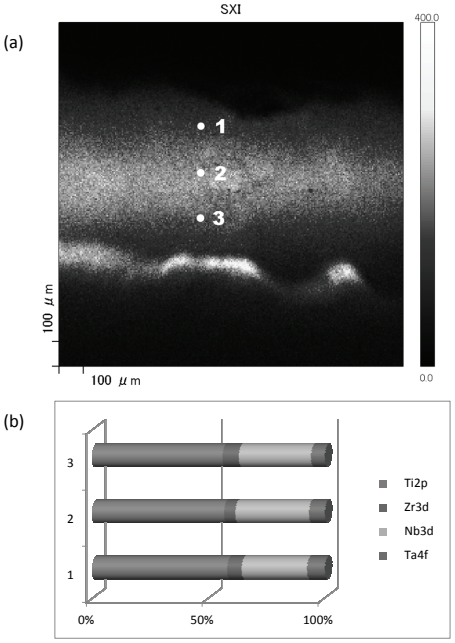

図１　HPT 加工を施した TNTZ 試料断面の(a)光電子像および(b)XPS による不動態皮膜の化学組成測定結果

４．まとめ

本研究では、HPT 加工を施した TNTZ に形成される、エッチング溶液により腐食されない特異相の高耐食性の原因について、特異相部と母相部に形成される不動態皮膜の化学組成の観点から検討した。その結果、特異相部に形成される不動態皮膜は、母相部に比べて、Ta の濃度分布の均一性が高く、そのために高耐食性が得られる可能性があることを明らかにした。

希土類酸化析出物を利用したチタンの結晶粒微細化

東北大学・工学研究科・上田　恭介

１．はじめに

チタン(Ti)は高温安定相であるβ相域において優れた加工性を有するが、β相の粒成長が著しいため製造プロセス上の制約になることもある。Ti のβ粒微細化の手法として、希土類元素添加により生成する希土類酸化物によるピンニングが多く報告されている。(1)式に示すように、添加した希土類元素(RE)が Ti 中に固溶している酸素(O)と反応し、希土類酸化物(RE_2O_3)として析出する。

$$2\underline{RE}\ (\text{in Ti}(\beta)) + 3\underline{O}\ (\text{in Ti}(\beta)) = RE_2O_3(s) \qquad (1)$$

当グループではこれまで、生体用α+β型 Ti 合金である Ti-4.5Al-6Nb-2Fe-2Mo (mass%)に最大 0.1mass%の Y, Ce, Er, La を添加し、β単相域におけるβ粒径変化および析出粒子の溶解・析出挙動について調査を行ってきた [1)]。その結果、Y 添加は高温域においても結晶粒微細化に有効であることを見出した。その一方で、いずれの希土類元素添加においても、熱処理温度の増加に伴い希土類酸化物が粗大化もしくは溶解し、結晶粒の粗大化が生じていた。すなわち、希土類酸化物の溶解/析出挙動の把握は、結晶粒成長抑制と大いに関連している。本研究では、希土類元素として Y に着目し、これらの酸化物析出相の電解抽出を基礎に、工業用純 Ti (CP Ti)のβ域における希土類酸化物の溶解/析出挙動を検討した。

２．実験方法

CP Ti (2 種 $\underline{O}$ = 950 mass ppm)をベース材に用い、添加希土類元素として Y を 0.1 mass%添加した Ti-Y 二元系合金をアーク溶解法にて作製した。なお、添加した添加 Y が全て Y_2O_3 となったと仮定した場合においても酸素は過剰であった。インゴットは 1373 K での粗鍛造および 1073 K での仕上げ鍛造によって直径 10 mm の丸棒とした。熱処理は 1173 K ~ 1573 K、保持時間 0.6 ~ 43.2 ks、水冷の条件にて行い、析出物は SEM により観察した。

析出物のマトリクスからの分離は電解抽出法にて行った。電解液として 10%アセチルアセトン－1%テトラメチルアンモニウムクロライド－メタノール混合液(10%AA 系電解液)を用い、電解液量 80 mL、電解電圧 0.5 V、電解時間 7.2 ks の条件にて抽出を行った。抽出後の残渣は濾過回収し、XRD により相同定した。濾液は 5% HNO_3 にて 20 倍に希釈後、ICP-MS にて溶液中 Y 濃度を測定した。電解液中の Y はすべて合金中に固溶していたものと仮定し、Ti 合金中の固溶 Y 濃度を算出した。

３．研究成果

図 1 に鍛造まま材、1473 K および 1573 K 熱処理後の析出物を示す。鍛造まま材および 1473 K 熱処理後では百 nm 程度の析出物が多数観察され、これらがピンニングによる結晶粒粗大化の抑制に寄与していると考えられる。一方 1573 K においては、百 nm 程度の析出物数は減少し、数百 nm 程度の粗大な析出物が確認された。これらの粗大な粒子のピニングへの寄与は小さいと予想された。析出物が確認された鍛造まま材の電解抽出によるマトリクスから分離・回収された残渣(析出物)の XRD 分析から、鍛造時に見られた析出物は Y_2O_3 であることが確認できた。また、熱処理後の析出物に関しても、1173 K 熱処理後においては Y_2O_3 であることが確認された。

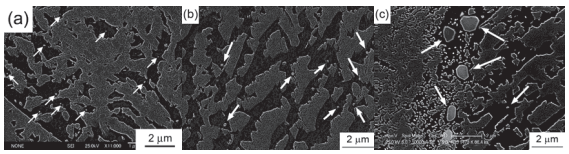

図 1 (a)鍛造まま材, (b) 1473 K および(c) 1573 K 熱処理後の析出物

Y_2O_3 の析出が確認された 1173 K 熱処理材を電解抽出し、その電解液中の Y 濃度から算出した固溶 Y 濃度と熱処理時間の関係を図 2 に示す。熱処理時間に依存せず、Y_2O_3 と平衡する Ti 合金中への固溶 Y 濃度は 10.1 mass ppm であった。また、このときの固溶酸素濃度は 813 mass ppm と算出された。

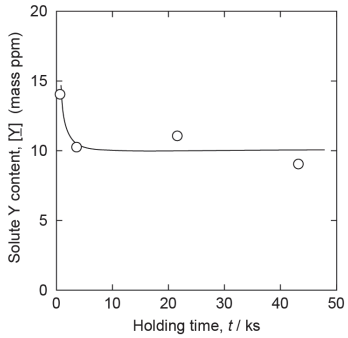

図 2 1173 K における固溶 Y 濃度と熱処理時間の関係

1173 K における Y_2O_3 の溶解/析出について、得られた固溶 Y 濃度および固溶酸素濃度から、以下の関係式が得られた。

$$2Y(\textit{mass\%, in Ti}(\beta)) + 3O(\textit{mass\%, in Ti}(\beta)) = Y_2O_3(s) \qquad (2)$$

$$\log([\text{mass\%Y}]^2 \cdot [\text{mass\%O}]^3) = -9.3\ (\text{at 1173 K}) \qquad (3)$$

４．参考文献

1) K. Ueda et al.: Mater. Trans., 54(2) (2013), 161–168.