

令和 4 年 9 月 13 日現在

機関番号：53101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05043

研究課題名(和文)チタン接合界面における反応相とボイドの生成を抑止する焼結接合

研究課題名(英文)Zirconia powder/Titanium Sintered Bonding for Preventing Voids at Bonding Interface

研究代表者

青柳 成俊 (AOYAGI, Naritoshi)

長岡工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：70231785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：純チタン/ジルコニア焼結接合前のチタン表面酸化が界面組織と強度に及ぼす効果を明らかにした。(1)800,900,1000℃では温度上昇とともに酸化被膜が結晶成長する。900℃1時間の酸化条件で純チタン表面はルチル酸化膜に覆われる。(2)焼結接合したジルコニアの表面硬さは純チタンの酸化条件に関係なく1600HV程度を示す。(3)900℃1時間で生成した酸化膜は、焼結接合中の元素拡散を抑制している。その結果、界面近傍でのボイドの生成を低減できる。(4)酸化処理が接合界面のせん断強度を向上させる。以上、900℃または1000℃での純チタン表面の酸化は、拡散反応層の生成を抑制し界面特性を向上させる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

チタンを主材とした生体医療用金属材料は多くの整形外科や歯科分野での利用実績がある。脊椎固定用スクリューやプレートの外科的包埋時には、適度な変形能が必要であるため延性バランスも重要な因子となる。一方、ジョイント部分にチタン合金を適用する場合には、チタン表面を改質して優れた耐摩耗性を付与しなければならない。学術的意義は、チタン表面に酸化物セラミックスを焼結接合する方法の考案で、本方法は焼結接合中の界面での元素拡散を抑制し界面近傍でのボイド生成を低減させる。本焼結方法は生体医療用材料として広範に使用できるだけでなく、航空宇宙や海洋構造物等の腐食環境下におかれる要素部材としても応用できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：The effects of titanium surface oxidation prior to pure titanium/zirconia sinter bonding on the interfacial microstructure and strength are clarified. (1) At 800, 900 and 1000 °C, the oxide film grows with increasing temperature; under oxidation conditions of 900 °C for 1 hour, the pure titanium surface is covered with a rutile oxide film. (2) The surface hardness of sintered zirconia shows about 1600 HV regardless of the oxidation condition of pure titanium. (3) The oxide film formed at 900 °C for 1 hour suppresses elemental diffusion during sinter bonding. As a result, the formation of voids near the interface can be reduced. (4) The oxidation process increases the shear strength of the bonded interface. The oxidation of the pure titanium surface at 900 °C or 1000 °C, as described above, suppresses the formation of diffusion reaction layers and improves the interface properties.

研究分野：粉末焼結

キーワード：元素拡散 界面組織 焼結挙動 酸化処理 界面強度

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

(1) 異種材料を接合すると両材料の構成元素のいくつかが優先的に拡散して、カーケンドール効果により接合界面にボイドを生じるが、このボイドを生じさせる原因となっている元素の相互拡散が、通電加圧焼結ではどのように生じているのか、また拡散を防ぐためにはどのような手段を講じたら良いのか十分に理解できているとは言い難い。このような背景の中、本研究ではカーケンドール効果によりチタン接合界面に生成するボイドの抑制メカニズムを把握する。チタン表面をどのような相にすると、元素拡散で生じるボイドが抑制されるのかを明らかにする。チタン焼結接合材の界面強度を評価することは、界面の反応相の有無やボイドの生成と深く関係することから、せん断試験により界面強度を測定する。

(2) 上述の異種材料接合としてジルコニアとチタンの接合を想定した。ジルコニア ZrO_2 は化学的に安定な酸化物であり、焼結後にビッカース硬さが HV1000 以上の超硬質材となることが知られている。一方、Ti6Al4V 合金に代表されるチタン基材は、耐食性に優れ強度と延性のバランスが良い。この両方の特性を生かすとともに、亀裂発生や脆弱な界面でない健全な焼結接合体を製造するためには、以下の2点をクリアする必要がある。1.昇温の加熱時あるいは冷却時に界面や表面に亀裂を生じさせないこと、2.界面近傍で相互拡散により生じるカーケンドールボイドを抑制すること。前者については焼結条件の適正化により亀裂の発生を抑制する。一方、後者については、チタン表面に薄い酸化層を与え、その酸化層に酸化物セラミックスを焼結接合することで界面の適合性は向上すると考えた。すなわち、この酸化層は、元素の相互拡散を封するため、界面反応相の形成とボイドの生成には至らない。界面強度とその信頼性が高いチタン焼結接合材の開発には、これらの挙動を詳細に観察して界面反応相とボイドが生成しない条件を明らかにする必要がある。チタンに特有の界面反応の現象理解と反応相を抑制する方法の提案が不可欠でチタンと異材の界面組織制御が必要と考えた。

2. 研究の目的

純チタンは骨の代替材等として、またジルコニアはデンタルインプラントで多数の利用実績がある。このように優れた強度特性と生体適合性を持つ純チタン、ならびに硬質で耐摩耗性に優れたジルコニアは生体医療用材料で有力である。一方、純チタン単体では摩耗劣化する場合でも、ジルコニア粉末を表面に焼結することで耐摩耗性と耐腐食性の機能を付与できると着想した。具体的には純チタン表面にジルコニア粉末を積層する焼結接合で表面改質する方法を考えた。これまで、TiAl 合金/Cr-Mo 鋼の接合など耐熱特性に重点をおいた研究は行われているが、生体医療用を目的とした焼結接合を行っている研究は少なく、不明な点が多い。本焼結接合による表面改質では、粉末に直接通電加熱して短時間焼結が可能な放電プラズマ焼結法(SPS法)を選択した。選択の理由は、焼結中の粉末組織の粗大化を抑制できることにある。しかし、このプロセスの適用の際には、これまでの研究では明らかとなっていない3点、(1)純チタン/ジルコニア焼結接合材の界面反応の有無、(2)界面強度そして(3)界面近傍の元素拡散挙動の解明、が必要と考えた。

本研究では、純チタン表面へジルコニア粉末を焼結した接合材を製造し、その接合界面の亀裂の抑制と界面強度を向上させる手法の確立を目指した。焼結接合界面での反応相とボイド生成を抑制し、高い界面せん断強度を持つチタン焼結接合プロセスを実現する。具体的には、純チタン表面を酸素雰囲気中で加熱しながら酸化させた後に ZrO_2 粉末を通電加圧焼結接合し、その接合界面組織と界面せん断強度に及ぼす酸化処理の影響を明らかにすることを目的とした。酸化処理により純チタン表面に酸化を固溶し TiO_2 膜を形成させ、その後 ZrO_2 粉末を焼結接合して組織および強度特性等を調べた。

3. 研究の方法

ジルコニアは化学的に安定で、超硬質、高耐摩耗性という特徴がある。一方、純チタンは優れた耐腐食性と機械的性質を持つ。一方、摺動面を有する生体医療用材料では耐摩耗特性が要求される。そのため、チタン表面を超硬質に改質する方法を考える必要がある。以上から、純チタン基材上へのジルコニア粉末焼結接合材の製造ならびに組織と機械的性質の評価を行った。

チタン基材表面に酸化層を人工的に付与してから、焼結接合し各々の界面を観察すれば、元素の拡散を防ぐ条件やボイドが生成しない条件を明らかにできる。 TiO_2 酸化層を付与した後に ZrO_2 酸化物を焼結接合することで界面での組織の整合性は向上し、界面でのボイド生成を抑制し、高い界面強度を持つことが期待される。このチタン焼結接合材を実現できれば、化学的に安定で、超硬質表面を備え、かつ耐食性に優れた生体医療用チタン系接合材の開発に大きく貢献できる。そのために、チタン表面を酸素雰囲気中で加熱して酸化させ、その後にジルコニア粉末を通電加圧焼結接合する。そしてチタン表面の酸化状態が接合後の界面組織に及ぼす影響を調べた。なお従来の研究から、チタンの酸化処理に関して「大気酸化処理でチタン表面に形成される皮膜は無水 TiO_2 であり、これは陽極酸化処理と比較し優れた耐腐食性を発揮する」ことが知られている。本研究では、Ti/ ZrO_2 焼結接合材の界面組織と界面せん断強度に及ぼす酸化処理の影響を明らかにすることを目的とした。酸化処理は純チタン表面に酸素を固溶させて、かつ表面に

TiO₂膜を形成させる。酸化処理後にジルコニア粉末を焼結接合して組織と強度特性を調べる。以下に具体的な手順を示す。

最初に直径 20mm の純チタン表面をアルミナ砥粒で 0.3μm まで研磨した。その試料を電気炉内に置いて、炉内温度 800、900、1000°C で酸素の供給を続けてチタン表面を酸化させた。従来の研究から、「800~900°C 付近まで酸化被膜は比較的安定であるが、より高温では酸化現象に変化が現われる」ことが分かっている。そのため、温度の変化によって酸化皮膜の厚さやチタン内部への酸素の固溶を制御できるのではないかと考えた。酸素の流量は 10ℓ/min として、供給時間は 1 時間とした。その後、酸化処理した純チタンを円筒黒鉛型に挿入し、そのチタン上部にジルコニア粉末 2g を充填して SPS 焼結した。本実験では、(1)酸化処理なし、(2)800°C酸化処理、(3)900°C酸化処理、(4)1000°C酸化処理として 4 種類の焼結接合材を製造した。なお焼結条件は、加圧力 30MPa、温度 1300°C、5 分保持である。焼結後は真空のまま装置内で冷却とした。そして、製造した焼結接合材の界面特性等を次の 5 項目で評価した。(1)チタン表面状態：酸化処理後のチタン表面を電子顕微鏡(SEM)で観察した。X 線回折(XRD)により酸化状態を調べた。また表面粗さを調べた。(2)硬さ：接合材の焼結加圧面と接合界面近傍をビッカース硬さ試験機で評価した。(3)界面組織：接合界面の組織を SEM により観察し、ポイドの有無および組織と接合状態を調べた。(4)元素の拡散挙動：エネルギー分散型 X 線分光装置(EDS)により界面近傍の元素拡散を調べた。(5)界面強度：せん断試験により接合の界面せん断強度を測定した。

4. 研究成果

研究成果を以下に示す。

(1)チタン表面の酸化状態

酸化処理によりチタン表面が TiO₂に覆われた(Fig.1)。また、チタン表面の SEM 画像からは酸化の温度を上げていくことでチタン表面に生成する TiO₂酸化物の結晶相が成長していることが確認できた。酸化物の表面粗さは 900°C と 1000°C で大きな差異は認められず同等で、両者ともに約 0.4μm を示した(Fig.2)。チタン表面への XRD 結果から、900°C 以上で酸化した場合には α-Ti は存在せず、表面は完全に TiO₂に酸化することが分かった(Fig.3)。

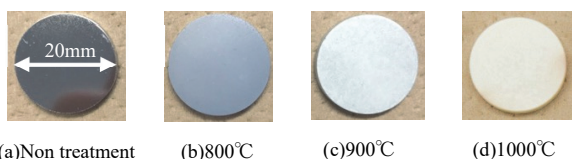


Fig. 1 TiO₂ formation by oxidation treatment to titanium surface.

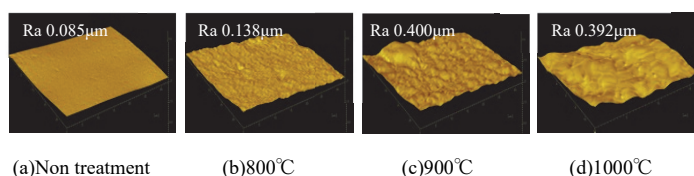


Fig. 2 Surface roughness after TiO₂ formation by oxidizing to titanium surface.

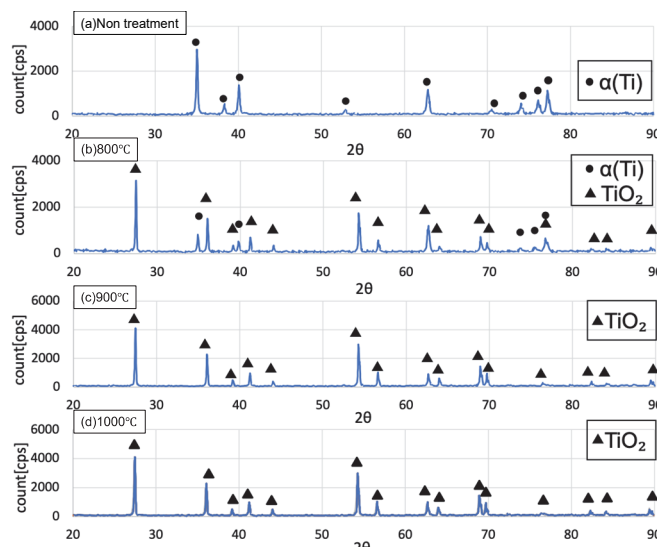


Fig.3 X-ray results for Ti surfaces.

(2) 加圧面および界面近傍の硬さ

焼結接合後の加圧面のビッカース硬さ（5点平均）は、チタン側で 290HV 程度を示し、ジルコニア側で 1625HV 程度であった。また、界面近傍のビッカース硬さは、900°Cおよび 1000°Cで酸化処理した時のジルコニア側で約 1600HV を示した。加圧表面から界面までジルコニアの超硬質特性が示された(Fig.4)。

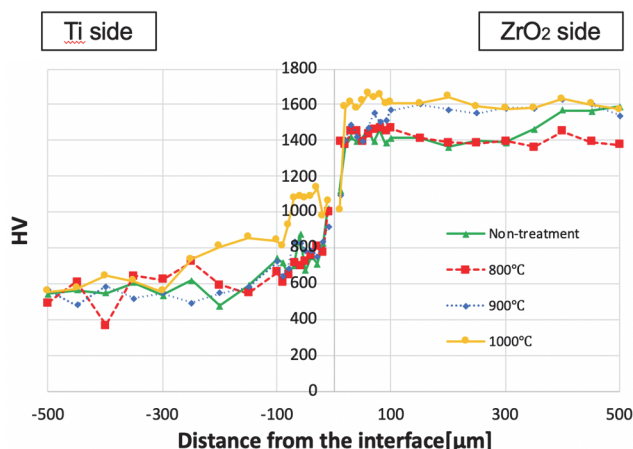


Fig. 4 Hardness vs Distances from the interface. Notes: test condition is 9.8[N] and 15[s]

(3) 界面組織および EDS による元素拡散評価

酸化処理なしと 800°C酸化処理材では、ジルコニア側に反応層が確認される。一方、900°Cと 1000°Cでは明瞭な反応層は確認できない(Fig.5)。これらの反応層の有無は、XRD のチタン表面の完全被膜形成温度と一致する。また粗大なボイド発生は、900°C酸化処理で低減できている(Fig.6)。元素の拡散に関して、酸化処理なしではチタン元素がジルコニア側に拡散している。一方、900°C酸化処理でこの拡散現象は抑制される(Fig.7, Fig.8, Fig.9)。

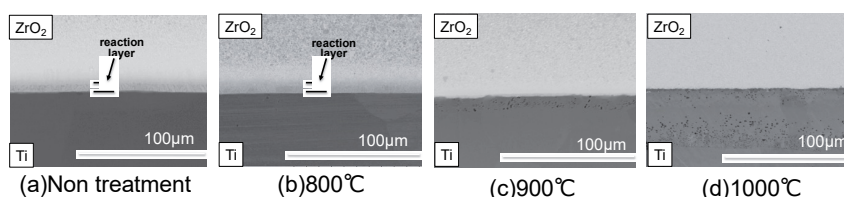


Fig.5 Microstructure near Ti/ZrO₂ interface 1300°C sintering.

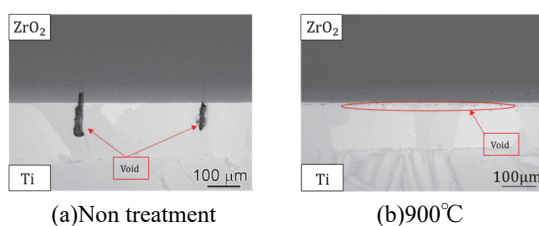


Fig.6 Interfacial microstructure after oxidation treatment.

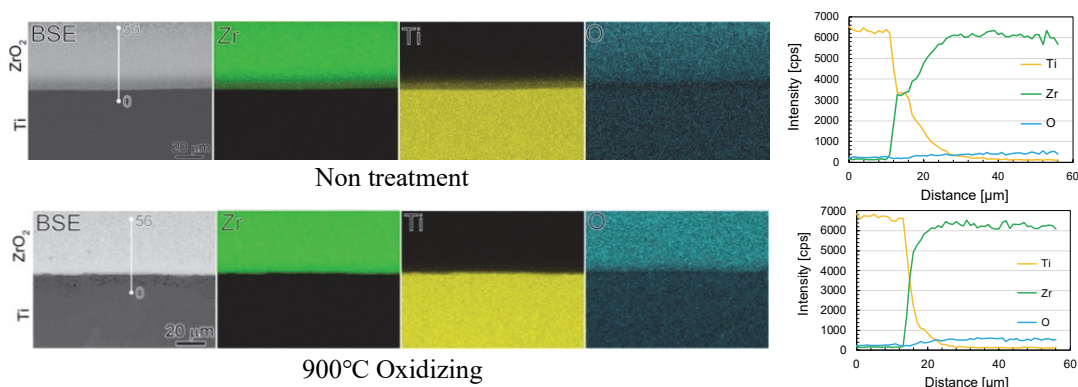


Fig.7 EDS analysis and line spectrum of bonding interface.

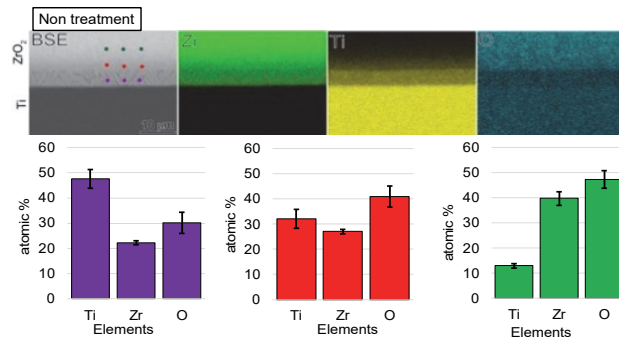


Fig.8 EDS analysis and point spectrum of bonding interface (Non treatment).

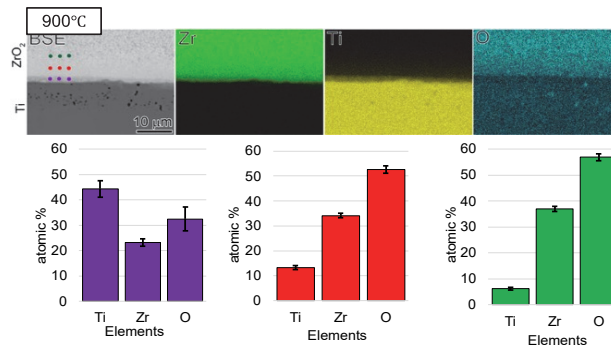


Fig.9 EDS analysis and point spectrum of bonding interface (900°C).

(4) 焼結接合材の界面せん断強度

界面せん断試験で最大せん断応力を測定した。その結果、酸化処理なしで約 10MPa を示し、酸化処理を施したすべての試料で約 16~18MPa を示した。このことから、チタン表面の酸化処理が界面せん断強度の向上に寄与していると考えられた。

まとめ

純チタン/ジルコニア焼結接合材を製造し、純チタン表面の酸化処理が界面組織と界面せん断強度に及ぼす影響を調べた。その結果、以下のことを明らかにした。(1)酸化温度の上昇とともに酸化膜が結晶成長する。900°C で 1 時間酸化することで TiO_2 が全表面に生成する。(2)ジルコニアの加圧表面の硬さはいずれも 1625HV 程度でチタンの酸化処理には影響されない。(3)900°C 1 時間の条件で酸化膜が形成されると、焼結接合後のチタンの元素拡散は抑制され、粗大なポイドの発生は低減できる。(4)酸化処理により界面せん断強度は向上することが示唆された。以上から、900°Cあるいは1000°Cでチタン表面を酸化処理すれば反応層の生成を抑制することが可能で、界面特性を向上できる。

生体用チタン材料の表面を硬質化して優れた耐摩耗性機能を付与する手法を示すと同時に、将来的に生体医療用材として広範に使用できる可能性を示した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 峠優太 佐原直都 青柳成俊
2. 発表標題 純チタン/ジルコニア焼結接合材の界面組織と強度に及ぼす酸化処理の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会 北陸信越支部令和2年度 総会連合講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 峠優太 佐原直都 金子健正 青柳成俊
2. 発表標題 純チタン/ジルコニア焼結接合材の界面組織と強度に及ぼす酸化処理の影響
3. 学会等名 日本材料学会第2回生体・医療材料部門委員会学生研究交流会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Naritoshi Aoyagi, Ryusuke Koizumi, Osamu Katagiri
2. 発表標題 Evaluation of Microstructure and Interfacial Strength of Titanium/Oxide Ceramics Sintered Bonding for Biomaterial Application
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019, MRS-J, 2019.12 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片桐 理, 小林勇貴, 青柳成俊
2. 発表標題 Ti6Al4V/ZrO ₂ 焼結接合材料の組織と強度
3. 学会等名 令和1年度日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部総会 連合講演会, 2019.12
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 峠 優太, 片桐 理, 小林勇貴, 青柳成俊
2. 発表標題 純チタン/ジルコニア焼結接合材料の界面組織に及ぼす酸化処理の影響
3. 学会等名 令和1 年度日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部総会・連合講演会, 2019.12
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 片桐理, 古泉隆佑, 青柳成俊
2. 発表標題 通電加圧焼結法によるTi/酸化物セラミックスの組織と界面強度の評価
3. 学会等名 平成 31 年度軽金属学会春期大会, 2019.5
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------