

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K23043

研究課題名(和文) HeterogeneousなTi-Fe傾斜拡散層によるチタンの耐摩耗性表面改質

研究課題名(英文) Abrasion resistant surface modification of titanium with a heterogeneous Ti-Fe gradient diffusion layer

研究代表者

山口 洋史 (Yamaguchi, Hirofumi)

東北大学・大学病院・医員

研究者番号：80876475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：チタンに鉄を熱拡散させることにより、チタン表層にTi-Fe拡散層を形成することができた。この拡散層では、表層から内部に向けて、鉄の濃度が緩やかかつ連続的に減少しており、表面と内部の間に界面が存在しない傾斜構造を形成していた。バルクにおいて耐摩耗性に優れていたTi-Fe合金の相を、いくつかの熱処理条件でチタン表層に形成することができた。また、鉄が拡散したチタン表層では耐摩耗性が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存のチタンの耐摩耗性改善法では、硬質コーティング膜の脆性、硬質層と母材の間に存在する界面といった問題があった。本研究で得られたチタン表層に形成したTi-Feは、傾斜構造を有するため界面が存在せず、連続的にバルクのチタンと一体化しているため剥離しないと考えられる。また、拡散層の表面は耐摩耗性に優れることが明らかになった。Ti-Fe傾斜熱拡散層は、チタンの耐摩耗性改善のための新たな表面改質法として有望であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Diffusing iron thermally into titanium, Ti-Fe diffusion layer could be formed on the surface of titanium. In this diffusion layer, the iron concentration gradually and continuously decreased as the iron diffused from the surface to the inside; an inclined structure having no interface between the surface and the inside was formed. The phase could be formed on the surface layer by thermal diffusion under some conditions. Abrasion resistance was improved in the titanium surface layer in which iron was diffused.

研究分野：歯科生体材料

キーワード：チタン チタン合金 耐摩耗性 熱拡散

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタンは、優れた生体適合性や耐食性、比強度などを有しており、医療分野では、主に長期間に渡る生体内への埋入を必要とする硬組織代替材料や硬組織固定用デバイスに応用されている。歯科分野においても、チタン、Ti-6Al-4V 合金、Ti-6Al-7Nb 合金などが歯科インプラントやメタルフレーム、クラスプなどに用いられている。

しかし、チタンは硬さが小さく、また、活きかつ熱伝導率が低い金属のため、摩耗熱により相手材との凝着を生じやすく、耐摩耗性に劣ることが知られている。これにより、人工関節における人口骨頭の摩耗や、歯科における、繰り返しの咬合力によるインプラント アバットメント間のギャップ増大、アバットメントスクリューの緩み、さらにはチタン合金の摩耗粉による金属アレルギーなどが問題点として指摘されている。

チタンの耐摩耗性の改善法として、耐摩耗性表面処理が数多く報告されている。その多くが化学的気相析出 (CVD) 法、物理的気相成長 (PVD) 法、溶射法に代表される、チタンやチタン合金表層に極めて硬い硬質皮膜・層形成を行うものである。また、チタンやチタン合金表層を熱拡散処理により酸素、窒素、炭素などを表面から拡散させて硬質な固溶層を形成する方法も行われている。しかし、硬質皮膜・層は一般に脆性であり、また、明確な硬質皮膜・層と基質との界面を有することが課題となっている。固溶層形成法についても、母材と固溶層の間に明確な界面は存在しないものの、固溶層が脆性であることや、層の厚さが制御できないことが課題となっている。

報告者はこれまでの研究で、合金化によりチタンの耐摩耗性を向上させることを目指し、合金化させる金属に鉄を選択し、バルクの Ti-Fe 合金の機械的性質と耐摩耗性を調べた。その結果、Ti-Fe 合金は、鉄の添加に伴い硬さが大きく上昇し、準安定 単相の組成域でチタンの 2.5 倍以上の硬さとなること、また、この組成域で耐摩耗性が大きく改善することが明らかとなり、硬さと耐摩耗性が正の相関を示す結果を得た。特に 相を持つ組成で耐摩耗性が向上することが分かっている。しかしながら、鉄の添加量が増加すると、耐摩耗性は改善するものの、伸びを示さなくなることが課題となった。

そこで本研究では、チタン表面に鉄を熱拡散させて 相を形成し、チタンの優れた機械的性質をバルクで担い、最表面にのみ Ti-Fe 合金の耐摩耗性を与える表面改質を試みることにした。この熱拡散の利点は、チタン最表面にのみ耐摩耗性に優れた 相を形成し、内部にはバルクとしてチタンの性質を維持できること、TiN によるコーティングなどと異なり、最表面から内部に向かって連続的に鉄の固溶量が減少し、界面の存在しない傾斜構造を付与できること、そして、合金化では実現不可能な、硬さと伸びの両方を有する耐摩耗性に優れたチタン表面を実現できる可能性が期待できることである。製造面においては、熱拡散の温度はチタンや Ti-Fe 合金の液相点よりもはるかに低い温度であり、容易に熱拡散を遂行できる利点もある。臨床的にも、チタン、鉄ともに融解させないので、チタンに任意の形状を付与した後、部位を選んで鉄を付着させて熱拡散させ、特定の部位のみの耐摩耗性を向上させることも可能となる。

2. 研究の目的

温度と時間をパラメータとし、チタン表面から鉄を熱拡散させ、耐摩耗性に優れたチタン表面を形成できる条件を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 試料の作製

バルクとして 50×50×1.0 mm の JIS1 種チタン板状試料を用いた。電解めっきにより、板状試料の各面に鉄を付着 (コーティング) させた。

(2) 熱処理

熱処理温度は 900 とした。係留時間は 5、10、20、30 分とした。炉心管の真空度を十分に上げた後、アルゴンガスを導入し、試料を熱処理した。熱処理後の試料はアルゴンガスを噴射し十分に冷却した。

(3) 断面観察

熱処理後の試料を切断し、断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

(4) 元素分析

SEM に付属したエネルギー分散形 X 線分析装置 (EDS) で、切断した試料の断面の元素分析を行った。チタンと鉄について、表面から深さ方向へのライン分析を行った。

(5) X 線回折

X 線回折に先立ち、熱拡散処理後の試料の表層に残留した鉄を硝酸で融解し、除去した。X 線

回折装置を用いて管電圧 30 kV、管電流 10 mA の Cu K 線 で試料表層部の X 線回折を行った。測定条件は、 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ 、ステップ幅を 0.03° とした。

(6) 摩耗試験

摩耗試験では、往復摩耗試験機を用いた。試験片と接触する圧子は、長さ 20 mm、外径 3.1 mm のステンレス丸パイプの先端に直径 3.0 mm の鋼球を接着剤で接着して作製した。圧子を各試験片に押し当て、圧子の荷重 0.49 N、運動回数 86,400 回、水道水中、滑走距離 1.5 mm、運動速度毎分 60 往復の条件で摩耗試験を行った。摩耗試験を行う試料は、表層に残留した鉄を硝酸で溶解してから使用した。耐摩耗性の評価は、表面粗さ形状測定機を用いて測定した試料の摩耗痕の深さと、SEM で観察した摩耗痕の SEM 像、万能投影機を用いて測定した摩耗痕の長さや幅で評価した。

4. 研究成果

(1) 試料への鉄の付着

試料の製作にあたり、チタン表層に鉄を付着させる方法を検討した。チタンの表面には酸化被膜が形成されている。酸化被膜を除去せずに鉄を付着させる熱処理を行うと、熱拡散の際に鉄とともに酸素がチタン内部に拡散するため、純粋な Ti-Fe 拡散層を得ることができない。そこで真空蒸着法と電解めっき法により、酸化膜を除去してチタンに鉄を付着させることを試みた。それぞれの方法でチタンに鉄を付着させ熱処理を行った結果、電解めっきにより鉄を付着させた試料で良好な結果が得られた (図 1)。

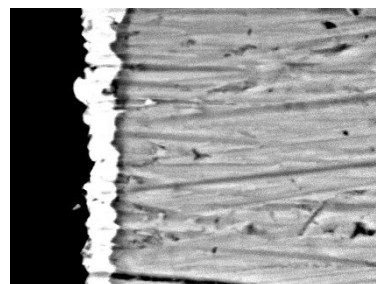


図 1 チタン表層に付着させた鉄

(2) 拡散層

熱処理後の試料の断面の反射電子像を図 2 に示す。断面観察の結果、熱処理後の試料は全ての条件において、鉄がチタン表層から内部に侵入した Ti-Fe 合金層 (拡散層) を形成していた。熱処理時間が長いほど拡散層の厚さは大きくなった。熱処理時間が 20 分を超えると、表層の鉄がすべてチタン内部に拡散している様子が観察された。拡散現象が起こる速度は一般に温度が高くなるほど大きくなることが知られており、今回も熱処理温度が高いほど拡散層の厚さは大きくなった。熱処理時間 20、30 分の条件では表層に付着させた鉄がすべてチタン内部に拡散したが、これは熱処理温度が高く、拡散の速度が速かったためと考えられる。

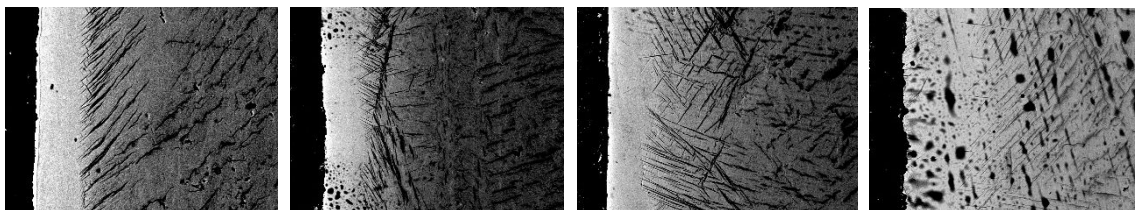


図 2 チタン表層の拡散合金層 (左より熱処理時間 5 分、10 分、20 分、30 分)

ライン分析の結果、すべての条件で、鉄が表層から内部に拡散するにつれて、鉄の濃度が緩やかかつ連続的に減少していた。同様にチタンの濃度は緩やかかつ連続的に増加していた。このことから、表面と内部の間に界面が存在しない傾斜構造を形成していることが明らかになった。

X 線回折の結果、熱処理温度 900 °C において、熱処理時間 5 分の時は、最表層部の合金相は α 、10、20 分の時は β 単相、30 分では α + β だった。今回 900 °C、10 分、20 分の条件で、バルクにおいて最も耐摩耗性に優れていた β 相を表層に形成することができた。

摩耗試験の結果、摩耗痕深さはどの条件でも $10\mu\text{m}$ 程度であり、コントロールであるチタンと比較して小さくなった。鉄を拡散させたチタン表面においても耐摩耗性が向上することが分かった。

本研究では、チタンに鉄を熱拡散させることで傾斜構造を有する Ti-Fe 拡散層を形成できることが明らかとなり、またその表面は耐摩耗性に優れることが分かった。しかし耐摩耗性に優れる最適な表面が得られる条件はわかっておらず、また拡散層の構造の詳細な解析も行われていない。今後はさらに熱処理温度、熱処理時間の条件を追加して同様の実験を行い、条件により拡散層の構造、表層の合金相がどのように変化するかを調べる必要がある。そして熱処理条件により、拡散層をコントロールすることを目指す。耐摩耗性についても拡散層とバルクでは異なることが予想されるため、熱拡散により、高耐摩耗性を示す表層が得られる条件、およびその構造を明らかにする。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------