



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	放電プラズマ焼結法による炭化反応を利用したチタンのTiC被覆
Author(s)	林, 知宏; 松浦, 清隆; 大野, 宗一
Citation	軽金属, 62(6), 233-236 https://doi.org/10.2464/jilm.62.233
Issue Date	2012-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75323
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Light Met. 62(6)_ 233-236 (2012).pdf



放電プラズマ焼結法による炭化反応を利用したチタンのTiC被覆

林 知宏*・松浦 清隆**・大野 宗一**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 62, No. 6 (2012), 233–236
© 2012 The Japan Institute of Light Metals

TiC coating on titanium by carbonization reaction using spark plasma sintering

Tomohiro HAYASHI*, Kiyotaka MATSUURA** and Munekazu OHNO**

Hard TiC coating layer is formed on commercially pure titanium by heat treatment in a Spark Plasma Sintering (SPS) mold filled with graphite powder. The thickness of the TiC coating layer is about 10 μm in case of heat treatment for 3600 s at 1243 K and the thickness of this layer is almost uniform. This coating consists of TiC and graphite, and titanium oxide is not detected by X-ray diffractometer (XRD). Vickers hardness test revealed that the hardness of TiC coating was 1600 HV, which was much higher than that of titanium substrate (130 HV). The hard TiC coating on titanium is considered to have advantage in the applications to load-bearing parts of hard tissue replacements. The growth behavior of TiC is conformed to be parabolic, and the activation energy of growth of TiC is 218.6 kJ/mol. This value is close to the activation energy of carbon diffusion in TiC. Therefore, the rate of growth of TiC is controlled by carbon diffusion in TiC phase.

(Received September 20, 2011 Accepted February 23, 2012)

Keywords: titanium, TiC, surface modification, SPS

1. 緒 言

インプラントなどの生体用金属材料として従来ステンレス鋼が広く用いられてきたが、近年純チタンやチタン合金の利用が盛んとなっている^{1),2)}。これは、高い比強度や優れた生体適合性といった望ましい特徴をチタンが有しているからである。これらの特徴は人体へ長期間埋込まれるという過酷な環境下においても、生体材料としての役割を果たすための条件を満たしている。人体に埋込まれた生体用金属材料は通常生体から異物として認識され、生体用金属材料と生体の間で生体反応が生じる。この生体反応の発生が少なく、かつ組織接合性に優れた材料ほど優れた生体適合性を有していると言え³⁾、チタンはこの点において他の金属元素よりも著しく優れた材料である。しかしながら、チタンには耐摩耗性が乏しいという欠点がある。チタン製材料の長期の使用において材料表面の摩耗で生じる摩耗粉は、人体に有害であることが報告されている^{4),5)}。そのため、チタンの耐摩耗性を改善し、摩耗粉の発生を抑制することはきわめて重要な課題である。

耐摩耗性を向上する方法として、金属表面にセラミックの硬質被覆層を形成する方法がある^{6)~9)}。チタンに対しては、物理的蒸着法 (Physical Vapor Deposition, PVD) や化学的蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) により基材表面にTiCを形成させる方法がしばしば用いられている^{9),10)}。被覆層としてTiCを選択する利点として、TiCが耐摩耗性の向上に寄与するだけではなく、生体用金属材料として用いた場合に骨や組織との接合性を高めるという長所を有している¹¹⁾

ことも挙げられる。しかしながら、PVDやCVDにより形成する被覆層は基材との接合性が必ずしも良好ではなく、接合界面が被覆層の破壊や剥離の起点となることが知られている^{12),13)}。またPVDによりチタン表面に形成した被覆層は、疑似体液中への浸漬によってその接合性が低下するという報告がある¹⁴⁾。

これに対し、基材との接合性に優れた炭化物被覆層の形成法として浸炭処理がある¹⁵⁾。この方法は主に鉄鋼材料の表面処理法として広く用いられており、メタンやプロパンなどによるガス浸炭が一般的である。しかしこの方法でチタン表面に炭化物層を形成させるためには高温長時間の熱処理が必要となるため、結晶粒成長など基材組織の粗大化に伴う機械的性質の劣化が懸念される。そこで本研究では、比較的低温短時間で被覆できる方法として放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering, SPS) 法に着目した。これは加圧下で大電流を通電することにより粉末接触部で高温プラズマを発生させ、その高いエネルギーを利用して焼結を促進させる方法である。本研究ではSPS法により純チタンに浸炭処理を施し、炭化物からなる硬質被覆層を表面に形成させることを試みた。

2. 実験方法

本研究では基材として、純度99.5%、厚さ1 mmの市販工業用純チタン板を用いた。被覆前処理として、チタン板を幅7 mm、長さ13 mmに切断した後に#400の湿式エメリー紙で表面研磨し、室温のエタノール中で1200 sの超音波洗浄を

* 北海道大学大学院工学院大学院生 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)。Graduate Student, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita 13 Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628). E-mail: thayashi@ec.hokudai.ac.jp

** 北海道大学大学院工学研究院 (札幌市)。Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido)。

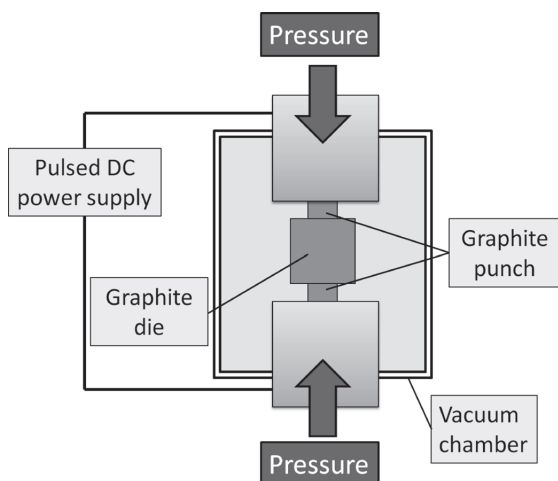


Fig. 1 Schematic illustration of SPS equipment.

行った。一方、炭素源として純度99.0%、粒径約 $1\mu\text{m}$ の黒鉛粉末を用いた。

まず外径40mm、内径20mm、高さ40mmの円筒状黒鉛ダイスに黒鉛粉末7gを充填した後に、粉末内部に板状純チタンを埋没させた。その後ダイスの上下を黒鉛パンチでふさぎ、Fig. 1に示したようにSPS装置に設置した。約10Paの低気圧に保たれたチャンバ内部において10.5MPaの一軸加圧下で約0.83K/sの速度でダイスを所定温度まで加熱し、所定の時間保持した後に切電炉冷した。保持温度は1043, 1143, 1243 Kの3種類、保持時間は300, 600, 1200, 1800, 3600sの5種類とした。温度測定は放射温度計を用いて黒鉛容器側面に対して行った。なお、予備実験において黒鉛容器側面と内部の温度差を測定した。すなわち、純銅と純銀の熔融実験によりダイス側面温度とダイス内部の温度の差をあらかじめ測定し、その結果を用いて試料温度補正用の検量線式を得ておいた。本論文で示した温度の値はすべて補正後の値である。

加熱保持後の試料は、断面に対してエメリー研磨およびバフ研磨することによる鏡面仕上げを行った。その後100ml H_2O –5ml H_2O_2 –2ml HF水溶液を用いてエッチングし、光学顕微鏡を用いて基材の組織観察を行った。また、光学顕微鏡を用いて撮影された試料断面写真から、グラフィックソフトCanvas 11を用いて被覆層厚さの測定を行った。

試料断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) を用いて組織観察し、電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA) により被覆層の元素分析を行った。EPMAによる分析は加速電圧15kV、照射電流30nAとして行った。

試料表面からX線回折装置 (X-Ray Diffractometer, XRD) により被覆層の同定を行った。XRD分析は管電圧40kV、管電流40mAの $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて行った。

試料表面を鏡面研磨した後に、マイクロビッカース硬さ計を用いて被覆層の硬さを表面から測定した。硬さ測定は荷重25g、負荷時間15sの条件で16回行い、その平均値を試料のビッカース硬さとした。

3. 実験結果および考察

3.1 被覆層の分析結果

SPS法により1243 Kで1800s保持した試料断面の反射電子

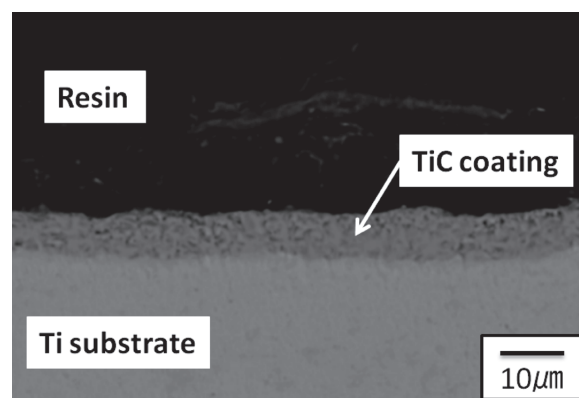


Fig. 2 BSE image of a cross section of the sample treated at 1243 K for 1800 s by SPS method.

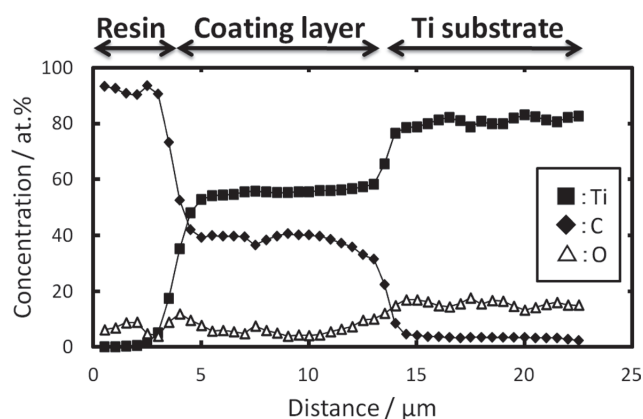


Fig. 3 EPMA profiles on a cross section of the sample treated at 1243 K for 1800 s by SPS method.

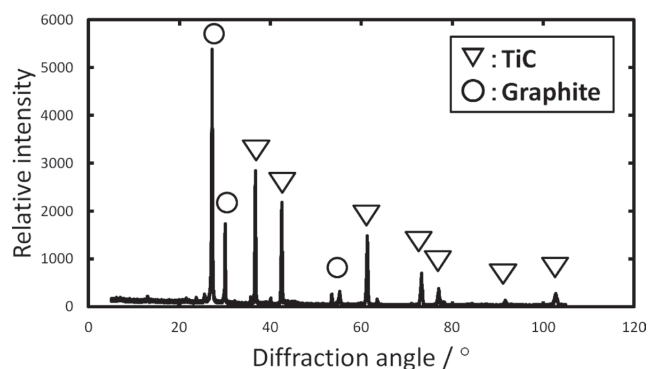


Fig. 4 XRD spectrum for the coating surface of the sample treated at 1243 K for 1800 s by SPS method.

組成像をFig. 2に示す。上部が試料埋込み用樹脂、下部がチタン基材であり、基材表面に厚さ $8\mu\text{m}$ 程度の灰色の被覆層が形成している。被覆層と基材の界面において亀裂や剥離が観察されないことから、被覆層と基材は良好な接合性を有していると推察される。樹脂から基材まで試料表面と直行する線路上で行ったEPMAの線分析結果をFig. 3に示す。分析した領域全域において酸素が検出されているが、これは鏡面研磨の際に用いた水やアルミナ懸濁液の影響で試料断面上に薄い酸化被膜が形成したことによると考えられる。形成した被覆層はチタンと炭素がおよそ6:4の比率からなる化合物であることがわかる。Ti–C系状態図¹⁶⁾から、被覆層はTiCである

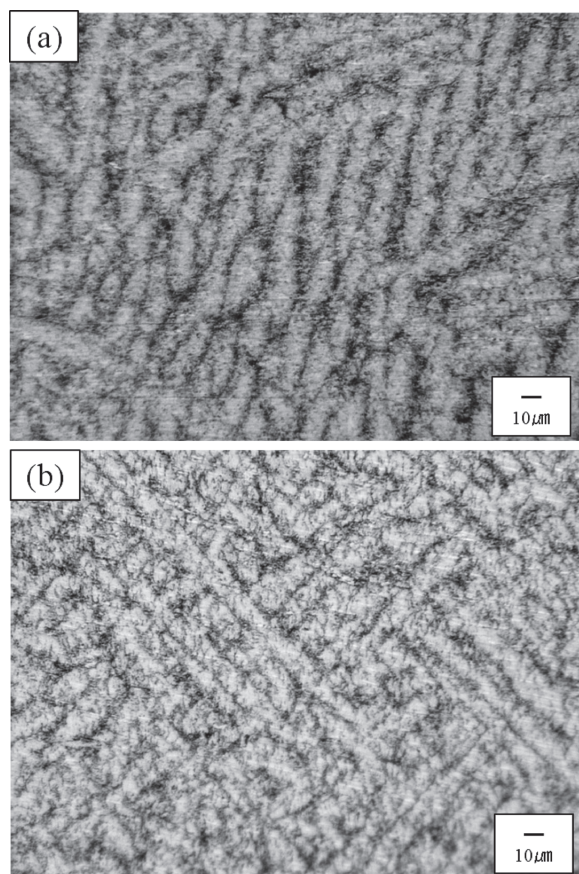


Fig. 5 Micrographs of titanium substrate treated at 1243 K by SPS method for (a) 0 s, (b) 3600 s.

と推測される。試料表面のXRD分析の結果をFig. 4に示す。試料表面からはTiCとグラファイトが検出され、酸化物等の不純物は認められない。以上から、本手法によってチタン表面上にTiCが形成可能であることが示された。

本手法により形成した被覆層は、酸化物を含まないTiC単相として存在していた。酸化物を含まない理由としては、SPS法が真空雰囲気で行われたこと、通電と加圧により生じた高温プラズマがチタン表面の酸化被膜を破壊したことの2点がありうる。また酸素原子はTiC中の炭素原子の拡散を阻害する¹⁷⁾ことが報告されており、TiC被覆層の良好な成長のためにも酸素の除去は重要な要素であったといえる。以上より、本SPS法によりチタン基材のTiC被覆が実施可能であることが示された。

保持温度1243 Kの条件下においてTiC被覆した試料の基材組織の光学顕微鏡写真をFig. 5に示す。Fig. 5(a)は1243 Kに到達直後に切電炉冷した試料、Fig. 5(b)は1243 Kで3600 s保持した試料である。これらを比較すると、保持前後で基材組織に大きな変化はなく、結晶粒の粗大化傾向も観察されない。すなわち、本手法においてTiC被覆を形成することによる基材の機械的性質の劣化はほとんどないと推測される。

保持温度1243 K、保持時間3600 sの条件下においてTiC被覆した試料表面のビッカース硬さ試験の結果をFig. 6に示す。被覆を施していないチタン基材のビッカース硬さは約130 HVである。これに対しTiC被覆を施した試料は約1600 HVという高い値を示しており、被覆層の形成によりビッカース硬さが著しく向上した。ただし、この値はバルク

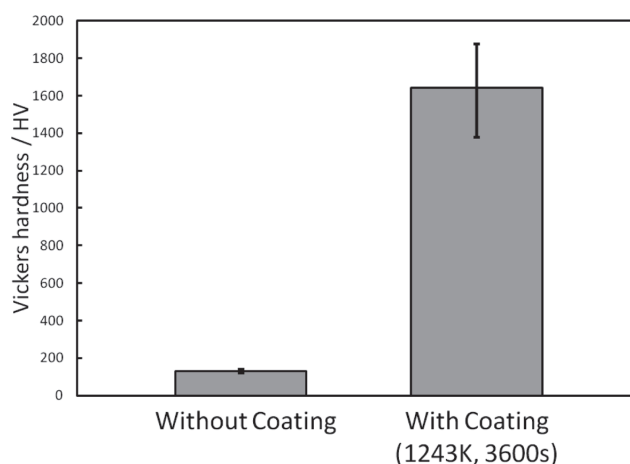


Fig. 6 Vickers hardness of the surfaces with and without coating of TiC.

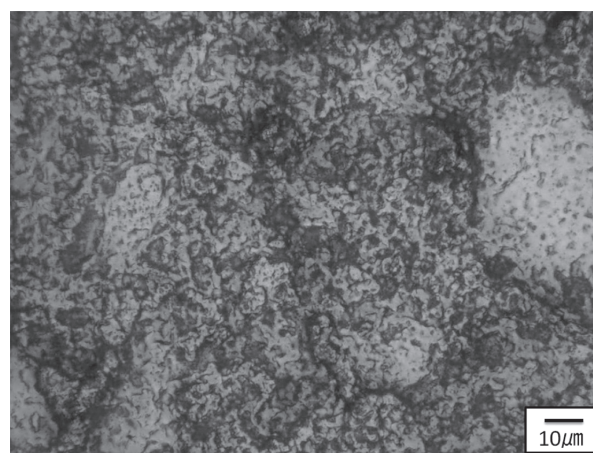


Fig. 7 Micrograph showing the coating surface of the sample treated at 1243 K for 3600 s by SPS method.

材としてのTiCのビッカース硬さである約3200 HV¹⁸⁾と比べるとかなり低い値である。このような測定結果が得られた要因として、以下の2点が挙げられる。一つはTiC被覆層の厚さの影響である。測定に用いた試料のTiC被覆層は10 μm程度と薄く、チタン基材の低い硬さが測定結果に反映されてしまったと推測される。もう一つは被覆層表面の形状の影響である。鏡面研磨後の被覆層表面の光学顕微鏡写真をFig. 7に示す。被覆層表面は鏡面研磨を施したにもかかわらず多数の浅い穴のために粗い形状を示している。この浅い穴の成因は現在のところ明確にはわからないが、あるいはTiC中に析出したグラファイト粒子が研磨時に脱落したものではないかと推測している。この浅い穴の影響で試料表面においてTiCの形状は緻密でなめらかでないため、バルクよりも低いビッカース硬さが得られたと推測される。しかしながら、生体用金属材料へと応用する際にはこの表面形状はむしろ利点となる。チタン製インプラントは、その表面が粗いものほど骨や細胞との接合性が優れていることが報告されており^{14), 19)~21)}、本研究で得られたTiC被覆層も同様に生体との良好な接合性を有することが期待される。

3.2 被覆層の成長挙動

被覆層厚さとSPS中の保持時間および保持温度の関係をFig. 8に示す。保持時間と保持温度が増加すると被覆層厚さ

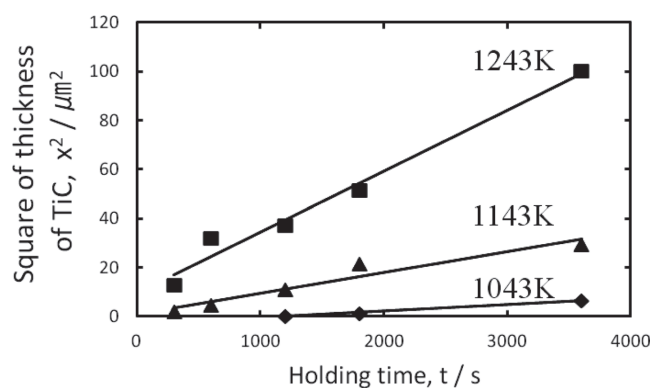


Fig. 8 Relationship between square of thickness of TiC coating layer and holding time.

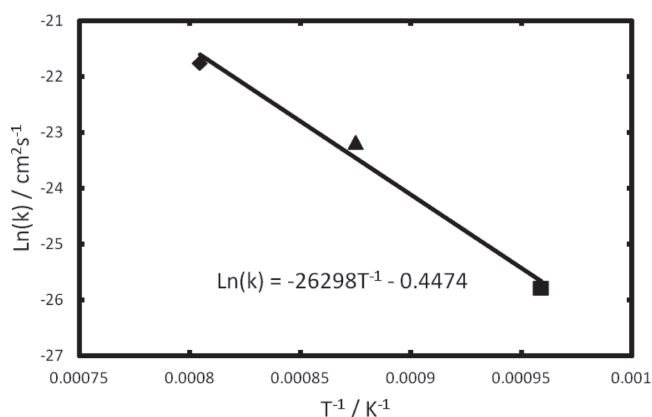


Fig. 9 Arrhenius plots for parabolic rate constant of TiC growth.

が増加している。また被覆層厚さの2乗は保持時間に対して直線的に増加している。つまりこの被覆層の成長は式(1)に示す放物線則に従っており、被覆層が拡散律速により成長していることを示唆している。

$$x^2 = kt \quad (1)^{22)}$$

ここで、 x は被覆層厚さ、 k は放物線速度定数、 t は保持時間である。放物線速度定数は温度に依存し、一般に式(2)で与えられる。

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)^{22)}$$

ここで、 k_0 は定数、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数(8.314 J/(mol·K))である。 k のアレニウスプロットをFig. 9に示す。このグラフの傾きから、被覆層成長の活性化エネルギーは約218.6 kJ/molと求められた。Khinaら²³⁾によると、TiC中の炭素原子の拡散の活性化エネルギーは約240~460 kJ/molであり、一方TiC中のチタン原子の拡散の活

性化エネルギーは約740 kJ/molである。本研究で得られた被覆層成長の活性化エネルギーはTiC中の炭素原子の拡散の活性化エネルギーの値に近く、被覆層成長はTiC中の炭素原子の内方拡散が律速していると考えられる。

4. 結 言

本研究では、SPS法により純チタン表面に浸炭処理を行い、TiC被覆層の形成を試みた。得られた結果を以下にまとめる。

(1) SPS法により純チタン表面にTiC被覆層が得られる。

(2) TiC被覆層の形成によりビッカース硬さは著しく向上した。このことから、本研究により得られた試料は耐摩耗性が要求される生体部位への応用が期待される。

(3) 被覆層は放物線則に従って成長し、被覆層成長の活性化エネルギーは約218.6 kJ/molであった。この値より、本手法におけるTiC層の成長はTiC中の炭素原子の内方拡散が律速していると考えられる。

参 考 文 献

- 岡崎義光：軽金属，**49** (1999)，613-620.
- 神谷 晶，野浪 亨：軽金属，**51** (2001)，195-201.
- 筏 義人：生体材料学，産業図書，(1994)，51-61.
- A. Hossain, S. Okawa and O. Miyakawa: Dental Materials, **22** (2006)，346-352.
- 塙 隆夫：軽金属，**55** (2005)，553-556.
- 高谷松文：表面技術，**41** (1990)，1074-1080.
- 原田良夫：ターボ機械，**23** (1995)，93-99.
- 須田 新，森 和彦：表面技術，**57** (2006)，137-140.
- 大石政治：表面技術，**41** (1990)，1125-1132.
- 川田正国：精密機械，**46** (1980)，946-952.
- M. Brama, N. Rhodes, J. Hunt, A. Ricci, R. Teghil, S. Migliaccio, C. D. Rocca, S. Leccisotti, A. Lioi, M. Scandurra, G. D. Maria, D. Ferro, F. Pu, G. Panzini, L. Politi and R. Scandurra: Biomaterials, **28** (2007)，595-608.
- S. Kameoka, S. Motonishi and H. Uchida: Surface and Coatings Technology, 169-170 (2003)，316-320.
- X. Yin, I. Gotman, L. Klinger and E. Y. Gutmanas: Materials Science and Engineering A, 396 (2005)，107-114.
- 成島尚之：軽金属，**58** (2008)，577-582.
- 日本金属学会：講座・現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料，(1985)，117-122.
- D. A. Andersson, P. A. Korzhavyi and B. Johansson: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, **32** (2008)，543-565.
- N. Voudouris and G. N. Angelopoulos: Surface and Coatings Technology, 115 (1999)，38-44.
- 日本セラミックス協会編：セラミック工学ハンドブック【第2版】[応用]，技報堂出版，(2002)，123-124.
- 亀山雄高，小茂島潤，山田健人：砥粒加工，**49** (2005)，86-89.
- 板橋勇人，宮崎 隆，藤森伸也，李元植：歯科材料・器械，**14** (1995)，136-141.
- K. Suzuki, K. Aoki and K. Ohya: Bone, **21** (1997)，507-514.
- 須藤 一，田村今男，西澤泰二：金属組織学，丸善，(1972)，66.
- B. B. Khina, B. Formanek and I. Solpan: Physica B, 355 (2005)，14-31.