ナノテク技術とデバイス加工の研究及び技術評価

（チタンと Co-Cr 合金の拡散接合）

嶽岡　悦雄*、堀　祐爾**、小奈　一雄*、磯部　錦平**、斎藤　博**、平石　誠**、
山田　昭博**、須藤　貴裕**、岡田　英樹**、遠藤　ミゲル雅崇***、長谷川　孝則***

Development of device processing technique based on nanotechnology
(Diffusion bonding of Titanium and Co-Cr Alloy)

TAKEOKA Etsuo*, HORI Yuj**, ONA Kazuo*, ISOBE Kohei**, SAITO Hiroshi**,
HIRAISHI Makoto**, YAMADA Akihiro**, SUTO Takahiro**, OKADA Hideki**,
ENDO Miguel Masataka*** and HASEGAWA Takanori***

抄　録

優れた骨親和性を有するチタンと耐摩耗性の高い Co-Cr 合金を複合化し、機能性に優れた人工関節の開発に寄与するため、チタンと Co-Cr 合金の拡散接合を行い、接合面の引張強度について検討した。その結果、接合界面の液相部にカーボンを供給し炭化物粒子を分散させることによって、液相凝固部の強度を向上させることができることを明らかにした。

1. 緒　　言

国内の人工関節の術例は年間約 10 万例と報告されている。人工関節を構成する生体用材料の接合技術が向上すれば、人工関節の摩耗等による再施術時期の延長に貢献できる。チタンは、生体内で化学的に安定であるため、インプラント材料として多用されている。人工関節に求められる機能として骨との親和性があり、股関節や膝関節などのように大きな荷重負荷がかかる箇所では、関節摺動面の耐摩耗性も同時に要求される。Co-Cr 合金は耐摩耗性に優れた合金であり、人工関節用として実績のある材料であるが、骨との接合性に劣ること、加工性が悪いこと、高価であること等から適用範囲が限られている。優れた骨親和性を持つチタンと Co-Cr 合金を接合し一体化することにより、両者の長所を併せ持った人工関節を構成できることが期待される。

本研究では、純チタンと Co-Cr 合金であるステライトおよびバイタリウムを、600～1100℃の温度で拡散接合したときの接合面の引張強度について実験的に検討した。また、組織、硬さおよび腐食電位についても検討を加えた。

2. 実験方法

チタンには純チタンを用いた。Co-Cr 合金には、バイタリウムが極めて高価であるため、その代替材料としてステライト No.6 を用いた。バイタリウムは最終的な確認実験にのみ使用した。表 1 にバイタリウム F75 とステライト No.6 の化学組成を示す。両材料の差異は、ステライトには C および W が含まれること、バイタリウムには Mo が含まれていることである。

図 1 に試験片を示す。φ10mm の面が接合面である。チタンと Co-Cr 合金を付き合わせて接合した。試験片は、接合面を＃1000 エメリー紙により研磨した後、アセトン中で超音波洗浄し、接合に使用した。

＊　企画管理室
＊＊　下越技術支援センター
＊＊＊ 瑞穂医科工業株式会社

表１　化学組成　　単位　％

Co-Cr合金	C	Cr	Mo	W	Co
ステライトNo. 6	1	28	----	4	Bal.
バイタリウムF75	0.1	29	6	----	Bal.

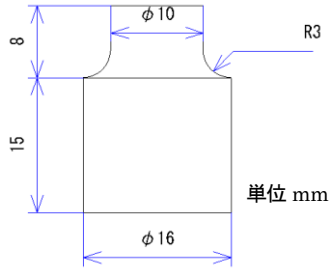


図１　試験片形状

2.1　接合方法

図 2 に接合に用いた装置（インストロン製真空高温チャンバー付材料試験機）およびチャンバー内に試験片を取り付けた様子を示す。右図の試験片上下にあるジグは、試験片に圧縮圧力を加えるためのもので、カーボン製である。接合温度を測定および制御するため、上部圧縮ジグにφ3.2mm の K 熱電対を取り付けた。その位置は上部圧縮ジグの下端から 7.5mm であり、熱電対の先端がジグの直径の中心に位置するようにした。

油拡散ポンプによりチャンバー内を真空に引き、圧力が 5×10^{-4} Pa になった後、加熱を開始した。昇温速度は 0.33℃/sec とした。加熱開始から約 10 分程度でチャンバー内の圧力は 1×10^{-4} Pa に達し、接合はこの圧力下で行った。温度が設定値（以下、接合温度とする）に到達すると同時に試験片に圧縮力（以下、加圧力とする）を負荷した。この

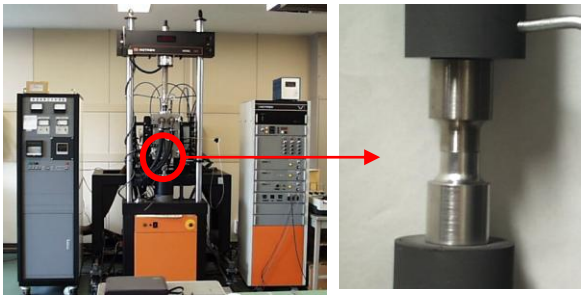


図２　接合装置

表２　接合条件

雰囲気	1×10^{-4}Pa
加圧力	1、10MPa
接合温度	600～1100℃
接合時間	5～120min

時点で試験機は位置制御から荷重制御に切り替わり、試験片の熱膨張や高温変形に関わりなく一定の加圧力が試験片に負荷される。接合温度で一定時間（以下、接合時間とする）保持した後、加圧力を除荷した。さらにチャンバー内に高純度アルゴンガスを導入し、試験片をガス冷却した。各種接合条件を表 2 に示す。

得られた接合体の引張強さを、引張試験機を用いて測定した。また、接合部の断面について金属顕微鏡による組織観察や硬さ試験、そしてエネルギー分散形Ｘ線検出器（EDS）による元素分析を行った。

一方、Co-Cr 合金とチタンの接合体は、異種金属の接触による腐食が懸念されるため、腐食電位測定を行った。

3.　実験結果および考察

3.1　ステライトの接合

3.1.1　引張強さ

図 3 に接合温度が比較的低温の場合の温度と引張強さの関係を示す。接合時間は 1800 秒とした。接合温度の上昇とともに引張強さは上昇している。図 4 は接合時間と引張強さの関係である。接合温

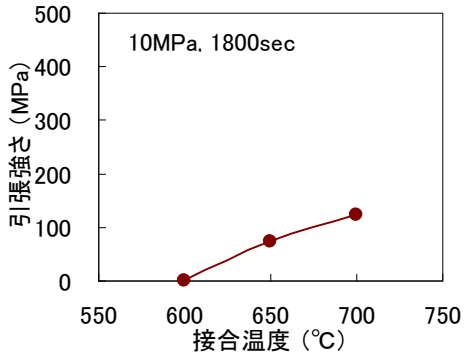


図３　接合温度と引張強さの関係
（接合温度 600–700℃）

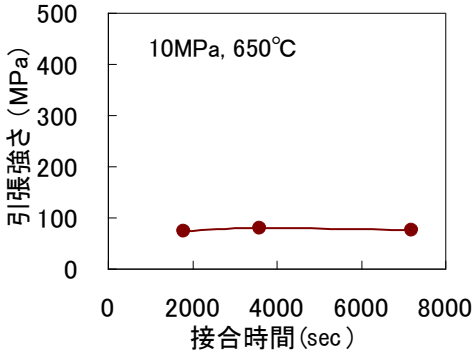


図４　接合時間と引張強さの関係

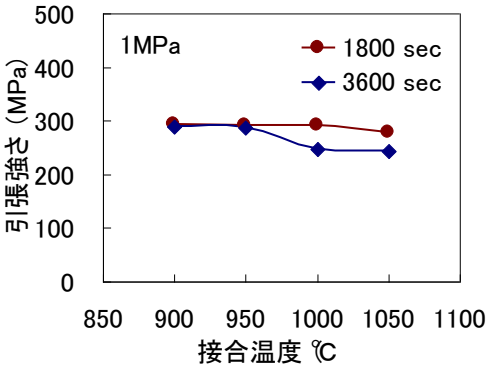


図５　接合温度と引張強さの関係
（接合温度 900–1050℃）

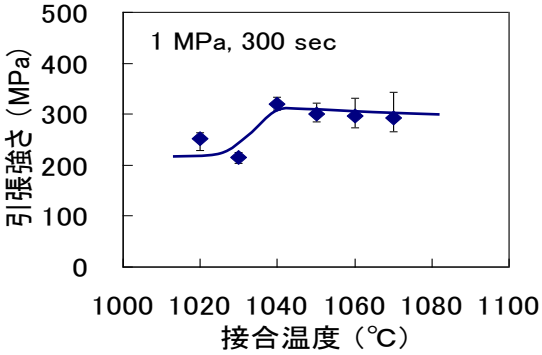


図６　接合温度と引張強さの関係

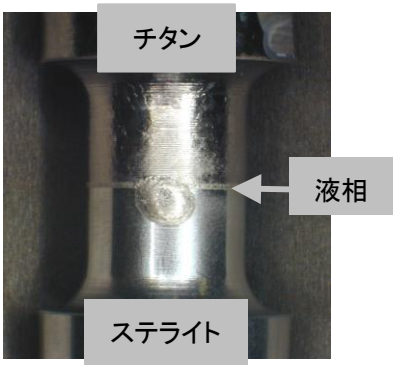


図７　接合部外観（1050℃）

度は 650℃とした。引張強さは、接合時間 1800～7200 秒において 80～90 MPa であり、接合時間を長くしても接合強さにはほとんど影響しないことが分かる。

図 5 に接合温度が比較的高温の場合の接合温度と引張強さの関係を示す。接合時間は 1800 秒および 3600 秒とした。接合時間が 1800 秒のとき、接合温度を変化させても接合強さの変化は認められなかった。一方、接合時間を 3600 秒にしたとき、1000℃以上の接合温度では接合強さが低下した。

ところで、接合温度が 1050℃のとき、接合界面には液相が形成された。すなわち、液相拡散接合により、接合時間を極めて短くできる可能性がある。そこで、接合時間を 300 秒とし、接合温度の影響を検討した（図 6）。接合温度が 1040℃以上になると接合強さは急激に上昇した。接合部の外観を目視により調べた結果、1040℃以上の接合温度で液相が生じていた。図 7 に 1050℃における接合部の外観を示す。なお、接合温度を 1100℃にした場合、接合界面から多量の液相が生じ、接合体が得られなかった。

3.1.2　断面組織

接合界面に液相が生ずる条件では、接合時間が短くても高い接合強さが得られる。液相が出ない温度 1030℃と液相が生ずる温度 1050℃の接合部の断面を図 8 に比較して示す。接合温度が 1030℃の場合、界面には厚さが約 30μm の拡散層が認められる。接合温度が 1050℃になると、拡散層の厚さは約 200μm にまで大きくなり、また、層内には樹枝状の凝固組織が観察される（以下、この層を液相凝固部とする）。液相凝固部を EDS により面分析した結果を図 9 に示す。(a)は SEM 像、(b)、(c)、(d)、(e) はそれぞれ Ti、Co、Cr、C の元素分布である。Ti は液相凝固部の全面にほぼ均一に分布しているが、Co は(a)に矢印 i で示した網目状組織に偏在している。また、C はステライト側に偏って分布している。さらに Cr は、Co や C が

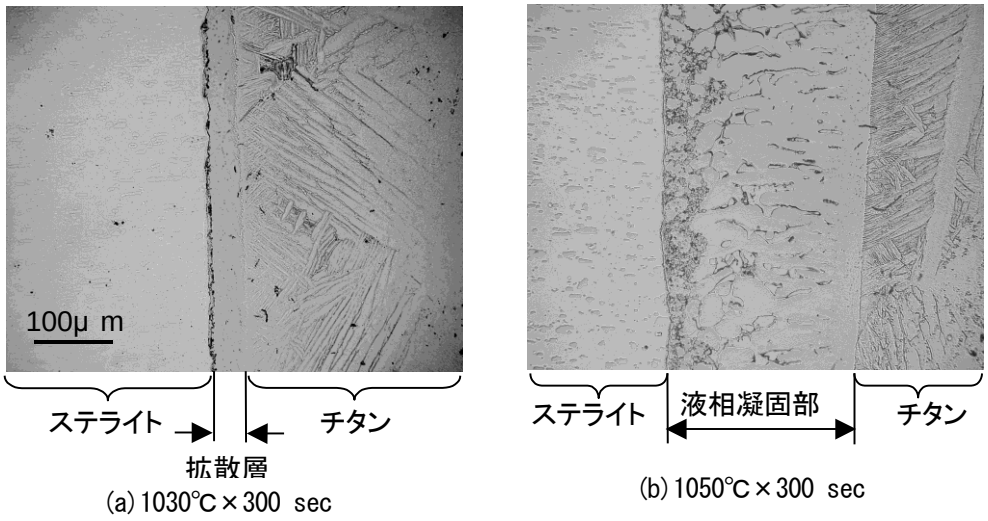


図８　接合部断面

存在する部分では少ないが、基地組織には均一に分布している。定量分析の結果も併せて、(a)に矢印ⅰ～ⅲで示した各相は次のように同定される。

ⅰ：網目状組織：TiCo（金属間化合物）

ⅱ：液相凝固部の基地組織：Ti_2Co（金属間化合物）＋Ti（初晶）

ⅲ：ステライト側粒状組織：TiC

ただし、ⅰ、ⅱにはCrも検出されたが、簡単のためここでは無視した。ⅲのTiCはTiがステライト中のCr炭化物を還元して生成したものと思われる。

3.1.3　硬さ分布

図10は、図9(a)に示した観察面上の硬さ分布を調べた結果である。図の横軸はステライトと液相凝固部の境界を基準とし、ステライトからチタンに向かう方向を正とした。なお、試験に用いた試験片と同じ熱履歴を受けたステライトとチタンそれぞれの硬さはHV 410およびHV 143であった。ステライト側は液相凝固部との境界の直近から母材硬さになっているのに対し、チタン側は境界から0.5mmの領域まで硬さの上昇が認められた。このうち液相凝固部の厚さは0.2mmであり、硬さはHV390以上であった。これは上述のように金属間化合物TiCoやTi_2Coが生成したことによると思われる。また、最も硬い個所は上述のTiC粒状組織が分布している層でありHV1000に達した。

3.2　バイタリウムの接合

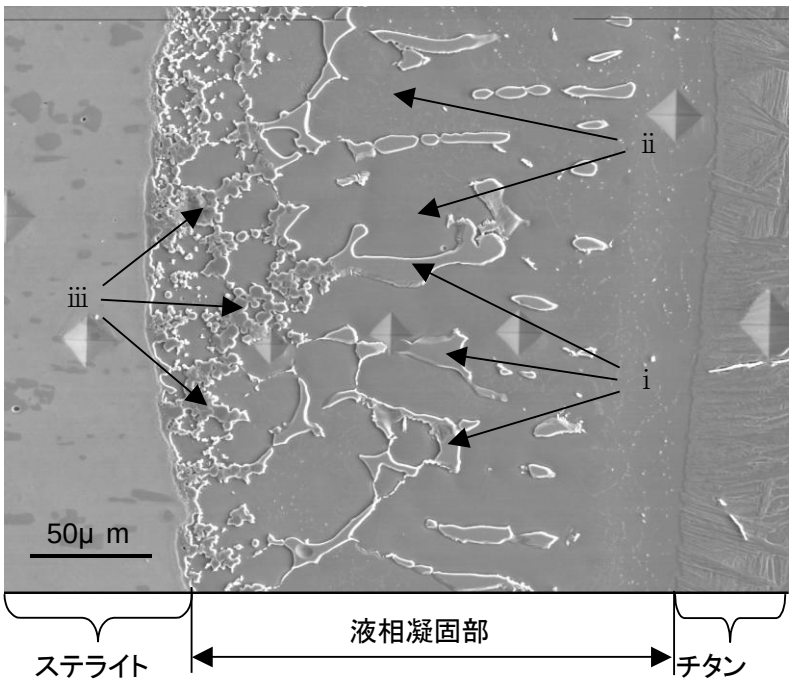
ステライトとバイタリウムではわずかながら組成が異なる（表1）。これが接合性に影響する可能性があるため、両者の接合性を比較した。

3.2.1　引張強さ

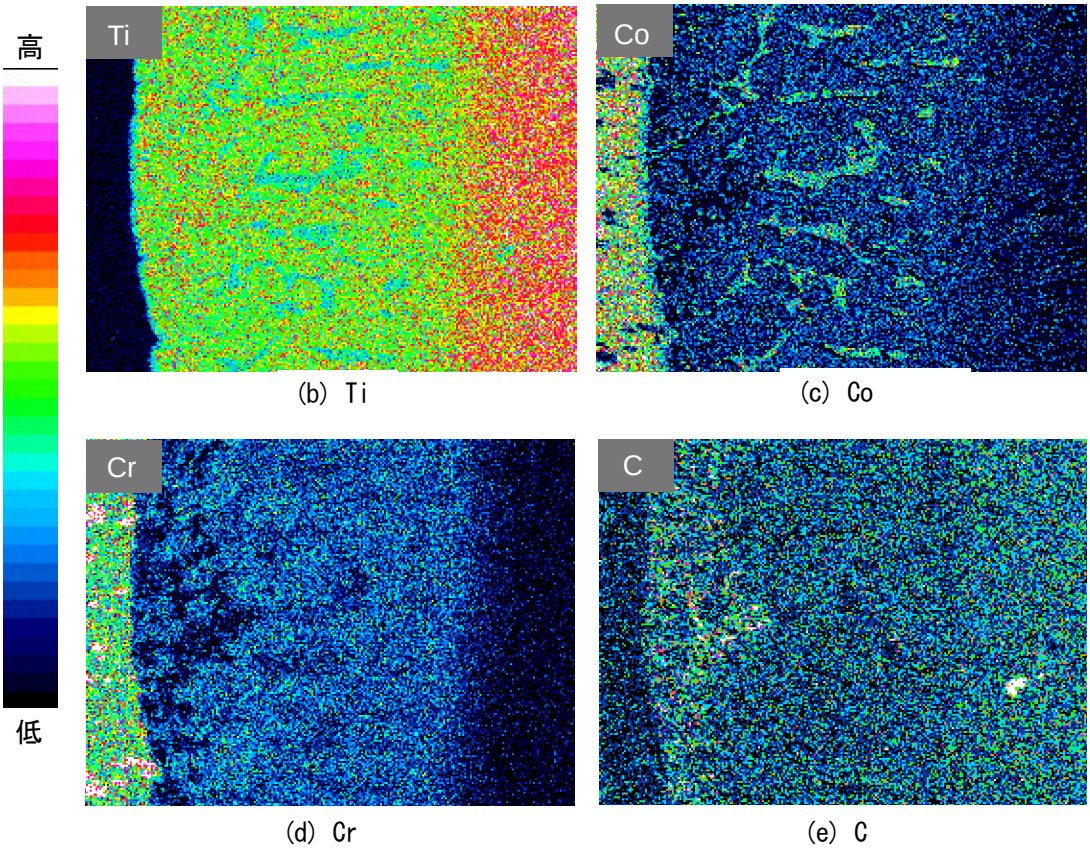
ステライトを用いた実験から最適条件として判断された1050℃×300secの条件でバイタリウムとチタンの接合実験を行った。引張試験の結果を図11に示す。バイタリウムを用いた場合、ステライトと比較して引張強さは約20%低下した。

図12(a)、(b)に、引張試験後の接合部を金属顕微鏡で観察した結果をステライトとバイタリウムで対比して示す。ステライト、バイタリウムのいずれを用いた場合も、破断はステライト、バイタリウムの母材と液相凝固部の境界に沿って生じた。ただし、ステライトの場合、破断位置には図12に示したようにTiC粒子が密に分布する層が存在した。このことはTiC粒子の分布層が接合強度に影響することを示唆している。

ところで、バイタリウムの場合にTiC粒子が認められないのは、組成中にC（カーボン）がほとんど含まれていないためである。そこで図13(a)のようにバイタリウムとチタンの接合界面に平均粒径5.5μmのSiC粉末を散布し接合した。散布方法は、30mlのエタノールに0.1gのSiC粉末を混合し、これを強く攪拌した状態でスポイトにより、



(a) SEM 像



(b) Ti　(c) Co

(d) Cr　(e) C

図９　接合部の元素分析

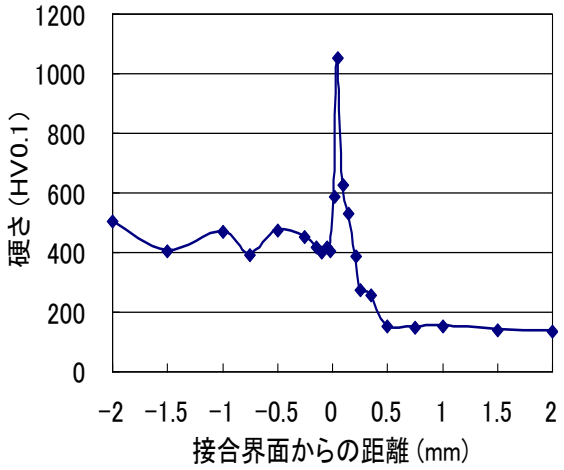


図１０　硬さ分布

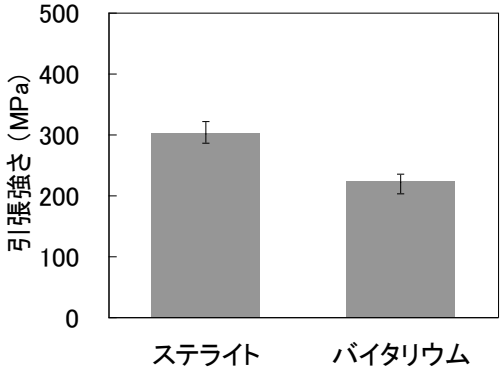
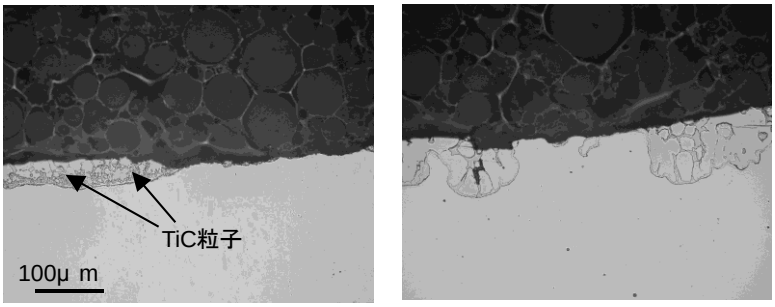


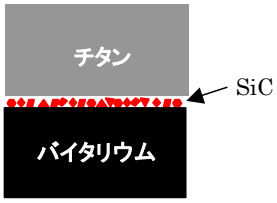
図１１　引張強さ（1050℃×300sec）

混合液を採取し、バイタリウムの接合面に滴下した。図 13(b)に SiC を散布した状態を示す。φ10ｍｍの接合面への散布量は約 0.5mg である。SiC 粉末を用いたときの引張強さを図 14 に示す。SiC を散布することにより引張強さが向上したことが分かる。引張試験後の接合部の観察結果を図 15 に示す。液相凝固部には、SiC を用いずにバイタリウムを接合した場合（図 12(b)）には観察されなかった微細な粒子が認められた。EDS による元素分析および X 線回折の結果、この粒子は TiC であることを確認した。散布した SiC 粒子が液相の Ti と反応したものと思われる。

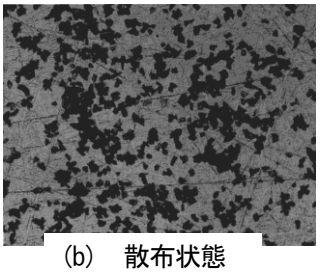


(a)　ステライト　　(b)　バイタリウム

図１２　接合部の断面



(a)　模式図



(b)　散布状態

図１３　SiC 粉末の散布

以上のことから、液相にカーボンを供給し炭化物粒子を分散させることによって液相凝固部の強度を向上できることが明らかとなった。

次に、バイタリウムとチタンの接合界面に散布する SiC 量の最適化を図るため、散布量の検討を行った。図 16 に SiC 量と引張強さの関係を示す。SiC 量 0.01kg/m^2 以上の散布量で引張強さが飽和することがわかった。

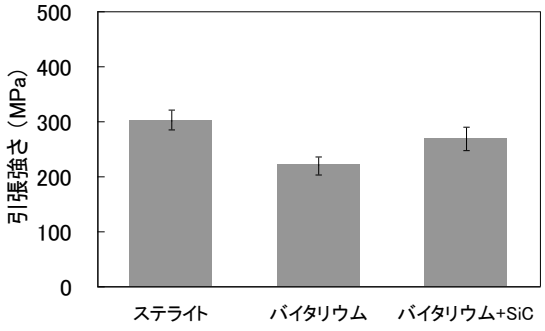


図１４　引張強さ（1050℃×300sec）

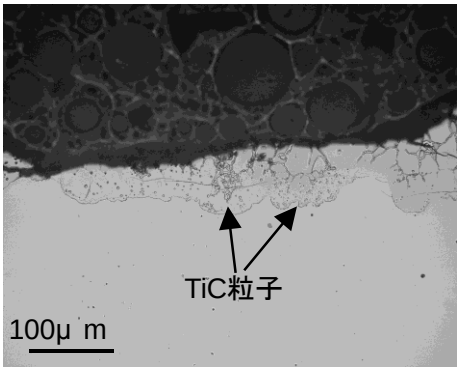


図１５　接合部の断面

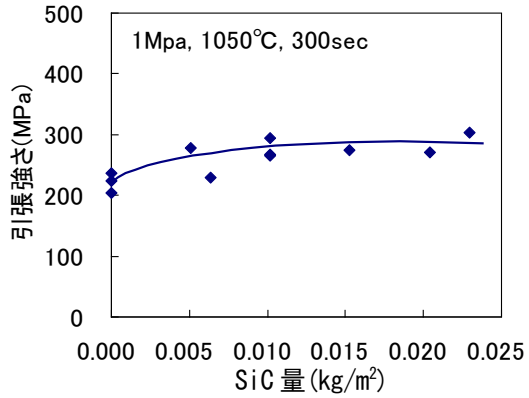


図１６　SiC 量と引張強さの関係

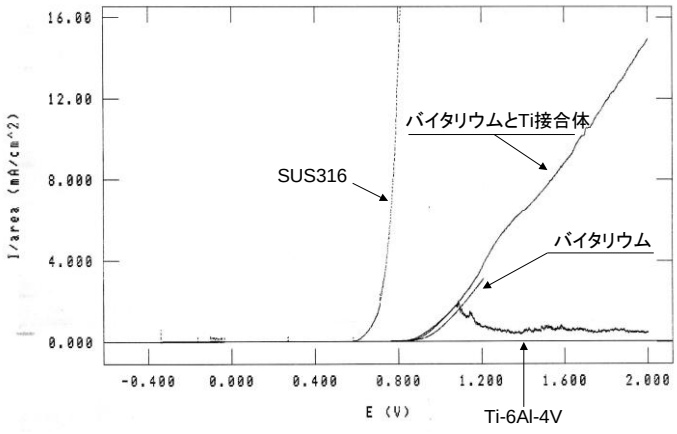


図１７　腐食電位

3.3　腐食電位

図 17 にステンレス（SUS316）、チタン合金(Ti-6Al-4V)、バイタリウムおよび Co-Cr 合金とチタンの接合体の腐食電位を示す。Co-Cr 合金とチタンの接合体の耐食性は、バイタリウム単体には若干劣るものの、インプラントとして実績のあるステンレスよりも優れていることが確認された。

4. 結　　言

（1）純チタンと Co-Cr 合金であるステライトを拡散接合したとき、接合温度 1030℃で液相拡散接合となり、固相拡散と比較して大幅な接合時間の短縮が可能である。

（2）純チタンとバイタリウムを拡散接合した場合の引張強さは、ステライトを用いた場合と比較して約 20%低いものの、接合界面の液相部にカーボン(SiC)を供給し炭化物粒子を分散させることによって引張強さが向上する。

（3）純チタンとバイタリウムとの接合界面に散布する SiC 量は 0.01kg/m^2 以上の散布量で引張強さが飽和する。

（4）Co-Cr 合金とチタンの接合体の耐食性は、バイタリウム単体には僅かに劣るものの、インプラントとして実績のあるステンレスよりも格段に優れている。