

# 歯科用 Ti-Zr 二元合金の研削性\*

高橋正敏 菊地聖史 奥野 攻

東北大学大学院歯学研究科歯科生体材料学分野

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 6 (2010), pp. 351-355  
© 2010 The Japan Institute of Metals

## Grindability of Dental Cast Ti-Zr Binary Alloys

Masatoshi Takahashi, Masafumi Kikuchi and Osamu Okuno

Division of Dental Biomaterials, Graduate School of Dentistry, Tohoku University, Sendai 980-8575

The purpose of this study was to improve the grindability of titanium by alloying with zirconium. The grindability of dental cast Ti-Zr binary alloys (10, 20, 30, 40 and 50 mass%Zr) was evaluated using a carborundum wheel. The Ti-Zr alloys up to 30 mass%Zr formed an  $\alpha$  structure, and the 40 mass%Zr and 50 mass%Zr alloys formed an  $\alpha'$  structure. The Ti-40 mass%Zr alloy at up to 1000 m $\cdot$ min<sup>-1</sup> and the Ti-50 mass%Zr alloy at up to 1250 m $\cdot$ min<sup>-1</sup> exhibited significantly higher grindability than titanium. More than twice the volume of metal was removed from the alloys than from titanium per minute. The improved grindability could be attributed to the  $\alpha'$  structure in addition to the decrease in elongation. The Ti-Zr alloys, which formed an  $\alpha'$  phase structure, are candidates for use as machinable biomaterial in dental applications.

(Received February 22, 2010; Accepted March 1, 2010)

**Keywords:** biomaterial, titanium alloy, grindability, microstructure, dental alloy

## 1. 緒 言

チタンは生体適合性や耐食性に優れており、歯科インプラントなどに用いる生体材料として定評がある。しかしながら、チタンは切削性や研削性といった機械加工性が悪いいため、加工(咬合調整や仕上げ研磨を含む)に時間がかかることや、工具寿命が短いことが問題となっている<sup>1)</sup>。また、近年、歯科補綴装置の製作に CAD/CAM が用いられるようになってきた。しかし、上記の理由によりチタンは歯科 CAD/CAM にほとんど応用されていない。そこで、チタンの機械加工性を改善すれば、チタン製歯科補綴装置の咬合調整や仕上げ研磨に役立つのはもちろんのこと、これまでは難しかった歯科 CAD/CAM によるチタン製補綴装置の製作が容易になり、チタンの歯科応用範囲が広がると考えられる。

我々はこれまで様々な二元系チタン合金を試作し、その機械加工性を調べてきた<sup>2-6)</sup>。その結果、Ti-Ag 合金、Ti-Cu 合金、Ti-Nb 合金のいくつかの組成は、チタンより研削性が優れていることが分かった<sup>2,3)</sup>。それらの組成に共通した特徴は、伸びがチタンより小さいことと、マトリックスに金属間化合物や  $\omega$  相といった第二相が析出していることであった。この第二相が快削介在物のように働くことで、研削性の向上に寄与したと考えられた<sup>7)</sup>。一方で、第二相が存在せず  $\alpha$  単相であったチタン合金は、伸びがチタンより小さかったにもかかわらず、研削性は大きく改善しなかった<sup>2-5)</sup>。

Ti-Zr 合金の機械的性質に関しては数多く研究されており、Zr の添加はチタンの強さと硬さを向上させ、伸びを低下させることが分かっている<sup>8-14)</sup>。また、Ti-Zr 合金の耐食性はチタンよりも優れていると報告されている<sup>15-18)</sup>。 $\alpha$  単相の Ti-Zr 合金の研削性については Ho らが調べており、研削速度が低いときに Ti-37 mass%Zr 合金の研削性はチタンよりも良いと述べている<sup>13)</sup>(以下、mass%は単に%と記す)。平衡状態図によると<sup>19)</sup>、Ti-Zr 二元系は  $\alpha$ - $\beta$  全率固溶型であるが、Ti-Zr 合金の合金相は組成や冷却速度により様々に変わることが知られている<sup>20,21)</sup>。例えば、 $\beta$  領域からの冷却速度が十分に速いと、針状もしくはラス状のマルテンサイトが形成される<sup>22,23)</sup>。このマルテンサイトは、 $\alpha$  に似た六方格子で、 $\alpha'$  と呼ばれている。Ti-Zr 合金の合金相については以下の報告がある：歯科鑄造した Ti-Zr 合金 (Zr  $\leq$  37%) (Zr  $\leq$  40 mol%Zr) は  $\alpha$  相だった<sup>13)</sup>、歯科鑄造した Ti-Zr 合金 (39~85%Zr) (25~75 mol%Zr) は  $\alpha'$  相だった<sup>9)</sup>、急冷した Ti-Zr 合金 (Zr  $\geq$  30%) は  $\alpha$  相 +  $\beta$  相だった<sup>12,24)</sup>、急冷した Ti-60%Zr (50 mol%Zr) 合金は  $\omega$  相を析出した<sup>25)</sup>。 $\alpha$  単相以外の Ti-Zr 合金の研削性は調べられておらず、相変態もしくは第二相の析出により、Ti-Zr 合金の研削性はチタンと比べて著しく改善する可能性がある。

そこで本研究では、Zr の添加量 50% までの試作 Ti-Zr 二元合金を試作し、その歯科鑄造体の研削性を調べ、チタンと比較した。また、試作合金の X 線回折と金属組織観察を行い、研削性と合金相の関係を調べた。

\* Mater. Trans. 50(2009) 859-863 に掲載

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

試作 Ti-Zr 二元合金の組成は 10, 20, 30, 40, 50%Zr とした。設計した組成となるようにスポンジチタン (>99.8%, grade S-90, 大阪チタニウムテクノロジーズ, 尼崎) とスポンジジルコニウム (>99.6%, 東邦チタニウム, 茅ヶ崎) を秤量し, アルゴンアーク溶解炉 (TAM-4S, 立花理工, 仙台) を用いて 15 g のボタン状インゴットを溶製した。純チタンインゴットも同様にスポンジチタンから溶製した。

板状のワックスパターン (3.5 mm × 8.5 mm × 30.5 mm) をマグネシア系埋没材 (Selevest CB, セレック, 大阪) で埋没し, メーカーの指示に従い加熱後, 歯科用铸造機 (Castmatic-S, 岩谷, 大阪) でインゴットを鑄込み, 室温放冷した。さらに鑄造体の各面を約 250 μm 研磨して表面硬化層を除去し, 3.0 mm × 8.0 mm × 30 mm の大きさに調整して実験に供した。試料は各組成につき 3 個ずつ製作した。

### 2.2 X線回折と金属組織観察

X線回折装置 (Miniflex CN2005, リガク, 東京) を用いて 30 kV, 15 mA の Cu Kα 線で X線回折を行った。X線回折のピークは powder diffraction file (PDF-2, JCPDS-ICDD 2004) と照合し, 合金相を同定した。

試料表面を鏡面研磨し, 希釈したフッ硝酸 (1.0 ml HF, 4.0 ml HNO<sub>3</sub>, 300 ml H<sub>2</sub>O) でエッチングを行った。エッチングした表面組織を光学顕微鏡 (PMG3-614U, オリンパス, 東京) を用いて観察した。

### 2.3 研削試験

過去の研究と同様に<sup>2-5)</sup>, 歯科用電気エンジンハンドピース (LM-I, ジーシー, 東京) を用いた試作試験機で, カーボランダムホイール (#4, 直径 15.8 mm, 厚さ 1.6 mm, 松風, 京都) による研削試験を行った。研削条件は荷重が 0.98 N, 速度 (周速) が 500~1500 m·min<sup>-1</sup> の 5 条件, 研削時間が 1 分間とした。研削性は単位時間あたりの金属削除量 (研削量) と, ホイールの体積減量あたりの金属削除量 (研削比) で評価した。研削量と研削比はそれぞれ加工時間と工具寿命に関係している。ホイールは試験毎に新品を用い, 試験は各試験片, 各速度条件につき 2 回ずつ行った。結果 ( $n=6$ ) は ANOVA と Tukey HSD ( $\alpha=0.05$ ) で有意差検定を行った。試験後の研削面, 研削粉, ホイール表面を SEM (JSM-6060, 日本電子, 東京) で観察した。

## 2.4 硬さ試験

各試験片のビッカース硬さを, 硬さ試験機 (HM-102, アカシ, 横浜) で加重 1.961 N, 荷重時間 30 s の条件で測定した。各試験片につき 3 点測定した。結果は ANOVA と Tukey HSD ( $\alpha=0.05$ ) で有意差検定した。

## 3. 結果

### 3.1 X線回折と金属組織

Ti-Zr 合金とチタンの X線回折パターンを Fig. 1 に示す。チタンの X線回折パターンのピークは αチタンとよく一致した。Ti-Zr 合金のピークは, Zr の添加量が増すにつれて, αチタンのピークからわずかに低角側にシフトした。βチタンと ω 相のピークはいずれの Ti-Zr 合金にも見られなかった。

Ti-Zr 合金の金属組織を Fig. 2 に示す。Ti-Zr 合金の組織は 30%Zr 以下と 40%Zr 以上で大きく異なった。30%Zr 以下には, 1~3 μm 幅の針状もしくはラス状組織が見られたが, 40%Zr 以上には, 約 500 nm 幅の微細なラス状組織が見られた。

### 3.2 研削性

Ti-Zr 合金の研削量を Fig. 3 に示す。研削速度 500 m·min<sup>-1</sup> と 750 m·min<sup>-1</sup> では, Zr の添加量の増加とともに Ti-Zr 合金の研削量は増加し, 30%Zr 以上はチタンより有意に高かった ( $p<0.05$ )。1000 m·min<sup>-1</sup> 以上になると,

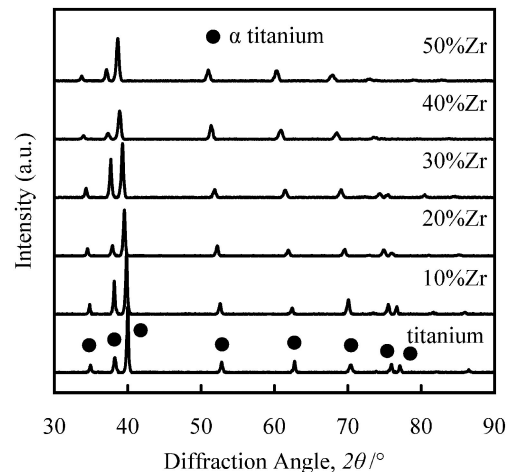


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ti-Zr alloys.

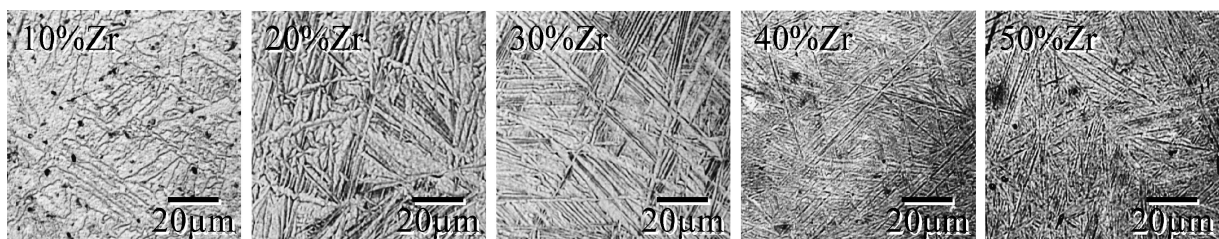


Fig. 2 Microstructures of etched Ti-Zr alloys.

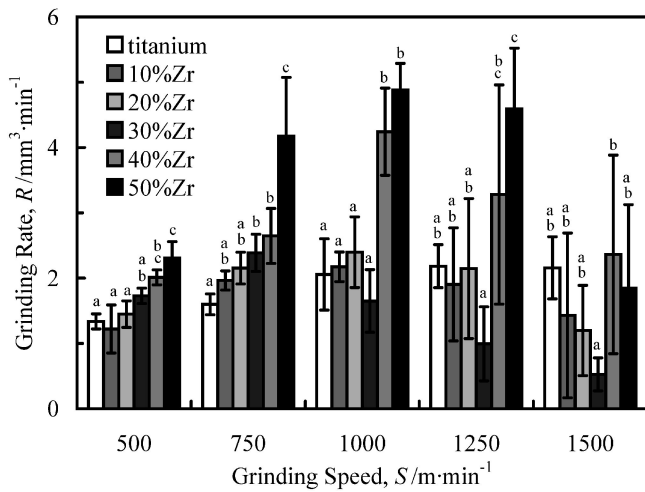


Fig. 3 Grinding rate of Ti-Zr alloys. Identical letters indicate no statistical differences among each grinding speed ( $p > 0.05$ ).

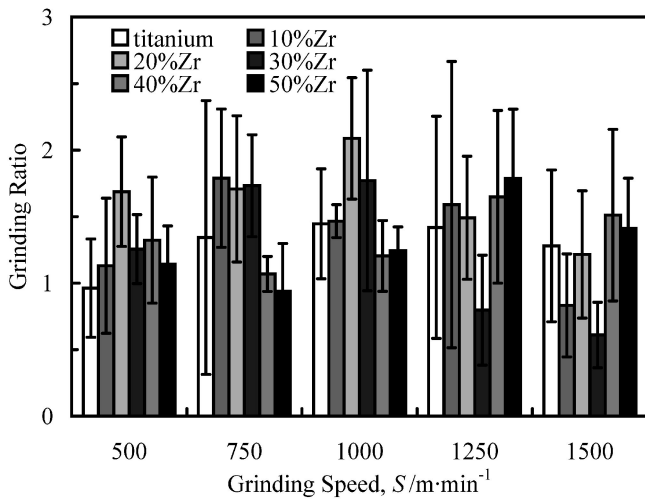


Fig. 4 Grinding ratio of Ti-Zr alloys.

30%Zr 以下の研削量はチタンより低かったが、 $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  の 40%Zr と 50%Zr および  $1250 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  の 50%Zr はチタンより有意に高かった ( $p < 0.05$ )。それら合金の研削量は、同速度のチタンの 2 倍以上だった。

Ti-Zr 合金の研削比を Fig. 4 に示す。研削比はばらつき (標準偏差) が大きく、いずれの条件でも Ti-Zr 合金とチタンに有意差は認められなかった ( $p > 0.05$ )。

### 3.3 研削試験後の研削粉, ホイール, 研削面

研削試験で得られた研削粉を Fig. 5 に示す。定量分析は行っていないが、30%Zr 以下の研削粉 (長さ  $80 \sim 150 \mu\text{m}$ ) はチタン (長さ  $150 \sim 200 \mu\text{m}$ ) より全体的に小さかった。40%Zr 以上の研削粉の大きさは様々であったが、全体的に大きな研削粉 (長さ約  $200 \mu\text{m}$ ) が多かった。

研削試験後のホイールの表面を Fig. 6 に示す。 $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  以上でチタンおよび 30%Zr 以下を研削したホイール表面と、 $1500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  で 40%Zr 以上を研削したホイール表面には、広い範囲に金属の付着が見られた。また、そのときの合金の研削面には研削焼け (研削熱による研削面の変色)<sup>7)</sup>が見られた。一方で、低速研削における全ての組成と、 $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  と  $1250 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  における 40%Zr 以上の研削では、ホイール表面への金属付着は一部に限られており、研削面には研削焼けが見られなかった。

### 3.4 硬 さ

Ti-Zr 合金の硬さを Fig. 7 に示す。Ti-Zr 合金の硬さは、Zr 添加量の多いものほど大きく、いずれもチタンより有意に ( $p < 0.05$ ) 大きかった。

## 4. 考 察

### 4.1 合金相

Ti-Zr 合金の X 線回折パターンピークは、 $\alpha$ チタンとほ

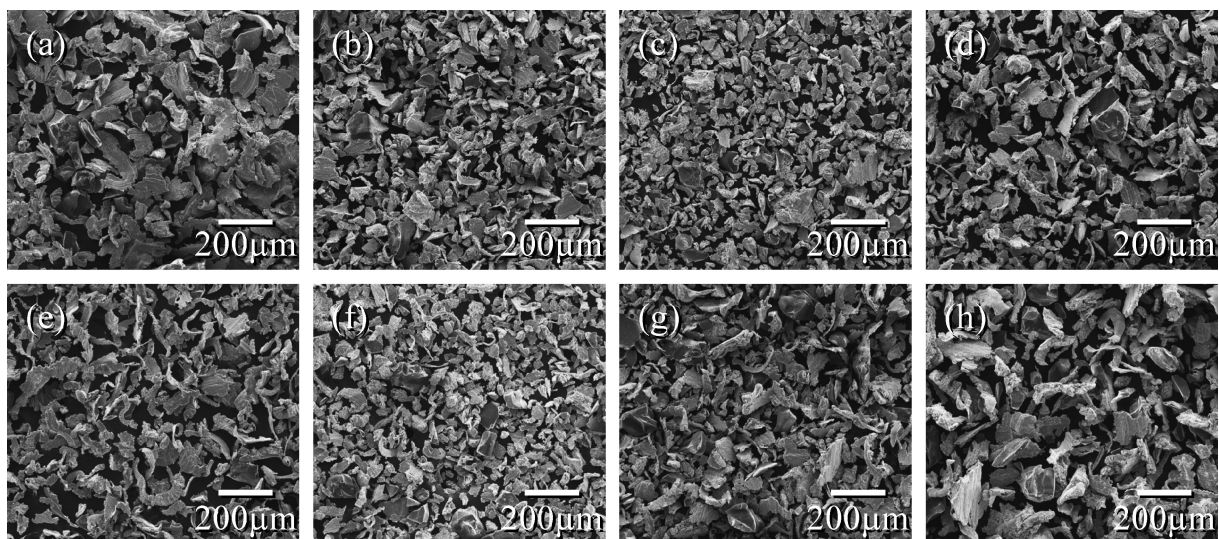


Fig. 5 Metal chips resulting from grinding: (a) titanium, (b) 30%Zr, (c) 40%Zr and (d) 50%Zr at  $500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ; and (e) titanium, (f) 30%Zr, (g) 40%Zr and (h) 50%Zr at  $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ .

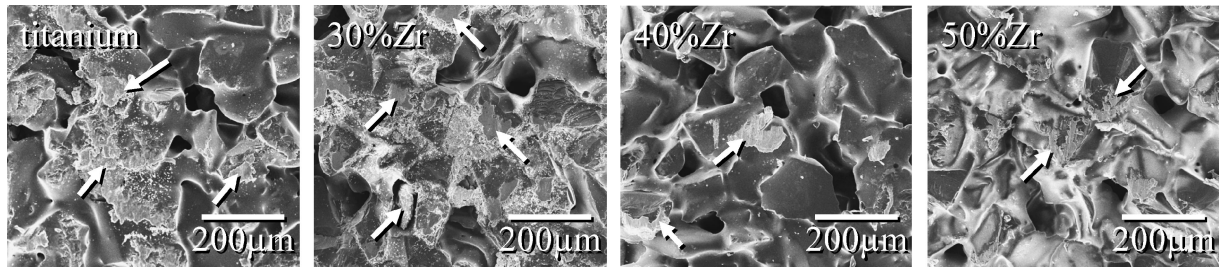


Fig. 6 Wheel surfaces after grinding at  $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ . The arrow indicates the adhered metals.

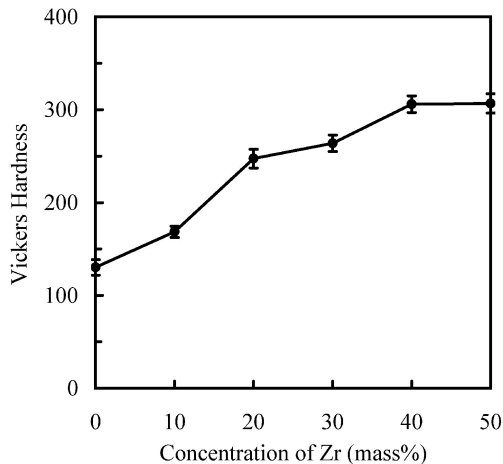


Fig. 7 Hardness of Ti-Zr alloys.

ば一致したが、わずかに低角側にシフトしていた。 $\alpha'$ の可能性も考えられるが、 $\alpha'$ の結晶構造は $\alpha$ の結晶構造がわずかに変形したもので、X線回折のピークはほぼ同じ位置なので、X線回折の結果のみで同定するのは難しかった。そのため、本研究では過去の研究<sup>8,9,11,12</sup>)と同様に、金属組織により合金相を判定した。30%Zr以下の金属組織は、 $\alpha$ チタンの示す典型的な針状組織<sup>22,23</sup>)に類似していた。一方で、40%Zr以上で見られた微細なマルテンサイト様組織は、E. Kobayashi ら<sup>9</sup>)や S. Kobayashi ら<sup>26</sup>)の示した $\alpha'$ のマルテンサイト様組織によく似ていた。金属組織から判定して、歯科铸造した Ti-Zr 合金は 30%Zr 以下が  $\alpha$ 、40%Zr 以上が  $\alpha'$  だったと考えられた。

#### 4.2 機械的性質

Ti-Zr 合金の硬さは、固溶硬化により Zr 添加量の増加とともに大きくなった。本研究の Ti-Zr 合金の硬さは、過去の研究の値<sup>9-11</sup>)とほぼ一致した。Ti-Zr 合金の機械的性質については数多くの報告がされており<sup>8-14</sup>)、他の機械的性質も過去の研究と同様であると考えられた。

#### 4.3 30%Zr 以下の研削量

低速における Ti-Zr 合金の研削量は、Ho らの報告と同様に<sup>13</sup>)、Zr 添加量の増加に伴って増加した。機械加工性を改善する方法のひとつに、材料の伸びを低下させることが挙げられる<sup>27,28</sup>)。Ti-Zr 合金の伸びは Zr 添加量の増加とともに低下する<sup>10-12</sup>)。そして、Ti-Zr 合金の研削粉はチタンより小さ

かった。従って、低速での Ti-Zr 合金の研削量の増加は、伸びの低下に起因したと考えられた。

研削粉がチタンより小さかったにもかかわらず、30%Zr 以下の研削量は、 $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  以上でチタンより低い傾向がみられた。研削熱の大部分は研削粉によって消費されるので、それら合金では研削粉の形成量が減ったためにオーバーヒートを起こし、研削面に研削焼けを起こした。研削量が低かった理由は、ホイール表面の広い範囲に金属が付着したためだった。金属の付着は研削ホイールの空孔を埋め(目づまり)、ホイールの自生作用を妨げる<sup>7</sup>)。同様の現象は Ti-Au 合金の研削試験でも観察されている<sup>4</sup>)。

#### 4.4 40%Zr 以上の研削量

40%Zr と 50%Zr の研削量は、 $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  以上で著しく増加した。30%Zr 以下と異なり、40%Zr 以上に使用したホイールには金属の付着がほとんど見られず、自生作用は妨げられていなかった。40%Zr と 50%Zr は 30%Zr よりも硬くて強いので<sup>8-10</sup>)、30%Zr より研削に不利と思われる。伸びの低下は機械加工性の改善に役立つが<sup>27,28</sup>)、30%Zr から 50%Zr の伸びはほとんど変わらない<sup>8-10</sup>)。また、良好な研削性を示した Ti-Ag 合金や Ti-Cu 合金の場合と異なり、40%Zr と 50%Zr の研削粉はチタンよりも小さくない。従って、 $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  以上における 40%Zr 以上の研削量の著しい増加は、伸びの低下では説明が付かなかった。他の説明として考えられるのは、 $\alpha$ 相(30%Zr 以下)から $\alpha'$ 相(40%Zr 以上)への金属組織の変化である。本研究の 30%Zr 以下および Ho らの調べた 37%Zr 以下は  $\alpha$  単相であり、中速以上で研削量は増加しなかった<sup>13</sup>)。一方で、本研究の 40%Zr 以上は  $\alpha'$  相であり、中速以上での研削量が著しく増加した。研削試験と引張試験はひずみ速度や温度が異なるので、Ti-Zr 合金の $\alpha'$ 相は、研削試験と引張試験で異なった機械的性質を示すのかもしれない。 $1500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  になると、40%Zr 以上でもホイール表面の広い範囲に金属が付着し、研削面には研削焼けが見られ、研削量はチタンと変わらなかった。Ti-Zr 合金の研削には、 $1500 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  は速過ぎると思われる。

#### 4.5 Ti-Zr 合金の研削比

Ti-Zr 合金の研削比は、いくつかの組成で平均値がチタンより高かったが、標準偏差が大きかったため有意差は認められなかった。一方、Ho らは研削比について、我々の結果と同程度に標準偏差が大きかったにもかかわらず、いくつかの

組成はチタンより有意に高かったと述べている<sup>13)</sup>。この結果の矛盾は統計処理法の違いのためと考えられた。Ho らの使っている Duncan's test は、有意差の無いものに有意差ありと判定してしまう第一種の過誤を時折起こすことが知られている<sup>29)</sup>。多くの統計学者は Duncan's test は使うべきではないと述べている<sup>30,31)</sup>。

いずれの研削条件でも Ti-Zr 合金とチタンの研削比に有意差は認められなかったため、チタンへの Zr の添加は工具寿命の改善には役立たないと考えられた。しかしながら、Ti-Zr 合金のいくつかの組成は、チタンより研削量が著しく高かったため、Zr の添加はチタンの加工時間の改善に役立つことが明らかになった。従って、Ti-Zr 合金(特に 40%Zr 以上)は、チタンより優れた研削性を有することが分かった。

## 5. 結 論

歯科鑄造した Ti-40%Zr 合金と Ti-50%Zr 合金の合金相は  $\alpha'$  だった。40%Zr 合金は研削速度  $1000 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  以下で、50%Zr 合金は  $1250 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  以下で、どちらもチタンより優れた研削性を示した。研削性の向上には、伸びの低下に加え、 $\alpha$  相から  $\alpha'$  相への相変態が関係したと考えられた。 $\alpha'$  相を含む Ti-Zr 合金は、機械加工に適した生体材料として歯科応用可能と考えられた。

スポンジチタン(S-90)を恵与いただきました株式会社大阪チタニウムテクノロジーズに心からお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) A. R. Machado and J. Wallbank: Proc. Instn. Mech. Engrs. **204** (1990) 53-60.
- 2) M. Kikuchi, M. Takahashi, T. Okabe and O. Okuno: Dent. Mater. J. **22**(2003) 191-205.
- 3) M. Kikuchi, M. Takahashi and O. Okuno: Dent. Mater. J. **22** (2003) 328-342.
- 4) M. Takahashi, M. Kikuchi and O. Okuno: Dent. Mater. J. **23** (2004) 203-210.
- 5) M. Kikuchi, M. Takahashi, H. Sato, O. Okuno, M. Nunn and T. Okabe: J. Biomed. Mater. Res. B **77**(2006) 34-38.
- 6) M. Kikuchi, M. Takahashi and O. Okuno: Dent. Mater. J. **27** (2008) 216-220.
- 7) J. R. Davis: *ASM Materials Engineering Dictionary*, (ASM International, Materials Park, 1992) pp. 127-256.
- 8) E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka, S. Matsumoto and K. Kudaka: J. J. Dent. Mater. **14**(1995) 321-328.
- 9) E. Kobayashi, S. Matsumoto, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka: J. Biomed. Mater. Res. **29**(1995) 943-950.
- 10) Y. Etchu, M. Okazaki, H. Noguchi and E. Masuhara: J. J. Dent. Mater. **11**(1992) 270-271.
- 11) O. Okuno, A. Shimizu and I. Miura: J. J. Dent. Mater. **4**(1985) 708-715.
- 12) A. G. Imgram, D. N. Williams and H. R. Ogden: J. Less-Common Metals. **4**(1962) 217-225.
- 13) W. F. Ho, W. K. Chen, S. C. Wu and H. C. Hsu: J. Mater. Sci. Mater. Med. **19**(2008) 3179-3186.
- 14) M. Takahashi, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka: J. Japan Inst. Metals **64**(2000) 1120-1126.
- 15) T. Tsuchiya, A. Nakamura, Y. Ohshima, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama and H. Hamanaka: Tissue Engineering **4**(1998) 197-204.
- 16) S. Y. Yu, J. R. Scully and C. M. Vitus: J. Electrochem. Soc. **148** (2001) 68-78.
- 17) N. T. C. Oliveira, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho and N. Bocchi: J. Biomed. Mater. Res. A **74**(2005) 397-407.
- 18) Y. Ikarashi, K. Toyoda, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka and T. Tsuchiya: Mater. Trans. **46**(2005) 2260-2267.
- 19) J. L. Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, (ASM International, Metals Park, 1987) pp. 340-345.
- 20) Y. C. Huang, S. Suzuki, H. Kaneko and T. Sato: Proc. Int. Conf., ed. by R. I. Jaffee, (Sci. Technol. Appl. Titanium, 1970) pp. 691-693.
- 21) Y. C. Huang, S. Suzuki, H. Kaneko and T. Sato: Proc. Int. Conf., ed. by R. I. Jaffee, (Sci. Technol. Appl. Titanium, 1970) pp. 695-698.
- 22) G. F. Vander Voort: *ASM Handbook, Volume 9 Metallography and Microstructures*, (ASM International, Materials Park, 2004) pp. 899-917.
- 23) R. Boyer, G. Welsch and E. W. Collings: *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, (ASM International, Materials Park, 1994) pp. 1051-1060.
- 24) P. Duwez: J. Inst. Met. **80**(1952) 525-527.
- 25) B. A. Hatt, J. A. Roberts and G. I. Williams: Nature **180**(1957) 1406.
- 26) S. Kobayashi, K. Nakai and Y. Ohmori: Mater. Trans. **42**(2001) 2398-2405.
- 27) T. Okabe, M. Kikuchi, C. Ohkubo, M. Koike, O. Okuno and Y. Oda: JOM J. Miner. Met. Mater. Soc. **56**(2004) 46-48.
- 28) K. S. Chan, M. Koike and T. Okabe: Metall. Mater. Trans. A **37** (2006) 1323-1331.
- 29) J. L. Gill: J. Dairy Sci. **64**(1981) 1494-1519.
- 30) J. W. Tukey: Statist. Sci. **6**(1991) 100-116.
- 31) J. C. Hsu: *Multiple Comparisons Theory and Methods*, (Chapman & Hall, London, 1996) pp. 119-144.