

粉末冶金法で作製した Ti-HAp 複合材料の特性

日大生産工（院） ○大野 卓哉

日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

粉末の混合プロセスでは、全体的な粒子が群をなして大きな移動を起こす対流混合、局部的な粒子群が移動を起こすせん断混合、拡散混合といった3つの主要なメカニズムが同時に作用する。メカニカルアロイング (Mechanical Alloying : MA) 法は、これら3つの主要なメカニズムを同時に発現することが可能な粉末の混合プロセスである。例えば、ボール同士の衝突によるせん断混合により反応面積の増大、拡散距離の短縮を促進させる。同時に、機械的エネルギーの付与により不安定な不規則粒子へと変態し、安定になるために拡散混合、すなわち固相反応を促進させることが可能である。さらに、対流混合によりセラミックスのような強化相粒子を母材中に均一かつ微細に分散させることが可能で、これによって高強度化が達成されることが知られている¹⁾。

研究対象としたチタン (Ti) は、高比強度、高耐食性を有し、弾性率が約 106 GPa²⁾とステンレス鋼や Co-Cr-Mo 合金などの金属系生体材料と比べて低く、皮質骨の弾性率の 20 GPa³⁾に近い値を示すことから人工股関節などの医用材料に多く用いられている。しかし、Ti の表面に形成される不動態皮膜が骨と直接結合しないため生体不活性材料とされ、骨伝導性を示さない。しかし、骨の主成分に類似した組成を有するハイドロキシアパタイト (HAp : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) を Ti 表面に修飾させると優れた骨伝導性を示し、それぞれの長所を活かした複合材料を作製することが可能である⁴⁾。

固化成形に用いた放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法は、プリカーサを作製せずに低温、かつ短時間で焼結が可能であるため、製造工程を短縮させ、かつ MA 処理によって得られた高付加価値を有する粉末の特性を損なわずに焼結できる。

本研究では、粉末冶金法により Ti 中に HAp を均一に混合させた Ti-HAp 複合材料の創製を試みた。すなわち、Ti の生体環境に適した機械的特性、および HAp の機能性をそれぞれ活かすために、MA 処理時間や HAp 添加量を変化させ、MA 粉末および SPS 材の構成相の変化およびそれらが硬度に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

本研究で用いた純 Ti 粉末は、水素化・脱水素粉 (Hydrogen De-Hydride : HDH) で、純度 99.5 %、粒子径が 44 μm 以下である (㈱レアメタリック)。粉末の組成分析結果を示した Table 1 によると、本研究で用いた粉末は、機械的性質に大きな影響を及ぼす元素

Table 1 Composition of experimentally used and JIS 3 grade Ti powders.

Material	Analyzed Composition (mass%)
Experimentally used pure Ti	O:0.31% N:0.012% H:0.016% Fe:0.028% C:0.009%
JIS 3 Grade (max)	O:0.35% N:0.05% H:0.0125% Fe:0.25% C:0.1%

Table 2 Test materials and designation.

Materials	Designation
Ti-0 mass%HAp	Pure Ti
Ti-10 mass%HAp	Ti-10 HAp
Ti-20 mass%HAp	Ti-20 HAp
Ti-30 mass%HAp	Ti-30 HAp

の1つである酸素が JIS 3 種相当含まれていた。また、HAp 粉末は生体材料研究用 (和光純薬工業株) を使用した。

Table 2 に示す配合組成を精密天秤を用いて各粉末が 10 g になるように秤量した。さらに、MA 処理の潤滑助剤 (Process Control Agent : PCA) として、ステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を用い、添加量は 0.25 g 一定とした。これらの粉末と直径 6 mm の工具鋼製ボール 70 個 (70 g) を直径 51 mm × 長さ 64 mm の工具鋼製容器にアルゴンガス雰囲気中で装入した。本研究では、ボールと Ti 粉末の重量比は 7:1 一定とした。MA 処理は、振動型ボールミル SPEX8000 を用い、MA 処理時間は 14.4 ks (4 h)、28.8 ks (8 h) の2条件とした。

MA 処理した粉末を放電プラズマ焼結装置 (住友炭炭業株 SPS-1050) で固化成形した。MA 粉末 7 g を直径 20 mm × 高さ 40 mm の黒鉛型に装入し、チャンバー内の真空度を 40 Pa 程度に保ち、黒鉛パンチで圧力を加えて、高さ約 5 mm の焼結体を作製した。なお、黒鉛パンチは上部および下部の両方が移動する複動タイプの加圧方法である。焼結条件は、昇温速度 1.67 K/s、焼結温度 1273 K、加圧力 49 MPa、保持時間 180 s とした。ただし、Pure Ti 粉末の焼結温度のみ 1073 K とした。また、離型剤としてカーボンペーパーを使用した。

2.2 材料特性の評価

MA 処理前後の粉末の大きさや形態を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5410) を用いて観察した。カーボン導電テープ上に粉末を固定し、加速電圧 10 kV で観察した。粉末の平均粒子径は、記録した写真から 30 個の粉末を無作為に選び、その粉末の長軸の長さから、上位 2 個、下位 2 個を除いた 26 個のデータから求め

Properties of Ti-HAp Composite Materials Produced by Powder Metallurgy

Takuya OHNO and Masahiro KUBOTA

た。

MA 粉末および SPS 材の化合物相は、X 線回折装置 (島津 XRD-610) を用いて同定した。MA 粉末はイソamilとコロジオンの混合溶液を用いて試料ホルダーに固定し、測定に供した。測定は、CuK α 線 ($\lambda=1.54056\text{\AA}$) を用いて管電流 60 mA、管電圧 40 kV で回折速度 $1.66\times 10^{-2}^{\circ}/\text{s}$ および回折角度 2θ が $20\sim 80^{\circ}$ の範囲で行った。また、SPS 材も表面を研磨後、MA 粉末と同様の回折条件で測定した。

MA 粉末の硬さは、粉末を樹脂に埋め込み、エメリー紙で研磨後、バフ研磨をして、マイクロビッカース硬さ試験機で、荷重 10 g、保持時間 15 s で、15 ポイント測定した。SPS 材の硬さは、SPS 材の加圧面をエメリー紙で研磨後、ビッカース硬さ試験機を用いて、荷重 1 kg、保持時間 20 s で、7 ポイント測定した。アルキメデス法に基づいて SPS 材の密度を求めた。水中質量の測定では SPS 材の表面をパラフィン処理した。また、相対密度の測定は、化合物相の生成を考慮せずに計算した。

3. 実験結果および考察

3.1 MA 粉末の特性

MA 処理前後の粉末の大きさや形態の変化を Fig. 1 に示す。(a)、(b) はそれぞれ MA 処理前の Ti 粉末および HAp 粉末である。(c)、(d) は MA 4h 処理した Pure Ti 粉末、Ti-10 HAp 粉末である。Pure Ti 粉末を MA 処理した場合 (c)、ボールによる粉砕によって、MA 処理前の形態 (a) から角が削られ、丸みを帯びるが、粉末表面は比較的平らなままである。しかし、Ti-10 HAp 粉末を MA 処理 (d) すると丸みを帯びるだけでなく表面に微細な凹凸構造が確認できる。この表面は、HAp 粉末の表面 (b) と類似していることから、MA 処理中に Ti 粉末の表面に HAp 粉末が付着したものと考えられる。また、Ti-10 HAp 粉末表面 (d) の凹凸構造は、HAp 粉末表面 (b) の凹凸構造より微細であることから、MA 処理によってセラミックスである HAp が優先的に微細化し、Ti 粉末表面に付着したと考えられる。この凹凸構造は、MA 8 h 処理した粉末でも、Ti-20 HAp、Ti-30 HAp でも確認された。また、このような凹凸構造は、球状 Ti 焼結体にカソード電解による電着法によって表面処理した場合の表面と非常に類似していた⁴⁾。小野らの研究によると、Ti 表面に、このような HAp が析出した焼結体は、骨伝導性を効果的に進行させると報告⁴⁾している。

さらに、本研究で測定した平均粒子径の結果からは、Ti-HAp 混合粉末は MA 処理を施しても粒子の微細化は認められなかった。これは、Ti 粉末表面に付着した微細な HAp 粉末が、粉末同士の接合を促進させたものと考えられる。

Fig. 2 に MA 処理を 4 h 一定とし、HAp 添加量を変化させた時の粉末の固相反応過程を示す。Ti-10 HAp 粉末からは、Pure Ti 粉末と同様に、 α -Ti と TiH₂ の回折ピークが同定された。これは、MA 処理中に Ti 粉末とステアリン酸中の水素が固相反応したことを示唆している⁵⁾。Ti-10 HAp 粉末において、HAp が確認されなかったのは、HAp がアモルファス化したため

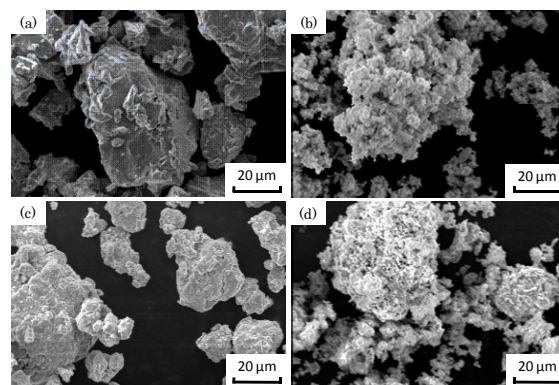


Fig. 1 SEM micrographs of mechanically alloyed powder ; (a)None MA pure Ti, (b) None MA pure HAp, (c) MA 4 h pure Ti and (d)MA 4 h Ti-10 HAp.

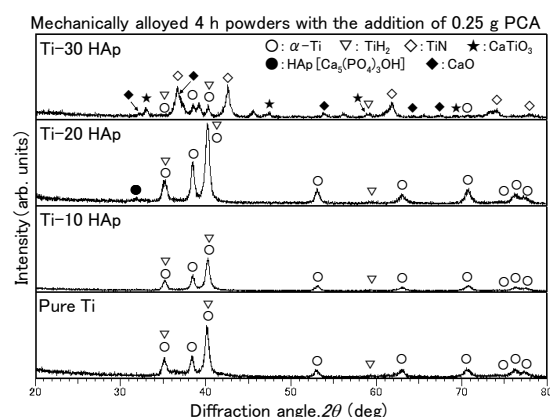


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed 4 h powders with the addition of 0.25 g PCA.

と考えられる。一方、Ti-20 HAp 粉末では HAp の回折ピークも同定された。従って、Ti-10 HAp 粉末および Ti-20 HAp 粉末では、MA 処理を施しても HAp は固相分解せず、粉砕と混合のみ行われたと推察した。しかし、Ti-30 HAp では構成相に著しい変化が認められ、 α -Ti、TiH₂に加え、CaO、CaTiO₃および TiN が同定された。本研究で用いた HAp は、CaO/P₂O₅ (モル比 3.23~3.43) から合成されているため、MA 処理により固相分解したと考えられる。ここで、合成元素である CaO は同定されたが、P₂O₅が同定されなかった理由を標準生成エネルギーの観点から考察した。

$|\Delta G^{\circ}|$ 異なる酸化物をアルミニウムに添加した MA において、 $|\Delta G^{\circ}|$ の小さい CuO や Fe₂O₃では、MA 処理中および固化成形時の固相反応によって、 $|\Delta G^{\circ}|$ の大きな Al₂O₃が生成し、酸化物中の金属が還元されると報告されている¹⁾。生成した酸化物の標準生成自由エネルギー - 温度線図を Fig. 3⁶⁾に示す。P₂O₅の $|\Delta G^{\circ}|$ が CaO、CaTiO₃の $|\Delta G^{\circ}|$ より小さいために P は MA 処理中に還元されたと考えられる。なお還元された P は、沸点が約 550 K と非常に低いため MA 処理中の摩擦熱などによって揮発したものと推察した。また、CaTiO₃の生成は、固相分解と同時に、生成した CaO と Ti 表面の酸化膜 TiO₂が固相反応したことを示唆している。ここで、Fig. 2 より TiO₂が同定

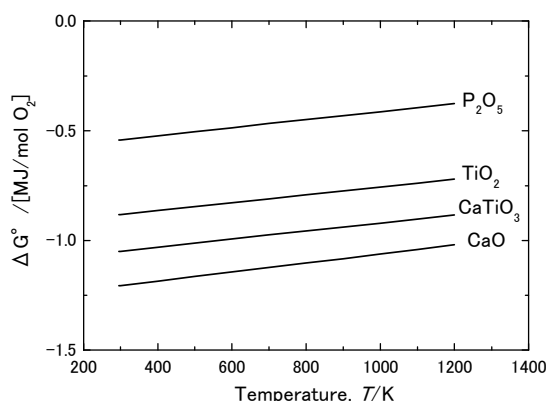


Fig. 3 The standard free energies of formation of oxides⁶⁾.

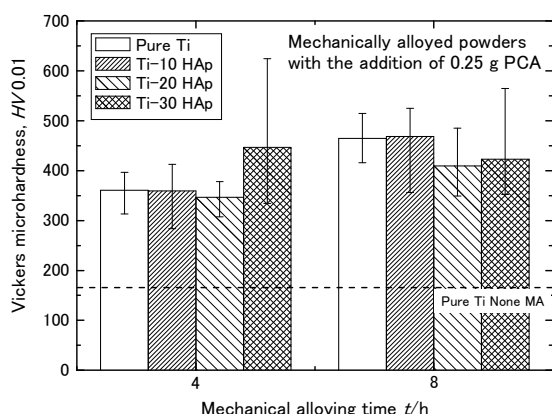


Fig. 4 Vickers microhardness of mechanical alloyed powders with the addition of 0.25 g PCA.

されなかったのは、Ti の不動態皮膜は結晶性の低い TiO_2 から成っているためである⁷⁾。TiN の生成理由は、MA 処理したことで粉末が非常に活性な状態になり、X 線回折の際、空気中の窒素と固相反応したためと推察した。各 HAp 添加量を異なる MA 処理時間で比較した結果、構成相の変化が認められなかったことから、HAp 粉末の固相分解は、MA 処理時間より HAp 添加量に依存すると考えられる。

HAp 添加量および MA 処理時間に対する硬さの変化を測定した結果を **Fig. 4** に示す。MA 処理を 4 h 施した Pure Ti 粉末、Ti-10 HAp 粉末および Ti-20 HAp 粉末の硬さは、ほぼ一定値を示した。これは、**Fig. 2** より構成相に変化がないことに加え、**Fig. 1** より HAp 粉末が Ti 粉末表面に付着し、接合を促進させたことで、Ti 粉末への加工ひずみの導入を抑制したためと考えられる。この傾向は、MA 8 h 処理した Pure Ti 粉末および Ti-10 HAp 粉末に対しても同様に認められた。MA 4 h 処理した Ti-30 HAp 粉末が、同 Pure Ti 粉末と比較して、約 100 HV 向上したのは、**Fig. 2** より生成した化合物による影響と考えられる。しかし、MA 8 h 処理した Ti-30 HAp 粉末においては、著しい硬さの向上は認められなかった。これは、MA 8 h 処理した Ti-20 HAp 粉末も同様であるが、粉末の結晶子の大きさや粉末に対するひずみの導入量も硬さに影響を及ぼすためと考えられる。

3.2 SPS 材の特性

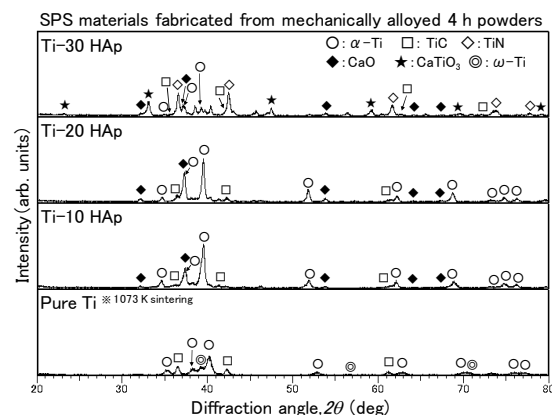


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of as-SPS materials produced by mechanical alloyed 4 h powders with the addition of 0.25 g PCA.

Fig. 5 に MA 処理を 4 h 一定とし、HAp 添加量を変化させた粉末から作製した SPS 材の構成相を示す。MA 処理した粉末から作製した SPS 材では、 α -Ti の回折ピークの外に、TiC からの回折ピークも認められた。これは、ステアリン酸に含まれる炭素と純 Ti 粉末が MA 処理中に均一に混合され、SPS 焼結中の加熱によって、固相反応して生成したと考えられる。さらに、HAp 粉末を添加し、MA 処理した粉末から作製した SPS 材では、CaO の回折ピークも同定された。Ti-10 HAp SPS 材および Ti-20 HAp SPS 材においては、粉末の状態で CaO が認められなかったことから、SPS 焼結中の加熱によって、HAp が固相分解して生成したと考えられる。また、SPS 焼結中の固相分解においても P_2O_5 は確認されなかった。これも、**Fig. 3** より P_2O_5 の $|\Delta G^\circ|$ が CaO および CaTiO_3 の $|\Delta G^\circ|$ より小さいために、P が還元され揮発したと考えられる。HAp は、一般的に 1473 K までは安定に存在する⁸⁾とされるが、本研究ではそれより低い 1273 K の焼結で分解した。これは、真空中で焼結したこと⁸⁾に加え MA 処理後の不安定な不規則粒子を焼結したためと考えられる。一方、Ti-30 HAp SPS 材からは、粉末同様 CaTiO_3 および TiN の回折ピークが同定された。 CaTiO_3 の生成に関して、チタン酸化物が結合したアパタイト (チタンモディファイ・アパタイト: TiAP) を真空中で抵抗加熱炉を用い、1273 K で焼結すると、同様に CaTiO_3 が生成すると報告されている⁹⁾。Pure Ti SPS 材と HAp を添加した SPS 材を比較すると α -Ti の回折ピークが低角度側にシフトしていることが確認できる。これは、Ti 中に固溶する酸素量が HAp 添加により増加したと考えられる。一方、MA 処理した粉末で同定された TiH_2 は SPS 材では同定されなかった。これは、 TiH_2 の分解温度が 773 K 付近¹⁰⁾であるために、固化成形時の加熱により固相分解したことを示唆している。

HAp 添加量を変化させ、MA 処理した粉末から作製した SPS 材の硬さおよび相対密度の変化を **Fig. 6** に示す。各 SPS 材の相対密度は 100% に近い値もしくは、100% を超える値が得られた。これは、本研究で設定した SPS 焼結条件が適切だったことおよび化合物の生成や MA 処理中にボールや容器から混入する Fe が含まれていることが考えられる。HAp 粉末を添加して、

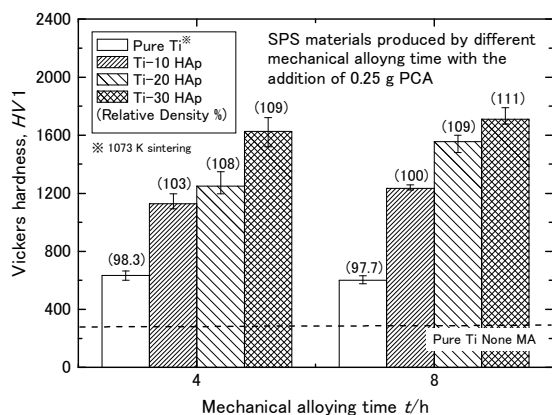


Fig. 6 Vickers hardness of SPS materials produced by different mechanical alloying time with the addition of 0.25 g PCA.

MA 処理した粉末から作製した SPS 材は、純 Ti 粉末のみで MA 処理した粉末から作製した SPS 材よりも全ての条件で 500 HV 以上高い硬さを示し、最大で MA 8 h 施した Ti-30 HAp SPS 材で 1710 HV を示した。また、各 HAp 添加量で作製した SPS 材を MA 処理時間で比較すると、MA 8 h 施した粉末から作製した SPS 材が 5~25 % の硬さの向上を示した。以上より Fig. 5 に示した固溶強化や固相反応および固相分解により生成した化合物による分散強化が加算的に寄与したことにより高硬度を示したと考えられる。ここで、本研究で作製した Pure Ti SPS 材を、著者がこれまでに報告した結果⁹⁾と比較した。MA 処理時間およびステアリン酸の添加量が同じ粉末から昇温速度、保持時間の異なる条件で作製した SPS 材の構成相および硬さには、明らかな変化は認められなかった。本研究で作製した SPS 材からは ω -Ti が同定されたが、どちらの SPS 材においても、 α -Ti、TiC の回折ピークが同定され、硬さも同程度の値を示した。よって、SPS 法によって、さらなる短時間焼結の可能が示された。また、 ω -Ti が生成した理由については、短時間焼結すなわち、昇温速度もしくは保持時間の短縮が影響したと推察した。

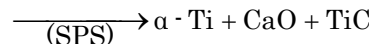
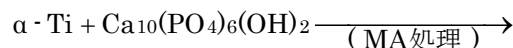
4. 結言

Ti の優れた機械的特性、HAp の機能性をそれぞれ活かすことを目的として、純 Ti 粉末に HAp 粉末を添加し、MA 処理を施して、得られた粉末を SPS 装置で固化成形した。作製した MA 粉末および SPS 材の機械的特性を評価した結果、以下の知見を得た。

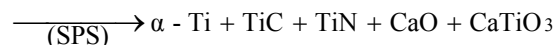
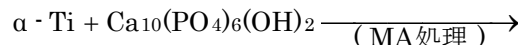
MA 処理を施しても Ti-10 HAp 粉末および Ti-20 HAp 粉末では、HAp 粉末が固相分解せずに存在し、Ti-30 HAp 粉末では、固相反応および固相分解により CaTiO_3 、 CaO が生成した。

HAp 粉末を添加し、MA 処理を施した粉末から作製した SPS 材では、 CaO 、 TiC が生成した。さらに、MA 8 h 施した Ti-30 HAp SPS 材では、 CaTiO_3 、TiN の生成により最も高い硬さ 1710 HV を示した。

Ti-10 HAp および Ti-20 HAp の固相反応過程は以下の通りである。



Ti-30 HAp の固相反応過程は以下の通りである。



純 Ti 粉末に HAp 粉末を添加し、MA 処理を施し、得られた粉末を SPS 装置で固化成形する加工プロセスは、固溶強化と分散強化の 2 つの強化機構を同時に作用させ混合粉末および SPS 材の硬度を著しく向上させることが可能である。

追記

本研究は、久保田研究室 4 年生、岩永英利君、中村正英君と共同で実験を行った研究成果である。

謝辞

本研究は平成 21 年度 科学研究費補助金 (基盤研究 (C) 課題番号: 21560756) の助成を受けて行われました。

参考文献

- 1) 金得圭, 金子純一, 菅又信, メカニカルアロイング法により作製したアルミニウム-金属酸化物系粉末とその P/M 材の構造と性質, 日本金属学会誌, 57, 6, 1993, 679-685.
- 2) 講座・現代の金属学 材料編編集委員会, 講座現代の金属学 材料編 5 非鉄材料, (社)日本金属学会, 1987, 119.
- 3) D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen, Titanium in Medicine, Springer, 2001, 722.
- 4) 小野幸子, 児玉アニタ, 阿相英孝, 球状チタン焼結体で構成された多孔体電極への水酸アパタイトの電着挙動, 軽金属, 58, 11, 2008, 593-598.
- 5) 大野卓哉, 宮本洋一, 久保田正広, メカニカルミリング法と放電プラズマ焼結法で作製した純チタンの特性, 軽金属学会第 116 回春期大会講演概要, 2009, 237-238.
- 6) Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, 1989, 304, 334, 1117, 1547.
- 7) 田中順三, 角田方衛, 立石哲也, バイオマテリアル 材料と生体の相互作用, (株)内田老鶴圃, 2008, 54.
- 8) 青木秀希, 驚異の生体物質 アパタイト, 医歯薬出版(株), 1999, 83.
- 9) 田村賢一, 藤田龍之, 森崎百合子, 松田信之, 原田誠治, チタンモディファイ・アパタイトの真空焼結について, 日本機械学会第 17 回バイオエンジニアリング講演会講演論文集, 2005, 131-132.
- 10) 小橋眞, 棚橋伸也, 金武直幸, Al-TiH₂ 混合粉末ブリカーサの加熱によるポーラスアルミニウムの発泡過程, 軽金属, 53, 10, 2003, 427-432.