

MA-SPS プロセスを利用した Ti-Mg 合金の創製

日大生産工 (院) ○大野 卓哉

日大生産工 久保田 正広

1. 緒言

皮質骨に比べて金属系生体材料は、高い弾性率を有する。このため、ストレスシールドリングによる皮質骨の脆弱化問題から、チタン (Ti) 合金の低弾性率化に関する研究が盛んに行われているが、未だ皮質骨の弾性率 10~30 GPa¹⁾ と同程度となるまでには至っていない。一方、純マグネシウムの弾性率は約 45 GPa²⁾ で、皮質骨の弾性率により近い値を示す。また、純マグネシウムは体内で分解しても安全性が高いと予想されることから、近年、医療用生体吸収性材料として注目されている³⁾。ここで、体内で分解しても安全性が高いと考えられている元素には、鉄およびマグネシウムが挙げられる。鉄とマグネシウムでは 1 日当たりの摂取量および排泄量が大きく異なり、それらの量はマグネシウムの方が極めて多いため、材料の生体内分解に伴い溶出する金属イオンの体内許容範囲は、鉄よりもマグネシウムの方が大きいと推察されている³⁾。しかし、純マグネシウムや Mg 合金を骨接合材として用いる場合、分解速度が極めて速いため、骨折治療に求められる期間の 1/3~1/4 で分解すると報告³⁾されている。

純チタンおよび Ti 合金の低弾性率化に有効な手段として多孔質化が挙げられる⁴⁾。しかし、多孔質化に伴い引張強さの低下を招くという欠点も生じる。仲井らは、多孔体純チタンに医療用高分子材料であるポリメタクリル酸メチル (PMMA) を充填させ、引張強さの低下に寄与する空隙部の応力集中の緩和を試みたが、純チタンと PMMA の接着が弱く応力集中の緩和に寄与しなかったと報告⁵⁾している。

著者らは、これまでに高い硬度を有する純チタンを低コストで創製するために、合金元素を添加せずに、潤滑剤 (Process Control Agent : PCA) のステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を利用し、メカニカルミリング (Mechanical Milling : MM) 法と放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering : SPS) 法を組み合わせたプロセスを考案した^{6,7)}。

本研究ではメカニカルアロイング (Mechanical Alloying : MA) 法により純チタンと濡れ性の良い純マグネシウムを組み合わせ生体用 Ti-Mg 合金の創製

を試みた。すなわち、MA-SPS プロセスにより純チタン中に純マグネシウムを均一に分散させ、高強度および低弾性率を有する Ti-Mg 合金の創製を目的とした。また、純チタン内部に存在する純マグネシウムが低弾性率化に寄与することに加え、純チタン表面に存在する純マグネシウムが体内で分解し純チタンの表面積を増加させ、皮質骨との結合をより強固にするのではないかと考えた。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

本研究で出発原料として用いた純チタン粉末は、水素化・脱水素粉 (Hydrogen De-Hydride : HDH) で、純度 99.5 %、粒子径 44 μm 以下であり、機械的性質に大きな影響を及ぼす元素の 1 つである酸素が JIS 3 種相当含まれていた (樹レアメタリック)^{8,9)}。一方、純マグネシウム粉末は、切削粉で純度 99.92 % である (山石金属株)。

Table 1 に配合組成および材料記号を示す。各組成の総量が 10 g になるように精密天秤を用いて秤量した。さらに、PCA としてステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を用い、その添加量は MA 処理中の焼付きを考慮し、MA 4 h の時は 0.25 g、MA 8 h の時は 0.50 g と適宜変化させた。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。ボールと純チタン粉末の重量比は 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。

作製した MA 粉末 7 g を直径 20 mm × 高さ 40 mm の黒鉛型に装入し、放電プラズマ焼結装置チャンパー内の真空度を 5 Pa 程度に保ち、黒鉛パンチで圧力を加えて、直径 20 mm × 高さ約 5 mm のバルク (SPS) 材を作製した。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である。SPS 焼結条件は、昇温速度 1.67 K/s、加圧力 49 MPa、保持時間 180 s を一定とし、焼結温度は 673 K、773 K、873 K の 3 条件とした。ただし、Pure Ti 粉末の焼結温度のみ 1073 K⁷⁾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 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。MA 粉末の平均粒子径は、無作為に 30 個の粉末

Table 1 Test materials and designation

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

Fabrication of Ti-Mg Alloys by MA-SPS Process

Takuya OHNO and Masahiro KUBOTA

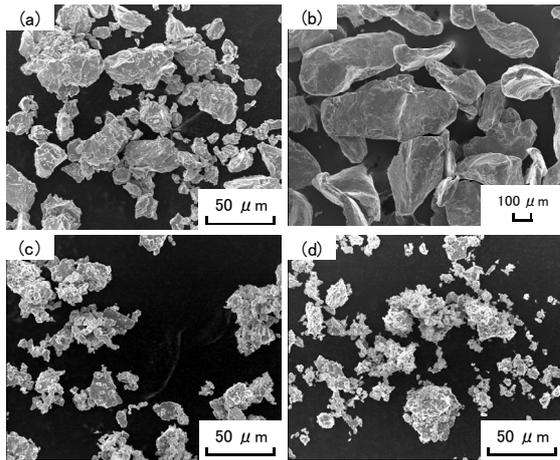


Fig. 1 SEM micrographs of (a) None MM pure Ti, (b) None MM pure Mg, (c) MA 4 h Ti-20 Mg and (d) MA 8 h Ti-30 Mg powders.

を選び、それらの長軸を測定し、最大値および最小値をそれぞれ2個ずつ除いた26個の平均値から決定した。

MA粉末およびSPS材の化合物相の同定は、X線回折装置(島津XRD-610)を用いた。測定は、CuK α 線($\lambda=1.54056$ Å)を用いて管電流60 mA、管電圧40 kVで回折速度 1.66×10^2 °/sおよび回折角度 2θ が $20\sim 80^\circ$ の範囲で行った。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、そして、SPS材は加圧面を研磨後、測定に供した。

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、マイクロピッカース硬さ試験機で、荷重10 g、保持時間15 sで、15個の粒子を測定した。SPS材の硬さは、加圧面をエメリー紙で研磨後、ピ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、固相反応によって生成する化合物相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

粉末の混合・粉砕プロセスには、単一元素を粉砕するMM処理と、二つ以上の元素を混合・粉砕するMA処理がある。本研究では、純チタン粉末単一の粉砕処理をMM処理と称し、純チタンおよび純マグネシウム粉末の合金化処理をMA処理と称する。

MA処理前後の粉末の大きさや形態の変化をSEMで観察した組織写真をFig. 1に示す。MA 4 h Ti-20 Mg (c)では、角状の粉末と扁平状の粉末が混在した。MA処理前のそれぞれの粉末(a), (b)と比較すると、角状の粉末が純チタンであり、扁平状の粉末が純マグネシウムであると考えられる。MA 4 h処理した場合、純マグネシウム粉末と考えられる扁平状の粉末は、Ti-10 Mg粉末ではほとんど確認できなかった

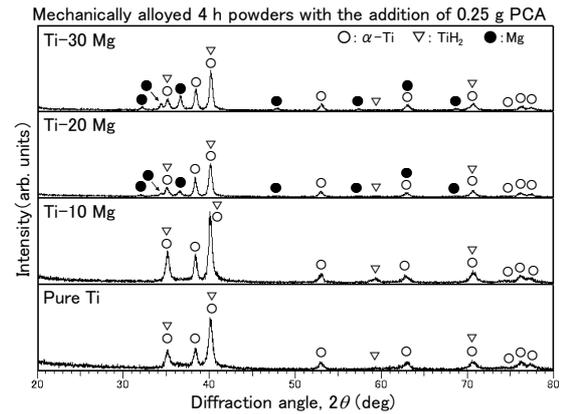


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed 4 h powders with the addition of 0.25 g PCA.

が、Ti-30 Mg粉末ではその割合が増加した。このことから、純チタンと比較して延性である純マグネシウムが、MA 4 hの段階では、粉砕される前の塑性変形過程にあったと考えられる。そのため、MA 8 h処理した粉末(d)では、MA 4 h処理した粉末(c)と比較して、扁平状の粉末が減少した。Ti-30 Mgでもその傾向は認められた。粉末の平均粒子径は、MA 4 h処理した粉末の場合、Ti-10 Mgが最も小さく $16\ \mu\text{m}$ となり、その他は純マグネシウム添加量の増加とともに大きくなった。一方、MA 8 h処理では、純マグネシウム添加量の増加に伴う平均粒子径の増加は認められなかったが、Ti-10 Mgで $14\ \mu\text{m}$ まで小さくなった。

Fig. 2に純チタン粉末に対して純マグネシウム粉末の添加量を変化させ、MA 4 h処理して得られた粉末のX線回折結果を示す。Ti-10 Mg粉末の構成相からは、Pure Ti粉末^{9,7)}と同様に、 $\alpha\text{-Ti}$ と TiH_2 の回折ピークが同定された。この結果は、純マグネシウムが存在する条件においても既報^{9,7)}と同様にMA処理中に純チタン粉末と潤滑剤として添加したステアリン酸を構成している水素が固相反応することを示唆している。添加した純マグネシウムの回折ピークはTi-10 Mg粉末では確認されなかったが、Ti-20 Mg粉末およびTi-30 Mgでは認められた。これは、純マグネシウムのピーク強度がTi-20 Mg粉末でさえ非常に低いため、純マグネシウムの含有量がさらに少ないTi-10 Mg粉末では同定されなかったと推察した。また、MA処理時間を4 hから8 hに長くしても構成相の変化は同じ挙動を示した。

ここで、水素化物の生成過程について標準生成自由エネルギーの観点から考察した。Ti-Mg系合金で生成可能な水素化物は、 TiH_2 と MgH_2 である。そこで、これらの水素1 mol当たりの標準生成自由エネルギー-温度線図をFig. 3⁹⁾に示す。TiH₂とMgH₂を比較すると、TiH₂の方が $|\Delta G^\circ|$ が大きく、熱力学的に安定であるためステアリン酸中の水素は、MA処理中に純チタンと優先的に固相反応し生成したと考えられる。

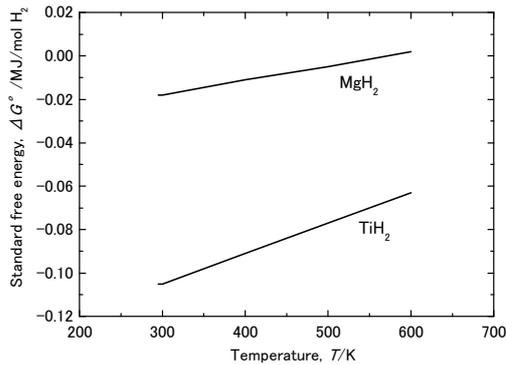


Fig. 3 The standard free energies for formation of hydrides⁸⁾.

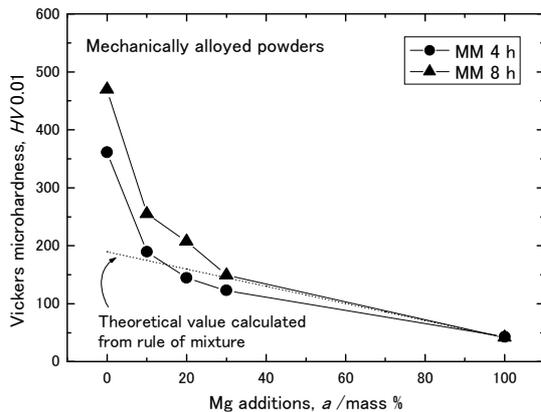


Fig. 4 Comparison of Vickers microhardness between theoretical value calculated from rule of mixture and experimental value as a function of Mg additions.

Ti-Mg 複合粉末の硬さは、純マグネシウム添加量の増加とともに減少した。これは、金属間化合物を生成しない純チタンと純マグネシウムの混合であるため、それぞれ MA 処理前の粉末の硬さ 189 HV と 41 HV に起因したと考えられる。そこで、前述した MA 処理前のそれぞれの硬さを基準とし、複合則から算出した値（破線）と実験値を比較検討した。その結果、両者は比較的近い値を示し、純マグネシウムの添加量 1 mass% 当たりの減少量は、複合則では 1.5 HV であるのに対し、MA 4 h および MA 8 h では、それぞれ 3.3 HV, 5.3 HV であった。このように、MA 処理した粉末の硬さの減少率が大きくなった理由として、それぞれの金属粉末に与えられる MA 処理の効果、すなわち導入された加工硬化の大きさが異なると考えた。そこで、純チタン^{6,7)}および純マグネシウムをそれぞれ単体で、MM 処理した時の硬さと比較した結果を Fig. 4 に示す。ここで、純チタンおよび純マグネシウムの MM 処理時間およびステアリン酸の添加量は、Ti-Mg 粉末と同一条件とした。MM 処理前と比較して純チタンの場合、硬さは 2~2.5 倍程度増加するのに対して、純マグネシウムは、1.1 倍以下の増加しか認められなかった。このように、純チタンと純マグネシウムでは、MM 処理による硬化挙動が異なる

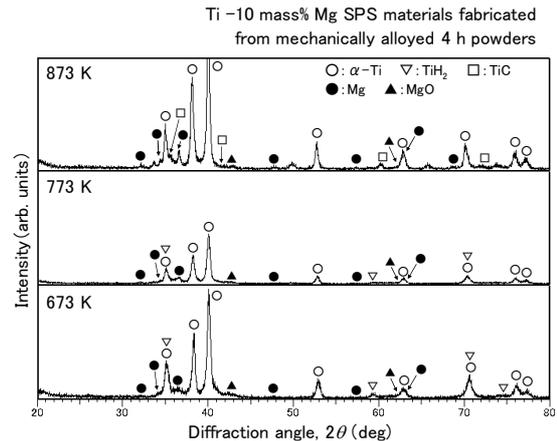


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of as-SPS materials fabricated from mechanical alloyed Ti-10 Mg 4 h powders with the addition of 0.25 g PCA at different sintering temperatures.

ため、Fig. 4 に示すような指数関数的な硬さの変化が得られたと考えられる。また、MA 8 h 処理した粉末の硬さは、MA 4 h と比較すると 1.2~1.4 倍増加した。

3.2 SPS 材の特性

Fig. 5 に MA 4 h 処理した Ti-10 Mg 粉末を異なる焼結温度で作製した SPS 材の化合物相を同定した結果を示す。焼結温度 673 K および 773 K では、 α -Ti および純マグネシウムの回折ピークに加え、 TiH_2 および MgO の回折ピークが認められた。一方、焼結温度 873 K では、 α -Ti および純マグネシウムの回折ピークに加え、 TiC および MgO が認められた。ここで、粉末の状態から生成していた TiH_2 は焼結温度 673 K および 773 K で作製した SPS 材では同定されたが、焼結温度 873 K で作製した SPS 材では同定されなかった。小橋らによれば、 TiH_2 の分解温度は 773 K 付近であることが報告⁹⁾されており、本研究で作製した SPS 材でも、同様の結果が得られ焼結温度 773 K 以下では TiH_2 の固相分解が生じなかった。また、 TiC は焼結温度 873 K で作製した SPS 材では、全ての条件で同定された。さらに、MA 8 h 処理した Ti-10 Mg では、焼結温度 773 K および 673 K で作製した SPS 材でも TiC が同定され、MA 8 h 処理した Ti-20 Mg では、焼結温度 773 K で作製した SPS 材でも同定された。すなわち、 TiC は焼結温度 873 K 以下でも、純チタン含有量が多く、MA 処理時間が比較的長ければ、生成することが明らかになった。 MgO は、全ての SPS 材で同定された。そこで、Fig. 3 と同様に酸化物の生成過程についても標準生成自由エネルギーの観点から考察した。出発原料として用いた粉末それぞれの酸化物、すなわち TiO_2 と MgO を比較した結果、 MgO の方が $|\Delta G^\circ|$ が大きく、熱力学的に安定であった。従って、ステアリン酸中に含まれる酸素は、優先的に純マグネシウムと固相反応し、 MgO が生成したと考えられる。

MA 処理時間、純マグネシウムの添加量および焼結

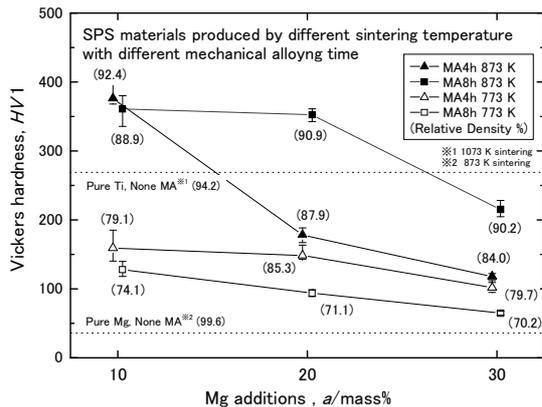


Fig. 6 Vickers hardness of Ti-x Mg (x=0, 10, 20, 30) SPS materials produced from different mechanical alloying time with different sintering temperatures.

温度を変化させて作製した SPS 材の硬さおよび相対密度を **Fig. 6** に示す。Ti-Mg SPS 材の相対密度は、焼結温度 673 K の時は 62~67%，焼結温度 773 K の時は 70~85%，焼結温度 873 K の時は 84~92% となった。従って、相対密度は焼結温度に依存しており、Ti-Mg SPS 材では相対密度 62~92% の範囲であれば、気孔率の制御が比較的容易に行えることが明らかになり、多孔体の作製が焼結温度の制御によって可能であることが示唆された。また、焼結温度 673 K で作製した SPS 材は、気孔率が高く鏡面を得ることが困難だったため硬さ測定が行えなかった。Ti-Mg SPS 材の最高硬さは、MA 4 h 処理した Ti-10 Mg 粉末を焼結温度 873 K で作製した SPS 材で得られ、その値は 376 HV を示した。すなわち、MA 処理していない純チタンを焼結温度 1073 K で作製した SPS 材よりも高い硬さが得られた。200 K も低い温度で焼結したにも関わらず高硬度が得られたのは、10 mass% 添加した純マグネシウムが、焼結の際に純チタン同士の結合に対して、バインダーとして寄与し緻密化したことによって、固相反応により生成した TiC および MgO の分散強化が硬さの増加に寄与したためと考えられる。また、純マグネシウムの添加によって低温焼結が可能になっただけでなく、充填された純マグネシウムが純チタン空隙部の応力集中の緩和による引張強さの向上、低弾性率化に寄与することが期待される。一方、MA 粉末と同様に、Ti-Mg SPS 材では純マグネシウム添加量の増加に伴い硬さは減少した。従って、純マグネシウム添加量をコントロールすることで設計仕様に応じた SPS 材の硬度レベルの提供が可能であり、さらに、**Fig. 5** より全ての SPS 材で純マグネシウムの回折ピークが同定されたことから弾性率の制御も可能であると考えられる。

4. 結言

MA-SPS プロセスにより高強度および低弾性率 Ti-Mg 合金の創製を目的として、MA 処理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 材の硬度および構成相を評価した結果、以下の知見を得た。

- (1) MA 処理して得られた Ti-Mg 粉末では、固相反応によって TiH₂ が生成した。Ti-Mg 粉末の硬さは、MA 処理時間の増加に伴い向上したが、純マグネシウム添加量の増加に伴い減少した。
- (2) Ti-Mg SPS 材中に存在する TiH₂ は、673 K および 773 K では固相分解せずに存在したが、873 K では固相分解した。また、TiC の生成条件も明らかになった。Ti-10 Mg 粉末を焼結温度 873 K で作製した SPS 材で最も高い硬さ 376 HV が得られ、MA 処理していない純チタンを焼結温度 1073 K で作製した SPS 材よりも高い硬さが得られた。
- (3) Ti-Mg SPS 材の純マグネシウム添加量および焼結温度をコントロールすることで設計仕様に応じたバルク材の硬度レベルおよび相対密度を提供することが可能である。また、弾性率の制御も可能であることが示唆された。

追記

本研究は、久保田研究室 4 年生、今野清太君と共同で実験を行った研究成果である。

参考文献

- 1) 大野卓哉, 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による高強度純チタンの作製とその特性, 軽金属, 59, 12, 2009, 659-665.
- 2) 大野卓哉, 久保田正広, ステアリン酸を添加しメカニカルミリングした純チタンの放電プラズマ焼結, 粉体および粉末冶金, 57, 5, 2010, 327-332.
- 3) 成島尚之, 生体材料としてのチタンおよびチタン合金, 軽金属, 55, 11, 2005, 561-565.
- 4) 鎌土重晴, マグネシウム加工技術 日本塑性加工学会編, (株)コロナ社, 2004, 16.
- 5) 山本玲子, マグネシウム合金の医療応用, 軽金属, 58, 11, 2008, 570-576.
- 6) I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada, Mechanical Properties of Porous Titanium Compacts Prepared by Powder Sintering, Scripta Mater., 49, 2003, 1197-1202.
- 7) 仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 山野井秀明, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆, 生体用多孔質純チタンの引張特性に及ぼす医療用高分子充填の影響, 粉体および粉末冶金, 55, 5, 2008, 312-317.
- 8) Ihsan Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, 1989, 304, 334, 1117, 1547.
- 9) 小橋眞, 棚橋伸也, 金武直幸, Al-TiH₂ 混合粉末プ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.