粉末冶金法で作製した Mg-HAp 複合材料の特性

日大生産工(院)	○渡部	裕太
日大生産工	久保田	正広

1. 緒言

近年の高齢者数増加と医療技術の発達により, 骨折治療やインプラント治療などの手術の際,回 復を促すために人体に接触させて使用する生体材 料が多く用いられている. 生体材料にはセラミッ クスや高分子材料などが一部使用されているが, 高強度かつ高延性で弾性と剛性を適度に兼備して いる金属材料が主流を占めている.特にチタン合 金,コバルト - クロム合金やステンレス鋼などが 多く使用されているが、前述したチタン合金等は 耐食性が高いが、体内に残留するため、摘出のた めに再度手術を要するなど患者にとって大きな負 担となっている.この問題を改善するために生体 吸収性金属材料が注目されている. 生体吸収性金 属材料とは生体必須元素を指し、体内で分解して も安全であるという利点を持つ. 特にマグネシウ ムは密度が 1.74 g/cm³, ヤング率が約 44 GPa で, 骨の密度 2 g/cm³, ち密骨のヤング率 12~20 GPa, 歯(エナメル質)のヤング率40~80 GPaと比較的近 い値を示す¹⁾.これらのことよりマグネシウムは優 れた生体力学的調和性を有するため、生体吸収性 金属材料として期待されている.一方でその耐食 性の低さが問題視されており,現在,生体用マグ ネシウム合金として,溶解鋳造法で作製した Mg-Zn 合金や Mg-Ca 合金が報告され²⁾,更なる耐食性の 向上が求められている.

粉末を撹拌混合する方法として、メカニカルア ロイング(Mechanical Alloying: MA)法がある. MA 法は固相状態のまま原料粉末同士をボールミル中 で撹拌し、機械的エネルギーにより粉砕混合して 合金化する固相合金化プロセスである. 通常, 合 金化する場合には溶解鋳造(Ingot Metallurgy: IM)法を用いるが,MA法では粉末が繰返し変形を 受けることによって超微細な組織となり,溶解す ることなく元素の均一な混合が達成される.その ため,溶解が困難な高融点金属の合金化,融点差 や比重差が大きい金属の合金化,さらには金属と セラミックスの複合化が可能である.

粉末を固化成形する方法として,放電プラズマ 焼結(Spark Plasma Sintering : SPS)法がある. SPS 法は粉末の圧縮成形体に直流パルス電圧を投 入し,火花放電により粉末間隙で生じる放電プラ ズマの高エネルギーを利用して,低温,かつ短時 間で焼結を可能とする次世代型の加工技術である.

昨年度,著者らは純マグネシウムの機械的性質 および腐食特性について明らかにした^{3),4)}.本年度 は純マグネシウムに骨の成分に近い HAp を添加し た複合材料の作製およびその機械的性質,腐食特 性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

Fig. 1に SPS 材の作製工程および焼結条件を示 す.本研究では、純度 99.92%、平均粒子径 268 μ mの純マグネシウム粉末を使用した.一方、HAp 粉 末は和光純薬工業株式会社製、生体材料研究用を 使用し、純マグネシウムに対して 10,20 および 30 mass%の添加量になるように精密天秤で秤量した. この際、粉末の総量は 15 g とした.潤滑剤として ステアリン酸(組成: CH₃(CH₂)₁₆COOH)を 0.25 g 同 様に秤量し、高 Cr 鋼製容器内に秤量した純マグネ シウム粉末、ステアリン酸および高 Cr 鋼製ボール (1 個あたり 4 g) 150 個をアルゴン雰囲気中で封入 後、遊星型ボールミル(Pulverisette-6、フリッチ ュ社製)を用いて公転 300 rpm、自転 540 rpm(公転

Properties of Mg-HAp Composite materials Produced by powder metallurgy method Yuta WATABE and Masahiro KUBOTA 1:自転1.8)で4h,8h,16hのMA処理を施した.

MA処理により作製した粉末4gを黒鉛ダイス(直 径 20 mm,高さ 40 mm)に充填し,チャンバー内に 設置後,真空中で 49 MPa の負荷をかけ,焼結温度 573,623 および 673 K,保持時間 3,10,および 30 min.で焼結を行い,SPS 材を作製した.



Fig. 1 Process chart for SPS materials with sintering conditions.

2.2 供試材の評価

SPS 材の構成相を調べるために X 線回折を行っ た. 測定面をエメリー紙(#800~#2000)で研磨後, 研磨用アルミナ粒子(0.3 μ m)でバフ仕上げをし て試料ホルダーに固定し,測定した. 測定条件は, 40 kV, 60 mA の CuK α 線を用い,回折速度 1.66× 10^{-2} °/s,回折角度 2 θ =20~80°の条件で行っ た. アルキメデス法に基づいて SPS 材の密度を求 めた. 水中質量の測定の際は,SPS 材の表面にパ ラフィン処理を施した.また,相対密度を算出す る際,固相反応によって生成される化合物相を考 慮せずに理論密度を算出した.

作製した SPS 材を 5×5×5 mm に機械加工し腐食 試験用の試験片とした後,全面をバフ研磨で鏡面 仕上げした後,アセトン中で表面を超音波洗浄機 で十分に洗浄した.この試験片を 293 K に保った 生理食塩水(0.9 % NaCl)250 ml 中に浸漬させ,腐 食試験を行った.精密天秤による試験片の質量を 2 h おきに 8 h まで測定し,浸漬前の質量と比較 し,減少量を算出した.なお,昨年度の結果より 腐食特性と相対密度の関係が明らかとなったため ⁴⁾,今年度は最も緻密化が達成されていた焼結保持 時間 30 min.のみを対象に腐食試験を行った.

3. 実験結果および考察

3.1 Mg-HAp 複合材料の機械的性質

Fig. 2に各時間 MA 処理を施した粉末から作製した SPS 材の硬さを示す. MA 時間の増加に伴い, 硬さの向上が認められ, 最大で 90.2 HV が得られた. これは, MA 処理を施すことで粉末の結晶粒微細化や微細化された HAp 粉末および化合物が均一に分散したことに起因していると考えられる.

Fig. 3 に各時間 MA 処理を施した粉末から作製した SPS 材の X 線回折結果を示す.マグネシウムの他に HAp(組成: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), MgO および MgH₂からの回折ピークが同定された.このことから,添加した HAp は SPS 焼結中に固相分解しなかったことがわかる.また, MgO および MgH₂はマグネシウム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や酸素との間で SPS 焼結中に固相反応が生じ,生成したものと考えられる.その他,各焼結温度に関しても同様の傾向が得られた.

Fig. 4 に各焼結温度で作製した SPS 材の硬さを 示す. HAp 添加量の増加に伴い,硬さの低下が認め られた.これは,HAp 粉末の増加に伴い,緻密化が 達成されていないことが硬さの低下に起因してい ると考えられる.また,焼結温度の上昇に伴い, 硬さの向上が認められた.これは,焼結温度の上 昇に伴い,SPS 材の相対密度が向上し,緻密化が達 成されたことに起因していると考えられる.

Fig. 5 に各焼結温度で作製した SPS 材の X 線回 折結果を示す. Fig. 3 同様に添加した HAp は固相 分解しておらず,マグネシウムおよびマグネシウ ムとステアリン酸を構成している水素と酸素との 間で固相反応により生成した MgO および MgH₂から の回折ピークが同定された.また,焼結温度の上 昇により新しい化合物が生成したという結果は得 られなかった.このことから,焼結温度の上昇に 伴い,硬さが向上したのは, SPS 材の相対密度の向



Fig. 2 Vickers hardness of Mg-HAp SPS materials fabricated from different MAed powder with the addition of 0.25 g PCA.



Sintering temperature , T/K

Fig. 4 Vickers hardness of Mg-HAp SPS materials fabricated at different sintering temperatures with the addition of 0.25 g PCA.

上が起因していると考えられる.

3.2 Mg-HAp 複合材料の腐食特性

Fig. 6 に HAp を 30 mass%添加し,各時間 MA 処 理して作製した粉末を焼結温度 673 K,焼結保持時 間 30 min. で作製した SPS 材の腐食特性を示す. MA 処理時間の増加に伴い, SPS 材の耐食性は向上した. これは, MA 処理を施すことで SPS 材の結晶粒が微 細化されたり,微細化された HAp 粉末および化合 物が均一に分散し, Mg の腐食を抑制したと考えら れる. その他, 10 および 20 mass%HAp,各焼結温 度で作製した SPS 材においても同様の傾向が認め られた.

Fig. 7 に HAp を 30 mass%添加し, MA 処理を 16 h 施した粉末を各焼結温度, 焼結保持時間 30 min.



Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Mg-HAp SPS materials fabricated from MAed powder with the addition of 0.25 g PCA.



Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Mg-HAp SPS materials fabricated at different sintering temperatures with the addition of 0.25 g PCA.

一定で作製した SPS 材の腐食特性を示す.焼結温 度 673 K で最も優れた耐食性を示した.これは, 焼結温度の上昇に伴い, SPS 材の相対密度が向上 し,隙間腐食が抑制されたためだと考えられる.

Fig. 8 にマグネシウムと Mg-HAp 複合材料の腐 食特性比較結果を示す.マグネシウムと比較して Mg-HAp 複合材料の耐食性は非常に優れているこ とが認められ, Mg-30 %HAp 複合材料と比較すると, 約2倍程度の耐食性の向上を示した.これは, HAp がマグネシウム母材中に均一に分散することで マグネシウムの腐食を抑制したのではないかと 考えられる.この効果は HAp 添加量を増加させる 事により向上することが明らかとなった.

4. 結言

マグネシウムと HAp を MA 法により複合化させ, SPS 法により固化成形した SPS 材の腐食特性を評 価し,以下の知見を得た.

 MA 処理時間の増加に伴い,粉末の結晶粒微細 化や微細化された HAp 粉末および化合物の均一分 散により硬さが向上し,最大で 90.2 HV が得られた.

2) Mg-HAp 複合材料において HAp は固相分解して おらず,ステアリン酸とマグネシウムとの間で誘 起した固相反応により,Mg0 および MgH₂が化合物 として生成し,硬さが向上した.

Mg-HAp 複合材料は焼結温度の上昇に伴い、相対密度の向上および硬さの向上が認められたが、
 HAp 添加量の増加に伴い、相対密度は低下することが認められた。

4) Mg-HAp 複合材料の耐食性は, MA 時間の増加に 伴い, 微細化された HAp 粉末の均一な分散により, 耐食性が向上した.また, 焼結温度の上昇に伴い, SPS 材の相対密度が向上し,隙間腐食を抑制したた め, 耐食性の向上が認められた.

5) マグネシウムと比較するとMg-HAp 複合材料の 耐食性は非常に優れていることが明らかとなり, 粉末冶金法の有効性が示された.特に耐食性は, 各製造パラメータを変化させることでコントロー ルできることが明らかとなった.

参考文献

 高谷松文,橋本和明,戸田善朝,マグネシウムの生体硬組織材料への展開,軽金属,50,7,2000, 343-347.

2) M.Bobby Kannan, R.K. Singh Raman, In vitro degradation and mechanical integrity of calcium-containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid, Biomaterials, 2008, 2306-2314

 渡部裕太,久保田正広、メカニカルミリング 法で作製した純マグネシウムの特性、日本大学生 産工学部第43回学術講演会、2010、125-128
 (4) 渡部裕太,久保田正広,MM-SPS 法で作製した 純マグネシウム材料の腐食特性,軽金属学会第120 回春期講演大会,2011,19-20



Fig. 6 Corrosion characteristics of Mg-HAp SPS materials fabricated from different MAed powder.





Fig. 7 Corrosion characteristics of Mg-HAp SPS materials fabricated at different sintering temperatures.

Fig. 8 Comparison of corrosion characteristics between pure Mg and Mg-HAp SPS materials.