

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560756

研究課題名（和文） 粉末冶金法による高機能性チタン系生体材料の創製

研究課題名（英文） Fabrication of high functional titanium based biomaterials by powder metallurgy

研究代表者

久保田 正広 (KUBOTA MASAHIRO)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：90318379

研究成果の概要（和文）：粉末冶金法を用いて、機能性を示すチタン系生体材料の創製に取り組んだ。粉末を出発原料とし、その特性を評価した結果、機械的に混合するメカニカルミリング法は粉末の特性の向上に有効であることを見出した。また、粉末を固化した材料の特性と固化成形条件との関係を明らかにした。粉末冶金法で作製した生体用チタン合金は、材料の硬さや弾性率、強度を自由に制御できる有効なプロセスであることを見出した。

研究成果の概要（英文）：High functional titanium based biomaterials have been fabricated by powder metallurgy process. Starting materials as powder were characterised, and mechanical milling process was extremely effective to enhance the powder properties. In addition, the relationship between properties of the bulk materials fabricated from the powder and process conditions was established. Powder metallurgy applied to titanium based biomaterials is effective process for controlling the hardness, elastic and strength of the bulk materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：チタン・生体材料・粉末冶金法

1. 研究開始当初の背景

(1) 超高齢化社会を迎えた日本では、生活(命)の質、いわゆるQOL (Quality of Life)の維持・向上を目指し、生体材料の研究・開発が活発に行われている。

(2) 軽金属材料のチタン合金は生体適合性、高比強度、高耐食性、環境浄化性を兼備しているため、金属系生体材料の中で生体への適用が最も多い材料である。しかしながら、人体骨中に埋入させた場合、人体骨(20～40GPa)とチタン合金(100GPa)とのヤング率

の差が大きいため、応力の負荷状態によっては人体骨側に不具合が発生し、生体材料として十分な機能を果たしているとは言い難いのが現状である。

(3) 国内外の金属系生体材料の製造プロセスは、従来の溶解・鋳造法をベースに研究・開発が行われており、チタン系生体材料の機械的特性や生体適応性を飛躍的に向上させることは不可能に近く、マイナーな特性の向上にとどまっているのが現状である。

2. 研究の目的

- (1) 本研究では、高機能性、すなわち高強度を維持しつつ人体骨に限りなく近いヤング率を有し、生体適応性が高いチタン系生体材料の開発の基礎的知見を得ることを目的としている。
- (2) 純チタン粉末にMo、Nb、Ta、V 粉末または人体骨の主要成分であるハイドロキシアパタイト粉末を粉末冶金法により複合化する。得られた複合粉末を放電プラズマ焼結法により最終形状に近いnear net shape 材の作製を試みる。
- (3) 作製する混合粉末および near net shape 材の力学的特性と製造プロセスのパラメータとの関係の評価し、最適値を見出すことを目的とする。
- ① 生体適応性に優れているMo、Nb、Ta、V 粉末またはハイドロキシアパタイト粉末の添加量を種々変化させ、純Ti 粉末と共に機械的に混合処理(MA: Mechanical Alloying)し、複合粉末の作製を試みる。
- ② 得られた混合粉末に対してX 線回折を行い、構造の変化を明らかにする。また、同時に混合粉末の機械的性質をナノインデントー硬度試験で評価する。
- ③ 最適条件下で創製された混合粉末を放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 装置を用いてnear net shape 材の作製を試み、力学的特性を評価する。
- ④ 本研究では、組成、MA 処理時間、SPS 材作製における最適プロセス条件を組織観察、構造解析および機械的性質のそれぞれの側面から評価し、粉末冶金法で高機能性生体用チタン合金を創製するための基礎的指針の確立を目指す。

3. 研究の方法

- (1) 振動型ボールミルを使用し、Mo、Nb、Ta、V 粉末の添加量を種々変化(10at%、30at%、50at%)させ、マトリックスの純Ti 粉末と共にMA 処理する。MA 処理時間を適宜変化させることで組織制御を試みる。
- (2) MA 処理時間をパラメータとして、創製する混合粉末の構造解析を現有するX 線回折装置を用いて行う。
- (3) ナノインデントー硬度試験機を用いて、混合粉末の微小硬度試験を行い、MA処理条件と硬度との相関関係の確立を目指す。これらの

実験によって最適組成ならびに最適MA 処理時間を確立する。

4. 研究成果

- (1) プロセス制御により、純チタン系生体材料の機械的特性を飛躍的に向上させた。

① 純チタン粉末にMA処理を施した。MA処理時間に対する純チタン粉末の硬さを図1に示す。MA処理時間を制御することで、純チタン粉末の硬度レベルを容易に制御できることを見出した。特に、実用化されているチタン合金の硬度レベルを純チタンで超えることが示された。

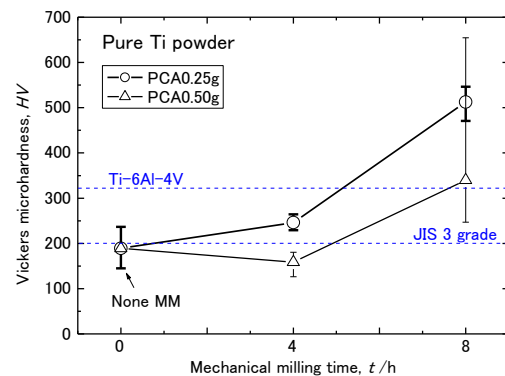


図1 MA処理時間と粉末の硬さとの関係

② 図1で示した粉末をSPS装置で固化成形した。成形に関するプロセス条件は、硬さを評価することで相関関係を構築した。図2にバルク材の硬さを示す。バルク材の硬さは実用合金を越える値を示し、最適プロセス条件で固化成形されている事が認められた。

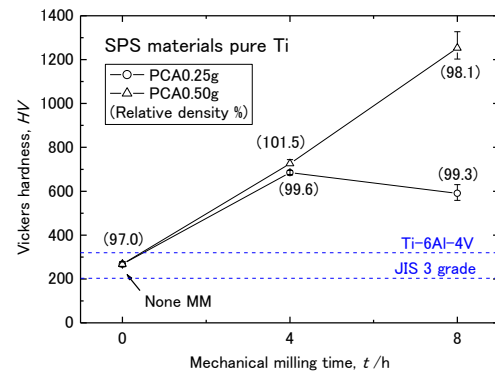


図2 異なる出発原料粉末から作製したバルク材の硬さ

③ 純チタン粉末をSPS装置で固化成形した材料は図3に示したように、化合物の生成が認められ、これらの化合物の寄与によって、バルク材の硬度レベルを著しく向上させることを見出した。

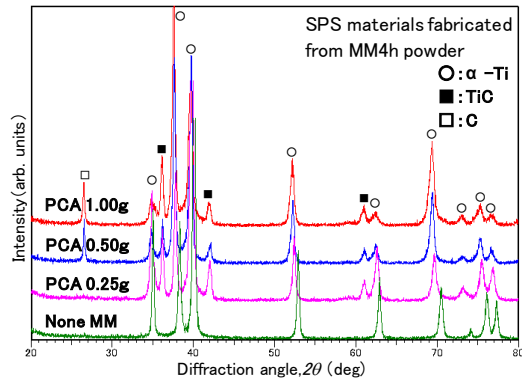


図3 バルク材のX線回折結果

(2) 人体骨に近いヤング率および生体適合性を有するチタン合金を創製するために、ハイドロキシアパタイトと純チタンを複合した。

④ 純チタン粉末とハイドロキシアパタイト粉末を同時にMA処理を施した。作製した粉末の外観写真を図4に示す。骨伝導性を示すハイドロキシアパタイトがチタン表面を覆っている様子が観察され、プロセス制御により、複合化が可能であることを見出した。

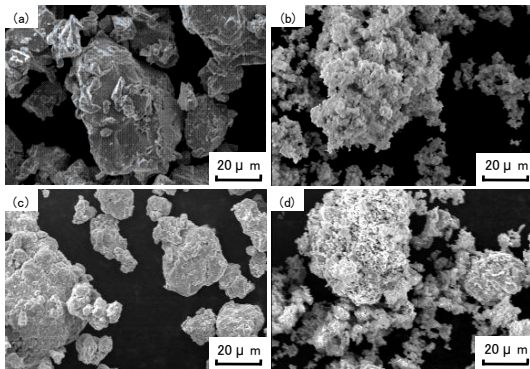


図4 電子顕微鏡による粉末の外観写真 (a) 純チタン (b) ハイドロキシアパタイト (c) 純チタンに4時間のMA処理 (d) 純チタンに10%のハイドロキシアパタイトを添加して4時間のMA処理

⑤ 純チタン粉末とハイドロキシアパタイト粉末の複合粉末からSPS装置でバルク材を作製した。固化成形したバルク材の硬さを図5に示す。純チタンに対して、ハイドロキシアパタイトの添加量を増加させるとバルク材の硬さも比例して増加している。また、複合粉末を作製する際のMA処理時間を増加させると、そのバルク材の硬さも高くなる。複合粉末を最適固化成形条件でバルク材を作製し、プロセス条件と硬さとの相関関係を構築した。

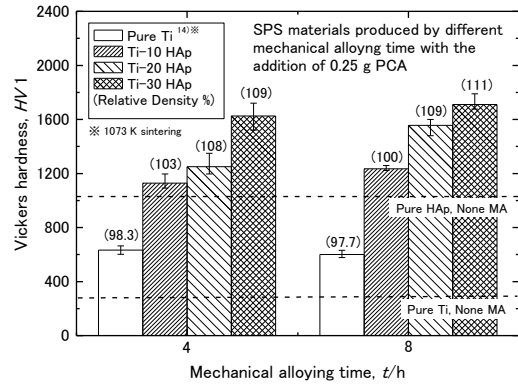


図5 異なる組成のTi-HAp複合粉末から作製したバルク材の硬さ

⑥ SPS装置でバルク材を作製し、その構成相をX線回折で同定した。図6に示すように添加したハイドロキシアパタイトは固化成形中の加熱によって固相で分解し、複合酸化物を生成した。この複合酸化物は、チタンとハイドロキシアパタイトに共通する元素で構成されていることから、生体親和性に優れる可能性が示唆された。

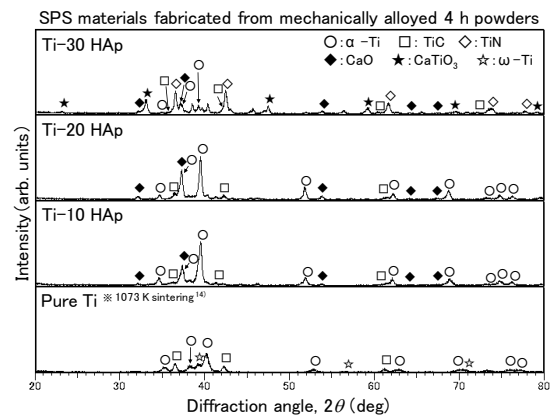


図6 異なる組成のTi-HAp複合粉末から作製したバルク材のX線回折

(3) 低ヤング率を有するチタン合金を創製するために、チタンへマグネシウムの添加を試みた。

⑦ 図7に示したマグネシウム添加量と硬さの関係、および各MA処理時間と硬さとの関係から、マグネシウムはヤング率が低いため、チタンとの複合化によって明瞭なヤング率の低下が認められた。また、MA処理時間を長くすることによって、硬度レベルをコントロールすることが可能である。チタンとマグネシウムは、通常の溶解鋳造プロセスでは融点差の観点から複合化が困難であったが、粉末

冶金法によれば容易に複合化が可能である。

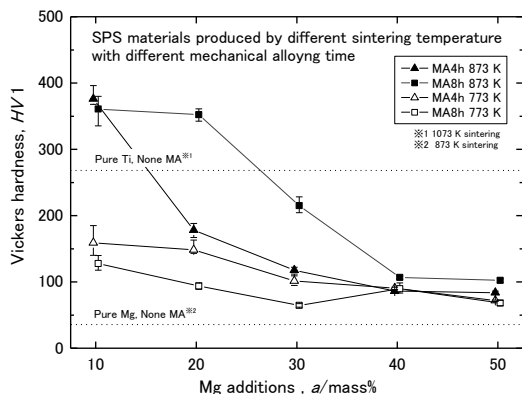


図7 Ti-Mg複合粉末の硬さ

⑧図8に示したSPS材の硬さとマグネシウム添加量との関係を示す。マグネシウムの添加量を増やすことで、硬さは明瞭に低下しており、固化成形条件と硬さの関係構築した。

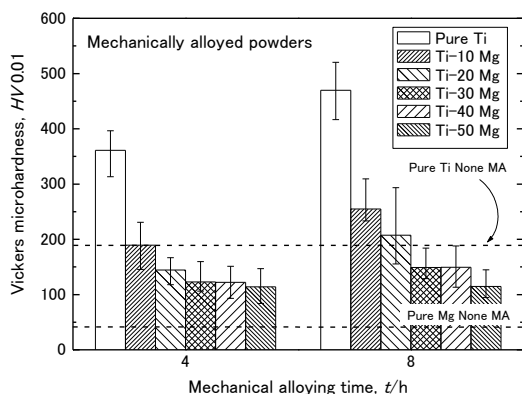


図8 異なる組成のTi-Mg複合粉末から作製したバルク材の硬さ

(4) 低ヤング率を有するチタン合金を創製するために、ベータ型チタンへの相変態を試みた。

⑨チタン粉末にニオブ粉末を添加し、MA処理により複合粉末を作製した。複合粉末のX線回折結果を図9に示す。いずれの組成に対しても添加したニオブが同定されており、チタンとニオブは合金化しないことが示唆された。また、一部、水素化物や炭化物の生成が認められた。

⑩チタン粉末にニオブ粉末を添加し、MA処理により複合粉末を作製し、その粉末からSPS装置で固化成形したバルク材のX線回折結果を示す。固化成形中の加熱によって、ベータ型チタンが生成している事が確認された。したがって、粉末冶金によるプロセスは、ベータ

型チタンの作製に有効なプロセスであることが示された。

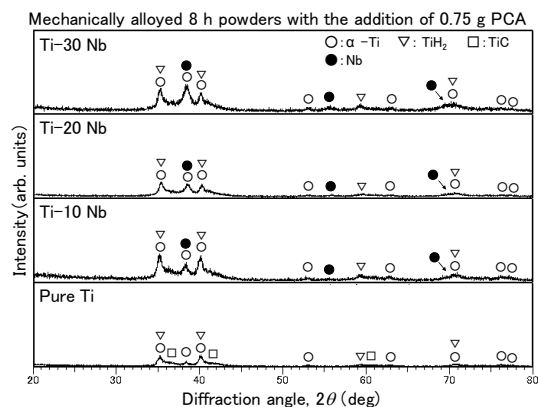


図9 異なる組成のTi-Nb複合粉末のX線回折

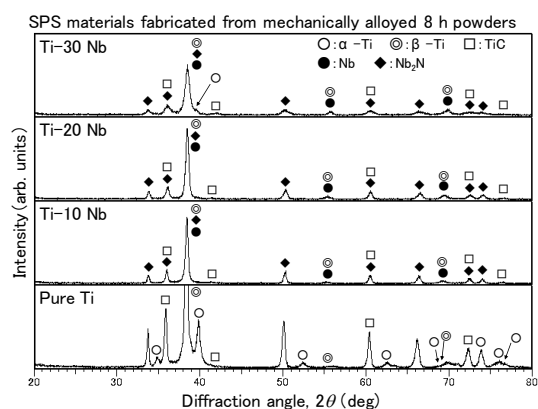


図10 異なる組成のTi-Nb複合粉末から作製したバルク材のX線回折

(5) 生体材料用チタン合金の作製に対して、粉末を出発原料とし、粉末冶金法でバルク材を作製する試みは、国内では他にみられず、本研究で示した実験結果および材料作製のパラメータと特性との関係は今後、金属基生体材料の開発をする際に大きく貢献する。

(6) チタン粉末と水酸化チタン粉末をハイブリッドする手法として粉末冶金法を適用する研究では、最適組成や最適固化成形条件などまだ確立しておらず、本研究で得られた知見は今後の発展に重要な指針を与えるものである。

(7) 本研究から得られた最適組成や最適固化成形条件は将来産業界で幅広く実用化する際、必要不可欠なパラメータでもある。

(8) 本研究で示した知見をベースにこの分野の研究がより活発になることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① 大野卓哉、久保田正広、純チタンの高硬度化におよぼすメカニカルミリング処理条件の影響、日本機械学会論文集 (A偏)、査読有、77 (2011)、26-30.
- ② 久保田正広、大野卓哉、MA-SPSプロセスで作製したチタン-ハイドロキシアパタイト複合材料の特性、軽金属、査読有、61 (2011)、192-198.
- ③ 大野卓哉、久保田正広、Ti-HAp複合材料の機械的性質におよぼすメカニカルアロイニング処理の影響、粉体および粉末冶金、査読有、58 (2011)、227-232.
- ④ Masahiro Kubota and Takuya Ohno, Mechanical properties and microstructures of severely plastic deformed pure titanium by mechanical milling and spark plasma sintering, Materials Science Forum, 査読有, 667-669 (2011), 559-564.
- ⑤ 大野卓哉、久保田正広、純チタンの硬度および構成相に及ぼすメカニカルミリング雰囲気の影響、軽金属、査読有、60 (2010)、647-653.
- ⑥ 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、査読有、57 (2010)、327-332.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 久保田正広、生体にやさしいHApとTiの合金化ー夢の生体材料を目指してー、第25回歯科チタン学会学術講演会、2012年2月19日、名古屋.
- ② 久保田正広、Ti-HAp複合材料の耐食性および生体親和性におよぼすメカニカルアロイニングの影響、軽金属学会第120回春期大会、2011年5月21日、名古屋.
- ③ 久保田正広、大気雰囲気における純チタン粉末のメカニカルミリング処理による高強度化、日本機械学会 第18回機械材料・材料加工技術講演会、2010年11月18日、東京.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 6 件)

- ① 名称：高強度・低弾性に優れるチタン-マグネシウム材料
発明者：久保田正広
権利者：日本大学
種類：特許
番号：特願 PCT/JP2012/56306
出願年月日：平成 24 年 3 月 12 日
国内外の別：国外
- ② 名称：高高強度・生体親和性に優れるチタン-ハイドロキシアパタイト複合材料
発明者：久保田正広
権利者：日本大学
種類：特許
番号：特願 PCT/JP2011/72991
出願年月日：平成 23 年 10 月 7 日
国内外の別：国外
- ③ 名称：高比強度を有する純チタン構造材料
発明者：久保田正広
権利者：日本大学
種類：特許
番号：特願 PCT/JP2010/003192
出願年月日：平成 22 年 5 月 11 日
国内外の別：国外

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
http://db.me.cit.nihon-u.ac.jp/me/school_personnel/personnel.php?-recid=498

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
久保田 正広 (KUBOTA MASAHIRO)
日本大学・生産工学部・教授
研究者番号：90318379