研 究

スペースホルダー法による多孔質チタニウムの作成とその評価

清水 透^{☆1}, 松崎 邦男^{☆1}, 尾原 佳伸^{☆2}^{☆1}産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門, 〒305-8564 つくば市並木 1-2 つくば東事業所.^{☆2}積水化成品工業(株), 〒632-0001 天理市森本町 670.

Process of Porous Titanium Using a Space Holder

Toru Shimizu^{☆1}, Kunio Matsuzaki^{☆1} and Yoshinobu Ohara^{☆2}^{☆1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-2 Namiki, Tsukuba 305-8564.^{☆2}Sekisui Plastic Co., Ltd., 670 Morimoto-cho, Tenri 632-0001.

Received September 22, 2005

SYNOPSIS

The process of preparing porous metal foam titanium powder has been developed. In this process, polystyrene foam powder is used as a space holder, and a water solution of polymer is used as a binder. The slurry of the titanium powder, space holder and binder is added to the gelatinizing agent to increase its viscosity. It can then be formed by hand like clay. The slurry is dried, sintered and porous titanium is obtained. The binder and space holder are decomposed in a heating process before sintering. Using this process, porous titanium with porosity in the range of 17–77% is produced, and the mechanical properties are evaluated. From these results, porous titanium that has a porosity of 50 to 60% has a strength of about 30–100 MPa and Young's modulus about 10–30 GPa. These mechanical properties are appropriate for use as implant bone.

KEY WORDS

Porous titanium, metal foam, biocompatibility, mechanical properties, Young's modulus

1 はじめに

多孔質あるいは発泡金属は、軽量であると同時に断熱性、吸音性、衝撃吸収特性にすぐれており、軽量性と耐熱、断熱性あるいは吸音性が同時に要求される構造材料、さらには衝撃材料としての応用が検討されている。また、流体の透過性と比表面積の大きさからフィルター素材、触媒担体、電池電極などへの利用が注目されている^{1,2)}。このような、高気孔率の多孔質金属の作製手法として、従来から様々な方法が提案されているが、我々は特に金属粉末と水溶性バインダーのスラリーからの製造方法に注目し、この手法からの発泡金属作製手法を開発している^{3,4)}。

一方、高気孔率の多孔質金属の利用分野として、近年、生体材料分野への応用が注目されている。特に、チタニウムおよびその合金は優れた対腐食性と生体適合性を持ち^{5,6)}、その多孔質体は体液の流動と骨細胞の成長が可能であるため注目されている⁷⁾。また、現在使用されている金属製インプラントは骨と比較してヤング率と強度が高く、そのためインプラント材周囲の骨の粗鬆化を引き起こすことが知られている。

そのような粗鬆化を防止する上でインプラント材料として骨と同程度のヤング率(25 GPa)、および強度(110~180 MPa)を持つ材料が適当である⁸⁾。多孔質材料においてはその気孔率を調節することにより、ヤング率、強度の調節が可能であることから、このような生体適合を目指した多孔質チタニウム素材の粉体からの作製が様々な試みられている。

粉体からの製造方法として、そのまま圧縮、焼結する方法、あるいは気孔を保持するスペースホルダーとして水酸化アンモニウム粉末を添加し焼結する方法などが提案され、試作が行われている⁹⁻¹³⁾。しかし、その機械的特性の評価は圧縮試験による場合が多く、ヤング率の評価もほとんど圧縮試験により行われている。

そこで、ここでは金属粉末とポリマー水溶液のスラリーからの多孔質体作製方法として、ポリスチレンフォームの粉末をスペースホルダーとする手法を選択し、気孔率17~77%の多孔質チタニウムの作製を試みた。さらに、圧縮、および引張試験からヤング率、強度の比較をおこない、生体材料として適当な気孔率を推定した。

また、ここで試みた手法では、スラリーにゲル化剤を添加することによって、粘土のように成形作業に適当な粘性を持たせている。このことによりスラリーは粘土のように自在に成形が可能となり、手作業あるいは型取りにより必要な形状に成形し、乾燥、焼結することによって任意形状のチタニウム多孔質体の作製が可能である。そのため、ここで提案する手法により多孔質化と同時にネットシェイプ化も実現した。

2 開発した多孔質金属作製手法

2.1 作製手法の概要

ここでの手法ではバインダーとして、ポリビニールアルコール (PVA) の水溶液を使用した。PVA 水溶液は興味深い様々な特徴を持つが、特に凍結、解凍することにより強固なゲルとなる¹⁴⁾、あるいは、硼砂等のゲル化剤を添加することにより非常に粘ちゅうで可塑性を持つゲルとなる¹⁵⁾、などの特徴がある。

ここでは、スラリーに硼砂を添加することによってゲル化し、任意に成形が可能な粘土状体にする。このようなPVAとして、洗濯のりとして一般に市販されているゴーセノール (日本合成化学) PVA8mass% 溶液を6mass%に希釈して使用した。硼砂には四ほう酸ナトリウム水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬) を使用した。チタニウム粉末にはTi10p-45 (住友チタニウム) を使用した。

この粉末は平均粒径が $30\mu\text{m}$ 程牢のガスアトマイズド粉末であり、含有酸素量は0.14mass%である。スペースホルダーには積水化製品工業で開発されたポリスチレンフォーム粉を用いた。この粉末の平均粒径は $100\mu\text{m}$ ・タップ密度は $0.19/\text{cm}^3$ である。チタニウム粉末、ポリスチレンフォーム粉末の写真をFig.1および2に示す。チタニウム粉末、ポリスチレンフォーム粉末を混合し、PVA バインダーを加えてスラリーとする。さらに、硼砂水溶液を添加してスラリーを粘土状のコンパウンドにする。これを任意の形状に成形、乾燥してチタニウム多孔質体の前駆体とする。ここでの成形にあたってはコンパウンドをローラーで圧延し、シート状にして乾燥させる。またバルク体の作製に当ってはこのシート状のコンパウンドを積層して作製した。

前駆体の顕微鏡写真をFig.3に示す。この前駆体を真空中で加熱してPVA、ポリスチレン成分を分解し、焼結してチタニウム多孔質体を作成する。チタニウムの焼結はモリブデン箱中にセットしたジルコニアのサブストレート上で行い、箱内にはスポンジチタンのゲッターを配置する。焼結温度は1573 K、焼結時間は1時間とし、焼結時の到達真空度は 10^{-2} Pa程度である。

2.2 多孔質体作製のための実験条件

5種類のスラリーをゲル化して作製したコンパウンドA, B, C, D, Eを準備した。この5種類のコンパウンドはバインダー中のチタニウム粉、およびスペースホルダーの量を変化させて準備した。コンパウンド中の成分およびその分量をTable 1に示した。表には同時に、焼結後の気孔率も示した。このコ

ンパウンドより引張試験片、および圧縮試験片を作製した。引張試験片はコンパウンドを1.5 mmの厚さに圧延して、乾燥させ、試験片形状に切り出して作製した。また、バルク状のコンパウンドをそのまま乾燥させると乾燥時の収縮により試験片の変形や、場合によっては内部に空隙が生じる。そのため、圧縮試験片は乾燥させたシート状のコンパウンドの上に未乾燥のシートを積層して乾燥するという操作を繰り返して作製した。試験片は積層方向により機械特性が異なると考えられるので、積層方向に平行に圧縮する試験片と垂直に圧縮する試験片の2種類を準備した。それぞれの試験片の寸法をFig.4に示す。この寸法は焼結前の前駆体での寸法であり、焼結後はこれより収縮した寸法となる。

3 実験結果および検討

3.1 焼結体の評価、および焼結時の収縮率

コンパウンドB～Eの焼結体の断面写真をFig.5に示す。断

Fig.1 Titanium powder

Fig.2 Polystyrene foam powder

Fig.3 Photograph of precursor

Table 1 Prepared compounds and their specifications

	Concentration of Titanium Powder / g	Concentration of 6wt% Aqueous PVA Solution / ml	Concentration of Space Holder / g	Concentration of 8wt% Aqueous Borax Solution / ml	Porosity / %
A	140	25	0	5	17
B	130	25	2	5	30
C	120	25	5	5	50
D	100	25	8	5	61
E	60	25	12	5	77

Tensile Test specimen

Thickness 1.5mm

Compression Test specimen

Fig.4 Dimensions of tensile and compression test specimens

面写真よりコンパウンドC~Eの焼結体ではオープンセル構造をとることが確認でき、通気性を示すことがわかる。また、焼結時の収縮率をFig.6に示す。収縮率はコンパウンドAからDまで約17%とほぼ一定である。そのためこれらのコンパウンドを互いに組み合わせることが可能であり、焼結しても収縮率に差がないためクラックを生じにくい。コンパウンドEでは収縮がはげしくなり、これ以上コンパウンド中のスペースホルダー量を増加しても80%以上の気孔率達成は難しい。

3.2 機械特性

引張試験は島津オートグラフ AGS-10kND に油圧チャックを使用して行った。ひずみは試験片に貼り付けたひずみゲージにより計測した。各焼結体の公称応力、公称ひずみによる応力ひずみ曲線を Fig.7 に示す。また、この試験から得られ

たヤング率をFig.8に示す。純チタニウムのヤング率は約110 MPaであるが、気孔率60%まで急激に減少する。ヤング率は気孔率50~60%で30~10 MPa程度となり、骨と同程度のヤング率を持つこととなる。

圧縮試験は超硬アンビル間で端面を厚さ0.1mmのテフロンシートで潤滑して行った。圧縮は積層方向に平行な圧縮試験、積層方向に垂直な圧縮試験の2種類を行った。公称応力、公称ひずみによる応力ひずみ曲線をFig.9を示す。コンパウンドA, Bによる試験片ではプラトー領域に相当する領域は見られない。コンパウンドC, D, Eによる試験片では応力の増加がなだらか、あるいは減少するプラトー領域が見られる。しかし、実際にはD, Eの試験片においては10~15%程度のひずみで大きな亀裂が発生し、その結果、圧縮荷重が減少し始める。

Fig.5 Cross-section photographs of porous titanium specimens

Fig.6 Shrinkage after sintering

Fig.7 Stress strain curve by the tensile test

密度と強度の関係を Fig.10 に示した。引張試験による強度は破断強度により評価した。多孔質体の圧縮強度はプラトー応力で評価される場合が多い。しかし、気孔率が低いとプラトー領域が観察されないため、そこでの圧縮試験による強度評価は圧縮率 5% での応力で評価した。引張強度は気孔率が 50% から 60% と変化することにより 100 MPa から 30 MPa へと大きく低下する。圧縮強度は積層方向に垂直に圧縮した場合、ほぼ、引張強度と同等であるが、積層方向と平行に圧縮

した場合、引張強度より 100 MPa 程度高い値となる。気孔率を 50～55% 程度に設定すれば、ヤング率は 30～20 GPa 程度、引張強度は 100～70 MPa 程度となると予想されインプラント材としてきわめて良好な機械的性質を持つこととなる。

Fig.8 Young's moduli by the tensile test

Fig.10 Relationship between porosity and stress.

3.3 傾斜気孔率材料

Fig.6に示したように、コンパウンドAからDにおいては焼結時の収縮はほぼ一定である。そのため、これらのコンパウンドを任意に複合させることによって、気孔率や強度に傾斜をもたせた材料の構成が可能である。コンパウンドBとDを複合させた焼結体の例をFig.11に示す。これらのコンパウンドは粘土のように容易に加工できるため、接合させることも容易であり、ここでの前駆体も容易に準備できる。

Fig.11 Graded-porosity-structure specimen.

Fig.9 Stress strain curve by compression test

a) Compression direction is parallel to laminating direction b) Compression direction is vertical to laminating direction

4 結 論

スペースホルダー法による粘土状のコンパウンドからの多孔質金属作製手法を紹介し、その手法によりチタニウム多孔質体の作製を試みた。また、その製品を、生体インプラント材料としての応用をターゲットに評価を試みた。その結果、気孔率を55%程度に設定する事により、ヤング率20 GPa, 引張強度70 MPa, 圧縮強度100 MPa程度の多孔質体の作製できることが分かった。

すでに、多くのチタニウム多孔質体作製が試みられていることは先にも述べているが、広い気孔率範囲において、圧縮、引張の双方から機械的特性評価を試みた例は少ない。しかし、生体への実用化の観点からすれば現状の機械的特性の評価は不十分であり、さらに総合的な試験評価が行われなければならない。また、ここで開発した手法は粘土のように成形、乾燥のみで基本形状を与えることが可能である。チタニウム材料は多孔質体であってもその成形加工は難しい。複雑形状が要求されるインプラント部材の作製においては、容易にネットシェイプが可能な本手法は極めて有効である。

文 献

- 1) M.F.Assuby, A.G.Evans, N.A.Fleck, L.J.Gibson, J.W.Hutchinson and H.N.G.Wadley: *Metal Foams, A Design Guide*, Butterworth-Heineman, (2000).
- 2) J.Banhart: "Manufacture characterization and application of cellular metals and metal foams", *Progress in Materials Science*, 46(2001)599-632.
- 3) T.Shimizu and K.Matsuzaki: "New method to produce foam metals using water base binder", *J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy*, 50(2001)177-181.
- 4) T.Shimizu and K.Matsuzaki: "Foam metal production process using water base binder and wax emulsion", *Proceedings of MetFoam 2003*, J.Banhart, N.A.Fleck and A.Mortensen ed., Berlin, Verlag MIT Publishing, (2003)253-256.
- 5) Y.Okazaki, E.Nishimura, H.Nakada and K.Kobayashi: "Surface analysis of Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy after implantation", *Biomaterials*, 22(2001)599-607.
- 6) M.Long and H.J.Rack: "Titanium Alloys in Total Joint Replacement-A Materials Science Perspective", *Biomaterials*, 19(1998)1621-1639.
- 7) S.Fujibayashi, M.Neo, H.M.Kim, T.Kokubo and T.Nakamura: "Osteoinduction of Porous Bioactive Titanium Metal", *Biomaterials*, 25(2004)443-450.
- 8) I.H.Oh, N.Nomura, N.Masahashi and S.Hanada: "Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering", *Scripta Materialia*, 49(2003)1197-1202.
- 9) D.C.Dunand: "Processing of titanium foams", *Advanced Engineering Materials*, 6(2004)369-376.
- 10) N.Nomura, T.Kohama, I.H.Oh, S.Hanada, A.Chiba, M.Kanehira and K.Sasaki: "Mechanical properties of porous Ti-15Mo-5Zr-3Al compacts prepared by powder sintering", *Materials Science and Engineering C*, 25(2005)330-335.
- 11) C.E.Wen, M.Mabuchi, Y.Yamada, K.Shimajima, Y.Chino and T.Asahina: "Processing of biocompatible porous Ti and Mg", *Scripta Materialia*, 45(2001)1147-1153.
- 12) C.E.Wen, Y.Yamada, K.Shimajima, Y.Chino, H.Hosokawa and M.Mabuchi: "Novel titanium foam for bone tissue engineering", *J. Mater. Res.*, 17(2002)2633-2639.
- 13) L.Laptev, M.Bram, H.P.Buchkremer and D.Stover: "Study of production route for titanium parts combining very high Porosity and complex shape", *Powder Metallurgy*, 47(2005)85-92.
- 14) M.Watase and K.Nishinari: "Large deformation of hydro gels of poly(vinylalcohol), agarose and kappa-carrageenan", *Macromol. Chem. Phys.*, 186(1985)1081-1086.
- 15) H.Ochiai, S.Fukushima, M.Fujikawa and H.Yamamura: "Mechanical and Thermal Properties of Poly(vinyl alcohol) Cross linked by Borax", *Polymer Journal*, 8(1976)131-133.