研 究

SPS 法によるチタニウム/ハイドロキシアパタイト系傾斜機能材料の作製

大森 守^{☆1}, 大久保 昭^{☆1}, 宮尾 里香^{☆2}, 亘理 文夫^{☆2}, 平井 敏雄^{☆1}^{☆1}東北大学金属材料研究所, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.^{☆2}北海道大学歯学部, 〒060-8586 札幌市北区北 13 条西 7.

Densification of Ti/HA Functionally Graded Material (FGM) by SPS

Mamoru Omori^{☆1}, Akira Okubo^{☆1}, Rika Miyao^{☆2}, Fumio Watari^{☆2} and Toshio Hirai^{☆1}^{☆1}Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577.^{☆2}School of Dentistry, Hokkaido University, 13-7 Kita, Kita-ku, Sapporo 060-8586.

Received July 21, 2000

SYNOPSIS

Composites of hydroxyapatite (HA) and titanium (Ti) decompose for few days. The composite prepared from titanium hydride (TiH) and HA is stable for more than a year, but its toughness is very low. Functionally graded materials (FGMs) fabricated from TiH and HA by SPS cracked in the HA layer by the residual stress due to thermal expansion mismatch between Ti and HA and due to the higher relative density of the HA layer. A nitrided titanium (Ti(N)) was synthesized in N₂ gas at 800°C for 180min, which formed a stable composite with HA. The Ti(N)/HA FGM free from crack was fabricated at 900°C, which includes pores in the layer of Ti(N). The sintering temperature of 900°C was low for the densification of the Ti(N) layer. A dense Ti/HA FGM was fabricated with layers of Ti, Ti(N), 80vol%Ti(N)-20vol%HA, 60vol%Ti(N)-40vol%HA and 40vol%Ti(N)-60vol%HA.

KEY WORDS

functionally graded material, biomaterial, hydroxyapatite-titanium composite, spark plasma sintering, partially nitrided titanium

1 緒 言

生体材料として使える元素と化合物は限られている。ハイドロキシアパタイト (HA) は優れた生体親和性をもったセラミックスである。しかし、強度と靱性が小さく単独で強度が要求される生体部分に使うことは不可能である¹⁻³⁾。チタン金属 (Ti) は金属材料のなかでは密度は小さく、強度が大で、靱性はセラミックスに比べて格段に高い。さらに耐食性に優れているうえに、生体中で硬組織適合性があり、これに代わる金属を探すのは不可能である。しかし、HAほどの生体親和性はない。この二つの材料を組み合わせれば、生体親和性と強度に優れた生体材料を開発できると考えられ、いくつかの試みが行われてきた。その主なものは、プラズマ溶射法、スパッタ法、電気泳動法、どぶ漬焼成法、火炎溶射法、化学堆積法等である。このうち溶射法によって HA を Ti の表面に被覆した材料は性能に優れ市販もされている。しかし、この溶射法で作られた被覆材料は、次のような問題がある。すなわち、溶射の温度が高く部分的に HA の非晶質化、脱水反応、類似化合物への変換が起きる⁴⁻⁷⁾。被覆層に多くのポアがあって結合

が悪く生体内で壊れていく^{8,9)}。Ti の触媒作用により HA の分解反応が促進される^{10,11)}。これらの欠点を改善した傾斜機能材料を作製することが期待されてきたが、Ti-HA 複合材料は空气中で分解し、さらに Ti と HA との熱膨張係数が大きく異なり、残留応力が傾斜層では緩和できない量になる等のために、Ti と HA から Ti/HA 傾斜機能材料を作製することは困難であった。

本研究では、Ti の代わりに水素化チタン (TiH)、あるいは表面を窒化した Ti(N) を使うことで、Ti による HA の分解反応を抑制して複合材料を安定化し、残留応力を少なくするためには傾斜層にポアを導入して、Ti(N)/HA 傾斜機能材料あるいは Ti/HA 傾斜機能材料を作製することを試みた。

2 実験方法

原料のにはハイドロキシアパタイト (HA) (住友大阪セメント)、チタン金属 (Ti) (住友シチックス) 水素化チタン (TiH) (住友シチックス) を用いた。Ti あるいは TiH と HA とをメノウ製の乳鉢で 20 分間混合し、この混合粉末を黒鉛型に詰め、放電

プラズマシステム(イズミテック, SPS-1050)を用いて20MPaの加圧下, 真空中において1000~1150°Cの温度範囲で焼結し複合材料を合成した。表面を窒化したTi(N)の合成には, 45 μ m以下と150 μ m以下の2種類のTi粉を用い, 800~950°Cの温度範囲で15~180分間窒素(99.99%)を流しながら行った。Ti(N)とハイドロキシアパタイトとの混合はコンディショニングミキサー(シンキー製, MX-201)を用い, 表面被覆を破壊しないようにして行い, それを1000°Cで焼結して複合材料を合成した。Ti(N)とHAからの傾斜機能材料の合成には温度傾斜用黒鉛型を使用した¹²⁾。温度の測定は粉体試料の底のHA層に近い部分で行った。

水を用いたアルキメデス法により密度を測定した。X線回折装置(リガク, RAD-C)を用いて得られたX線回折パターンにより組織の同定を行った。表面を鏡面まで研磨し, 走査型電子顕微鏡(日本電子, JXA-8621)と光学顕微鏡(オリンパス, SZH)により組織観察をした。直径20mm, 厚さ5~7mmの試料を使い, 超音波探傷機(日立建機, ATS100)とデジタルストレージスコープ(岩崎通信機, DS6411)を用い, 超音波共振法により縦波と横波との速度を測定し, 弾性定数とポアソン比とを得た。9.8Nの荷重でビッカース硬度の測定を行い, 圧痕の角から発生したクラックの長さ求め, 密度とヤング率を使って破壊靱性値を求めた¹³⁾。

3 実験結果および考察

3.1 複合材料

TiとHAから, Ti30vol%-HAP70vol%, Ti50vol%-HAP50vol%, Ti70vol%-HAP30vol%, Ti80vol%-HAP20vol%のTi-HP複合材料を合成した。これらの複合材料は数日放置するとすべて崩壊し粉体になった。このTi-HP複合材料のX線回折図をFig.1に示す。Ti金属は残っているのが確認できる。Fig.2のHAのX線回折図と比べると, この複合材料中の回折ピークはHAがなくなり新しい化合物の生成を示している。Tで示した回折ピーク以外のピークは一種類の化合物によるものではなく, 既知の化合物に同定はできなかった。この複合材料を合成した温度ではHAは分解されない^{14,15)}。共存するTiの触媒反応により分解が促進されたことになる^{10,11)}。その分解生成物の

中には空气中で不安定な化合物が存在し, 複合材料が崩壊したと考えられる。

TiHとHAとからTable 1に示すTiH-HP複合材料を合成した。この合成中に600~850°Cの温度範囲で水素ガスの発生が

Fig.1 XRD patterns of composites:
(a) 50 vol% Ti-50 vol% HA and (b) 50 vol% TiH-50 vol% HA.

Fig.2 XRD pattern of hydroxyapatite.

Table 1 Properties of TiH-hydroxyapatite composites.

TiH (vol%)	HAP (vol%)	Bulk density (g/cm ³)	Hardness Hv (GPa)	Young's modulus (GPa)	Toughness (MPa·m ^{1/2})	Poisson's ratio
0	100	3.15	5.9±0.4	121	0.62±0.21	0.28
10	90	3.31	5.8±0.3	128	1.0±0.3	0.27
20	70	3.83	7.9±0.7	191	2.9±0.4	0.24
40	60	4.12	9.2±0.5	167	2.9±0.3	0.25
50	50	4.31	9.3±0.5	234	3.8±0.4	0.27
70	30	4.51	9.0±0.6	209	2.2±0.5	0.27

観測された。この複合材料は1年以上放置しても崩壊することなく元の形を維持できる。Fig.1に示すTiH-HP複合材料のX線回折図はTi-HP複合材料のそれとほぼ同じである。違いとしては、TiH-HP複合材料中に生成した化合物による回折ピークの幅がTi-HP複合材料中の化合物のそれより広がっていること、および強度の弱いIで示される回折ピークがなくなっていることである。空気中での安定性を回折ピークの幅の違いで説明するのは困難である。TiH-HA複合材料中にはほとんど生成していないIで示される化合物が、空気中で不安定であると仮定するとTi-HP複合材料の分解は説明できる。Table 1には合成温度、弾性定数、破壊靱性値を示す。複合化することでヤング率はTi金属のそれより大きくなっており、ポアソン比は小さくなっている。破壊靱性値はTi金属(80–120MPa・m^{1/2})のそれに比べて非常に小さい。TiH-HP複合材料中のTi部分は金属光沢をしており、Tiのほとんどは残っている。靱性が小さくなった理由に次の二つが考えられる。第1はTi金属へのリン(P)元素の固溶によるTiの低靱性化である。Fig.1のTiH-HP複合材料中の回折ピークのうちCで示される化合物はCaCO₃であり、これがHA(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)の分解で生成するとPが放出されるので、それがTi金属へ固溶し靱性を低下させたと考えられる。第2はTiとHAの熱膨張係数はそれぞれ8.7×10⁻⁶/°Cと13.6×10⁻⁶/°Cであり、この間の大きな差によって生じる残留応力による低下である。ビッカース硬度はTiの量が多くなるにつれて大きくなり、Ti金属の報告値(8–10GPa)に近づいている。ヤング率はTiの量が多くなるにつれて大きな値となり、TiH50vol%-HA50vol%の複合材料ではTiのヤング率(110GPa)の2倍以上になっている。この値はTi金属がセラミックス的になったことを示し靱性の低下と対応している。

3.2 Tiの表面窒化

150メッシュ以下のTi金属粉を900°Cと950°Cで窒化した結果と、45メッシュ以下のTiを使い表面を窒化しTi(N)を合成した結果をTable 2に示す。45メッシュ以下Ti粉をい、900°Cで窒化するとTi粉が固まって焼結し内部まで窒化され

なかった。窒化されることによる増量はTable 2に示すようであるが、すべてが窒化されると29.2%の増量になる。Ti(N)60vol%とHA40vol%とを1000°Cで焼結して複合材料を合成し、空気中に放置してクラックの生成を確かめた結果をTable 2に示した。900°C以上の高温で窒化したTi(N)とHPとから合成した複合材料にはクラックが生成した。800°Cで窒化したものでも60と120分のはクラックが生成しており、180分窒化することでクラックは生成しなくなる。この結果から窒化の条件を180°Cで180分とした。この条件で窒化して得られたTi(N)のX線回折図をFig.3に示す。窒素ガスは99.99%の純度で特に酸素を除くことをしていないため、酸化物のアナターゼが生成している。また、TiNとTi以外の回折ピークがあり、それがどんな窒素化合物に帰属するかは不明である。

Ti金属が緻密化される1000°CでTi(N)とHPとの複合材料を焼結したが完全には緻密化されない。その60vol%Ti(N)-40vol%HA複合材料のX線回折図をFig.4に示す。Tiによる回折ピークは存在している。TiNとHAによる回折ピークはなくなり、分解反応と反応とが起きていることが分かる。しかし、この分解反応がTi(N)の触媒作用によって促進されているかどうか

Fig.3 XRD pattern of partially nitrated Ti.

Fig.4 XRD pattern of composite of 60vol%Ti(N)-60vol%HA.

Table 2 Partial nitridation of titanium and its composite with HA.

Temp. (°C)	Time (min)	Weight gain (wt%)	Crack in composite***
900*	15	6.6	X
900*	30	7.5	X
950*	15	11.4	X
800**	60	3.8	X
800**	120	5.0	X
800**	180	6.3	O

*Ti < 150 mesh, ** Ti < 45 mesh and

***composite with HA at 1000°C for 15 min

かは不明である．この複合材料を空气中に放置しても安定であり，Ti(N)を使うことで空气中で不安定な化合物の生成を抑制することができた．

3.3 傾斜機能材料

TiH と HP とから傾斜機能材料を作製する試みを行った．温度傾斜をつけることができる黒鉛型を使い¹²⁾，TiH 金属層の温度を高くし，HP 層の温度を低くして焼結しても HP 層の焼結が進行して緻密になり，Ti と HA との熱膨張係数の違いにより HP 層にはクラックが生成した．このために Ti 層が緻密な TiH/HA 傾斜機能材料を作製することはできなかった．焼結温度を 800°C と低くし Ti 金属層の焼結を抑えると TiH/HA 傾斜機能材料を作製は可能になるが，Ti 層には多くのポアが入り機械的性質は低下する．

800°C で 180 分間窒化して得られた Ti(N) と HA とから Ti(N)/HA 傾斜機能材料を作製しその結果を Table 3 に示した．初めに Ti(N) 層と HA 層との間には Ti(N)80vol%-HA20vol%，Ti(N)60vol%-HA40vol%，Ti(N)40vol%-HA60vol%，Ti(N)20vol%-HA80vol% の各層を挟んだ傾斜機能材料を作製した．温度の低い底面の HA 層に近いところで温度制御し，その温度を Table 3 に示した．850°C で作製した材料にはクラックが生成し，750°C から 700°C と温度を低くしてもクラックの発生を止めることはできなかった．クラック発生理由として HA 層の焼結が進行し緻密になり残留応力が多くなるためと考え，焼結時の一番下の層を HA100vol% の代わりに 10vol% Ti(N)-90vol% HA，20vol% Ti(N)-80vol% HA と変え 850°C で焼結したがクラックの発生を防ぐことはできなかった．HA の割合をさらに少なくした 40vol% Ti(N)-60vol% HA を底面とし，900°C で焼結してクラックが入らない Ti(N)/HA 傾斜機能材料を作製することができた．この傾斜機能材料の Ti(N) 層にはポアが多く存在している．焼結時の Ti(N) 層の温度は約 1000°C と推定されるので，このようにポアが残ったものである．Ti(N) の焼結には 1050-1100°C 温度が必要であり，Ti(N) 層を緻密化するためには焼結温度を上げる必要があるが，40vol% Ti(N)-60vol% HA 層の焼結密度が大きくなり残留応力によってクラックが入るようになる．

金属層を緻密化するためには Ti(N) より低温で焼結する Ti を使う必要がある．しかし，Ti と HA とから空气中で不安定な化合物が生成するのを避けるために，80vol% Ti(N)-20vol% HA 層と Ti 層との間に Ti(N) 層を挟み，60vol% Ti(N)-40vol% HA，40vol% Ti(N)-60vol% HA の傾斜層からなる傾斜機能材料の作製を焼結温度 900°C で行った．端面の 40vol% Ti(N)-60vol% HA 層にはクラックが生成しなかった．この Ti/HA 傾斜機能材料の切断面の写真を Fig.5 に示す．この写真から分かるように，Ti 層は緻密である．Ti(N) 層にはポアが多く存在することが分かる．80vol% Ti(N)-20vol% HA，60vol% Ti(N)-40vol% HA，40vol% Ti(N)-60vol% HA 層にも多くのポアが存在するが，この写真では明確でない．このポアが残留応力を緩和しクラックの生成を抑制していると考えられる．

4 ま と め

- (1) チタン金属 (Ti) とハイドロキシアパタイト (HA) とから合成した Ti-HA 複合材料は室温で放置すると崩壊した．水素化チタン (TiH) と HA とから合成した TiH-HA 複合材料は安定であったが，その靱性は Ti に比べ非常に低下している．
- (2) TiH と HA から作製した TiH/HA 傾斜機能材料は Ti 層の密度をかなり低くすれば，HA 層にクラックが生成することはないが，その強度は低下し実用的でなくなる．
- (3) Ti を部分的に窒化した Ti(N) は HA との焼結性が悪くなる．HA 層を端面にするとクラックが生成し，代わりに 40vol%

Table 3 Fabrication of Ti(N)/HA FGM.

Ti(N)	Ti	HA	Temp.	Crack	Density of
(vol%)	(vol%)	(vol%)	(°C)	on HA	Ti(N) or Ti
100	-	100	850	X	X
100	-	100	800	X	X
100	-	100	750	X	X
100	-	90	850	X	X
100	-	80	850	X	X
100	-	60	850	O	X
100	-	60	900	O	X
-	100	60	900	O	O

Fig.5 SEM image of Ti/HA FGM.

Ti(N)-60vol%HA層とすることでクラックを除くことができる。しかし, Ti(N) 層には多くのポアが存在する。

- (4) 緻密な Ti/HA 傾斜機能材料は, Ti, Ti(N), 80vol% Ti(N)-20 vol% HA, 60vol% Ti(N)-40vol% HA, 40vol% Ti(N)-60vol% HA の構造である。40vol% Ti(N)-60vol% HA 層の HA は他の化合物に変わっている。

謝 辞

本研究は文部省科学研究費の特定領域研究 (B) (領域番号 725, No.11221203) の「複合機能化への材料協調設計」の研究として行われたものである。ここに関係者に対し御礼申し上げます。傾斜機能材料作製には東北大学金属材料研究所の新素材設計開発施設に所属する放電プラズマシステム (SPS) を使用した。これによって本研究が完成できたことに施設関係者に心から感謝いたします。

文 献

- 1) M.Jarcho, C.H.Bolen, M.B.Thomas, J.Bobick, J.F.Kay and R.H.Doremus: "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form", J. Mater. Sci., 11(1976)2027-2035.
- 2) G.De With, H.J.A.Van Dijk, N.Hattu and K.Prijs: "Preparation, Microstructure and Mechanical Properties of Dense Polycrystalline Hydroxyapatite", J. Mater. Sci., 16(1981)1592-1598.
- 3) D.S.Metsger, M.R.Rieger and D.W.Foreman: "Mechanical Properties of Sintered Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate Ceramic" J. Mater. Sci. Mater. Med., 10(1999)9-17.
- 4) S.R.Radin and P.Ducheyne: "Plasma Spraying Induced Changes of Calcium Phosphate Ceramic Characteristics and the Effect on in Vitro Stability", J. Mater. Sci. Mater. Med., 3(1992)33-42.
- 5) H.Ji, C.B.Ponton and P.M.Marquis: "Microstructural Characterization of Hydroxyapatite Coating on Titanium", J. Mater. Sci. Mater. Med., 3(1992)283-287.
- 6) M.Weinlaender, J.Beumer III, E.B.Kenney and P.K.Moy: "Raman Microprobe Investigation of the Calcium Phosphate Phases of Three Commercially Available Plasma-Flame-Sprayed Hydroxyapatite-Coated Dental Implants", J. Mater. Sci. Mater. Med., 3(1992)397-401.
- 7) R.McPherson, N.Gane and T.J.Bastow: "Structural Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings", J. Mater. Sci. Mater. Med., 6(1995)327-334.
- 8) T.W.Bauer, B.N.Stulberg, J.Ming and R.G.T.Geesink: "Uncemented Acetabular Components: Histologic Analysis of Retrieved Hydroxyapatite-Coated and Porous Implants", J. Arthroplasty, 8(1993)167-177.
- 9) J.E.Dalton and S.D.Cook: "In Vivo Mechanical and Histological Characteristics of HA-Coated Implants Vary with Coating Vendor", J. Biomed. Mater. Res., 29(1995)239-245.
- 10) P.Ducheyne, S.Radin, M.Heughebaert and J.C.Heughebaert: "Calcium Phosphate Ceramic Coatings on Metallic Porous Surfaces. The Effect of Structure and Composition on the Electrophoretic Deposition, Vacuum Sintering, and In Vitro Dissolution", Biomaterials, 11(1990)244-254.
- 11) J.Weng, X.Liu, X.Zhang and X.Ji: "Thermal Decomposition of Hydroxyapatite Structure Induced by Titanium and its Dioxide", J. Mater. Sci. Lett., 13(1994)159-161.
- 12) M.Omori, A.Okubo, G.H.Kan and T.Hirai: "Preparation and Properties of Polyimide/Cu Functionally Graded Material", 4th. Int. Symp. Functionally Graded Mater., Tsukuba, Ed by I.Shiota and Y.Miyamoto, Elsevier, Amsterdam, (1996)767-772.
- 13) G.R.Anstis, P.Chantikul, B.R.Lawn and D.B.Marshall: "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements", J. Am. Ceram. Soc., 64(1981)533-538.
- 14) K.De Groot: "Bioceramics Consisting of Calcium Phosphate Salts", Biomaterials, 1(1980)47-50.
- 15) P.Van Landuyt, F.Li, J.P.Keustermans, J.M.Streydio, F.Delannay and E.Munting: "The Influence of High Sintering Temperatures on the Mechanical Structures", J. Mater. Sci. Mater. Med., 6(1995)8-13.