

窒化チタンセラミックスの3次元ヘテロ構造制御による 多機能バイオマテリアルの創製

静岡大学 工学部機械工学科 菊池将一

Formation of Multi-Functionalized Biomaterial Having Three-dimensional Heterogeneous
Titanium-Nitride Ceramics

Shoichi Kikuchi

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Shizuoka University

本研究では、窒化処理と粉末冶金を組み合わせることにより、3次元ヘテロ構造を有する工業用純チタン製バイオマテリアルを創製した。具体的には、チタン粉末表面に窒化チタンセラミックスを形成させた後、放電プラズマ焼結により固化成型した。その結果、「3次元ヘテロ構造チタン」の窒素分布は、粉末窒化温度と焼結温度の両者に依存して変化することを明らかにした。とくに低温で焼結した場合、窒素はネットワーク状に分布した。さらに、「3次元ヘテロ構造チタン」の力学特性についても検討を加え、粉末窒化温度が高い場合には摩耗特性が、粉末窒化温度が低い場合には強度特性が向上した。

Commercially pure (CP) titanium-based biomaterials having three-dimensional heterogeneous structures were fabricated using nitriding and powder metallurgy. CP titanium powders having titanium-nitride ceramics pre-treated with nitriding were consolidated by spark plasma sintering. The heterogeneous nitrogen profile depended on both the powder nitriding and sintering temperatures. In particular, CP titanium having three-dimensional heterogeneous structures that is fabricated by powders treated with high-temperature nitriding exhibited high wear resistance, whereas CP titanium that is fabricated by powders treated with low-temperature nitriding had high strength.

1. はじめに

チタンは優れた生体適合性を有しているため、構造材料のみならずカラダに接触する生体材料としても実用されている¹⁾。なかでも、チタンは咬合や歩行の動作によって負荷が生じるインプラントに実用され²⁾、「硬組織代替材料」としての役割を担っている。そのため、チタン製インプラントには準静的な力学特性はもちろんのこと、動的な力学特性が求められる。

また、インプラントや固定器具のネジ部では摩耗による緩みが生じたり、発生した摩耗粉が金属イオン溶出を促進するために金属アレルギーを引き起こす。さらに、生体内は有機物を含んだ体液で満たされ、金属製インプラントは腐食しやすい環境にある³⁾。したがって、チタン本来の良好な耐食性や生体適合性を維持しつつ、強度特性や摩耗特性といった複数の機能を高めたバイオマテリアルを創製できれば有用といえる。

そこで本研究では、チタンの複数の機能を高めるため、高硬さの窒化チタンセラミックスを3次元状に配置する着想に至った。窒化処理と粉末冶金を組み合わせることにより、「強くて擦れにくい窒化相」と「腐食されにくいチタン母相」を周期配置する狙いである(Fig.1)。そのため、チタン本来の特性を維持しながら他の機能を付与する「多機能化」が期待できる。本研究では、毒性元素を有していない工業用純チタンを対象に、3次元ヘテロ構造の創製方法を確立するとともに、その力学特性について検討を加えることを目的とした。

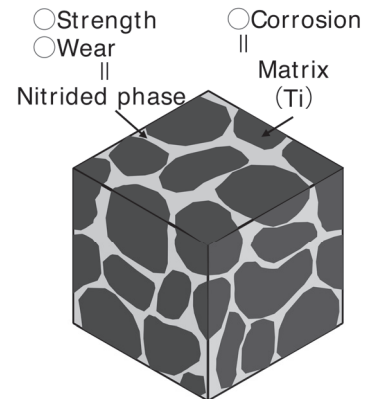


Fig.1 Schematic illustration of titanium having three-dimensional heterogeneous titanium-nitride ceramics.

2. 実験方法

2.1 粉末窒化処理

3次元ヘテロ構造チタンは、表面に窒化チタンセラミックスを含むチタン粉末を焼結することにより作製することができる。ここで、既製品の窒化セラミックス粉末を用いても問題ないが、著者はチタン粉末の組成がその後の焼結過程における組織変化に及ぼす影響について検討を加えるため、窒化処理を施したチタン粉末を用いている。具体的には、平均直径 $25.6\mu\text{m}$ の工業用純チタン粒子(大阪チタニウムテクノロジーズ製 TILOP-45)に対して、処理温度 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、処理時間5時間、ガス比 $\text{H}_2:\text{N}_2=13:5$ の条件のもとプラズマ窒化を施した⁴⁻⁷⁾。

Fig.2に、純チタン粉末の結晶構造をX線回折(X-ray diffraction: XRD)により分析した結果を示す。同図から、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 窒化粉末には α -Tiの回折ピークのみならず窒化チタンセラミックス(Ti_2N)のピークが認められる。これに対して、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 窒化粉末には Ti_2N の回折ピークは認められず、未窒化粉末と同様、 α -Tiの回折ピークのみ検出された。X線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)分析も行った結果、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 窒化粉末にはN1sスペクトルが検出されたことから、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 窒化粉末には窒素拡散層のみが形成していると考えられる。

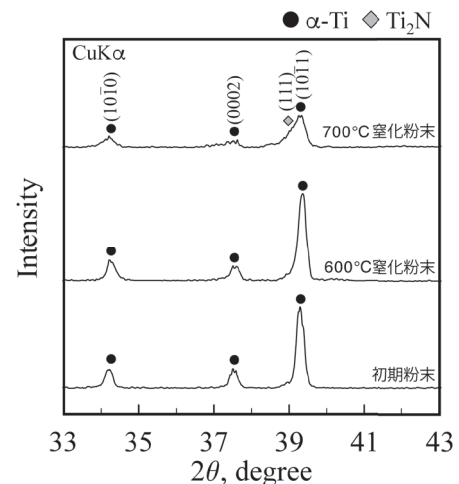


Fig.2 XRD patterns of titanium powders⁴⁾.

以上から、窒化温度によって粉末表面への窒素拡散量が変化し、窒化層組成の異なる工業用純チタン粉末を作製した。本研究の範囲では、表面に窒化チタンセラミックスを有する $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 窒化粉末と、窒素拡散層のみを有する $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 窒化粉末である。

2.2 放電プラズマ焼結(SPS)

窒化したチタン粉末を放電プラズマ焼結(Spark plasma sintering: SPS)によって固化成型し、3次元ヘテロ構造窒化チタンを作製した。具体的には、窒化チタン粉末を、焼結温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保持時間30分、焼結圧力 50 MPa の条件のもとで焼結を行い、焼結体(直径 15 mm 、厚さ 10 mm)を作製した。窒化粉末焼結体を各種試験片に機械加工

した後、耐水研磨紙(#80~#4000)およびSiO₂懸濁液を用いて試験片表面を鏡面状に仕上げ、供試状態とした。比較のため、未窒化チタン粉末を800℃で焼結したサンプルも作製した。

3. 実験結果および考察

3.1 3次元ヘテロ構造チタンの微視組織

Fig.3に、EPMAにより得られた窒化チタン粉末焼結体の窒素マップを示す⁵⁾。同図より、窒化粉末焼結体には窒素検出強度の高い領域と低い領域が混在していることがわかる。これは、表面のみを窒化したチタン粉末を焼結することにより、ヘテロ窒化相が形成されることを示す結果である。次に、焼結体の窒素分布に及ぼす粉末窒化温度の影響に注目すると、700℃窒化粉末焼結体の窒素検出強度は、600℃窒化粉末焼結体と比較して高いことがわかる。これは前述の通り、窒化温度の上昇に伴ってチタン粉末表面の窒素量が増加することに起因している。

さらにFig.3において、粉末窒化温度によらず800℃焼結体の窒素はネットワーク状に分布していることがわかる。これに対して、1000℃以上の温度で作製した窒化粉末焼結体にはネットワーク状の窒化相は観察されず、窒素検出強度の高い領域が広がる傾向が認められる。このことから、チタン粉末表面に存在する窒素は、SPS焼結過程で3次元的に周囲に拡散し、その結果ヘテロ窒化相が形成されると考えられる。以上から、窒化チタン粉末焼結体の窒素分布は、粉末窒化温度と焼結温度の両者に依存して変化する。

ここでヘテロ窒化相形成の狙いは、チタン本来の良好な耐食性を維持することである。そのため、XPSによって、窒化チタン粉末焼結体の結合エネルギーを詳細に分析した。Fig.4に、O1sスペクトル⁴⁾を示す。同図のO1sスペクトルに注目すると、窒化粉末焼結体には未窒化粉末焼結体と同様にTiO₂由来のスペクトルが認められた。このことは、窒化粉末焼結体には窒化相のみならずチタンの不動態皮膜が存在していることを意味して

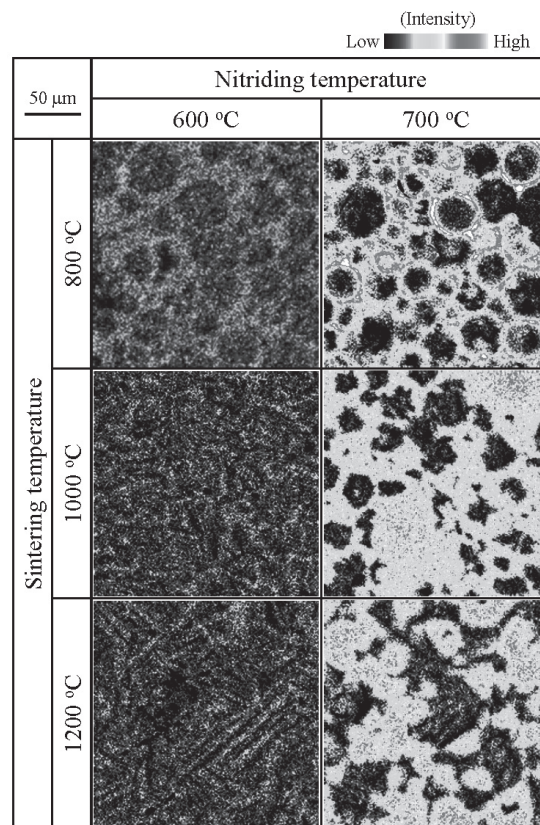


Fig.3 Nitrogen maps for titanium sintered compacts analyzed by EPMA⁵⁾.

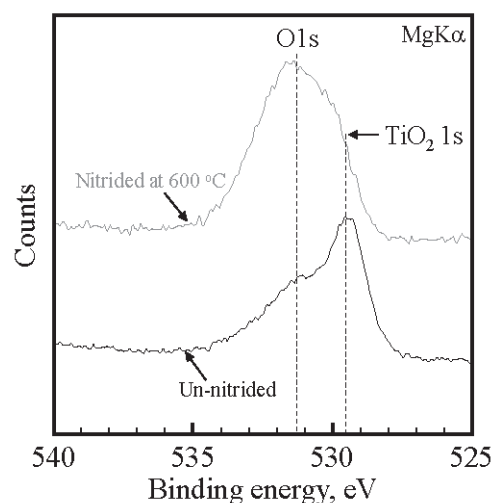


Fig.4 O 1s spectra for titanium sintered compacts⁴⁾.

いる。したがって、第1章で述べた狙い通りの組織制御が実現できたといえる。

3.2 強度特性

ヘテロ窒化相を有するチタン焼結体に対して、引張試験を行った。Fig.5に、各焼結体の引張強さ値を示す。同図より、600 °C 窒化粉末焼結体の引張強さは未窒化粉末焼結体と比較して高いことがわかる。さらに、600 °C 窒化粉末焼結体の引張強さは焼結温度に依存して変化し、1000 °C 焼結体が最大値を示した。これは焼結体の硬さのみならず、窒素分布やチタン結晶組織(等軸粒または針状組織)⁵⁾に起因していると考えられる。一方で、700 °C 窒化粉末焼結体の引張強さは低い値を示した。引張試験過程において、700 °C 窒化粉末焼結体はほとんど塑性変形することなく破断に至ったため、窒素拡散による脆化がチタンの力学特性に悪影響を及ぼしたと考えられる。

したがって、粉末窒化温度を適切に選定することにより、ヘテロ窒化相は工業用純チタンの高強度化に寄与することが明らかとなった。

3.3 摩擦摩耗特性

チタン基バイオマテリアルには、動的な力学特性も求められる。Fig.6に、ボールオンディスク試験後の摩耗痕プロファイル⁵⁾を示す。同図より、700 °C 窒化粉末焼結体の摩耗痕は、未窒化粉末焼結体と比較して狭く、浅いことがわかる。このことは、バイモーダル窒化相の形成によってチタンの摩耗特性が向上したことを意味している。これに対して600 °C 窒化粉末焼結体には、未窒化粉末焼結体よりも広く、深い摩耗痕が形成された。摩耗痕プロファイルをもとに比摩耗量を算出した結果、700 °C 窒化粉末焼結体の比摩耗量は未窒化粉末焼結体と比較して少ないこと、一方で600 °C 窒化粉末焼結体の比摩耗量は多かった。焼結温度によっても比摩耗量は変化するものの、摩耗特性に対しては粉末窒化温度が支配的であることが明らかとなった。

以上から、バイモーダル窒化チタンの摩耗特性は、粉末窒化温度と焼結温度の両者により変化し、とくに窒素拡散量が著しく影響を及ぼす知見が得られた。

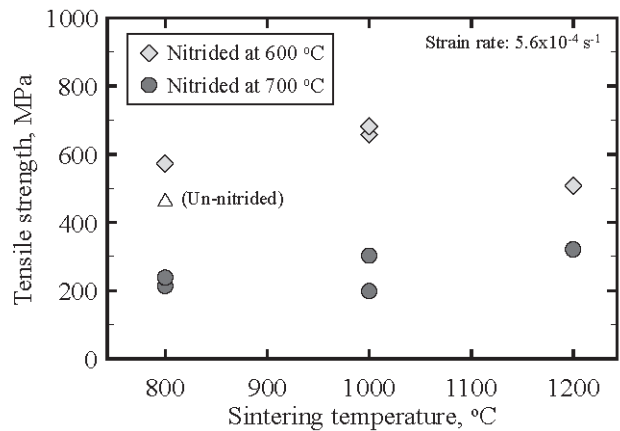


Fig.5 Tensile strengths of titanium sintered compacts as a function of the sintering temperature⁴⁾.

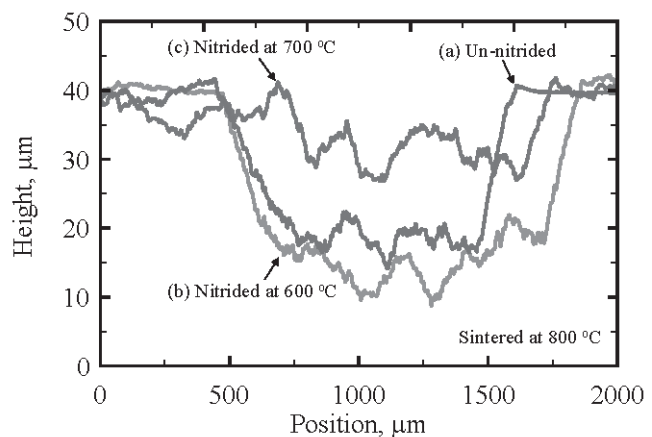


Fig.6 Profiles of wear tracks on the surfaces of titanium sintered compacts⁵⁾.

4. 結論

本研究では、多機能なチタン基バイオマテリアルを開発するに至った背景や、ヘテロ窒化相の創製および諸特性について検討を加えた。その結果、窒化チタンセラミックスを有する粉末を放電プラズマ焼結によって固化成型することにより、ヘテロ窒化相を有するチタン焼結体を作製することができる。また、ヘテロ窒化チタンの窒素分布は、粉末窒化温度と焼結温度の両者に依存して変化し、耐腐食性の不働態皮膜を併せ持つ。最後に、ヘテロ窒化チタンの力学特性は、粉末窒化温度と焼結温度の両者に依存して変化し、とくに粉末窒化温度が高い場合には摩耗特性が、粉末窒化温度が低い場合にはチタンの強度特性が向上する。

5. 謝辞

本研究は、2019年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。記して謝意を表す。

6. 参考文献

- 1) 堀内孝, 村林俊, 医用材料工学, コロナ社 (2006).
- 2) 塙隆夫, チタン, 64, 107 (2016).
- 3) 山本玲子, まてりあ, 43, 693 (2004).
- 4) S. Kikuchi, H. Akebono, A. Ueno, and K. Ameyama, Powder Technol., 330, 349 (2018).
- 5) S. Kikuchi, S. Suzuki, and H. Akebono, Mater. Trans., 61, 2284 (2020).
- 6) K. Fujita, M. Ijiri, Y. Inoue, and S. Kikuchi, Adv. Mater., 33, 2008298 (2021).
- 7) 菊池将一, 藤田佳佑, 井尻政孝, 井上陽一, まてりあ, 61, 153 (2022).