

科学研究費補助金研究成果

研究種目： 挑戦的萌芽研究

研究期間： 2008～2009

課題番号： 20656019

研究課題名 (和文) ハイドロキシアパタイトーチタン医用傾斜機能材料のMIM法による創生技術と強度評価

研究課題名 (英文) Fabrication of Hydroxyapatite-Titanium Biocompatible Functionally Graded Materials by Metal Injection Molding Method and Their Strength Evaluation

研究代表者

東郷 敬一郎 (TOHGO KEIICHIRO)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号： 10155492

研究成果の概要 (和文)：

本研究は、ハイドロキシアパタイト(HAp)あるいは部分安定化ジルコニア (PSZ) とチタン(Ti)を組み合わせたセラミックスと金属からなる医用傾斜機能材料の創生するための基礎技術を確立することと、その材料の強度特性を解明することを目的に行われ、以下の結果が得られた。

- (1)ホットプレス法および金属射出成形 (MIM) 法によりPSZ-Ti系非傾斜複合材料は作成できるが、HAp-Ti系複合材料は焼結後2週間から数ヶ月で経年割れを生じた。HAp-Ti系複合材料の割れは熱膨張係数のミスマッチによるHAp相の引張焼結残留応力によるものと推察される。
- (2)原料粉末、焼結HAp、焼結PSZ、焼結Ti、焼結複合材料について、X線回折解析 (XRD) により構造解析を行った結果、焼結複合材料にはTiの反応化合物が生成されていること、Ti相が酸化チタンTiO_xとなっていることが分かった。
- (3)PSZ-Ti系傾斜機能材料の曲げ強度と破壊靱性は、Ti体積率の増加とともに低下することを明らかにした。Ti体積率の増加とともに破壊靱性が向上しないのは、Ti相がTiO_xとなり脆化することによるものと推察される。

研究成果の概要 (英文)：

This was fundamental study for fabrication of biocompatible functionally graded materials consisting of hydroxyapatite (Hap) or partially stabilized zirconia (PSZ) and titanium (Ti) and their mechanical properties. The obtained results are as follows:

- (1) PSZ-Ti composites can be fabricated by hot-pressing method and metal injection molding (MIM) method. However, HAp-Ti composites are broken in two weeks to few months after sintering. This might be caused by tensile residual stress due to miss match of thermal expansion coefficients between HAp and Ti.
- (2) According to X ray diffraction analysis, in the sintered composites the reaction compounds of Ti and titanium oxide are created.
- (3) The bending fracture strength and fracture toughness of PSZ-Ti composites decrease with an increase in Ti volume fraction. This might be caused by embrittlement due to the titanium oxide.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：複合材料・物性、医用傾斜機能材料、粉末冶金法、金属射出成形法、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

人の骨は高齢化するにつれ、その密度も減少し、破損しやすくなり、そのときの治療のよりよい方策を考えるとき、その破損した骨の部分の代替となる材料およびその成形方法が重要となる。ハイドロキシアパタイト (HAp) は人間の骨や歯のような硬い組織の主要な構成物質であるリン酸カルシウムの一形態であり、生体親和性を示すセラミックス系の材料である。人間の体内の骨などの代用品として埋め込むと、そこに天然の骨芽細胞などの細胞組織が内部に浸透し、既存の細胞と接着するという高い生体親和性を示す。このような理由から、医療用インプラント材料としての利用が大いに期待されるため、人口骨・人口歯根などとして医療分野においてすでに商品化もされている。しかしそれ単体では機械的強度が著しく低く脆いため、人間の骨や歯が受ける高い応力のもとでの使用には限界がある。また、生体適合セラミックスとして部分安定化ジルコニア (PSZ) が用いられている。PSZ は応力誘起相変態により、セラミックスの中でも高い破壊靱性を有し、生体中で不活性であることが知られている。しかし、金属に比べて低いセラミックスの靱性はインプラントへの適用上の課題となっている。一方、金属材料のチタン (Ti) は、細胞毒性を示さず、高い生体適合性を有し、高い強度・靱性などを示すことから、人口関節など高応力下で使用されるインプラント材料として利用されているが、耐摩耗性などに課題が残されている。

インプラント材料として、この HAp の高い生体親和性、PSZ の高い生体不活性、耐摩耗性と Ti の高い機械的特性を最大限に引き出す方法としては、インプラントの表面を HAp や PSZ で覆い、内部にいくにしたがって組成が連続的に変化し Ti となる傾斜機能材料の概念を取り入れることが考えられる。

本研究の最終的な目標は、HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系の医用傾斜機能材料の創生技術を確立することと強度特性を解明することである。

2. 研究の目的

本研究では、医用傾斜機能材料の創生の第 1 段階として、HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系を対象とし傾斜機能材料の各層を構成する HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系複合材料の創生と強度特性の評価を行う。

創生技術として、ニアネットシェイプ成形の粉末冶金法を採用し、ホットプレス (HP) 法と金属射出成形 (MIM) 法を用いる。HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系複合材料について、HP 法と MIM 法による焼結条件について検討し、創成の可能性を明らかにする。また、作製した複合材料について、相対密度、硬さ、ヤン

グ率、曲げ破壊強度、破壊靱性等の機械的特性を明らかにする。

3. 研究の方法

HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系医用傾斜機能材料の創生を目標とし、組成割合を変えた複合材料の HP 法、MIM 法による創生技術を開発し、その材料の強度特性を解明するために、以下の項目について研究を行う。

(1) HAp 粉末、PSZ 粉末と Ti 粉末からなる HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系複合材料の HP 法、MIM 法による焼結の可能性および最適な焼結条件を明らかにする。

(2) HP 法、MIM 法により、HAp、PSZ と Ti の配合割合を変えた成分比の異なる非傾斜複合材料を 100% HAp から 100% Ti までの全成分組成にわたって作製できる同一の焼結条件を見出す。具体的には、原材料を混合するボールミルの条件、焼結条件、さらに MIM 法の場合は樹脂の種類、脱樹脂条件などについて最適化を行う。

(3) 作製された非傾斜複合材料について変形、破壊試験および X 線回折分析を行い、強度特性と成分組成の関係を明らかにする。

4. 研究成果

4.1 MIM 法による複合材料の創生

HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系について、HAp 粉末と Ti 粉末の割合、PSZ 粉末と Ti 粉末の割合を種々に変え、さらに樹脂の種類、脱脂条件、焼結条件を種々に変えて複合材料の作製を試みた。

その結果、HAp-Ti 系については、成形はできるものの、経年劣化により焼結後 2 週間から 4 週間で破壊した。これは、HAp の熱膨張係数が Ti より大きいことにより、焼結後 HAp 相に引張残留応力が生じるためと考えられる。

PSZ-Ti 系については、組成の全範囲に渡り焼結可能であり、相対密度は 70%~90% の範囲にあった。ただし、ヤング率、硬さは、図 1、図 2 に示すように、相対密度を考慮した予測よりもかなり低く、特に 50%~90% Ti の複合材料において、焼結結合が進んでいないようである。

4.2 HP 法による複合材料の創生

HAp-Ti 系、PSZ-Ti 系について、HAp 粉末と Ti 粉末の割合、PSZ 粉末と Ti 粉末の割合を種々に変えて複合材料の作製を試みた。

その結果、HAp-Ti 系については、相対密度の高い焼結体が成形できるものの、経年劣化により焼結後数か月で破壊した。これは、同様に焼結後 HAp 相に引張残留応力が生じるためと考えられる。このことから、HAp-Ti 系の複合材料の創生はかなり難しいこと

が分かる。

PSZ-Ti 系については、組成の全範囲に渡り相対密度ほぼ 100%の焼結体が成形可能で

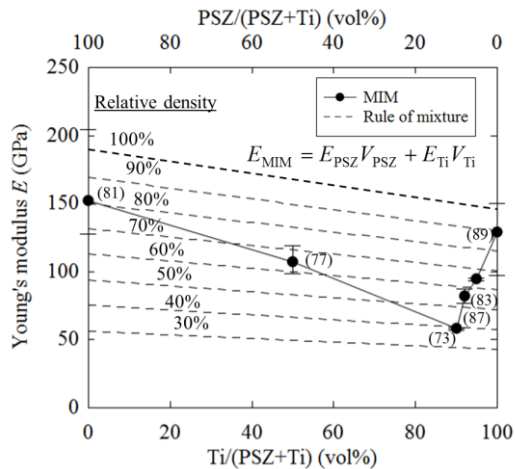


図 1 MIM 法による PSZ-Ti 系のヤング率 (図中の数字は相対密度)

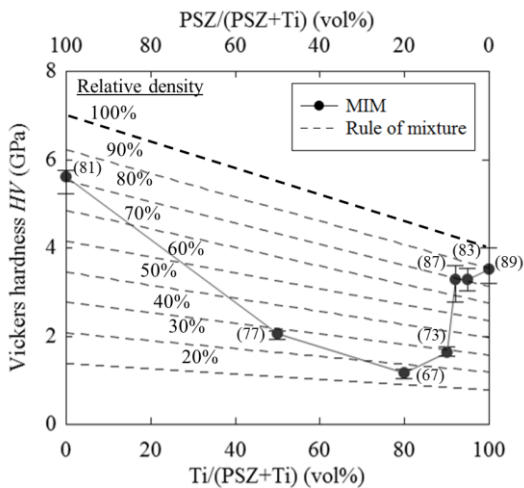
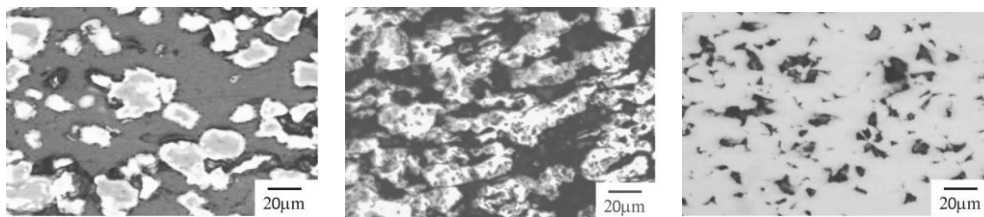


図 2 MIM 法による PSZ-Ti 系の硬さ (図中の数字は相対密度)

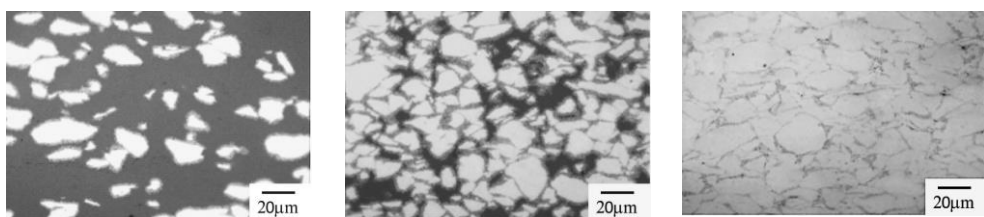


(a) 80% HAp

(b) 50% HAp

(c) 20% HAp

図 3 HAp-Ti 系複合材料の微視組織.



(a) 80% PSZ

(b) 50% PSZ

(c) 20% PSZ

図 4 PSZ-Ti 系複合材料の微視組織.

あった。

4.3 複合材料の機械的特性

4.1 で示したように、MIM 法では両複合材料とも十分な強度特性を有する焼結体を成形できなかった。そこで、以下、HP 法により作製された複合材料を中心に、MIM 法により作製された複合材料の結果も含めながら反応生成物の分析結果、機械的特性について紹介する。

4.3.1 複合材料の組織観察

図 3、図 4 に、HP 法により作製した HAp-Ti 系複合材料、PSZ-Ti 系複合材料の組織観察写真を示す。HAp-Ti 系複合材料においては、HAp リッチの複合材料において、Ti 粒子と HAp マトリックスの間に小さな欠陥が見られるが、大きなボイドや欠陥は見られない。しかし、焼結後、数か月で表面に微小き裂が発生し、最終的に粉々に破壊した。このような経年割れは HAp 体積率が増加するほど顕著であるが、一方、80%以上の HAp を含む複合材料では見られなかった。PSZ-Ti 系複合材料においては、Ti 相と PSZ 相の界面に反応相と思われる灰色の領域が認められた。大きなボイドや欠陥は認められず、経年割れも生じなかった。

4.3.2 複合材料における反応生成物

図 5 に、HAp、PSZ、Ti の原材料と焼結後の XRD パターンを示す。HAp と Ti では、原材料と焼結後で全く同じ XRD パターンとなっており、焼結により反応生成物などは形成されていないことが分かる。一方、PSZ では、焼結により、 ZrO_2 単体のピークが消え、 $(ZrO_2)_x(Y_2O_3)$ の立方晶あるいは正方晶のピークが表れており、相変態が生じたことが分かる。

図 6 は、混合粉末と焼結後の複合材料の XRD パターンを示したものである。混合粉

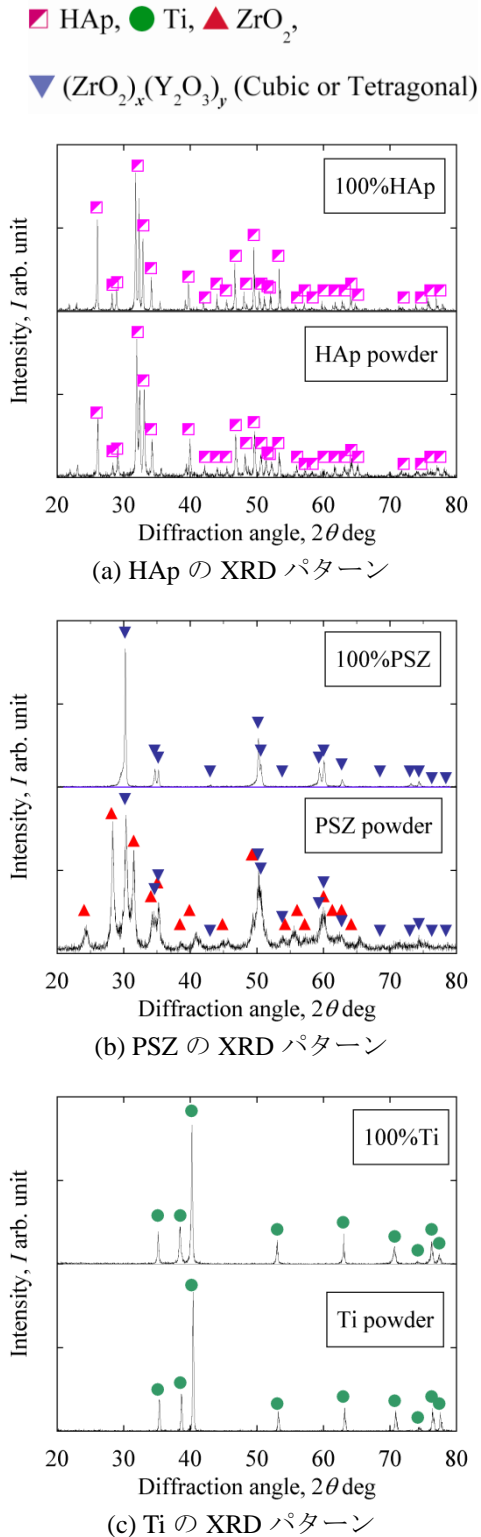


図5 原材料と焼結体の XRD パターン
 末のパターンはHAp、PSZ、Tiのパターンから成っているが、複合材料のパターンはこれらとは異なるピークが観察される。HAp-Ti系複合材料においては、カルシウム、リン、酸素、Tiからなる化合物のピークが見られる。また、PSZ-Ti系複合材料においては、ZrO₂、Ti₂ZrOおよびTiO_{0.5}のピークが

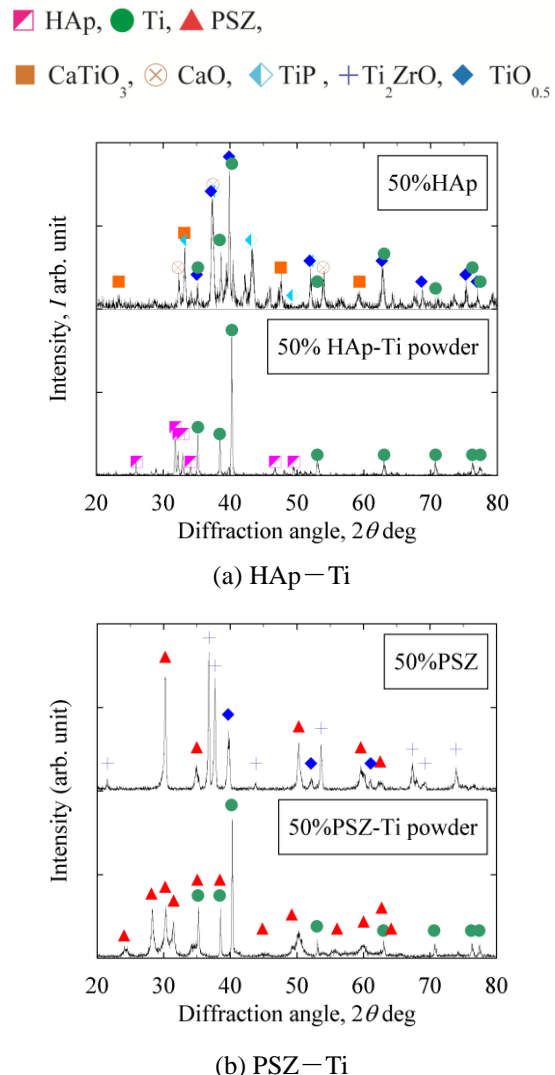


図6 混合粉末と焼結後の複合材料の XRD パターン

見られ、純Tiのピークが見られない。両複合材料において、焼結により種々の反応生成物が形成されていることが分かる。

4.3.3 複合材料の機械的特性

図7は、HAp-Ti系複合材料の経年割れが生じる前に曲げ破壊試験を行い、ヤング率、曲げ破壊強度とTi体積率の関係を示したものである。破壊は、純Tiを除く組成の全範囲で、弾性変形の後、脆性的に生じた。ヤング率は、混合則による予測と比べると、10%~20%Tiで低下し、30%~90%Tiで高くなっている。また、曲げ強度は、20%Tiまで変化せず、その後Ti量の増加とともに上昇する傾向にある。ヤング率と曲げ強度の非常に複雑な挙動は、経年割れと関連しているものと思われる。

図8は、PSZ-Ti系複合材料の曲げ破壊試験によるヤング率、曲げ強度とTi体積率の関係を示したものである。破壊は、純Tiを除く組成の全範囲で、弾性変形の後、脆性的に生じ

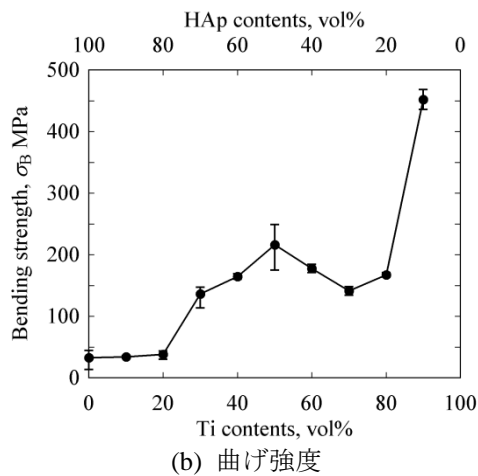
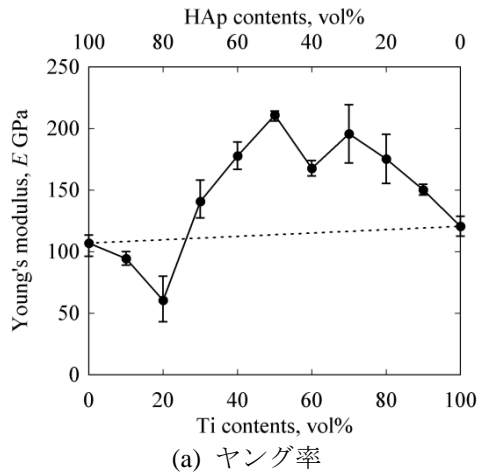


図7 HAp-Ti系複合材料の曲げ破壊試験結果。ヤング率は、組成の全範囲において混合則による予測よりも高く、曲げ強度は、PSZの強度がTiの強度よりもかなり高いため、Tiの増加とともに低下している。経年割れを生じないPSZ-Ti複合材料においても、ヤング率が上昇し、脆性的な破壊で曲げ強度がさほど高くないのは、反応生成物、特にTiO_xが形成されたためと推察される。

なお、図8の曲げ強度には、MIM法による結果も示している。当然のことながら、HP法による結果よりも低強度となっている。

図9は、HAp-Ti系複合材料とPSZ-Ti系複合材料のVickers硬さを示したものである。これらのVickers硬さとTi体積率の関係は、ヤング率とTi体積率の関係と非常に類似していることが分かる。

図10は、PSZ-Ti系複合材料の圧子押し込み法と三点曲げによる破壊靱性値とTi体積率の関係を示したものである。破壊靱性は、Ti体積率の増加とともに低下し、80%Ti以上の体積率で上昇することがわかる。また、MIM法による複合材料は、HP法による複合材料よりも若干高い破壊靱性となっており、残存している空孔がき裂を停止する働きを有している可能性がある。

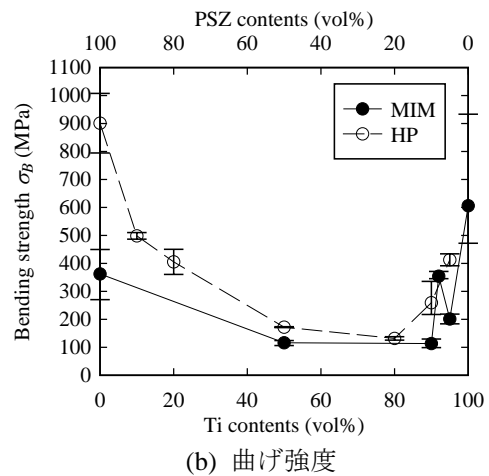
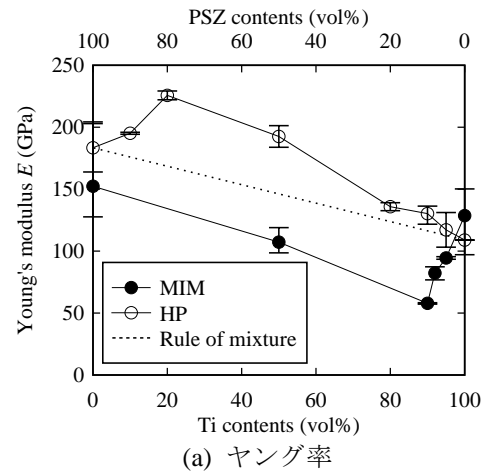


図8 PSZ-Ti系複合材料の曲げ破壊試験結果

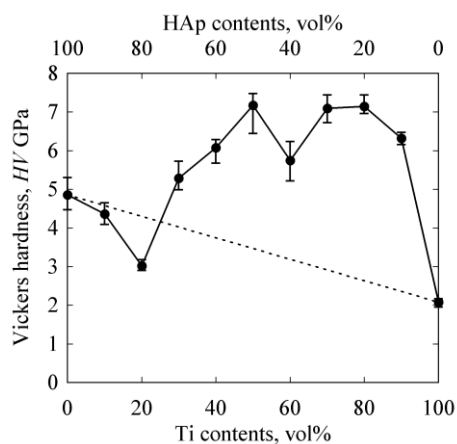
以上のことより、HAp-Ti系複合材料の創生は経年割れを起こすことから極めて困難であること、PSZ-Ti系複合材料においては、MIM法、HP法による複合材料の創生は可能であるが、Tiの延性、強度を引き出すためには、Tiの酸化を抑制する必要があることが分かった。

5. 主な発表論文等

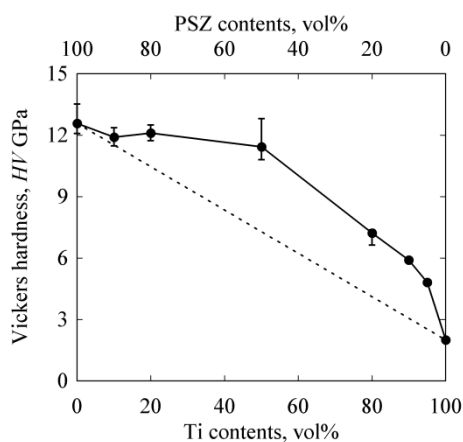
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① T. Fujii, K. Tohgo, K. Wakazono, H. Araki, M. Ishikura, Y. Shimamura, Effect of Material Composition on Mechanical Properties of Ceramics-Metal Composite Materials, Key Engineering Materials, Vols.462-463, 2011, pp.100-105.
- ② T. Fuji, K. Tohgo, H. Araki, K. Wakazono, M. Ishikura, Y. Shimamura, [Fabrication and strength evaluation of biocompatible ceramic-metal composite materials](#), Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol.4, No.11, 2010,



(a) HAp-Ti 系複合材料



(b) PSZ-Ti 系複合材料

図9 複合材料の Vickers 硬さ

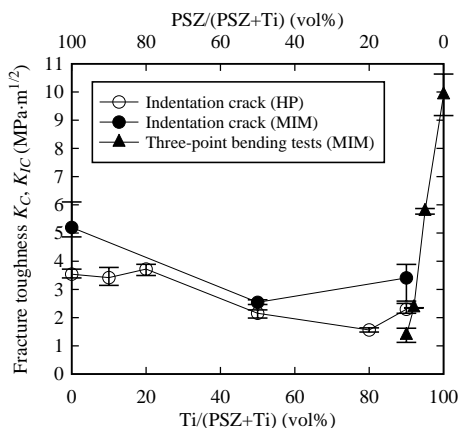


図10 PSZ-Ti 系複合材料の破壊靱性
pp.1699-1710.

[学会発表] (計 6 件)

- ① T. Fujii, K. Tohgo, M. Ishikura, Y. Shimamura, Evaluation of Mechanical Properties of PSZ-Ti Biocompatible Composite Fabricated by MIM Method, ATEM'11, p.292, 2011.9.21, Kobe, Japan.
- ② T. Fujii, K. Tohgo, K. Wakazono, H. Araki,

M. Ishikura, Y. Shimamura, Effect of Material Composition on Mechanical Properties of Ceramic-Metal Composite Materials, FEOSF2010, 2010.6.7, Malaysia.

- ③ T. Fujii, K. Tohgo, H. Araki, K. Wakazono, M. Ishikura, Y. Shimamura, Fabrication and Strength Evaluation of Biocompatible Ceramic-Metal Composite Materials, 2010 M&M International Symposium for Young Researchers, Proc. 2010 M&M international symposium for young researchers, 304(CD-ROM), 2010.3, Los Angeles.
- ④ 石倉正貴, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, 金属射出成型法による PSZ-Ti 生体適合複合材料の製作と強度評価, 日本機械学会第 18 回機械材料・機械加工技術講演会, 東京, CD-ROM241(3p), 2010.
- ⑤ 石倉正貴, 藤井朋之, 東郷敬一郎, 島村佳伸, 金属射出成型法による PSZ-Ti 生体適合複合材料の創生と強度評価, 日本機械学会東海支部代 59 期総会講演会, 名古屋, pp.345-346, 2010.3.9.
- ⑥ 石倉正貴, 若園達知, 東郷敬一郎, 荒木弘安, 島村佳伸, 部分安定化ジルコニア-チタン系複合材料の作製と強度評価, 日本機械学会 M&M2009 材料力学カンファレンス, 札幌, 2009.7.25.

[その他]

<http://mechmat.eng.shizuoka.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

2008 年度代表者

荒木 弘安 (ARAKI HIROYASU)

静岡大学・工学部・助教

研究者番号: 60115433

2009 年度代表者

東郷 敬一郎 (TOHGO KEIITIRO)

静岡大学・工学部・教授

研究者番号: 10155492

(2) 研究分担者

島村 佳伸 (SHIMAMURA YOSHINOBU)

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号: 80272673