

プロジェクト報告 構造機能先進材料デザイン研究拠点の形成

医療器具用ロータス型ポーラスチタンおよびチタンコーティングロータス型 ポーラスステンレス鋼の作製

大阪大学・産研・金属材料プロセス研究分野 池田輝之，玄丞均，中嶋英雄

1. はじめに

人工骨，人工歯根などに用いられる金属素材には，第一に生体適合性が要求される．現在，それらの素材としては主にチタンやステンレス鋼などが用いられている．ステンレス鋼が用いられるのは，耐食性に非常に優れるためであるが，合金そのものが生体との親和性に優れているわけではない．チタンは，生体親和性に非常に優れているため，現在，さらなる生体親和性の向上を目指してチタンの表面改質が活発に研究されている．しかし，ヤング率が実際の骨と比較して大きすぎることは問題視されており，また，チタンは生体親和性が良好であるとはいえ，生体にとっては異物であることには変わりはない．もし，多孔質（ポーラス）金属を人工骨として使用することが出来れば 図 1 に示すようにその孔の中に骨細胞等の生体細胞が成長することが期待され，骨との物理的結合性の向上およびさらなる生体親和性の向上につながるとともに，ヤング率を実際の骨と同程度となるように低下させるような材料設計も可能となる．

我々の研究グループでは，水素あるいは窒素ガス中で金属を溶融させたのち凝固させることで，固体中に溶けきれないガスを気泡として分散させる方法でポーラス金属を作製している [1-3]．これは，図 2 に示すように，多くの金属でガス原子の溶解度が固相よりも液相で大きいことを利用している．凝固方向を制御することにより，方向の揃った柱状のポア（気泡）を得ることが可能である．ポロシティ（ポアの体積率），ポアの大きさはガス圧や冷却速度により制御することが出来る．現在のところ，銅や鉄，ニッケル，マグネシウムやそれらの合金をこの方法でポーラス化できることが確認されている．チタンについては，ポーラス化が可能であることは確認できているものの，現在のところ，十分に均質にポーラス化するための条件は得られていない．一方，ステンレス鋼にお

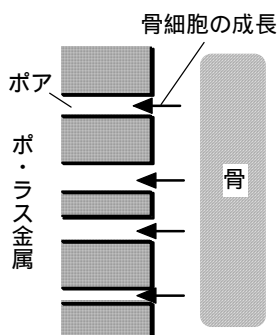


図 1 ポーラス金属のポア中への骨の侵入．

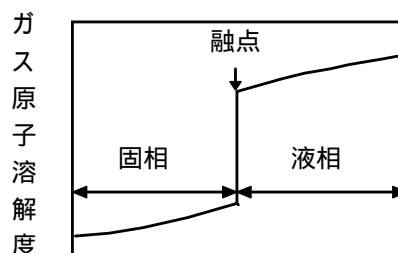


図 2 金属中へのガスの溶解度の温度依存性．

いては，水素ガス雰囲気下における溶解，凝固により，均一なポーラス化可能であることが確認されている [4]．

本研究では，人工骨，人工歯根等の生体材料に適した様々な機能性をもつポーラス金属の作製を目的とする．そのために，ロータス型ポーラスチタンを作製する．また，ロータス型ポーラスステンレス鋼を作製し，生体親和性向上のために表面のチタンコーティングを行う．ロータス型ポーラス金属は，柱状の長いポアが一方向に伸びているため，ポアの伸び方向に垂直な断面で切断すると，切断面に面しているポアの内側はコーティングが可能である．このようなロータス型ポーラス金属のコーティングについて，我々はすでに基礎的な研究を行っている．その研究では，ロータス型ポーラス鋼の表面に気相蒸着法あるいはメッキ法により亜鉛を付着させ，さらに熱処理を施すことにより表面の組成を黄銅に改質することができることを示した [5]．本研究では，メッキ法によりロータス型ポーラスステンレス鋼の表面にチタンを付着させる．このようにして，生体親和性の良好なロータス型ポーラスチタンおよび生体親和性をもつためのチタンコーティングを施したポーラスステンレス鋼の作製を行うことを目的とする．本研究では，ポーラスチタンの作製実験とチタンコーティングを行うポーラスステンレス鋼の作製を行ったので，以下に結果を報告する．

2. チタンコーティング用ポーラスステンレス鋼の作製

2-1 実験方法

図 3 に本研究で用いた帯溶融型ポーラス金属作製装置の概略図を示す．2.8 MPa の圧力までのガスを導入可能な高压容器内に高周波誘導加熱コイル，試料棒の上下取り付けチャック，ガス循環ブロワが設置されている．また，容器にはガス導入・排出用のステンレス製配管，真空排気配管が導入されている．この装置では，試料棒を上下のチャックに取り付

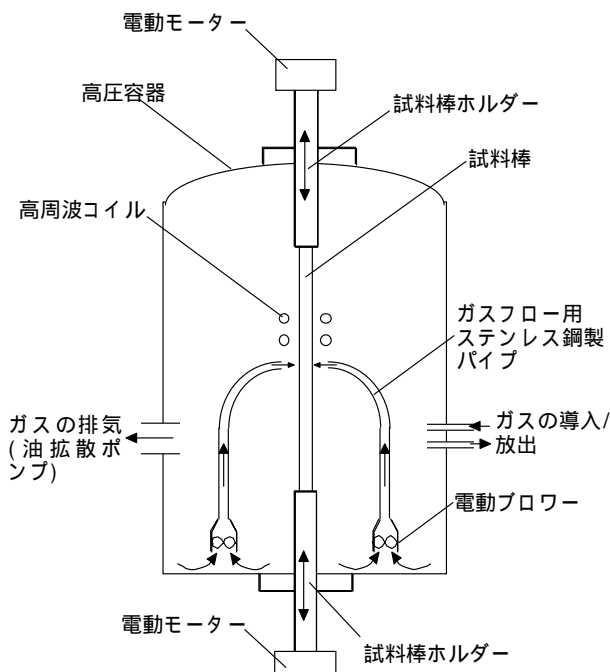


図 3 連続帯溶融型ポーラス金属作製装置の概略

け、高周波誘導加熱により棒を部分溶解しながら移動させることが可能である。必要に応じてコイルの下部にブローによりガスを吹きつけ、強制冷却を行うことができる。試料棒を部分溶解しつつ下方に移動させる場合、溶解部では雰囲気中のガス原子が吸収され、溶解部下端の凝固界面では固相に溶解しきれないガスがポアとして排出され、ポーラス金属が作製される。

本装置を用いて、直径 10 mm のステンレス鋼 SUS304L 製の棒を連続的に帯溶融凝固させた。雰囲気は水素 1.0 MPa、移動速度は $160 \mu\text{m/s}$ 、 $330 \mu\text{m/s}$ 、 $500 \mu\text{m/s}$ の 3 種類とした。冷却用ガスブローは使用する場合としない場合の両方で作製を試みた。

作製した試料棒は、ワイヤ放電加工機 (Sodick 社製 A320D) を用いて、棒の移動方向に平行な断面あるいは垂直な断面を切り出し、光学顕微鏡 (キーエンス社製デジタルマイクロスコップ) を用いてポアの生成形態を観察した。また、棒の移動方向に垂直な断面の写真をパーソナルコンピュータに取り込み、画像解析ソフト (三谷商事社製 Mac scope) を用いて解析し、ポロシティ、平均ポア径を決定した。

また、引張試験機 (インストロン社製 model 4482) を用いて室温にて引張試験を行った。歪み速度は 0.1 mm/min とした。

2-2 結果と考察

図 4 (a) に、水素 1.0 MPa の雰囲気下で作製したロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L の移動方向に平行な断面を示す。この方法にて作製したロータス型ポーラスステンレス鋼は、凝固方向に成長した長いポアを有している。また、移動速度が同じ領域ではポアが均質に生成している。各移動

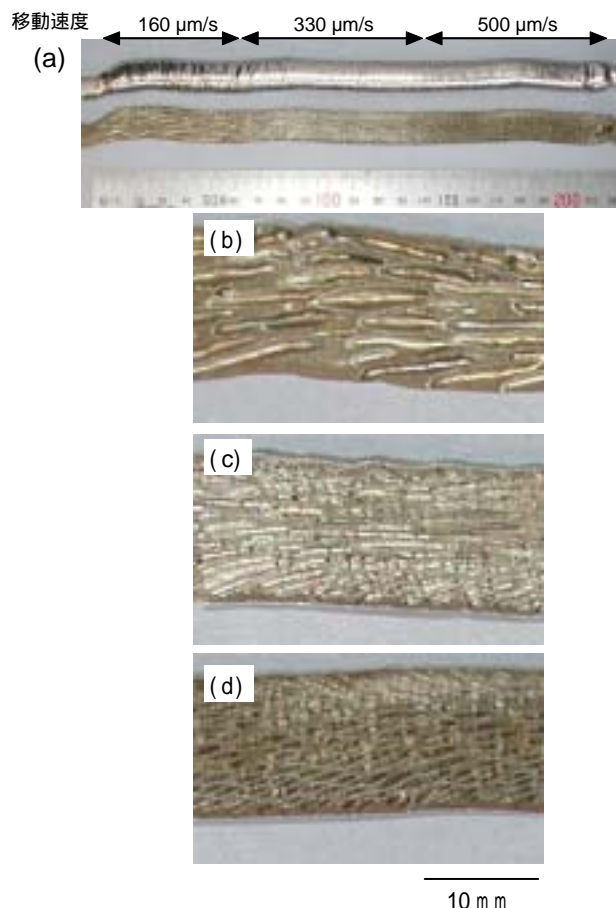


図 4 (a) 水素 1.0 MPa の雰囲気下で作製したロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L の外観。移動速度により、平均ポア径を変化させることができる。移動速度は (b) $160 \mu\text{m/s}$ 、(c) $330 \mu\text{m/s}$ 、(d) $500 \mu\text{m/s}$ である。ブロー冷却はいずれの場合も使用した。

速度で作製した部分の拡大図を図 4 (b)-(d) に示す。この図から、移動速度が増加するにつれポア径が小さくなっていることがわかる。

このことをより定量的に調べるために、図 5 に示す移動方向と垂直な断面図の解析により平均ポア径とポロシティを評価した。その結果を表 1 にまとめている。移動速度によりポロシティは大きな違いはないが平均ポア径はより顕著に変化している。移動速度が大きくなるにつれ平均ポア径は小さくなっている。ただし、ブロー冷却を行わなければ移動速度が $330 \mu\text{m/s}$ から $500 \mu\text{m/s}$ と変化させると他と違って平均ポア径が大きくなるという現象が見られる。金属部分のマイクロ組織観察を行ったところ、ブロー冷却を行わずに移動速度を $500 \mu\text{m/s}$ で作製すると等軸晶が生成しており、マイクロには一方向凝固が起こっていないことがわかった。従って、ポアが一方向に成長することができず、ポア同士の結合が進みポアが大きくなったものと考えられる。これに対し、他の条件で作製された領域ではデンドライト組織が棒の移動方向とほぼ平行に生成している。

このように本方法で作製したロータス型ポーラスステンレ

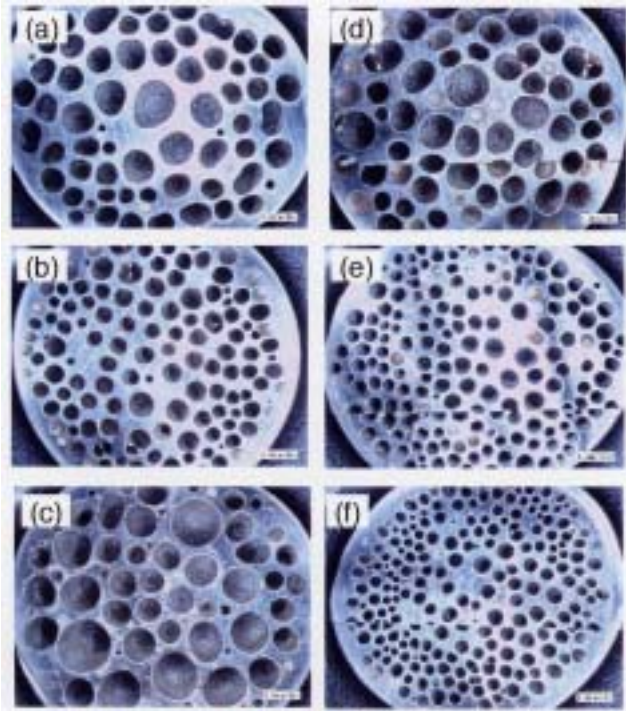


図 5 水素 1.0 MPa の雰囲気下で作製したロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L の移動方向に垂直な断面．(a)–(c): ブロウ冷却なし．(d)–(f): ブロウ冷却あり．作製時の移動速度は (a) および (d): $160 \mu\text{m/s}$, (b) および (e): $330 \mu\text{m/s}$, (c) および (f): $500 \mu\text{m/s}$.

ス鋼は、ブロウ冷却を行うことにより移動速度をパラメータとして平均ポア径の制御が可能である．移動速度を大きくするに従い、平均ポア径は小さくなる．

図 6 に引張強度および降伏強度のポロシティ依存性を示す．本研究で測定した強度はポアに平行な方向についての値である．測定に用いた試料はいずれも移動速度 $330 \mu\text{m/s}$ の条件で作製しており、マトリクス部のミクロ組織にはほぼ違いはない．引張強度、降伏強度ともにポロシティの増加に伴いほぼ直線的に減少する．このことより、ポアと平行な方向の比強度はポロシティの変化に関わらず一定であるといえる．これは、ポアと平行な方向の荷重に対しては応力集中が生じないためである．

表 1 水素 1.0 MPa の雰囲気下でブロウ冷却を行いながら、あるいはブロウ冷却を使用せずに作製したロータス型ポーラスステンレス鋼の平均ポア径およびポロシティ．

移動速度 [$\mu\text{m/s}$]	ブロウ冷却なし		ブロウ冷却あり	
	平均ポア径 [μm]	ポロシティ (%)	平均ポア径 [μm]	ポロシティ (%)
160	892	52	1024	59
330	712	49	553	48
500	1068	64	482	46

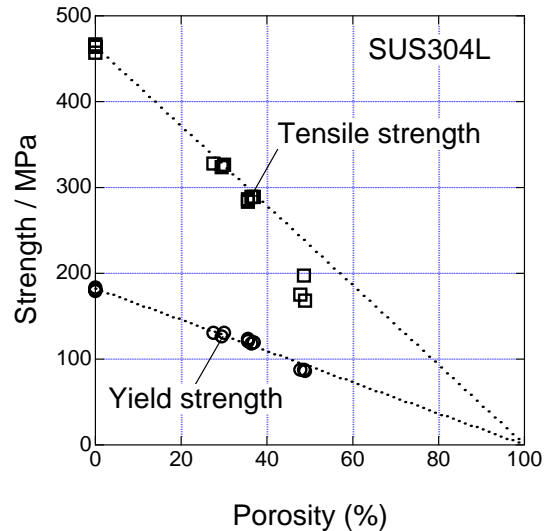


図 6 ロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L のポアに平行な方向の引張強度．

3. ポーラスチタンの作製

3-1 実験方法

ポーラスチタンの作製には、図 3 に示す連続帯溶融型ポーラス金属作製装置を使用した．素材は直径 10 mm のチタン (99.9%) 製丸棒とした．ブロウによる加熱領域下部の強制冷却は行っていない．移動速度は $160 \mu\text{m/s}$, $330 \mu\text{m/s}$, あるいは $500 \mu\text{m/s}$ とした．雰囲気は水素のみあるいは水素およびアルゴンの混合ガスを用いた．また、溶解せずに加熱を行いながら棒を移動させた後、加熱開始位置に棒を戻し、再度加熱するという実験も行った．

3-2 結果と考察

図 7 に、例として水素 1.0 MPa およびアルゴン 1.0 MPa の混合雰囲気下で、移動速度 $500 \mu\text{m/s}$ で作製したポーラスチタンの移動方向に平行な断面を示す．このように、本研究で作製したポーラスチタンにおいては、ポーラスステンレス鋼とは異なり、ポアは無秩序の球形に近い形状であった．

また、溶解せずに加熱を行いながら棒を移動させた後、加熱開始位置に棒を戻し、再度加熱するという実験も行った．この方法で作製したポーラスチタンの棒の移動方向に平行な断面を図 8 に示す．この方法で作製した場合には、ポーラス化されている領域は加熱開始点から上方に数 10 mm の範囲に限らず加熱を行ったほぼ全ての領域でポーラス化されていた．図 7 に比べるとポアは少ない．これは、二度目の加熱時の温度による違いと考えられる．

チタンのポーラス化の実験はさまざまな水素とアルゴンの分圧の雰囲気下で行ったが、ポーラス化された雰囲気は、水素 0.05 MPa , 水素 1.0 MPa およびアルゴン 1.0 MPa の混合雰囲気あるいは水素 1.5 MPa およびアルゴン 0.5 MPa の混合雰囲気とさまざまであった．ポーラス化している場合の共通条件は以下の通りである．

- 1) 移動速度が $500 \mu\text{m/s}$ と大きい．



図 7 水素 1.0 MPa およびアルゴン 1.0 MPa の混合ガス雰囲気下で作製したポーラスチタンの移動方向に平行な断面．移動速度は $500 \mu\text{ms}^{-1}$ ．



図 8 水素 1.0 MPa およびアルゴン 1.0 MPa の雰囲気下で二度加熱により作製したポーラスチタンの移動方向に平行な断面．二度目加熱の移動速度は $1000 \mu\text{ms}^{-1}$ ．

- 2) 上述の例にあるように，温度を上げつつも完全には溶解しない．
- 3) ポーラス化されている領域は加熱開始点から上方に数 10 mm の範囲である．

これらのデータをもとにポアの生成機構を現在検討中である．

図 9 は図 8 と同じ条件で作製したポーラスチタンから切り出した直径 3.3 mm の丸棒である．表面に小さなポアがたくさん分散している．画像解析を行ったところ，この試料では 100–150 μm のポアが最も多い．丸棒の内部には図 8 からわかるようにポアは存在しない．この丸棒は人工歯根として長さ 4 mm に切断し，現在，ビーグル犬への埋め込み実験を進めている．



図 9 人工歯根用に切り出したポーラスチタン丸棒（直径 3.3 mm）．現在，ビーグル犬に埋め込み実験中である．

4. まとめ

水素雰囲気下において連続帯溶融法によりロータス型ポーラスステンレス鋼 SUS304L を作製した．ポーラスステンレス鋼の平均ポア径は溶融部直下をブロー冷却を行うことにより移動速度をパラメータとして制御することができる．移動速度が大きいと平均ポア径は小さい．なお，本研究ではノンポーラスステンレス鋼試料を用いてチタンの電気めっきの予備実験も行った．今後は，本研究で作製したロータス型ポーラスステンレス鋼にチタンを電気めっきし，付着強度を調べるとともに生体親和性に関する試験を行う必要がある．

チタンは水素およびアルゴンの混合雰囲気下で連続帯溶融法により，ポーラス化することが可能である．この方法での

ポーラス化は温度を融点直上付近に精密に制御することが重要である．このようにして作製されるポーラスチタンは球状に近い形状のポアを有する．

5. 文献

- [1] H. Nakajima, Bull. Iron Steel Inst. Japan, 6 (2001), 701–707.
- [2] S. K. Hyun, K. Murakami and H. Nakajima, Mater. Sci. Eng., A299 (2001), 241–248.
- [3] S. K. Hyun and H. Nakajima, Mater. Trans., 43 (2002), 526–531.
- [4] T. Ikeda, M. Tsukamoto and H. Nakajima, Mater. Trans., 43 (2002), 2678–2684.
- [5] T. Aoki, T. Ikeda and H. Nakajima, Mater. Trans., 44 (2003), 89–93.

