

チタン粉末焼結体の力学特性および耐食性の評価

Mechanical Property and Corrosion Resistance of Sintered Titanium Powder Compact

○ 渡邊里穂 (工学院大) 真田章弘 (東海大) 大家 溪 (東海大)

岩森 暁 (東海大) 木村雄二 (工学院大)

Riho WATANABE, Kogakuin University

Akihiro SANADA, Tokai University

Kei OYA, Tokai University

Satoru IWAMORI, Tokai University

Yuji KIMURA, Kogakuin University

Abstract: A sintered titanium powder compact processed via a hot isostatic pressing technique shows excellent blood compatibility. In the present, a mechanical property, corrosion resistance, and surface characteristic of the compact were evaluated. As a result, its hardness and corrosion resistance were similar to those of a bulk titanium. On the other hand, the ratio of TiO_2 at the sintered compact surface was larger than that at a bulk titanium surface. Therefore, the sintered compact is useful as a biomaterial because it shows good material properties better than those of a bulk titanium.

Key Words: Sintered Titanium Compact, Grain Size, Hot Isostatic Pressing, Corrosion Resistance, Surface Characterization

1. 緒言

現在の日本では高齢社会の到来や、生活習慣病患者の増加にともない、脳血管疾患や心疾患などの血管内狭窄に起因する疾患の発症数が増加している¹⁾。現在、血管内狭窄を解消するためにはステント治療法が用いられており、現在は再狭窄の原因となる血栓形成や細胞の過増殖を抑制する薬剤を、ポリマーを用いて表面に塗布することにより、再狭窄率低下を実現する薬剤徐放ステント (DES) が主力となっている²⁾。しかし、薬剤の徐放期間は最長で1年程度であり、徐放後は遅延性の再狭窄や、残留したポリマーによる毒性が懸念されるっており、次世代の新たなステント開発に向けた研究が進められている。

半永久的に使用できる理想のステントは、材料そのものが抗血栓性を有し、なおかつ細胞適合性に優れていることである。現在ステントには、SUS316L, Ni-Ti, Co-Cr 合金などが用いられている。これらは抗血栓性を有しているが、細胞適合性は十分とはいえない。そこで本研究では、細胞適合性に優れた Ti に注目した。Ti は金属材料の中で最も細胞適合性に優れた材料であるため、抗血栓性を付与することができれば、抗血栓性と細胞適合性の両方の機能をもつ新たなステント剤となる。これまでに、真球状チタン粉末の粒径を 20 μm 以下、20~32 μm , 32~45 μm に篩い分けし、熱間等方圧加圧法を用いて焼結した3種類のチタン粉末焼結体 (Ti-20, Ti-20~32, Ti-32~45) の抗血栓性の評価を行ったところ、Ti-32~45 は抗血栓性を有する材料であることが確認されている。本実験では、Ti-32~45 の力学特性評価と表面解析および耐食性の評価を行った。

2. 実験方法

2-1 供試材料

真球状チタン粉末の粒径を篩い分けし、32~45 μm に選別した。温度: 850°C, 圧力: 100 MPa, 保持時間: 240 min の条件で熱間等方圧加圧 (hot isostatic pressing; HIP) 法による粉末の焼結を行い、Ti 粉末焼結体 (Ti-32~45) を得た。比較材として、JIS2 種工業用純チタン (Bulk-Ti) を用いた。

2-2 微小硬さ試験

Ti-32~45 と Bulk-Ti を 10×10×1 mm の大きさに切り出し、

耐水研磨紙で #320, #600, #800, #1000, #1500, #2000 の順で湿式研磨した。さらに、9 $\mu\text{m}\phi$ のダイヤモンドペーストと、0.04 $\mu\text{m}\phi$ のアルミナを用いてバフ研磨を行い、鏡面に仕上げた。研磨後、アセトンとエタノールを用いて超音波洗浄を行った。微小硬さ試験機 (ENT-1100a, ELIONIX) を用いて微小硬さ試験を行った。圧子はヴィッカース硬さの際に用いられる四角錐の圧子を用い、試験荷重 980 mN, 圧痕数を 20 とした。

2-3 アノード分極法による耐食性の評価

Ti-32~45 と Bulk-Ti を 10×10×1 mm に切り出し、#320, #600, #800, #1000, の順で湿式研磨を行い、研磨後、アセトンとエタノールを用いて超音波洗浄を行った。環境溶液を生理食塩水 (0.9% NaCl 溶液) とし、掃引速度: 20 mV/min の条件でアノード分極法による耐食性の評価を行った。

2-4 X線光電子分光による表面解析

Ti-32~45 と Bulk-Ti を 5×5×1 mm に切り出し、#320, #600, #800, #1000, #1500, #2000 の順で湿式研磨を行い、研磨後、アセトンとエタノールを用いて超音波洗浄を行った。その後、X線光電子分光 (XPS; Quantum 2000, Ulvac-phi) による表面化学状態解析を行った。得られた Ti2p と O1s の波形をそれぞれ Ti^0 , Ti^{2+} , Ti^{3+} , and Ti^{4+} の4ピーク、および H_2O , OH^- , and O^{2-} の3ピークに分離し、それぞれのピーク面積と相対比を求めた。

3. 結果と考察

3-1 硬さ試験結果

微小硬さ試験よりヴィッカース硬さ (Hv) を求めた結果、Ti-32~45 は 116, Bulk-Ti は 104 であった。一方、これらの値に有意差は見られなかった。さらに、Bulk-Ti と Ti-32~45 では硬さのばらつきは異なり、Bulk-Ti よりも Ti-32~45 の方が硬さのばらつきが大きかった。先行研究より、Ti-32~45 は Bulk-Ti よりも結晶粒径が有意に大きいことがわかっている。結晶粒径と結晶粒では硬さが異なると考えられるため、このことが、ばらつきが大きくなった要因の一つであると考えられる。

3-2 アノード分極試験結果

Ti-32~45 のアノード分極試験の結果を Fig.1 に示す。 -2

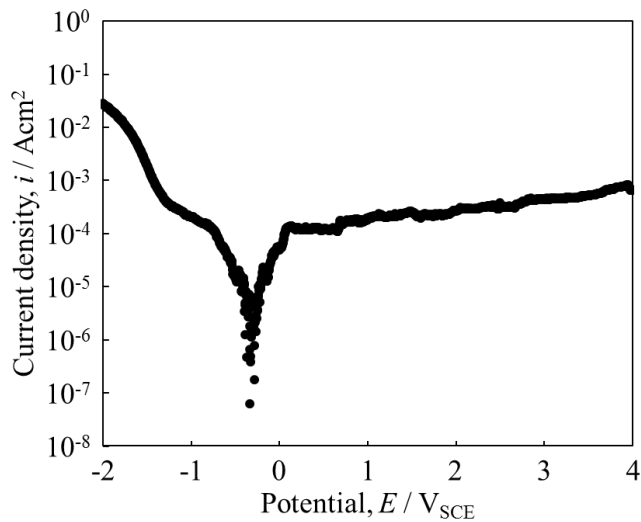


Fig. 1 Polarization curve of Ti-32~45

～4 V_{SCE}までの掃引試験において、Ti-32~45での孔食は確認されなかった。さらに、Bulk-Tiでも類似の結果が得られた。Bulk-Tiの生体内での優れた安定性はこれまでに数多く示されていることから、Ti-32~45もBulk-Tiと同様に優れた耐食性を有していることが示された。

3-3 表面解析結果

各ピークの面積比をTable 1, Table 2に示す。Bulk-Tiと比べてTi-32~45はTiO (Ti²⁺)やTi₂O₃ (Ti³⁺)が減少し、安定なTiO₂ (Ti⁴⁺)の割合が増加していることが確認された。上述のとおり、Ti-32~45はBulk-Tiよりも結晶粒径が有意に大きいことがわかっている。TiOやTi₂O₃などの不安定な結合状態のTi酸化物は粒界上に多く存在し、安定なTiO₂は結晶粒内表面に多く存在すると考えられている。Bulk-Tiと比較してTi-32~45の粒界は少ないため、これがTi-32~45ではTiO₂が多かった理由であると考えられる。また、安定なTiO₂は他のチタン酸化物と比較して比誘電率が水に近いことがわかっていることから、Bulk-TiよりもTi-32~45の方が生体内での細胞との適合性に優れると考えら

Table 1 Fractional parts of Ti⁰, Ti²⁺, Ti³⁺, and Ti⁴⁺ on each titanium surface

	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	Ti ²⁺	Ti ⁰
Bulk-Ti	72% (5107)	13% (898)	6% (416)	9% (643)
Ti-32~45	81% (6133)	9% (663)	3% (258)	7% (522)

Table 2 Fractional parts of H₂O, OH⁻, and O²⁻ on each titanium surface

	H ₂ O	OH ⁻	O ²⁻
Bulk-Ti	7% (352)	19% (1050)	74% (5390)
Ti-32~45	7% (380)	18% (1027)	76% (4415)

れる³⁾。

4. 結言

Ti-32~45はBulk-Tiと同程度の強度を有しており、両試料共に優れた耐食性を有していることがわかった。一方、表面の化学状態は異なり、Ti-32~45は安定な酸化皮膜成分であるTiO₂がBulk-Tiよりも多く存在していることがわかった。以上より、粒径が32~45 μmのチタン粉末を熱間当方圧加圧法により圧粉加工した焼結体は、次世代のステント材料として応用できる可能性が示唆された。

参考文献

- (1) 埜隆夫編, 医療用金属材料概論, 金属学会, pp.22-26 (2010).
- (2) 石原一彦, 日本バイオマテリアル学会, バイオマテリアルの基礎, pp.146-147 (2011).
- (3) 角田方衛, 筏義人, 立石哲也編, 金属系バイオマテリアルの基礎と応用, アイピーシー, pp.307 (2000).