

放電プラズマ焼結法を用いた炭化チタン-ニホウ化チタン 複合材料の作成と評価ならびに生体材料への応用

電気・化学専攻 2181231 鹿内 颯太

(主査：桃沢 愛 准教授 副査：森 晃 教授、島谷 祐一 准教授)

1. はじめに

現在、医療用部品やインプラント材料として広く使用されているチタンやチタン合金は、耐食性が高く、軽量で、比強度が高いという特徴がある。また、光学顕微鏡レベルで骨組織がインプラントに直接接着するオッセオインテグレーション(Osseointegration)という、他の金属では観察できないユニークな性質を持ち、生体親和性に優れている^[1]。しかし、摩耗粉の発生やそれに伴う炎症反応などの問題から、生体医療用途にはさらなる改良の必要性が指摘されている^[2]。

炭化チタン-ニホウ化チタン(TiC-TiB₂)複合材料は、高硬度、低密度、高耐食性、高温での優れた熱衝撃性と安定性などの優れた特徴から最近注目を集めている^[3]。先行研究においてチタンの機械的特性を向上させるために補強材として TiB₂ を使用し、その生体適合性が検討された。その結果、良好な増殖速度、優れた血液生体適合性が示され、生体材料としての可能性が示唆された^[4]。同様に、機械的特性を向上させるためにコーティング材として TiC を使用し、その生体適合性が検討された。その結果インプラントの硬度、表面安定性による生体適合性、骨成長の改善によるオッセオインテグレーションを改善することが結論づけられた^[5]。しかし、TiC コーティングによる機械的特性は基板材料に大きく左右され、過剰な特性を持つ可能性がある。また、TiC、TiB₂ は難焼結性であり焼結体の作製は困難であり、加工が困難である。そのため用途が限定されており、医療応用はまだされていない。

スパークプラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering; SPS)は 比較的新しい焼結プロセスであり、粒子間の火花放電効果により、セラミックス粒子表面の酸化膜を容易に穿孔することができる。したがって、SPS プロセスは、焼結助剤を添加することなく、比較的低い焼結温度で TiC-TiB₂ セラミックスを作製するのに適していると考えられる。

そこで本研究では SPS を用いて様々な組成比、焼結条件の材料作製を目指し、炭化チタン-ニホウ化チタン(TiC-TiB₂)複合材料の生体材料としての応用を目的とした。

2. 実験方法

2-1 試料作製

原料粉末は市販の粒径 1.9 μ m の TiC (日本新金属製)、粒径 4.25 μ m の TiB₂ (日本新金属製)を用いた。これらの原料粉末を表に示す所定の組成比になるように秤量し、メノウ製の乳鉢と乳棒を用いて手動混合した。配合した混合粉末 3 g を内径 15 mm のグラファイト製ダイに挿入し、SPS 装置 (SPS2000、(株)菅製作所) を用いて、アルゴン雰囲気下、焼結温度 1800~2000 $^{\circ}$ C、荷重 50 MPa にて焼結を行った。詳細な焼結条件は表 1 に示す。焼結温度の測定は放射温度計を用いた。また、焼結時の昇温速度は 100 $^{\circ}$ C/min、最高温度での保持時間を 30 min と

し、冷却は炉冷とした。焼結後は試料の表面を分析に適した状態となるように表面を#120、#220、#400、#800、#1200、#2000、#3000の炭化ケイ素耐水研磨紙を用いて順次研磨し鏡面状に仕上げ、各種分析を行った。

表 1 試料の組成比と作成条件

名称	組成比[mol%]	焼結温度[°C]	荷重[MPa]	保持時間[min]	雰囲気
1:1 1800	50%TiC-50%TiB ₂	1800	50	30	Ar
1:1 1900	50%TiC-50%TiB ₂	1900	50	30	Ar
1:1 2000	50%TiC-50%TiB ₂	2000	50	30	Ar
1:3 1800	25%TiC-75%TiB ₂	1800	50	30	Ar
1:3 1900	25%TiC-75%TiB ₂	1900	50	30	Ar
1:3 2000	25%TiC-75%TiB ₂	2000	50	30	Ar
3:1 1800	75%TiC-25%TiB ₂	1800	50	30	Ar
3:1 1900	75%TiC-25%TiB ₂	1900	50	30	Ar
3:1 2000	75%TiC-25%TiB ₂	2000	50	30	Ar

2-2 分析・評価

2-2-1 材料特性

研磨加工した焼結体表面の状態は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM、SU8230、(株)日立ハイテクノロジーズ製)により観察した。また、焼結体表面の元素組成の変化を調べるため、卓上型 SEM(TM3000、(株)日立ハイテクノロジーズ)と EDS 装置(Quantax70、Bruker 製)を使用して定量的に評価した。硬さ試験は JIS Z 2244 に基づき Vickers 硬さ試験機(FV-300、FUTURE-TECH 製)を用いて Vickers 硬さ試験を行った。密度は JIS Z 8807 に基づき幾何学的測定法を用いて測定した。X 線回折装置(X-ray diffraction; XRD、D2 Phazer、Bruker 製)をもちいて、混合粉末および焼結体の結晶構造解析を行った。

2-2-2 生体適合性

本研究では、マウス頭蓋冠由来の MC3T3-E1 細胞を用いて細胞培養実験を行った。本実験では、市販の 48 ウェルプレートの底面に PDMS で固めた試験片を配置し、培養実験を行った。試験片入りウェルプレートに、培地 500 [μl] に懸濁した 1.0×10^4 [cells] の MC3T3-E1 細胞を播種し、インキュベータ内 (37°C, CO2 5%) で 120 時間培養した。培養開始 24、48、72、96、120 時間後に試験片を取り出し、PBS で洗浄後、0.05% Trypsin-EDTA を 250 [μl] 用いて試験片から接着した細胞を回収した。回収した細胞を培地に懸濁し、血球計算盤を用いて細胞数をカウントした。なお、試験片は洗浄剤および 70%エタノールを用いて超音波洗浄した後に、オートクレーブ滅菌してから用いた

試験片表面上の細胞の接着状態を SEM によって観察するため、グルタルアルデヒド、オスミウム酸水溶液、エタノールの順で試験片を浸漬することにより細胞の固定、脱水の処理を行った。その後、試験片を t-ブチルアルコールに浸漬して凍結乾燥した。

3. 材料特性の結果および考察

3-1 XRD による結晶構造解析

図 1 に各組成比における混合粉末および 2000°C の焼結体の X 線回折測定結果を示す。混合

粉末の XRD パターンは、 δ 相と呼ばれる立方体の NaCl 型構造をとる TiC と、六方晶の AlB_2 型構造をとる TiB_2 の回折パターンが確認された。このことから、TiC と TiB_2 の 2 つの相のみが見つかり、手動混合による不純物の混入が起こっていないことが示された。また、焼結体の各時間においても混合粉末と同様に TiC と TiB_2 の 2 つの相のみが見つかった。混合粉末と焼結体を比較した際にピークの強度比が異なる理由としては、焼結体の X 線回折測定を塊状のまま行ったことにより引き起こされたと考えられる。

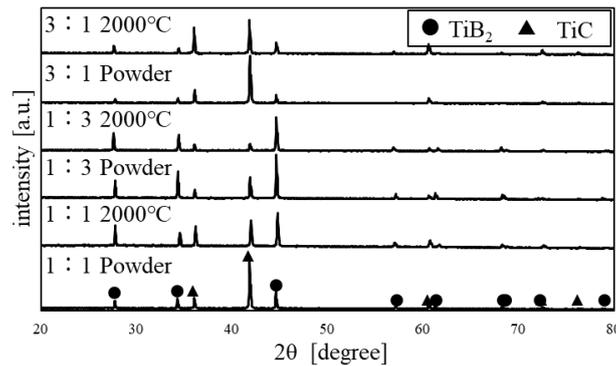


図 1 各組成比における混合粉末と 2000°C の焼結体の X 線回折パターン

3-2 EDS による分析結果

図 2 に焼結温度 2000°C にて 50%TiC-50% TiB_2 の焼結体表面の EDS マッピング画像を示す。図の反射電子画像から焼結体は主に薄い灰色、濃い灰色、黒色の 3 色の部分が見られる。黒色の部分は空孔になっているため、焼結体は薄い灰色と濃い灰色の 2 相で構成されていることが確認された。また、反射画像のそれぞれの成分を EDS で同定すると、濃い灰色相は主にチタン元素とホウ素からなり、薄い灰色相は主にチタン元素と炭素を含んでいることが分かった。したがって、黒色相は TiB_2 、灰色相は TiC であると考えられる。

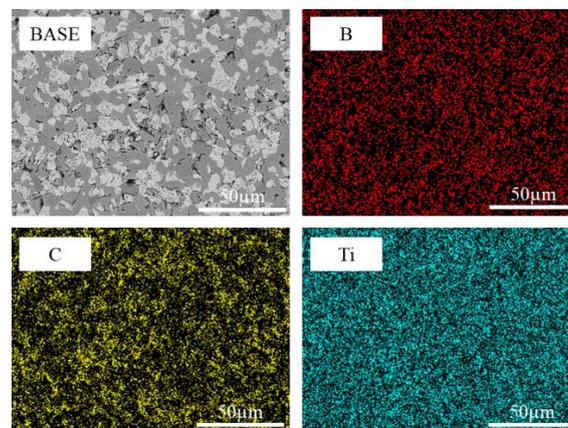


図 2 2000°C で焼結した 50%TiC-50% TiB_2 の EDS マッピング画像

3-3SEM による観察結果

図 3 に各組成比ならびに各温度の焼結体の SEM で観察した二次電子画像を示す。図 3 より

組成比の違いによって濃い灰色相の TiB_2 と薄い灰色相は TiC の比率の変化も観察された。さらに、焼結時間が上昇するにつれ TiB_2 粒の大きさの増加も確認できた。また、 TiB_2 の割合が増加するほど一つ当たりの結晶粒の大きさが増加し、組成比の変化によって TiB_2 の粒成長を制御できることが考えられる。

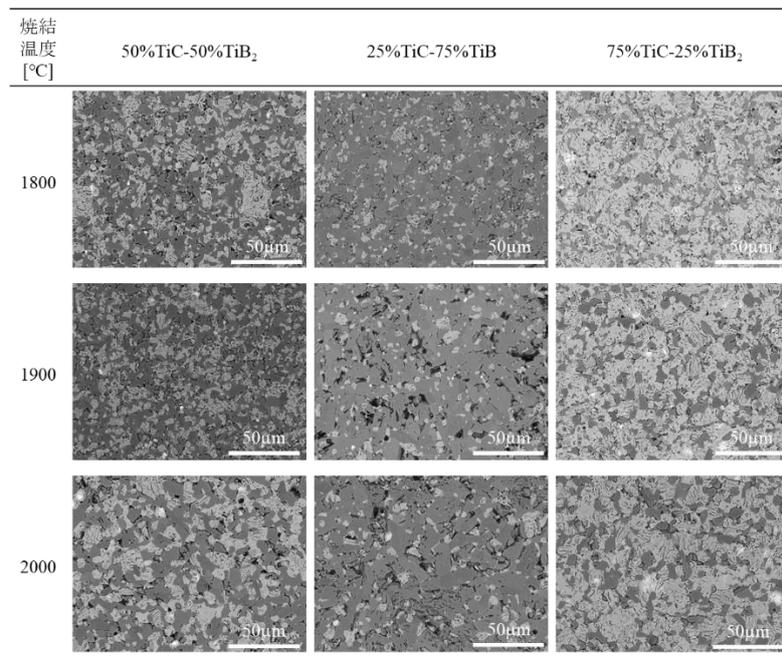


図 3 各組成比ならびに各温度での焼結体の SEM 画像

3-5 機械的特性結果

図 4 にビッカース硬さ試験の結果を示す。最も硬さを示したのは 1800°C で焼結を行った 25%TiC-75%TiB₂ であり、平均 2349[HV] であった。一方で、同組成比 2000°C での焼結体は最も硬度が低い平均 1486[HV] であった。また、各組成比において焼結温度が高くなるにつれ、硬度も減少するような傾向が見られた。組成比の変化に関しては 1800°C から 1900°C においては TiB_2 の組成比の増加により硬度が高くなるということも確認された。

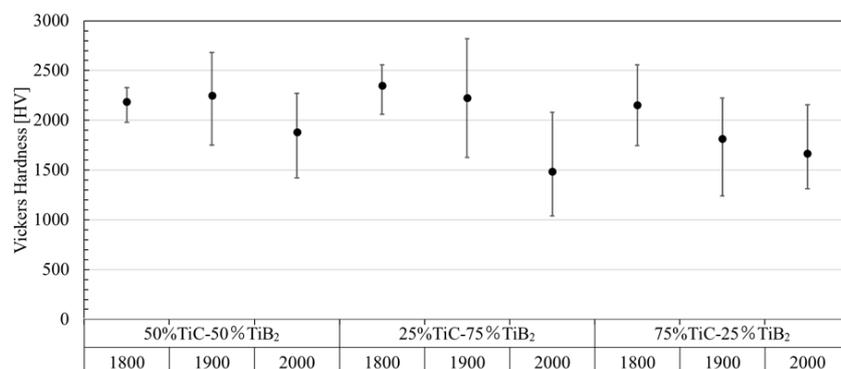


図 4 ビッカース硬さ試験の結果

図5にIF法を用いてビッカース硬さ試験の圧痕とクラックの長さから算出した各焼結体の破壊靱性値を示す。組成比 25%TiC-75%TiB₂ の焼結体は焼結温度が上がるにつれ破壊靱性も上昇した。組成比 50%TiC-50%TiB₂、75%TiC-25%TiB₂ に関しては1900°Cで破壊靱性が下がり2000°Cのまた上昇する結果となった。各組成比においても2000°Cで焼結した際の破壊靱性が最も高い結果となった。さらに、2000°CにおいてTiB₂の含有量が多いほど破壊靱性の値が高まることが確認できた。

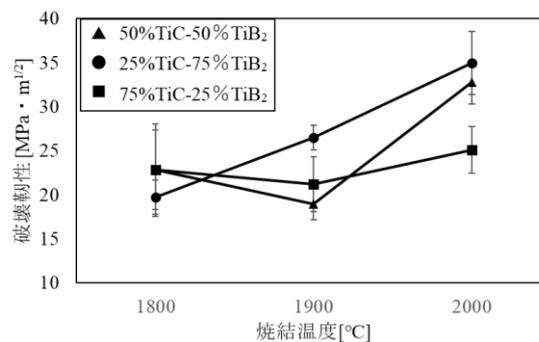


図5 各組成比の焼結温度変化による破壊靱性の変化

図6に混合比 50%TiC-50%TiB₂ および 25%TiC-75%TiB₂ のビッカース硬さ試験で作成した圧痕とクラック伝播のSEM画像を示す。これまでの研究で、異なる2種のセラミックス材料を積層した材料では、元のセラミックス単体と比較して強度も破壊靱性も大幅に向上する事、き裂伝播も非線形的な挙動により破壊を避けることが分かっている^[6]。また、TiB₂の角柱状粒は破壊靱性を高めることも分かっている^[7]。実際にクラックは基本的にTiCとTiB₂の結晶粒界に沿って伝搬したが、大きなTiC結晶粒を横切っていることがわかる。さらに、図のビッカース硬さ試験、破壊靱性の結果からもわかるように、TiB₂の組成比の増減や焼結温度により、変化が確認できた。したがって、混合比や焼結温度を変化させることにより、機械的強度の制御も可能になると示唆された。

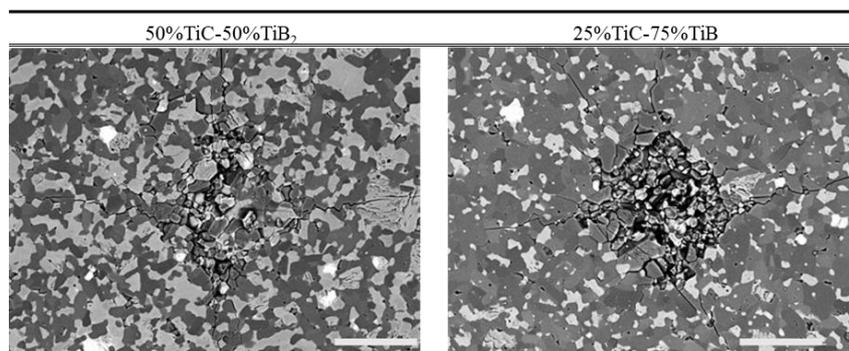


図6 ビッカース硬さ試験で作成した圧痕とクラック伝播のSEM画像

4. 生体適合性の結果および考察

4-1 表面粗さ

表 2 にチタン試験片、TiC-TiB₂試験片、アルミナ試験片それぞれの *Sa* と *Ra* を示す。表面粗さはチタン試験片、TiC-TiB₂試験片、アルミナ試験片の順に大きくなっており、アルミナはその他の試験片と比較して 3 倍以上の粗さを持つ表面となっていることが確認された。

表 2 細胞培養基板の表面形状 条件 (A)チタン、(B)TiC-TiB₂、(C)アルミナ

名称	表面粗さ
チタン	<i>Sa</i> = 0.071 μ m <i>Ra</i> = 0.039 μ m
TiC-TiB ₂	<i>Sa</i> = 0.105 μ m <i>Ra</i> = 0.064 μ m
アルミナ	<i>Sa</i> = 0.364 μ m <i>Ra</i> = 0.254 μ m

4-2 細胞増殖性

図 7 にチタン試験片、TiC-TiB₂試験片、アルミナ試験片上の細胞増殖曲線を示す。各試験片表面の MC3T3-E1 細胞は、播種後 24 時間までに基板上に接着し、96 時間まで増殖しコンフルエントに達した。120 時間では 96 時間でコンフルエントに達したため単位面積当たりの細胞数があまり変化していないと考えられる。また、培養後 48 時間でチタン試験片ならびに TiC-TiB₂試験片がアルミナ試験片と比較し、細胞数が若干多くなる傾向を示した。

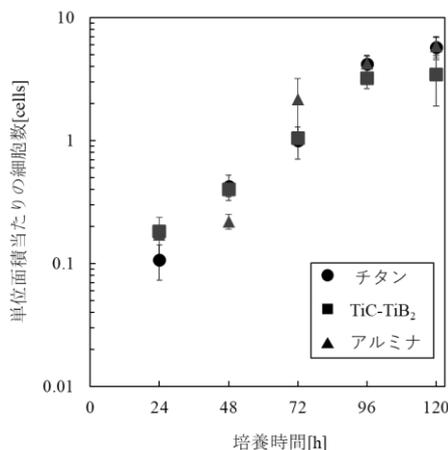


図 7 細胞培養基板上的の単位面積当たりの細胞数 (n = 3, S.E.M.)

4-3 細胞形態観察結果

図 8 に SEM で観察したチタン試験片、TiC-TiB₂試験片、アルミナ試験片表面の 0.5、3、6、24 時間の固定細胞の形態を示す。これより、MC3T3-E1 細胞はチタン試験片、TiC-TiB₂試験片表面において播種後 0.5 時間の時点ですでに仮足を伸ばして接着している様子が確認された。また、アルミナ試験片表面においては、3 時間から 6 時間の間に仮足を伸展しつつ基板に

接着している様子が確認された。したがって TiC-TiB₂ 試験片はチタンと同等の初期接着性の高さを保持しており、生体適合性の高さも示唆された。

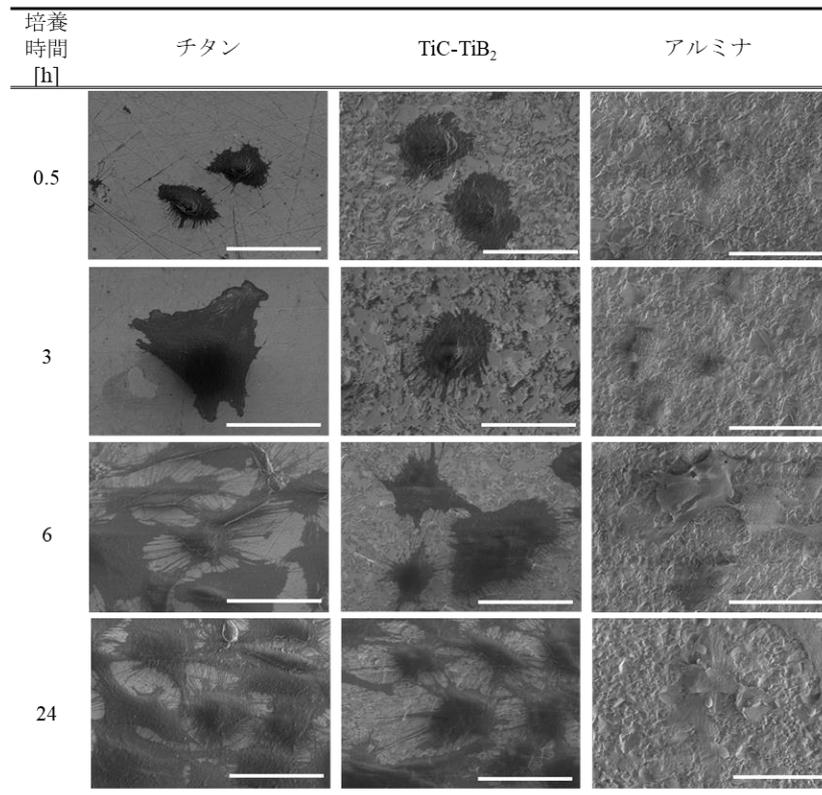


図 8 各培養基板上の細胞形態 スケールバー：50μm

図 9 にチタン試験片と TiC-TiB₂ 試験片表面の染色観察画像から算出した MC3T3-E1 細胞一つ当たりの面積を示す。各試験片上に細胞面積は培養時間が伸びるにつれて増加した。また、TiC-TiB₂ 試験片はチタン試験片と比較して、培養時間が伸びるにつれ面積の差が大きくなることが確認できた。図に結果から、TiC-TiB₂ 試験片の細胞増殖性はチタンと同程度であり、初期接着性はチタンにやや劣るが、生体適合性があり生体材料として応用が可能であると示唆された。

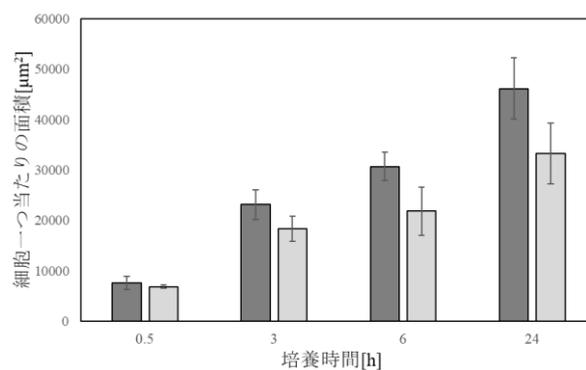


図 9 チタンと TiC-TiB₂ の試験片上の細胞一つ当たりの面積 (n = 3, S.E.M.)

5. 結言

本研究では、TiC-TiB₂ 複合材料を SPS 装置で焼結し、その機械的特性と表面状態を分析した後、細胞の接着性や増殖性について評価し、以下の結果を得た。

- (1) SPS 法で得られる TiC-TiB₂ 複合材料の焼結体は TiB₂ のモル比が 25% から 75% で 1800°C から 2000°C の焼結温度で焼結した際には焼結過程の中で溶解や析出が起きずに固相反応が起こらない。
- (2) 焼結体は濃い灰色相は TiB₂、薄い灰色相は TiC の 2 相で構成されていることが確認され、焼結時間が上昇するにつれ、一つ当たりの TiB₂ 粒の大きさの増加が確認できた。さらに、TiB₂ の割合が増加するほど一つ当たりの結晶粒の大きさが増加し、組成比の変化によって TiB₂ の粒成長を制御できることが示唆された。
- (3) MC3T3-E1 細胞は、播種後 24 時間までに基板上に接着し、96 時間まで増殖しコンフルエントに達した。また、TiC-TiB₂ 試験片表面において播種後 0.5 時間の時点ですでに仮足を伸ばして接着している様子が確認され、TiC-TiB₂ 試験片の細胞増殖性はチタンと同程度であり、初期接着性はチタンにやや劣るが、生体適合性があり生体材料として応用が可能であると示唆された。

参考文献

- [1] T. Hanawa, *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, 62, (2012) 7 (in Japanese)
- [2] Cesar David Resendiz-Calderon et al, A novel tester to examine micro-abrasion of materials in oscillating sliding contact – The case study of a total knee replacement biomaterial, *Wear*, 476, (2021) 203661
- [3] D. Vallauri et al, TiC–TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, (2008)
- [4] F. M. Makau et al, Viability of Titanium-Titanium Boride Composite as a Biomaterial, *ISRN Biomaterials*, 2013, (2013) 970535
- [5] Marina Brama et al, Effect of titanium carbide coating on the osseointegration response in vitro and in vivo, *Biomaterials*, 28, (2007), 4
- [6] Hideo Awaji et al, Toughening Mechanisms of Structural Ceramics, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 108, (2000), 6
- [7] Tetsushi Matsuda, Synthesis and sintering of TiC-TiB₂ composite powders, *Materials Today Communications*, 25, (2020) 101457