

高特性溶射技術のインプラント材料への適用に関する研究

佐野正明・石黒輝雄・三井由香里・小林義之*

Study on Application to the Implant Materials of the High Characteristics Spray Technology

Masaaki SANNO, Teruo ISHIGURO, Yukari MITSUI and Yoshiyuki KOBAYASHI*

要 約

インプラント材料として一般的に純チタンが適用されている。しかし、表面処理が施されていないチタンインプラントでは金属イオンの溶出等により、毒性を示す恐れがあることから、発がん性やアレルギー性の症状が懸念される。これらの対策として耐食性の高いセラミック系皮膜を付与させることにより、密着性が高く、生体適合性の高い皮膜が形成され、同時に生体内での融合性・結合力の高いインプラント材料の提案ができると考えられる。本研究では、新たに開発したマイクロプラズマ溶射装置により、生体材料に対し生体適合性の高いセラミック系皮膜の形成を行い、溶射皮膜の特性について検討した。その結果、開発したマイクロプラズマ溶射装置は従来装置に比べ、表面あらさは小さく、密着力も良好な皮膜の形成が可能であることが確認できた。

1. 緒 言

溶射による皮膜形成法は材料選択の幅が広く、金属をはじめ各種セラミックやプラスチックの形成を可能とする表面改質方法である。母材に対し、機能性材料を塗布し、耐摩耗性や耐食性・潤滑性等を高め、製品の安定化や長寿命化を図ることを可能とする方法であり、工業分野及び医療分野等様々な分野への適用が検討されている。しかし、従来の溶射技術は表面が多孔質膜（ポーラス膜）となる上に、母材との密着力が低く、高負荷を要求される部材への適用には不向きであった。

しかし、近年の溶射技術は向上し、緻密で密着性の高い皮膜の形成が可能となりつつあり、生体安定性も高まることが期待される。一般的にインプラント材料として純チタンが用いられているが¹⁾、表面処理の施されていないチタンインプラントでは金属イオンの溶出等により、毒性を示す恐れがあることから、発がん性やアレルギー性の症状も懸念されている。これらの対策として生体的に安定であり、耐摩耗性および耐食性に優れたセラミック系皮膜を付与させることにより²⁾、密着性が高く、生体適合性の高い皮膜が形成され、同時に生体内での融合性・結合力の高いインプラント材料の提案ができる。

本研究では、新たに開発したマイクロプラズマ溶射装

置を用いて、インプラント材料に対し生体適合性および耐久性の高いセラミック系皮膜の形成を行い、溶射皮膜の特性について検討した。

2. 実験方法

2-1 溶射装置

溶射手法にはガス式、アーク式、プラズマ式等があるが³⁾、我々は特にセラミック等の高融点材料の溶射に適しているプラズマ溶射手法を用いて実験を行った。プラズマ溶射は、正・負の電極間の点弧したアーク放電により形成されるプラズマジェットを熱源とする手法である。

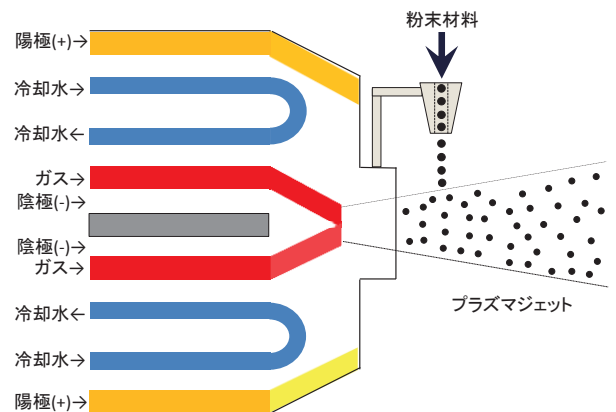


図1 従来プラズマ溶射装置の構造

* 東京エレクトロン株式会社

プラズマ溶射は図1に示すように、プラズマ溶射ガンで生じる高温プラズマジェットを用いて溶射材料を加熱し、熔融または半熔融状態で基材に衝突させて、皮膜を形成させる手法である。一般的な溶射装置は図1に示すように、プラズマ外部から粉末を供給する方式である。プラズマ温度は中心部が 10,000℃程度となると言われているが⁴⁾、プラズマ端部では数 1,000℃程度と言われている。このため外部から粉末を供給する場合、中心部まで到達する粉末は、容易に熔融温度に到達するが、端部にとどまる粉末は熔融温度に到達するまでには多くの時間を費やしてしまう。また粉末粒径にばらつきがある場合、比熱容量は粉末体積に比例することから、熔融に至るまでの時間にばらつきが生じる。この双方を補うためには、一度に大電流を投入し、高密度なプラズマ雰囲気

をつくる必要があるが、大容量の電源を要する溶射装置となると大がかりな構造となる。しかし、大電流が投入される中で、極端に小さい粉末が存在すると、粉末は容易に昇華してしまうこととなり、逆に溶射効率が悪い状況となってしまう。そこで我々は、プラズマ溶射装置として、非効率であった部分を改善することと、インプラント材料に適した微細領域での皮膜形成の可能性について、検討を行った。

本実験では、図3に示す外部共同研究者による試作開発装置であるマイクロプラズマ溶射装置を用い、実験を行った。

本装置は、従来プラズマ溶射装置に用いられていた外部からの粉末供給方式ではなく、図2に示すような内部からの粉末供給方式を開発し、更に供給粉末は微小粒径で、形状にばらつきの少ない調整された粉末を用いている。この方式を採用することにより、大容量の電源を必要としないため、粉末を熔融させるプラズマ発生部の電源はコンパクトな構造となる点も有利な形態となる。

この方式を採用することにより、大容量の電源は不要となるため、電源部分だけでも、本溶射装置の電源容量は、従来装置の 1/4 程度に、大きさは 1/3 程度にまで小さくなり、コンパクトな構造となっている。なお本装置は、作動ガスとしてアルゴンガスを用いている。

2-2 実験に用いた粉末材料

プラズマ溶射は、一般的に粉末状の溶射材料が用いられている。本研究では人工歯根および人工関節等への適用について検討しているため、体内における耐食性および耐摩耗特性等の向上は重要である。そこで我々は、これらの特性が良好であるセラミック系の皮膜を形成させるため、 Al_2O_3 粉末を用い、実験を行った。実験に用いた Al_2O_3 粉末の SEM による観察結果を図4に示す。本実験ではマイクロプラズマ溶射と従来プラズマ溶射との比較も行うため、両装置で用いられている粉末について、観察した結果をそれぞれ示す。従来プラズマ溶射装置に用いられる粉末形状は 30-50 μm 程度の粒径である。これに対し、マイクロプラズマ溶射装置で用いられる粉末形状は 3-5 μm 程度と、約 1/10 程度の粒径である。

溶射材料は溶射ガンへの供給経路において流動性が良く、送給速度も安定して一定に保たれなければならないため、粉末形状の同一形状性が求められる。また粒子形状が小さくなると、流動性も悪くなるため、送給方法については細心の注意を払った構造となっている。

図5に実験に用いた粉末材料の X 線回折による結果を示す。従来プラズマ溶射およびマイクロプラズマ溶射ともに Al_2O_3 回折線ピーク(コランダム)が得られていた。



図2 試作開発したマイクロプラズマ溶射装置の外観

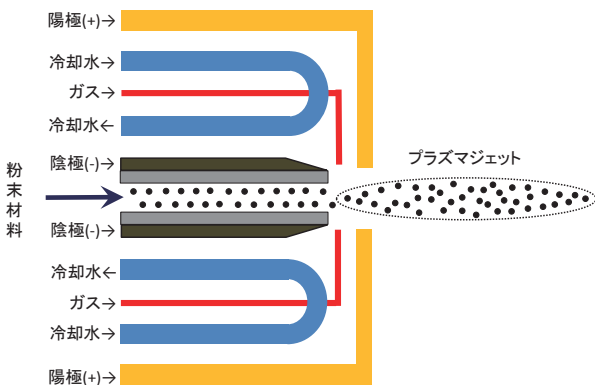
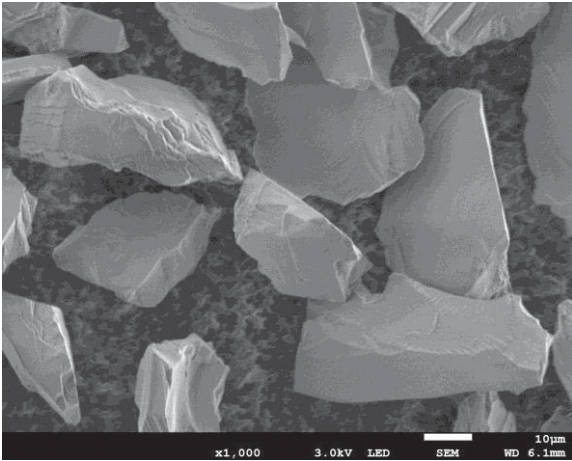
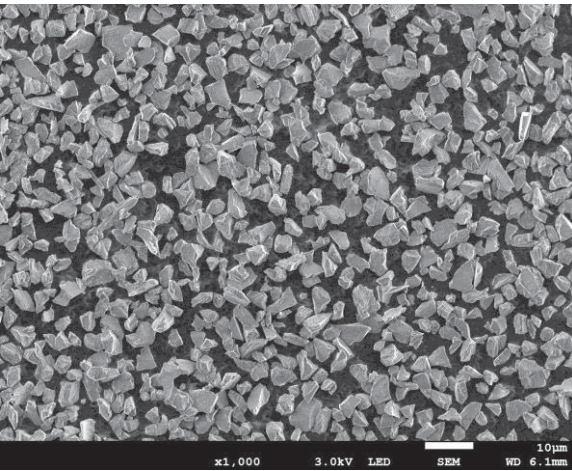


図3 試作開発したマイクロプラズマ溶射装置の構造



(a) 従来プラズマ溶射



(b) マイクロプラズマ溶射

図4 SEMによる溶射粉末の観察

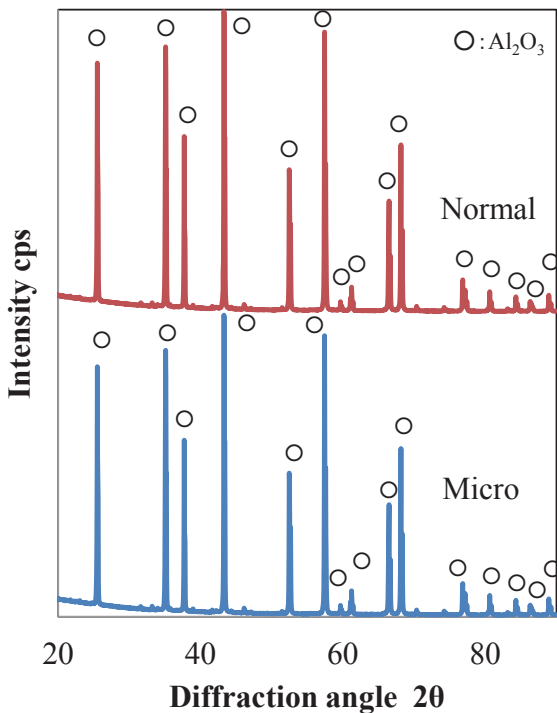


図5 溶射粉末のX線回折図形の観察

2-3 実験に用いたインプラント材料

実験に用いたインプラント材料は、JIS H 4650 2種相当の純チタン材料とし、試験片形状は直径 50 mm、厚み 10 mm の円盤形を用意した。溶射を施す前処理として、試験片は研削加工を行い、表面あらかさ $1.0 \mu\text{mRa}$ 以下程度まで仕上げ加工を行った。

2-4 溶射方法

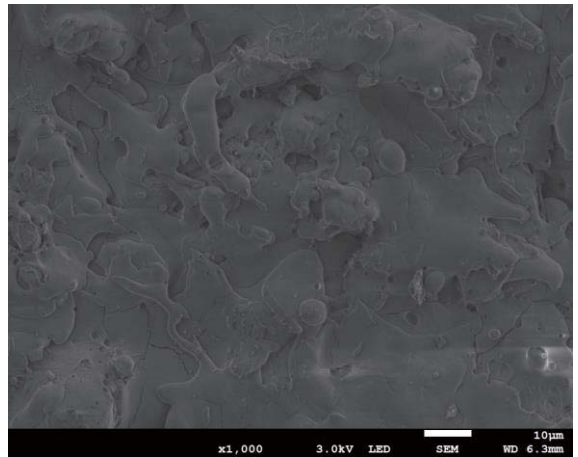
マイクロプラズマ溶射および従来プラズマ溶射、ともにステージを X 方向に走査させ、オーバーラップさせながら複数回の照射で全面がカバレッジするまで行った。カバレッジされるまでの時間はともに 5 分程度である。

3. 結果および考察

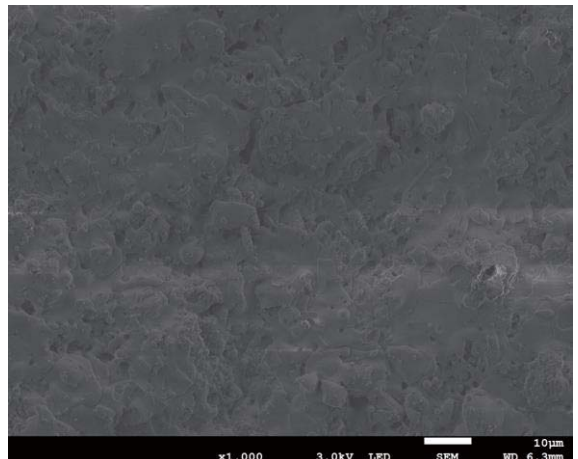
3-1 SEMによる表面および断面の観察について

図6に従来プラズマ溶射およびマイクロプラズマ溶射による表面SEM観察結果を示す。従来プラズマ溶射では表面に大きなうねり形態が観察されるのに対し、マイクロプラズマ溶射では小さなうねり形態が観察された。

次に同試験片皮膜断面のEPMAによる成分分析結果を図7および図8に示す。図7が従来プラズマ溶射装置、図8がマイクロプラズマ溶射装置によるものである。



(a) 従来プラズマ溶射



(b) マイクロプラズマ溶射

図6 表面SEM観察結果

従来プラズマ溶射では厚さ 70-80 μm 程度の皮膜の形成が観察される。皮膜内部には多数のポーラス形態が観察され、特に皮膜と材料との界面には多くのポーラス形態が観察された。更に成分分析の結果から、皮膜を形成している成分はアルミニウムと酸素という結果が得られた。この皮膜領域では、チタンの濃度が低くなっていることから、表面には Al_2O_3 皮膜が付与されていると推察される。アルミニウムおよび酸素の成分が存在する領域の 70-80 μm 程度の領域中で、アルミニウムおよび酸素濃度の低い部分が見られるが、この領域はチタンの濃度も低くなっており、ポーラス形態が多数存在することが明瞭に確認できる。

これに対し、マイクロプラズマ溶射では厚さ40-50 μm 程度の皮膜の形成が観察される。アルミニウムおよび酸素が存在する領域中(40-50 μm)では、従来プラズマ

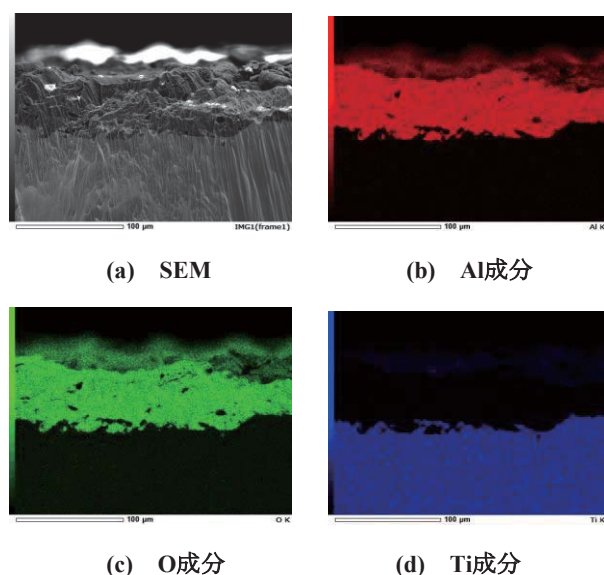


図7 従来プラズマ溶射断面EPMA分析結果

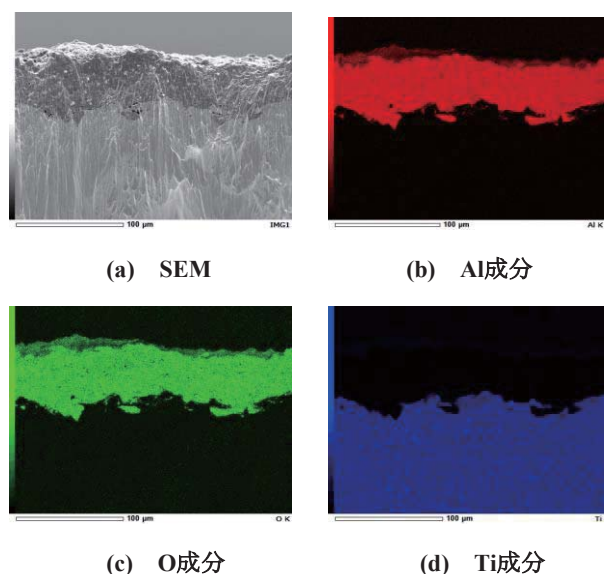


図8 マイクロプラズマ溶射断面EPMA観察結果

溶射で観察されていたポーラス形態はほとんど観察されていなかった。両試験片とも熔融を伴い、皮膜が形成されているため、密着性は良好と考えられるが、マイクロ溶射では界面にポーラス形態が観察されていないため、従来プラズマ溶射に比べ皮膜の健全性は向上しているものと推察される。

3-2 表面あらさについて

表1に表面あらさ測定結果を示す。測定方法は同心円状に90度ずらした4方向から行い、その平均値として算出した。その結果表面あらさは、従来プラズマ溶射の4.19 μmRa に対し、マイクロプラズマ溶射では2.42 μmRa と約40%程度向上する結果となった。これは粒径の小さい Al_2O_3 粉末が最適なプラズマ雰囲気中で熔融し、付着した結果であると考えられる。

3-3 密着力強度試験について

密着力強度試験は、Quad Group 社製 セヴァスチヤン Five により行った。試験方法は附属の鉸状治具を測定面に接着させ、スタッドプル方式により、剥離するときの数値をロードセルにより測定した。スタッドの固定は予めエポキシ樹脂が塗布されたスタッド表面を試験片表面に接着させ（接着部面積は直径1.8 mm）、150°C-1時間のベーキングにより行った。表2に密着力強度試験結果を示す。従来プラズマ溶射では、72.9 kN/mm^2 という結果が得られたのに対し、マイクロプラズマ溶射では248.9 kN/mm^2 という結果が得られ、約3.5倍程度密着力の向上が確認された。これは断面観察で確認されたように、界面に存在するポーラス形態による影響と考えられる。剥離後の表面には金属面が薄く確認されていたため、界面あるいは層内で剥離しているものと推察される。

3-4 X線回折による分析結果について

図9に得られた皮膜のX線回折による分析結果を示す。従来プラズマ溶射およびマイクロプラズマ溶射とも

表1 表面あらさ測定

従来 プラズマ溶射	4.19 μmRa (25.44 μmRz)
マイクロ プラズマ溶射	2.42 μmRa (15.14 μmRz)

表2 密着力測定結果

従来 プラズマ照射	72.9 kN/mm^2
マイクロ プラズマ照射	248.9 kN/mm^2

に、最表面には、 Al_2O_3 皮膜の回折線（コランダム， α Al_2O_3 ）が認められる。両皮膜は、生成装置は異なるが、同等の皮膜が形成していることが確認された。

4. 結 言

新たに開発したマイクロプラズマ溶射装置により、溶射実験を行い、その皮膜表面の各種特性について評価した。得られた結果を以下に示す。

- 1) マイクロプラズマ溶射装置により溶射を行ったところ、従来プラズマ溶射に比べ、ポーラス形態の少ない良好な皮膜が形成され、更に密着力は向上する結果が得られた。これにより高負荷を要求される部位への適用も可能であることがわかった。
- 2) マイクロプラズマ溶射した表面皮膜の膜厚は、従来溶射に比べ、40%程度薄くなり、また表面あらさは小さくなることが確認できた。これにより微細複雑形状への適用も可能であることが確認できた。
- 3) マイクロプラズマ溶射装置による皮膜について分析したところ、従来プラズマ溶射と同様な成分の皮膜の形成が確認された。これにより従来装置に比べ、省エネルギー・低コスト・省スペース化が図られた高特性溶射装置の実現が可能となった。

参考文献

- 1) 立石哲也：ここまでの人工骨・関節—バイオマテリアルから再生医工学へ—（米田出版），p.189（2012）
- 2) 立石順三，角田方衛，立石哲也：バイオマテリアル—材料と生体の相互作用—（内田老鶴圃），p.92（2008）
- 3) 荒田吉明：セラミック溶射と応用（日刊工業新聞社），p.52（1990）
- 4) 園家啓嗣：溶射技術とその応用—耐熱性・耐摩耗性・耐食性の実現のために—（コロナ社，山梨），p.15（2013）

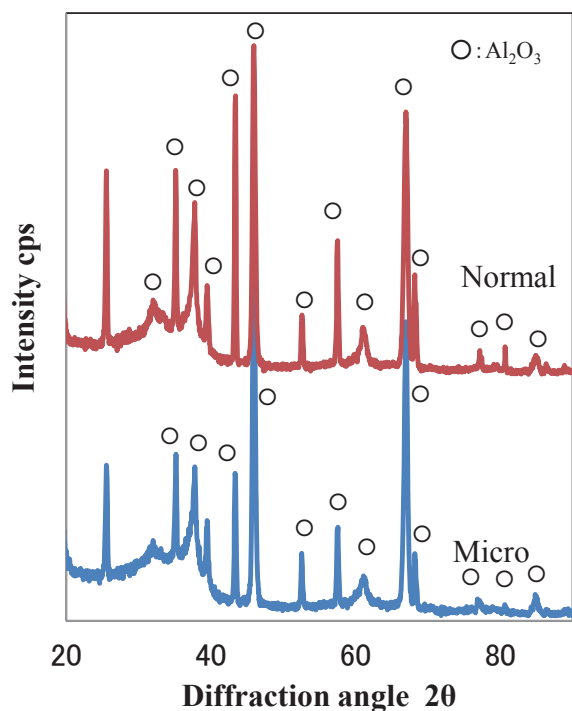


図9 X線回折分析結果