

# 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（第2報）

佐野正明・石黒輝雄・三井由香里・小林義之<sup>\*1</sup>

## Study on Application to the Implant Materials of the High Characteristics Spray Technology (2nd Report)

Masaaki SANO, Teruo ISHIGURO Yukari MITSUI and Yoshiyuki KOBAYASHI<sup>\*1</sup>

### 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ている。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、生体適合性の高い表面が得られ、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、新たに考案した高特性プラズマ溶射装置により、インプラント材料に対し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、考案した高特性プラズマ溶射により形成した皮膜の強度は高く、微細複雑形状への適用も可能であることが確認できた。

### 1. 緒 言

インプラント材料は人体の損傷した部位を補うための代替材料であるが、近年の高齢化社会の到来とともに、その使用量は増加傾向にあるといわれている。人工膝関節や人工股関節あるいは歯根等がその代表例であり、耐食性や耐摩擦摩耗特性、更には骨芽細胞の成長促進等多くの機能が望まれるが、生体内という特殊な環境の中では制約が多い。インプラント材料として用いられている材料は、生体親和性の観点からセラミックス<sup>1)</sup>が優れているといわれているが、現在のところ加工性や機械的強度の点からチタン材料等の金属材料が使用されている<sup>2)</sup>。しかし金属インプラント材料の問題点として、金属イオンの溶出により毒性を示す恐れがあり、発がん性やアレルギー性症状を示すことが懸念されている。そこでこれらの対策として各種の表面処理が適用されているが、処理時間の増大や処理コストの増大等が問題となり、安価で簡便で生体内においても安全・安定な表面処理の開発が望まれている。

一方、様々な表面処理の中で溶射法は材料選択の幅が広く、金属をはじめ各種のセラミックスやプラスチックの形成が可能である。また溶射手法の中でもプラズマ溶射<sup>3)</sup>は、機能性粉末材料をプラズマにより加熱して、溶

融・半熔融状態で母材に吹き付け成膜する方法であり、高硬度・高融点材料でも皮膜の形成が可能であるとともに、成膜速度も速いという特徴を持つ。しかし従来のプラズマ溶射装置は多孔質膜（ポーラス膜）となる他、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は困難といわれていた。そこで我々は新たにプラズマ溶射装置を考案し、その可能性について検討してきた。前法までにセラミックス系皮膜材料である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末をプラズマ溶射し、従来溶射装置に比べ、表面あらさや密着強度が向上することを確認してきた<sup>4)</sup>。

本報では、更に骨成分と同様の成分と言われているハイドロキシアパタイト（HAP,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）粉末に対し、考案した高特性プラズマ溶射装置により表面処理を行い、その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

プラズマ溶射は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 °C 程度となると言われているが<sup>5)</sup>、この方法ではプラズマ密度にばらつきが生じてしまうために不均一な膜質となってしまうことや、高エネルギーを付与している割にはエネル

\*1 東京エレクトロン株式会社

ギロスとなる部分が多くなってしまいうというデメリットが生ずる。この双方を補うためには、高密度で均一なプラズマ雰囲気をつくる必要がある。

本実験では、図1に示す新たに考案した高特性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せず、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。

これらにより、大容量の電源は不要となり、電源部分



図1 試作開発したマイクロプラズマ溶射装置の外観

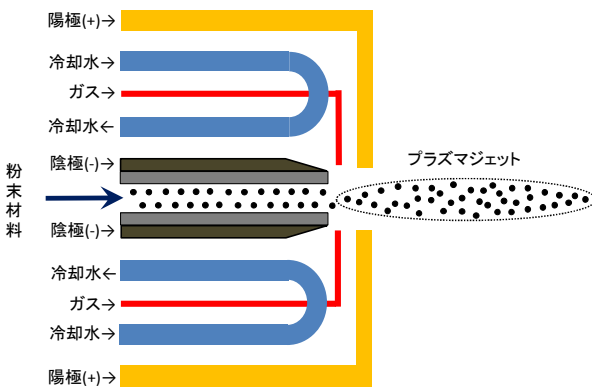


図2 試作開発したマイクロプラズマ溶射装置の構造

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、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

プラズマ溶射では、一般的に粉末形状の溶射材料が用いられており、本実験では、2種類の粉末を用意した。一つは、セラミック系粉末で耐摩擦摩耗特性に優れ耐食性にも優れている  $Al_2O_3$  粉末であり、もう一つは骨と同様の成分を示し、生体内で安定・安全であり、生体内で高い親和性を示すハイドロキシアパタイト (HAP,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) である。実験に用いた  $Al_2O_3$  粉末および HAP 粉末の SEM による観察結果を図3および図4に示す。  $Al_2O_3$  粉末形状は3-5  $\mu m$  程度の粒径を示し、また HAP 粉末形状は0.1  $\mu m$  以下程度の粒径である。

### 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50mm、厚み10mmの円盤形状を用意した。溶射を施す前処理

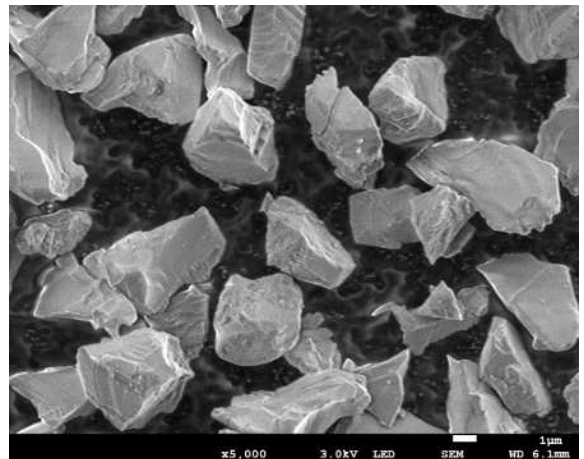


図3  $Al_2O_3$  粉末の SEM による観察結果

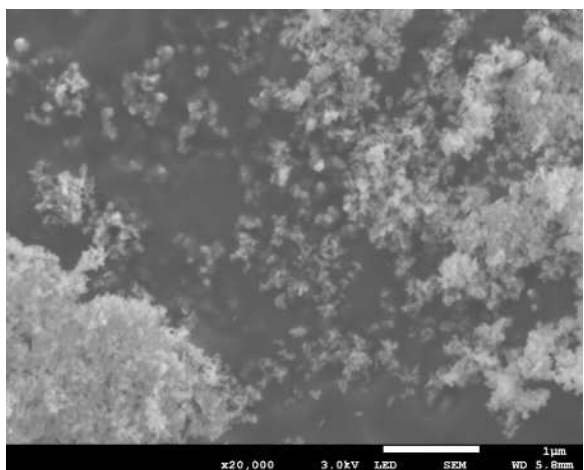


図4 HAP 粉末の SEM による観察結果

として、試験片は研削加工を行い、表面あらさ 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

高特性プラズマ溶射は、予め被溶射材料（純チタン）に対し、前処理としてサンドブラスト処理を行った後に、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されるまで行った。カバレッジされるまでの時間は 5 分程度である。

## 3. 結果および考察

### 3-1 SEM による表面の観察について

図5に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を、図6にHAP粉末をそれぞれ溶射した表面SEM観察結果を示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を溶射した表面は比較的滑らかな表面が形成されていることに対し、HAP粉末を溶射した場合は、凹凸の大きな表面が形成されていた。両試験片ともに多孔質膜（ポーラス膜）部分やクラックの存在はなく、良好な皮膜の形成が確認出来る。この表面について、表面あらさの測定を行った結果

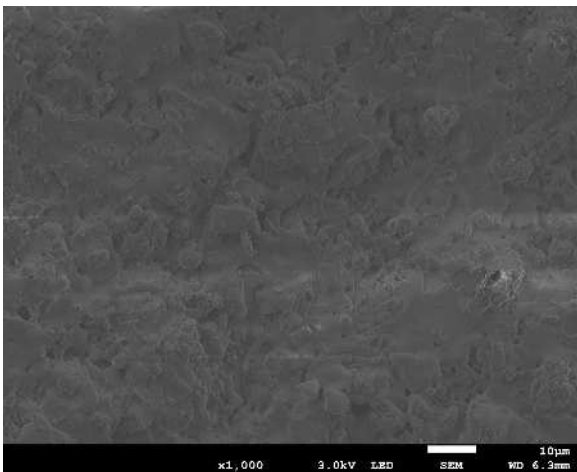


図5 表面SEM観察結果 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射皮膜面)

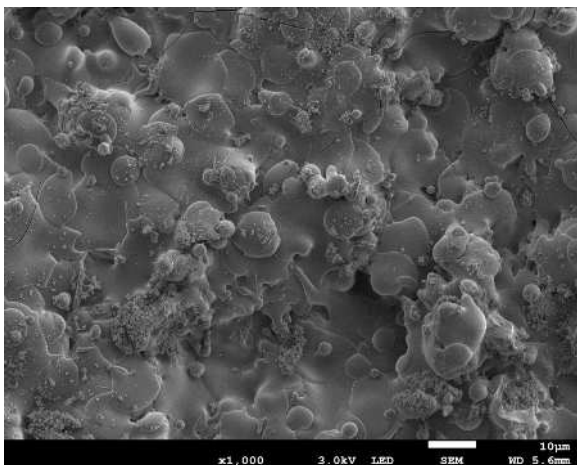


図6 表面SEM観察結果 (HAP溶射皮膜面)

を表1に示す。測定は同心円状に90度ずらした4方向からを行い、その平均値として算出した。SEM観察結果と同様に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合は2.42  $\mu\text{mRa}$ に対しHAPの場合は4.47  $\mu\text{mRa}$ と大きくなっている。これはHAP粉末形状が $\phi 0.1 \mu\text{m}$ という微粉末となるため、粉末が凝集しやすく安定的に均一な吐出量とならなかったためだと推察される。しかし、粉末の調整方法やフィード方法を工夫することにより、改善は可能と思われる。両試験片とも溶融を伴い、皮膜が形成されているため、密着性は良好であり、皮膜の健全性は向上しているものと推察される。

表1 表面あらさの測定結果

$\text{Al}_2\text{O}_3$	2.42 $\mu\text{mRa}$
	15.14 $\mu\text{mRa}$
HAP	4.47 $\mu\text{mRa}$
	25.64 $\mu\text{mRa}$

### 3-2 X線回折による分析結果について

溶射は熱溶融を伴い皮膜を形成する手法であることから、熱的作用による粉末特性の変質が懸念される。そこでX線回折による分析を試みた。図7に溶射粉末 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を溶射した表面のX線回折による分析結果を示す。溶射粉末 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の場合には、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （コランダム）の回折線ピークが認められる。また $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶射した表面についても $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末と同様な回折線ピークが認められた。また図8に溶射粉末HAPおよ

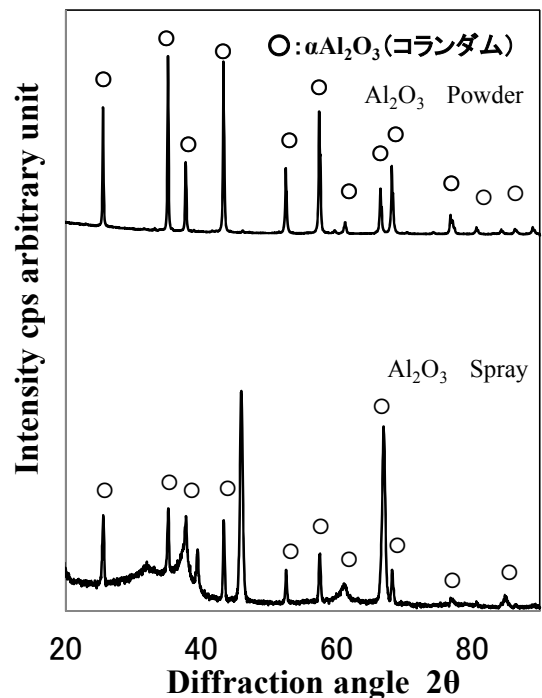


図7 X線回折による分析結果 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

び HAP 粉末を溶射した表面の X 線回折による分析結果を示す。溶射粉末 HAP の場合には HAP の主成分である  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (リン酸カルシウム) の回折線ピークが認められた。また HAP 溶射した表面も HAP 粉末と同様な回折線ピークが認められた。これにより、表面には両溶射面ともに熱的な変質がなく粉末由来の特性を有することが推察される。

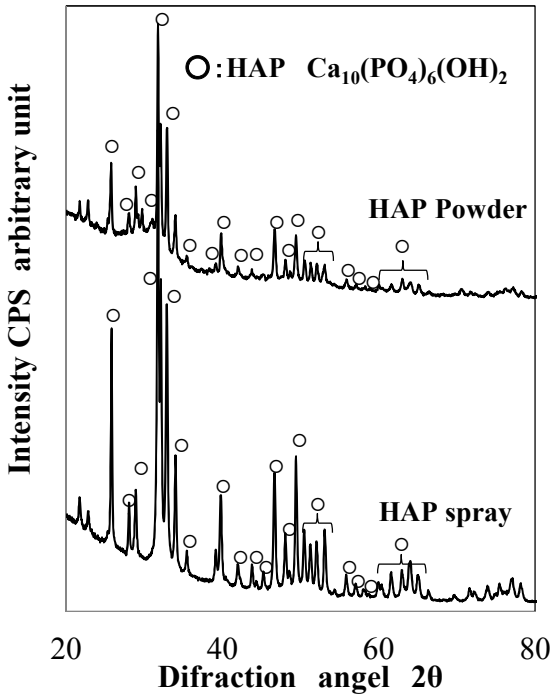


図 8 X 線回折分析による分析結果 (HAP)

### 3-3 摩擦摩耗試験結果について

表面の皮膜状態を調査するために、摩擦摩耗試験を行った。摩擦摩耗試験は 40 °C に制御した生理食塩水中で、ボールオンディスク方式により行った。摺動相手材はボールベアリング等に用いられる高炭素軸受クロム鋼 (SUJ2) 製の鋼球を使用した。鋼球は直径 12.7 mm (1/2 inch) のものを用いた。試験は直径 100 mm のディスクホルダーに試験片を固定し、その上から球ホルダーに固定された SUJ2 鋼球を一定加重で押しつける方法で行った。試験条件は荷重 5 N、ディスク回転数 60 rpm、摺動円直径 15 mm および 20 mm に設定し、60 分間行った。その時の摩擦摩耗量を図 9 に示す。

溶射していない試験片の摩耗深さは約 20 μm 程度、摩耗幅は約 1 mm 程度であった。これに対し高特性溶射した試験片での摩耗量は大幅に減少し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射の場合、1 μm 以下、HAP 溶射の場合 4 μm 以下程度であった。摩耗幅については計測困難であったため省略する。

更に摺動相手材となる SUJ2 ボールについても摩耗量の計測を行った。その結果を表 2 に示すが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶射

した表面を摺動したボールの摩耗量が著しく大きいことが確認出来る (平均直径 3 mm 以上)。これは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の皮膜強度が高いことや皮膜面の表面あらかさが小さいことにより、接触面積が増大したことによるものと推察される。本来 HAP 溶射した表面を摺動したボールについても同様な結果を期待したが、表面あらかさが大きかったことによる影響と考えられる。

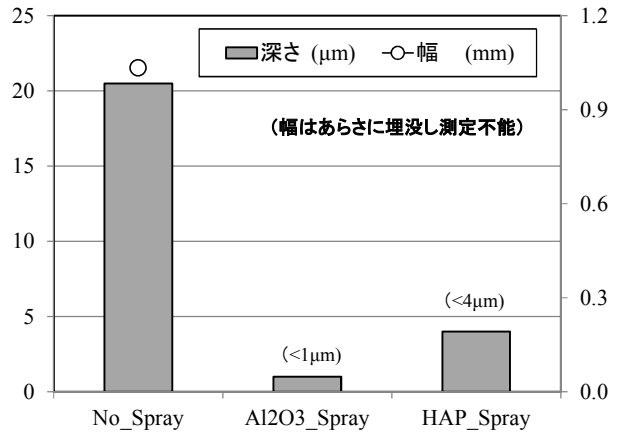


図 9 摩擦摩耗試験後の皮膜摩耗量

表 2 摩擦摩耗試験後のボール摩耗量

	No_Spray	$\text{Al}_2\text{O}_3$ _Spray	HAP_Spray
R15mm			
	平均直径: 72.4 μm	平均直径: 3202.6 μm	平均直径: 86.1 μm
R20mm			
	平均直径: 87.4 μm	平均直径: 3397.5 μm	平均直径: 91.1 μm

### 3-4 微細複雑形状部への適用について

高特性溶射装置による微細複雑形状部への適用性について調査するために、純チタン製 M2 mm ネジについて溶射を行い、その形成皮膜について SEM による断面観察を行った。その結果を図 10 に示す。ネジ軸に対し垂直方向からの溶射であるために、ネジ山斜面部では、不均一な膜厚となることが懸念されたが、比較的均一な膜厚となっていることが観察された。ネジ山部およびネジ谷部ではやや厚い皮膜となっていたが、ばらつきの少ない均一な膜厚であった。

更にネジ谷部を拡大観察した結果を図 11 に示すが、ポーラス形態の少ない皮膜が形成されていることが確認出来た。

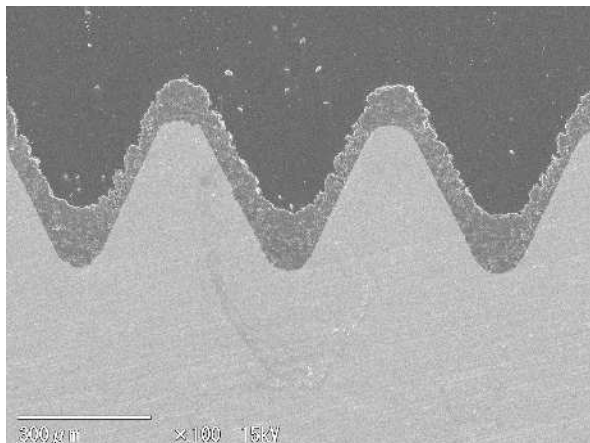


図 10 M2 mm ネジ断面の SEM 観察結果

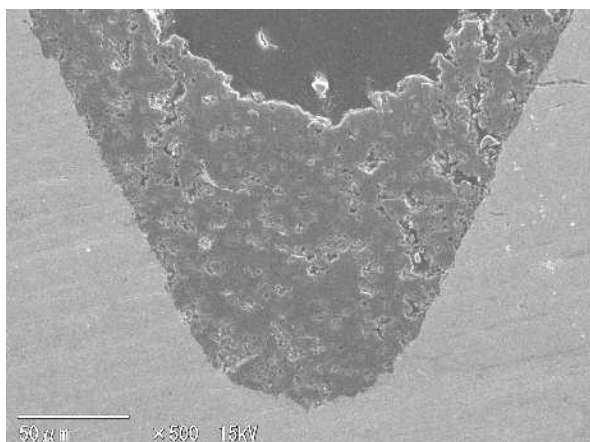


図 11 M2 mm ネジ断面谷部の SEM 観察結果

#### 4. 結 言

新たに考案した高特性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) 高特性プラズマ溶射装置で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末および HAP 粉末を用い溶射を行った結果、ともに粉末成分と同様な成分が認められ、熱溶融による変質がないことが確認された。
- (2) 溶射皮膜面に摩擦摩耗試験を行った結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  皮膜および HAP 皮膜は良好な摩擦摩耗特性を示した。
- (3) 高特性プラズマ溶射装置により、微細複雑形状部品 (M2 mm ネジ) に溶射を行った結果、均一厚さの皮膜の形成が確認出来た。微細形状への適用に期待が持てる。

#### 参考文献

- 1) 立石哲也：ここまできた人工骨・関節—バイオマテリアルから再生医工学へ— (米田出版, 千葉), pp.181-206 (2012)

- 2) 立石哲也：ここまできた人工骨・関節—バイオマテリアルから再生医工学へ— (米田出版, 千葉), pp.181-206 (2012)
- 3) 田中順三, 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, 東京), pp.29-72 (2008)
- 4) 荒田吉明：セラミック溶射と応用 (日刊工業新聞社, 東京), pp.49-88 (1990)
- 5) 佐野正明・石黒輝雄・三井由香里・小林義之: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 (第 1 報), 山梨県工業技術センター研究報告, No.31,pp18-22 (2017)
- 6) 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, 東京), pp.14-15 (2013)