

インプラントモデル材へのバイオセラミックスの傾斜機能溶射*

森 敏彦^{*1}, 広田 健治^{*1}
小林 鑑明^{*2}, 助田 直史^{*2}Functionally Graded Plasma Spraying of Bio-Ceramics
on Model Material of ImplantToshihiko MORI^{*3}, Kenji HIROTA,
Kanmei KOBAYASHI and Naofumi SUKEDA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

The necessity to substitute the artificial part so called medical implant for broken or worn bone is growing as old people increase. Materials for implant should have both the same mechanical properties as original tissues and biocompatibility. However, it is difficult that a single material satisfies these requirements simultaneously. In this study, a hybrid implant material which was composed of surface material and substantial material was developed by plasma spraying technique. Powders of hydroxyapatite (HAp) and titanium were sprayed on the titanium substrate in such way that the composition of HAp was increased gradually toward the surface. The performance of obtained HAp coatings was investigated with SEM observation, X-ray diffraction, adherence test, friction test and dissolution test. It was found that hardness, adhesion strength and corrosion resistance were improved with increase in plasma energy and that they were much improved by YAG laser irradiation after spraying. However, sprayed coatings were inferior in hardness and corrosion resistance to the pig bone or sintered HAp because of porous structure. Therefore to produce medical implants by this method, biomimetic designing will be necessary.

Key Words: Spraying, Coating, Surface Treatment, Functionally Gradient Material, Friction, Implant, Bioceramics, Titanium, Hydroxyapatite

1. 緒 言

現在の医療分野において、人工関節や人工歯根など、インプラントの重要性は高く、これまで多くの材料が開発されてきた。そのようなインプラント材料の仕様として、生体内に長期間埋め込まれるため、強度、耐久性と同時に生体適合性が要求される。しかし、単一材料で全ての機能を具備するのは難しく、金属材料は強度的に優れているが、腐食が生じやすく、逆にセラミックスは生体適合性の点で優れているが、靱性が劣っている。特に、股関節等のように大きな荷重がかかる部位での使用は不可能である。1つの解決法として、強度などの全体機能と生体適合性などの表面機能を別々な材料に担わせ、結果として同時にいくつかの条件を満たし得るハイブリッド型材料の開発がある。本

研究では、インプラント本体材料として比強度、耐腐食性に優れているチタンを選び、それに表面材料として生体の骨や歯の主要構成成分であるハイドロキシアパタイト(以下とHAp略す)を真空プラズマ溶射で被膜した。本体に対する膜の付着力を増すために、チタン基板から膜表面のHApまで徐々に組成が変化する傾斜機能被膜を行った。さらに被膜特性の向上を目的として被膜表面にレーザー照射を行い、その有効性を調べた。膜性能は、硬さ、密着強さなどの機械的特性で評価、さらに、生体内で用いることを考慮し、擬似体液下における摩擦試験を行い、実際の骨との比較等の検討を行った。

2. インプラントモデル材作成仕様の設定

本研究ではインプラントとして人工関節を想定しており、生体に埋め込まれた後、該当箇所における生体内生活反応により、この表面上に骨組織が形成されることになる。したがって、埋め込み当初に骨と比較しうる程度の生体適合性、体液内の挙動、摩擦などの表

* 原稿受付 2000年12月26日。

^{*1} 正員, 名古屋大学工学部(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。^{*2} 名古屋大学大学院。

E-mail: mori@mech.nagoya-u.ac.jp

面機能を有するものとする。また、生体内での骨組織形成が容易となり、形成された骨組織がはく離しないことも考慮した。なお、今回はインプラントの表面機能着目するのみであるので、インプラント全体の強度的検査は行わないので、本体のチタン基板は長さ5mm、幅5mm、厚さ3mmとした。

3. 実験装置および条件

3-1 真空プラズマ溶射装置 本研究で用いたプラズマ溶射装置は、真空チャンバ、プラズマトーチ、ガス供給装置、そして傾斜機能被膜形成のため、2つの粉末供給装置等で構成されている。真空チャンバ内の基材台は、昇降装置によりノズルからの距離を1~360mmで変えることができる。プラズマトーチのアノード、カソード部の図をFig.1に示す。図示するように、カソードは軸方向に移動させることができ、カソードとアノードノズルの距離を0~10mmで変えることができる。本研究では、この極間距離を2.5mm、3.5mmの2通り行い、合わせてプラズマ生成ガスとなるアルゴンガス流量、粉末供給装置へのガス流量を変え、それぞれ実験条件1、実験条件2とし、Table 1に示す。入力電流値とチャンバ内圧力を一定にして、プラズマ生成ガス流量を増加させるとプラズマジェットは温度が上昇する。これはガスの密度が高くなるにつれ、電子がアルゴン原子に衝突する確率が高くなり、電離したアルゴン原子が多くなるためである。プラズマジェットの写真をFig.2に示すが、実験条件2の方が実験条件1よりもプラズマジェットは長く、エネルギーは高くなっていることが分かる。

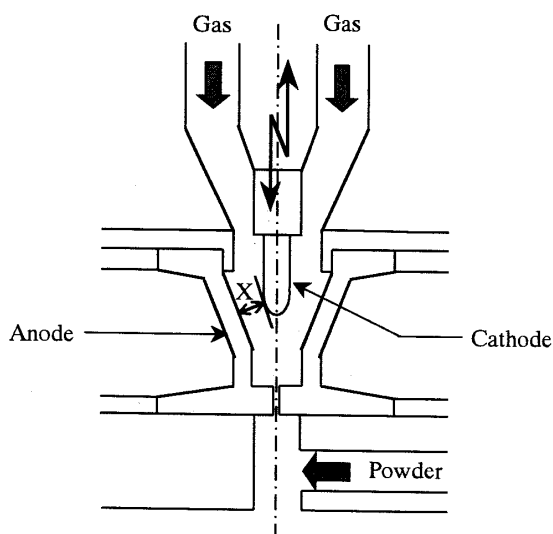
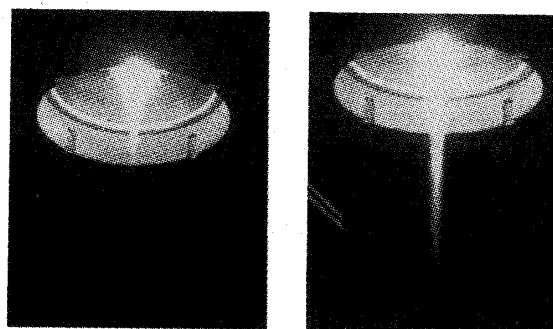


Fig.1 Main part of plasma spraying apparatus



(a) Condition 1 (b) Condition 2

Fig.2 Configuration of plasma jet

Table 1 Condition of plasma spraying

	Condition1	Condition2
Chamber pressure	20 torr	20 torr
Arc current	300 A	300 A
Separation between nozzle and substrate	60 mm	60 mm
Separation between both electrodes	2.5 mm	3.5 mm
Gas rate	8 l/min	12 l/min
Powder feed gas flow rate	3 l/min	4 l/min

3-2 基板材料と粉末材料 基板材料として比強度が高く、骨に近い弾性係数を持ち、インプラント材料として注目されているチタンを用いた。チタンは優れた耐食性を持ち、孔食、応力腐食割れはほとんどない。溶融粒子が表面の凹凸部に強固に噛み込み、溶射被膜に高い密着性を与えるようにした。基板表面にサンドブラスト処理(#40)を施すことにより、平均表面粗さは $7.33\mu\text{m}$ であった。

粉末材料は、傾斜機能を行うために、基板材料と同じチタン粉末と、湿式法で自作したHAp粉末を用意した。HApは骨や歯のミネラルの主体をなすものであり、骨組織との生体親和性に優れていることで注目されている。チタン、HAp粉末の粒形に大きな違いはなく、平均粒形は、チタン粉末が $11\mu\text{m}$ 、HAp粉末が $7.2\mu\text{m}$ であった。

4. 実験方法

4-1 傾斜機能被膜 現在、人工歯根等の臨床に用いられているHAp被膜の膜厚は $50\mu\text{m}$ 程度である。また、HAp単一被膜よりもTi/HAp傾斜機能被膜の方が高い付着力を示す。膜底面を基板と同じ材質であるチタンとすることで、基板と膜の間の化学的付着力が向上するためである。本実験装置では15分の溶射で約 $10\mu\text{m}$ の膜厚の被膜が得られる。そこで、被膜の作成プロセスを5段階に分けることにより、Fig.3に示すような膜厚 $50\mu\text{m}$ の傾斜機能生体適合性被膜を作成した。

HAp (100%)
Ti(25%), HAp (75%)
Ti(50%), HAp (50%)
Ti(75%), HAp (25%)
Ti(100%)
Substrate(Ti)

Fig.3 Composition ratio of each layer in a graded spraying film

4.2 YAG レーザ照射 被膜表面のさらなる密着性の向上と表面改質を目的として YAG レーザ表面処理を行った。レーザー照射条件は Table 2 に示す。

Table 2 Condition of YAG laser irradiation

Output of YAG laser	2.3 W
Scanning rate	1.0 mm/sec
Separation of scanning	100 μ m
Focused beam diameter	600 μ m
Energy density of laser	0.24 J/mm ² ·sec

4.3 比較材料 比較材料として骨と HAp 焼結体を用意した。骨は豚の肋骨であり、骨皮質を取り出すために、数時間煮沸し乾燥させ、骨内部の髄液を取り除いた。HAp 焼結体は、HAp 粉末を 4t でプレスし圧粉体とし、1000°C の電気炉で 1 時間加熱して作成した。圧縮板のあたる表面は平滑であるが、側面にはクラックが生じており、また、HAp の性質通りかなり脆いものであった。

4.4 評価方法

4.4.1 溶解試験 作成した被膜の擬似体液下での挙動の検討は、被膜試料を 40°C で 20ml のリンゲル液に浸し、20 時間後の pH 値を測定、すなわち、HAp の溶出量により行った。

4.4.2 硬さ試験 硬さ測定はマイクロビッカース試験で行い、薄膜であるため圧子荷重は使用可能な最小値とし、荷重保持時間は 30 秒間とした。

4.4.3 密着性試験 密着強さの評価方法として、唯一規格化されたものに JIS H 8666 がある。この評価方法を参考にして、被膜基板と被膜していない基板を接着剤で接着し、Fig.4 に示すように、引張試験機を用いてはく離時の荷重を測定し、密着強さおよび標準偏差を算出した。接着剤は、膜に染み込み密着強さを高めることがないように、粘性のあるエポキシ系接着剤アラルダイトを使用した。引張速度は 0.5mm/min、接着面積は 25mm² で行った。測定値は、分離が基板と被

膜の完全なはく離あるいは被膜内の破断で起こった場合を採用した。

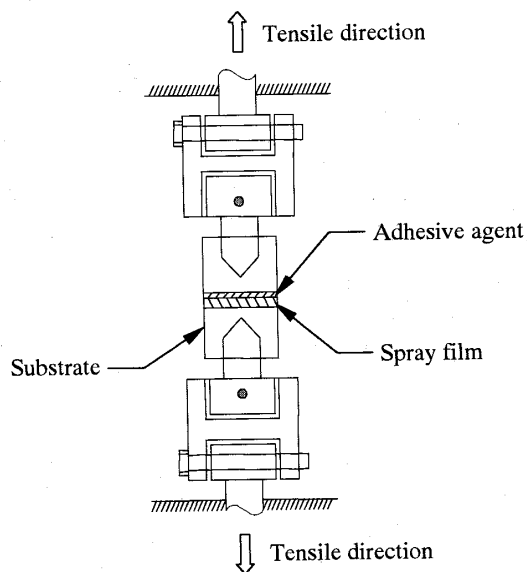


Fig.4 Schematic of adhesion test

4.4.4 摩擦試験 機能性試験として Fig.5 に示す摩擦試験を行った。天秤の一方におもりをのせることで他方の被膜試料表面を一定荷重でディスクに押し付け、ディスクを回転させて試験を行った。力の検出は左右板ばね上面に貼られたひずみゲージの出力で行った。左右平均値で垂直力、差で水平力が得られる。それらの値を摩擦痕の接触面積で割って垂直応力、水平応力を求めた。条件を Table 3 に示す。試験雰囲気として大気中とリンゲル液中（予め 96hour 浸す）の 2 通りの試験を行った。

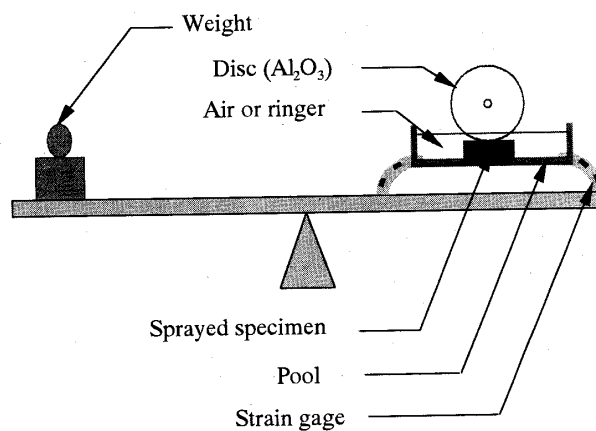


Fig.5 Schematic of friction and wear test

Table3 Condition of friction test

Test type	Disc on flat
Material of disc	Al ₂ O ₃ ceramic
Relative velocity	10 mm/s
Axial load	0.1 N, 0.3 N
Normal stress	21.2Mpa, 63.6MPa
Duration time	5 min
Atmosphere	Air, Ringer

5. 実験結果および考察

5.1 被膜の表面観察 Fig.6 に示す傾斜機能被膜の SEM 写真でわかるように、両条件とも全体的に多孔体でサンゴ状を呈している。拡大写真ではスプラット状態も確認でき、実験条件 2 では比較的粒径の大きな粒子も付着している。この条件の方が、プラズマジェットが長く、温度が高いため、大粒径の粉末ですら溶融し得るためである。レーザー顕微鏡による被膜の平均表面粗さの計測値は、実験条件 1 で $3.59\mu\text{m}$ 、実験条件 2 で $2.31\mu\text{m}$ であり、チタン基板の平均表面粗さ $7.33\mu\text{m}$ より小さく、チタンの凹所にスプラッシュが充分入り込み、ウェッジボンディングやアンカーボンディングで機械的付着されていることをうかがわせる。また実験条件 2 の方が実験条件 1 よりも平均表面粗さが小さいのは、それだけ粉末が溶融していることによる。なお、チタン層をはさまない HAp 単一の溶射ではチタン基板上に成膜することは不可能で HAp 粉末が残るのみであった。

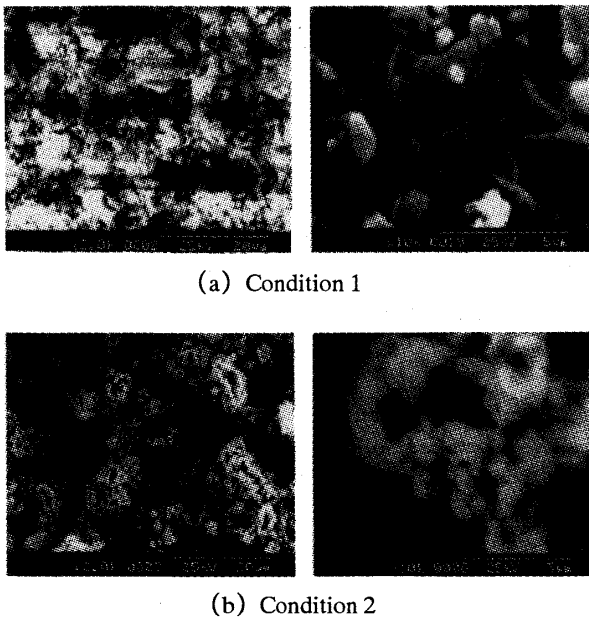


Fig.6 Scanning electron micrographs of graded spraying films

5.2 YAG レーザ照射後の被膜の表面観察 YAG レーザ照射後の SEM 写真を Fig.7 に示す。左の写真中央部の幅約 $100\mu\text{m}$ がレーザー照射された箇所である。周囲と内部の亀裂はレーザー照射過程における急熱と急冷により熱応力が発生したためである。Fig.7 の右をレーザー照射前 (Fig.6(a)左) と比較すると、凸部上面が YAG レーザ照射によって再溶融し、平坦になっているのが観察される。

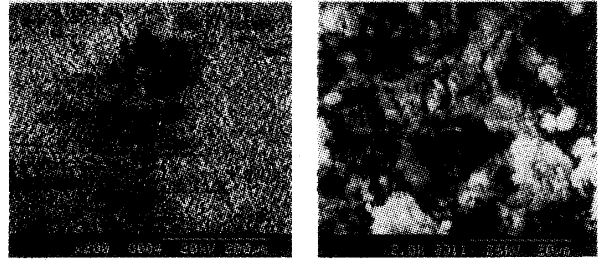


Fig.7 Scanning electron micrographs of spraying films irradiated by YAG laser

5.3 骨および HAp 焼結体の観察 骨および焼結体の SEM 写真を Fig.8 に示す。骨組織は骨構成細胞とその間を埋める多量の細胞間基質からなるが、本研究では処理して骨皮質 (細胞間基質) のみを使用した。それはコラーゲンタンパク質が主成分の有機性基質と HAp が主成分の無機塩ならびに水分より構成されている。骨の機械的強度が比較的高く、かつある程度の靱性も有する理由は、ソフトマテリアルであるコラーゲン繊維が骨格をなし、その間をハードマテリアルである HAp が埋めるという機能的複合材料であることによる。焼結体表面の細かな傷は圧縮時の圧縮工具表面が転写されたためであり、平均表面粗さは $1.66\mu\text{m}$ である。

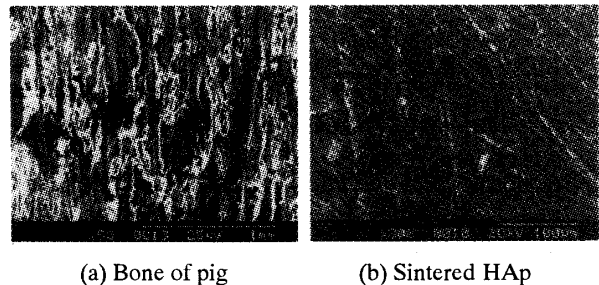
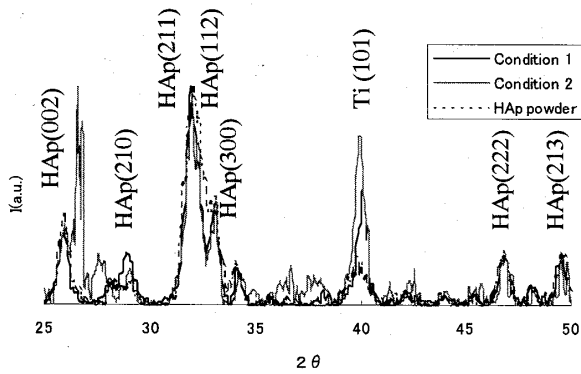


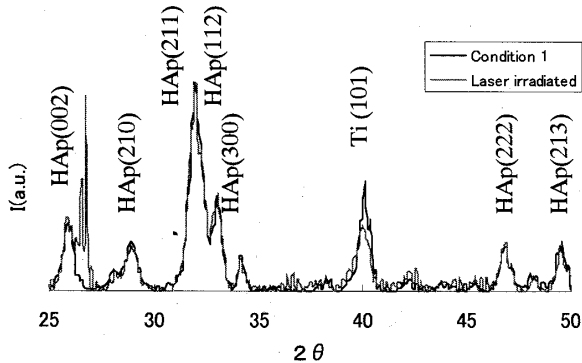
Fig.8 Scanning electron micrographs of comparative materials

5.4 X 線回折 (XRD) 結果 実験条件 1, 2 での被膜と HAp 粉末の XRD の結果を Fig.9 に、骨と焼結体の結果を Fig.10 に示す。被膜と HAp 粉末の XRD は全て同

じ回折ピーク角, 相対回折強度であり, 基本的には溶射時に HAp の組成の変化は生じていない. $2\theta = 33(\text{deg})$ 付近のピークに着目すると, HAp 粉末に比べて被膜では明瞭で, 半値幅は狭くなっており, これは結晶性が高まったことを示している. 理由としてジェットによる基板加熱で粒子拡散が容易となり, 結晶化が進んだためと考えられる. 実験条件 1 に比べ高温になっている実験条件 2 の半値幅は狭く, 結晶化がより進んでいる. 骨もピーク位置は基本的に同じで HAp と同定できるが半値幅はかなり広く, 結晶性は低く, 複合材であることを裏付ける. 焼結体の半値幅が最も狭く, 結晶化している.



(a) Comparison between HAp film and HAP powder



(b) Comparison between before and after irradiation

Fig.9 XRD of sprayed film

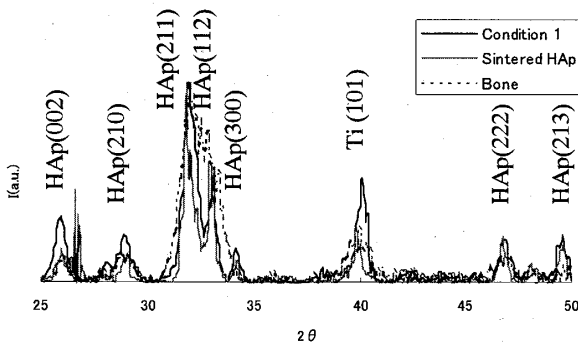


Fig.10 XRD of bone and sintered HAp

5.5 溶解試験結果 HAp はリン酸カルシウム的一种であり, 溶解過程において OH^- が若干電離し, 弱アルカリ性を呈する. 単位表面積当りの OH^- の溶出量を Fig.11 に示す. 実験条件 1 よりも実験条件 2 の方が溶出量は少ないが, 骨よりは溶出する. YAG レーザ照射により生じた亀裂により溶出量が増加している.

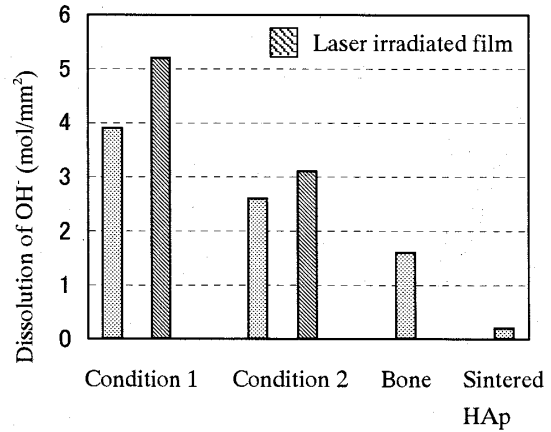


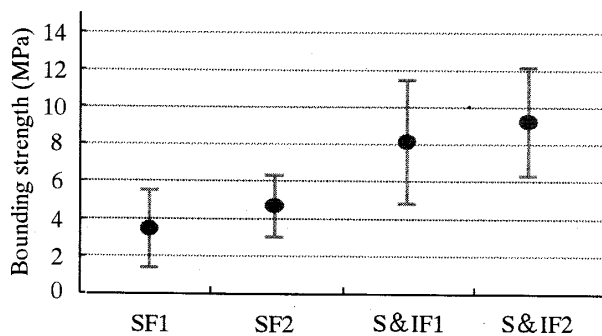
Fig.11 Dissolution of OH

5.6 ビッカース硬さ試験結果 マイクロビッカース硬さ試験の測定値と標準偏差を Table 4 に示す. 被膜は成膜原理上, 気孔を多く含んでおり, 骨より低い値になっている. 条件 1 より条件 2 の方が硬く, それだけ粉末は十分溶融され密な被膜を形成していると言える. また, レーザ照射により条件 2 において硬さの増加が見られる. 焼結体は被膜に比べはるかに高い値である. なお, 被膜の特性を向上させるため, 骨をミメティックし, コラーゲンに類似したソフトマテリアルと複合化させる予定である. それが気孔をふさげば特性の向上は期待できる.

Table4 Microvickers hardness

	Hardness (Hv)
Sprayed film (Condition1)	6.92 ± 0.35
Sprayed film (Condition2)	11.4 ± 2.97
Sprayed and laser irradiated film (Condition1)	6.88 ± 0.42
Sprayed and laser irradiated film (Condition2)	13.9 ± 2.79
Bone	38.9 ± 12.7
Sintered HAp	138 ± 15.9
Titanium (substrate)	241 ± 26.6

5.7 密着性試験結果 Fig.12 に示す密着強さには, 各条件で大きなばらつきはあるものの傾向としては条件 1 よりも条件 2 の方が密着強さは大きく, レーザを照射することにより両条件とも密着強さ増加している.



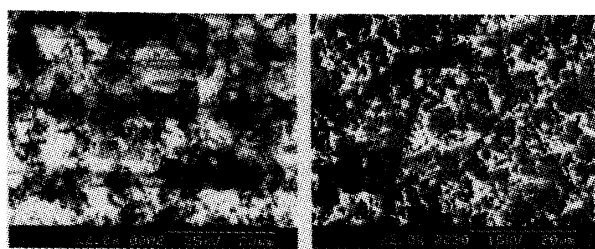
SF1 : Sprayed film (Condition1)
 SF2 : Sprayed film (Condition2)
 S&IF1 : Sprayed and laser irradiated film (Condition1)
 S&IF2 : Sprayed and laser irradiated film (Condition2)

Fig.12 Bonding strength

5.8 摩擦試験結果 被膜をリンゲル液に4日間浸したることによる平均表面粗さの変化を Table 5 に、被膜表面の SEM 写真を Fig.13 に示す。リンゲル液に浸すことにより表面粗さは減少し、凸部上部は平坦化している。

Table5 Roughness (Ra)

	Before dipping	After dipping in 4 day
Sprayed film (Condition1)	3.59	2.57
Sprayed and laser irradiated film (Condition1)	3.47	2.41
Bone	5.86	6.22
Sintered HAp	1.66	0.62

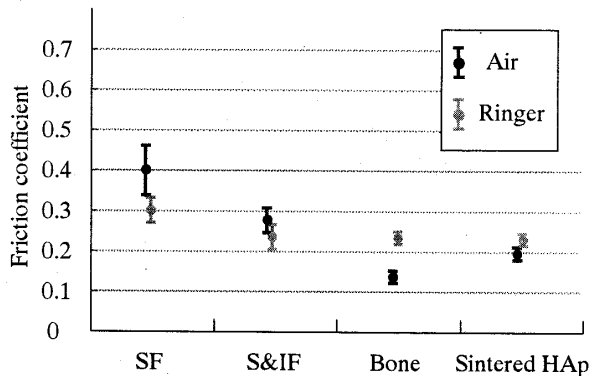


(a) Before dipping (b) After dipping in 4 days

Fig.13 Scanning electron micrographs of graded spraying films

条件1の被膜とそのYAGレーザー照射、骨と焼結体に対して大気中、リンゲル液中で摩擦試験を行った結果

を摩擦係数で Fig.14 に示す。被膜の大気中の摩擦係数は 0.34~0.46 ときわめて大きい、リンゲル液中に浸すことにより小さくなり、変動も小さくなる。さらにレーザー照射することにより、骨、焼結体と同様なまで小さくなり、変動も小さくなる。



SF : Sprayed film
 S&IF : Sprayed and laser irradiated film

Fig.14 Friction coefficient

6. 結 言

インプラント材の創成をねらい、比強度の高いチタンに生体適合性のあるハイドロキシアパタイトを真空プラズマ溶射によって傾斜機能被膜し、さらなる向上を目的と YAG レーザ照射した。この被膜の性能評価を行い、以下の結論を得た。

- (1) プラズマエネルギーを高めることにより被膜の溶解性、硬さ、密着性は向上する。
- (2) 被膜に YAG レーザ照射することにより硬さ、密着性、摩擦特性は向上する。
- (3) 骨との比較により、骨に完全に代わり得るインプラント材料を作成するには、さらにバイオメテリック的な設計が必要である。

文 献

- (1) 尾口仁志・瀬戸暁一, HA コーティングの現在と課題, バイオメテリック材料工学研究会第7回研究会資料, (1999), 4-6.
- (2) 竹田博光, セラミックコーティング, (1988), 179-182.
- (3) 牧島亮男・青木秀希, バイオセラミックス, (1984), 6-9.
- (4) 岡正典・ほか3名, 人工関節・バイオマテリアル, (1990), 156.