特集／表面処理の新しい展開

液中放電によるアパタイトの析出

伊 部 幸 雄*

Hydroxyapatite Plating by the Electric Discharge Phenomenon in the Electrolyte

Yukio IBE*

Key Words : Hydroxyapatite, Plating, Electric Discharge

放電状態をモニタリングしながら、最適な放電が行われるように自動的に印加電圧を制御する電源で行う液中放電下での電解により、チタンの表面にアパタイトを析出させた。

1. はじめに

放電現象は放電電流を加工電極と被加工体電極の間に流して加工する放電加工機¹⁾、低圧中でのグロー放電やアーク放電を利用した PVD²⁾、CVD³⁾ などの表面処理装置などに使用されている。「放電」という言葉から連想されるイメージはエネルギー的に大きい「雷」のようなものであるため、「放電現象」を水溶液からの析出現象に応用するという発想は浮かび難いものと思われる。

しかし、液中放電はすでにアルミニウム、タンタル、チタン、ジルコニウム、ニオブなどの金属の陽極酸化に活用されている⁴⁾。ならば、「通常の電解に応用したらどうなるのか？」という逆転の発想が本稿の発端なのである。

ところで、チタンの表面にアパタイトを析出させるには、時間がかかるがリン酸イオンおよびカルシウムイオンを含む水溶液中に浸せきする⁵⁾ ことでも可能である。したがって液中放電の果たす役割は、電気化学的な反応を放電が引き起こす物理的な反応（放電点において発生する局部的に高い温度（ $\sim 2,000^{\circ}\text{C}$ ）並びに瞬間的なガスの発生により生じる高い圧力¹⁾）で加速することだと考えられる。

実際には既存の陽極酸化の装置で極性を単に反転させるだけでは、チタンの表面に良好な状態でアパタイトを析出させることは難しかった。最終的には、印加電圧で液中放電を制御することにより達成することができた^{6)~10)}。また、この方式を一般の陽極酸化に適用した場合、各種パラメーターの変更で様々な特性の酸化皮膜

が得られたことも確認した。

今後この技術がチタン-アパタイトという組み合わせだけに限定されることなく、広く多くのものに展開されることを望むものである。

2. 液中放電によるチタン表面へのアパタイトの被覆

チタンは生体用金属材料として医学的に使用され¹¹⁾、人工歯根（インプラント）¹²⁾ や人工関節などに使用されている。これらは各部位の骨に埋められるが、手術後早くまわりの生体組織と結びつくことが要求される。そのため、チタン表面に生体親和性の良いリン酸カルシウム系セラミックスを被覆することが行われている¹³⁾ が、その中でもハイドロキシアパタイト（以下 HAP）は生体親和性に対する優位性が認められている¹³⁾。

チタン表面への HAP の被覆処理方法にはプラズマ溶射法¹⁴⁾、電気泳動法¹⁵⁾、浸せき処理法⁵⁾ などがある。

3. 実験方法および結果¹⁶⁾

3. 1 実験方法

80 $^{\circ}\text{C}$ のリン酸三カルシウムを飽和させた 5 wt% ケン酸の溶液中で、脱脂処理した 10 $\times$ 10 $\times$ 0.1mm のチタン板を陰極、白金電極を陽極として DC 120V 以上を印加しておこなった。電解液中で液中放電を発生させ、陰極のチタン電極表面にアモルファスの HAP を析出させた。

ところで、液中放電は DC 120V の高い電圧を両極の間に印加すれば発生させることができるが、単に DC を印加しただけでは液中放電の制御は電解液の種類、濃度、温度、かく拌および電極の形状、表面状態（表面処理方法）などに左右されてしまう。このことから本実験では 100Hz のパルス電源を使用し、100ms 毎に放電状態を

* 伊部技術研究所（〒254 神奈川県平塚市出縄 244-6）
Ibe Technology Research (244-6, Idenawa, Hiratsuka-shi, Kanagawa 254)

監視しながら最適な放電（ち密な放電）が起こるように各パラメーターを制御している。ここで述べているち密な放電の定義とは、1回に起こる液中放電の表面積をなるべく小さくすることである。放電状態は火花の色、輝度、音、並びに電気的な波形から監視ができ、本実験では、電気的波形から印加電圧、印加電流および放電周波数を監視しながらパルス電源の ON-OFF の比率、電源電圧を自動的に変更し、あるレベルでの表面処理が終了したことを自動判定し、電源供給を停止する電源装置（図1）で実験をおこなった。

図1において、定電圧電源はその供給電圧を電圧計で監視しながら CPU の指示に対して精度 $\pm 1\%$ （DC 0～200V）で供給する。電流計は過電流防止のために絶えず電流を監視し、ある設定値以上の電流が流れた場合には、電解を中止するようにプログラムが組まれている。チョッパ回路はパルス波を作るための一つの方法であり、定電圧電源が供給する DC を FET で ON-OFF（スイッチング）してパルス波にしている。放電検知センサは、先の電流計よりもはるかに応答速度が速い電流計で、液中放電により発生する放電電流を検出し、周波数に変換して CPU に入力している。CPU はあらかじめ設定された最適放電周波数になるように、電源電圧およびパルス幅を調整する。本実験では 100ms 毎に周波数を測定し、各パラメーターの値を更新している。

なお、試料は分析前に析出物質を結晶化させるため、800℃で30分間熱処理を行った。

3.2 実験結果

図2は約20秒液中放電処理を行った皮膜を X 線回折にて解析したものである。この結果、チタン表面に HAP の析出が確認された。また同様に赤外分光分析、レーザーラマン分光分析の結果からも確認されている。図3に示す走査型電子顕微鏡による HAP 表面の写真から、皮膜の表面にはアルミニウムの陽極酸化と同様に液中放電時

に発生したガスの痕跡が見られる。同時に、その断層写真から HAP の厚みは 5～10 μm であることが確認された。また、骨芽細胞の培養実験^{17), 18)}から、析出させた

図2 液中放電処理後の析出物質の X 線回折図形¹⁶⁾

図1 電源装置のブロックダイアグラム

図3 液中放電処理後の走査型電子顕微鏡による断面写真

HAP表面と生体との良好な親和性が確認されている。

単にリン酸三カルシウムを飽和させただけでは、生成した皮膜がHAP単独ではないことも上述の分析結果から確認された。その他の生成物とは炭酸カルシウム、 β -トリカルシウムオスヘナイトであり (β -TCP), リン酸の添加によりHAPの存在比率が変化することも確認された⁽¹⁸⁾。

4. 考 察

液中放電を起こすプロセスは次のように考えられる。

- ① 印加電圧をDC 0Vから徐々に上げていくと、電解加熱により電解液および電極が加熱される。
- ② 電極近傍の温度が95℃近辺になると陰極表面で液中放電が始まる。印加電圧はDC 120Vに達し、そのときに電解液成分が表面に析出する。
- ③ 最適な放電状態を持続するように印加電圧を制御すれば陰極表面は均一にHAPで覆われる。
- ④ 印加電圧を無理に上げると、液中放電は火花を伴った激しい反応に変わり、陰極表面は焦げた状態になる。

HAPの均一な被覆を行うには、印加電圧と反応状態の因果関係から上述の③の状態を検出することが必要である。この③の状態の特徴は、電解電流に重畳する放電電流の周波数がある一定の値を示すことである。

以上の条件を満足させるために、本実験の電源装置は以下のシーケンスで制御されている (図4参照)。

- ① 放電が始まるまで、徐々に印加電圧を上昇させる。電解液を80℃に加温するのは、この時間を短縮するためである。
- ② 放電が始始したら、放電周波数がある一定値になるように印加電圧 (DC 120~140V) を制御する。
- ③ 放電周波数が下がり始めるか、印加電圧あるいは印加電流値が極端に大きくなり始めたら、電解を中止する (この時点では最適なHAPによる被覆はすでに完了しているため、この状態が続くと今度は皮膜の破壊につな

図4 放電周波数、印加電流、印加電圧およびチタン表面近傍の電解液温度の相関

がる)。

この電源装置を使用することにより、放電が開始した後の状態を一定に保つことができるので、再現性のあるHAPの被覆処理が可能である。

放電周波数は放電点の面積に大きな影響を及ぼす。放電周波数が低い反応は激しい液中放電であり、1つの放電点の面積は広くなる。逆に最適な放電周波数の液中放電では、反応が穏やかに均等に進むため、1つの放電点の面積は狭くなる。本実験による放電点の大きさは図3に示す走査型電子顕微鏡によるHAP表面の写真から、直径5 μm以下であることが確認された。

5. おわりに

液中放電を安定に制御することは、先にも述べたように種々の条件に左右されるため難しいと思われる。しかし、放電現象を応用した放電加工機の加工精度が1 μmを争う時代である今日、液中放電による析出反応にも、反応に伴う複数の現象をセンシングし、電源などにフィー

ドバックすることにより、ある程度の制御は可能である。今後もこの事例にこだわらず、各種のセラミックスの被覆に液中放電の技術が応用されれば、湿式の表面処理もさらに拡大するものと思われる。

最後に、本稿を執筆するにあたり各種実験データ、分析データにご協力いただいた昭和大学歯学部理工学教室の宮崎 隆教授、藤森伸也氏、板橋勇人氏に感謝致します。

(1995-9-19 受理)

文 献

- 1) 井上 潔; 放電加工法の解説, p. 1-2 (1985)
- 2) 高井 治; 表面技術, **41**, 1286 (1990)
- 3) 高井 治; 表面技術, **41**, 1290 (1990)
- 4) カール・マルクス・シュタット工科大学; 医学用移植組織の近代的コーティング技術 (1990)
- 5) 塙 隆夫, 大川昭治, 菅原 敏, 近藤清一郎; 歯材器, **11**, (5), 777-783 (1995)
- 6) 宮崎 隆; 歯材器, (特15), 138-139 (1990)
- 7) 宮崎 隆, 鈴木利彦, 鈴木 咲, 宮治俊幸; 歯材器, **9**, (特16), 201 (1990)
- 8) 鈴木利彦, 宮崎 隆, 鈴木 咲, 宮治俊幸; 歯材器, **10**, (特17), 40 (1991)
- 9) 藤森伸也, 青山真理子, 藤島昭宏, 宮崎 隆, 鈴木 咲, 伊部さちえ; 歯材器, **10**, (特18), 155-156 (1991)
- 10) T. Miyazaki and Y. Ibe; Proceedings of First International Symposium on Apatite, p. 155 (1992)
- 11) 塙 隆夫; 表面技術, **43**, (8), 739 (1992)
- 12) 坂 清子; 表面技術, **41**, 107, (1990)
- 13) 西原克成; 生体材料, **11**, (3), 135 (1993)
- 14) 馬込正勝; 表面技術, **40**, 68 (1989)
- 15) P. Ducheyne, W. V. Raemdonck, J. C. Heughebaert and M. Neughebaert; *Biomater*, **7**, 97-102 (1986)
- 16) 藤森伸也, 板橋勇人, 宮崎 隆; 歯材器, **14**, (6), (1995)
- 17) 藤森伸也, 伊部さちえ, 宮崎 隆, 鈴木 咲; 歯材器, **11**, (特19), 62 (1992)
- 18) 立石哲也, 牛田多加志, 伊藤敦夫, 青木秀希, 他; 生体材料, **9**, (3), 135-141 (1991)
- 19) T. Miyazaki, S. Fujimori and M. Suzuki; Fourth World Biomaterials Congress, p. 501 (1992)

—— 本特集号企画小委員会 ——

浅 富士夫 (上村工業㈱)
 今井 庸二 (物質工学工業技術研究所)
 岩城 泰彦 (㈱山王)
 釜崎 清治 (東京都立大学)
 松原 浩 (長岡技術科学大学)
 八木 裕 (大日本印刷㈱)
 湯浅 真 (東京理科大学)
 吉原佐知雄 (宇都宮大学)