純チタンを被覆した Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 基板への ハイドロキシアパタイト粒子の圧入

野浪 亨*, 園田 勉*, 長沼勝義*, 神谷 晶*, 亀山哲也*, 許 健司**

Implantation of Hydroxyapatite-Glanule into Ti-Film Deposited Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo Substrate

Toru NONAMI*, Tsutomu SONODA*, Katsuyoshi NAGANUMA*,
Akira KAMIYA*, Tetsuya KAMEYAMA* and Kenji KYO**

Key Words : Superplastic, Ti-alloy, Hydroxyapatite

1. はじめに

生体適合性に優れた高強度な生体材料を得るためには金属表面にハイドロキシアパタイト (HAp) などの生体活性なセラミックスを被覆して改質する方法が有効と言える。我々は今までに HAp の粒子を Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 超塑性チタン合金^{1), 2)} に圧入した複合材料の作製方法を検討し, HAp 粒子を物理的にチタン合金に固定することに成功している³⁾。

一方, 超塑性チタン合金はバナジウムなどを多量に含有しており, それらの溶出による人体への影響が懸念される。したがって臨床に応用するためにはこれらの元素の溶出防止, あるいは材料表面の不活性化による生体への適合化が不可欠であろう。

著者の一部らはチタン合金の生体適合化を目指して, チタン合金に純チタンをスパッタ蒸着する方法について検討し, 電源として直流 (DC) 電源を用いた場合に良好な被覆層が得られることを明らかにしている^{4), 5)}。本研究では, DC 電源を用いたスパッタ蒸着により表面に純チタンを被覆した超塑性チタン合金を作製し HAp 粒子の圧入を試みた。

2. 実験方法

純チタンのコーティング方法は既報⁴⁾と同様である。純チタンターゲットとして直径100mmの市販品 (フルウチ化学, 99.99mass%) を使用した。チタン合金基板は $20 \times 20 \times 0.49 \text{ mm}^3$ の Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo を用い,

900番の耐水研磨紙により表面を研磨後, アセトンを含ませたガーゼで拭拭し純水中にて約5分間超音波洗浄した。スパッタ装置 (アネルバ⁶⁾製 SPF-210H) のチャンバー内を排気した後 Ar ガスを導入し, 基板通水冷却下で3分間のプレスパッタを行った後, DC 電源により電圧400V, 電流1A で膜厚が約 $3 \mu\text{m}$ となるように水冷下で18分間スパッタ蒸着した。

HAp 粉末をスプレードライヤー (STK セラミックス研究所製) により造粒し 1200°C で3時間焼成後, $32 \sim 38 \mu\text{m}$ にふるい分けして HAp 顆粒を得た。基板にシリコングリース (ダウコーニング社製) を塗布し, 顆粒を $38 \mu\text{m}$ のふるいを通して落下させることで仮付けした。これを超塑性成形装置 (JT トーシ社製) にセットし, 0.13 Pa 以下に排気しながら 750°C または 800°C で 17 MPa で10分間加圧した。表面を肉眼および走査型電子顕微鏡 (SEM ; ⁷⁾日立製作所製, S-3200S) により観察し, エネルギー分散形 X 線分析装置 (EDX, EMAX-5770W) によりスペクトルおよび線分析を行った。膜厚の測定には万能表面形状測定機 (小坂研究所製 SE-3 C) を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 スパッタ蒸着皮膜

DC スパッタ蒸着により純チタンを被覆したチタン合金の表面の外観は均質で金属光沢を呈し鏡面性にも優れており, 肉眼的には良好な被覆層であることがわかった。

皮膜の膜厚は $3 \mu\text{m}$ 程度であった。SEM ではサブミクロン程度の微細な粒子状のチタンが堆積した状態が観察され, 残存した傷や起伏等への回り込もよく密着性良好な皮膜であることが示唆された。

3. 2 圧入結果

750°C および 800°C での HAp 粒子圧入後の金属表面はいずれも金属光沢を呈しており, 粒子はいずれの試料も

* 名古屋工業技術研究所 (〒462-0057 愛知県名古屋市北区平手町1-1)

National Industrial Research Inst. of Nagoya (1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi 462-0057)

** 小川スプリングス⁸⁾ (344-0057 埼玉県春日部市南栄町7-15) Ogawa Spring Co., Ltd. (7-15, Nanei-cho, Kasukabeshi, Saitama 344-0057)

Fig. 1 EDX analyses of surface of (a) Ti-film deposited Ti-alloy (HAp granules were implanted at 750°C for 10min with 17MPa), (b) Ti-alloy.

Fig. 2 SEM micrographs of Ti-film deposited Ti-alloy (a) HAp-granules were implanted at 750°C for 10 min with 17MPa, (b) HAp-granules were implanted at 800°C for 10min with 17MPa.

均一に圧入されていた。図1のEDXスペクトルのように処理前のチタン合金基板表面では、Ti元素とともにAl, Feなどの含有元素が検出されたが、純チタンを蒸着したものは、粒子の圧入処理後も金属部分の表面ではTi元素のみが認められた。

図2にHAp粒子圧入後のSEM写真を示す。750°Cでは純チタンをスパッタ蒸着していないチタン合金基板ではその超塑性変形により粒子は直径に対して100%の深さまで圧入されるが、蒸着した試料では35%程度の深さまでしか圧入されておらず、図2(a)のようにHAp粒子が破損しているものも確認された。純チタン膜はチタン合金に比較して延性が低いため、変形抵抗が大きく圧入が妨げられてしまった結果と考えられる。

750°Cでは圧入した粒子の回り、すなわち側壁肩部を中心に、基板にクラックが多数観察された。図3にこのクラック部分のAlとTi元素の線分析結果を示す。クラックの内部ではAlが検出され、チタン合金が表面に露出していると言えよう。またクラックはその厚みから、純チタン皮膜のみで発生していると考えられる。したがって、ここでは粒子の圧入に伴う側壁肩部の局所的な変形により純チタン皮膜が破断しチタン合金が表面に露出していると想定できる。以上のように750°Cでは純チタンの延性が低いため良好に圧入できなかった。

一方、800°Cで圧入した試料では詳細に観察してもクラックはまったく認められなかった。純チタンは高温下では超塑性的な変形に起因すると考えられる急激な延性

Fig. 3 SEM micrograph and result of EDX line analysis of Ti-film deposited Ti-alloy (HAp-granules were implanted at 750°C for 10min with 17MPa).

の増大がみられるため⁶⁾、ここでも800°Cでは純チタン皮膜の延性が750°Cに比べて高く、粒子を圧入しても皮膜の均一な表面積の増加、すなわち膜厚の均一な減少により、局所的な変形が抑制された結果、クラックが発生しなかったと推定できる。また粒子はほぼ直径の100%の深さまで圧入されており破損も認められなかったが、これも延性が増加し変形抵抗が小さくなったためであろう。以上のように純チタンをスパッタ蒸着した試料では800°Cで良好に圧入することができた。

4. まとめ

本研究では純チタンをスパッタ蒸着したTi-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金を作製し、HAp粒子の圧入を試み以下のことがわかった。

- (1) スパッタ蒸着した皮膜の膜厚は3μm程度で、密着性良好な皮膜であった。
- (2) 圧入後の金属表面はいずれも金属光沢を呈しEDXではTi元素のみが検出された。
- (3) 750°Cでは圧入した粒子の回りを中心に被覆膜のクラックが多数観察されたが、800°Cではクラックはまったく認められず、良好に圧入できた。このように、純チタンのスパッタ蒸着によるVやAlなどの生体に有害な元素の溶出の抑制と、HAp粒子の圧入による生体適合性の向上を同時に達成できる可能性が示唆された。

(Received December 24, 1997; Accepted February 16, 1998)

文 献

- 1) 大内千秋, 皆川邦典, 高橋和秀, 小川 厚, 石川 操; NKK技報, 138, 17 (1992)
- 2) 神谷 晶, 園田 勉, 山田 守, 長沼勝義, 加藤 誠; 名工研報告, 45, 251 (1996)
- 3) 野浪 亨, 神谷 晶, 長沼勝義, 亀山哲也; J. Ceram. Soc. Japan, 105, 710 (1997)
- 4) 加藤 誠, 園田 勉; 鉄と鋼, 77, 1206 (1991)
- 5) T. Sonoda and M. Kato; Materials Research Bulletin, 32, 1419 (1977)
- 6) 日本チタン協会編; チタンの加工技術, pp.77-82 (日刊工業新聞社, 1992)