高周波熱プラズマ溶射による傾斜組織アパタイト皮膜の形成

稲垣 雅彦*

*産業技術総合研究所 セラミックス研究部門 (〒463-8560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98)

Formation of Gradient-like Apatite Coatings by Radio Frequency Thermal Plasma Spraying

Masahiko INAGAKI*

*Institute of Ceramic Technology, National Institute of Advance Industrial Science and Technology (AIST)
(2266-98, Anagahora, Shimo-shidami, Moriyama-ku, Nagoya-shi, Aichi 463-8560)**Key Words:** Thermal Plasma Spraying, Hydroxyapatite, Composite Coating, Bond Strength

1. はじめに

高齢化社会を迎えつつある今日、人工関節や人工歯根などの医療用インプラント材料に対する関心が高まっている。現在、人工股関節の臨床応用はアメリカやヨーロッパで多数行われており、日本でも増加する傾向にある。しかし、破損、ゆるみなどが原因で手術後10年以内に約5%の高い割合で再手術が行われている^{1),2)}。ゆるみの原因として、骨セメントに高分子が用いられてきたことが挙げられる。高分子は重合熱により生体骨に損傷を与えるのみならず、生体骨とは化学的に結合しないために長期間の使用によるゆるみを避けることは難しい。最近、このセメントの使用における副作用で死者が出たとも報じられ、代替材料の開発が急務となってきている。骨セメントを用いるかわりに、水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, Hydroxyapatite, HAと略)をプラズマ溶射法によりチタン合金(Ti-6 Al-4 V)製ステムにコーティングした、生体骨と直接結合しうる人工股関節が製品化され臨床応用されており³⁾、10年程度の使用において良好な成績が得られている。しかしながら、現在の日本人の平均寿命を考慮すると、20年以上という長期間の使用において再手術を必要としないバイオセラミックスコーティング人工股関節の開発ならびに臨床応用が今後ますます重要になると思われる。長期間安定して生体内で機能するために、金属基材と強固に結合したHA皮膜が求められる。本稿では基材とHA皮膜の結合の強さ(密着強度)を高める手法として、高周波熱プラズマ溶射による傾斜組織アパタイト皮膜の形成を紹介する。

2. 高周波熱プラズマ法によるHA/Ti複合皮膜の作製

生体活性セラミックスコーティングインプラントにおける皮膜と基板の密着強度は膜厚や皮膜/金属界面の形状(粗さ)などに大きく影響されることが知られている。熱プラズマ溶射法によるHA皮膜の形成において、セラミックスであるHAとチタン合金の熱膨張係数(HA: $13.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, Ti: $9.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)の不一致により、皮膜形成後の冷却によりセラミックス/金属界面に残留応力が発生すると考えられており、Ti-6 Al-4 V合金上の

HA皮膜の場合、その大きさが20-40 MPaと見積もられている⁴⁾。残留応力の発生はクラックなどの原因と考えられ、皮膜の密着性の低下やはく離の原因になると考えられる。Wangら⁵⁾は膜厚の異なるHA皮膜の密着強度(引っ張り)を調べている。それによると、膜厚が50 μm の場合は密着強度が約50 MPaであるが、膜厚200 μm のもの約25 MPaに低下する。したがって、従来の溶射法では、十分なHA皮膜の密着強度を得るため、粗面への溶射、膜厚を50 μm 以下にするなどの制約を受ける^{5),6)}。しかしながら、セラミックス/金属界面に発生する残留応力を緩和すれば皮膜の密着性が向上し、HAコーティングインプラント材料の信頼性の向上につながると期待される。著者らは残留応力の緩和と基材ならびに皮膜表面の粗面化を目的として傾斜組織を有するHA/Ti複合皮膜を作製した^{7),8)}。共振周波数4 MHz、入力10~30 kWで発生したArプラズマ中に、平均粒径80 μm のHA粉末および平均粒径50 μm のTi粉末を導入し、この際、両者の供給量をコントロールすることによりHAの比率を0 wt%(Tiのみ)、30 wt%, 60 wt%, 100 wt%(HAのみ)に順次変化させた。高周波熱プラズマの発生に用いるプラズマガスとしてArに1~3%の O_2 もしくは N_2 を添加したものを用いた。

図1に断面のSEM像およびEDX元素マッピングを示す。HAとTiが傾斜的に複合した組織が観察できる。皮膜中には微細な気孔や亀裂も観測されたが、HA粒子とTi粒子の界面は良

図1 HA/Ti複合皮膜断面のSEM像およびEDXマッピング

図2 HA/Ti 複合皮膜の密着強度

好に結合しているのが観測された。

図2に皮膜の密着強度を示す。プラズマガスとしてArに1%のN₂を添加したものを用いて調製したHA/Ti複合皮膜の平均密着強度は、皮膜の膜厚が150 μ mであるにも関わらず、40MPa以上の高い値を示した。16kWの入力でHA/Ti複合皮膜を調製した場合は50.2MPaの密着強度を示した。一方において、プラズマガスとしてArに1%のO₂を添加したものを用いて調製したHA/Ti複合皮膜はN₂を添加したプラズマガスを用いて調製したものに比べて皮膜の密着強度が著しく低い値(30MPa以下)を示した。

図3は異なるプラズマガスの組成でTiのみをコーティングしたものの断面(3% HFでエッチング処理)のSEM像を示す。プラズマガスとしてArに1%のO₂を添加したものを用いた場合(図3 a), Ti粒子の粒界に沿って亀裂状の組織が観察される。その皮膜のXRD測定においてTiO₂の回折ピークが観測されることから、この亀裂状の組織はエッチングによりTiO₂が溶解して形成されたものと考えられる。一方において、プラズマガスとしてArに1%のN₂を添加したものを用いTiのみで皮膜を形成した場合(図3 b, c), 粒界に亀裂状の組織はみられず、Ti粒子内部に針状の組織が観測される。このような組織はTi基板の直流アークプラズマを用いた窒化処理においても観測されることが報告されている^{9),10)}。皮膜のXRDパターンにおいてTiNならびにTiN₂に対応する回折ピークが観測されることから、この針状組織はTi粒子中への窒素の拡散により形成したと考えられる。また、このような組織は基板には観察されず、Ti皮膜中における窒素の拡散層は、主にプラズマ中において発生した窒素の励起種とTi粒子がプラズマ中で反応して形成したことを示唆している。これらの観察結果より、プラズマガスの組成の違いによってチタン粒子に形成される微構造の差が、図2で見られるように、HA/Ti複合皮膜の密着強度に大きく影響を与えたと考えられる。HA/Ti複合皮膜の形成において、プラズマ中におけるチタン粒子とプラズマ中の励起種との反応に関わるプロセスパラメータがHA/Ti複合皮膜中のTi粒子内部の微構造の形成に大きく関与し、皮膜の密着強度に大きく影響することが示唆される。

3. おわりに

高周波熱プラズマ溶射法による傾斜組織アパタイト皮膜を創成

図3 異なるプラズマガス組成を用いて調製したTi皮膜の断面のSEM像

(a) 1%のO₂ガスを添加したプラズマガスを用いて作製,
(b, c) 1%のN₂ガスを添加したプラズマガスを用いて作製

する研究の成果の一端を紹介した。プラズマ溶射法はセラミックスコーティングを形成するための基盤技術であるが、プロセスパラメータの最適化など、今後検討すべき課題が残されている。特に高周波熱プラズマ溶射法による傾斜組織アパタイト皮膜の形成においてはプロセスパラメータが皮膜の密着性や特質に与える影響について検討が始まったばかりである。今後、プロセスパラメータなどを最適化することにより、皮膜の密着性が高く、生体骨との固着が速やかな皮膜の形成が可能と思われ、より高品位で長期間安定して利用できるバイオセラミックスコーティング材料の開発が期待される。

(2001-9-17 受理)

文 献

- 1) 青木秀希, 丹波滋朗 編; バイオセラミックスの開発と臨床, p. 36 (クインテッセンス出版, 1988)
- 2) H. Malchau, P. Herberts; Scientific Exhibition at the 63rd Ann. Meeting of Am. Acad. Ortho. Surgeons, p. 5 (1996)
- 3) K. de Groot; J. Ceram. Soc. Jpn., 99, 943 (1991)
- 4) Y. C. Tsui, C. Doyle, T. W. Clyne; *Biomater.* 19, 2015 (1998)
- 5) B. C. Wang, E. Chang, C. Y. Yang, D. Tu and C. H. Tsai; *J. Surf. & Coat. Tech.*, 58, 107 (1993)
- 6) K. de Groot; *Interceram.* 4, 38 (1987)
- 7) M. Inagaki, Y. Yokogawa and T. Kameyama; Proceedings of the 12th International Conference in Ceramics in Medicine (Bioceramics 12), 495 (1999)
- 8) M. Inagaki, Y. Yokogawa and T. Kameyama; *Thin Solid Films*, 386, 222 (2001)
- 9) 玉置昌哉, 富井洋一, 山本直一, 桑原秀行, 西川 勲; 粉体および粉末冶金, 44, 712 (1997)
- 10) M. Tamaki, H. Kuwahara, Y. Tomii and N. Yamamoto; *J. Mater. Synth. Proces.*, 6, 215 (1998)