

プラズマ溶射 HAp コーティング材の密着強度評価

新潟大 ○大木基史, 東北大[院] 青木翔,
新潟大[院] 水品洋亮, 新潟大 齋藤浩

Adhesion Strength on Plasma-Sprayed HAp Coating Materials

Motofumi OHKI, Sho AOKI, Yosuke MIZUSHINA, and Hiroshi SAITOH

1 緒 言

インプラント用金属材料として Ti-6Al-4V 等のチタン系合金が多用されるが、埋込部位での骨形成期間短縮のため金属基材上にハイドロキシアパタイト (HAp) コーティングを付加することが一般的となりつつある。そのような HAp コーティングの施工法としては、プラズマ溶射法を採用することで短時間のうちに容易に厚膜形成が可能となり、かつ従来設備をそのまま使用できることからコスト的に有利である。一方、そのようなプラズマ溶射 HAp コーティング材において、金属基材と HAp コーティング間での密着強度を生体環境内でも保証することが必須である。

HAp コーティング材の密着強度評価方法としては、ASTM F 1044-05¹⁾で規定されるせん断試験法、および ASTM F 1147-05²⁾の引張試験法があるが、いずれも接着剤種類や接着状態が試験結果に影響を及ぼす、等の欠点がある。そこで本研究では、プラズマ溶射 HAp コーティング材の密着強度評価に、硬質薄膜の密着強度評価法として利用されているスクラッチ試験を適用し、生体環境として生理食塩水 (0.9% NaCl 溶液) へ浸漬した同コーティング材に対してスクラッチ試験を実施した。することで発生する破壊現象の詳細な観察を行った。得られたスクラッチ試験結果および各種分析を併せて、生体環境条件がプラズマ溶射 HAp コーティング材の密着強度に及ぼす影響、等について検討した。

2 試験方法

2.1 試験片 一般的なインプラント材用金属材料である Ti-6Al-4V を基材 (寸法 $\phi 15$, 厚さ 5 mm) とし、基材表面を Al₂O₃ 粒子によりグリットブラストを施し粗面化した上でプラズマ溶射法により HAp 粉末 (太平化学産業製 HAp-100, 平均粒径 20 μm) を被覆した。Table 1 に溶射条件を、Fig. 1 に溶射ままの試験片断面の SEM 観察画像を示す。Fig. 1 の画像処理から求めた HAp コーティングの平均厚さは 59 μm であった。

2.2 0.9% NaCl 溶液浸漬 本研究では生体環境模擬のため、ヒトの体温に近い温度範囲 (33.5~38°C) に制御した恒温槽中での生理食塩水 (0.9% NaCl 溶液) へのプラズマ溶射 HAp コーティング試験片の浸漬を実施した。浸漬期間は 5/20 日間の 2 段階とし、浸漬後洗浄・乾燥各種評価試験・分析に供した。

2.3 スクラッチ試験 本研究では日本機械学会基準 JSME S010: ドライコーティング膜の欠陥評価試験法³⁾で規定されている条件に準拠してスクラッチ試験を行

った。スクラッチ試験から得られる、摩擦力およびアコースティック・エミッション (AE) 波の垂直荷重に対する変動挙動、および試験後のスクラッチ痕 SEM 観察を総合して臨界垂直荷重 L_C 値を決定した。Table 2 にスクラッチ試験条件を示す。

2.4 その他分析および評価試験 HAp の 0.9% NaCl 溶液浸漬による変質を把握するため、浸漬前後の試験片表面における X 線回折 (XRD) およびエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) を行った。加えて、試験片表面における計装化押込み試験を行い、浸漬による HAp の機械的特性変化を評価した。

3 結果および考察

0.9% NaCl 溶液浸漬 (20 日) 前後の X 線回折結果を Fig. 2(a)(b)に示す (HAp 粉末における X 線回折結果は省略する)。浸漬前の結果から、HAp の非晶質化 (HAp ピーク強度の低下) およびリン酸カルシウム水和物の生成が認められた。これは施工プロセスによる HAp の熱分解のためと考えられる。一方、20 日浸漬後の X 線回折結果において、リン酸カルシウム水和物ピークは明瞭な低下を示した。これまでの報告⁴⁾から 0.9% NaCl 溶液への浸漬によって熱分解による生成物が優先的に溶解することが明らかにされているが、本研究における検討でも同様の現象が確認された。

Table 1 Plasma spray conditions.

Spray environment	Plasma main gas	Current [A]	Voltage [V]	Spraying distance [mm]
in air	Ar	600	60	330

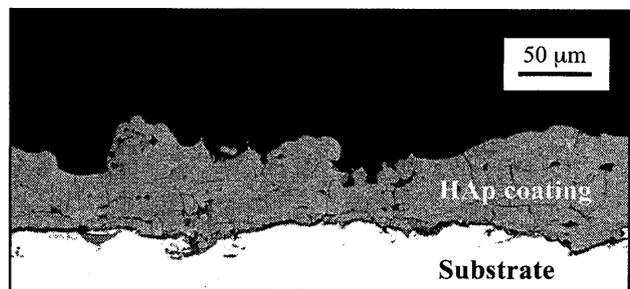


Fig. 1 Cross-sectional observation of as-sprayed HAp coating.

Table 2 Scratch test conditions.

Loading rate [N/sec]	Moving rate [mm/sec]	Max. load [N]	Scratch length [mm]
1.67	0.167	100	10
Indenter			
Type	Edge curvature [mm]	Edge angle [°]	
Diamond rounded cone	0.2	120	

Fig. 3(a)~(c)にそれぞれ未浸漬, 5日浸漬, 20日浸漬試験片におけるスクラッチ線図を示す(スクラッチ痕のSEM観察画像は省略する). まず未浸漬試験片の線図および観察結果から, 垂直荷重が20N程度までは圧子がHApコーティングを圧壊しながらスクラッチが進行しており, それに伴いHApのチッピングやき裂形成に起因するAE波の活発な発生が見られる. これに対して20N以降では摩擦力線図の傾きが変化しており, かつ摩擦力線図の変動も増大していることから圧子が基材に到達・接触しながらスクラッチが進行しており, 圧子前方のHApの散発的破壊が生じているものと推定される. これに対して(b)および(c)の浸漬後試験片では, 摩擦力線図の前半部の傾きが明瞭に変化しており, またそれに伴い圧子が基材に到達する垂直荷重も高荷重化していることが分かる. これは前述のHAp自身の変質(浸漬による熱分解生成物の溶解)による影響に加え, スクラッチ痕観察結果からHAp/基材界面での生成物の可能性も考えられるため, より詳細なスクラッチ痕における観察, 浸漬によるHAp変質の定量化を行うとともに, それに伴うHApの機械的特性変化(硬さ, 摩擦係数, etc...)を評価し, スクラッチ挙動の変化メカニズムと関連付ける必要がある.

4 結言:省略
謝辞

本研究を遂行するにあたり, 試験片をご提供頂いた日本機械学会機械材料・材料加工部門「医療材料のコーティング材における界面強度評価に関する研究会」に謝意を表す.

参考文献

- 1) ASTM F 1044-05: Standard Test Method for Shear Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings.
- 2) ASTM F 1147-05: Standard Test Method for Tension Testing of Calcium Phosphate and Metallic Coatings.
- 3) 日本機械学会基準 JSME S010: ドライコーティング膜の欠陥評価試験法.
- 4) 吉成正雄, 歯科学報, **103**(6), 481 (2003).

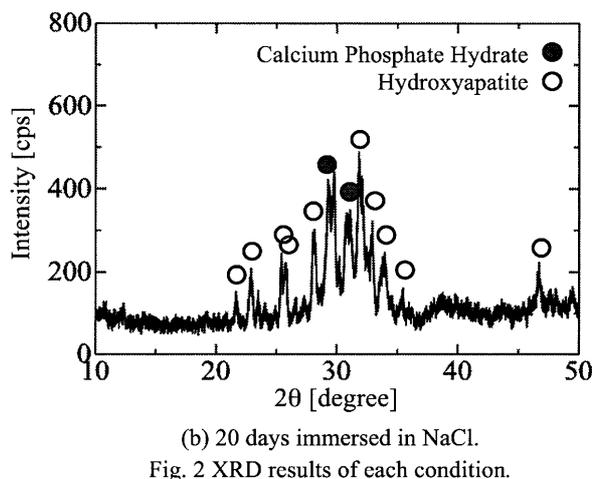
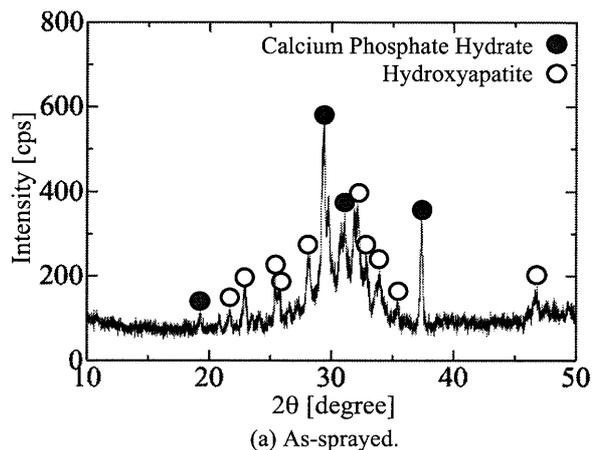


Fig. 2 XRD results of each condition.

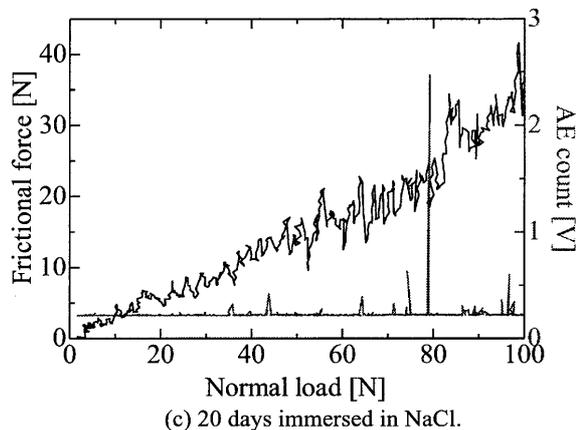
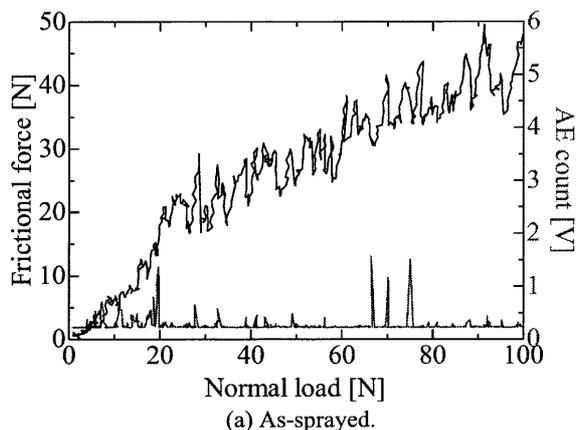
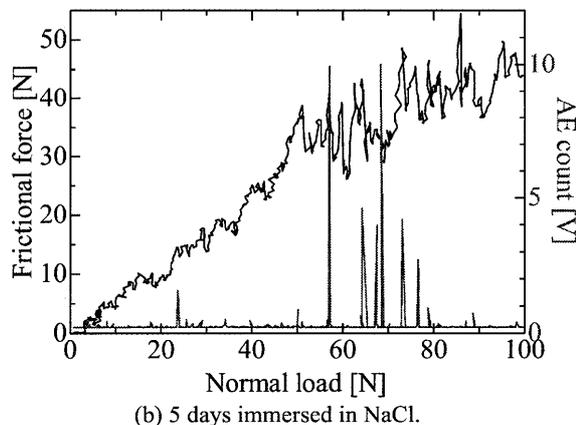


Fig. 3 Scratch test results of each condition.