

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間： 2007~2008
 課題番号：19760515
 研究課題名 (和文) 超音速フリージェット PVD による HAp 粒子分散 Ti 膜の開発
 研究課題名 (英文) Fabrication of Apatite/Titanium Composite Coating by Supersonic Free-Jet PVD
 研究代表者
 湯本 敦史 (YUMOTO ATSUSHI)
 工学院大学 工学部機械システム工学科・講師
 研究者番号：20383987

研究成果の概要：超音速フリージェット PVD は、生成直後の活性なナノサイズの粒子（ナノ粒子）を 5km/s 以上の超音速ガス流によって加速・基板まで搬送し、高い速度を付加したナノ粒子を基板上に堆積させることより膜形成させる新しいコーティング法である。本研究は、超音速フリージェット PVD を用い、ハイドロキシアパタイト粒子分散 Ti 膜の開発を目的とした。本研究により、Ti マトリックス中に HAp 粒子を分散させた皮膜の形成に成功し、疑似体液に 14 日間浸漬させた結果、骨類似アパタイトの生成が確認された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,500,000	0	1,500,000
2008 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	300,000	2,800,000

研究分野：材料表面工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：コーティング，ナノ粒子，生体材料，生体組織活性，疑似新生骨

1. 研究開始当初の背景

高齢化社会が進む中、高齢者が寝たきりになる理由で老衰と共に多いのが骨や関節の損傷に伴う生体機能の低下だと報告されている。近年、欠損した骨や関節に代わり、人工骨・人工関節を生体内に埋め込むことで生体機能の回復・改善を試みる治療法に大きな期待が持たれている。

生体内に埋め込むインプラント材に最も必要とされる機能は、生体内環境下（体液、細胞、体温など）において生体毒性（細胞刺激性、発がん性、突然変異誘発性、催奇性）が低く拒絶反応を起こさないことである。さ

らに日常生活において可動頻度の多い股関節や膝関節の代替材には、体重の 2 倍以上の荷重に耐え、かつ関節の摺動運動を可能とする磨耗特性も有していることが要求されている。

現在、人工骨や人工関節などには、ステンレス鋼、Co-Cr 合金、Ti 合金などが広く活用されている。特に、Ti は生体毒性が最も低く生体親和性に優れている材料の一つであることが既に臨床的に証明されており、様々な部位の骨や関節への代替材としての利用が検討されている。しかし、生体内でイオンの溶出が少ないなど優れた生体適合性を示す

Ti であっても生体内の骨と結合するまでに約半年かかると言われており、早期に骨と結合し、短期間での生体機能の回復が可能となることが要求されている。Ti と骨の結合には Ti と骨の間に新生骨が生成する必要があり新生骨生成の短縮化を狙い、Ti 基材に対して骨の主成分（人間の骨の約 65%）の一つであるヒドロキシアパタイト（Hydroxyapatite; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: 以下 HAp と略記）を皮膜としてコーティングする試みが多く、研究者によってなされているが、解決しなければならない以下に示す 2 点の技術的課題が存在する。

1. HAp 皮膜の組成、結晶構造を制御することが困難

HAp は大別すると六方晶系と単斜晶系の 2 種類の結晶構造をとるが、新生骨は六方晶の c 軸方向に優先成長することが確認されており、現在では人間の骨と同じ結晶構造である六方晶の HAp が望ましいとされている。また、リン酸カルシウム化合物の一種である HAp は、組成の変動に伴い、メタリン酸カルシウム、第 3 リン酸カルシウム (γ -TCP)、リン酸 8 カルシウムなど様々な形に変化し、さらに HAp を皮膜とする際の熱履歴により新生骨の生成を阻害するようなリン酸カルシウム化合物以外の副生成物が生成してしまう場合もある。生体内で HAp は骨芽細胞、破骨細胞、コラーゲンなどの働きにより、骨の再生と吸収を繰り返すことで骨が成長（新生骨の生成）していくが、既存の PVD や溶射などの成膜法では、新生骨の生成に最適な結晶構造と組成を制御した HAp 膜とすることが大きな課題とされている。

2. Ti と HAp の密着性が低い

HAp は、生体内で再生と吸収を繰り返すが完全に HAp が離脱した部分に新たに HAp が再生するのは多くの時間を要する。しかし、既存の成膜法では HAp 膜と Ti 基材間の密着性が低いため、すぐに剥離してしまう。とりわけ、関節などの摺動部では、膜と基材の剥離により HAp 膜上の新生骨の生成を阻害する懸念も指摘されている。

2. 研究の目的

超超音速フリージェット PVD (Supersonic Free-Jet PVD: SFJ-PVD) は、生成直後の活性なナノサイズの粒子（ナノ粒子）を 5km/s 以上の超音速ガス流によって加速・基板まで搬送し、高い速度を付加したナノ粒子を基板上に堆積させることより膜形成させる新しいコーティング法である。本研究は、超音速フリージェット PVD に分散粒子供給機構を組み込み、アパタイト粒子分散 Ti 膜を形成させ、疑似生体環境下での骨類似アパタイトの生成速度を評価することを目的とした。

本研究の成果により、既存の成膜法による

HAp 膜の技術的課題を克服し、生体組織活性の高く人工骨や人工関節などとして利用可能な新しい生体適合性膜の成膜法としての本法の確立を目指す。

3. 研究の方法

超音速フリージェット PVD 装置の概略図を図 1 に示す。本装置は、ナノ粒子を生成する「ナノ粒子生成室」（図 1 中の下のチャンバ）と、基板上にナノ粒子を堆積、皮膜形成をおこなう「膜形成室」（上のチャンバ）、加振機の上に設置されたガラス製の分散粒子供給室（図中ナノ粒子生成室の左）、合計三つのチャンバおよび排気システムで構成されている。ナノ粒子生成室と膜形成室の間は、ナノ粒子を搬送するための「搬送管」により連結されている。不活性ガス雰囲気とした生成室内では、膜素材となる材料を加熱・蒸発させ、それに伴いナノ粒子の生成がおこなわれる。生成室と膜形成室の差圧により発生するガスの流れを超音速ノズルにより超音速に加速し、各々の生成室で生成させたナノ粒子を、搬送、基板上に堆積させ成膜させる。さらに、分散粒子供給室に充填されている粒子は、ガスを供給することによりキャリアガスと共に膜形成室まで搬送、基板上で生成室から搬送されるナノ粒子と混合し膜中に粒子が分散させることが可能である。

本研究ではナノ粒子生成室に膜原料となる Ti を設置、市販の HAp 粉末を分散粒子供給室に充填することにより、生成室で生成させた Ti ナノ粒子と供給室からの HAp 粉末を膜形成室内の基板上で混合させ、Ti マトリックス中に HAp 粒子を分散させた膜の形成を試みる。従来技術と比較して基板温度を上げずに緻密な膜形成が可能となるなどの本法の特徴をいかし、緻密な Ti 膜中に生体適合性の高い結晶構造・組成の HAp 粒子を分散させることが可能となることを期待している。

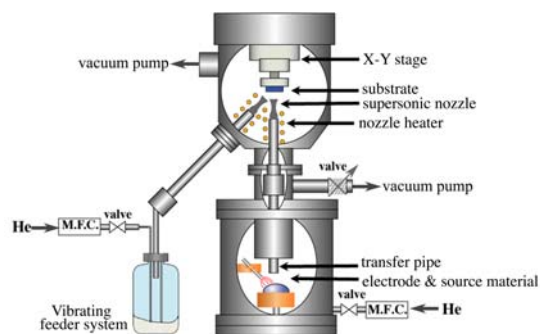


図 1 SFJ-PVD 装置概略図

基板には、20mm 角・板厚 1mm の JIS-2 種 Ti 板を用い、基板の前処理はアセトン中で 10 分間超音波洗浄のみ行った。また、皮膜原

料には純 Ti (3N), Ti マトリックス中に分散させるアパタイトは市販の天然由来水酸アパタイト (Ca36mass%, P10mass%, Mg690mg, Na760mg, K16mg, Fe15mg, Zn9.2ppm, Ba90ppm; 粒径 0.7~0.3 μ m (株)エクセラ) を使用した。成膜条件を表 1 に示す。成膜した皮膜は表 2 に示す pH7.4 液温 37°C の疑似体液 (SBF) に 14 日間浸漬させ、骨類似アパタイトの生成の有無を観察した。

表 1. 成膜条件

Supersonic Free-Jet PVD apparatus	
Source material	Pure Ti
Primary gas	He
Nozzle	Mach 4.2
Evaporation power	400W
Nozzle temperature	873K
Substrate material	Ti (JIS-Grade 2)
Substrate temperature	423K
Vibrating feeder system	
Supplying powder	HAp powder
Carrier Gas	He
Carrier gas flow rate	0-4.25SLM
Vibration	0-1200rpm

表 2. 疑似体液のイオン濃度

Ion	Ion concentrations (mM)	
	Blood plasma	SBF
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	103.0	147.8
HCO ₃ ⁻	27.0	4.2
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5
pH	7.2-7.4	7.40

4. 研究成果

図 2 は, Ti 基材上に形成させたアパタイト粒子分散 Ti 膜の表面 SEM 写真である。皮膜表面にはき裂などの欠陥は確認されず Ti マトリックス中にアパタイト粒子が分散した緻密な皮膜が形成されていることが確認された。

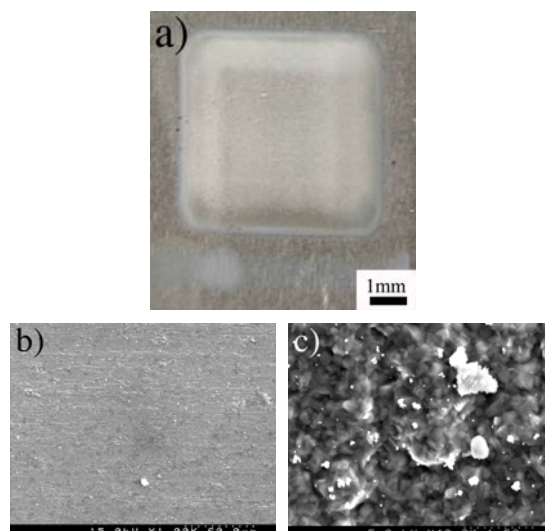


図 2 HAp 粒子分散 Ti 膜表面写真。(a)OM 写真, (b)SEM 像, (c)高倍率 SEM 像

また, 図 3 に HAp 粒子分散 Ti 膜および HAp 粉末のみの X 線回折結果を示す。図 3 より, HAp 粒子分散 Ti 膜では Ti と HAp のピークが確認された。

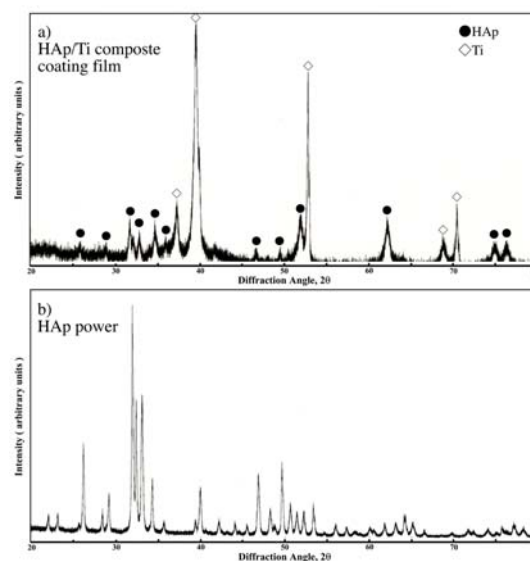


図 3 X 線回折結果。(a) HAp 粒子分散 Ti 膜, (b) HAp 粉末のみ

皮膜を SBF に 14 日間浸漬させた結果, 図 4 に示すとおり, 骨類似アパタイトの生成し浸漬日数の増加に伴い骨類似アパタイトが増加していることが確認された。

本研究は, 超音速フリージェット PVD に分散粒子供給機構を組み込み, アパタイト粒子分散 Ti 膜の形成を試みた。Ti 基材上に形成させたアパタイト粒子分散 Ti 膜は緻密であり, SBF に 14 日間浸漬させた結果, 骨類似アパタイトの生成が確認され, 本法によるアパ

タイト粒子分散 Ti 膜は生体活性能を有することが明らかとなった。

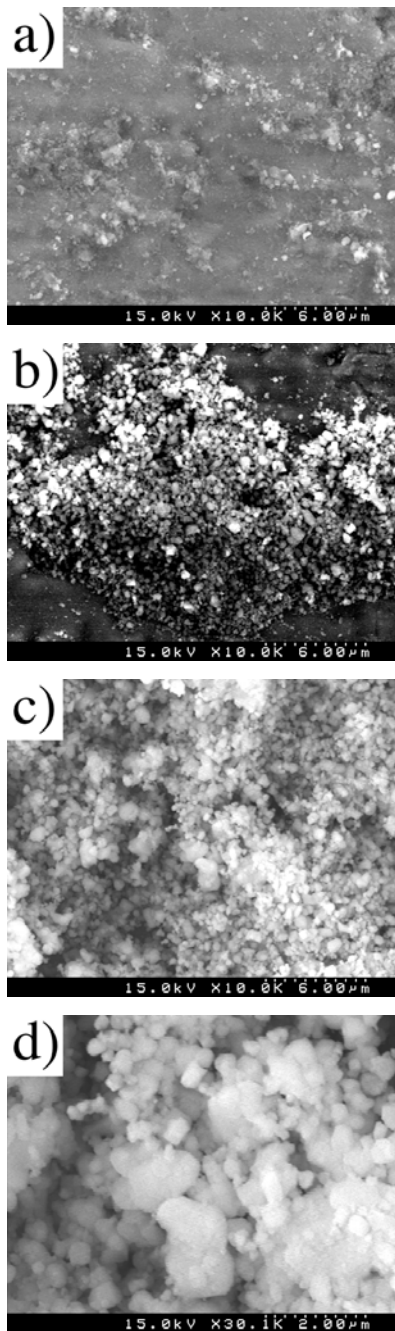


図4 HAp粒子分散Ti膜のSBF浸漬結果. (a) 成膜直後の膜表面写真, (b) SBFに7日間浸漬した膜表面写真, (c) SBFに14日間浸漬した膜表面写真, (d) SBFに14日間浸漬した膜表面の高倍率SEM像

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto and I. Shiota, Friction Coefficients and Wear Rates of MoS₂/Cu, BN/Cu Composites, Advances in Science and Technology, Vol. 54, pp 174-179, 2008、査読有
- ② N. Niwa, A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki and I. Shiota, Coating with Supersonic Free-Jet PVD, Materials Science Forum, Vols. 561-565, pp. 981-984, 2007、査読有
- ③ 湯本敦史, 廣木富士男, 塩田一路, 丹羽直毅, 超音速フリージェット PVDによる金属膜の形成と密着性評価、溶射技術, 第26巻2号, pp. 44-50, 2007、査読無

[学会発表] (計20件)

- ① 湯本敦史, 古山慶, 亀井隆一, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVDによるFe膜の形成と磁性特性, 日本溶射協会第89回(2009年度春季)全国講演大会, たかつガーデン(大阪)2009年6月15~16日(15日), pp. 9-10(No. 105)
- ② 湯本敦史: 新しい薄膜密着性評価試験の開発に向けた接着技術の適用~超音速フリージェット PVDによる皮膜の密着性評価試験法の確立~, 日本接着学会構造接着委員会平成20年度第4回研究会, 工学院大学, 2009年3月24日
- ③ 湯本敦史, 山本剛久, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVDによる多結晶 Si膜の形成と膜組織観察, 日本溶射協会第88回(2008年度秋季)全国講演大会, ウェル戸畑(北九州)2008年12月11~12日(12日), pp. 31-32(No. 204)
- ④ 亀井隆一, 湯本敦史, 山本剛久, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVDによる鉄膜の形成と膜組織観察, 日本溶射協会第88回(2008年度秋季)全国講演大会, ウェル戸畑(北九州)2008年12月11~12日(12日), pp. 33-34(No. 205)
- ⑤ 高橋佳弘, 湯本敦史, 山本剛久, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVDによる鉄膜の密着性評価, 日本溶射協会第88回(2008年度秋季)全国講演大会, ウェル戸畑(北九州)2008年12月11~12日(12日), pp. 35-36(No. 206)
- ⑥ A. Yumoto, T. Yamamoto, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Apatite/Titanium Functionally Graded Coating Using Supersonic Free-Jet PVD, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGMs2008), Sendai, Japan, 22-25 September 2008.
- ⑦ Kiyotaka Matsuura, Naoki Mizuta,

- Soshu Kirihara, Yoshinari Miyamoto, A. Yumoto: Intermetallic Coating Using a 3-Dimensional Micro Welder, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGMs2008), Sendai, Japan, 22-25 September 2008.
- ⑧ Takashi Hashimoto, Hitoshi Kohri, A. Yumoto, Ichiro Shiota: A Trial of FGM Bearings with Solid Lubricant, The 10th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials (MM&FGMs2008), Sendai, Japan, 22-25 September 2008.
- ⑨ A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Apatite/Titanium Composite Coating with Supersonic Free-Jet PVD, 8th International Conference on Durability Analysis of Composite Systems (DURACOSYS'08), Porto, Portugal 16-18 July 2008.
- ⑩ T. Hashimoto, H. Kohri, A. Yumoto, I. Shiota: Friction Coefficients and Wear Rates of MoS₂/Cu, BN/Cu Composites, 3th International Conference Smart materials structures systems (CIMTEC2008), Sicily, Italy 8-13 June 2008.
- ⑪ 久保晶義, 湯本敦史, 廣木富士男, 丹羽直毅: ノズル形状の異なるノズルを用いた超音速フリージェット PVD による Al 膜の形成, 軽金属学会第 115 回秋期大会講演, 工学院大学 2008 年 5 月 15~16 日 (16 日), pp. 203-204. (No.102)
- ⑫ 久保晶義, 湯本敦史, 廣木富士男, 丹羽直毅: バレル部を有する超音速ノズルを用いた超音速フリージェット PVD による金属膜の膜性状の形成, 日本金属学会 2008 年秋期 (第 143 回) 大会, 熊本大学黒髪キャンパス, 2008 年 9 月 23~9 月 25 日 (23 日), (No.717)
- ⑬ 湯本敦史, 山本剛久, 廣木富士男, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVD によるアパタイト粒子分散 Ti 膜の形成, 日本溶射協会第 87 回 (2008 年度春季) 全国講演大会, たかつガーデン (大阪) 2008 年 6 月 16~17 日 (17 日), pp.31-32(No.205)
- ⑭ 坂部文絵, 湯本敦史, 丹羽直毅: バイオミメティック法による骨類似アパタイト膜の形成, 日本機械学会関東支部関東学生会第 47 回学生員卒業研究発表講演会, 東京海洋大学越中島キャンパス, 2008 年 3 月 14 日, pp.87-88(No.306)
- ⑮ A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki and N. Niwa: Titanium and Bioactive-Titanium Alloy Coatings with Supersonic Free-Jet PVD, 2007 International Symposium on Nano Science and Technology (2007ISNST), Tainan, Taiwan 8-9 November 2007. pp81-82.
- ⑯ A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, I. Shiota and N. Niwa: Fabrication of Hydroxy-Apatite/Titanium Composite Coating with Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
- ⑰ A. Yumoto, T. Yamamoto, F. Hiroki, N. Niwa and I. Shiota: Microstructures and Hardness of Functionally Graded Coatings with Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
- ⑱ Hironari Sasaki, A. Yumoto, Fujio Hiroki and Naotake Niwa: Supersonic nozzles for Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
- ⑲ Takayuki Shimizu, A. Yumoto, Fujio Hiroki, Takahisa Yamamoto and Naotake Niwa, Microstructure and Adhesive strength of Titanium film on a carbon steel substrate with Supersonic Free-Jet PVD, European Congress on Advanced Materials Processes (EUROMAT2007), Nurnberg, Germany 10-13 September 2007.
- ⑳ 湯本敦史, 山本剛久, 廣木富士男, 塩田一路, 丹羽直毅: 超音速フリージェット PVD によるハイドロキシアパタイト粒子分散 Ti 膜の形成, 粉体粉末冶金協会平成 19 年度春季大会(第 99 回講演大会), 早稲田大学 2007 年 6 月 5~7 日 (7 日), p.200(1A-49)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 金属酸化膜の形成方法及び物理蒸着装置

発明者: 湯本敦史, 丹羽直毅, 廣木富士男

権利者: タマティール株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2007-276907

出願年月日: 平成 19 年 10 月 24 日

国内外の別：国内

名称：繊維強化複合材料の製造方法
発明者：湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男
権利者：タマティーエルオー株
種類：特許
番号：特願 2007-276906
出願年月日：平成 19 年 10 月 24 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 2 件）

名称：物理蒸着装置および物理蒸着方法
発明者：湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男，
山本剛久
権利者：タマティーエルオー株
種類：日本特許庁，公開特許公報 (A)
番号：特許公開 2008-195996
取得年月日：平成 20 年 8 月 28 日
国内外の別：国内

名称：ハイドロキシアパタイト粒子分散金
属膜及びその形成方法
発明者：湯本敦史，丹羽直毅，廣木富士男，
塩田一路、山本剛久、小宮山徹
権利者：タマティーエルオー株
種類：日本特許庁，公開特許公報 (A)
番号：特許公開 2008-194175
取得年月日：平成 20 年 8 月 28 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯本 敦史 (YUMOTO ATSUSHI)
工学院大学・工学部機械システム工学科・
講師
研究者番号：20383987