

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05695

研究課題名(和文) 複合溶射粉末とコールドスプレー法による高生体親和性インプラントの創成

研究課題名(英文) Development of high biocompatible implant by composite spray powder and cold spray technique

研究代表者

山崎 泰広 (Yasuhiro, Yamazaki)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：70291755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、複合溶射粉末製造技術とコールドスプレー技術を用いて、生体親和性を確保するためハイドロキシアパタイト(HAp)を微細均一分散させ、生体適合性を確保するため多孔質化を図り低弾性率化したチタン皮膜を高密着強度でチタン合金基材に成膜する技術を開発することである。本研究では、1)高HAp複合率の複合粉末の開発、2)マルチスケール解析により多孔質皮膜の力学特性と気孔組織との関連性の解明、3)新しい界面強度評価法の開発、4)高生体親和性コーティング試験片の準備、5)各パラメータの影響の解明と問題点の抽出および解決法の検討、を行った。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the present study is to develop a novel implant material which has a superior biocompatibilities by using the cold spray technique with the hydroxyapatite (HAp) uniformly dispersed titanium spray powder. To achieve superior biocompatibility, the HAp dispersed titanium coating was coated on the Ti-6Al-4V alloy with the porous titanium bond coating. The effects of spray parameters and post-sprayed heat treatment were investigated. In addition, the empirical equation to predict the anisotropic elastic modulus of thermal spray coating was proposed based on the multiscale finite element analysis. And also, the adhesion strength of the developed coating system was evaluated by using the in-situ shear delamination test method.

研究分野：材料強度

キーワード：生体材料 コールドスプレー 低弾性 生体適合性

1. 研究開始当初の背景

超高齢化社会を迎えた我が国においては、疾病や事故により生じた生体機能の低下・欠損を人工的に回復する生体機能再建術の高度化がこれまで以上に必要となっている。再生医療発展の観点からのみならず国内産業の活性化のためにも、優れた性能と信頼性を有するインプラント材料を我が国独自の技術として開発することが強く期待されている。

インプラント材料には加工性や信頼性に優れたチタン合金が主として適用されている。しかし、生体を構成している組織の中でも硬組織の骨組織の弾性率は 10~30GPa で、チタン合金の 1/10~1/3 程度である。この弾性率の相違に起因したインプラントと骨の界面での骨の破損や骨がやせ細る骨吸収の問題が懸念されている。そのため、骨に近い低弾性率を持つインプラント材料の開発を目指し、合金設計や製造技術(多孔質化など)に関する多数の研究が行われている。それら大観すると、合金組成を調整することにより低弾性率化に成功した場合においても、それに伴い降伏強度や延性、疲労強度が低下するケースが多い。一方、多孔質化は、生体骨が時間の経過とともに気孔部に侵入することによりインプラント材料と生体との生体親和性(固着性)が向上する付加的要素があるものの、やはり、低い強度特性が問題となる。以上のように、低弾性率金属インプラント材料の開発では、一方を改善すれば他方が劣化するトレードオフの関係の打破が必要であり、問題の解決には製造プロセスの技術革新が必要となる。

これまでの研究にて、コールドスプレー法(以下、CS 法と略す)を援用して多孔質化を図った低弾性コーティングをチタン合金基材にコーティングすることにより、生体適合性と強度特性の両立を図ったインプラント材料の開発を試みた。その結果、以下のように低弾性化と高強度を両立したインプラント材料の開発に成功した。しかし、開発した CS 多孔質チタン/ハイドロキシアパタイト(HAp)多層複合皮膜には、プラズマ溶射により HAp 皮膜を成膜したため、成膜中に HAp の一部が熱分解してアモルファス相や酸化カルシウムが生成してしまうなどの課題が残った。

これらの問題を解決して骨組織との親和性を促進し、低弾性で骨組織との生体適合性に優れたインプラントを得るためには、多孔質純チタン皮膜中に微細均一に HAp を分散させた HAp 分散多孔質純チタン皮膜をチタン合金基材にコーティングすることが最適との発想に至った。

2. 研究の目的

本研究の最終目標は、骨組織に対して生体親和性と生体適合性に優れ、高い強度特性を有するインプラント材料を開発すること

である。そのため、生体親和性を確保するため HAp を微細均一分散させ、生体適合性を確保するため多孔質化を図り低弾性率化したチタン皮膜を高密着強度でチタン合金基材に成膜する技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

成膜方法には CS 法を用いる。CS 法は、溶射粒子を 200 以下の温度で溶融させること無く不活性ガスと共に超音速で固相状態のまま基材に衝突させて、80%以上の極めて高い成膜効率で皮膜を形成する技術である。

供試材は Ti-6Al-4V を基材として、ボンドコートとして純 Ti の多孔質皮膜を形成して、トップコートとして HAp と Ti の複合皮膜を形成させたコーティング材である。HAp と純 Ti の複合粉末の HAp 含有率は 10%と 15%とした。ここで HAp の配合率 10%を CS-Ti-10%HAp と 15%を CS-Ti-15%HAp と呼称する。熱処理を施さない As-sprayed 状態と、アルゴン雰囲気中において 800 × 4h の熱処理を施した供試材を準備した。

さらに、溶射コーティングの気孔組織をモデル化し、有限要素法により異方弾性特性を評価し、得られた結果から、異方性を有する溶射コーティングの機械的特性の予測式を検討した。併せて、せん断負荷に対する微小な界面き裂の進展抵抗を評価する方法を提案・確立することを目的として、評価方法の確立と評価式の提案をおこない、実験による検証を行った。

4. 研究成果

(1) 高生体適合性コーティング材の開発

CS 法により成膜した CS-Ti-10%HAp コーティング非熱処理材の例を図 1 に、その断面組織を図 2 に示す。約 0.5mm 厚さの純 Ti ボンドコート上に、0.05mm 程度の HAp 複合皮膜が形成できた。多孔質な純 Ti ボンドコート上に HAp 複合皮膜が形成できていることが確認できる。

CS-Ti-10%HAp コーティングおよび CS-Ti-15%HAp コーティングの非熱処理材を対象として引張試験を実施した。その結果、引張試験開始直後に皮膜の剥離が発生した。後述の界面強度評価試験を行ったところ、極めて低いせん断界面強度しか有していないことが判明した。一方、溶射後熱処理を施した試験片においては図 3 に示すように、基材とともに皮膜がくびれ変形が生じており、界面強度が向上していることが明らかである。以上より、界面強度の観点からは溶射後熱処理は必要不可欠であることが明らかとなった。

溶射皮膜表面の EDS 分析結果を図 4 に示す。溶射後熱処理を施していない場合、図 4(a)に示すように HAp の成分である Ca が検出されており、HAp が分散された複合皮膜であることが確認できる。一方、溶射後熱処理を施

した場合、皮膜表面で HAp の成分の Ca がほとんど検出されていない。これは、HAp と Ti の熱膨張係数の相違に起因して熱処理中に熱応力が発生し、それにより複合トップコートがボンドコートから脱離したためと考えられる。

以上のように、界面強度の観点からは溶射後熱処理は必要不可欠であるが、熱処理により複合トップコートの脱離が生じるトレードオフの状態となった。複合トップコートの脱離を防ぐためには、発生する熱応力の緩和が必要である。純 Ti は比較的クリープ強度が低いことから、熱処理中の加熱・冷却速度を十分に低くし、さらに、中温度域で保持を持たせることにより熱応力の発生を抑制することが可能と考えられる。今後、最適な溶射後熱処理条件を検討する必要がある。

(2) 気孔組織と力学特性の関連性

溶射コーティングの気孔組織をモデル化し、有限要素法により異方弾性特性を評価し、得られた結果から、異方性を有する溶射コーティングの機械的特性の予測式を検討した。



図1 溶射後の試験片外観

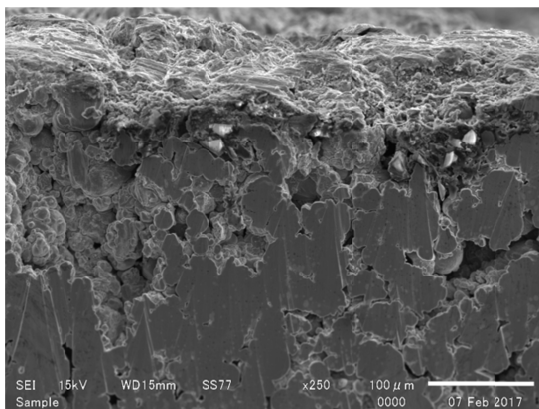


図2 皮膜断面組織の例

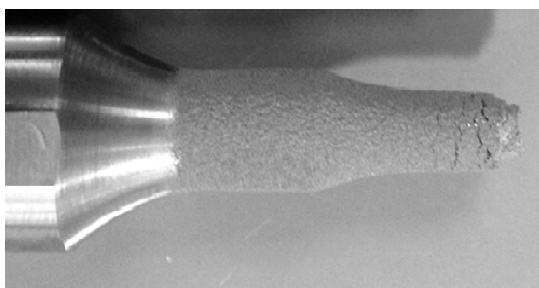
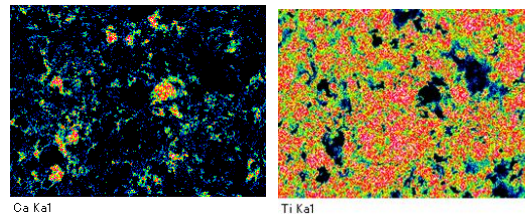
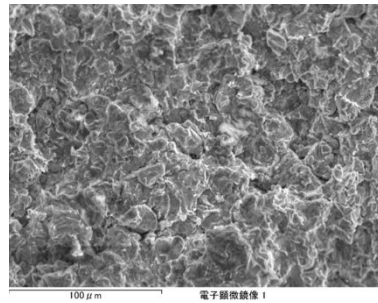
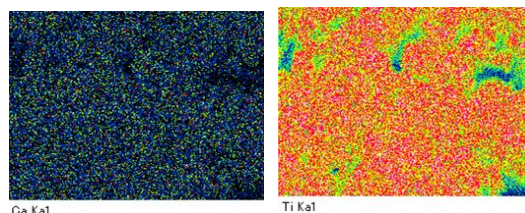
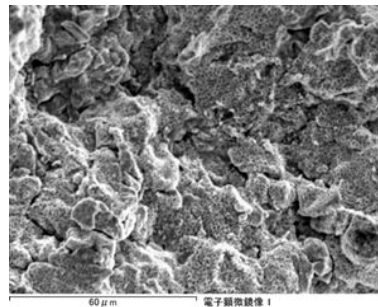


図3 熱処理材の引張試験後の様子



(a) 非熱処理材



(b) 熱処理材

図4 溶射皮膜表面のEDS分析結果

本研究では、溶射コーティングの気孔組織を各辺が d の立方体形状ユニットセル中に長軸径 a 、短軸径 b の回転楕円体形状の気孔をランダムな位置に配置することでモデル化した。ここで、ユニットセルの各辺を座標軸と平行に取り、回転楕円体形状の気孔の長軸が x 軸と平行として、 x 軸に対して反時計方向に傾斜角 θ (短軸と z 軸の間の角、 $-\pi/2 \leq \theta \leq \pi/2$) となるように気孔を配置した。なお、ユニットセル中に存在する全ての気孔の形状、寸法および傾斜角は同一とした。析条件を表1に示す。本研究ではユニットセルサイズ d と気孔の長軸径 a の比 d/a 、気孔のアスペクト比 $\lambda = a/b$ 、傾斜角 (気孔の短軸と z 軸との角度) θ 、および、気孔率 P を変数として解析を行い、みかけのヤング率 E に及ぼす各パラメータの影響を検討した。なお、気孔率はユニットセルモデルの密度から評価した。

体積気孔率とし、気孔率 $P = 0$ の時のヤング率を E_0 として解析を行った。

表 1 解析パラメータ

Major axis diameter or pore, a [μm]	5
d/a	3, 5, 7
Aspect ratio of pore, $\lambda = a/b$	1, 2, 3, 5
Tilt angle of pore, θ [rad]	0, $\pi/18$, $\pi/12$, $\pi/6$, $\pi/4$
Porosity, P [m^3/m^3]	0.05, 0.10, 0.15
Young's modulus for $P=0$, E_0 [GPa]	200

解析結果を図 5 に示す。図 5(a) は、 $P=0.10$, $\lambda=5$, $\theta=0$ の条件で、みかけのヤング率 E に及ぼすユニットセルサイズ d/a の影響を調査した結果を示している。図 5(a) より、本研究の範囲ではみかけの気孔率 E に及ぼすユニットセルサイズ d/a の影響は認められない。

図 5(b) は、 $\lambda=5$, $\theta=0$, $d/a=5$ の条件で、みかけのヤング率 E に及ぼす気孔率 P の影響を調査した結果を示している。図 5(b) に示すように、 x 方向と y 方向で面内等方性を示しているが、それらと z 軸方向では異方性が認められる。しかし、いずれの方位においても、みかけのヤング率 E と気孔率 P の間には、球および非球形状の気孔に対する Pabst らの式と同様に⁵⁾、次の指数関数で表される関係式で近似できた。

$$E/E_0 = \text{Exp}(-AP) \quad (1)$$

ここで、 A は気孔形状に依存した定数で、球形の場合 $A=2$ が提案されている⁵⁾。本研究では、式(1)の A が気孔のアスペクト比 λ と傾斜角 θ に依存すると考えて検討した。

図 5(c) は、 $P=0.1$, $\theta=0$, $d/a=5$ の条件で、みかけのヤング率 E に及ぼす気孔のアスペクト比 λ の影響を調査した結果を示している。図 5(c) の結果から、式(1)中の A と気孔のアスペクト比 λ の関係は次式で近似できた。

$$A = A_s \lambda^\xi \quad (2)$$

ここで、 A_s は球状 ($\lambda=0$) の場合の定数で、 ξ は傾斜角 θ の関数である。図 5(d) は、 $P=0.1$, $\lambda=5$, $d/a=5$ の条件で、みかけのヤング率 E に及ぼす気孔の傾斜角 θ の影響を調査した結果を示している。図より気孔の回転軸方向の x 方向のヤング率 E_x は傾斜角 θ の影響を受けていない。一方、 y 軸方向と z 軸方向のヤング率 E_y と E_z は傾斜角 θ の変化とともに変化し、 $\theta=\pi/4$ でそれらはほぼ等しくなっている。図 5(d) の結果から、式(2)中の ξ と傾斜角 θ の関係は次式で近似できた。

$$\xi = B_1 \theta^{B_2} + B_3 \quad (3)$$

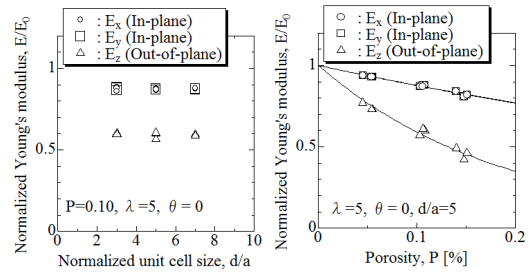
以上の結果から、気孔率 P 、気孔のアスペクト比 λ 、傾斜角 θ の気孔が内在する多孔質材料のみかけのヤング率は次式で表すことが出来た。

$$E = E_0 \times \text{Exp}(-A_s \lambda^\xi P) \quad \text{with } \xi = B_1 \theta^{B_2} + B_3 \quad (4)$$

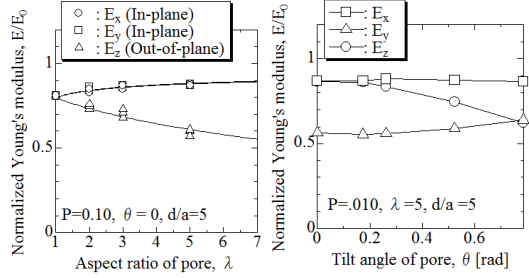
なお、解析結果から得られた各定数は $A_s=1.976$, $B_1=-0.3293$, $B_2=2.295$, $B_3=0.6305$ である。

解析結果で得られたみかけのヤング率と式(4)で予測されるヤング率との関係を図 6 に示す。表 1 に示す条件の気孔を有する多孔質材料の各方位

のヤング率は、式(4)により誤差 10%未満で予測できている。



(a) セルサイズの影響 (b) 気孔率の影響



(c) アスペクト比の影響 (d) 傾斜角の影響

図 5 弾性係数に及ぼす各因子の影響

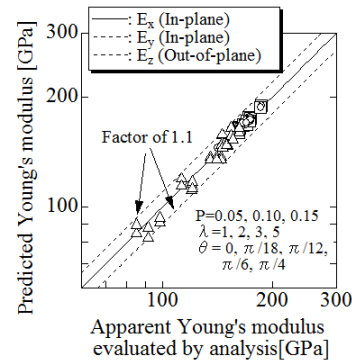


図 6 多孔質材料の弾性係数の予測結果

気孔を楕円体形状に近似し、各気孔のアスペクト比 λ と傾斜角 θ を評価した。ここで、楕円体形状に近似した溶射皮膜の気孔は形状、寸法、傾斜角ともにランダムなため、式(4)はそのまま適用できない。そこで、溶射皮膜中に存在する個々の気孔に対して、気孔率 $P_i (= A_i/A_{\text{all}})$ (A_i : 気孔の面積, A_{all} : 視野の全面積)、アスペクト比 λ_i と傾斜角 θ_i を評価することとして、式(4)を次式のように拡張した。

$$E = E_0 \times \text{Exp}(-A_s \lambda_1^{\xi_1} P_1) \times \text{Exp}(-A_s \lambda_2^{\xi_2} P_2) \times \dots \\ = E_0 \times \text{Exp}(-A_s \sum \lambda_i^{\xi_i} P_i)$$

$$\text{with } \xi_i = m(B_1 \theta_i^{B_2} + B_3) \quad (5)$$

ここで、 m は次の理由から導入した補正係数である。式(4)では、気孔は $y-z$ 面で傾斜しているモデルを仮定したが、溶射皮膜では、 $x-z$ 面でも傾斜している。溶射皮膜が溶射方向と垂直な方向で面内等方性であると仮定すれば、アスペクト比や傾斜角の影響は $m=2$ と仮定できるであろう。 $m=2.8$ として式(5)により予測した CS316 皮膜のヤング率と実験により得られたヤング率を図 7 に示す。ここで、 A_s と

PSHT はそれぞれ As-sprayed と溶射後熱処理した CS316 皮膜を意味し、T と S はトラバース方向と溶射方向を示している。図 7 より、適切な値の補正係数 m を用いることで、式(5)により溶射皮膜のヤング率を予測できている。

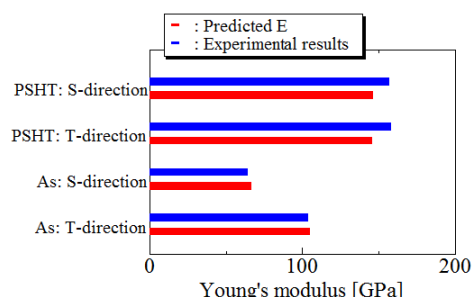


図7 溶射皮膜の弾性係数予測結果

(3) In-situ せん断剥離試験法の開発

実機コーティングでは、コーティングと基材の弾性力学特性の相違や、熱膨張係数の相違に起因して、コーティング界面端では特異応力場が形成され、微小界面き裂の発生が不可避である。従って、コーティング界面端から発生した界面き裂が停留する条件、すなわち、界面破壊靱性値がコーティングの剥離損傷に対して重要となり、せん断負荷に対する界面破壊靱性値の評価が必要となる。

そこで本研究では、せん断負荷に対する微小な界面き裂の進展抵抗を評価する方法を検討した。そのため、本研究では(1)評価方法の検討、(2)実験装置の試作、(3)実験方法の確立、(4)評価式の提案、(5)実験による検証、を行った。本研究では、図8に示すように、微小な遮熱コーティング試験片に二つの切り欠きを導入し、界面と並行方向に圧縮負荷を与えることにより切り欠き底から界面き裂を発生・進展させ、き裂進展が停止するときの荷重とき裂長さを測定する方法を採用した。さらに負荷中のき裂の進展挙動をその場観察するため、電子顕微鏡内で試験を行うこととした。そして、コーティングの剥離損傷に対する抵抗値として、界面端から発生した微小なき裂がせん断負荷を受ける際の進展抵抗を界面破壊靱性値として評価することとした。せん断界面破壊靱性値の評価式は、有限要素法により破壊力学解析を種々の条件のもとで行い、解析結果から算出した界面き裂に対するモードⅡ 応力拡大係数で評価した。その結果、次式の評価式を得た。

$$K_2 = \frac{F}{w\sqrt{L}}(a_0 + a_1 \ln c) \quad (6)$$

ここで、 F は負荷荷重、 L は評価部界面長さ、 w は試験片幅、 c は界面き裂長さ、 a_0 と a_1 は FEM 解析結果から得られた定数である。

本研究で開発したせん断界面強度評価法と式(6)により、コーティング界面強度を評価できることが可能となった。

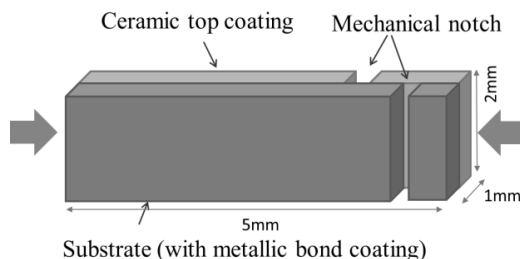


図8 試験方法の模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- 山崎泰広, 深沼博隆, 大野直行
 コールドスプレーSUS316 皮膜の異方性力学特性と熱処理
 溶射, 第53巻第3号(2016) pp.91-96.
 査読有
 山崎泰広, 西利大, 太田明
 溶射皮膜の気孔組織と弾性特性の関連性に関する検討
 溶射, 第53巻第4号(2016) pp.136-141
 査読有

〔学会発表〕(計5件)

- 山崎泰広, “コーティングの密着性評価法の検討”, 第45回日本ガスタービン学会定期講演会講演論文集(2017/10)63-66, 査読無
 山崎泰広, 西利大, 太田明, “異方性力学特性と気孔組織との関連性に関する検討”, M&M2016 材料力学カンファレンス CD-ROM 論文集, Vol.2016 (2016) OS13-13(CD-ROM), 査読無
 山崎泰広, ツェレンオチルエンフジャルガル, 水野豪人, “SEM 内せん断剥離試験の開発”, 日本機械学会 2016 年度年次大会 DVD 論文集 (2016) J0470202, 査読無
 柳岡遼太郎, 市川裕士, 小川和洋, 山崎泰広, 鈴木雅人, 佐藤和人, “プラズマ溶射施工耐環境コーティングの基礎物性評価”, 第103回(2016年度春季)全国講演大会論文集 (2016) pp.(210), 査読無
 山崎泰広, 金泉亮兵, 大野直行, 曾根通介, “繰り返し押し込み負荷によるコールドスプレー多孔質チタンコーティング皮膜の組織変化”, 日本機械学会 2015 年度年次大会 DVD 論文集 (2015) J0430102, 査読無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

- 山崎 泰広 (YAMAZAKI, Yasuhiro)
 千葉大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号: 70291755