

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：33108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560113

研究課題名(和文) コールドスプレー法による生体適合性に優れたインプラント材料表面改質技術の開発

研究課題名(英文) Development of surface modification technology for biocompatible implant materials by cold spray

研究代表者

山崎 泰広 (Yamazaki, Yasuhiro)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号：70291755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、コーティング技術により優れた生体親和性と高強度を有する新しいインプラント材料を開発することである。この研究では、インプラント材料のためチタン合金の表面改質法として、コールドスプレー技術を選択し、活用した；すなわち、コールドスプレー法によりチタン合金Ti-6Al-4V上に多孔質純チタンコーティングを成膜した。コールドスプレー生体コーティング材の機械的特性に及ぼす成膜条件と成膜後熱処理の影響を調査した。実験結果から、開発した生体チタンコーティング材は、低弾性率、高密着強度、かつ、十分な引張強度と疲労特性を有していた。

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 and high strength by means of a coating technology. In this study, the cold spray technique was selected and used as surface modification method of a titanium alloy for the development of implant material; the porous pure titanium coating was sprayed on a titanium alloy, Ti-6Al-4V, by using the cold spray technique. The influences of spray conditions and post-sprayed heat treatments on the mechanical properties of the cold sprayed biomedical coatings were investigated. It was revealed from the experimental results that the developed biomedical titanium coatings had a low elastic modulus, high adhesion and enough tensile strength. The cold sprayed biomedical coatings developed in this work have enough fatigue properties.

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。インプラント材料としては、金属材料、セラミックスなど種々の材料が存在するが、加工性や信頼性に優れた金属材料が生体用材料として主流として使用されている()。しかし、生体を構成している組織の中でも硬組織である骨組織でさえもその弾性率は10~30GPaで、インプラント材料として多用されているチタン合金の1/10~1/3程度である。そのため、インプラントと骨の界面における弾性係数の相違に起因した骨吸収や骨損傷の問題が報告されている()。そこで、合金設計や多孔質化などにより骨に近い低弾性率のインプラント材料の開発を目指した多数の研究が行われている()。それらの研究成果を概観すると、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、それに伴い降伏応力や延性、疲労強度が低下することが問題となっている。一方、多孔質化は、生体骨が時間の経過とともに多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固着性が改善され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場合が多い。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改善が必要であり、問題の解決には製造プロセスの技術革新が必要となる。本研究では生体親和性と強度特性を両立する技術としてコールドスプレー法(Cold Spray, 以下、CS法と略す)による表面処理技術に着目した。CS法は、溶射粒子を溶融させることな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皮膜を形成する技術である。その最大の特徴は、従来の溶射法に比べ、熱影響なしに高品質な厚膜が80%以上の極めて高い成膜効率で形成できる点である。このCS法を利用して多孔質化を図って弾性率を低減した皮膜を基材表面に成膜することにより生体親和性と強度特性に優れたインプラント材料の開発が期待される。

2. 研究の目的

本研究ではコールドスプレー法を用いて多孔化を図った純チタンコーティングを施したチタン合金Ti-6Al-4Vを対象として機械的特性評価と組織観察を行った。そして、プロセス条件が力学特性に及ぼす影響について調査し、CS法の生体適用の可能性を検討した。さらに、開発した生体用多孔質チタンコーティング材の信頼性評価として、疲労強度を評価した。

3. 研究の方法

供試材は、チタン合金Ti-6Al-4Vを基材と

して純チタン粉末をコールドスプレー法により成膜したコールドスプレーチタンコーティング材(以下、CS-Tiコーティングと記す)である。本研究では、直径が5mmと30mmのTi-6Al-4V基材丸棒表面に、純チタン粉末をコールドスプレーにより厚さ約700 μ mまで成膜し、供試材とした。CS-Tiコーティングの力学特性に及ぼすプロセス条件の影響を調査するため、成膜条件と成膜後熱処理(Post sprayed heat treatment, PSHT)を変数として供試材を準備した。なお、本研究で用いたコールドスプレー装置はプラズマ技研工業(株)製PCS-1000である。

基材直径5mmの試験片を用いて引張試験および疲労試験を実施した。引張試験では評点部中央の試験片表面にひずみゲージ(GL=2mm)を軸方向に接着して引張試験中のひずみを荷重とともに計測した。疲労試験は、室温、荷重制御、正弦応力波形、応力比-1、周波数15Hzの条件下で実施した。

基材直径30mmの供試材から、縦5mm、横5mm、高さ5mmの試験片をワイヤー放電加工機により切り出し、組織観察および密着強度評価に用いた。密着強度は界面圧子押し込み法にて評価した。一方、組織観察試験は、5 \times 10 \times 0.5mmの寸法の皮膜単体試験片をワイヤー放電加工機により切り出し、5 \times 0.5mmの面をクロスセクションポリッシャにより最終研磨を施してSEM観察を行い、得られた反射電子(組成)像に2値化処理を施し供試皮膜の気孔率を測定した。さらに、クロスセクションポリッシャにより研磨した面からFIBによりTEM観察試験を採取し、TEM観察も行った。また、SEM観察試験と同様に作成した皮膜単体試験片を対象として、試作したSEM内負荷装置により4点曲げ破壊試験を実施し、皮膜の破壊挙動に及ぼすPSHTの影響を調査した。

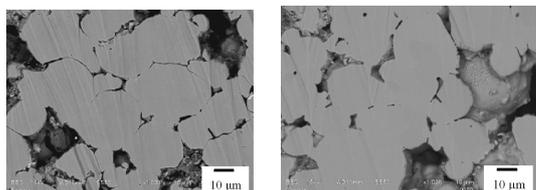
4. 研究成果

(1) 皮膜組織と気孔率

本研究では、As-spray条件で皮膜断面組織観察を行い皮膜中の気孔率の観点から溶射条件を絞り込み、6条件で詳細な検討を行った。代表的なCS-Tiコーティングの断面組織を図1に示す。図1(a)に示すようにAs-spray状態のCS-Tiコーティングには、鋭角的な先端を持つ気孔や粒子間の非常に細かい気孔が多数認められる。一方、図1(b)のように、PSHTを施すことにより、先端に丸みを帯びた気孔へと変化し、さらに粒子間の細かい気孔が減少している。

図2に、二値化画像から求めた気孔率(面積気孔率)を示す。図2より、CS-Tiコーティングの気孔率はガス圧力の上昇とPSHT処理により僅かに減少する傾向が認められる。一方、チャンバー温度に関しては、400と600の条件ではほとんど影響が無いといえよう。なお、試験片表面から樹脂を真空含浸した結果、コーティング/基材界面までの全

での気孔に樹脂が侵入していたことから、CS-Ti コーティング中の全気孔が開気孔と考えられる。



(a) As-spray (b) PSHT後
図1 代表的なCS-Ti コーティングの組織

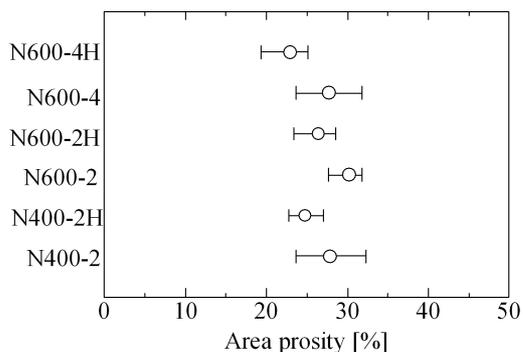


図2 CS-Ti コーティングの気孔率

(2) 引張強度特性と弾性率

CS-Ti コーティング試験片の引張試験より弾性率、0.2%耐力および破断伸びを評価した。その際、複合則を適用してCS-Ti コーティング皮膜の弾性率も求めた。得られたCS-Ti コーティングの弾性率測定結果をコーティング部材の弾性率とともに図3に示す。なお、CS-Ti コーティングの弾性率は、基材加工精度を考慮し、加工精度の上下限の基材直径より得られる皮膜単体の弾性率の範囲もエラーバーにて表記した。図3に示すように、CS-Ti コーティングの弾性率は、Ti-6Al-4V 基材に比べ桁程度低く、骨(10~30GPa)とほぼ同程度であり、コーティング部材としての弾性率も60GPaとTi-6Al-4V 基材の半分程度となっている。また、図3より、成膜後熱処理およびチャンパー温度、ガス圧力による弾性率への影響はほとんど認められない。

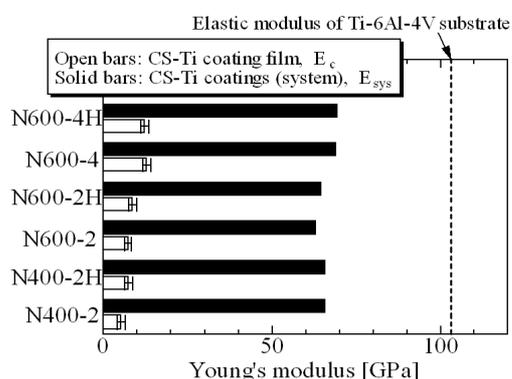


図3 CS-Ti コーティングの弾性係数

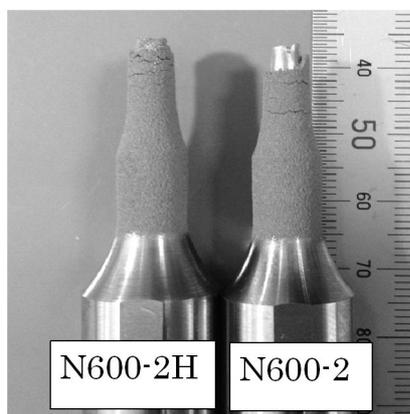


図4 引張試験後の破断部の様子

一方、CS-Ti コーティング材の0.2%耐力と破断伸びを図4示す。ここでコーティング材の0.2%耐力は負荷荷重を皮膜面積も含めた全断面積で除した応力より求めた。CS-Ti コーティング材の延性は基材とほぼ同等で、0.2%耐力も充分高い。なお、応力を基材断面積のみで除した場合、コーティング材の0.2%耐力は基材とほぼ同等であったことから、基材の静的機械的特性に及ぼすCS-Ti コーティング皮膜の影響はほとんど無いと考えられる。

以上のように、本研究で検討した成膜条件の範囲では、プロセスガスは窒素で、チャンパー温度が400 から600、ガス圧力が2MPa から4MPaの成膜条件で低弾性皮膜が成膜可能であった。

(3) 疲労強度特性

CS-Ti コーティング試験片の疲労試験結果を図5に示す。なお、試験片には全てPSHTを施しており、CS-Ti コーティング試験片の疲労試験結果に対しては、負荷荷重を皮膜も含めた全断面積で除して得た応力振幅を用いて整理したデータを白抜き印で、皮膜の荷重分担を考慮せず基材断面積のみより算出したデータを半塗り潰し印で示した。図中には、Ti-6Al-4V 基材とSUS304の疲労試験結果を参考のため併記した。CS-Ti コーティング試験片の疲労強度は基材であるTi-6Al-4V に比べて低いが、SUS304 とほぼ同等の疲労強度を有しており、工業的十分な疲労強度を有していると言えよう。なお、基材のみの断面積より評価した応力を基準としたデータと基材のデータを比較した場合においても、コーティングを施すことによって、疲労強度が低下している。すなわち、CS-Ti コーティングの施工はTi-6Al-4Vの疲労強度を本質的に低下させてしまう。

疲労試験後の破面観察結果の代表例を図6に示す。疲労破壊の基点は、基材と皮膜粒子が結合している領域となっている。疲労試験後の破断部近傍の断面観察結果を図7に示す。基材/皮膜粒子結合部の応力集中により疲労き裂が発生している。林らはTi-6Al-4V合金の疲労強度が切り欠きの応力集中により著しく低下することを報告している()。

CS-Ti コーティング試験片でも基材/皮膜粒子結合部の応力集中が原因となり疲労強度が基材の強度に比べて低下したものと考えられる。基材/皮膜界面部における応力集中を低減するような皮膜組織構造，例えば，界面近傍の皮膜が緻密で界面から離れると多孔質となる傾斜組織を実現できれば疲労強度の向上が期待でき，今後，検討を行ってきたい。

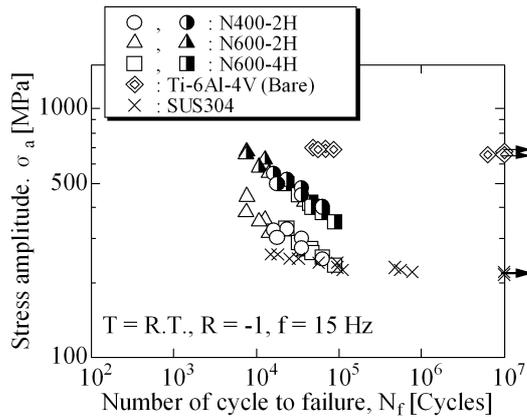


図5 疲労試験結果

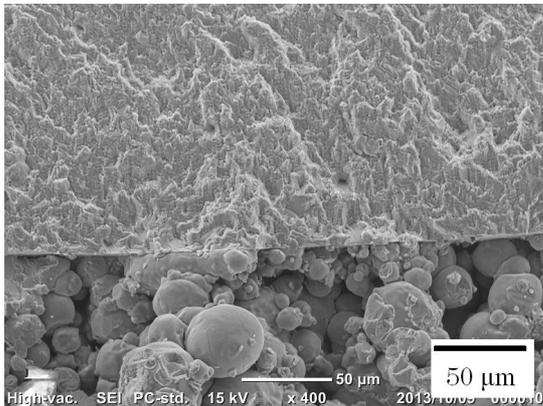


図6 代表的な破面の様子

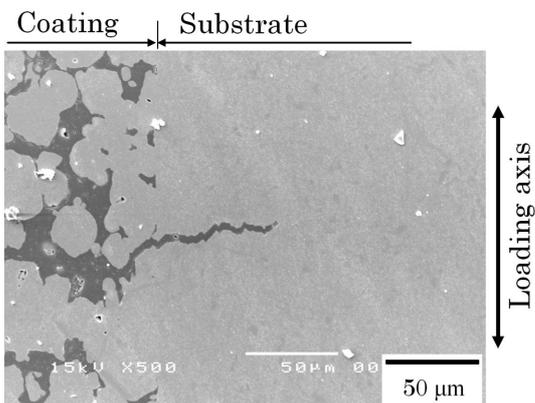


図7 疲労き裂発生形態

< 引用文献 >

新家光雄，弾性率制御を基軸とした高力学的生態の豪華チタン合金，まてりあ，52 (2013)，219-228.

山本玲子，医療用金属材料と生体適合性，

ふえらむ，4 (1999)，692-698.

M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa, Development of Low Rigidity α -type Titanium Alloy for Biomedical Applications, Materials Transactions, 43 (2002), 2970-2977.

J.G. Lin, Y.C. Li, C.S. Wong, P.D. Hodgson and C.E. Wen, Degradation of the strength of porous titanium after alkali and heat treatment, Journal of Alloys and compounds, Vol. 485 (2009), 316-319.

S. Kashef, A. Asgari, T.B. Hilditch, W. Yan, V. K. Goel and P.D. Hodgson, Fracture toughness of titanium foams for medical applications: Materials Science and Engineering A, 527 (2010), 7689-7693.

林和久，西田新一，服部信祐，Ti-6Al-4V合金切欠き材の疲労特性，日本機械学会論文集A編，65 (1999)，2080-2085.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計1件)

山崎泰広，西濱佳成，深沼博隆，大野直行

コールドスプレー耐食コーティングされたNi基超合金IN738LCの熱機械疲労損傷挙動，溶射，第52巻第1号(2015) pp. 7-13.

(学会発表)(計6件)

金泉亮兵，山崎泰広，多孔質CSチタンコーティング皮膜の機械的特性と微視組織，日本機械学会北陸信越支部第44回学生員卒業研究発表講演会論文集(2014) 914.

川瀬卓馬，山崎泰広，コールドスプレーコーティング皮膜の変形・破壊挙動のその場観察，日本機械学会北陸信越支部第44回学生員卒業研究発表講演会論文集(2014) 915.

山崎泰広，佐藤達也，大野直行，曾根通介，コールドスプレー多孔質Tiコーティングの変形挙動，日本機械学会2014年度年次大会DVD論文集(2014) J0430203

山崎泰広，金泉亮兵，大野直行，曾根通介，コールドスプレー純チタン多孔質皮膜のTEM観察，M&M2014材料力学カンファレンスCD-ROM論文集，Vol.2014(2014) OS1801(CD-ROM).

山崎泰広，佐藤達也，大野直行，曾根通介，コールドスプレーで成膜された生体用多孔質チタンコーティング材の疲労強度，M&M2013材料力学カンファレンスCD-ROM論文集，Vol.2013(2013) OS1107(CD-ROM).

山崎泰広，関翔馬，大野直行，曾根通介，コールドスプレーによる生体用Tiコーティングの開発，日本機械学会2013年度年次大会DVD論文集(2013) J043023

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：インプラント材料とその製造方法

発明者：山崎泰広，深沼博隆

権利者：新潟工科大学

種類：特許権

番号：特願 2013-182800

出願年月日：平成 25 年 9 月 4 日

国内外の別： 国内

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 泰広 (YAMAZAKI, Yasuhiro)

新潟工科大学・工学部・教授

研究者番号：70291755