

コールドスプレー法による純Ti 溶射皮膜のインプラント材への適応性

機器分析技術室 佐竹忠昭

1. 緒言

近年、インプラント材の腐食疲労特性と生体適合性を改善するため、被覆処理による表面改質技術が注目されている¹⁾。中でも、プラズマ溶射法による純Ti被覆処理が広く用いられて来た。しかしながら、プラズマ溶射の熱源が10000Kを越えることから、原料粉末の熔融、凝固過程での酸化や熱変質の問題が避けがたい。

そこで、新しい溶射法の一つとしてコールドスプレー法が開発された²⁾。この方法は、原料粉末の軟化温度より低い温度に加熱したガス(300~500°C程度)を先細末広ノズルにより超音速流にして、その流れの中に原料粉末を投入して加速し、固相状態のまま基材に高速で衝突させて皮膜を形成する技術である。このため、コールドスプレー法により作製した純Ti皮膜は、1)原料粉末の酸化や熱変質がほとんどない、2)皮膜の基材への密着力が高い、3)ポーラス皮膜の製作も可能等の優れた性質を有することからインプラント材への適用も期待されている³⁾。

本研究では、コールドスプレー法による純Ti皮膜の生体用材料への適用性を検討するため、Ti-6Al-4V合金表面にアンダーコートとして純Ti、トップコートとしてハイドロキシアパタイト(HAP)を被覆処理した試験片の腐食疲労特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材と疲労試験片

基材金属には大同特殊鋼製のTi-6Al-4Vを用いた。その成分をTable1に示す。試験片は熱処理として溶体化処理(1223K 1h 水冷)と時効処理(813K 4h 空冷)を施した後、NC旋盤と研削加工にてFig.1の形状に仕上げた。基材の機械的性質は0.2%耐力990MPa、引張強さ1050MPa、伸び1%である。

Table1 Chemical compositions of Ti-6Al-4V alloy (wt. %).

| Al | V | O | Fe | C | N | H | Ti |
|-----|-----|-----|-----|------|------|-------|------|
| 5.5 | 3.5 | 0.2 | 0.4 | 0.08 | 0.05 | 0.015 | Bal. |

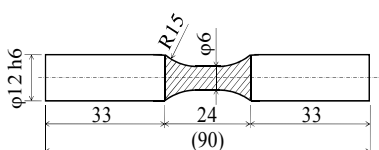


Fig.1 Geometry of fatigue specimen. Shaded portion was sprayed.

Table2 Residual stresses on longitudinal section (MPa).

| | Ti deposit | Substrate subsurface |
|-----|------------|----------------------|
| GB | — | -303 |
| GBC | -44 | -194 |
| EPC | -169 | -93 |

2.2 被覆処理

Fig.1の試験片斜線部に前処理としてアルミナ破砕粒によるグリットブラスト処理を施した。次いで、コールドスプレー法によりアンダーコートとして純Ti(INOVATI:KM Powder)を300 μ m溶射した。Ti皮膜は多孔質となっており、気孔率は約10%と得られた。最後にトップコートとしてハイドロキシアパタイト(HAP:パウレックス社製)をプラズマ溶射法により30 μ m被覆処理した(GBC材)。また、比較のため、グリットブラスト処理に変えて電解研磨後に被覆処理を施した試験片(EPC材)、電解研磨のみを施した試験片(EP材)、グリットブラスト処理のみを施した試験片(GB材)を準備した。

2.3 疲労試験と残留応力測定

疲労試験機には容量98N \cdot mの小野式回転曲げ疲労試験機H6型(島津製作所社製)を使用した。試験は、繰返し速度を10Hz(600rpm)とし、体温に近い310Kに制御した生理食塩水(0.9%NaCl水溶液)を10/minの流量で試験片直上から滴下しながら実施した。

グリットブラスト処理のみを施した試験片並びに被覆処理後の試験片の残留応力をX線回折法による微小部残留応力測定装置を用いて測定した。前の研究⁴⁾と同様な手順で試験片縦断面上における長軸方向の残留応力を基材表面直下と皮膜内について測定した。使用したコリメーター径は300 μ mである。測定結果をTable2に示す。

3. 実験結果及び考察

3.1 疲労強度特性

生理食塩水中における各試験片の疲労試験結果をFig.2に示す。純Tiを被覆処理したGBC、EPC材の疲労強度は、全応力振幅域においてEP材よりも低下した。10⁷回における疲労限度は、EP材が約730MPaであるのに対して、GBC材600MPa、EPC材が620MPaであった。これらの結果は、Ti-6Al-4V合金にコールドスプレー法

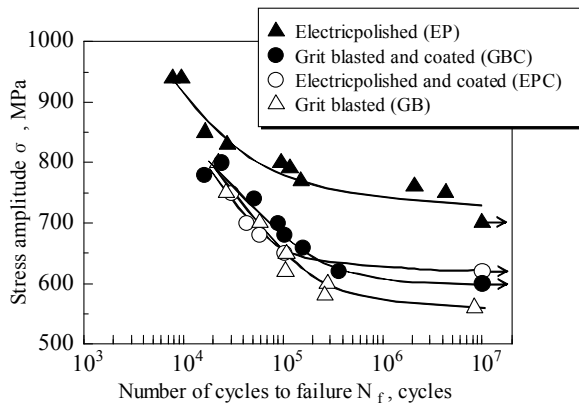


Fig.2 S-N Curves.

で純 Ti を被覆処理することにより、疲労限度が約 15% 低下することを示す。GBC 材と EPC 材を比較すると、 10^5 回以下の領域において GBC 材の時間強度が EPC 材よりもわずかに高い。これに対して、 10^5 回以上の領域では、逆に EPC 材よりもわずかに低くなる傾向を示した。

GB 材は、全応力振幅域で EP 材よりも疲労強度が低下し、 10^7 回の疲労限度は 560MPa と最も低くなった。

3.2 微構造解析

10^7 回で破断に至らなかった GBC 材と EPC 材の縦断面様相を観察した。Fig.3 は GBC 材の結果である。同図(a)のように Ti 皮膜内には多数の気孔が存在する。このため、皮膜の環境遮断効果は小さく、生理食塩水の浸入を抑制できないと考えられる。しかしながら、皮膜内に腐食の痕跡は認められない。また、界面にも腐食ピット等の痕跡と剥離は認められない。表面観察から、疲労き裂は試験片表面に確認された。しかしながら、Fig.3(a)中 HAP の脱落は確認できるが、皮膜表面から基材内部まで達するような明瞭なき裂は確認できない。この結果は、試験片表面に認められたき裂は純 Ti 原料粉末の未接合界面にそって皮膜内にのみに形成されることを示唆している。Fig.3(a)中の四角領域を拡大したものが図(b)である。グリットブラスト処理時に形成された凹部からき裂が発生し、基材側へ成長しているのが分かる。前述のように GBC 材の残留応力は、Ti 皮膜内で-44MPa、基材表面直下で-194MPa と得られた。圧縮残留応力は疲労強度の改善に寄与するが、GBC 材では圧縮残留応力の効果より凹部への応力集中が勝ったために EP 材に比較して疲労強度が低下したものと推察される。

Fig.4(a)に示した EPC 材の場合も、GBC 材と同様な傾向を示している。四角領域を拡大した同図(b)は、EPC 材の場合、Ti 粒子と基材との未接合部の先端からき裂が発生することを示して

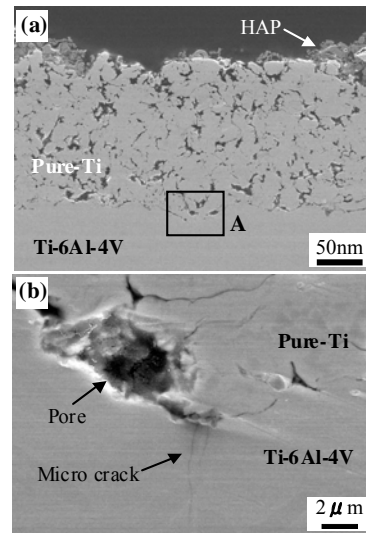


Fig.3 SEM micrographs showing crack initiation site of GBC specimen fatigued under $\sigma = 600\text{MPa}$ up to $N=1.0 \times 10^7$: (a)microscopic aspect, (b)magnification of domain A.

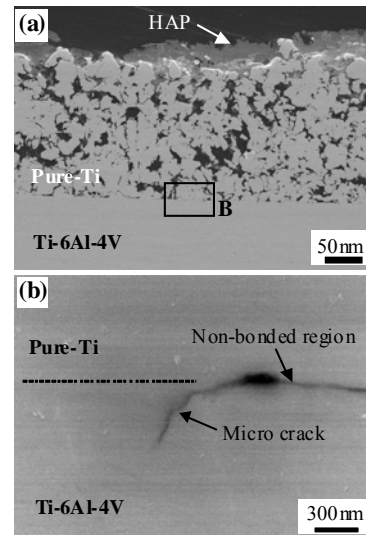


Fig.4 SEM micrographs showing crack initiation site of EPC specimen fatigued under $\sigma = 620\text{MPa}$ up to $N=1.0 \times 10^7$: (a)microscopic aspect, (b) magnification of domain B.

いる。EPC 材の残留応力は、Ti 皮膜内で-169MPa、基材表面直下で-93MPa と得られた。EPC 材の場合には圧縮残留応力の効果より未接合部への応力集中が勝ったために疲労強度が低下したものとする。

参考文献

- 1) 塙隆夫, 廣本祥子: Zairyo-to-Kankyo, **47**(1998), 750.
- 2) 榊 和彦: 軽金属, **56**(2006), 376.
- 3) T.S.Price et al.: J. Therm. Spray Technol.: **15**(2006), 507.
- 4) 佐竹忠昭, 武田武信: 高温学会誌, **35**(2009), 215.
- 5) 稲垣雅彦ほか: J. Plasma Fusion Res., **83**(2007), 595.