

## 後処理によるプラズマ溶射アパタイト被覆材の改質

武 成祥・上野達也・川村大介・奥山 優

### Modification of Plasma Spray Apatite Coatings by Post Treatment

Seisho TAKE, Tatsuya UENO, Daisuke KAWAMURA, Masaru OKUYAMA

#### ABSTRACT

Modification of plasma spray apatite coatings was tried by heat treatment in various conditions. It was found that the composition of coatings transformed from a mixture of calcium phosphate and hydroxy apatite to hydroxy apatite thoroughly by 3 hours annealing at a temperature higher than 500°C in air atmosphere. The condensity of coatings increased with the increasing of temperature. It was also found that the temperature of heat treatment is more important than heat treatment time. Further investigations showed that the main reason for the transformation of coating composition to hydroxy apatite is the recrystallization of coating layer at high temperature.

#### 1. 緒言

近年、材料開発の新しい領域として生体材料に関する研究が盛んに行われている。生体材料の中にバイオアクティブとバイオナード生体材料がある。さらにバイオアクティブ材料にTCP、ハイドロキシアパタイトなどがある<sup>[1]</sup>。ハイドロキシアパタイト (HA、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) は人間の骨や歯などの無機質の主成分であり、人体に対して優れた親和性をもっている。しかし、ハイドロキシアパタイトが機械的に脆いため、優れる機械的な特性を要する人工関節、骨としての応用は非常に困難である。

機械的な特性を保ちながら人体への親和性を向上するため、金属基ハイドロキシアパタイト被覆材の開発が行われてきた。ハイドロキシアパタイトコーティングの作製にはスバツリング法、イオンプラズマ法、プラズマ溶射法などがある。プラズマ溶射法はHAコーティングの主な作製方法として知られている。プラズマ溶射では、溶射ガンと呼ばれる二つの電極で構成される空洞間にアークを発生させ、この電極間に導入した不活性ガス (Ar, Heあるいは $\text{N}_2$ ) をプラズマ状態にし、5000Kを超える高温高速のガス流を得るとともに、このガス流中に皮膜としたい材料の粉末を投入し、瞬時に熔融させて吹きつけ皮膜を形成する。プラズマ溶射法で作製したハイドロキシアパタイトコーティングは多孔質であるた

め、体液がコーティングの内部まで浸入し、そこで新しい骨が成長することによって結合性と親和性両方は向上できる。しかし、溶射時の高温と粒子の高速衝突でコーティング層が変質してしまう可能性がある<sup>[2]</sup>。そこで本研究では、プラズマ溶射で得られたコーティング材に対して後処理を施し、コーティング層の組成をハイドロキシアパタイトに回復する条件を検討した。さらに、その回復の原因について調べた。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料の作製

アパタイトコーティングの下地として99.7%の純Ti棒を用いた。直径3mmのTi棒を、長さ50mmに切り出し、コーティングする側をやすりで円錐状に削った。また、X線回折測定のため、長さ50mm、幅8mm、厚さ0.5mmのTi板を用いた。プラズマ溶射する前に、下地との密着性を向上するため、サンドブラストによる表面粗化を施した後、アセトンで超音波洗浄を行った。

##### 2.2 ハイドロキシアパタイト粉末の合成

本実験に使用したハイドロキシアパタイト粉末は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{H}_3\text{PO}_4$ との化学反応により合成した<sup>[3]</sup>。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{H}_3\text{PO}_4$ に特級の試薬を使用した。0.3Mの

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>を0.5MのCa(OH)<sub>2</sub>水溶液中に、約0.3 l / minの速度で攪拌しながら添加し、合成を行った。得られたものを一定の温度で数日放置し、その後乾燥、焼結を行った。合成されたハイドロキシアパタイトを乳鉢ですりつぶし、ふるいで75μm以下のものを選別し、数日真空乾燥を行った後、プラズマ溶射に用いた。

### 2.3 プラズマ溶射及び後処理

プラズマ溶射はMiller Thermal Inc.社の溶射装置(Plasamadyne SG-100)により大気開放中で行った。下地金属の試料を回転装置に取り付け、試料を回転させながら、Table.1に示した条件でハイドロキシアパタイト粉末をプラズマ溶射ガンにより試料の表面に吹きつけプラズマ溶射アパタイトコーティング試料を作

voltage	current	distance	carrier gas
20V	350A	12cm	Ar

製した。

得られたコーティング組成をハイドロキシアパタイトに回復するため、異なる温度、雰囲気及び時間で後処

理を行った。

### 2.4 SEM観察および表面分析

処理前後の試料に対して、X線回折(マックサイエンス社、M03X-HF、CuK $\alpha$ )、断面及び表面の電子顕微鏡(SEM、日立S-2100A)観察、EDX(HOROB A、EMAX-2200)により元素分析を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 プラズマ溶射直後のコーティング組成

Fig.1の(a)と(b)にそれぞれハイドロキシアパタイト粉末及びプラズマ溶射直後コーティング層のX線回折パターンを示す。溶射後のコーティングは粉末と異なるパターンを示し、しかも、回折の強度が非常に低くなっていることが分かる。これはコーティング層の結晶性が極めて悪いことを示唆すると考えられる。また、プラズマ溶射時の条件(溶射電流など)を変化させても、同様な結果が得られた。

以上のことから、コーティング層の組成をハイドロキシアパタイトに回復するため、後処理が必要と考えられ、コーティング材に対して異なる条件下における熱処理を行った。

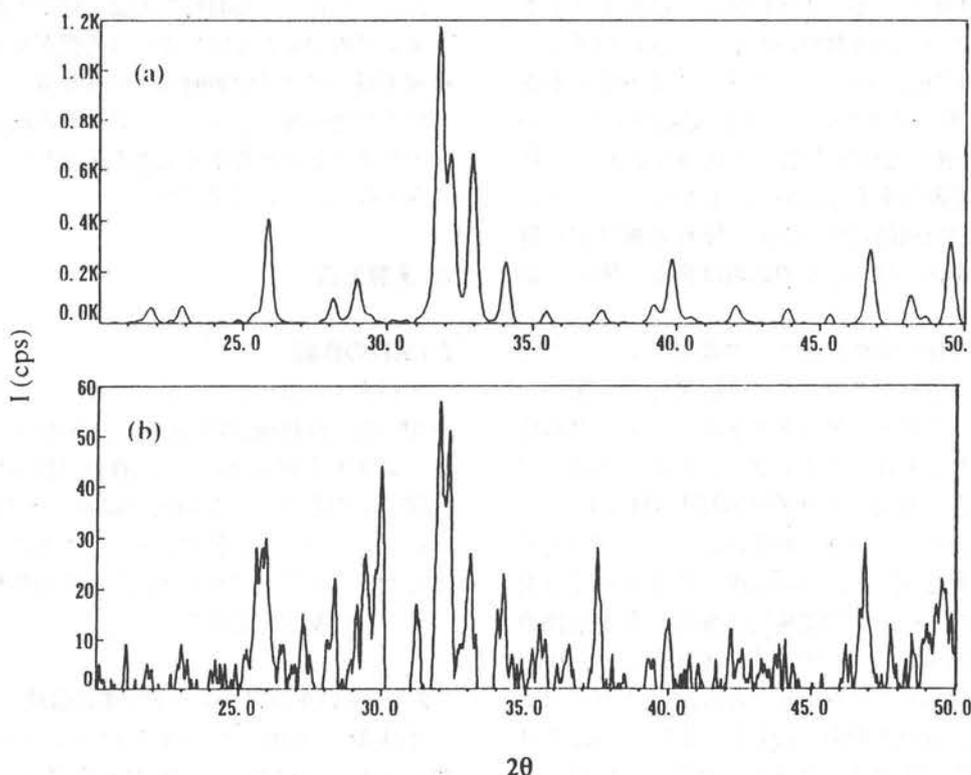


Fig.1 Results of X-ray diffraction for (a) HA powder and (b) plasma apatite coating (as sprayed)

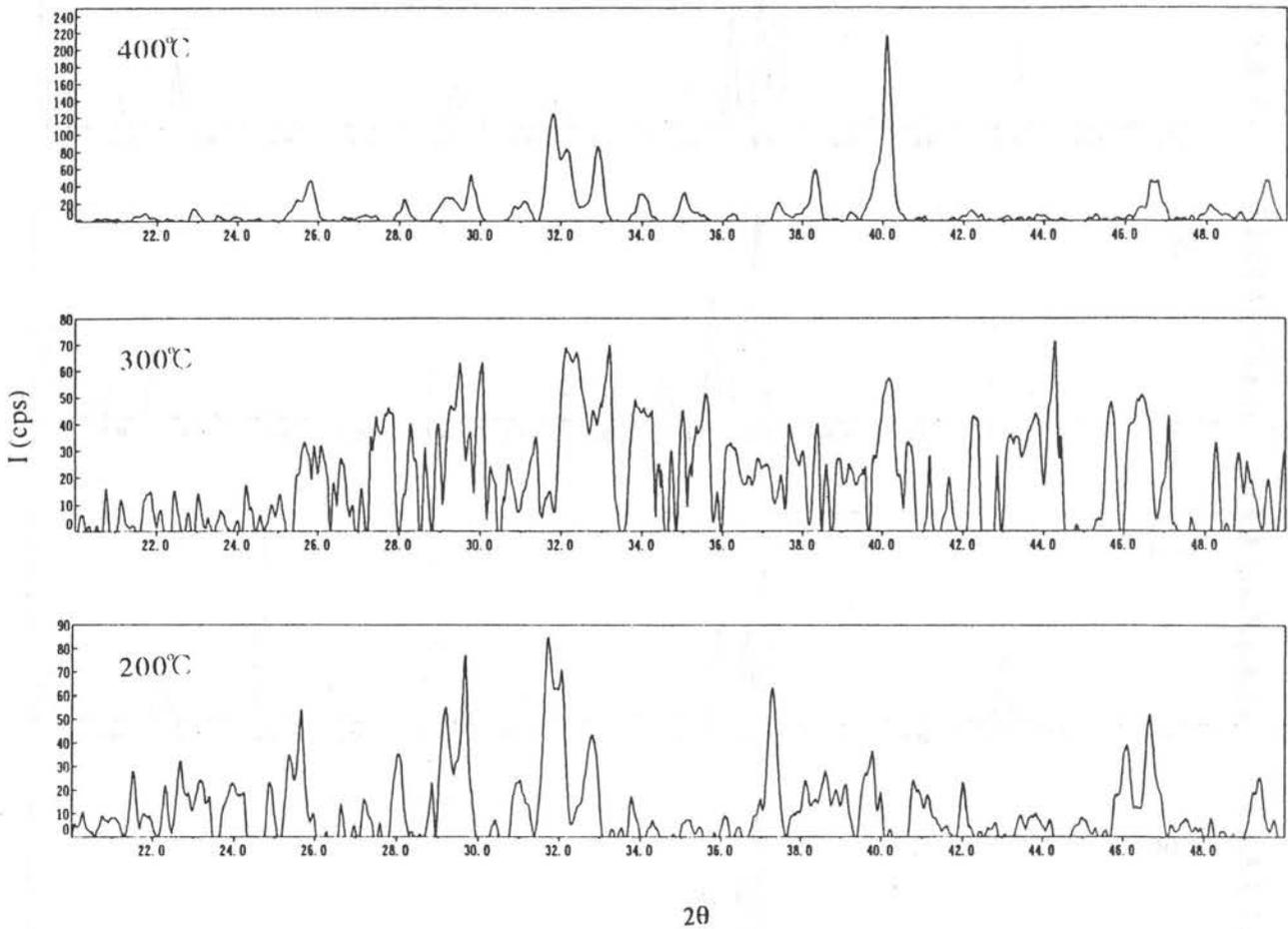


Fig.2 Results of X-ray diffraction for plasma apatite coating. The coating samples were annealed at different temperature for 3h.

### 3.2後処理温度の影響

温度の影響を調べるため、溶射後の試料に対して200～800°Cの温度範囲で空气中で3時間熱処理を行った。Fig.2とFig.3に異なる温度で熱処理を行った後のX回折の結果を示す。200°C及び300°Cの結果から、これらの温度で3時間熱処理を行っても、X線の強度が低く、コーティングの組成は溶射直後 (Fig.1) のとほとんど変化していないことが分かった。400°Cの場合、X線の強度がやや大きくなり、ハイドロキシアパタイトのピークもより明瞭に現れた。また、40度近くにある一番大きいピークはコーティング層が薄いため、基材Tiのものと思われる。しかし、400°Cで3時間の焼結でコーティング層の組成は完全にハイドロキシアパタイト

に回復したとは言えない。

一方、500°C～800°Cの場合、Fig.3に示すようにX線強度が強く、ハイドロキシアパタイト粉末のX線パターンとほぼ一致していることが分かる。このことから、500°C以上の温度で3時間熱処理によりコーティング層の組成をハイドロキシアパタイトに回復させることができると考えられる。

Fig.4に異なる温度で後処理を行った試料の断面SEM写真を示す。処理温度が高くなるにつれコーティング層はより緻密なものになったことが明らかになった。また、すべての温度において、コーティング層/基材界面に熱変動による亀裂の発生がなく、プラズマ溶射コーティングの基材との密着性が非常に良いことが分かる。

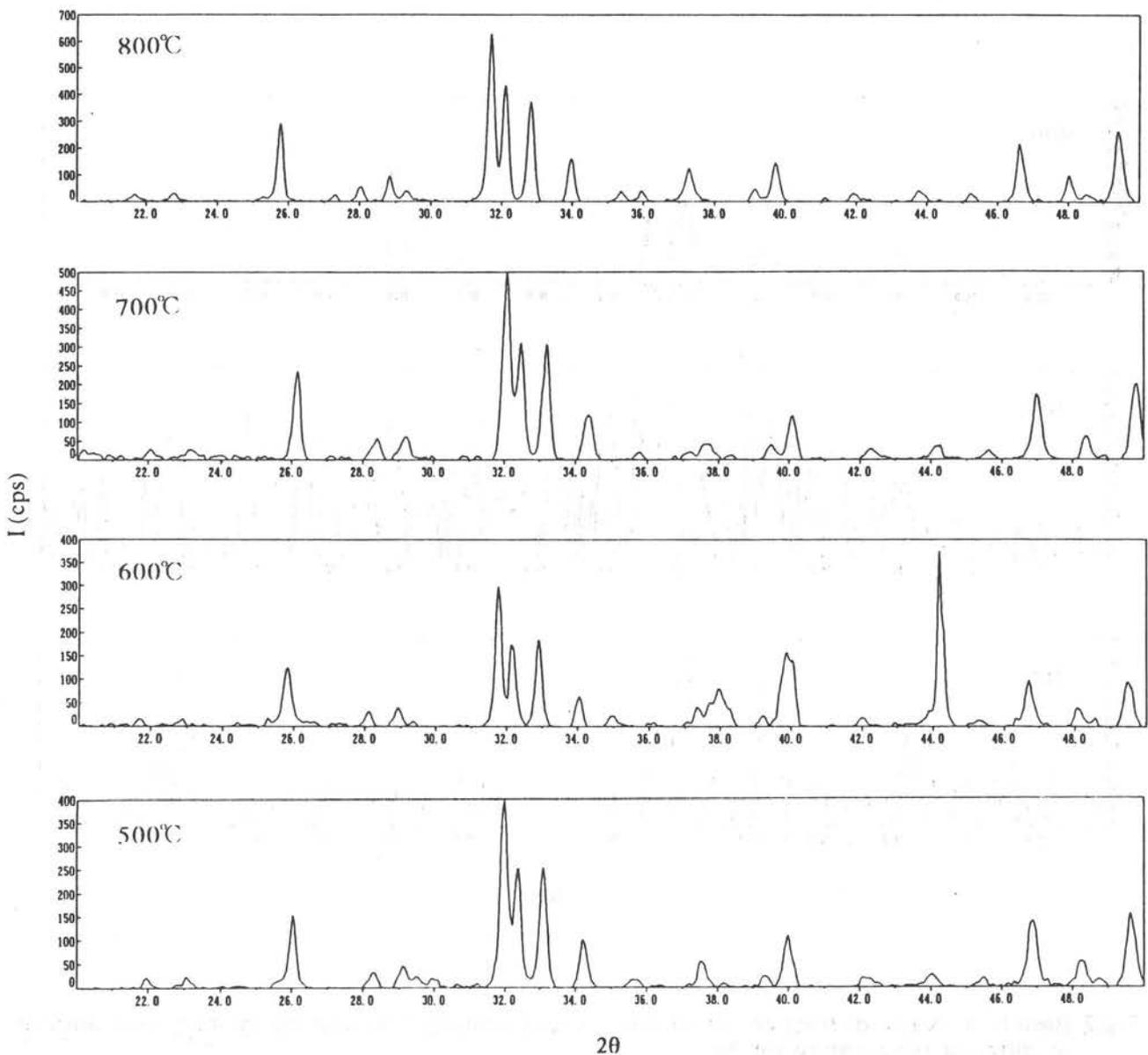


Fig.3 Results of X-ray diffraction for plasma apatite coating. The coating samples were annealed at different temperature for 3h.

### 3.3後処理時間の影響

Fig.2に示すように、200℃と300℃の場合、3時間の熱処理でコーティング層の組成に変化が見られず、また、400℃で3時間の熱処理では、コーティング層は完全にハイドロキシアパタイトに回復することができない。ここで、焼結時間を長くして実験を行った。Table2に各温度で24時間焼結後のX線回折の結果を示す。200℃と300℃の場合、X線回折パターンは3時間熱処理を行った時のとはほぼ同様で、熱処理時間の延長による改善が観察されなかった。

一方、400℃の場合、3時間の結果と比べ、ハイドロキシアパタイトのX線ピークの強度が強くなったが、やはり完全回復には至っていない。

以上のことから、コーティング層組成のハイドロキシアパタイトへの回復過程は主に熱処理温度に左右されていることが明らかとなった。熱処理時間の影響は非常に小さいと思われる。

### 3.4後処理雰囲気の影響

熱処理によるコーティング層のハイドロキシアパタイトへの回復理由は二つ考えられる。

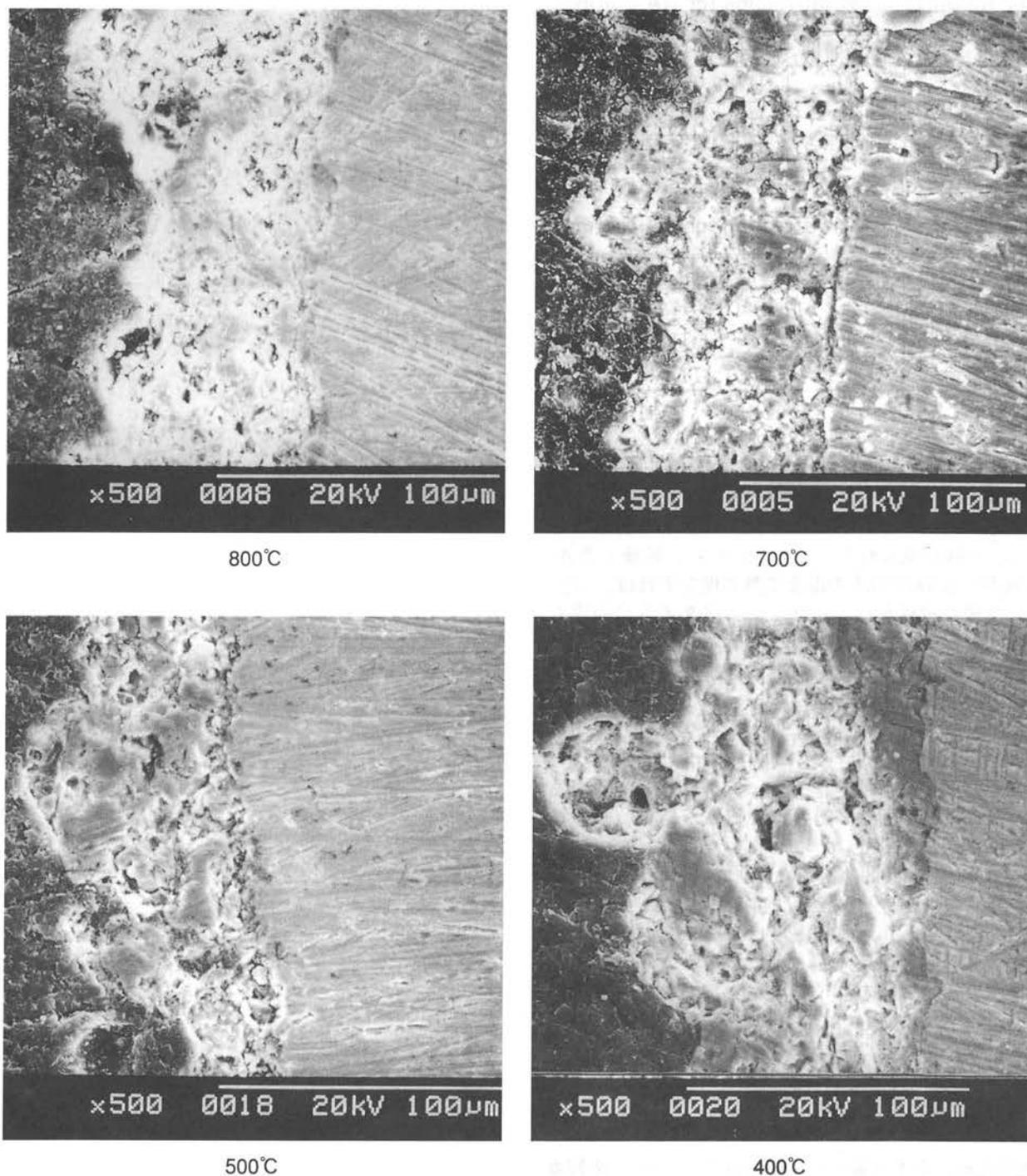


Fig.4 Microphotograph of the cross section of the apatite coating layer. The coating samples were annealed at different temperature for 3h.

- (1) 熱処理過程でコーティング層は回りの環境中に存在する水分と反応し hidroキシアパタイトに回復した。
- (2) プラズマ溶射直後のコーティングは結晶性が悪く、一定温度以上の熱処理でコーティング層の再結晶が

おこり、結晶質の hidroキシアパタイトに回復した。以上の後処理は空気中で行ったため、回復の原因を判明することが困難である。そこで、同じ温度及び時間で処理時の雰囲気気を空気から乾燥した Ar に変え、熱処理を行った。

Table2 Result of X-ray diffraction for HA coatings

焼結温度 (°C)	焼結時間	コーティング層の組成
400°C	24h	HA+リン酸塩 (少)
300°C	24h	HA+リン酸塩 (中)
200°C	24h	HA+リン酸塩 (多)

Table3 Result of X-ray diffraction for HA coatings

焼結温度 (°C)	焼結時間	コーティング層の組成
500°C	3h	HA
600°C	3h	HA
800°C	3h	HA

Table3に500°C、600°C及び800°Cの乾燥したAr雰囲気中で3時間熱処理を行った試料のX線回折の結果を示す。X線パターンはハイドロキシアパタイト粉末のものと一致し、回復が見られた。ことことから、乾燥したAr雰囲気中でも500°C以上の温度で熱処理をすれば、コーティング層の組成がハイドロキシアパタイトに回復したことが分かった。従って、コーティングの回復は化学反応によるものではなく、主に再結晶によるものであることが明らかになった。

#### 4. 結言

プラズマ溶射アパタイトコーティングに対して異なる温度、時間及び雰囲気中で熱処理を行った結果、以下のことが明らかになった。

1. 500°C以上の3時間熱処理によりコーティング層の組成がハイドロキシアパタイトに回復した。
2. 熱処理時間より熱処理温度はコーティングの回復過程に大きい影響を与える。
3. コーティング層のハイドロキシアパタイトへの回復は化学反応によるものではなく、一定温度以上でコーティング層の再結晶により実現したものである。

#### 参考文献

1. 牧島亮男、青木秀希：バイオセラミックス、技報堂(1986)。
2. 武成祥、清水洋章、上野達也、井上 誠、奥山 優：技術・教育研究論文誌, 5, No.2(1996), p45.
3. 武成祥、清水洋章、奥山 優、井上 誠：第42回腐食防食討論会講演集(1995), p547.

(受理年月日 1997年9月30日)