

医療用インプラント等のためのチタン系材料の表面処理技術の開発

出口貴久* 森田寛之* 許 健司** 小川 明**

Development of Surface Treatment Technique of Titanium Materials for Medical Implant

DEGUCHI Takahisa *, MORITA Hiroyuki*, KYO Kenji**, OGAWA Akira**

抄録

チタン系材料を電解研磨法により鏡面仕上げすることを目的としている。これまでにアルコール系電解液を使用して低電流密度で緩やかに電解することを特徴の一つとした手法を開発した。この手法は研磨時間が長くかかってしまう問題があったが、高電流密度による電解工程を短時間付与することにより、研磨時間を7分の1まで短縮することができた。

キーワード：チタン，電解研磨，鏡面仕上げ，インプラント

1. はじめに

人工骨や骨折接合用品などのインプラント（埋入材）をはじめ医療用、歯科用器具においては、耐食性、生体適合性の点からチタン系材料が多用される。そして使用される部位によっては、生体への安全性（雑菌の付着と繁殖の防止）を向上させる目的で鏡面仕上げが要求される。

チタンの鏡面仕上げ方法としては、バフ研磨、バレル研磨などの機械的研磨法その他、化学研磨法、電解研磨法、電解複合研磨法（電気化学的な手法と機械的研磨の複合）などが知られている¹⁾。しかし、それぞれ熟練を要したり、研磨できる形状が限られていたり、均一性に欠ける等問題がある。

その中で電解研磨法は、比較的複雑な形状、線材なども研磨でき、また、電気化学的な作用で研磨するため、砥粒の研磨面への食い込みもなく、表面の清浄性に優れ、医療、歯科用に適すると言える。しかし、これまでの電解研磨法では使用する

電解液として爆発の危険性がある過塩素酸系や有毒ガス発生の危険性があるフッ化物系のものが多く、現場での使用は困難であった。

そこで比較的安全な電解液を使用し、均一に鏡面が得られる電解研磨法を「チタン合金の電解研磨システムに関する研究」(H12年～14年)^{2)・4)}において開発した。その手法の概要は次のようなものである^{5)・6)}。

- (1) アルコール系電解液を使用する。
- (2) 低電流密度（電流密度：10~30mA/cm²）で時間をかけて電解する。
- (3) 電解 電解を休止して超音波振動により電解生成物（皮膜）除去のプロセスを繰り返す。

しかし、この手法は低電流密度電解という特徴を有しているため、通常の電解研磨法と比較して、研磨時間が長くかかってしまう問題があった。

本報告では、上記手法に高電流密度による電解を組み合わせ、純チタンの研磨時間を大幅に短縮する手法（条件）について報告する。

* 電子情報技術部

** 株式会社アクトメント

2. 実験方法

2.1 実験装置と電解液, 研磨試料

電解研磨実験装置の構成を図1に示す。

電源は直流電源(株)エー・アンド・デイ, AD-8723, 0 ~ 30V)を用いた。電解槽には 300ml のガラス製ビーカーを用い、電極(陰極)は純チタン板(厚さ 0.2mm)を円筒状に曲げ、ビーカーの壁面に沿わずよう配置した。そして電解槽を超音波洗浄器(アズワン(株), VC-1, 超音波振動子:PZT 電歪型振動子, 出力:45W)の洗浄槽の中に入れた。

電解液は、表1に示すアルコール系電解液で液温は 15 に調整した。

研磨試料は、純チタン(工業用2種)の板(厚さ 1mm)からワイヤ放電加工機で带状(幅 5mm)に加工し、研磨面積(20mm×5mm)は図2のように熱収縮チューブで調整した。

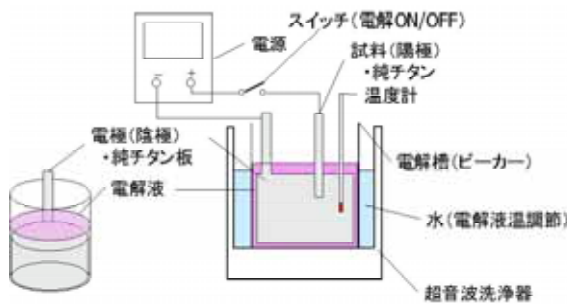


図1 電解研磨実験装置

表1 電解液²⁾⁷⁾

エチルアルコール	210ml	液温 15
iso-プロピルアルコール	90ml	
塩化アルミニウム	18g	
塩化亜鉛	75g	

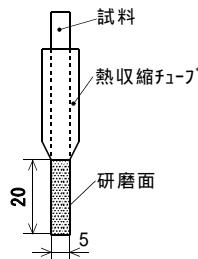


図2 研磨試料

また、表面粗さは表面粗さ・輪郭形状測定機 SV-C624 (株)ミツトヨ)で JIS B0601-1994 に基づき Ra (算術平均粗さ)を測定した。

2.2 低極間電圧(低電流密度)と高極間電圧(高電流密度)について

電解研磨するときと同様、図1の装置で図2の研磨試料について、直流電源により、電圧 5V ~ 25V の範囲について 5V 間隔で一定電圧を加えた。それぞれの設定電圧における電流の時間変化を測定したところ、図3のようになった。

10V ~ 25V では、通電開始直後に電流密度が急速に下がり、2分後からは、ほぼ一定になった。(ほぼ一定だが、やや下がる傾向はある。)5V では、通電開始直後から、一定値を示した。

次に電圧 2.5V ~ 27.5V の範囲について 2.5V 間隔で一定電圧を加え、電流が安定する通電開始後 2 分の電流値を測定した。そして電圧と電流密度の関係をグラフにすると図4のようになった。

図4の極間電圧 - 電流密度曲線は、緩やかな右上がり、8V 付近でやや平坦な部分がみられた。これは、図3の通電時間 - 電流密度曲線の 5V と 10V の曲線の間隔(電流密度の差)が狭いことから、この間では電圧を上げて電流があまり変化しないことが分かった。

図4の極間電圧 - 電流密度曲線から「1. はじめに」の点線枠内の条件(2)の電流密度範囲(10 ~ 30mA/cm²)の中間値である 20mA/cm²に近い電流密度が得られ、極間電圧 - 電流密度曲線の平坦部にも近い極間電圧 7V を本報告では「低極間電圧」とした。

そして「高極間電圧」は、電流密度が高い程研磨時間短縮の効果は高いと考え、25V を選定した。

2.3 実験手順

2.3.1 低極間電圧での電解研磨

図2に示した研磨試料について、「1. はじめに」の点線内の条件で研磨した場合、研磨面全面を鏡面にするにはどれ位の時間を要するかを調べる目的で行った。

極間電圧 7V で 15 分間電解した後、電解を休止して超音波振動を 2 分間加える。これを試料全

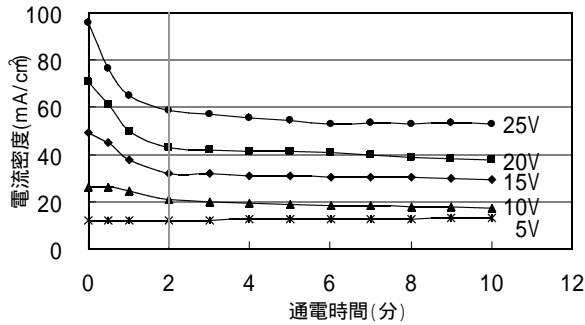


図3 通电時間 - 電流密度曲線

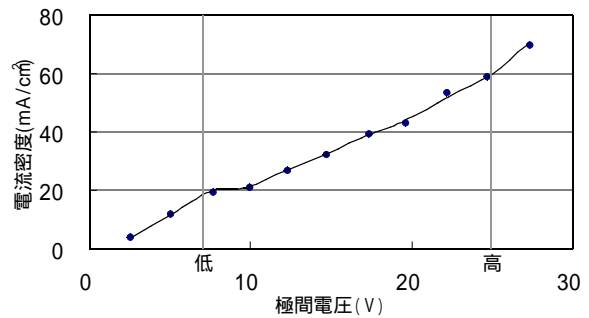


図4 極間電圧 - 電流密度曲線

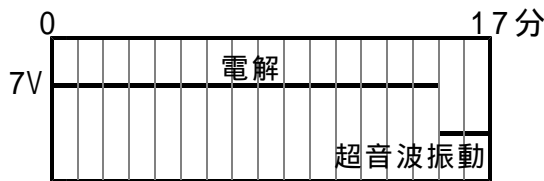


図5 1サイクルのタイムチャート

面が鏡面になるまで繰り返した。図5に1サイクルの操作を示す。

2.3.2 高極間電圧での電解研磨特性の観察

低極間電圧（低電流密度）で研磨するのは、安定して研磨面全面に鏡面を得るためである。高極間電圧（高電流密度）では全く鏡面が得られない訳ではなく、研磨面の一部に鏡面が得られる場合もあった²⁾。

そこで極間電圧 25V で電解して、研磨面を観察し、研磨の進行の特性を探った。

2.3.3 高低2種類の極間電圧の組み合わせによる電解研磨

高極間電圧 25V で研磨効果が期待できる時間だけ電解した後、図2の試料を安定して研磨可能な極間電圧 7V の条件での電解を付加して、研磨面を観察し、研磨特性を探った。

さらに極間電圧 25V（高）と 7V（低）の組み合わせを1サイクルとしてこれを繰り返し、表面粗さの向上が図れるかを試した。

3. 結果と考察

3.1 低極間電圧での電解研磨

図6に1～3サイクル終了後の研磨面を示す。1サイクルでは端部に一部鏡面がみられる程度、2サイクルでは中央部が白い部分が残り、3サイ



図6 低極間電圧(7V)での研磨面

クル 51 分でほぼ全面鏡面になった。そして3サイクル終了後の表面粗さは 0.17 μ mRa であった。

なお、電解中の平均的な電流密度は 20mA/cm²であった。

3.2 高極間電圧での電解研磨特性

図7に各研磨時間終了後の研磨面を示す。3分までは低極間電圧での電解研磨結果と同様に端部から鏡面が広がっていく。しかし、5分では斑点状に白く曇る部分が表れ、10分ではほぼ全面白～灰色の曇り面になった。また、高極間電圧での電解研磨結果は不安定であり、例えば3分でも白い曇り部分があったり、5分でほぼ全面が白い曇り面になったりもする。

このことから高極間電圧では、研磨初期は低極間電圧同様の鏡面化が進行するが、徐々に研磨面を曇らせる要素（反応）が表れ、それが優勢になってくると言える。その原因としては、研磨面の発熱により、電解液の温度が上昇したり、電解液に対流が起こり、研磨面（陽極面）近傍に生じる粘液層を破壊し、電解研磨の進行に悪影響を与えられと考えられる。

なお、電解中の平均的な電流密度は 70mA/cm²であった。

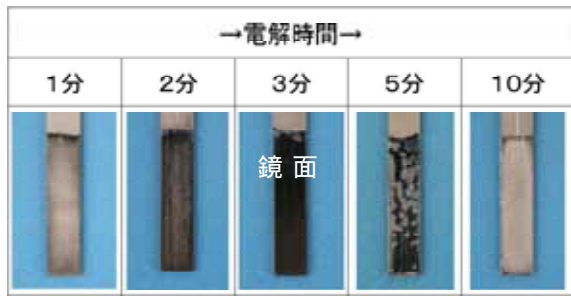


図7 高極間電圧(25V)での研磨面

3.3 高低2種類の極間電圧の組み合わせによる電解研磨

高極間電圧での電解研磨は不安定であるが、本実験の条件(極間電圧、電解液温等)では、3分までは鏡面化が進行する。そこで極間電圧25Vで3分間電解した後、安定して鏡面化が進行する7Vに下げて一定時間電解し、研磨面を観察した。

その結果を図8に示す。25Vで3分間電解後は鏡面だが全体的に薄く白く曇っている。しかし、その後3分以上7Vで電解すると全面均一な鏡面が得られ、7V電解をさらに続けても、高極間電圧による研磨のように研磨面を曇らせる要素(反応)は表れず、安定して鏡面が得られた。

このことから低極間電圧での電解研磨は研磨効果のある反応は緩やかにしか進行しないが、研磨面の皮膜の生成と剥離、発熱と放熱等が平衡し、時間が経っても均一な研磨を行うことができると言える。

つまり、高極間電圧での電解研磨は、研磨面を曇らせる要素(反応)が表れる前に終え、研磨しきれなかった部分を低極間電圧で電解研磨すれば、安定して鏡面が得られる。

しかもこの条件において電解中に研磨面に生成する皮膜は、特に超音波振動を与えなくても電解中に剥離したり、電解を止めて軽く液を攪拌するだけで剥がれることが観察された。

そこで図9に示すように「極間電圧25Vで3分間電解 極間電圧7Vで3分間電解」した後、「電解を休止してステンレス棒による液攪拌(約1分)で皮膜除去」することを1サイクルとして、これを1回、3回、5回、7回と繰り返した。その時の粗さ曲線の変化を図10(5サイクルまで

の粗さ曲線)に、表面粗さ値の変化と未研磨面と研磨面の段差の変化を図11に、5サイクル後の研磨面(写真)を図12に示す。ここで未研磨面と研磨面の段差は、表面粗さ測定機で未研磨部分と研磨部分の境界付近の断面曲線を測定し、平均的な高さの差を求めたものである。(但し、未研磨部分と研磨部分の境界は電流が集中するためと考えられる溝があるが、その溝部分は除いた。)

1サイクル7分で表面粗さは0.16μmRaで、3.1の低極間電圧だけの場合の3サイクル51分の研磨結果(0.17μmRa)と同等である。さらにサイクルを繰り返すことによって、表面粗さが低減することが図10、図11から確認できる。

しかし、図11から1サイクル毎に表面から約5μm除去されており、サイクルを繰り返すと段差が大きくなる。

このことから、表面粗さを低減するためには、サイクルを繰り返すと効果があるが、これには形状精度の低下が伴い、そのため形状精度と表面粗さのバランスを考慮し、繰り返し数を設定する必要がある。

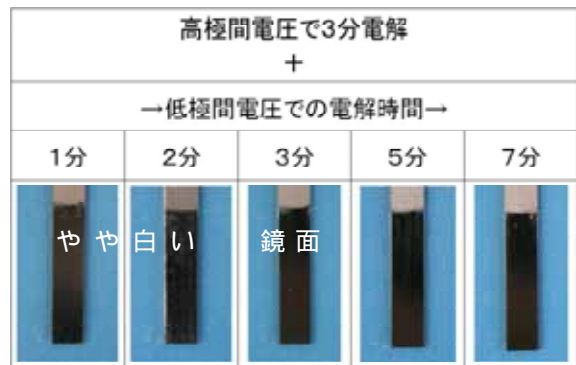


図8 高極間電圧(25V) + 低極間電圧(7V)での研磨面

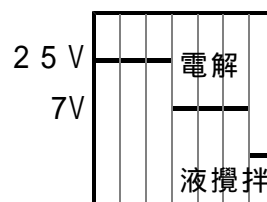


図9 1サイクルのタイムチャート

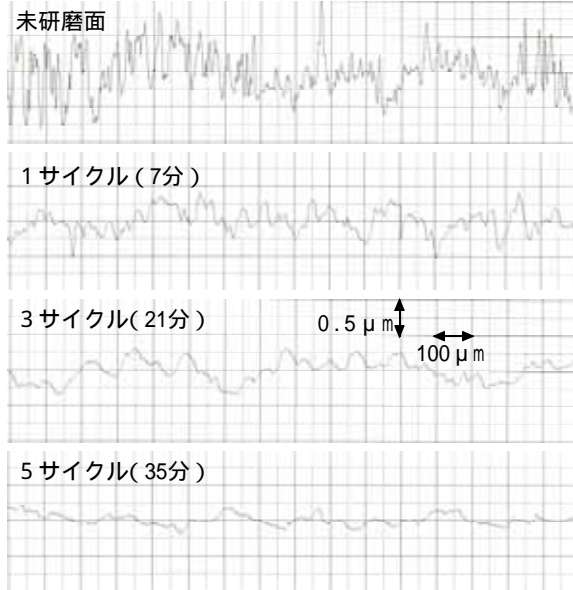


図10 粗さ曲線の変化

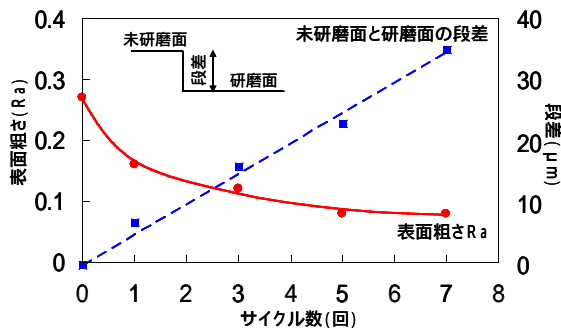


図11 表面粗さと段差の変化



図12 5サイクル後(35分)の研磨面

4. まとめ

純チタンの電解研磨について、研磨特性について調べ、その結果を基に研磨時間の短縮を目指して研究を進めたところ次のような知見を得た。

(1) 高極間電圧(25V, 電流密度 70mA/cm²)での電解研磨では、研磨効果のある反応が急速に進行するが、徐々に研磨面を曇らせる要素(反応)が表れ、それが優勢になってくる。

(2) 低極間電圧(7V, 電流密度 20mA/cm²)で

の電解研磨は、研磨効果のある反応は緩やかにしか進行しないが、時間が経っても均一な研磨を行うことができる。

(3) 初期に高極間電圧による電解研磨をして、研磨を阻害する要素(反応)が表れる直前で、低極間電圧による電解研磨に切り替えることで、短時間で均一な鏡面が得られる。

今回の純チタン板では、低極間電圧(低電流密度)だけの場合と比較して研磨時間が約7分の1(51分→7分)に短縮された。

(4) 「高低2種類の極間電圧による電解 電解を休止して皮膜除去」のプロセスを繰り返すことにより、表面粗さ低減が図れる。但し、研磨減量が大きいいため、繰り返し数を多くすると形状が崩れる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、客員研究員として御指導いただいた近森邦夫氏に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) (社)チタニウム協会：チタンの加工技術，日刊工業新聞社，(1992)188
- 2) 出口，戸枝，高橋，許：チタン合金の電解研磨システムに関する研究，埼玉県工業技術センター研究報告，3(2001)1
- 3) 出口，戸枝，高橋，許：チタン合金の電解研磨システムに関する研究(第2報)，埼玉県工業技術センター研究報告，4(2002)19
- 4) 出口，戸枝，高橋，許，小川：チタン合金の電解研磨システムに関する研究(第3報)，埼玉県産業技術総合センター研究報告，1(2003)149
- 5) 出口，近森，許，小川：チタン系材料の電解研磨技術の開発(第1報)，2003年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集，338
- 6) 出口，近森，許，小川：チタン系材料の電解研磨技術の開発(第2報)，2003年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集，597
- 7) 森田：純チタンの電解研磨に関する実験的研究，歯科材料・器械，9，2(1990)218