

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

- エチレングリコールを溶媒とする安全な電解液によるチタンの電解研磨 -

出口貴久* 森田寛之*

Development of Surface Treatment Technique of Titanium Materials for Medical Implant

- Electrolytic Polishing of Titanium by Safety Electolyte Composed Ethylene Glycol -

DEGUCHI Takahisa *, MORITA Hiroyuki*

抄録

本研究は、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。これまでに高低2種類の極間電圧による電解工程と電解を休止して皮膜を除去する工程を持つことを特徴とした方法を開発した。しかしこの方法で使用していたアルコール系電解液は引火性があり、また劇物を含むものであった。今回、現場での取り扱いが容易で安全性に優れる電解液エチレングリコール - 塩化ナトリウム溶液でチタンの鏡面電解研磨に成功した。

キーワード：チタン，電解研磨，鏡面研磨，エチレングリコール，塩化ナトリウム，安全インプラント

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、化学研磨法、電解研磨法、電解複合研磨法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。

そこでこれまでにチタン系材料について鏡面が得られる電解研磨法を開発してきた^{2)~5)}。その方法の概要は次のようなものである。

- (1) アルコール系電解液を使用する。
- (2) 「電解 電解を休止して液攪拌や振動付与等により電解生成物（皮膜）除去」のプロセスを繰り返す。
- (3) 電解時の条件について、初期に高極間電圧による電解をして、研磨を阻害する要因が表れる前で、低極間電圧による電解に切り替える。

しかし、この方法で今まで用いてきた電解液は劇物に分類される薬品を含み、また引火性もあることから現場での安全性、廃液処理において問題があった。

そこで本報では、取り扱いが容易で安全性に優れる電解液を開発した結果について報告する。

* 電子情報技術部

2 実験方法

2.1 研磨試料、実験装置

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帯状（幅 5mm）に加工し、研磨面積（20mm×5mm）は図1のように熱収縮チューブで調整したもの（以下「標準試料」という。）と純チタンの丸棒 10×150mm（株ニラコ）を使用した。

電解研磨実験装置の構成を図2に示す。電源は直流電源（株E・アンド・デイ，AD-8723，0～30V）を用いた。電解槽には 300ml（標準試料研磨用）と 2000ml（丸棒研磨用）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。

電解液は、アルコール系電解液で液温を 15 に調整した。

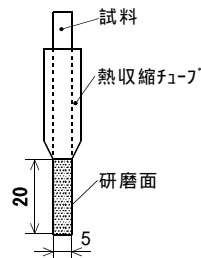


図1 研磨試料（標準試料）

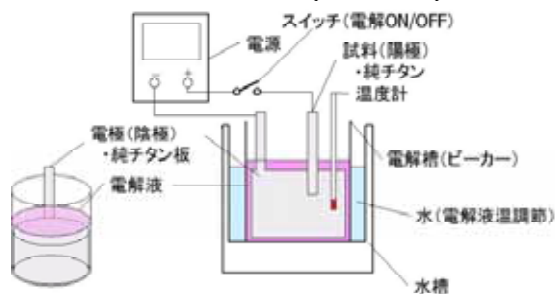


図2 電解研磨実験装置

2.2 電解液について

2.2.1 従来の電解液

前報まで使用していた電解液（以下「従来液」という。）の組成を表1に示す。この電解液はチタン用として文献等で紹介されている過塩素酸系（爆発の危険性）やフッ化物系（有毒ガス発生の危険性）のものと比較して安全なものであった。

しかし、塩化亜鉛（劇物）を多量に含むので取

り扱いに注意が必要で、また引火性のあるエタノール、iso-プロピルアルコールを溶媒としているので、火災の危険性もあった。

表1 電解液²⁾⁶⁾（従来液）

エチルアルコール	210ml
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

（×劇物含む、×引火性有り）

2.2.2 塩化亜鉛（劇物）の代替

まず、塩化亜鉛の代替成分として塩化リチウムを考えた。塩化リチウムは、劇物でなくエタノールに比較的よく溶ける。

そこで、表2に示すエタノール-塩化リチウム溶液（以下「Et-LiCl 溶液」という。）について検討を行った。

各種条件で研磨を試みたが、効果は無く、低温（5 程度）にすれば一部効果がみられたが、安定せず、液温管理も難しい。また、引火性の問題も解決できない。

表2 エタノール-塩化リチウム溶液（Et-LiCl 溶液）

エチルアルコール	300ml
塩化リチウム	20g

（劇物含まない、×引火性有り）

2.2.3 電解研磨状態の観察

Et-LiCl 溶液で研磨できない理由を探るため、従来液と Et-LiCl 溶液での電解状態について観察した。

電極（陰極）は通常ビーカーの内側全面に沿わず形で配置しているが、その一部に隙間を空けることにより状態を観察した。その様子について以下に示す。

電解開始初期は、研磨面が白く曇る。

これはチタン表面の酸化が進行したためと考えられる。電解を続けると研磨面から固体皮膜が剥離するが、その皮膜を X 線マイクロアナライザ（EPMA）で分析した結果、チタンと酸素が検出されたので、皮膜は酸化チタンと考えられ、これが電解初期にできたものと思われる。

しばらくすると粘性のある液体(透明、淡黄色)に覆われ、その一部が下方に流れ落ちていく。

これは色等から塩化チタンと推測される。

さらに電解を進めると固体皮膜が剥離する部分が見られる。電解を止めて液を攪拌すると固体皮膜が剥離する。

従来液でも Et-LiCl 溶液でも、～ は同様である。しかし従来液では鏡面(光沢面)が見られるが、Et-LiCl 溶液の場合は曇り面である。

従来液と Et-LiCl 溶液で異なるのは、～ で粘性のある液体が下方に流れ落ちていく速度が、従来液に比べて Et-LiCl 溶液の方が速い点である。

以上から次のことが推測される。

電解すると研磨面には固体皮膜(酸化チタン)と液体の膜(粘液膜:塩化チタンと推測される)が生成する。そして粘液膜がチタン表面の酸化を抑える作用がある。よってこの粘液膜が破壊されることなく研磨面に保持されていれば酸化は進まない。

従来液の溶媒の主成分は、Et-LiCl 溶液と同様エタノールであり、あまり粘性は高くないが、塩化亜鉛が多量に溶解しており、そのため比重がその分高くなっている。そのために生成した粘液が沈んでいく速度が遅く、粘液膜として形成される。そしてこの粘液膜のために表面が酸化されずに鏡面化が進行する。

一方 Et-LiCl 溶液では、この粘液を保持するだけの粘性、比重がなく研磨面に膜として形成されない。そのため研磨の効果が得られない。

以上の推測から、電解液には粘液を研磨面に保持するためある程度の比重、粘性が必要で、その点に着目して電解液成分を選定した。

2.2.4 電解液成分の選定

電解液への粘性の付与には、グリセリンを加えることが一般的に行われる。まず Et-LiCl 溶液にグリセリンを加えることが考えられるが、引火性の問題は解決できない。

そこで、エタノールに比べて粘性、比重もあり、引火性がないエチレングリコールを溶媒として採

用することにした。

そしてエチレングリコールは塩化ナトリウムを溶解することから、安全性を考慮して溶質(塩化物)は塩化ナトリウムを選定した。

塩化ナトリウムの濃度は表3に示すように、エチレングリコール300mlに対して、10g、15g、20gの3種類について検討した。(以下「EG-NaCl 溶液」という、また濃度別に例えば「EG-NaCl(15)溶液」という)

表3 エチレングリコール-塩化ナトリウム溶液(EG-NaCl溶液)

エチレングリコール	300ml
塩化ナトリウム	10g, 15g, 20g

(劇物含まない、引火性無し)

2.3 実験手順

2.3.1 EG-NaCl溶液の特性

EG-NaCl 溶液、従来液、Et-LiCl 溶液それぞれの電解液中で、標準試料に対して直流電源により電圧5V～25Vの範囲の一定電圧を加え、それぞれの設定電圧における電流密度の時間変化を測定した。そして電流密度-通電時間曲線を作成してその効果を比較した。

2.3.2 標準試料の電解研磨

標準試料について、EG-NaCl 溶液を用いて電解研磨を行った。この実験は EG-NaCl 溶液での鏡面研磨の可能性を探ることを目的としている。そのため、電解条件は前報⁵⁾で、同じ試料(標準試料)を従来液で研磨したときの条件を参考に設定した。

ただし今回は前報⁵⁾と異なり、「高極間電圧による電解 低極間電圧による電解 液攪拌による皮膜除去」プロセスの前に、前処理として「高極間電圧による電解 液攪拌による皮膜除去」する操作を入れた。これは初回のプロセス、特に「高極間電圧による電解」時に2回目以降のプロセスよりも皮膜が多く剥がれることが観察されたからである。これは電解により生成する酸化膜の他に、試料に電解前から付いている酸化膜が剥離するためと考えられる。そこで今回は最初に元々ある酸化膜を剥がすという目的でこの前処理を入れた。

これらの工程のタイムチャートを図3に示す。

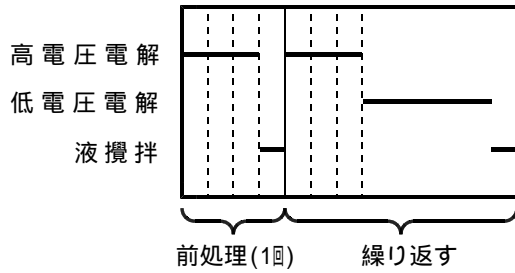


図3 電解処理のタイムチャート

2.3.3 丸棒の電解研磨

整形外科で用いられる骨折治療用（固定用）インプラント材への適用を想定して、チタン丸棒について、EG-NaCl 溶液を用いて電解研磨を行った。なお、電解条件は標準試料と同等のものを使用した。

3 結果と考察

3.1 EG-NaCl 溶液の特性

標準試料について濃度別の電流密度 - 通電時間曲線を図4～図6に示す。また、比較のために従来液と Et-LiCl 溶液における標準試料の電流密度 - 通電時間曲線をそれぞれ図7、図8に示す。

EG-NaCl 溶液では、通電開始直後に電流密度が急速に下がり、2分後からは、漸減傾向からほぼ一定になる。この傾向は、従来液の電流密度 - 通電時間曲線（図7）と類似している。

一方、研磨効果が得られない Et-LiCl 溶液の電流密度 - 通電時間曲線は、漸減傾向はみられず、高電圧ではむしろ時間とともに電流密度が上昇する。これは従来液、EG-NaCl 溶液とは明らかに異なっている。

EG-NaCl 溶液と従来液では、通電開始後、表面酸化が進むが同時に粘液が生成する。そしてこの粘液が「電解液の高い粘性」あるいは「粘液と電解液の比重差があまりないこと」により、研磨面より離れて沈むことなく、研磨面に粘液膜として保持される。この粘液膜の形成により電流が流れ難くなると考えられる。（粘液膜の電気抵抗が大きくなる。）

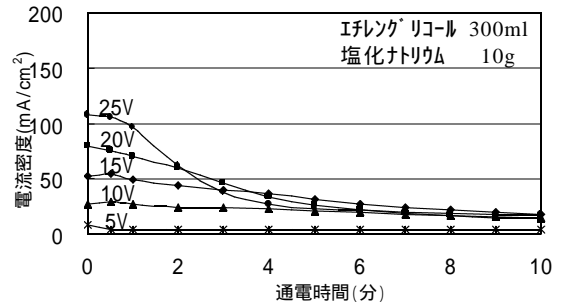


図4 電流密度 - 通電時間曲線 (EG-NaCl (10))

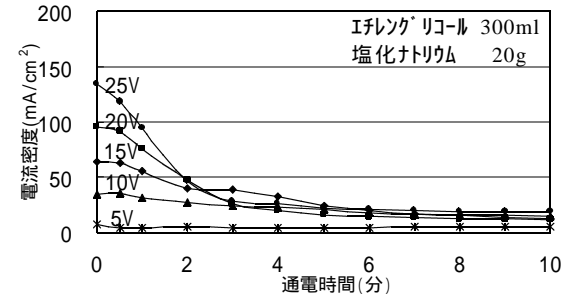


図5 電流密度 - 通電時間曲線 (EG-NaCl (15))

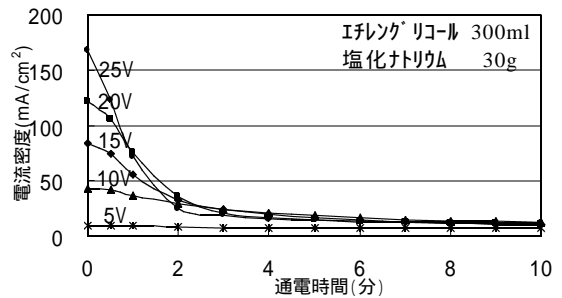


図6 電流密度 - 通電時間曲線 (EG-NaCl (20))

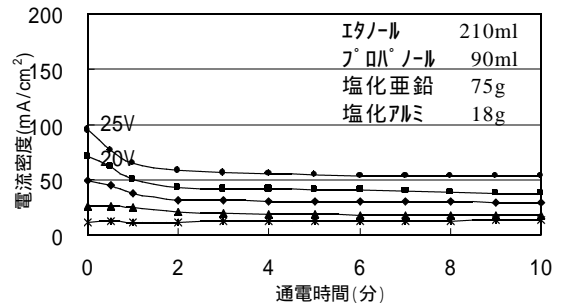


図7 電流密度 - 通電時間曲線 (従来液)

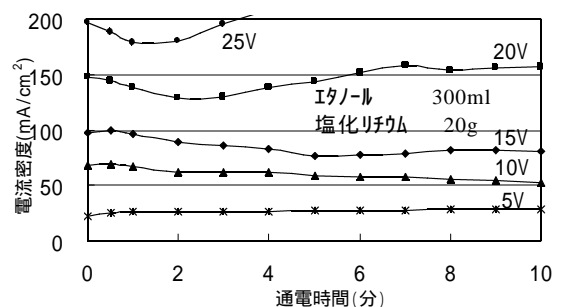


図8 電流密度 - 通電時間曲線 (Et-LiCl溶液)

Et-LiCl 溶液も同様の反応が進むが、液の粘性が小さく、また従来液と比べて電解液の比重も小さいため、生成した粘液が研磨面より離れて速やかに沈んでいく。そのために研磨効果に寄与する粘液膜が形成されず、電流値は一定あるいは電解による温度上昇等のために上昇していくと考えられる。

3.2 標準試料の電解研磨

標準試料について、EG-NaCl (20) 溶液を用いて電解研磨を行った。設定電圧は、

高極間電圧：25V

低極間電圧：10V

とし、電解時間は高極間電圧での電解は3分に固定し、低極間電圧での電解時間を変えた条件で研磨を行った。

その結果、低極間電圧での電解時間 10 分ではほぼ全面鏡面になったが、さらに長い時間に設定することで、より鏡面品位は良くなった。

図9に低極間電圧での電解時間を 30 分に設定したときの研磨面を示す。なお、このときの表面粗さは 0.12 μ mRa で、要した総電解時間は 36 分（前処理電解 3 分 + 高極間電圧電解 3 分 + 低極間電圧 30 分）である。



図9 標準試料の研磨例

3.3 丸棒の電解研磨

丸棒試料について、EG-NaCl (20) 溶液を用いて電解研磨を行った。設定電圧は、

高極間電圧：25V - 3分

低極間電圧：10V - 30分

とし、「高電圧 低電圧 液攪拌」のプロセスを2回行い鏡面を得た。この時の研磨面を図10に示す。



図10 丸棒（純チタン）の研磨例

4 まとめ

チタンの電解研磨について、電解液の改良を進めた結果、エチレングリコール - 塩化ナトリウム溶液で鏡面研磨を達成することができた。

この電解液は従来のもものと比べて、現場での取り扱いが容易で安全性に優れ、大型槽での使用においても危険は少ない。

なお、今回はより安全に、安価にということで溶質に塩化ナトリウムを使用した結果について報告したが、溶質に塩化リチウムや塩化カリウムを用いても研磨可能である。

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，森田，許，小川：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，埼玉県産業技術総合センター研究報告，2，(2004)141
- 6) 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