電気泳動法によるアルミナセラミックスへの リン酸カルシウムのコーティング

丁 旭豊・山下仁大・梅垣高士

東京都立大学工学部工業化学科, 192-03 東京都八王子市南大沢 1-1

Coating of Calcium Phosphate on Alumina Ceramics by Electrophoretic Deposition

Xufeng DING, Kimihiro YAMASHITA and Takao UMEGAKI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University,
1-1, Minami-Osawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03

[Received October 21, 1994; Accepted May 12, 1995]

The films of hydroxyapatite-calcium phosphate were coated on alumina ceramic substrates by electrophoretic deposition technique. Homogeneous films were obtained by using a mixed solution of ethanol and 2,4-pentanedione (acetylacetone). The calcium phosphate compound with low melting point played a role of binder between HAp and alumina substrate. The apatite phase of coated layers was decomposed to α - and β -tricalcium phosphate, on sintering at 1300°C.

Key-words: Biomaterial, Hydroxyapatite, Calcium phosphate, Coating, Alumina ceramics, Adhesive strength

1. 緒 言

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: 以下 HAp と略す) やリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: 以下 TCP と略す) を中心とするリン酸カルシウム系化合物は優れた生体適合性をもっているために、これらのセラミックスは生体機能代替材料として実用化が期待されている¹⁾。しかしながら、HAp や TCP の緻密焼結体でさえ生体骨に比べ、曲げ強度や破壊靱性等の機械的性質が劣っている^{2),3)}。この短所の克服を目的として金属 Ti やステンレス鋼などの金属や、アルミナ、ジルコニアなどの高強度セラミックスにリン酸カルシウムをコーティングし、高強度かつ生体親和性の良い代替材料を開発する研究が最近行われている。金属やセラミックスへのコーティング方法としては、プラズマ溶射法⁴⁾、CVD 法⁵⁾、スラリー塗布法^{6),7)}、スパッタリング法⁸⁾、電気泳動法^{9),10)}などがある。

電気泳動コーティング法は、広い範囲にわたり均一に緻密な連続層の形成が可能で¹¹⁾、堆積層の厚さと組成も電圧、電着時間、懸濁液組成により制御でき、更に傾斜膜の作製も期待できると言う利点がある。リン酸カルシウムのコーティングに関する最近の報告には、金属 Ti 等を基板に用いる例が多いが、本研究では高強度アルミナセラミックスの電気泳動法による HAp-メタリン酸カルシウム層のコーティングと焼結について検討した。これまでの研究では、セラミック基板とアパタイトコーティング層の接合が不十分であった¹²⁾。最近、河本ら⁶⁾や横川ら⁷⁾はメタリン

酸マグネシウムやメタリン酸カルシウムを用いて、ジルコニアセラミックスへの TCP コーティングを行った。スラリー塗布法は接合強度を向上させるために低融点リン酸塩を用いた点で優れている。本研究では、これらの知見を利用してアパタイト-メタリン酸カルシウム粒子を泳動電着し、焼成によりリン酸カルシウム層をアルミナセラミックス上に固着させることを目的とした。

2. 実験方法

接着層とするメタリン酸カルシウム (CaP_2O_6 : 以下 CP と略す) は炭酸カルシウム及びリン酸を用いて合成した。まず、炭酸カルシウムを CP の組成比となるようにリン酸と混合し、得られた反応物を 600°C で 15h 加熱した。これを冷却してアルミナ乳鉢で粉砕し、26 μm メッシュ全通の粉末をコーティングに用いた。基板には長さ 50 mm、幅 10 mm のアルミナ板を用いた。アルミナ基板の表面に導電性を持たせるために、カーボン真空蒸着し、電着用電極とした。また分散媒にはエタノール (EtOH) 及びアセチルアセトン (Acac) を用いた。実験は合成 HAp (セントラル硝子製, BN 型) と CP (濃度 10 g/L) を所定組成比で分散媒に入れ、超音波で 20 min 分散させ、電極をこの懸濁液にセットした。これに 400 V/cm の電界を 2 min 印加して、HAp と CP の粉をアルミナ基板表面に電気泳動電着により堆積させた。試料を十分乾燥させた後、電着量を計り、電着量と時間、粉末の組成、分散媒の組成との関係を調べた。

コーティングした試料は、5°C/min で昇温し、焼結処理の前に 900°C で 30 min 保持して基板表面のカーボンを酸化除去した。この後、同じ昇温速度で 1300°C まで加熱して 4h 保持後、炉冷した。予備実験の結果、HAp のみの場合、コーティング層が緻密に堆積していることが走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察 (図 1) より明らかとなったが、加熱処理によりコーティング層はアルミナ基板から容易に剝離した。このため、堆積層と基板の接着性を向上する目的で、984°C で融点を持つ CP を接着層として用い¹³⁾、その効果について主に検討した。

コーティング試料の結晶相の同定は、Cu K α 線 (印加

Fig. 1. SEM photograph of deposited film.
a: Electrophoretically deposited HAp layer,
b: Alumina ceramic substrate.

電力35 kV, 15 mA) を用い, 粉末 X 線回折法で行った。微構造の観察は SEM で行った。

コーティング層とアルミナ基板との接着強度はコーティング層の表面にシアノアクリレート系接着剤を塗布して, 治具を接着し, コーティング面に垂直な方向に 1 mm/min のクロスヘッド速度で引っ張り荷重を加える, 引っ張り強度で評価した。

3. 結果と考察

電気泳動によるコロイド粒子の移動速度は分散媒の誘電率と粘度に強く依存するため, 堆積率も分散媒の種類によって異なる^{13),14)}。一般にアルコール系溶媒が HAp の電気泳動に適していることは既に知られている¹⁵⁾。

分散媒として EtOH を使用した場合の HAp の堆積量と電気泳動時間の関係を図 2 に示す。処理時間に比例して, 堆積量が増加する傾向が見られた。過去の報告において EtOH 中では HAp の堆積量は時間に対して指数関数的に変化するとされていた¹²⁾が, 本研究の場合には, 比較的短時間で, かつやや強い電界により堆積させたため, 堆積量は時間とともに直線的に増加した。

CP を単独に分散した場合, EtOH 中での電気泳動では堆積層の形成は認められなかった。しかし, HAp と混合することによって, 堆積が可能となった。図 3 に示したように, CP 80 mass% 以下では, CP 含有量に対する HAp 堆積量の変化は少なかったが, CP の含有量の増加とともに

Fig. 2. Time required for the deposition of HAp and CP powders.

Fig. 3. Effect of composition of dispersoid on film formation.

Fig. 4. Effect of composition of solution on film formation.

に徐々に堆積量は増加した。一方, CP 80 mass% 以上では, HAp, CP とも堆積しなくなった。CP 80 mass% 以上の場合には, 本来堆積しない CP (図 2) の影響が大きくなって, 総堆積量が急激に減少したと考えた。分散媒として EtOH のみ使用した場合, 堆積膜は凸凹が顕著であったが, EtOH に Acac を混合した分散媒を用いると, Acac 含有率約 80% までは堆積量はほとんど影響されず, なめらかな堆積膜を得ることができた (図 4)。

図 5 に, 1300°C で焼成したコーティング膜の表面と断面の SEM 像を示す。CP の含有量が多くなるにつれてコーティング層の結晶粒が成長し, 緻密化の進行が見られる。ただし, 緻密化が進むと同時に冷却時に亀裂が発生することもあった。

コーティング膜の結晶相の X 線回折図形を図 6 に示す。焼成膜中には HAp 相は見られず (図 6 (a)), CP の添加量が 0 mass% 及び 5 mass% では α -TCP 相が得られた (図 6 (b))。CP の添加率を増すと β -TCP 相が生成し, 添加率が 10 mass% においては, α -TCP 相が消滅し, β -TCP 相のみとなった (図 6 (c), (d), (e))。これは CP を含有することによりコーティング相の組成が HAp の化学量論組成よりもリン酸過剰になり, その結果 1300°C の焼成により HAp 相が TCP に分解したものと考えられる。一般に α 相は 1180~1430°C では安定相であるが, $\alpha \rightarrow \beta$ 転移は徐冷でも阻止でき¹⁶⁾, 低温でも安定に得られる。した

Fig. 5. SEM photographs of sintered films.
a, b, c : surface of sintered films, a', b', c' : fracture surface of sintered films.
1 : sintered film, 2 : alumina substrate.

Fig. 6. XRD patterns of sintered films.
CP : (a) 0 mass%, (b) 5 mass%, (c) 10 mass%, (d) 15 mass%, (e) 20 mass%. ● β -TCP, ○ α -TCP.

Fig. 7. Adhesive strength of sintered films against alumina substrates.

がって、CPの含有量の少ない試料における、 α 相は $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が抑制されたことによるものと考えられる。また、CP含有量の多いコーティング膜では焼成膜に存在する液相の介在により、例えば基板から溶出した Al^{3+} のTCP中への固溶⁷⁾、焼結助剤等の少量の不純物やTCP粒子周辺の応力緩和が起こり、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移が容易になったことによるものと考えた。

図7のように、CPの含有量が増すとともに、コーティング層と基板の接着強度が増加した。これはコーティング層中の液相の増加によって、膜と基板の接触面積が増加し、接着強度を増したことによるものと考えた。

4. 結 言

電気泳動法によるアルミナへのアパタイト-リン酸カルシウム層のコーティングができた。エタノールとアセチルアセトンの混合溶媒を用いることによって、電着膜の幾何学的均質性は改善された。またCPを接着層として用いることでコーティング層と基板の接着強度が増加した。その際、添加CPの増加とともに、膜を構成する粒子径も増大し、同時に結晶相は α -リン酸三カルシウムから β -リン酸三カルシウムに変化した。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、費用の一部に(財)日本板硝子材料工学助成金及び(財)村田学術振興財団助成金を使用しました。謝意を表します。

文 献

- 1) H. W. Denissen, K. de Groot, P. C. Makkers, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 713 (1980).
- 2) M. Jarcho, R. L. Salsbury, M. B. Thomas and R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **14**, 142-50 (1979).
- 3) M. Akao, H. Aoki, K. Kato and S. Sato, *J. Mater. Sci.*, **17**, 343-46 (1982).
- 4) 東方正章, 秦 美治, 青木秀希, 赤尾 勝, 日本セラミックス協会第1回秋季シンポジウム講演予稿集 (1988) pp. 401-02.
- 5) ファインセラミックス成形・加工と接合技術編集委員会編, “ファインセラミックス成形・加工と接合技術”, 工業調査会 (1989) pp. 207-29.
- 6) 河本ゆかり, 横川善之, 鳥山素弘, 川村資三, 鈴木高広, セラミックス論文誌, **99**, 19-22 (1991).
- 7) 横川善之, 河本ゆかり, 鳥山素弘, 鈴木高広, 川村資三, セラミックス論文誌, **99**, 211-14 (1991).
- 8) K. Yamashita, T. Arashi, K. Kitagaki, S. Yamata, T. Umegaki and K. Okawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2401-07 (1994).
- 9) W. V. Raemdonck, P. Ducheyne and P. D. Meester, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 381-84 (1984).
- 10) P. Ducheyne, W. V. Raemdonck, J. C. Heughebaert and M. Heughebaert, *Biomater.*, **7**, 97 (1986).
- 11) 安斎和雄, 電気化学, **53**, 63 (1985).
- 12) K. Yamashita, M. Nagai and T. Umegaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 投稿中.
- 13) P. E. Stone, E. P. Egan, Jr. and J. R. Lehr, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 96 (1956).
- 14) 永井正幸, 山下仁大, “機能性セラミックスフィルム”, 技報堂出版 (1991) pp. 36-37.
- 15) 梅垣高士, 久野祐一, 山下仁大, 金澤孝文, 石膏と石灰, No. 218, 24 (1989).
- 16) 金澤孝文編著, “無機リン化学”, 講談社サイエンティフィク (1985) p. 58.