Co-Cr 系合金上へのハイドロキシアパタイト分散 ガラスコーティング

徳永博文^{1,*} 藤野 茂²

¹九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

²九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 8 (2005), pp. 684-690
Special Issue on Smart Materials
© 2005 The Japan Institute of Metals

Hydroxyapatite Dispersed Glass Coatings on Co-Cr Implant Alloys

Hirofumi Tokunaga^{1,*} and Shigeru Fujino²

¹Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University, Kasuga 816-8580

²Department of Engineering Sciences for Electrons and Materials, Kyushu University, Kasuga 816-8580

Hydroxyapatite dispersed glass coatings on Vitallium[®], a cobalt-chromium alloy were prepared using a simple enameling technique. The composition of the bioinert glasses in the SiO₂-B₂O₃-Na₂O-K₂O-MgO-Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ system has been tailored to match the thermal expansion of the alloys. The optimum glass composition and firing conditions (temperature and time) needed to fabricate homogeneous coatings with good adhesion to the alloy were determined. The final coating thickness ranged between 40 to 60 μm. Coatings fired under the optimum conditions do not delaminate during indentation tests of adhesion. Excellent adhesion to the alloy has been achieved through the formation of 200 nm thick interfacial layers (CrO_x). X-ray diffraction patterns for the hydroxyapatite dispersed on the glass surface showed a strong preferred orientation of the (0 0 2) plane when immersed in a simulated body fluid (SBF).

(Received March 22, 2005; Accepted April 21, 2005)

Keywords: glass, bioactivity, cobalt-chromium alloy, hydroxyapatite, simulated body fluid, bonding strength

1. 緒 言

SUS316L や Co-Cr 系合金, Ti 系合金は耐食性, 力学的特性に優れることから荷重の加わる部位における骨修復材料として用いられている。しかし, これらの金属製人工骨は生体親和性に乏しく, 体内で線維組織に覆われ, 骨と強固に接合しないという問題点がある。現在, 人工股関節のステムとして用いられている Ti 系合金や Co-Cr 系合金と骨との接合材料として骨セメントと呼ばれるアクリル製樹脂によって固定したものが使用されているが, 相互の力学的特性が異なるために, 時間の経過とともに界面に剥離が生じ, 再手術が必要となる。また, アクリル製樹脂成分の体内への溶出が, 人体へ悪影響を及ぼす可能性が指摘されている。

骨セメントを使用しない方法として骨類似アパタイトであるハイドロキシアパタイト (HAp) をプラズマ溶射法により合金基板上に直接コーティングする方法¹⁾や, Ti 系合金を NaOH 水溶液浸漬にて表面に Ti-OH 基を形成させ, 熱処理後, 体液中に浸漬して HAp を生成させる研究²⁾が行われている。合金基板との接合性の良い材料の一つとしてガラスをコーティングする方法が考えられる。Hench らによって開

発された Bioglass^{®3)}はヒトの血漿中の無機イオン濃度とほぼ等しい擬似体液 (SBF)⁴⁾と反応し, HAp を生成する。この Bioglass[®]の熱膨張係数は $\alpha = 151 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ と Co-Cr 系合金のもの ($\alpha = 140 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$) に近いので, コーティングに適していると考えられる。しかし粘性流動による緻密なガラスコーティングに必要な 700°C 以上の焼成温度では Na₂O · 2CaO · 3SiO₂ の結晶相を析出し, 生体活性機能が低下するという問題点を有する。これまでに著者らは, 700°C 以上の焼成温度で結晶化せず, Co-Cr 系合金へコーティング可能なガラス組成の探索を行い (Fig. 1), 最適なガラス組成 (6P50 : 49.8SiO₂ - 15.5Na₂O - 4.2K₂O - 15.6CaO - 8.9MgO - 6.0P₂O₅ (mass%)) およびコーティング作製条件 (750°C - 30 s) を提案した⁵⁾。各表示組成の数字はそれぞれ mass% 比で, 前から P₂O₅, SiO₂ の含有量を示す。6P50 は擬似体液中で表面に HAp を生成するものの (Fig. 2), 長期間擬似体液に浸漬すると HAp の生成に伴い水和ケイ酸ゲル層が合金/ガラス界面まで成長し, 剥離するという問題が生じた。

擬似体液浸漬による剥離を防ぐためにはガラスの生体活性を抑制し, かつ表面に HAp を有することが重要である。丸野らは, Ti 基板 ($\alpha = 84 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$) に HAp とガラスの傾斜機能複合材料をコーティングすることで, 生体内の骨と接合させる方法を提案している⁶⁾。しかしながら, Co-Cr 系合金上へのガラスコーティングに関する報告例は数少ない。

* 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyusyu University)

Fig. 1 Phase diagram showing the composition of glasses investigated (the P_2O_5 content is constant, 6 mass%).

Fig. 2 Scanning electron micrograph and corresponding elemental analysis of the cross section and of 6P50 coatings fired at 750°C for 2 min after immersion in SBF for 30 days.

本研究では HAp の微結晶粉末をガラス表面に分散させることで生体活性機能を有したガラスコーティングを作製することを目的とした。すなわち、熱膨張係数が Co-Cr 系合金のものに近く、生体内で HAp を生成しないガラス組成の探索を行い、このガラスに HAp を分散させたガラスコーティングを作製した。さらに、擬似体液中に浸漬後、HAp の成長の観察、ガラス/合金の接合性の評価を行った。

2. 実験方法

2.1 ガラス試料の調製および評価

Table 1 に本研究で検討した $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-K_2O-MgO-Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ からなる生体不活性ガラス組成 (Bioinert glass, 以下 BIG とする) を示す。また, Bioglass®, 6P50, Maruno glass の組成を併せて示す。

出発原料としての SiO_2 , Al_2O_3 にはシグマアルドリッチジャパン(株)製の特級試薬を, B_2O_3 には添川理化学(株)製の 99.9% の試薬を, MgO , TiO_2 には片山化学工業(株)製の特級試薬 (99.0% 以上) を, NaO , K_2O , CaO には片山化学工業(株)製の炭酸塩 (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$) の特級試薬 (99.5% 以上) をそれぞれ用いた。所定の組成に精秤, 混合した粉末 20 g を白金のつばに移し, 1450°C, 1 h で大気中にて溶融後, グラファイトモールドに流し出し放冷し, ガラス試料を調製した。これをアニールした後, 5 mm×5 mm×15 mm の四角柱に成形し, 熱膨張測定用試料とした。円柱状 Al_2O_3 を標準試料とする熱機械分析装置 (理学電機製, TMA8310) を用い, 昇温速度 10°C/min にて測定した。同時に熱膨張曲線より軟化点 T_s を求めた。また, 示差熱分析装置 (理学電機製, TG-DTA) を用いてガラス転移点 T_g および結晶化温度 T_x を求めた。

BIG の生体活性を評価するために, 擬似体液 (SBF) として Kokubo Solution⁴⁾ を用いて生体活性の評価を行った。調製した SBF 50 ml 中に 5 mm×5 mm×10 mm に加工, 鏡面研磨したガラスバルク体を浸漬し, 36.5°C にて 90 日間保持を行った。所定の浸漬時間後, 取り出した試料は蒸留水を用いて表面を洗浄した。試料は X 線回折分析装置 (理学電機製, RINT-2200) を用いて試料表面の生成物の同定を行った。

2.2 HAp 分散ガラスコーティングの作製および評価

Co-Cr 系合金上への HAp 分散ガラスコーティングの作製はエナメル沈降法により行った⁷⁾。Co-Cr 系合金基板として AUSTENAL 社製 Vitallium® (60.6Co - 31.5Cr - 6.0Mo (mass%), 直径 8 mm, 厚さ 1 mm) を用いた。エタノール 100 ml 中に BIG ガラス粉末 (平均粒径 20 μm, 密度 2.73 g/cm³) と HAp 粉末 (株式会社エクセラ製, 平均粒径 1 μm, 密度 3.12 g/cm³) を 9 : 1 の体積比で 1 g となるように混合し, 超音波振動機を用いて分散させて BIG 粉末と HAp 粉末を合金上に堆積させ, これを 80°C で 24 時間保持してエタノールを蒸発させることで作製した。HAp 分散ガラスコーティングにおいては HAp 粒子がガラスコーティング表面に

Table 1 Glass compositions (mol%) and its thermal properties of the glasses. (T_g : glass transition temperature, T_s : softening temperature, T_x : crystallization temperature, α : coefficient of thermal expansion).

	SiO_2	B_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	MgO	CaO	Al_2O_3	ZrO_2	TiO_2	P_2O_5	$(10^{-7}^{\circ}C^{-1})$	T_g (°C)	T_s (°C)	T_x (°C)
BIG	45	2.5		15	5	2.5		3	5	22		128	585	676	761
Bioglass® ³⁾	46.1			24.4	26.9						2.6	151	534	557	617
6P50 ⁵⁾	49.8			15	2.7	13.3	16.7				2.5	122	516	567	757
Maruno glass ⁶⁾	70.5	9.4	4.4	8.4	2.8			3.2	0.5	0.8		85	538	601	825

* Measured between 200 and 400°C

存在していることが重要である．この設計は，stokes の式 ($V = D^2(\rho - \rho_0)/18\eta$ ， V ：粒子の沈降速度， D ：粒径， ρ ：粒子の密度， ρ_0 ：溶媒の密度， η ：溶媒の粘度)により，粉体の沈降速度の差を利用することで実験を行った．BIG の平均粒径が HAp の 20 倍大きいことを考慮すると，HAp よりも BIG の沈降速度が大きいいため，HAp が試料表面に堆積すると思われる．得られた試料を，焼成炉を用いて 550℃ で入炉し，750℃～850℃ まで昇温し，それぞれ 30 秒，2 分，10 分間保持を行った．焼成後，試料表面により多くの HAp を分散させるために，1%HF を用いて 3 分間エッチング処理を行い，試料表面のガラスを選択的に腐食させた．

作製した試料は，ビッカース試験機(Akashi 製，MVK-H1)を用いてガラス/合金界面の接合状態の評価を行った．合金とガラスの接合界面にダイヤモンド圧子を荷重 300 g で 15 s 間押しこみ，ガラス層へのクラックの伸展状態から接合状態の評価を行った．合金/ガラス界面の微細構造の観察は STEM-EDX 機能を有する透過型電子顕微鏡(Philips 製，TECNAI F20)により行った．X 線回折装置により試料表面の生成物の同定を行い，走査型電子顕微鏡(日立製作所製，S-4500)を用いて試料断面における HAp の分散状態を観察した．

また，作製した試料を SBF に浸漬し，SBF 中における BIG の浸出および HAp の成長を調べた．調製した SBF 中に試料を浸漬し，36.5℃ でそれぞれ 7 日，14 日，30 日，90 日間保持を行った．浸漬後の試料は X 線回折装置により試料表面の生成物の同定を行った．試料浸漬後の SBF は ICP 発光分光分析装置(島津製作所製，ICPS-1000V)を用いて元素濃度の浸漬時間依存性を調べた．ガラス/合金基板の接合強度の評価として ASTM C-633 に準拠する引張試験を行った(Fig. 3)⁸⁾．試料の両面(一方に HAp が分散している)を直径 8 mm，高さ 30 mm のステンレス製治具に Araldite® (Vantico Ltd. Swiss)を用いて接着させた．作製した試料はオートグラフ試験機(島津製作所製，AG-10TA)を用いて，試験速度 0.5 mm/min で負荷荷重をかけ，その最大負荷荷重を引張強度とした．引張試験後，X 線回折装置を用いて試料表面の分析を行った．

Fig. 3 Schematic representation of tensile test.

3. 結果および考察

3.1 ガラス試料の評価

Table 1 に BIG の熱膨張係数 α および T_g , T_s , T_x の測定結果を示す．比較のために，Bioglass®, 6P50, Maruno glass のデータを併せて示す．BIG のガラス組成については化学組成の種類や含有量を検討することで， $\alpha = 128 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ と，Co-Cr 系合金に近い α を有するガラスを作製することができた．BIG を SBF に 90 日間浸漬後，X 線回折装置を用いて分析した結果，ガラス表面に HAp を生成せず，生体不活性を示すガラスであることが明らかとなった．

Fig. 4 に本研究にて検討したガラスおよび既報⁵⁾にて作製したケイ酸塩ガラス(Fig. 1)の α と T_s の関係を示す．ここで，○で表したものは生体活性を示し，◆で表したものは生体不活性を示す．6P44-a, 6P44-b, 6P53-a, 6P50, Bioglass® は Co-Cr 系合金との接合に適した α を有するものの，生体活性を示す組成であった．一方，6P61, 6P68 は SBF 浸漬後 HAp を生成しなかった．ガラスの生体活性はガラス構造中の網目形成酸化物である SiO_2 の含有量に依存し，その含有量が多いガラス組成ほど生体活性を示さない傾向を示すことが分かった．SBF 中における HAp の生成機構は Hench によって提案されている³⁾．まず，ガラスに含有されるアルカリ，アルカリ土類イオンと体液中の H_3O^+ のイオン交換反応により Si-OH を形成する．さらに Si-O-Si 結合が切断され Si-OH を形成する．この Si-OH が再重合することにより水和ケイ酸ゲル層を生成し，この水和ケイ酸ゲル層に体液中の Ca^{2+} , PO_4^{3-} が移動して非晶質リン酸カルシウムを生成する．この非晶質リン酸カルシウムと体液中の OH^- が反応し HAp を生成する．このことから，ガラス構造中で網目修飾酸化物として働くアルカリ・アルカリ土類酸化物の含有量が

Fig. 4 Relationship between the Coefficient of Thermal Expansion (α) and softening point (T_s) of bioactive and bioinert glass.

多い組成のガラスは熱膨張係数が大きくなり、生体活性を示すことが示唆される。BIG はアルカリ・アルカリ土類酸化物の含有量が多く熱膨張係数が $128 \times 10^{-7} \text{°C}^{-1}$ と比較的大きいガラス組成であるにも関わらず生体活性を示さなかった。この原因としては、 Al_2O_3 や ZrO_2 , TiO_2 などの中間酸化物を添加し、ガラスの網目形成の一部に組み込ませることで、HAp 生成の核となる水和ケイ酸ゲル層の生成が抑制され、この結果、生体活性を制御できたと考えられる。

Fig. 5 に Bioglass® および 6P50, Maruno glass, BIG の DTA 曲線を示す。ここで、ガラスの熱的安定性を表す指標として Hruby の因子 H_R が用いられている⁹⁾。

$$H_R = (T_x - T_g) / (T_m - T_x)$$

上式において、 $T_m - T_x$ の値がガラス組成に依らずほぼ一定であると仮定し、 $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ の値を用いてガラスの耐結晶化性を簡易的に評価することを試みた。ガラスの結晶化のしやすさは核生成速度と核成長速度に依存し、核生成のピーク温度と核成長のピーク温度が近い組成ほど結晶化しやすい¹⁰⁾。核生成速度は、 T_g 付近で極大値をとることが明らかになっている。結晶核の成長は原子がガラス融液と結晶核の界面のエネルギー障壁を越えて結晶面に拡散する必要があり、核成長速度は一般にガラスの粘性が低い高温領域において極大値をとる。 ΔT_x は核生成速度が極大となる T_g と核成長速度が極大となる T_x の差を表し、 ΔT_x の値が大きくなるほどガラスコーティング焼成時に広い過冷却液体領域を有することから、結晶化しにくいガラスであると考えられる。

Fig. 5 DTA profiles of Bioglass®, 6P50, Maruno glass and BIG.

ΔT_x の値は $\text{Bioglass}^\circ (\Delta T_x = 83^\circ\text{C}) < \text{BIG} (\Delta T_x = 176^\circ\text{C}) < 6\text{P}50 (\Delta T_x = 241^\circ\text{C}) < \text{Maruno glass} (\Delta T_x = 287^\circ\text{C})$ の順に大きな値を示した。Bioglass® は 700°C 以上の温度で $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ の結晶相を析出した。一方、6P50, Maruno glass, BIG はそれぞれ 750°C , 900°C , 800°C にて結晶化することなく焼成することができた。また、過冷却状態でのガラスの粘性が高いガラス組成では結晶核表面での粒界拡散が起こりにくく、結晶化しにくいと考えられる。ガラスの粘性はその組成から、ガラスの網目構造を形成する SiO_2 含有量が多く、ガラスの網目構造を切断し、非架橋酸素を形成させるアルカリ・アルカリ土類酸化物の含有量が少ないほど粘性が高いと考えられる。Table 1 における各組成について $\text{SiO}_2 / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO})$ の比は、 $\text{Bioglass}^\circ < \text{BIG} < 6\text{P}50 < \text{Maruno glass}$ の順に大きくなっており、ガラスの粘性はこの序列にしたがって高くなると考えられる。BIG は Maruno glass に比べて T_g が高いが、Maruno glass の焼成温度 (900°C) よりも低温 (800°C) で焼成することができた。これは、BIG が Maruno glass に比べてガラスコーティング焼成時のガラスの粘性が低く、粘性流動しやすいためであると考えられる。本研究では Co-Cr 系合金に近い熱膨張係数、生体不活性、耐結晶化性を兼ね備え、かつ 800°C にて焼成可能な BIG ガラスを開発した。

3.2 HAp 分散ガラスコーティングの評価

Fig. 6 に代表例として $800^\circ\text{C}-2 \text{ min}$ の条件にて焼成した試料断面図を示す。ビッカース試験の結果、クラックが合金/ガラスの接合界面ではなくガラス層に伸展していることから接合状態は良好であると判断した。

Co-Cr 系合金と BIG の界面の STEM-EDX 分析結果を Fig. 7 示す。これより界面には約 200 nm の CrO_x の反応層が生成していることが分かる。Cr は合金の構成元素の中で最も酸素と反応しやすい元素であり、本研究では熱力学的に主として以下の反応が生じているものと考えられる。

式(1), (2)に示すようにガラス中に含まれている成分である Na_2O や、ガラスに含まれる微量の水分中の酸素が Cr

Fig. 6 Cross sections of HAp-BIG coatings fired in air good adhesion (800°C , 2 min).

Fig. 7 A blight-field STEM image and EDX line profile across the BIG/Co-Cr alloy interface after firing at 800°C for 2 min.

Fig. 8 XRD patterns of HAp-BIG coatings after immersion in SBF.

と反応し、その結果、ガラスと合金とが強固に結合したものと考えられる。

Fig. 8 に 800°C-2 min にて焼成した試料表面の X 線回折パターンを示す。測定結果は JCPDS カード No. 09-432 の HAp の回折パターンに一致しており、試料表面に HAp が存在していることが確認された。試料断面の観察結果を Fig. 9 に示す。これにより、HAp が試料表面に多く存在していることが確認された。BIG : HAp が 9 : 1 の体積比であるのにも関わらず試料表面に HAp が均一に分散していることから、stokes の式を基に設計した HAp 分散ガラスコーティングの作製が可能となった。

3.3 SBF 浸漬後の特性評価

HAp 分散ガラスコーティングを SBF 中に 90 日間浸漬した後の試料表面の X 線回折パターンを Fig. 8 に示す。各浸漬時間における測定結果はそれぞれ HAp の回折パターンに一致しており、試料表面に HAp が存在していることが確認された。HAp の結晶ピーク強度は浸漬時間の増加に伴って増大しており、HAp の結晶性が高くなっているものと考えられる。そこで、SBF 浸漬後の試料について、HAp の c 軸配向性の評価を行った。(310)面のピークは ab 面内方向における回折ピークを、(002)面のピークは c 軸方向に垂直な面の回折ピークを示している。(310)面と(002)面のピーク強度比(002)/(130)は、浸漬時間の増加に伴って増大していることから、試料表面に存在する HAp の結晶性が c 軸方向に高くなっているものと示唆される。

試料を 90 日間浸漬した後の SBF の元素濃度分析結果を

Fig. 9 SEM micrograph of the cross section of the HAp-BIG coating.

Fig. 10 Ca, P and Si element concentrations in SBF (a) HAp-BIG coating, (b) 6P50 coating.

Fig. 10(a) に示す. 比較のために生体活性ガラスである 6P50 を 90 日間浸漬した後の SBF の元素濃度測定を行った結果を (b) に示す. (a) では浸漬時間の増加とともに, SBF 中の Ca, P の濃度が僅かに減少したものの, Si の濃度は変化しなかった. 一方 (b) では Ca, P の濃度は SBF 浸漬後 14 日後まで上昇し, 14 日以降に減少した. (b) における Si の濃度は SBF 浸漬 30 日後まで増加し, その後一定となった. X 線回折分析により, 6P50 は SBF 浸漬後 14 日で HAp を生成することが分かった. (b) における Ca, P, Si の濃度変化は, Hench のアパタイト生成機構に対応しており, SBF 浸漬 14 日後までに Si-OH 基の形成, 水和ケイ酸ゲル層の形成が起これ, SBF 浸漬 14 日以降に Ca, P が水和ケイ酸ゲル層に移動して HAp を生成したことを示している. (a) では SiO_2 が SBF 中への溶出していないことから, TiO_2 や Al_2O_3 などの中間酸化物の導入によってガラス構造中の非架橋酸素が減少し, HAp 生成の核となる Si-OH の形成が抑制され, その結果, 水和ケイ酸ゲル層の形成が抑制されることで HAp の生成が抑制されると考えられる. したがって, 試料表面に分散させた HAp は SBF 中の Ca, P イオンを取り

Fig. 11 Tensile bonding strength of the HAp layers to the substrates.

Fig. 12 XRD patterns of HAp-BIG coatings after tensile test.

込んで自然に成長していることが明らかとなった.

Fig. 11 に引張試験結果を示す. 比較のために, NaOH 水溶液浸漬にて表面に Ti-OH 基を形成させ, 熱処理後, SBF 中に浸漬して表面に HAp を生成させた Ti 基板, Bioglass®, 焼結 HAp, 結晶化ガラス A-W (いずれも SBF に 14 日間浸漬したもの) の引張試験データを併せて示す¹¹⁾. 本研究で作製した試料の引張強度は, アルカリ処理により Ti 基板表面に HAp を生成させた試料, 焼結 HAp, A-W に比べて低かったものの, Bioglass® よりも高い値を示した. Bioglass® は SBF 浸漬により HAp 生成の過程で水和ケイ酸ゲル層が生成し, この水和ケイ酸ゲル層の機械的強度が低いため, 破断が起こると考えられる. また, 本研究で作

製した試料の引張強度は、SBF 浸漬時間の増加とともに低下した。これは、ガラスコーティングが完全に緻密に焼成されておらず、微小な隙間が存在し、浸漬時間の増加に伴い SBF がこの隙間に浸入し、その結果、ガラス中のアルカリ・アルカリ土類イオンが SBF 中の H_3O^+ とイオン交換反応を起こし、SBF 中に溶出することでガラスコーティングの強度が低下するものと考えられる。引張試験後の試料表面の X 線回折パターンを Fig. 12 に示す。SBF 浸漬前の試料表面は引張試験後にも HAp が存在しており、破断は HAp/ガラス界面で生じることが分かった。SBF に 7 日間、14 日間浸漬した試料は、目視および X 線回折パターンにより試料表面に薄いガラス層が存在してことが確認され、破断はガラス層から生じていることが分かった。また、SBF に 30 日間、14 日間浸漬した試料は、目視および X 線回折パターンよりガラス/合金界面で剥離していることが分かった。

HAp 分散ガラスコーティングの試料表面での HAp の剥離を防ぐため HAp との濡れ性が良く、かつ SBF 中への溶出が少ないガラス組成を開発することで引張強度が改善されるものと考えられる。

4. 結 言

本研究では Co-Cr 系合金と骨との接合材料として HAp の微結晶粉末をガラス表面に分散させることで生体活性機能を有したガラスコーティングを作製した。ガラスコーティング焼成時に結晶化せず、熱膨張係数が Co-Cr 系合金に近く、かつ生体活性を示さないガラス組成 BIG を開発し、作製条件の検討を行った。

BIG (mol%): $45\text{SiO}_2\text{-}2.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}2.5\text{MgO}\text{-}5\text{ZrO}_2\text{-}22\text{TiO}_2$, 最適焼成条件: $800^\circ\text{C}\text{-}2\text{ min}$.

この BIG に HAp 微結晶粉末を分散させ、Co-Cr 系合金との接合性が良く、かつ骨側で生体活性を示す HAp 分散ガラスコーティングを作製することが可能となった。ガラス/

合金の接合界面は合金の構成元素の中で最も反応しやすい Cr が酸化され、 CrO_x の反応層を形成することで強固に接合しているものと考えられる。試料を SBF に浸漬後、表面に分散させた HAp は c 軸方向に配向して成長した。引張試験の結果、SBF 浸漬前の試料では約 9 MPa の引張強度を示した。引張強度は SBF 浸漬時間の増加に伴って低下し、SBF 浸漬 90 日後は約 4 MPa となった。

本研究の一部は平成 16 年度吉田学術教育振興会研究費によるものであることを付記し、謝意を表す。FIB による STEM 観察用試料作製ならびに STEM 観察、引張試験にあたりご助言をいただいた九州大学総合理工学研究院 波多聰氏、池田賢一氏、ICP 発光分光分析にあたりご協力をいただいた九州大学工学研究院 上村治男氏に謝意を表す。

文 献

- 1) J. Weng, Q. Liu, J. G. C. Wolke, X. Zhang and K. de Groot: *Biomaterials* **18**(1997) 1027-1035.
- 2) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura: *J. Biomed. Mater. Res.* **32**(1996) 409-417.
- 3) L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen and T. K. Green-lee: *J. Biomed. Mater. Res.* **5**(1971) 117.
- 4) T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamoto: *J. Biomed. Mater. Res.* **24**(1990) 721-734.
- 5) S. Fujino, H. Tokunaga, E. Saiz and A. P. Tomsia: *Mater. Trans.* **45**(2004) 1147-1151.
- 6) R. Roop Kumar and S. Maruno: *Materials Science and Engineering A* **334**(2002) 156-162.
- 7) A. Pazo, E. Saiz and A. P. Tomsia: *Acta Mater.* **46**(1998) 2551-2558.
- 8) Designation: *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 3.01, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993) p. 665.
- 9) A. Hruby: *Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA*, Czech. J. Phys. B. **22**(1972) 1187-1193.
- 10) GARASUKOUGAKU HANDBOOK, ASAKURASYOTEN (1999) 182-188.
- 11) H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura: *J. Biomed. Mater. Res.* **38**(1997) 121-127.