電気化学処理による新生体用 β 型チタン合金の 生体活性表面修飾

新家光雄¹ 赤堀俊和^{2,*1} 戸田裕之² 飯塚大亮^{2,*2}
福井壽男³ 小川道治⁴

¹東北大学金属材料研究所

²豊橋技術科学大学生産システム工学系

³愛知学院大学歯学部

⁴大同特殊鋼株式会社技術開発研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 4 (2006), pp. 304-313
Special Issue on Materials Technology for Improving QOL
© 2006 The Japan Institute of Metals

Bioactive Surface Modification of Newly Developed β -Type Titanium Alloy for Biomedical Applications by Electrochemical Treatment

Mitsuo Niinomi¹, Toshikazu Akahori^{2,*1}, Hiroyuki Toda², Daisuke Iizuka^{2,*2},
Hisao Fukui³ and Michiharu Ogawa⁴

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

³School of Dentistry, Aichi-Gakuin University, 1-100, Kusumoto-cho, Nagoya 489-1195

⁴R & D Laboratory, Daido Steel Co. Ltd., 2-30, Minami-Ku, Daido-Cho, Nagoya 457-8545

In order to produce a novel bioactive beta-type titanium alloy -Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr- and pure titanium for biomedical applications, an electrochemical treatment involving anodic oxidizing and cathodic polarization was applied to the alloy in calcium nitrate solution under various conditions. For creating a hydroxyapatite (HAP) coating on the alloy, the treated alloy and pure titanium were dipped into simulated body fluid (SBF) and then into 1.5SBF, wherein the concentration of constituents was 1.5 times that of SBF. The characterization and morphology of HAP formed on the alloy were examined in comparison with those of pure titanium.

In Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, the formability of HAP in SBF after the electrochemical treatment is less than that in pure titanium. The thickness of a calcium hydroxide layer formed by the cathodic polarization can be controlled by the cathodic potential. In both pure titanium and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, the formability of HAP increases up to a certain increase in the thickness of the oxide layer formed by the anodic oxidizing. Therefore, the formability of HAP decreases due to a reduction in the formability of the calcium hydroxide layer. The number of hydroxyl groups on the surface of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr is less than that in pure titanium after the anodic oxidizing. The tensile bonding strength of HAP in Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr is similar to that in pure titanium.

(Received August 8, 2005; Accepted October 4, 2005)

Keywords: electrochemical treatment, hydroxyapatite, anodic oxidization, cathodic polarization, calcium hydroxide, bioactivity, titanium-niobium-tantalum-zirconium alloy

1. 緒 言

生体活性材料として、これまでに Bioglass を代表例とする多種のセラミックス素材が開発されている¹⁾。しかし、これらのセラミックス材料は、韌性に乏しく、大きな荷重の加わる人工股関節ステム等には単独で使用するのが困難であ

る。よって、比較的大きな荷重の加わる部位には金属材料が主に用いられている。金属材料の中でも、チタンおよびチタン合金は耐食性および生体親和性に優れることから、現在上記部位には多く用いられている。

代表的な生体用チタン合金として、Ti-6Al-4V ELI 合金が挙げられる。しかし、Ti-6Al-4V ELI 合金には、生体に対し有害とされるバナジウム(V)が含まれている。そこで、近年、V をニオブ(Nb)あるいはタンタル(Ta)などの生体無毒性とされる元素で置き換えた新しい生体用チタン合金が開発されている²⁾。著者らも、この考えに基づき、生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金を開発している³⁾。同合金は既存の生体用チタン合金と比較した場合、よ

*1 現在：東北大学金属材料研究所 (Present address: Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577)

*2 豊橋技術科学大学大学院生、現在：矢崎総業㈱ (Graduate Student, Toyohashi University of Technology, Present address: YAZAKI Corporation Ltd.)

り低弾性で骨との力学的生体適合性に優れるとともに、生体組織適合性にも優れ⁴⁾、加工熱処理により高力学的特性を付与することができることも既に実証されている⁵⁾。

しかし、このようなチタン合金であっても、生体活性とは言えず、骨組織との融合が十分でなく、ハイドロキシシアパタイト(以後、HAP と称す)等の生体活性セラミックスをその表面に修飾することにより生体活性を付与し、さらに骨組織との生体親和性を改善する必要がある。チタン合金への生体活性セラミックス表面修飾法については、多くの研究報告例⁶⁻¹³⁾がある。その中でも、プラズマ溶射法¹¹⁾は、HAP コーティングの代表的な手法の 1 つとして挙げられる。しかし、この手法では、金属マトリックス表面が高温に加熱されるため、その力学的特性の劣化が危惧されている。そこで、高温加熱を必要としない表面改質処理として、化学的に HAP の核生成に有効な官能基および前駆体を生成させ、体液および擬似体液内で金属表面に HAP を自発的に生成させる手法が現在研究されている^{6-8,12,13)}。その手法の 1 つとして金属表面に電気化学処理を施し、その後擬似体液中に浸漬することで HAP を生成する手法が挙げられる^{12,13)}。これは、HAP の核生成を誘起させる水酸化カルシウムを電気化学処理により電着させ、擬似生体内で HAP を生成させる手法であり、新しい表面改質処理として期待されている。しかし、この手法を用いて金属表面に HAP コーティングを行った例は少なく、適用材料も純チタンのみである。

そこで、本研究では、新生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金および比較材としての既存の生体材料である純チタンに上記処理を施し、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金表面への HAP の生成状況およびその形態について調査・検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(Nb: 29.0, Ta: 12.7, Zr: 4.4, Fe: 0.04, C: 0.01, O: 0.07, N: 0.01, Ti: bal., mass%) (以下 TNTZ 合金と記述)の丸棒材(直径 10 mm)および比較材として既存の生体用チタン材料である第 2 種の純チタン(H: 0.0012, O: 0.10, N: 0.003, Fe: 0.072, C: 0.003, bal: Ti, mass%) (以下 CP-Ti と記述)の丸棒材(直径 10 mm)を用いた。

2.2 熱処理

TNTZ 合金および CP-Ti の丸棒材に対し真空中にて種々の熱処理を施した。すなわち、TNTZ 合金については、1063 K で 3.6 ks 保持後水冷の溶体化処理を施した。CP-Ti については、1023 K で 3.6 ks 保持後空冷の焼鈍処理を施した。

2.3 試験片

種々の熱処理を施した TNTZ 合金および比較材である CP-Ti の丸棒材(直径 10 mm)から、電気化学処理用試験片として機械加工にて厚さ約 2.0 mm の円盤状試験片を切り出

した。同試験片は、片面に銅線を硬化性銀ペーストにて接合した後、試験面以外をエポキシ樹脂にて被覆した。試験面には、#600 までのエメリー紙による湿式研磨を施し、表面粗さ(Ra: 265 nm)を一定とした後、メタノール中で超音波洗浄(5 分間ごとに 3 回)を行い、その後大気中にて乾燥した。

2.4 電気化学処理

電気化学処理は、陽極酸化処理および陰極分極処理の 2 工程から構成されている。本研究に用いた電解質溶液は、0.1 kmol/m³ の硝酸カルシウム水溶液(Ca(NO₃)₂)を用いた。作用極には 2.3 項で述べた CP-Ti および TNTZ 合金の各試験片を用い、対極には白金(Pt)を用いた。陽極酸化処理として 7.5 V で 3.6 ks 保持し、その後、HAP 生成を誘導するための前駆体となる水酸化カルシウムを生成させるために -1.0 V、-2.0 V および -3.0 V で 0.9 ks 保持の陰極分極処理を行った。

2.5 擬似体液浸漬処理

本研究では、擬似体液に小久保ら⁶⁾が提唱した Kokubo 溶液(SBF(Na⁺: 142.0, K⁺: 5.0, Mg²⁺: 1.5, Ca²⁺: 2.5, Cl⁻: 148.8, HCO₃⁻: 4.2, HPO₄²⁻: 1.0, SO₄²⁻: 0.5, mmol/l))および Kokubo 溶液の各成分を 1.5 倍の濃度に高めた溶液(1.5SBF(Na⁺: 213.0, K⁺: 7.5, Mg²⁺: 2.25, Ca²⁺: 3.75, Cl⁻: 221.7, HCO₃⁻: 6.3, HPO₄²⁻: 1.5, SO₄²⁻: 0.75, mmol/l))を用いた。電気化学処理後の各試験片を蒸留水にて洗浄後、樹脂から取り出し、310 K および pH 7.4(トリスヒドロキシメチアルアミノメタンと塩酸を用いて pH を調整)に保持した 30 ml の上記の各擬似体液を用意し、各試験片を 1 つずつ浸漬させた。SBF への浸漬時間は、21.6 ks, 43.2 ks, 86.4 ks, 259.2 ks, 604.8 ks および 1209.6 ks とした。なお、長時間の擬似体液浸漬を行う場合では、259.2 ks 毎に擬似体液の交換を行った。一方、1.5SBF への浸漬時間は、21.6 ks, 43.2 ks, 86.4 ks および 259.2 ks とした。各擬似体液浸漬処理終了後、大気中において 313 K で 3.6 ks 保持の乾燥処理を施した。

2.6 試験片表面評価

電気化学処理後、擬似体液浸漬処理後の各試験片表面の評価を薄膜 X 線回折装置、走査型電子顕微鏡(SEM)およびオージェ電子分光装置(AES)を用いて行った。

各試験片表面の構成層および生成物の同定は、薄膜 X 線回折装置にて行った。薄膜 X 線回折での条件は、X 線源に Cu-K α 管球を用い、管電圧 40 kV および管電流 250 mA にて、回折角 $2\theta = 10 \sim 50^\circ$ の走査範囲で行った。なお、スキャンスピードは、 $2\theta = 3^\circ/\text{min}$ とした。

各試験片表面における生成物の形態は、SEM を用いて行った。SEM 観察では試験片表面に白金蒸着を施した後、各試験片表面の観察を行い、同装置付属のエネルギー分散 X 線分光装置(EDAX)による試験片表面層の元素分析も同時に行った。また、各生成物の生成面積率:(生成物で覆われた試験片面積)/(試験片全面積) $\times 100(\%)$ を、SEM 写真を用いて画像解析し、求めた。

各試験片の表面から試験片内部への元素の濃度変化は、

AES を用いて測定した。なお、AES 解析では、研磨後および陽極酸化処理後の各試験片表面に対してのみ解析を行った。

2.7 HAP の引張接着強度試験

引張接着強度試験片には、2.3 項で述べた各試験片を用い、7.5 V にて 3.6 ks 保持の陽極酸化処理および -2.0 V にて 0.9 ks 保持の陰極分極処理後、蒸留水にて洗浄し、樹脂より取り出した各試験片を、310 K および pH 7.4 に保持した 1.5SBF に 259.2 ks 浸漬させ、HAP を生成させた。HAP を生成させた試験片表面に歯科用接着剤(スーパーボンドオルソマイト)を塗布し、同寸法のステンレス製の試験片と接着させ、室温大気中(295 K)にて乾燥した。試験機は、インストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 1.67×10^{-5} m/s にて室温大気中(295 K)で行った。荷重は、試験機のロードセルにより測定した。なお、本引張接着強度試験方法は、前報¹⁴⁾と同様である。

3. 実験結果および考察

3.1 陽極酸化処理後の各試料表面変化

CP-Ti および TNTZ 合金ともに陽極酸化処理前後において表面上での形態に大きな変化は見られなかった。EDAX による各試験片表面の元素分析結果では、研磨後の CP-Ti 表面では酸素含有量は 10.6%であったが、陽極酸化処理を施した後では、同含有量は 26.4%であったことから、試験片表面に酸素が拡散し、 TiO_2 が生成したと考えられる^{15,16)}。

一方、研磨後の TNTZ 合金表面の酸素含有量は 13.0%であったが、陽極酸化処理を施した後では同量は 22.0%であったことから、CP-Ti 同様、酸素が拡散し、試験片表面に TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 および ZrO_2 が生成したと考えられる^{15,16)}。このことから、同条件にて陽極酸化処理を施した場合の TNTZ 合金の酸素含有量は、CP-Ti より低いといえる。

同処理後の各試験片表面につき、薄膜 X 線回折を行ったところ、CP-Ti では、 α 相の回折ピークのみが確認できた。この場合、陽極酸化により生成した酸化膜に起因したピークを確認することは困難であった。TNTZ 合金でも同様に、 β

相の回折ピークは確認できたが、陽極酸化により生成した酸化膜のピークを確認することは困難であった。

CP-Ti および TNTZ 合金表面から、その内部における AES による元素分析を行ったところ、陽極酸化処理前の CP-Ti 表面に生成している酸化膜は、約 5 nm 程度であることが判明した。その後、陽極酸化処理を施すことにより、酸化膜は約 50 nm となっていた。TNTZ 合金表面では、表面の酸化膜は約 5 nm であり、その後陽極酸化処理を施すことにより、酸化膜は約 70 nm となっていた。この結果より、陽極酸化処理前の CP-Ti および TNTZ 合金表面における酸化膜はほぼ同等の厚さであるのに対し、陽極酸化処理することで、TNTZ 合金の場合の方が酸化膜はより厚くなっており、CP-Ti の場合に比べ試料内部に比較的容易に酸素が拡散すると考えられる。この理由として、 α 相の酸素に対する拡散係数 ($4.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) が β 相のそれ ($2.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) と比較して約 20 倍程度大きいこと、および β 相の酸素固溶度が高いことに起因すると考えられる。

3.2 陰極分極処理後の各試料表面変化

Fig. 1 に -2.0 V で陰極分極処理した各試験片表面の SEM 写真を示す。各試験片表面ともに、直径にして約 20 μm ほどの多角形状の結晶物が多数確認できる。これらの結晶は、CP-Ti および TNTZ 合金ともに試験片全表面に緻密に生成している。

Fig. 2 に陰極分極処理後の各試験片表面の薄膜 X 線回折結果を示す。両試験片表面ともに、マトリックスのピークに加え、 18° 、 28° 、 34° および 48° 付近に水酸化カルシウムの回折ピークが確認できる。このことから、SEM 観察結果により確認された多角形状の結晶は水酸化カルシウムと考えられる。この水酸化カルシウムの結晶は、陰極分極処理を行うことで電解質溶液内のカルシウムイオンの電荷移動により電着にて生じたと考えられる。

Fig. 3 に -2.0 V で陰極分極処理した各試験片の断面の SEM 写真および EDAX による線分析の結果を示す。CP-Ti 表面に生成した水酸化カルシウムの厚さは約 20 μm であり、TNTZ 合金表面に生成した水酸化カルシウムの厚さは約 15

Fig. 1 SEM micrographs on specimen surfaces of (a) CP-Ti and (b) TNTZ after electrochemical treatment.

μm である。さらに、EDAX の結果、チタンおよびカルシウム濃度、は傾斜的に変化していないことがわかる。よって陰極分極処理では、試験片表面に水酸化カルシウム結晶が付着する形で生成していると判断される。

3.3 通常濃度の擬似体液 (SBF) 浸漬後の各試験片表面変化

Fig. 4 および Fig. 5 に -2.0 V で陰極分極処理し、SBF 溶液中に種々の時間浸漬した後の各試験片表面の SEM 写真をそれぞれ示す。CP-Ti では SBF に 21.6 ks 浸漬後、TNTZ 合金では 86.4 ks 浸漬後から HAP と思われる球状の連続した生成物を部分的に確認することができる。さらに、この生成物は、CP-Ti では 604.8 ks 浸漬時に試験片表面全面に

均一に生成しているが、TNTZ 合金では 604.8 ks 浸漬時においても試験片表面全面に生成していないことがわかる。TNTZ 合金表面に均一にこの生成物を生成させるためには、SBF 溶液に 1209.6 ks 以上の時間試験片を浸漬する必要がある。

Fig. 6 および Fig. 7 に -2.0 V で陰極分極処理し、SBF 溶液中に種々の時間浸漬した後の試験片表面の薄膜 X 線回折結果をそれぞれ示す。CP-Ti では 259.2 ks 浸漬後から、TNTZ 合金では 604.8 ks 浸漬後から、マトリックスのピークに加えて HAP のピークを確認することが出来る。このピークは SBF 溶液に浸漬する時間が長くなるほど明瞭化する。このことから、Fig. 4 および Fig. 5 において認められた球状の連続した結晶は、HAP であることがわかる。

以上のことから、電気化学処理法を施した TNTZ 合金においても SBF 溶液に 1209.6 ks 以上浸漬することで HAP を試験片全面に均一に生成させることが可能である。よって、同手法は TNTZ 合金に対し適用可能であると言える。また、電気化学処理を用いて HAP コーティングを行った場合、TNTZ 合金では CP-Ti の場合に比べ、HAP の生成能がより低いと言える。

陰極分極処理後に認められた水酸化カルシウムのピークは (Fig. 2), 両試験片ともに SBF 溶液に 21.6 ks 浸漬後の時点で確認できない。これは、SBF 溶液に浸漬後 21.6 ks 以内に水酸化カルシウムの結晶が、カルシウムイオンと水酸化物イオンとに電離し、SBF 溶液内に溶出したためと考えられる。

3.4 水酸化カルシウム生成量と HAP 生成能

電気化学処理法により HAP を擬似生体内で自発的に生成させる場合に、その生成状況は、陰極分極処理工程時に試験

Fig. 2 XRD profiles on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ before and after electrochemical treatment.

Fig. 3 SEM photographs on cross sections near specimen surfaces of (a) CP-Ti and (b) TNTZ after cathode treatments and various elemental concentration profiles by EDAX across calcium hydroxide layer.

片表面に生成する水酸化カルシウムの量に依存することが考えられる．また，2.3 項にて 7.5 V にて 3.6 ks 保持の陽極酸化処理後，−2.0 V にて 0.9 ks 保持の陰極分極処理を施した場合，TNTZ 合金表面の水酸化カルシウム層は，CP-Ti 表面のそれと比較して薄いことが確認された．よって同合金が CP-Ti に比べ，HAP の生成能に劣る理由としては，水酸化カルシウムの生成量が主に起因することが考えられた．そこ

で，TNTZ 合金に対し陰極分極処理電圧を変化させ，試験片表面に生成する水酸化カルシウム層の厚さを種々に変化させた場合の HAP の生成能について調査した．この場合，水酸化カルシウム層の厚さ変化による HAP の生成能をより短時間で定量的に調査するため，1.5SBF 溶液を用いた．

Fig. 8 に，CP-Ti および TNTZ 合金に対し 7.5 V にて 3.6 ks 保持の陽極酸化処理後，−1.0 V，−2.0 V および −3.0 V

Fig. 4 SEM micrographs on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ dipped in SBF for (a) and (e) 21.6 ks, (b) and (f) 43.2 ks, (c) and (g) 86.4 ks, and (d) and (h) 259.2 ks.

Fig. 5 SEM micrographs on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ dipped in SBF for (a) and (c) 604.8 ks, and (b) and (d) 1209.6 ks.

で陰極分極処理を行った各試験片表面の SEM 写真を示す。各試験片表面に水酸化カルシウムの結晶を多数確認できる。なお、CP-Ti および TNTZ 合金ともに、 -1.0 V にて処理した水酸化カルシウムの結晶は、直径にして約 $10\ \mu\text{m}$ 程の比較的小さな結晶として全面に生成しているのを確認することができる。また、 -2.0 V および -3.0 V にて処理した試験片表面に生成した結晶は直径にして約 $20\ \mu\text{m}$ であった。よって、陰極分極に用いる電圧を調整することにより、水酸化カルシウム結晶の大きさを制御することが可能である。また、同条件にて陰極分極処理した場合、CP-Ti 表面および

TNTZ 合金表面に生成した結晶の形状に大きな差は見られない。

Fig. 9 に各処理電圧で陰極分極処理した各試験片断面の SEM 写真を示す。CP-Ti 表面では、 -1.0 V、 -2.0 V および -3.0 V で処理した場合、水酸化カルシウム層の厚さは、それぞれ約 $5.5\ \mu\text{m}$ 、約 $20\ \mu\text{m}$ および約 $40\ \mu\text{m}$ である。TNTZ 合金表面では、 -1.0 V、 -2.0 V および -3.0 V で処理した場合、水酸化カルシウム層の厚さは、それぞれ約 $3.8\ \mu\text{m}$ 、約 $15\ \mu\text{m}$ および約 $20\ \mu\text{m}$ である。このことから、処理電圧を上げることで水酸化カルシウムの生成量を増加

Fig. 6 XRD profiles on specimen surfaces of CP-Ti dipped in SBF for (a) 21.6 ks, (b) 43.2 ks, (c) 86.4 ks, (d) 259.2 ks, (e) 604.8 ks and (f) 209.6 ks respectively.

Fig. 7 XRD profiles on specimen surfaces of TNTZ dipped in SBF for (a) 21.6 ks, (b) 43.2 ks, (c) 86.4 ks and (d) 259.2 ks, (e) 604.8 ks and (f) 1209.6 ks respectively.

Fig. 8 SEM micrographs on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ after cathodic treatments at (a) and (d) -1.0 V, (b) and (e) -2.0 V, and (c) and (f) -3.0 V for 0.9 ks.

させることが可能である。これは酸化膜の薄いものより厚いものほど、陰極分極時の電気抵抗が大きく、同じ時間電着させた場合、前者は後者より電流量が多く、水酸化カルシウムは厚くなると予想できる。しかし、この点についてはさらに詳細に検討する必要がある。

Fig. 10 に陽極酸化処理および -1.0 V にて陰極分極処理を施した後、1.5SBF に種々の時間浸漬後の各試験片表面の SEM 写真をそれぞれ示す。CP-Ti において、 -1.0 V にて陰極分極処理を行った場合では、21.6 ks 浸漬後から HAP の結晶を確認することができ、259.2 ks 浸漬後においては、

HAP が試験片全面に生成している。TNTZ 合金の場合では、43.2 ks 浸漬後から HAP の結晶を確認することができる。しかし、259.2 ks 浸漬後の試験片表面においては HAP がほぼ全面に生成しているが、部分的に TNTZ 合金表面も確認できる。

Fig. 11 に陽極酸化処理および -2.0 V にて陰極分極処理を施した後、1.5SBF に種々の時間浸漬後の各試験片表面 SEM 写真をそれぞれ示す。CP-Ti において、 -2.0 V にて陰極分極処理を行った場合では、21.6 ks 浸漬後から HAP の結晶を確認することができ、43.2 ks 浸漬において HAP

Fig. 9 SEM micrographs of cross sections near specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ after cathodic treatments at (a) and (e) -1.0 V, (b) and (f) -2.0 V, and (c) and (g) -3.0 V for 0.9 ks.

Fig. 10 SEM micrographs on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ dipped in 1.5SBF for (a) and (e) 21.6 ks, (b) and (f) 43.2 ks, (c) and (g) 86.4 ks, and (d) and (h) 259.2 ks after cathodic treatment at -1.0 V for 0.9 ks.

が試験片全面に生成している．TNTZ 合金の場合では，43.2 ks 浸漬後から HAP の結晶が部分的に確認でき，259.2 ks 浸漬後にて HAP が試験片全面に生成している．

Fig. 12 に陽極酸化処理および -3.0 V にて陰極分極処理を施した後，1.5SBF に種々の時間浸漬後における各試験片表面の SEM 写真をそれぞれ示す．CP-Ti において， -3.0 V にて陰極分極処理を行った場合では，21.6 ks 浸漬時から HAP の結晶を確認することができ，86.4 ks 浸漬後において HAP が試験片全面に生成している．一方，TNTZ 合金の場合では，43.2 ks 浸漬時から HAP の結晶を確認することができ，259.2 ks 浸漬後において HAP が試験片全面に生成している．

Table 1 および Table 2 に種々の電圧にて陰極分極処理を

行い，種々の時間 1.5SBF に浸漬した各試験片表面の HAP 生成面積率をそれぞれ示す．各 1.5SBF 浸漬時間につき，CP-Ti および TNTZ 合金ともに， -2.0 V にて陰極分極処理を行った試験片の HAP 生成面積率が最も良好である．CP-Ti において， -2.0 V および -3.0 V での陰極分極条件下における各試験片の HAP 生成面積率を同一 1.5SBF 浸漬時間で比較してみると，分極電圧の上昇により水酸化カルシウムの生成量が増加したにもかかわらず，HAP 生成面積率は -3.0 V での陰極分極条件下においてやや低い(1.5SBF 浸漬時間 259.2 ks を除く)．これは，水酸化カルシウムがより厚く試験片表面に生成したために，それが擬似体液内で溶解し，試験片表面が擬似体液内に暴露されるまでに比較的長い時間を要したためと考えられる．よって，CP-Ti および

CP-Ti

TNTZ

Fig. 11 SEM micrographs on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ after dipped in 1.5SBF for (a) and (e) 21.6 ks, (b) and (f) 43.2 ks, (c) and (g) 86.4 ks, and (d) and (h) 259.2 ks after cathodic treatment at -2.0 V for 0.9 ks.

CP-Ti

TNTZ

Fig. 12 SEM micrographs on specimen surfaces of CP-Ti and TNTZ dipped in 1.5SBF for (a) and (e) 21.6 ks, (b) and (f) 43.2 ks, (c) and (g) 86.4 ks, and (d) and (h) 259.2 ks after cathodic treatment at -3.0 V for 0.9 ks.

Table 1 Area fraction of HAP on specimen surface of CP-Ti (%).

Dipping time in 1.5 SBF, ks	Cathode Potential, V	-1.0	-2.0	-3.0
		Area fraction of HAP		
21.6		14.1	19.9	11.2
43.2		34.4	93.0	78.7
86.4		70.9	100	94.3
259.2		100	100	100

Table 2 Area fraction of HAP on specimen surface of TNTZ (%).

Dipping time in 1.5 SBF, ks	Cathode Potential, V	-1.0	-2.0	-3.0
		Area fraction of HAP		
21.6		0.0	0.0	0.0
43.2		8.2	32.4	17.4
86.4		31.3	71.5	63.5
259.2		69.9	100	100

TNTZ 合金に対して、陰極分極を行う場合では、 -2.0 V で処理を行うのが最も HAP の生成面積率を良好にできると言える。その場合、試験片全面に HAP が生成する 259.2 ks の浸漬時間では、CP-Ti での HAP 層の厚さは約 $14\text{ }\mu\text{m}$ であり、TNTZ 合金では約 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。このことから、TNTZ 合金に生成する HAP 層は CP-Ti より若干薄く、両合金間での HAP 生成能の違いにより同層の成長率も異なり、それは TNTZ 合金でより抑制されると考えられる。

なお、TNTZ 合金試験片表面に -3.0 V の陰極分極処理条件下で生成した水酸化カルシウム層の厚さは約 $20\text{ }\mu\text{m}$ であった。よって、TNTZ 合金に対し、 -3.0 V にて陰極分極処理を行うことにより、水酸化カルシウム層厚さを、CP-Ti 試験片表面に -2.0 V の陰極分極処理条件下で生成する水酸化カルシウム層厚さとほぼ同等にすることができる。以上の結果より、電圧条件を制御し、同じ厚さの水酸化カルシウム層を試験片表面に生成させた場合における HAP の生成能を比較したところ、TNTZ 合金表面の HAP 生成面積率は CP-Ti の場合より劣っていた。このことから、電気化学処理法での CP-Ti に対する TNTZ 合金表面の HAP 生成面積率の低下は、水酸化カルシウム層の厚さではなく、TNTZ 合金表面の性状、酸化物あるいは水酸基の量等の影響を受け

ていると考えられる。

3.5 引張接着強度試験

CP-Ti および TNTZ 合金の基板と HAP 層との引張接着強度は、それぞれ約 5.0 MPa および約 4.3 MPa で、同強度に大きな差はなかった。

Fig. 13 に引張接着試験後の破面をそれぞれ示す。いずれの破面にも、スーパーボンド、HAP および試験片表面の一部が確認できる。この場合、主に HAP 層にて剥離が生じていることから、上記の各強度は HAP と各試験片との引張接着強度と言える。しかし、これらの強度は、擬似体液内で自発的に HAP を生成させる手法の一つであるアルカリ処理法で報告されている同強度(約 28.0 MPa 以上)と比較して著しく低い¹⁷⁾。アルカリ処理法の場合、前処理の段階にて HAP の生成を誘発する前駆体が焼成処理により基板表面から傾斜的に形成されるため、HAP および基板との接着強度が高いとされている。これに対し、電気化学処理法では、前駆体となる水酸化カルシウムの結晶が基板表面に付着する形で存在している。よって、基板表面と HAP 層との境界の結合力が弱いため、引張接着強度がアルカリ処理法と比較して低くなったと考えられる。

しかし、骨に同処理した本合金を埋入する場合、HAP 層により骨誘導が促進され、積極的に骨形成が促される効果を期待する場合では、同処理は有効と考えられる。

4. 結 言

新生体用 β 型チタン合金である Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金(TNTZ 合金)のさらなる生体活性化のため、電気化学処理法による HAP コーティングを目的として、同合金および比較材として既存の生体材料である純チタン(CP-Ti)に硝酸カルシウム水溶液中にて種々の条件での同処理を施し、擬似体液(SBF)および通常の 1.5 倍の濃度にした SBF(1.5SBF)に浸漬した場合の HAP の生成状況およびその形態について調査・検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 電気化学処理法にて表面処理後、通常濃度の擬似体液に浸漬させた場合、CP-Ti では 604.8 ks にて、TNTZ 合金では 1209.6 ks 浸漬にて HAP が全面に生成する。1.5SBF

Fig. 13 SEM fractographs of HAP layers on specimen surfaces of (a) CP-Ti and (b) TNTZ after tensile bonding strength tests.

を用いた場合では CP-Ti では 43.2 ks にて、TNTZ 合金では 259.2 ks 浸漬時に HAP が全面に生成する。なお、同条件にて電気化学処理法により HAP を生成させた場合、TNTZ 合金は CP-Ti よりその生成能が若干劣る。

(2) 陰極分極時に生成する水酸化カルシウム層の厚さは、陰極分極処理電圧にて制御することができる。なお、1.5SBF を用いた場合、CP-Ti および TNTZ 合金表面に対し、陽極酸化処理後、 -2.0 V で 3.6 ks で陰極分極処理を行った条件において HAP の生成能が最も良好である。この場合、CP-Ti 表面および TNTZ 合金表面の HAP の厚さは、それぞれ約 $14\text{ }\mu\text{m}$ および約 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ である。

(3) CP-Ti および TNTZ 合金表面に陽極酸化による酸化膜を厚く(それぞれ 50 nm および 70 nm)生成させることで、HAP の生成能が上昇する。しかし、さらに厚い酸化膜(それぞれ 120 nm および 134 nm)では陰極分極処理時に水酸化カルシウム層が生成されにくく、逆に HAP 生成能は低下する。

(4) 電気化学処理法にて HAP 層を CP-Ti および TNTZ 合金表面に施した場合、HAP 層と各試料表面との引張接着強度は、それぞれ約 5.0 MPa および約 4.3 MPa であり、CP-Ti および TNTZ 合金での接着強度に大きな差はない。

最後に、本研究の一部は、平成 16 年度文部科学省科学研究費基盤研究(A)、平成 16 年度財団法人金属奨励会教育資金および豊橋技術科学大学未来技術流動研究センターの援助を

受けて遂行されたことを記し、感謝申し上げる。

文 献

- 1) T. Yamamuro: J. Japan Soci. Biomaterials **15**(1997) 128-134.
- 2) M. Niinomi: Met. Mat. Trans. A **32A**(2001) pp. 477-486.
- 3) M. Niinomi, T. Hanawa and T. Narushima: JOM **57**(2005) 18-24.
- 4) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans. **43**(2002) 2970-2977.
- 5) T. Akahori, M. Niinomi, K. Ishimizu, H. Fukui and A. Suzuki: J. Jpn. Inst. Metals **67**(2003) 652-660.
- 6) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura: Journal of Biomedical Materials Research **38**(1997) 121-127.
- 7) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura: Journal of the Ceramic Society of Japan **105**(1997) 111-116.
- 8) T. Kokubo and H. M. Kim: Materials Integration **12**(1999) 39-45.
- 9) T. Hanawa: Journal of biomedical material research **34**(1997) 273-278.
- 10) T. Kasuga, M. Nogami, A. Kobayashi and M. Niinomi: Journal of IAPS **8**(2000) 114-119.
- 11) K. Tsuru, S. Takemoto, S. Hayakawa and A. Osaka: Proc. Mat. Res. Symp **599**(2000) 141-146.
- 12) A. Osaka, X. X. Wang, S. Hayakawa and K. Tsuru: Bioceramics **13**(2000) 263-266.
- 13) A. Osaka, X. X. Wang, S. Hayakawa and K. Tsuru: Bioceramics **13**(2000) 263-266.
- 14) M. Niinomi, T. Akahori, T. Yamaguchi, T. Kasuga, H. Fukui and A. Suzuki: J. Jpn. Inst. Metals **67**(2003) 604-613.
- 15) S. J. Li, R. Yang, S. Li, Y. L. Hao, Y. Y. Cui, M. Niinomi and Z. X. Guo: Wear **257**(2004) 869-876.
- 16) Y. L. Zhou, M. Niinomi, T. Akahori, H. Fukui and H. Toda: Mater. Sci. Eng. A **398**(2005) 28-36.
- 17) X. X. Wang, W. Yan, S. Hayakawa, K. Tsuru and A. Osaka: Biomaterials **24**(2003) 4631-4637.