研 究

リン酸水素カルシウム二水和物と水酸化カルシウムを出発原料とした水熱法による
ハイドロキシアパタイトコーティング

小野木伯薫, 田中 雅明, 橋田 俊之

東北大学大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-7.

New Processing Method for Hydroxyapatite Coating by Hydrothermal Techniques

Takamasa Onoki, Masa-aki Tanaka, Toshiyuki Hashida

Fracture and Reliability Research Institute, Grad. Sch. of Eng., Tohoku University, 6-6-11-7 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579.

Received July 11, 2005

SYNOPSIS

Solidification of hydroxyapatite (HA) and its coating on titanium (Ti) rod was achieved simultaneously by utilizing a hydrothermal hot-pressing (HHP) method at a low temperature of 135°C. A mixture of calcium hydrogen phosphate dehydrate (DCPD) and calcium hydroxide was used as a starting powder material for HA coating. Ti rod was treated with the alkali solution before HHP treatment. The powder mixture and the Ti rod were placed into a double layered capsule. The capsule was put into a batch type autoclave for hydrothermal treatment.

Pull-out tests were conducted to obtain an estimate of the interfacial property of the HA/Ti interface. The shear fracture strength obtained from the pull-out tests was approximately 4.0–5.5 MPa. In post-test observations after fracture tests, HA ceramics remained on Ti rod. It could be demonstrated that the fracture occurred into the HA ceramics, not into the HA/Ti interface. This observation suggests that the fracture property of the HA/Ti interface was close to or higher than that of the HA ceramics only.

KEY WORDS

Hydroxyapatite, Titanium, Hydrothermal Hot-pressing, Double Layered Capsule

1 目 的

ハイドロキシアパタイト: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (以下 HA と省略) は生体骨の主な無機成分であり, 骨と直接的に結合する¹⁾. よって HA セラミックスは生体活性セラミックスと呼ばれ, 骨修復材料として用いられている. しかしながら HA セラミックス単体では, 機械強度が不足しており, 大腿骨など大きな荷重の加わる部位には使用できない. 一方, Ti 系金属材料は高い生体適合性を有する金属材料であるが, 骨との直接的な結合は期待できない. そこで高い強度と生体適合性を有する Ti 系材料の表面に, HA セラミックスをプラズマ溶射コーティングしたものが人工関節, 人工歯根などの大きな荷重の加わる部位の骨置換材料として使用されている.

しかしながら, 溶射による HA コーティング層は基板金属に本質的には接合しておらず HA/Ti 界面強度が不足していることや, 超高温プロセスであるプラズマ溶射を用いるために HA の熱分解が発生し, これに起因する生体内での HA コー

ティングの消失等が指摘されており, これら問題の解決が望まれている. 我々はこれまでに, リン酸水素カルシウム二水和物 (DCPD) (以下 DCPD と省略) と水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) を出発原料に用い, 水熱ホットプレス法²⁾ (以下 HHP 法と省略) を用いた, 新しい HA/Ti 接合法を提案し³⁾, 接合界面近傍の元素分布⁴⁾, および HA/Ti 接合強度と HA セラミックス作製条件との相関を報告している⁵⁾. しかしながら, Ti 表面全体を均一に HA コーティングするには至っていなかった. そこで本報では, HHP 法の原理を応用した, 新しい HA コーティング方法について報告する.

2 方 法

2.1 HA コーティング

本研究において, HA セラミックスコーティングを作製するにあたり, Hosoi et al. の方法に従い⁶⁾, HHP 法を用いて, 式 (1) の化学反応を利用して HA を合成・固化し, 同時に Ti との

接合させた。

HAの出発原料は、リン酸水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: KANTO CHEMICAL CO., INC. 鹿1級・純度98.0%)と水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$: KANTO CHEMICAL CO., INC. 鹿1級・純度95.0%)である。これらをHAの化学量論組成である $\text{Ca/P}=1.67$ となるように秤量し、自動乳鉢で1h混合した。この反応の特徴は、DCPDの結晶水が約65°Cで解離を始めるため、この解離した結晶水を水熱反応溶媒に利用することにある。このため本法では通常水熱反応処理において必要とされる水は添加されておらず、見かけ上ドライパウダーの焼結手順と同じであるが本質的には機械的圧縮効果に加えて水熱反応を活用する方法である。本研究で目的としているHAとTiの接合においても水を添加せず、DCPDから解離する結晶水を利用する。

被HAコーティング材料として、工業用純Ti(ニラコ社; 純度99.5%)を直径1.5 mm, 長さ20 mmの丸棒を準備した(以下Tiと省略)。Tiは表面を1500番まで耐水研磨紙で仕上げた後純水およびアセトンで超音波洗浄を行った。より確実にHAを接合させるため、Tiは濃度5 mol/lの水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液とともに、密閉容器に入れ、温度150°Cで2時間処理した^{7,8)}。

上記のTiおよびHA出発原料を、カプセル内部に封入し、カプセル外部から熱と圧力をかける熱間等方静水圧プレス(HIP)を模倣した方法により、HAコーティングを施した。

用いたカプセルの構造の概略図をFig.1に示す。TiとHA出発原料を包むカプセルIは、FEP製熱収縮チューブである。材料を充填したFEPチューブの両端を金属製のクリップで留めることで、材料自体は流出させずに反応段階で発生する水をカプセルI両端から外部へ排出させることで、HHP法の原理が保たれる仕組である。カプセルIより搾り出された水は外側のポリ塩化ビニリデン製(旭化成: サランラップ)のカプセルII内に存在するアルミナ粉末(粒径3 μm)中に吸収されることとなる。

この二重構造をもったカプセルをバッチ式オートクレーブ中に入れ、水を伝熱および圧力媒体として使用することで等方熱間静水圧プレス(HIP)を模倣した状態を実現した。処理条件については、圧力40 MPa, 処理温度135°C, 処理時間は

Fig.1 Schematic illustration of the capsule for HA coating by hydrothermal method.

3~24 hとした。

2.2 界面強度試験

得られたHAコーティング材は、HA/Ti界面強度を評価するために引抜試験に供した。試験片の概略図をFig.2に示す。試料を樹脂中に片側10 mm程度埋入して固めた後、インストロン型材料試験機を用い、引張速度0.5 mm/minで引抜試験を実施し、荷重-変位曲線を得た。これより界面せん断強度 τ 、界面破壊エネルギー G をそれぞれ下記式(2), (3)より導出し、これらの値でHAコーティングの付着強度を評価した。

$$\text{界面せん断応力: } \tau = \frac{P_{\max}}{\pi d L} \quad (2)$$

$$\text{界面破壊エネルギー: } G = \frac{A}{\pi d L} \left(A = \int_0^L P d\delta \right) \quad (3)$$

ここで P は荷重, d は直径($\phi 1.5 \text{ mm}$), L は試験片の埋込深さ, δ は変位である。

また、得られたHA/Ti接合体のHAセラミックス部について、粉末X線回折(XRD)による生成相の同定を行った。

3 結果および考察

3.1 HAコーティング

オートクレーブ処理後、カプセルから取り出した試料は、Ti棒の表面全体に均一な厚さ約50 μm のHAコーティングが施されており、粘着テープによるピーリングによる簡便な離試験では容易にはく離しなかった。カプセルから取り出した試料の写真をFig.3に示す。カプセルの密封が不十分な試料は、HA自体が粉々になってはがれ、HAとTiは接合しなかった。よってカプセル内部が、外部とは完全に密封された空間でなければ、HAコーティングは実現できないものと考えられる。

Fig.2 Schematic illustration of the pull out test in a cross section view.

Fig.3 Photograph of the sample of HA coating on Ti rod.

Fig.4 Load-displacement curve of the HA coating on Ti rod autoclaved for 24 hours.

3.2 界面強度試験

得られたHAコーティング試料を、引抜試験に供したときの荷重-変位曲線の一例(圧力40 MPa, 温度135°C, 時間24 h)をFig.4に示す。荷重-変位曲線は190Nまで荷重がかかった時点でHAコーティング中をき裂が進展し(Fig.4中矢印部), その後一端荷重は低下するものの、直後に荷重はさらに増加し、その後漸減していった。

引抜試験後の試料の写真をFig.5に示す。右半分は事前にHAコーティングを機械加工により取り除かれているが、左半分のTi表面にはHAがまだ残留しているのが観察された。すなわちTi上にHAが残留しているために発生する引きずり抵抗の増加によって、せん断破壊発生後の引抜荷重増加がみられたものと考えられる。またTi上のHA残留は、引抜試験によるせん断破壊がHA/Ti界面ではなくHAコーティング中で起きていることを示唆しており、今回新たに開発したHAコーティング方法によるHA/Ti界面強度はコーティングそのもののせん断強度と同等ないし、それ以上であると推察される。Fig.4に示した荷重-変位曲線より界面強度を定量評価すると、上述のHAコーティング中のき裂進展時の応力: $\tau_i = 4.0 \text{ MPa}$, 最大荷重より算出されるせん断強度: $\tau_{max} = 5.0 \text{ MPa}$, 界

Fig.5 Photograph after pull-out test of the HA coating on Ti rod autoclaved for 24 hours.

Fig.6 Relationship between fracture properties and the autoclave treatment time.

面破壊エネルギー $G = 26.4 \text{ N/mm}$ と算出された。

いずれのオートクレーブ処理時間においても、Fig.5に見られるようにTi上にHAが残留しており、荷重-変位曲線も上記と同様の傾向が観察された。オートクレーブ処理時間ごとに5本以上強度試験を行った結果から算出された τ_i , τ_{max} , G の平均値をそれぞれ、オートクレーブ処理時間で整理したものをFig.6に示す。いずれの条件においても、 τ_i , τ_{max} ともに4.0 MPa以上の値が得られており、本法で作製されたHAコーティングは少なくともこの値以上の接合強度を有しているものと思われる。これまで我々は、圧力40 MPaの条件下では、オートクレーブ処理時間が12 hを越える場合、HA/Ti接合強度が大きく低下することを報告していたが⁵⁾, 本研究では、そのような傾向は認められなかった。これはTi表面をアルカリ溶液した効果によるものと考えられる^{7,8)}。

引張試験片から得られたHAコーティングのXRDによる生成相の同定結果をFig.7に示す。オートクレーブ処理時間12 h以上の試料については、未反応物質や不純物の存在は認められなかった。これは以前に我々が報告した傾向と同様である⁵⁾。以上の結果より、今回新たに開発したHAコーティング方法においても、以前に我々が報告した水熱ホットプレス法によるHA/Ti接合体と同様のHA生成プロセスを経ているものと考えられる。

4 結 言

本研究により、水熱ホットプレス法の原理を応用した新た

Fig.7 XRD profiles of the HA coatings treated for 3, 6, 12 and 24 hours, respectively.

なHAコーティング法が開発された。このHAコーティングは容易にはく離するものではなく、HA/Ti界面はHAコーティング自体と同等ないしそれ以上のはく離強度を有している。また135℃もの低温プロセスで作製されるHAコーティングは、従来の作製方法で懸念されているHAの熱分解がなく、純度の高いHAコーティングを作製し得る方法であることが示された。

文 献

- 1) H.Aoki: Hydroxyapatite, Ishiyaku-shuppan, (1999)1.
- 2) K.Yanagisawa: Suinetsu-kagaku hand book, Gihodoh shuppan, (1997)1.
- 3) T.Onoki, K.Hosoi and T.Hashida: "New Technique for Bonding Hydroxyapatite Ceramics and Titanium by Hydrothermal Hot-pressing Method", Scripta Materialia, 52(2005)767-770.
- 4) T.Onoki, K.Hosoi and T.Hashida: "GD-OES Analysis of the Interface between Titanium and Hydroxyapatite Ceramics Produced by Hydrothermal Hot-pressing Method", Trans. Mater. Res. Soc., 29(6)(2004)2929-2932.
- 5) T.Onoki, M.Tanaka, K.Hosoi and T.Hashida: "Effects of Pressure and Reaction Time on the Bonding of Hydroxyapatite Ceramics and Titanium by Hydrothermal Hot-pressing Method", Proceedings of the 15th Symposium on Functionally Graded Materials, (2004)1-4.
- 6) K.Hosoi, T.Hashida, *et al.*: "New Processing Technique for Hydroxyapatite Ceramics by the Hydrothermal Hot-pressing Method", J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)2771-2774.
- 7) T.Onoki, K.Hosoi and T.Hashida: "Bonding Property of Hydroxyapatite and Titanium Treated with Hydrothermal Alkali Solution", Proc. 5th ICSTR, USA, (2002)250-253.
- 8) T.Onoki, K.Hosoi and T.Hashida: "JOINING HYDROXY-APATITE CERAMICS AND TITANIUM ALLOYS BY HYDROTHERMAL METHOD", Key Engineering Materials, 240-242(2003)571-574.