研究論文

ハイドロキシアパタイト溶射皮膜／Ti-6Al-4V 合金界面におけるバナジウムの化学状態調査

村上 隆幸^{1,2*}, 野田 岩男¹, 池田 潤二¹, 中平 敦²¹京セラメディカル株式会社研究部, 〒532-0003 大阪市淀川区宮原3丁目3-31.²大阪府立大学大学院工学研究科, 〒599-8531 堺市中区学園町1-1.

Investigation of Chemical State of Vanadium at the Interface Between Thermal Sprayed Hydroxyapatite Coating and Ti-6Al-4V Alloy Substrate

Takayuki MURAKAMI^{1,2*}, Iwao NODA¹, Junji IKEDA¹ and Atsushi NAKAHIRA²¹Research Department, KYOCERA Medical Corp., 3-3-31 Miyahara, Yodogawa-ku, Osaka 532-0003, Japan.²Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai 599-8531, Japan.

Received March 25, 2015; Revised April 27, 2015; Accepted April 28, 2015

ABSTRACT

Generally, hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V orthopedic implant is performed by the high temperature process such as for example plasma spraying or flame spraying. The chemical state of the vanadium at the boundary of Ti-6Al-4V substrate and hydroxyapatite coating layer sprayed by flame spraying was investigated. The adhesive strength between coating and substrate were measured, and the interface was investigated by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX). X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption near edge structure (XANES) spectrum show that the diffusion of vanadium element and titanium element was not detected at the interface between hydroxyapatite and Ti-6Al-4V substrate, and the existence of the new reaction phase was not also detected. It is suggested that vanadium exists in Ti-6Al-4V alloy.

KEY WORDS

flame spraying, hydroxyapatite, Ti-6Al-4V, vanadium, XANES

1 緒 言

変形性関節症や関節リウマチなどの関節疾患は、症状が進行すると激しい痛みを生じ、さらには歩行が困難になることがある。このような関節疾患に対して、関節機能の回復を目的として、人工物で構成される人工関節を疾患部位の一部または全体と置き換える手術が人工関節置換術である。人工関節にとって重要な性能として、摺動特性と骨との固定性が挙げられる。特に年間10万症例を超える人工股関節置換術において、骨とインプラントとを直接結合させる表面処理を施したセメントレスタイプの人工関節が全体の8割を占めるまで増加している¹⁾。そのコーティング材として使用されるのが、優れた生体親和性と骨伝導性を有するハイドロキシアパタイトであり、主に溶射法によりチタン基材にコーティングされる。

ハイドロキシアパタイトは、様々なイオンに対して高いイ

オン交換能や吸着能を有しており、医療用としてだけでなく、工業分野における触媒関連材料、環境浄化用材料など幅広い利用が検討されている。そして、従来からハイドロキシアパタイトに新たな付加価値を持たせるため、積極的な各種金属イオンの導入研究が多く行われてきた²⁻⁹⁾。

チタン材料は優れた生体親和性、強度および耐食性を有することから、整形外科分野において人工関節などの力学的強度が必要とされる部位へ多用されており、その大部分を $\alpha + \beta$ 型チタンのTi-6Al-4V合金が占める。しかし、構成元素の1つであるバナジウムは、化合物を用いた毒性試験において強い毒性があることが示唆されている¹⁰⁾。また、バナジウム元素は2価から5価までの価数を取ることができ、一般的に価数が高いほど高い毒性を有していることが知られている。耐食性の高いTi-6Al-4V合金からのバナジウムイオンの溶出と生体への影響に関する因果関係は明らかではないが、バナジウムイオン溶出の懸念を払拭するため、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Moなどのバナジウムフリーのチタン

*Corresponding author, E-mail: takayuki.murakami@kyocera-md.jp

合金が開発され、既に臨床応用されている¹¹⁾。

チタン合金をはじめとするインプラント材へのハイドロキシアパタイトコーティングは主にプラズマ溶射やフレイム溶射等の高温プロセスで行われ、溶融したハイドロキシアパタイト粒子は基材上に密に堆積することで、基材と高い密着強度を得ることができる。しかし、Ti-6Al-4V 合金とハイドロキシアパタイトとの界面近傍における化学的状态については不明な点が多い。本研究では、溶射法により作製した Ti-6Al-4V 合金基材上のハイドロキシアパタイト溶射被膜について、基材界面における各種元素の化学状態を調査した。

2 実験方法

溶射用粉末はハイドロキシアパタイト粉末（京セラメディカル（株）製 ISO13779-6 に準拠）を用いた。基材には、#180 のアルミナブラストで粗面化しアルコール中で超音波洗浄した Ti-6Al-4V (ELI) 合金製の $\phi 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の円板および $\phi 25.4 \text{ mm} \times 6.4 \text{ mm}$ の円柱を使用した。アセチレントーチを熱源（約 2700°C ）とする実験用フレイム溶射装置（エリコンメテコ社製）を使用し、大気中にて約 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の厚みで溶射した（Fig. 1 参照）。その後、Ti-6Al-4V 合金表面で酸化を起こさず、溶射皮膜中のハイドロキシアパタイト結晶を成長させるため、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ の条件で真空熱処理を実施した。真空熱処理前のサンプルおよび真空熱処理後の試験片をそれぞれ HAC-N、HAC-H とした。

$\phi 25.4 \text{ mm} \times 6.4 \text{ mm}$ の円柱で作製した HAC-H において、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜と Ti-6Al-4V 合金との界面の密着強度を測定するため、ASTM F 1147-05 に準拠して、オートグラフ（株式会社島津製作所製）にて $n = 5$ で静的引張強度試験を実施した（クロスヘッドスピード： 2.5 mm/min ）。また、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜を基材より一部剥離した状態の HAC-N および HAC-H をそれぞれエポキシ樹脂に包埋し、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜と Ti-6Al-4V 合金の剥離断面部をクロスセクションポリリッシャ（日本電子製）にて研磨加工後、SEM（日立製作所製）にて観察を行い、EDX 分析によりバナジウム、チタンおよびカルシウムの元素マッピングを実施した。また、HAC-H において Ti-6Al-4V 合金基材よりハイドロキシアパタイト溶射皮膜を剥離し粉碎した粉末 0.1 g を準備し、30% 硝酸に溶解したあと、チタン含有量を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES）（島津製作所製）により、バナジウム含有量を誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）（アジレント・テクノロジー製）により定量分析した。HAC-N、HAC-H のそれぞれのハイドロキシアパタイト溶射皮膜を純チタン板より剥離、粉碎した粉末に対して、CuK α 線を使用した XRD 測定装置（スベクトリス社）にて XRD パターンを取得した。測定条件は、45 kV、40 mA の管球出力で、測定範囲は $2\theta = 20 \sim 50^\circ$ で実施した。また、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜中のバナジウムおよびチタンの局所構造を調査するため、ビームライン BL14B2（SPring-8, JASRI）において ^{19}Ge -SSD 検出器を用いた蛍光法による X 線吸収微細構造（XAFS）測定を実

Fig. 1 Schematic illustration of Flame Spraying System.

Fig. 2 The XAFS measuring surface, a) A-Side, b) B-side.

施し、バナジウムの K 端およびチタンの K 端の X 線吸収端近傍構造（XANES）スペクトルを取得した。分光結晶として Si(111) を用い、バナジウムの K 端では測定範囲： $22.7 \sim 18.6^\circ$ 、チタンの K 端では測定範囲： $25.3 \sim 23.0^\circ$ 、dwell time を 200 ms の条件で Quick スキャンモードにより積算回数 5 回の条件で測定を行った。なお、XAFS 測定は Fig. 2 (a) のようにハイドロキシアパタイト溶射皮膜の表面（A-side）に対して表面から X 線を入射して実施した。また、別途 XAFS 測定用として、Ti-6Al-4V (ELI) 合金製の $\phi 25 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の円板に対して上記と同条件にて約 $400 \mu\text{m}$ の厚みでハイドロキシアパタイト粉末を溶射後、真空熱処理を施した（以下 400HAC-H）。作製した 400HAC-H のハイドロキシアパタイト溶射皮膜を基材より剥離し、基材と接着していたハイドロキシアパタイト溶射皮膜の剥離面（B-side）に対しても同様に、蛍光法による XAFS 測定を実施した（Fig. 2 (b)）。また、参照試料として、バナジウムの K 端では、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V (metal)、Ti-6Al-4V (ELI) 合金、チタンの K 端では TiO_2 (Rutile)、 TiO_2 (Anatase)、Ti-6Al-4V (ELI) 合金を使用した。

3 結果および考察

HAC-H における、ASTM F 1147-05 に準拠したハイドロキシアパタイトと Ti-6Al-4V 合金との密着強度は、平均 68.2 MPa （標準偏差： 6.5 MPa ）であった。本試験と類似した試験方法で実施する国際規格 ISO13779-2 では、ハイドロキシアパタイトの溶射皮膜の密着強度のクライテリアを 15 MPa 以上としており¹²⁾、作製した HAC-H におけるハイドロキシアパタイト溶射皮膜と Ti-6Al-4V 合金基材との界面は非常に強固に密着していたと考えられる。HAC-N および HAC-H におけるハイドロキシアパタイト溶射皮膜の断面 SEM 写真および EDX 分析によるマッピング分析結果をそれぞれ Fig. 3、Fig. 4 に示す。HAC-N および HAC-H ともにハイドロキシアパタイト溶射皮膜の厚みは約 $30 \mu\text{m}$ であった。また、HAC-N および HAC-H ともに、EDX 分析の結果から、

Fig. 3 The cross-sectional SEM image and EDX mapping images of HAC-N (non- heat treated).

Fig. 4 The cross-sectional SEM image and EDX mapping images of HAC-H (heat treated).

Table 1 Elemental contents of vanadium and titanium in HAC-H (heat treated).

	V content (μg/g)	Ti content (μg/g)	V/Ti mass ratio
HAC-H	16	370	0.43

ハイドロキシアパタイト溶射皮膜内部にチタン元素およびバナジウム元素の存在は確認されず Ti-6Al-4V 合金基材との界面近傍において、バナジウム元素およびチタン元素のハイドロキシアパタイト溶射皮膜内部への明確な拡散は確認されなかった。Table 1 に HAC-H の Ti-6Al-4V 合金基材より剥離したハイドロキシアパタイト溶射皮膜における ICP-AES および ICP-MS により測定したチタンおよびバナジウムの含有量を示す。ハイドロキシアパタイト溶射皮膜 1 g あたりに換算すると、バナジウムが 16 μg, チタンが 370 μg 存在し、チタン含有量に対するバナジウムの含有量の重量比 (V/Ti 重量比) を計算すると 0.43 であった。一方、Ti-6Al-4V 合金における V/Ti 重量比は 0.44 (理論値) であるため、HAC-H より剥離したハイドロキシアパタイト溶射皮膜と Ti-6Al-4V 合金の V/Ti 重量比は非常に類似していると言える。

Fig. 5 に HAC-N および HAC-H の X 線回折パターンを示

Fig. 5 XRD patterns of HAC-N (non- heat treated) and HAC-H (heat treated).

Fig. 6 V K-edge XANES spectra of HAC-N (non- heat treated) and HAC-H (heat treated) on each A-Side.

す。溶射直後の溶射皮膜の X 線回折パターンは高温環境下における粒子の溶融に伴う低結晶化またはアモルファス化によりブロードなプロファイルであったが、真空熱処理によりシャープなピークとなり、ハイドロキシアパタイトの結晶化が進行したことが確認された。HAC-N および HAC-H の両方において、XRD パターン上ではバナジウムおよびチタンに由来する化合物のピークの存在は確認されなかった。

ハイドロキシアパタイト溶射皮膜の A-Side における HAC-N, HAC-H および各種参照試料のバナジウムの K 端における XANES スペクトルを Fig. 6 に、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜の A-Side における HAC-H および各種参照試料チタンの K 端における XANES スペクトルを Fig. 7 に示す。

Fig. 7 Ti K-edge XANES spectra of HAC-H (heat treated) on A-Side.

バナジウムおよびチタンの存在量が微量であったことから鮮明なスペクトルは得られなかったが、チタンおよびバナジウムの XANES スペクトル両方とも参照試料の Ti-6Al-4V 合金と類似のスペクトル形状を示しており、Ti-6Al-4V 合金中のチタンとバナジウムと同様の化学結合状態であることが推察された。しかしながら、溶射皮膜上面からの X 線入射であることから基材の Ti-6Al-4V 合金まで X 線が到達していることが懸念されたため、400HAC-H から剥離したハイドロキシアパタイト溶射皮膜の剥離面 (B-Side) を測定面としてバナジウムの K 端における XANES スペクトル取得した。その結果を Fig. 8 に示す。こちらのスペクトルにおいても、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜中のバナジウムの XANES スペクトルは Ti-6Al-4V 合金内のバナジウムと同様のスペクトルを有することが確認された。

① EDX 分析結果よりハイドロキシアパタイト溶射皮膜内部にバナジウム元素およびチタン元素の明確な拡散が確認されなかったこと、② Ti-6Al-4V 合金基材より剥離したハイドロキシアパタイト溶射皮膜を ICP により測定した結果、チタンとバナジウムが検出され、それぞれの含有量が Ti-6Al-4V 合金と一致していること、③ XANES スペクトルより Ti-6Al-4V 合金基材とハイドロキシアパタイト溶射皮膜界面に存在するバナジウムとチタンは、Ti-6Al-4V 合金中のチタンとバナジウムと同様の化学結合状態であることから、Ti-6Al-4V 合金基材より剥離したハイドロキシアパタイト溶射皮膜に存在したバナジウムおよびチタンは、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜を Ti-6Al-4V 合金基材より強制的に剥離した際に基材より滑落した Ti-6Al-4V 合金粒子の成分であること示している。EDX 分析にて界面付近でバナジウム、チタンが検出されなかった理由として、滑落した Ti-6Al-4V 合金粒子は非

Fig. 8 V K-edge XANES spectra of HAC-H (heat treated) on B-Side.

常に少量であり、かつ剥離界面の極表面に局在していたためと溶射皮膜断面からは検知できなかったためと考えられる。また、XANES 測定結果より、強固に密着した Ti-6Al-4V 合金基材とハイドロキシアパタイト溶射皮膜界面において、バナジウムを構成元素とする新しい反応相の生成もなかったことを示唆している。

恩田らは、水熱法によりハイドロキシアパタイトのリン酸基にバナジン酸を置換した $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ を合成している。低温で合成したにも関わらず結晶性が高く、すべてのリン酸基をバナジン酸に全置換させた $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$ まで合成可能であったと報告している⁹⁾。また、金田らは、湿式合成法によりバナジン酸含有アパタイトを合成し、800 °C の熱処理により $\text{Ca}_9(\text{VO}_4)_5(\text{HVO}_4)(\text{OH})$ になり、バナジウムの K 端の XAFS 測定結果よりバナジウムは 5 価のバナジン酸アニオンとしてアパタイト構造に取り込まれていると報告している¹³⁾。我々が作製した Ti-6Al-4V 合金上のハイドロキシアパタイト溶射皮膜に対する ICP による元素分析およびバナジウムの K 端およびバナジウムの K 端の XAFS 測定結果からは、バナジウムがハイドロキシアパタイト構造中へ固溶していることを示す結果は得られなかった。約 2700 °C におけるハイドロキシアパタイトの溶融、それに伴う低結晶化もしくはアモルファス化のプロセスにおいて、基材の Ti-6Al-4V 合金と接触しても材料間で界面反応は生じることはなく、Ti-6Al-4V 合金以外のバナジウム由来の化合物の生成は起こらなかったことを示唆している。すなわち、ハイドロキシアパタイト溶射皮膜界面におけるバナジウムは非常に安定な Ti-6Al-4V 合金として存在しており、溶射皮膜または基材界面からのバナジウムイオンの溶出の懸念は少ないと考えられる。

4 結 言

フレーム溶射法により Ti-6Al-4V 合金基材にハイドロキシアパタイト粉末を溶射し, その溶射皮膜界面における SEM 観察および XANES 測定によりバナジウムの化学状態を調査した. その結果, 取得した XANES スペクトルより, ハイドロキシアパタイト溶射皮膜界面におけるバナジウムは Ti-6Al-4V 合金として存在しており, その他の化合物の存在は確認されなかった.

5 謝 辞

本研究における XAFS 測定は, 公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の実験課題 (2012B1312) として, Spring-8 のビームライン BL14B2 にて実施した. なお, 本稿に記載した研究成果を得るために多大なご指導およびご協力を頂いた, 東北大学の佐藤充孝先生, 大阪府立大学の学生の皆様に深く感謝申し上げたい.

文 献

- 1) Yano Research, Medical Bionics (Artificial Organs) Market 2013, (2014) 267-353.
- 2) K. Shiba, A. Nakahira, S. Yamaguchi, K. Sakamoto, K. Kijima, M. Okazaki: "Effect of additive on Microstructure and sintering of Hydroxyapatite", Bioceramics: Proceedings of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine, World Scientific (1998) 731-734.
- 3) A. Nakahira, M. Horimoto, S. Nakamura, S. Ishihara, H. Nagata, T. Kubo, C. Karatani: "Synthesis and Evaluation of High performance Modified Hydroxyapatite", Journal of Ion Exchange, **18** (2007) 306-309.
- 4) A. Nakahira, S. Nakamura, M. Horimoto: "Synthesis of Modified Hydroxyapatite (HAP) Substituted With Fe Ion for DDS Application", IEEE Transactions on Magnetics, **43** (2007) 2465-2467.
- 5) A. Onda, S. Ogo, K. Kajiyoshi, K. Yanagisawa: "Hydrothermal synthesis of vanadate/phosphate hydroxyapatite solid solutions", Materials Letters, **62** (2008) 1406-1409.
- 6) K. Nakata, T. Kubo, C. Numako, T. Onoki, A. Nakahira: "Synthesis and Characterization of Silicon-Doped Hydroxyapatite", Materials Transactions, **50** (2009) 1046-1049.
- 7) G. Renaudin, E. Jallot, JM. Nedelec: "Effect of strontium substitution on the composition and microstructure of sol-gel derived calcium phosphates", Journal of Sol-Gel Science and Technology, **51** (2009) 287-294.
- 8) F. Ren, R. Xin, X. Ge, Y. Leng: "Characterization and structural analysis of zinc-substituted hydroxyapatites", Acta Biomaterialia, **5** (2009) 3141-3149.
- 9) K. Matsunaga, H. Murata, T. Mizoguchi, A. Nakahira: "Mechanism of incorporation of zinc into hydroxyapatite", Acta Biomaterialia, **6** (2010) 2289-2293.
- 10) A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita: "Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells", Journal of Biomedical Materials Research, **39** (1998) 331-340.
- 11) K. Maehara, K. Doi, T. Matsusita, Y. Sasaki: "Application of Vanadium-Free Titanium Alloys to Artificial Hip Joints", Materials Transactions, **43** (2002) 2936-2942.
- 12) ISO13779-2, Implant for surgery—hydroxyapatite—Part 2: Coating of hydroxyapatite, International Organization for Standardization (2008)
- 13) K. Kaneda, T. Hara, N. Hashimoto, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa: "Creation of a monomeric vanadate species in an apatite framework as an active heterogeneous base catalyst for Michael reactions in water", Catalysis Today, **152** (2010) 93-98.