研 究

ジルコニア強化結晶化ガラスの組織と生体活性機能

春日 敏宏^{☆2}, 宇野 智子^{☆1}, 吉田 昌弘^{☆1}
越阪部基延^{☆1}, 生嶋 明^{☆1}

^{☆1} HOYA 陶材料研究所, 〒196 昭島市武蔵野3-3-1.

^{☆2} HOYA 陶材料研究所, [(現) 名古屋工業大学材料工学科, 〒466 名古屋市昭和区御器所町.]

Microstructure and Bioactivity of Zirconia-toughened Glass-ceramics

Toshihiro Kasuga^{☆2}, Tomoko Uno^{☆1}, Masahiro Yoshida^{☆1}
Kinobu Osakabe^{☆1} and Akira J. Ikushima^{☆1}

^{☆1} Materials Research Laboratory, Hoya Corporation, 3-3-1 Musashino, Akishima 196.

^{☆2} Hoya Corporation, [Present Address: Dept. Mater. Sci. & Engng., Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho Showa-ku, Nagoya 466.]

Received August 3, 1992

Bioactivity of zirconia-toughened glass-ceramic composites was evaluated in terms of their surface reaction in simulated body fluid. The bioactivity was degraded by introducing large amounts of zirconia. TEM observation revealed that Ca in the glass-ceramic particles reacted with the zirconia during sintering, and that the decrease in Ca in the particles degraded the bioactivity of the composites. In this study, the optimum composition and preparation process are determined for high-strength and bioactive ceramics.

1 緒 言

BioglassTMと呼ばれる生体骨と直接化学結合する(生体活性)ガラス材料がHench¹⁾によって開発されて以来, 種々の生体活性セラミックスが提案されている. アパタイトとウォラストナイトを含有するCaO-P₂O₅-SiO₂-MgO系結晶化ガラスは, 高い生体活性機能を持ち, 比較的高い強度(曲げで200~250MPa)を示す²⁾. しかし, 人工歯根のように用途によっては, 非常に高い強度が要求されることがある. 我々は, 広範囲な用途開発のために, この結晶化ガラスをジルコニアで強化したコンポジットを作製したことを報告してきた^{3)~6)}. この材料の強度はジルコニア添加量の増大とともに向上し, たとえば, 30

vol%のジルコニア添加で600MPa, 50vol%で800MPaという高い曲げ強度を示す⁵⁾.

ジルコニア強化結晶化ガラスは結晶化ガラス粉末とジルコニア粉末の混合物を焼結して得られる⁶⁾. 結晶化ガラス粉末およびジルコニア粉末の焼結性や粒径を変化させることにより, 得られる焼結体の微構造が異なることを報告している^{3)~5)}. すなわち,

A: 結晶化ガラスマトリックス中に0.2~3.0μmのジルコニア焼結体粒子が分散された構造のものと,
B: 0.1~0.2μmの結晶粒子からなるジルコニア焼結体マトリックス中に結晶化ガラス粒子が分散された構造のもの,

の2タイプの焼結体 that 得られる(以下, それぞれ,

複合結晶化ガラスA, 複合結晶化ガラスBと称す). このような組織の違いは生体活性機能に影響を及ぼすことが予想される. 本研究では, インビトロ法を用いてジルコニア強化結晶化ガラスの組織形態の違いが生体活性機能に及ぼす影響を調べた.

2 実験方法

2.1 試料の調製

生体活性結晶化ガラスの親ガラスとジルコニア粉末⁹⁾の組成をTable 1に示した. この親ガラスは, Table 1のバッチ混合物を白金坩堝中1550℃で1時間溶融し急冷して得た. 複合結晶化ガラスA, Bの作製方法の詳細は先に報告されているが, 概ね以下のとおりである.

(a) 複合結晶化ガラスA^{3) 4) 5)}

まず, ジルコニア粉末を相対密度99%以上まで焼結させておき, これを平均1 μ m程度まで粉砕したものを親ガラスと混合した. これらの粉砕, 混合にはジルコニアボールミルを用い, エタノールを用いて湿式で行った. この混合粉末を1150℃, 2時間カーボン型に入れ, ホットプレス焼成して複合結晶化ガラスAを得た. したがって, 複合結晶化ガラスAはガラスの粘性流動によって緻密化される.

(b) 複合結晶化ガラスB⁶⁾

親ガラスを1150℃, 2時間再加熱して結晶化させた. この結晶化ガラスは約15%のアパタイトと約70%のウォラストナイトを含有する. これを平均1~2 μ mの粒度にまで粉砕した. この粉末結晶化ガラスとジルコ

ニア粉末をエタノール中でボールミル混合した. 乾燥した混合粉末を冷間等方加圧成形(CIP)し, これを1200℃, 2時間焼成し, 予備焼成体とした. この予備焼成体をさらに1200℃, 1時間, 196MPaでポストシンタリングして複合結晶化ガラスを得た. このように, 複合結晶化ガラスBは, はばジルコニア粉末の焼結により緻密化される.

2.2 評価方法

生体活性なガラス, 結晶化ガラス, セラミックスは, 擬似体液中でその材料表面にアパタイトを形成することが報告されている⁷⁾. このアパタイト形成能力は生体活性と関係がある. この方法は, 系統的な組成の変化に対する生体活性の変化を予想できるものである⁸⁾. そこで, 37℃の擬似体液中に28日浸漬した後, アパタイトの表面に生成能力をX線回折により調べた. 擬似体液中に浸漬する前のアパタイトの(002)の回折強度(I_0)と擬似体液浸漬後の回折強度(I_a)を測定し, ここでは I_a/I_0 をアパタイトの生成能力と定義した. 擬似体液は, Na⁺ 142.0, K⁺ 5.0, Mg²⁺ 1.5, Ca²⁺ 2.5, Cl⁻ 148.8, HCO₃⁻ 4.2, HPO₄²⁻ 1.0 (mM)に, トリスヒドキシメチルアミノメタン50mM, 塩酸45mMを添加してpH7.3に調整した水溶液である. 試料のサイズは15×15×1mm³とし, 水溶液は100mlとした.

通常のイオンシニング法によって得られた薄片を用いて複合結晶化ガラスの組織を透過電子顕微鏡(TEM)観察した. X線エネルギー分散分光法(EDS)により組成分析も行なった.

3 結果と考察

Fig. 1は, 複合結晶化ガラスのジルコニア含量と擬似体液中でのアパタイト生成能力の関係である. このアパタイト生成能力は, 複合結晶化ガラス中の結晶化ガラス含有率が少なくなっても, 結晶化ガラスそのものの生体活性機能が低下していなければ一定値を示すはずである. 複合結晶化ガラスAについては, ジルコニア量(Vf)40vol%までアパタイト生成能力の低下は見られなかったが, 50vol%以上になると急激に低下した. 一方, 複合結晶化ガラスBのアパタイト生成能力は, ジルコニア量が増すにつれ徐

Table 1. Compositions of Raw Materials

Glass	Zirconia*
CaO : 47.7 (wt%)	Y ₂ O ₃ : 4.65 (wt%)
SiO ₂ : 43.8	ZnO : 0.19
P ₂ O ₅ : 6.5	SiO ₂ : <0.1
MgO : 1.5	TiO ₂ : <0.1
CaF ₂ : 0.5	Al ₂ O ₃ : <0.01
	Fe ₂ O ₃ : <0.01
	ZrO ₂ : bal.

*BET specific area of 15~17m², Nippon Soda Co.

徐に低下した。なお、犬の頸骨または大腿骨に試料を埋入し、2ヵ月後の骨との接合力を調べると、複合結晶化ガラスB (Vf30%)は結晶化ガラスと同程度に骨組織と強く結合していたが、複合結晶化ガラスB (Vf50%)の生体活性はかなり低下し、骨との接合強度は結晶化ガラスのその1/5以下であった。

Fig.2は、ジルコニアVf30%, 50%の複合結晶化ガラスのTEM写真である。EDSより、結晶化ガラスは明るく見え、ジルコニアはやや暗く見える粒子である。複合結晶化ガラスA, Bともに、Vf50%になるとジルコニア粒子が結晶化ガラスを取り囲んだ構造になってくる。Kokubo¹⁰⁾によれば、結晶化ガラスの生体活性は結晶化ガラス中のガラス相、ウォラストナイト相から Ca^{2+} 、 HSiO_3^- イオンが生体内に溶解出し、生体液中のイオンと反応することによって達成される。結晶化ガラスが完全に閉じ込められると生体液

Fig.1 X-ray diffraction intensity ratio of apatite crystal (Ia/Ib) before and after in vitro test.

Composite A

Composite B

Fig.2 TEM photographs of the composites. Numbers in the photos indicate zirconia content (vol%).

と結晶化ガラス粒子とが反応することができなくなり、複合結晶化ガラスとしての生体活性機能が低下することになる。

Fig.3は、複合結晶化ガラス中の結晶化ガラス部分のCa, SiをEDSにより組成分析した結果である。複合結晶化ガラスAでは、ジルコニア量が増すと若干のCa量の減少, Si量の増加があった。一方、複合結晶化ガラスBでは、ジルコニア量が増すにつれて組成が大きく変化しており、Aとはかなり異なっていた。Ca量が極端に減少し、その結果Si量が増加している。なお、A, Bとも、P, Mgについてはほとんど変化はなかった。Ohtsukiら¹¹⁾は、Ca量が少なくSi量の多いガラスではアパタイトが生成しにくくなることを報告している。アパタイトの生成能力の低下は、作製工程で生じたCa量の減少による影響が大きいと考えられる。複合結晶化ガラスBの場合、ジルコニア粒子が焼結する際に、結晶化ガラス粒子と反応して結晶化ガラス中のCa濃度が減少する⁸⁾。一方、2.1で述べたように、複合結晶化ガラスAでは、ほとんどジルコニアと結晶化ガラスの反応はみられない。この違いは複合結晶化ガラスAとBの作製方法が大きく異なることに起因している。複合結晶化ガラスAでは、予め一旦焼結させたジルコニアをガラスマトリックスに分散させる方法をとっている。すなわち、緻密化はガラス自身の粘性流動のみによるもので、このガラス粉末の焼結後結晶化させる。したがって、ジルコニアの新たな焼結は起らない。

我々は先に、結晶化ガラス単体と複合結晶化ガラスBの生体内での強度の変化について犬の皮下に埋入して調べた結果を報告している¹²⁾。結晶化ガラスは体液との反応層の厚さが埋入期間とともに厚くなり、3ヵ月で50 μ m以上に達したのに対し、複合結晶化ガラスBでは、3ヵ月で10 μ m程度であった。結晶化ガラスの強度は低下の傾向を示したが、複合結晶化ガラスBではほとんど低下しなかった。結晶化ガラスからのイオンの溶出と反応層の生成は強度を低下させる可能性が高い。複合結晶化ガラスAは、ジルコニア粒子が結晶化ガラスマトリックス中に埋め込まれた構造をしているので、結晶化ガラスからのイ

Fig.3 Ca and Si contents in the glass-ceramic particles in the composites analyzed by EDS.

オンの溶出と生体液との反応による強度の変化に留意しておく必要がある。

4 結 論

複合結晶化ガラスAは、結晶化ガラスの高い生体活性機能を維持できるものの、生体内での強度の低下が懸念される。一方、複合結晶化ガラスBは、やや生体活性が低下するものの、強度低下しにくいと考えられるので、長期に渡って使用できる高強度バイオセラミックスとして好ましいであろう。

文 献

- 1) L.L.Hench: Proc.10th Intern'l Cong.Glass, (1974) No.9, 30.
- 2) T.Kitsugi, T.Yamamuro, T.Nakamura, T.Kokubo: J. Biomed. Mater. Res., 23 (1989) 631.
- 3) 中島紀一, 春日敏宏: セラミックス論文誌, 97 (1989) 256.
- 4) T.Kasuga, K.Nakajima: Clin. Mater., 4 (1989) 285.
- 5) T.Kasuga, K.Nakajima: Bioceramics 2, (1990) 303.
- 6) T.Kasuga, K.Nakajima, T.Uno, M.Yoshida: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 1103.
- 7) T.Kokubo, T.Hayashi, S.Sakka, T.Kitsugi, T.Yamamuro, M.Takagi, T.Shibuya: Ceramics in Clinical Applications, Elsevier, (1987) 175.
- 8) T.Kasuga, M.Yoshida, A.J.Ikushima, M.Tsuchiya, G.Kusakari: J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 1884.
- 9) N.Kimura, H.Okamura, J.Morishita: Advanced Ceramics 24, American Ceramic Society, (1988) 183.
- 10) T.Kokubo: Handbook of Bioactive Ceramics 1, CRC Press, (1990) 41.
- 11) C.Ohtsuki, T.Kokubo, K.Takatsuka, T.Yamamuro: J. Ceram. Soc. Jpn., 99 (1991) 1.
- 12) T.Kasuga, M.Yoshida, A.J.Ikushima, M.Tsuchiya, H.Kusakari: Materials in Medicine, (1992) in press.