歯科インプラントへの適用を想定した多孔質チタン複合材料の製作と評価

坂本　裕紀 [1]・川上　雄二 [2]

[1] 機械工学科，[2] 久留米高専 材料システム工学科

チタンは人体に無害で組織適合性に優れているため，生体材料として使用されているが，チタンの弾性係数は骨の弾性係数とは異なるため，骨と直接結合させることは困難とされる．その解決策として，チタンを多孔質にすることが挙げられる．多孔質化することで骨の弾性係数に近似が可能であり，更に，骨が気孔に浸透することで強い結合が期待できる．本研究では，歯科インプラントを想定した多孔質チタン複合材料を製作する目的で，リン酸カルシウムをチタン粉末に添加した試料を放電プラズマ焼結(SPS)法により焼結した．重量比を変えた試料を評価した結果，機械的性質は重量比5%まで保持されることを明らかにし，多孔質チタンの特性を生かしながら生体適合性の向上を期待できることが分かった．

キーワード：多孔質チタン，放電プラズマ焼結，インプラント

１．緒言

純チタン及びチタン合金は軽量で耐熱性・耐腐食性に優れた金属材料として，航空機・化学プラント・潜水艦と用途が多岐に渡る．また，人体に無害で組織適合性が良いため，現在歯科インプラントなどの歯科臨床によく用いられている [1]．しかし，チタンと骨の弾性係数が異なることから（チタン：105～110GPa，人骨：17～20GPa）[2]，ストレスシールディングが発生し，骨と直接結合しにくいことが問題となっている．チタンインプラントの治療期間は，一般に約 6～12 ヶ月を要するといわれる．よって，歯科インプラントは人体への強固な早期結合が求められている．解決策として，チタンを多孔質化する方法がある．チタンの多孔質化は，骨の弾性係数に近似できるほか，チタンの表面積が増加し，また気孔に骨が侵入することによって強固な結合が期待できる [3,4]．多孔質チタンの最も簡単な製作法として，粉末の粒子間隙を利用して気孔を形成させる粉末焼結法が多く研究されている．特に放電プラズマ焼結（SPS : Spark Plasma Sintering）法はホットプレスなどの従来法に比べエネルギー制御性，短時間焼結などにおいて優れており，従来法より 200～500 ℃ほど低い温度域で，5～20 分程度の短時間で焼結あるいは焼結結合を可能とする材料合成加工技術である [5]．しかし，多孔質チタンをインプラントに用いるには強度，弾性係数が不足している状態であり，それらの改善が求められている．

現在，純チタンとチタン合金の研究は進んできてはいるものの，多孔質チタンの医療応用に関する研究は進んでいない．また，今まで多孔質チタンを用いた歯科インプラントでの in vivo 実験が行われた例は少ない．in vivo 実験とはマウスなどの実験動物を用い，生体内に直接被験物質を投与する実験である．生体内や細胞内での反応を検出し，ヒトに対する化学物質の影響を評価するためのより正確な情報が得られることが期待される．その為，多孔質チタンインプラントの実用化のために in vivo 実験は必須である．本研究では，実際に歯科インプラントに用いるための多孔質チタン複合材料の研究を行った．従来はチタン粉末のみで試料を製作していたが [6]，骨との早期結合性という面で実用化に向けて不安な部分がある．したがって，今年度は放電プラズマ焼結(SPS：Spark Plasma Sintering)によって試料を製作する際に，骨類似の成分を有する二リン酸カルシウム $CaHPO_4$ を添加し，歯科インプラント製作した．その後，骨への埋入時に最適な強度，早期結合性と多孔性を有する多孔質チタン複合材料の医療応用の前段階として，圧縮試験，SEM 観察，XRD を用いた成分分析の物性評価を行った．

２．供試材

多孔質チタンの試料には粒度 125μm アンダーの球状純チタン粉末を用い，放電プラズマ焼結(SPS)によって製作した．Fig.1 に SPS の概略図とダイスとパンチの画像を示

す．ダイスに粉末を投入し，カーボンシートとパンチで挟み，上下両側からパルス電流を印加し，加圧する．その際の加圧力とジュール熱によって粉末を焼結させる．チタン粉末とリン酸カルシウムの複合材料は，リン酸カルシウムとチタン粉末の重量比を変化させ，SPS を行うことで製作した．

昨年の研究より，SPS の焼結条件は圧縮力を 30 MPa，焼結温度 570℃を一定とし，保持時間 15 分間で製作した．製作した複合材料は，直径 d=5 mm，長さ l=10 mm の円柱状である．Table 1 にチタン粉末とリン酸カルシウム複合材料の重量比の変化を示す．

３．実験方法

（１）圧縮試験

強度評価として，AG-X 材料試験機を用いた圧縮試験を行った．この試験機は各種材料あるいは製品に負荷を与え，その経過や結果として強度・剛性・弾性・硬さ・粘性・耐久性などの物理的特性を数値として検出，あるいは形状を観察するために用いる試験機であり，多くの分野で用いられている．試験治具の取り付けにより多様な使い方ができることから万能試験機と呼ばれているが，主に引張試験機として用いられ，圧縮・曲げ・硬さ試験などにも利用される．実際に人工骨や歯科イプラントとして使用することを想定すると，ヒトの日常的動作において骨や歯根には屈伸や咬合など主に圧縮方向の荷重が加わることがわかる．

本研究では，万能試験機を用いて圧縮試験により強度評価を行った．試験ではクロスヘッド速度を 2.0 mm/min で圧縮を行い，試料あるいはグラフから明らかに材料が破壊したと確認できるまで試験を行った．その後，圧縮応力とひずみを計算し，弾性係数を算出した．

（２）表面観察

本研究では，SPS によって製作したチタン粉末とリン酸カルシウム複合材料の気孔の有無，結合の状態を調べるため，走査型電子顕微鏡（SEM）による観察を行った．また，焼結前と焼結後での成分の変化を XRD 測定によって比較し，リン酸カルシウムの焼結前後での成分変化を評価した．

（３）NC 旋盤によるねじ切り加工

歯科インプラントとして実際に医療に用いる際には，切削やねじ切りなどの加工を施す．そこで，各条件の加工特性を SEM による観察から評価した．

本研究ではコレットチャックを用いてチタン粉末とリン酸カルシウム複合材料をチャッキングし，複合材料側面の加工にスローアウェイの外形バイト，ねじ切り加工にねじ切りバイトを用いてテーパ加工，ねじ切り加工を行い，SEM による観察を行った．

４．結果および考察

（１）圧縮試験

チタン粉末にリン酸カルシウムを複合させた材料のリン酸カルシウムの割合による密度の変化を Fig.2 に示す．すべての条件においてチタン粉末のみの材料よりも密度が低いことが確認できた．また，リン酸カルシウムの割合による気孔率の変化を Fig. 3 に示す．リン酸カルシウムを添加した複合材料の場合，チタン粉末のみの材料よりも気孔率が高くなるということがわかった．

次に，チタン粉末にリン酸カルシウムを複合させた材料の条件別の応力－ひずみ線図を Fig.4，圧縮強度と弾性係数の比較を Table 2 に示す．結果より，チタン粉末のみの材料よりも弾性係数が向上したことがわかる．しかし，圧縮応力は全てチタン粉末のみの材料よりも下回ってしまった．Conditions B はチタン粉末のみの材料とほぼ同等の圧縮応力になった．リン酸カルシウムを添加すれば生体適合性の向上が期待できるが，機械的強度の面で問題である．したがって，リン酸カルシウムを重量比 5%まで添加することで，チタンの機械的特性を保った複合材料が製作できることがわかった．しかし，人骨の弾性係数である 20 GPa を下回った結果であるため，今後も SPS の条件変更，リン酸カルシウムの添加量調整が必要不可欠であると考えられる．

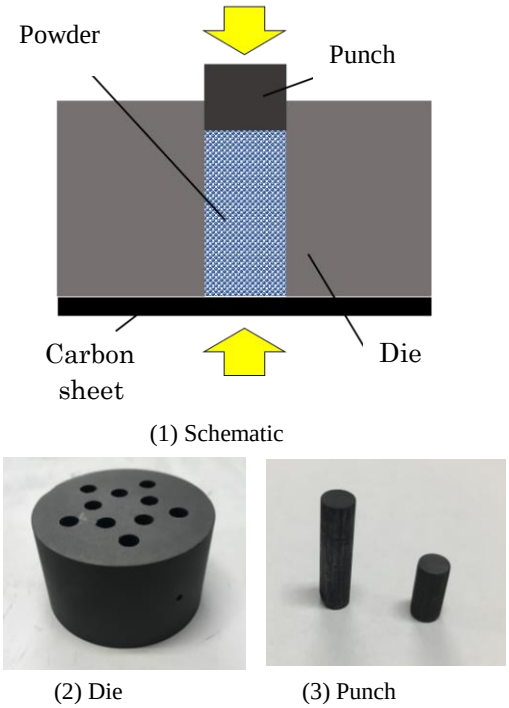


Fig.1 Schematic diagram of discharge plasma sintering (SPS) and die image.

Table1 Weight ratio of calcium phosphate and powder titanium (g)

	Calcium phosphate：Powder titanium
Conditions A	3：97
Conditions B	5：95
Conditions C	10：90

（２）表面観察

SEM による表面観察の画像を Fig5 に示す．(1)は従来の研究で製作したチタン粉末のみの材料である．(2)以降が各条件のチタン粉末とリン酸カルシウム複合材料である．比較すると画像より，球状のチタン粉末の隙間に白色の物質を確認することが出来る．チタン粉末とリン酸カルシウムを複合した材料であるため，この物質はリン酸カルシウムであると考えられる．また，すべての条件において焼結によって起こる酸化膜の生成などの問題点は見られなかった．よって，この焼結条件の設定は妥当であったと考えられる．

また，各条件での XRD 測定を行った．試料形状は，円柱型の複合材料を側面から中心まで研磨によって削り，その断面に対して X 線を照射した．ステージはバルク体用に変更した．測定条件は銅管球を使用し，測定電圧は 45kv，電流は 40mA，角度は 20～80°までとした．最もリン酸カルシウム含有量が高い Conditions C を測定したところ，リン酸カルシウム由来と思われるピークを検出することが出来なかった．そこでリン酸カルシウムの割合を増やした 50：50 の複合材料を製作した．リン酸カルシウム粉末と 50-50 複合材料の重ね合わせを Fig.6 (1)に示す．また，Conditions C と 50-50 複合材料の重ね合わせを Fig.6 (2)に示す．

重量比 50:50 複合材料に関して XRD 測定を行ったところ，リン酸カルシウムと全く同じピークは検出されなかった．しかし，$Ca_2P_2O_7$ などリン酸カルシウム由来と思われるピークは存在しているため，焼結によりリン酸カルシウムが化学変化を起こしているものの，消失していないと考えられる．焼結体であるため，結晶の配向性の違いにより強度ピークの大きさに差があるのではないかと考え，複合材料に X 線が当たる角度を 45°，90°と変化させて測定を行ったが，ピーク強度の変化は確認されなかった．これより試料表面において，結晶の配向性が揃っており，XRD の結果に影響を及ぼしているといったことはないと考えられる．

本研究で用いたチタンと二リン酸カルシウム $CaHPO_4$ を混合して焼結し，検出されたピークはチタンおよびピロリン酸カルシウム $Ca_2P_2O_7$ のものであった．この結果より焼結前後でのリン酸カルシウムの変質は起こっていると考えられる．しかし，$CaHPO_4$ から $Ca_2P_2O_7$ という変化は特異的なものではなく，本研究における原材料の焼結では普遍的に起こり得ることだと考えられる．以上より，本研究では正しく焼結が行われたことが考えられる．

（３）ねじ切り加工

NC 旋盤によるねじ切り加工を各条件の複合材料に施した．各条件において，ねじ切り加工を行った際の SEM による観察結果を Fig.7 に示す．すべての条件においてねじ切り加工時の摩擦による溶着は確認されなかった．また，Conditions A と Conditions B においてインプラントのねじ山よりもフィクスチャーに近い部分に緻密な部分が出来ていた．これはねじ切り加工時の摩擦ではなく SPS による焼結時に起因していると考えられる．

Fig.1 のように電流がパンチ部分のみとカーボンシート部分全体に流れるため，パンチ部分側の焼結が早期に完了し，焼結終了時に相対的にパンチ部分側が緻密，カーボンシート側が気孔を多く含んだ材料になった．

本来であればすべて均等に焼結することが理想であるが，歯科インプラントに用いる際において，実際に埋入する部分が多孔質であればよいので，本研究では SPS によって緻密から徐々に多孔質になる材料は非常に理想的な材料だと考えられる．

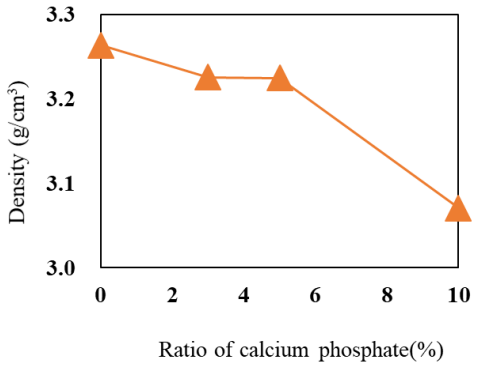


Fig.2 Change of density by ratio of calcium phosphate.

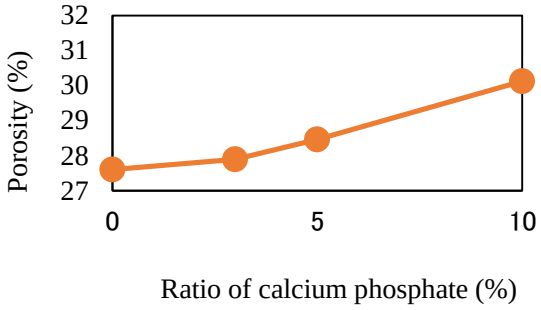


Fig.3 Change in porosity with proportion of calcium phosphate.

５．結言

歯科インプラントに用いるための多孔質チタン複合材料を製作するために，SPS を用いて試料を製作し，圧縮試験，SEM 観察，XRD 測定などの物性評価を行い，評価した．得られた結果を以下に示す．

１）圧縮試験の結果より，チタン粉末のみの材料よりも弾性係数が向上した．しかし，圧縮応力は全てチタン粉末のみの材料よりも下回ってしまったため，複合材料の圧縮応力，弾性係数がチタン粉末と同等である Conditions B のように，リン酸カルシウムを重量比 5%まで添加することで，チタンの機械的特性を保った複合材料が製作できる．

２）SEM による観察において，チタン粉末とリン酸カルシウム複合材料において SPS 後，チタン粉末とリン酸カルシウムが混合されていることが確認できた．ねじ切り加工では，Conditions A，Conditions B においてフィクスチャーに近い部分で緻密な部分が確認されたが，これは SPS に起因している．

３）XRD 測定では，重量比 50：50 の複合材料を製作し XRD 測定を行い，リン酸カルシウムと全く同じピークは検出することが出来なかった．しかし，$Ca_2P_2O_7$ などリン酸カルシウム由来と思われるピークは存在しているため，焼結によりリン酸カルシウムが化学変化を起こしていることがわかった．

４）本研究で用いたチタンと二リン酸カルシウム $CaHPO_4$ を混合して焼結し，検出されたピークはチタンおよびピロリン酸カルシウム $Ca_2P_2O_7$ のものであった．しかし，この変質は特異的なものではなく，焼結時に普遍的に起こり得ることだと考えられる．本研究では正しく焼結が行われたことを示しており，今後の実験では，同様の手法で多種のリン酸カルシウム(HA や TCP)を用いた場合には，変質せずにそれらが検出されることが期待できると考えられる．

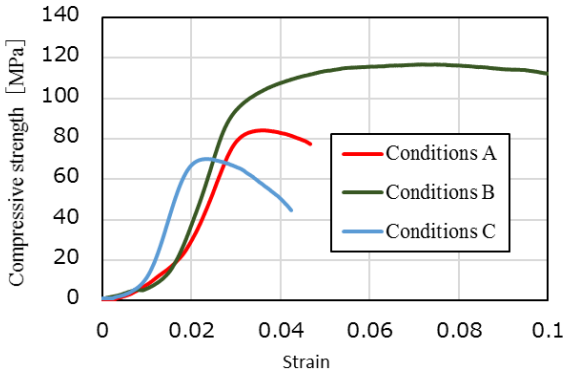
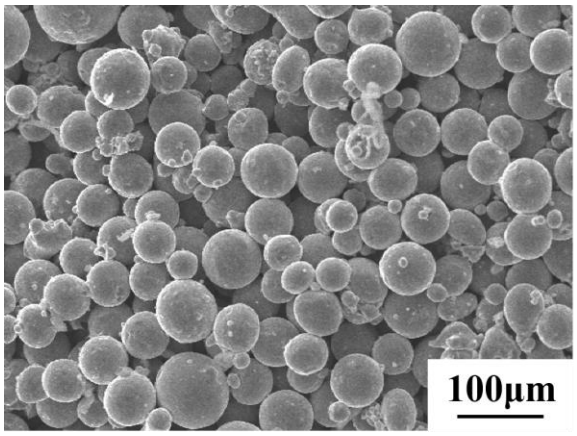


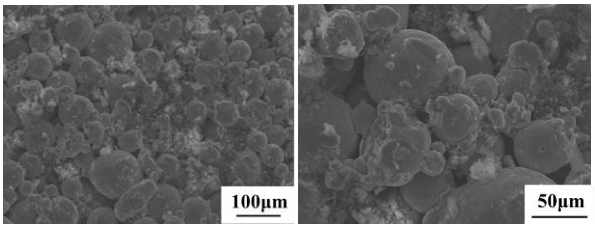
Fig.4 Stress strain diagram under each condition.

Table2 Compressive strength and elastic modulus of composite material.

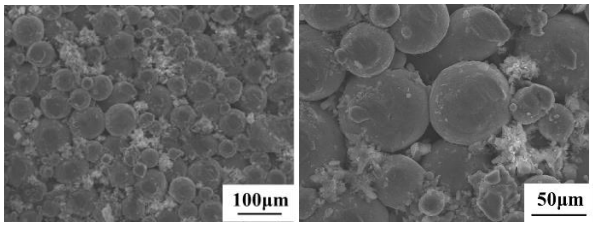
	Compressive strength［MPa］	Elastic Modulus［GPa］
Porous titanium	120MPa	4.7GPa
Conditions A	87MPa	5.6GPa
Conditions B	111MPa	6.7GPa
Conditions C	69MPa	5.1GPa



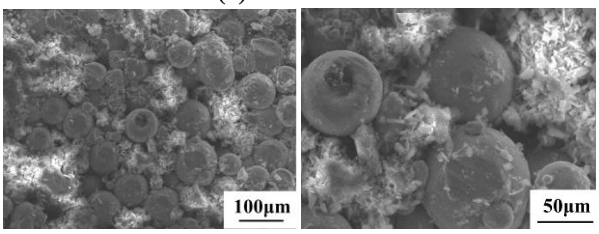
(1) Porous titanium



(2) Conditions A



(3) Conditions B



(4) Conditions C

Fig.5 Surface image under each condition by SEM observation (1) ~ (4).

参考文献

1）H.J. Breme, J.A. Helsen : John Wiley & Sons, England (1998) , pp.37-71.

2）W.G. Billotte : ed. by JD. Bronzino, The Biomedical Engineering Handbook. 2nd ED. FL : CRC press LLC (2000), pp.11-38.

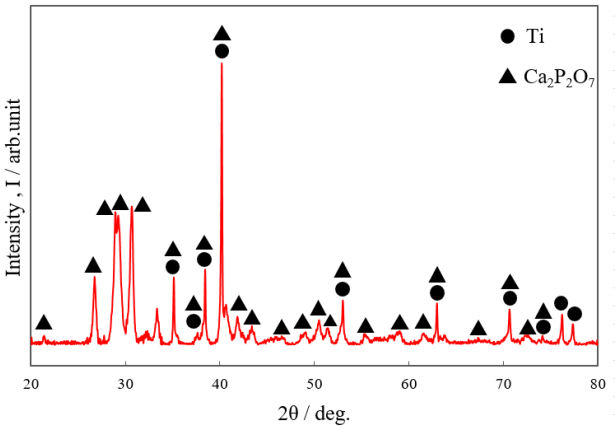
3）R. Van Noort : J. Mat. Sci, **22** (1987), pp.3801-3811.

4）S.J Simske, R.A. Ayers, T.A. Bateman : Mater. Sci. Forum, **250** (1997), pp.151-182.

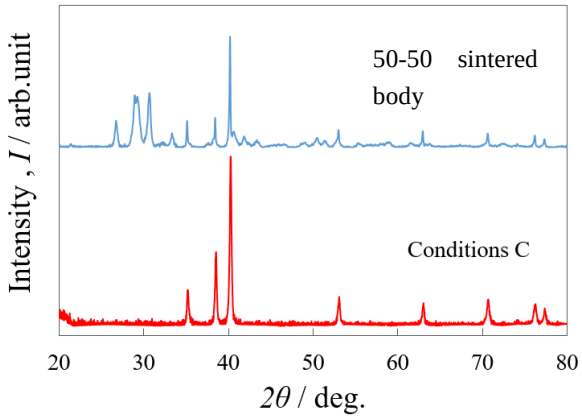
5）K. Asaoka, M. Kon : Mater. Sci. Forum, **426**（2003）, pp.3079-3084

6）Y. Sakamoto, A. Hayato : J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **62**(2015) , pp.53-58

（2021.9.30受付）

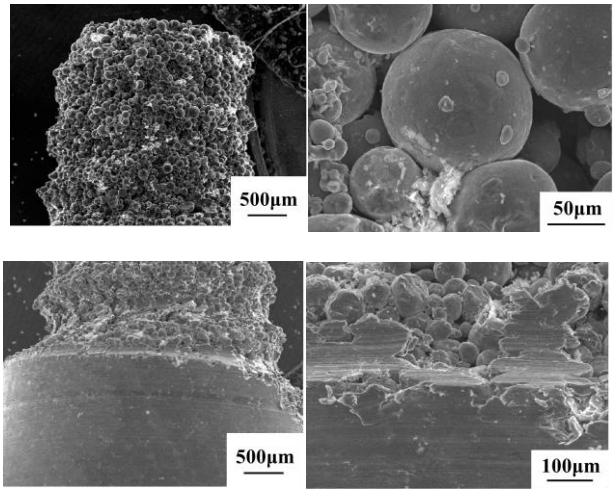


(1) XRD measurement result of 50-50 sintered body

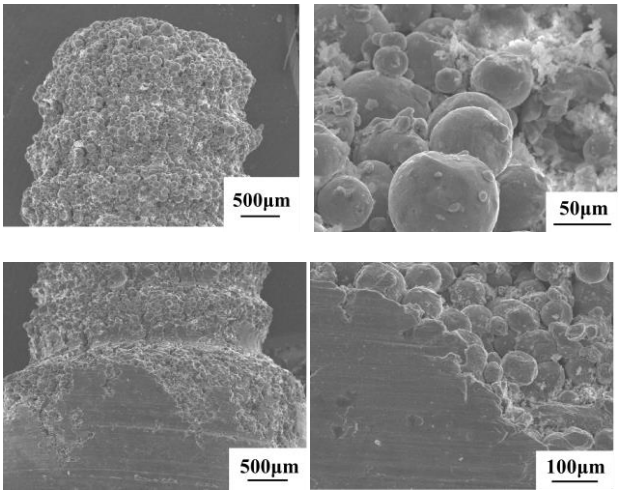


(2) Overlay of weight ratio conditions C sintered body, 50-50 sintered body

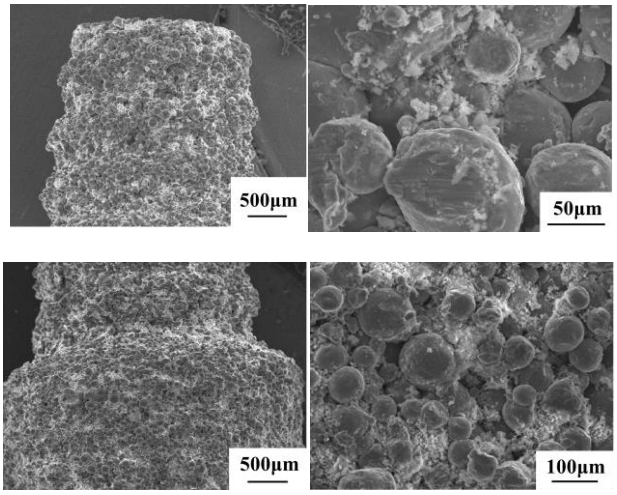
Fig.6 Component analysis results by XRD.



(1) Conditions A



(2) Conditions B



(3) Conditions C

Fig.7 Image of threaded surface under various conditions by SEM observation.