

パルス通電焼結による生体利用可能なチタン多孔質体の創製

坂本 裕紀¹・小野 将輝²

¹ 機械工学科, ²機械・環境システム工学専攻

純チタンおよびチタン合金は、機械的・化学的性質に優れていることから歯科用インプラントとして利用されているが、チタンと人骨との間で弾性率が異なるという問題がある。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。その解決策として、生体適合性の優れたリン酸カルシウムを被覆させる方法と、チタンを多孔質化する方法がある。本研究では、リン酸カルシウムを添加した多孔質チタン複合材料を製作し、アルカリ加熱処理による影響を調べた。その結果、リン酸カルシウムを添加した試料において骨の主成分である hidroキシアパタイトが確認され、リン酸カルシウムの添加は人骨とより早く結合することが示唆された。

キーワード：多孔質チタン，リン酸カルシウム，アルカリ加熱処理

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、歯科インプラントなどの歯科臨床に用いられている。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）¹⁾、ストレスシールドが発生し、骨と直接結合しにくいことが問題となっている。また、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ており、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。その解決策として生体適合性の優れたリン酸カルシウムを被覆させる方法と、チタンを多孔質化する方法がある。リン酸カルシウムは骨の主成分であるため、添加させることで骨とより強固な結合が見込まれる。また、チタンの多孔質化により、骨の弾性係数に近似できるほか、気孔に骨の成分が侵入することによってより強固な結びつきが期待できる^{2,3)}。

さらに、アルカリ加熱処理と呼ばれる表面化学処理技術により、骨生成の基礎となる官能基層を被覆させることで、チタンインプラントの治療期間を約3～6か月に短縮できた報告例が出ている⁴⁾。従って、多孔質チタンにアルカリ加熱処理を施すことで従来よりも高い生体適合性が期待できる。しかし、多孔質チタンをインプラントに用いるには圧縮強度、弾性係数が不足している状態であり、それらの改善が課題となっている。

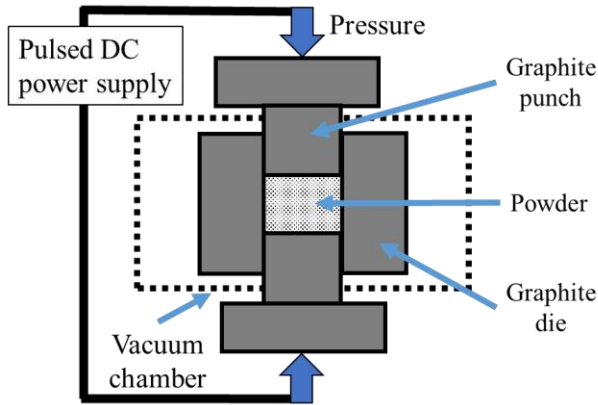
そこで本研究では、実際に歯科インプラントとして生体

利用可能な多孔質チタン複合材料の製作に着目した。複合材料を用いる理由として、以前の研究では、チタン粉末のみで試料製作を行ったが、骨との早期結合性という面で実用化に向けて改善の余地があった。従って、本研究はパルス通電焼結で試料を製作する際にリン酸カルシウム ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を添加し、アルカリ加熱処理による影響を調べる。そして、骨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製作を行い、圧縮試験、表面観察、XRD回折による物性評価を行った。

2. 供試材

125 μm の球状純チタン粉末およびリン酸カルシウムをパルス通電焼結することで製作する。Fig.1にパルス通電焼結の概略図とダイス、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、パルス通電焼結を行うことで製作した。

パルス通電焼結の焼結条件は圧縮力を40MPa、焼結温度570 $^{\circ}\text{C}$ 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 $d=5\text{mm}$ 、長さ $l=10\text{mm}$ の円柱状である。Table1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。



(1) Schematic



(2) Die

(3) Punch

Fig.1 Schematic diagram of pulsed current sintering and image of the mold.

Table1 Weight ratio of calcium phosphate to titanium powder.

	Powder titanium: Calcium phosphate
No.1	Powder titanium only
No.2	97:3
No.3	90:10
No.4	80:20

3. 実験方法

(1) 圧縮試験

AG-X 材料試験機とは、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。

本研究で使用した AUTOGRAPH (AG-100kNX, 島津製

作所) は、PC 上に試験機専用ソフト (TRAPEZIUMX) を起動した状態で接続することにより試験データをリアルタイムで PC 上に表示することができるため、データの取り扱いが容易である。

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 1.0mm/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。また、ひずみゲージを試験片の軸方向に 2 点貼り付け、測定を行った。その後、応力-ひずみ線図から、圧縮強度および弾性係数を算出した。

(2) 表面観察

走査型顕微鏡 (SEM) とは対象物に電子ビームを当て、反射した一次電子または二次電子を検出器で捉えて、拡大像として表示するものである。凹凸の激しい試料表面も立体的に観察でき、凹凸の激しい破面や表面の変形模様の観察から破壊の原因や無理の程度を予測することが出来る。また、材料の結晶粒度、結晶粒の形状、析出物の形状及び分布状態の観察による材料評価に利用される。

本研究では、パルス通電焼結によって制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に SEM による観察を行った。

(3) XRD 回折

結晶性物質に原子間距離と同程度の波長を持つ単色 X 線を入射すると、各原子は散乱体対となって X 線を散乱する。この各散乱角に対して散乱強度を記録すると、その物質特有の散乱スペクトルが得られる。回折角の位置・強度は結晶構造に特有で、回折図形から、主に無機化合物の同定ができる。

測定条件は Cu 管球を使用し、管電圧を 40kV、管電流は 30mA、角度を 20~80° の範囲で測定を行った。本研究では、パルス通電焼結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アルカリ加熱処理前後での成分の変化を XRD 回折によって比較し、リン酸カルシウムの添加による成分変化の影響を評価した。また疑似体液浸漬前後の成分の評価も行った。

(4) 疑似体液浸漬とアルカリ加熱処理

歯科インプラント製作において必要な条件の 1 つとして、生体内に使用した場合に問題なく利用できるのかという点がある。また、ヒトの体内で試料の機械的試験を行うことは容易ではない。そこでヒトの体液を模した SBF に浸漬することで、評価を行った。Table2 にアルカリ加熱処理をした材料の重量比の変化を示す。

本研究では疑似体液浸漬による影響を評価するため、

No.1~ No.4 の 4 種類およびアルカリ加熱処理を行った No.1' ~ No.4' の計 8 種類について、浸漬を行った。pH 値が 7.40 となるように調製し、液温を 37°C に保持した。浸漬前、また浸漬後から 3, 7, 14, 21 日後に試料を取り出し、重量測定および表面観察、XRD 回折を行った。

アルカリ加熱処理をチタンに施すことでチタン表面から 1 μ m の厚さの層内で次第にチタン金属に変化する傾斜構造を形成するため、チタンの基盤に強固に結合されると報告されている⁵⁾。

本研究では、Table 2 に示した 4 種類についてそれぞれ 5mol の水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH) に浸漬し、60°C のインキュベーター内に 24 時間保持した。その後、600°C の電気炉内で 1 時間保持し、炉冷を行った。

Table2 Conditions for alkali heat-treated samples.

	Powder titanium : Calcium phosphate
No.1'	Powder titanium only (Alkali heat treatment)
No.2'	97:3 (Alkali heat treatment)
No.3'	90:10 (Alkali heat treatment)
No.4'	80:20 (Alkali heat treatment)

4. 結果および考察

(1) 未処理材

チタン粉末およびリン酸カルシウム複合材料の条件別の応力-ひずみ線図を Fig.2, 圧縮強度と弾性係数の比較を Table3 に示す。No.3, No.4 に関しては試験中に破壊が起きたため、No.1 と No.2 のみを示す。これらから、リン酸カルシウムの添加量に応じて、圧縮強度、弾性係数が低下していることがわかった。No.3 および No.4 については圧縮試験中に破壊が起きてしまったため、本研究においては強度が不十分であることがわかった。続いて、Fig.3(1)に No.1, Fig.3(2)に No.3, Fig.3(3)に No.4 の SEM 画像を示す。大きな変化を調べるため No.1, No.3, No.4 の 3 種類で評価を行った。こちらもリン酸カルシウムによる影響はなく、アパタイト析出増加に期待は見られなかった。続いて、Fig.4(1)に浸漬前後の XRD 回折結果を示す。ここでは代表例として No.3 の測定結果を示す。こちらも、浸漬日数を増加させても、アパタイトのピークは得られなかったが、 β -Ca₂P₂O₇ のピークが見られた。また、Fig.4(2)にリン酸カルシウム粉末の XRD 測定結果を示す。焼結前には Brusite (CaHPO₄ · 2H₂O) のピークが多く見られている。このことから、パルス通電焼結による変化が示唆された。電気炉内で 600°C での焼結により CaHPO₄ · 2H₂O が β -Ca₂P₂O₇ に変化するという報告⁶⁾がある。すなわち、パルス通電焼結が低真空下で、電気炉内と同様の空気に触れる状態であったため β -Ca₂P₂O₇ に変化したのではないかと

考えられる。

また、アパタイトが析出しなかった要因としては、浸漬時間が短かったことが考えられる。しかし、1 か月近く浸漬したにもかかわらず、変化が見られないということは、アパタイト析出量増加に期待はできないと考えられる。つまり、リン酸カルシウムを添加させるのみでは、早期結合ができないということを示唆している。

(2) アルカリ加熱処理材

アルカリ加熱処理を施したチタン粉末およびリン酸カルシウム複合材料の条件別の応力-ひずみ線図を Fig.2, 圧縮強度と弾性係数の比較を Table3 に示す。結果から、チタン粉末のみの試料では弾性係数は人骨と同様の 20GPa となりストレスシールディングの発生が軽減されると考えられる。しかし、圧縮強度は 35MPa となっている。歯根直径を 5mm とすると約 690N となる。これは若年者の平均咬合力と同様の値となっており⁷⁾、安全率を考慮する必要があるため、まだまだ改善の余地があると考えられる。No.2' の試料では初期変化が起きた後、新たな傾きを経て、破断が起きていることがわかる。これはリン酸カルシウムとの焼結性が悪いという面と初期変化で気孔が潰れ、その後全体としての破断が起きたのではないかと考えられる。今後は、焼結条件の変更によって強度の向上が見込まれる。また、Fig.5(1)に No.1', Fig.5(2)に No.2', Fig.5(3)に No.3', Fig.5(4)に No.4' の SEM 画像を示す。3 日目においてリン酸カルシウムの部分が黒くなっており、新たに析出し、空孔が狭まっている様子が見取れる。続いて、Fig.6(1)にアルカリ加熱処理を施した試料の浸漬前後の XRD 測定結果を示す。SBF 浸漬による影響で、 β -Ca₂P₂O₇ のピークがなくなり、ハイドロキシアパタイトのピークが新たに検出された。これらの要因から、析出物はハイドロキシアパタイトであると考えられる。長期間に及ぶ SBF 浸漬は行っていないため今後の析出は未知ではあるが、少なくとも 3 日目にしてハイドロキシアパタイトが析出した。これにより短期間での結合が可能であることが示唆された。

(3) 表面処理の有無による比較

通常のチタンおよびチタン合金はアルカリ加熱処理を行っても機械的強度、伸び等々は無視できる程度のものであったが⁸⁾、アルカリ加熱処理した多孔質試料は処理していないものに比べ、機械的性質が大きく低下していることがわかる。

Fig.6(2)に、No.4 および No.4' の XRD 回折による比較を示す。アルカリ加熱処理を施した No.4' において人骨の主成分であるハイドロキシアパタイトのピークが多く見られた。これは水溶液から生成する溶液法において、酸性条件では Brusite (CaHPO₄ · 2H₂O) や Monetite (CaHPO₄) が生成し、中性からアルカリ性条件下ではハイドロキシアパ

タイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)が得られる⁹⁾ことから、本研究で調製した疑似体液の pH は 7.40 と中性、アルカリ性条件下であるため、ハイドロキシアパタイトのピークが見られたと考える。

アルカリ加熱処理を施した試料においては、強度の面では改善の余地があるが、No.4' においてハイドロキシアパタイトが析出したため、リン酸カルシウムの添加は早期結合の期待ができる

5. 結言

リン酸カルシウムを添加した多孔体を製作するためにパルス通電焼結を用いて製作し、アルカリ加熱処理を施した場合の影響および SBF 浸漬による影響を圧縮試験, SEM 観察, XRD 回折による物性評価を行った。また、本研究での機械的性質, 早期結合の点からの最適条件を模索した。

1) 圧縮試験の結果より、アルカリ加熱処理を施した場合、機械的性質が低下した。本研究においてはチタン粉末のみを用いた No.1 が最適な条件であるが、安全率を考慮してインプラントに利用しなければならないため、焼結温度や圧縮力等の焼結条件の改善が必要である。

2) SEM による観察では、アルカリ加熱処理を施し、リン酸カルシウムを添加した試料において骨の主成分であるハイドロキシアパタイトのような析出物が見られた。

3) XRD による測定を行ったところ、ハイドロキシアパタイトのピークが検出された。そのことから、リン酸カルシウムの添加は、人骨とより早く結合することが示唆された。

4) 本研究においては、リン酸カルシウムによってハイドロキシアパタイトが析出する点と機械的性質をある程度有する No.2' の条件が最適であり、より強い生体適合性が期待できる。

参考文献

- 1) 三浦維四, 井田一夫: チタンの歯科利用. 第 1 版, クインテッセンス出版 (株), 東京, pp.28-32, 1988.
- 2) R. Van Noort : J. Mat. Sci, 22 , pp. 3801-3811, 1987.
- 3) S. J Simske, R.A. Ayers, T.A. Bateman : Mater. Sci. Forum, 250 , pp. 151-182, 1997.
- 4) H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura: Journal of Biomedical Materials Research 32, pp.409-417, 1996.
- 5) Y. Sakamoto, K. Asaoka, Masayuki Kon, Toshio Mathubara, Kenichi Yoshida :Chemical surface modification of high-strength porous Ti compacts by spark plasma sintering.

Bio-Medical Materials and Engineering, Vol.16 No.2, pp.83-91, 2006.

- 6) 金澤孝文・永井正幸・星川潤: CaHPO₄・2H₂O の加熱により得られた Ca₂P₂O₇ 粉体の性状と焼結. 窯業協会誌 91 [9] , p.415, 1983.
- 7) 中村太志, 守下昌輝, 臼井通彦, 中島啓介: 咬合力の測定方法とその大きさに影響を与える因子. 日歯周誌 60(4), pp.155-159, 2018.
- 8) 鈴木順, 佐々木佳男, 土居憲治, 他: アルカリ・加熱処理されたチタン合金の処理層の構造および機械的特性. 生体材料 19, pp.154-60, 2001.
- 9) 藤野治, 田村浩之, 合田四郎, 水溶液からのハイドロキシアパタイトの合成に関する基礎的研究, 理工学総合研究所研究報告, 15, pp.39-46, 2003.

(2022. 9. 30 受付)

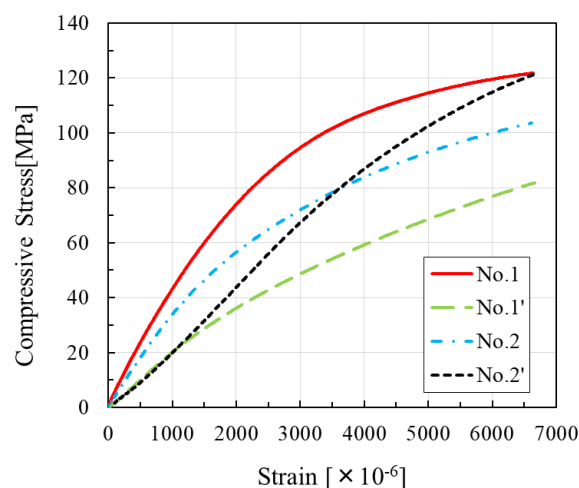
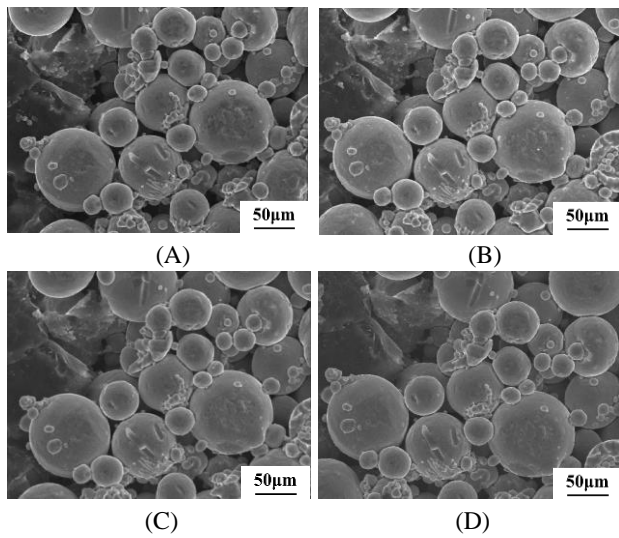


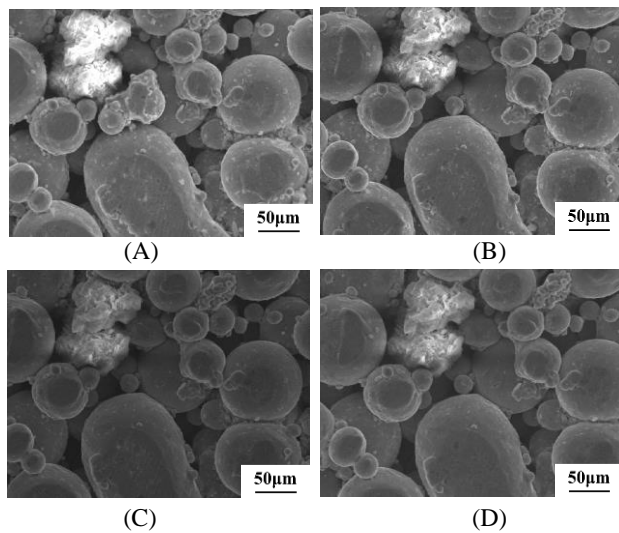
Fig.2 Stress-strain diagram for each condition.

Table3 Compressive stress and elastic modulus under each condition.

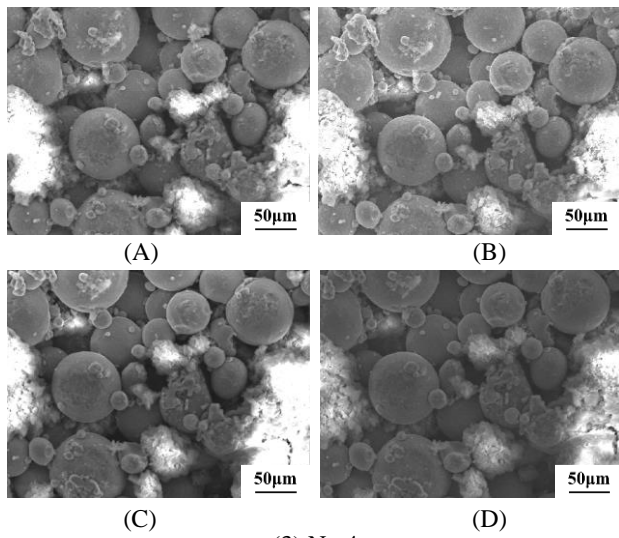
	Compressive strength	Elastic Modulus
No.1	60MPa	45Gpa
No.1'	35MPa	20GPa
No.2	45MPa	34GPa
No.2'	—	18GPa



(1) No.1

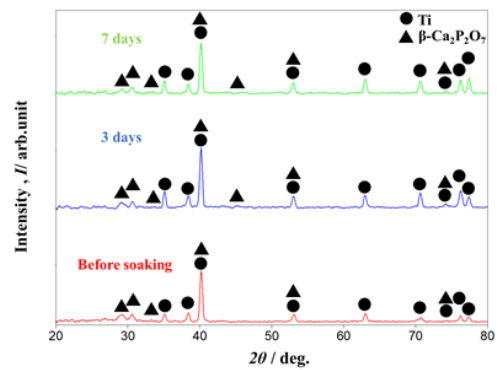


(2) No.3

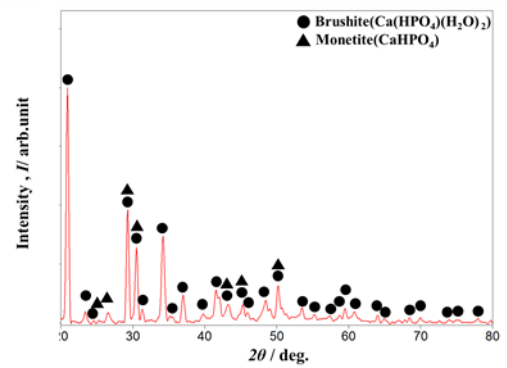


(3) No.4

Fig.3 Surface observation by SEM before and after soak in pseudo-body fluid under each condition. (A) Before immersion in pseudo-body fluid.(B) Soak in pseudo-body fluid for 7 days.(C) Soak in pseudo-body fluid for 14 days.(D) Soak in pseudo-body fluid for 21 days.

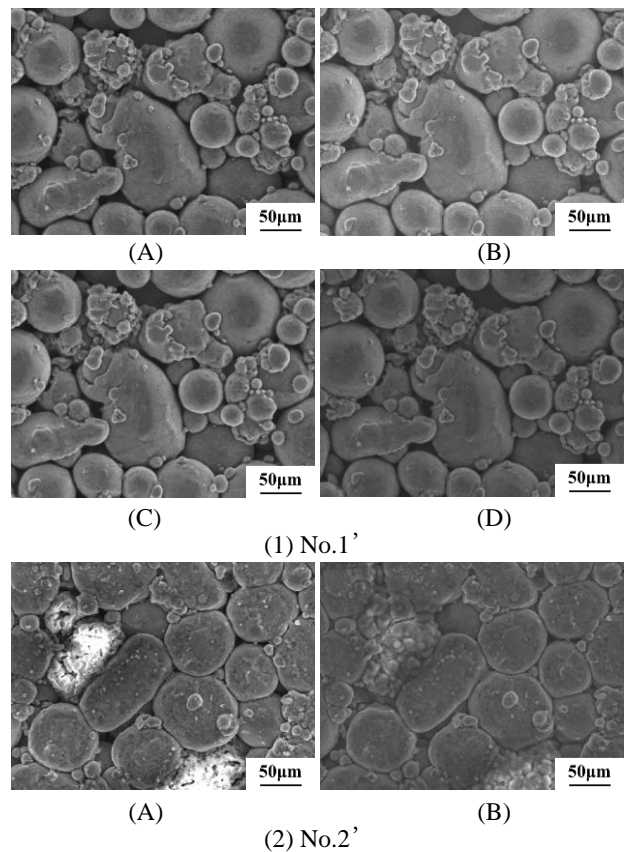


(1) XRD measurement results before and after soak in pseudo-body fluid for each condition.



(2) XRD measurement results of calcium phosphate powder

Fig.4 Component analysis results by XRD.



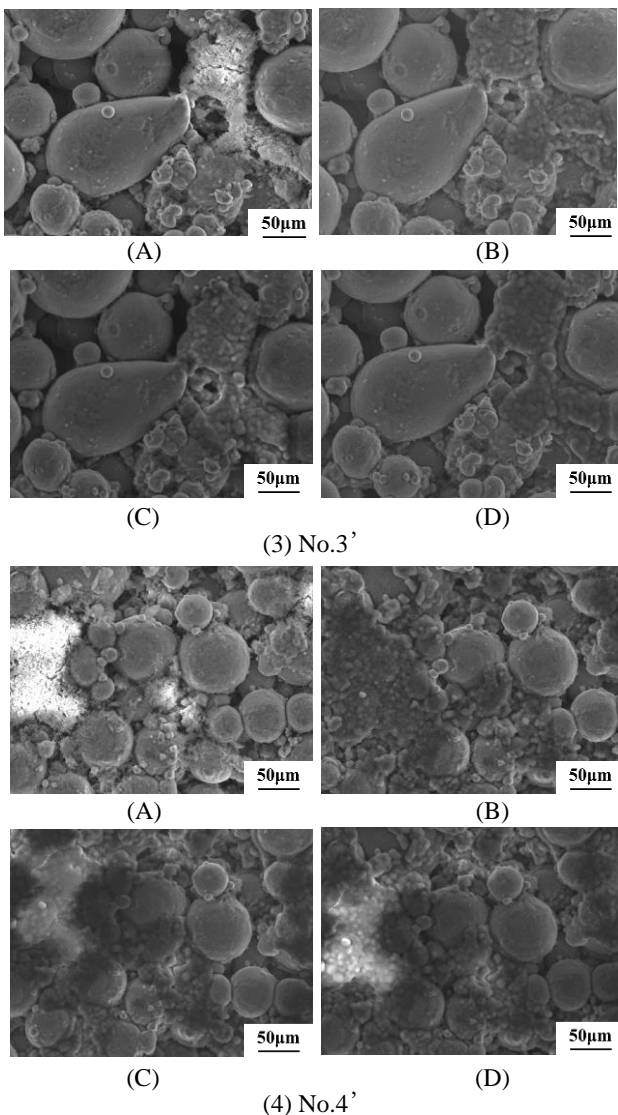
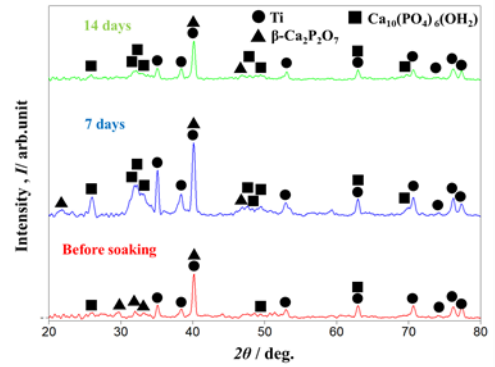
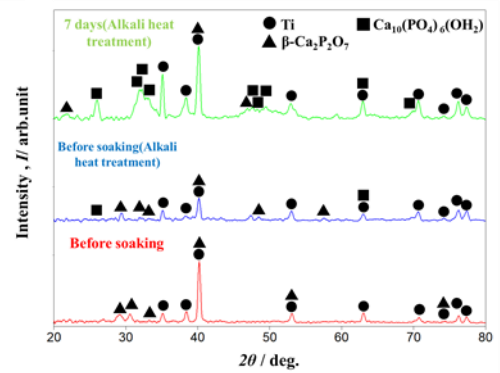


Fig.5 Surface observation by SEM of each sample with alkaline heat treatment before and after soak in pseudo-body fluid.

(A) Before immersion in pseudo-body fluid.(B) Soak in pseudo-body fluid for 3 days.(C) Soak in pseudo-body fluid for 7 days.(D) Soak in pseudo-body fluid for 14 days.



(1) XRD measurement results of each sample with alkaline heat treatment before and after soak in pseudo-body.



(2) XRD measurement results with and without alkaline heat treatment.

Fig.6 Component analysis results by XRD.