

邪魔棒式濾過法を用いたヒドロキシアパタイト-アルミナ系人工歯根の創製

下野 晃*, 岩田 政司

鈴鹿工業高等専門学校 生物応用化学科 (〒514-0294 三重県鈴鹿市白子町)

*shimono@chem.suzuka-ct.ac.jp

Invention of an Artificial Hydroxyapatite-Alumina Implant Using a Rod-Occlusion Filtration Method

Akira SHIMONO* and Masashi IWATA

Department of Chemistry and Biochemistry, Suzuka National College of Technology,
(Shiroko-cyo, Suzuka-shi, Mie 510-0294, Japan)

(Received January 5, 2010; Accepted February 8, 2010)

Abstract

The production of alumina composite materials was evaluated as a method for strengthening hydroxyapatite (HA). An original occlusion rod filtration method was used to produce test bodies. Alumina and HA slurries were used as starting materials and were layered to produce a cake. After compression molding, using a hydraulic press, thermal treatment was carried out. By this means, an artificial root model was developed in which the center shaft and crown mounting parts were formed from an alumina composition, while the parts to be embedded in the alveolar bone were formed from a porous HA composition (pore diameter, 90-150 μm). The Vickers hardness of the HA and alumina regions in test bodies subjected to sintering conditions of 1473 K were 230 and 1060 VHN, respectively, and the compressive strength was 85.7 MPa. However, when the HIP treatment was carried out for 1h at 1473 K and 122 MPa, the Vickers hardness improved to 280 and 1360 VHN, respectively, and the compressive strength improved to 174.7 MPa.

Key-words : Hydroxyapatite, Implant, HIP treatment Vickers hardness

1. 緒言

ヒドロキシアパタイト(以下HAと略記)はバイオセラミックスの中でも他の生体材料に比べて生体親和性が極めて良く、人工骨や人工歯根用材料として注目されおり、これまで多くの研究が行われている[1-6]。しかし、機械的強度が低いことが生体材料としての使用に大きな制約となっている。この機械的強度を向上させるためには、チタンやチタン合金等の金属を補強材と

して用いた複合材料化[6-9]やHA焼結体のマイクロ構造を制御し、気孔径及び気孔率を小さくする手法がとられるが、金属との複合材料化では金属材料にコーティングしたHA膜と金属との熱膨張率の違いが原因による剥がれや割れ、また金属の熱伝導性による知覚過敏等が問題となっている。また、HA単体の焼結体の緻密化による機械的強度の改良法では、新しく骨を作る骨芽細胞が骨に埋め込まれたインプラント内に侵入してゆくことが出

来ないため、骨と埋め込まれたプラントとの強固な結合性が期待できない。

本研究ではこれらの問題点を踏まえ、HA の補強材としてそれ自体も生体材料として用いられるアルミナを選択して、人工歯根を想定し、歯槽骨埋め込み部がHA 部位で構成され中心軸及び歯冠固定部がアルミナで構成される HA - アルミナ系人工歯根の創製を目的とした。その手法として、邪魔棒式濾過法を考案し、邪魔棒を挿入した成型ダイス内にHA 層を積層させた後、邪魔棒を引き抜き、引き続きアルミナ層を積層させて上述のような各部位で構成されるケーキを作製し、これを焼結させて試験体を作製した。また、HA 部位はHA 層表面にあらかじめ埋め込んだ有機物粒子である PMMA (ポリメチルメタクリレート) の焼結時の焼失を用いて多孔化を図った。この手法により作製した試験体の HA-アルミナ接合面での結合状態、HA 表面の多孔性観察、機械的強度及び HIP 処理 (熱間等方圧加圧加工) による機械的強度の向上性について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料及び収縮率

邪魔棒式濾過法によるヒドロキシアパタイト - アルミナ複合ケーキの作製法では焼結時における HA とアルミナ部位の収縮率の差が小さい事が要求される。このため、複合ケーキ作製に先立って HA 及びアルミナ単体の焼結時における熱収縮率を測定した。HA (太平洋化学産業製, HA-100) 及びアルミナ (大明化学工業製, タイミクロン TM-DAR) 粉体に関して未処理のものと同様に仮焼を施した試料について、一軸加圧または水圧加圧 (ラバープレス) によりプレス圧を 125 から 285 MPa の範囲で変化させて成型したΦ10 mm の円筒状単体ペレットについて 1473 K, 1h の焼結条件で処理した試験体のサイズを測定し、次式より収縮率を求めた。

$$\text{体積収縮率} = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \% \quad (1)$$

ここで、 V_0 は焼結前のペレットの体積、 V は焼結後のペレットの体積である。

2.2 ケーキ作製法

邪魔棒式濾過装置の概略図を図 1 に示す。あらかじめΦ7 mm のガラス製の邪魔棒を垂直に差し込んである内径 10mm の成型ダイスに HA 粉体をアセトン溶媒に分散させたスラリーを流し込み、アスピレーターで脱溶媒し、HA 層を形成させた。そして邪魔棒を引き抜き、引き続きアセトン溶媒に分散させたアルミナスラリーをダイス内部に流し込んだ。そして再びアスピレーターで脱溶媒し、ダイスごと乾燥機で 333 K, 3h 乾燥させた後、20 MPa 程度で予備成型し、ダイス内よりケーキを取り出して PMMA 粒子 (粒径 180 μm) をケーキに付着させ水圧プレスで 125 MPa,

10min 加圧形成した。出来た複合ペレットを電気炉で 1473 K, 1h 焼結し試験体とした。また、機械的強度の向上を図るために焼結後の試験体をさらに 1473 K, 122 MPa, 1h の条件で HIP 処理を行った。

2.3 熱処理条件の検討

複合ケーキの焼結時における熱安定性と PMMA 焼失挙動を確認するために、HA 原料粉体、アルミナ原料粉体、また、複合体の HA - アルミナの境界面を想定したアルミナと HA の重量比 1:1 の混合粉体、及び PMMA 粉末について、DTG (示唆熱・熱重量同時測定装置) を用いて室温より HA, アルミナ試料については 1623 K まで、また、PMMA 粉末は 1073 K まで昇温速度 15 K / min の条件で熱重量分析を行った。また、常温及び 1273~1473K で熱処理した試料の粉末 X 線回折測定により HA とアルミナの反応性を確認した。

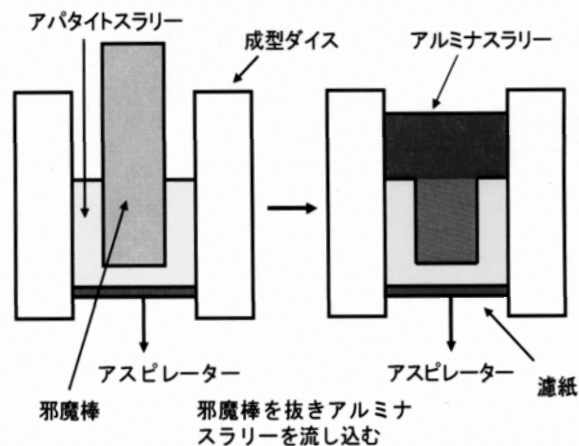


図 1 邪魔棒式濾過装置概略図

2.4 表面観察

HA - アルミナ複合体の HA 部位とアルミナ部位の接合面及び HA 部位表面の多孔化の様子を SEM 観察した。また、EPMA (電子線マイクロアナライザ) によって接合面付近の Al, Ca, P イオンの組成分布の線走査分析を行った。

2.5 機械的強度の評価

1 軸成型で作製し 1473 K で焼結した HA 単体、アルミナ単体、及び、ラバープレスで作製し 1473 K で焼結した HA-アルミナ複合体とさらにこれに 1473 K, 122 MPa, 1h の条件で HIP 処理を施した試験体のビッカース硬度と圧縮強度を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 原料評価とケーキの形状

HA 及びアルミナの単体ペレットを成型法・成型圧・前処理の有無・前処理の温度条件など変えて焼結温度 1473 K で 1h 焼結

した試験体の収縮率を表 1 に示す. 未処理の HA の熱収縮率は 51.6 % となり, アルミナの収縮率 (33.8 %) に比べて大きな値を示した. 一方, 1273 K, 1h の条件で前処理した試験体の熱収縮率は 37.2 % となりアルミナの熱収縮率とほぼ近い値を示した. この結果より, 1273 K, 1h の条件で仮焼した HA 粉体を用い, 複合ケーキを作製した. 図 2 は観察しやすいようにアルミナ粉体を黒色に着色したものをを用いたもので, ケーキの中心軸部と上部はアルミナ部位そして, その周りに HA 部位が取り巻く形で積層したケーキが得られた. そしてこのケーキを焼結したところ, 割れのない試験体を得ることに成功した.

表 1 HA ペレット及びアルミナペレットの収縮率測定

	前処理 [K, h]	プレス条件 [MPa, 各10 min]	体積収縮率 [%]
HA	無し	ラバープレス 125	51.6
	1273, 1	1軸プレス 187	37.2
	1473, 1	1軸プレス 187	0
	1473, 1	1軸プレス 285	0
Al ₂ O ₃	無し	1軸プレス 187	33.8
HA-Al ₂ O ₃ 重量比1:1		1軸プレス 187	13.0

焼結条件: 大気雰囲気中 1473 K, 1h

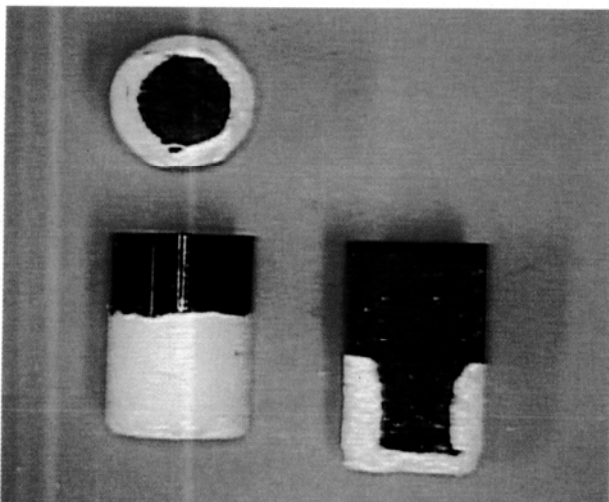


図 2 複合ケーキの写真

3. 2 複合ケーキの焼結条件の検討

作製したケーキには積層した HA 層とアルミナ層の接触面が存在する. ケーキの焼結過程におけるこの接触面での反応性を確認するため粉末 X 線回折測定を行った. その結果を図 3 に示す. 図 3(a) は, ケーキの HA 層とアルミナ層の接合面を想定して HA 粉体とアルミナ粉体を重量比 1:1 で混合した試料の回折パターンで, (b) はこれを 1473 K, 1 時間熱処理した試料の回折パターンである. この熱処理によって極微量の不純物ピークが確認された. また, DTG 測定においてもこの温度付近で微小の発熱ピー

クが表れた. この不純物ピークを追跡するために, 1473 K, 1h で熱処理した試料を粉碎・混合し, 再び 1473 K, 4h の熱処理を行ったところ, X 線回折パターンは図 3(c) に示すように HA の回折ピークが消え, α -TCP (トリリン酸カルシウム) の回折ピークとアルミナの回折ピークを足し合わせたパターンに変化する事を確認した. したがって, 1473 K, 1h の熱処理を加えた試料で確認された微量の不純物ピークは HA の一部が α -TCP に分解したものであると考えられる. また, 粉碎・混合・再熱処理を繰り返したことで HA は α -TCP に分解したがアルミナの回折パターンには変化は見られなかったことから HA 粒子と近接するアルミナ粒子は, HA を α -TCP に分解させる一種の触媒の役割を果たしたのではないかと考えられる. 以上の結果より, 作製した複合ケーキの焼結過程では HA 層とアルミナ層の接触面で極一部の HA が α -TCP へ分解する反応が起きている可能性があるが粉碎・再混合・再熱処理という過酷な条件を行わないと分解しないという事実, そして機械的強度の向上面を考慮に入れて, ケーキの焼結条件として 1473 K, 1h の条件を採用した.

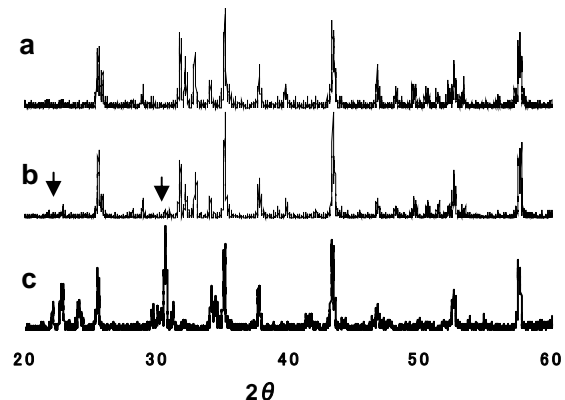


図 3 HA-アルミナ混合試料 X 線回折パターン

a: 熱未処理, b: 1473 K, 1 時間, c: 1473 K, 4 時間熱処理,
↓: 不純物ピーク

3. 3 PMMA 焼失条件の検討

HA 部位の多孔化は予備成型した複合ケーキに付着させた PMMA 粒子が本成型でケーキ内に表面付近に埋め込まれ, これが焼結過程で焼失する事によって試験体に気孔が生成する手法を採用した. DTG による PMMA の熱重量変化の測定結果より 438 K 付近より重量減少が見られ 700 K 付近までで 100 % 焼失した. ケーキからの PMMA 焼失過程では, 昇温時に PMMA が一挙に飛散したり, 激しく燃焼すると未焼成のケーキの気孔の変形や構造にひび割れをもたらす原因になるので, PMMA を炭化させ, 炭酸ガス等として徐々に気化焼失させる焼失条件として, 室温より 500 K 付近まで 5 K / min の昇温速度, 窒素気流の昇温条件で昇温し, 1h 保持した後, 引き続き同じ昇温速度で 700 K までは空気気流

の条件で PMMA を完全に焼失させた後に 1473 K まで温度を上げてケーキを焼結させる熱処理条件を採用した。

3. 4 接合部及びHA部のSEM観察

1473 K で焼結した HA - アルミナ複合体の接合面の SEM 写真を図 4 に示す。この写真の中央部を上から下に横断するライン(白い点線で表示)が接合部で、画面向って右側がアルミナ部位、そして左部側が HA 部位である。また、写真上のマーカーで示す領域での Al, Ca, P イオンの線走査分析結果から分かるように、境界域での双方の部位へのイオン分散はほとんどなく、10 μm 程度の厚みで接合していることが分かった。また、図 5 に複合体の HA 表面の SEM 写真を示す。粒径 180 μm の PMMA の焼失した後に 90-150 μm の気孔が生成した。骨芽細胞は、100 μm 以上の気孔径に侵入でき骨組織を形成することが可能である[10]という報告があり本手法で空けられた気孔径はこの要件を満たした。

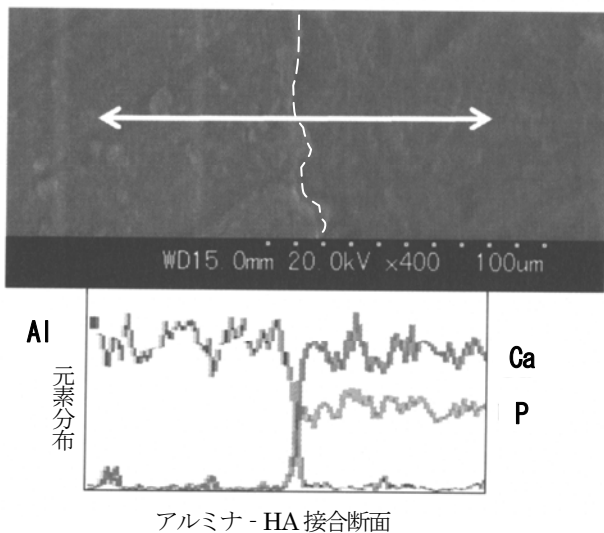


図 4 アルミナ-HA の境界部位の線分析

3. 5 ビッカース硬度及び圧縮強度

種々の条件下で作製した HA, アルミナ単体及び HA - アルミナ複合体のビッカース硬度と圧縮強度の測定結果を表 2 に示す。常圧, 1473 K, 1h の焼結条件下で得られた HA 及び, アルミナ単体のビッカース硬度は, それぞれ, 230, 1060 VHN となり, また, HA の圧縮強度は 86.0 MPa であった。また, 複合体の圧縮強度は 85.7 MPa であったが, 1473 K, 122 MPa, 1h の条件下で HIP 処理を施す事により, ビッカース硬度は, 280 及び 1360 VHN, そして HA の圧縮強度は 160 MPa まで向上が見られた。また, 複合体の圧縮強度は 174.7 MPa となり HIP 処理を施す事により強度が約 2 倍に向上した。この HIP 処理した複合体の圧縮強度は自然骨の値とほぼ同じである。

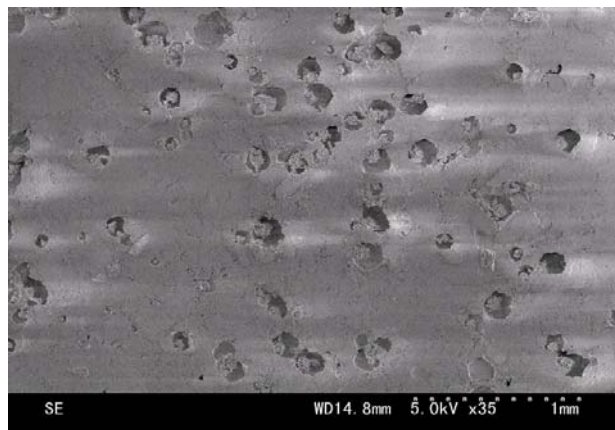


図 5 PMMA 焼失により生成した HA 部位の気孔

表 2 ビッカース硬度及び圧縮強度

	前処理 [K]	プレス圧 [MPa]	ビッカース硬度 [VHN]	圧縮強度 [MPa]
HA	1273	1軸プレス 187	230	86.0
		HIP処理	280	160.0
Al ₂ O ₃	無	1軸プレス 187	1060	208.0
		HIP処理	1360	446.0
HA-Al ₂ O ₃ 複合体	-	ラバープレス 125	HA 部位 276 Al ₂ O ₃ 部位 1324	85.7 174.7
		HIP処理		

焼結条件: 1473K, 1h HIP処理条件: 1473K, 122MPa, 1h

4. 結論

邪魔棒式濾過法を用いた HA-アルミナ複合材料の作製について検討した結果, 以下のような知見が得られた。

- (1) 邪魔棒式濾過法により, 中心軸及び上部がアルミナ層, 下部と取り巻き部は HA 層が積層したケーキを作製する事が出来た。
- (2) HA-アルミナ接合部では HA が一部分 α-TCP に分解する可能性があるが, アルミニウムイオン, カルシウムイオン及びリンイオンの拡散はほとんど観測されず, 数 10 μm の厚みで接合している事が分かった。
- (3) HA 部位は気孔径 90-150 μm の多孔性構造にする事が出来た。
- (4) HIP 処理を施す事によりビッカース硬度及び圧縮強度は飛躍的に向上し自然骨と同程度の値 (89-164 MPa) [11] に達した。

5. 謝辞

本研究の一部は科研費基盤研究 (B) 課題番号 12555222 の助成を受けて行われた。ここに感謝の意を表す。

引用文献

- [1] W. R. Rao and R. F. Boehm, *J. Dent. Res.*, **53**, 1351-1354 (1974)
- [2] J.G. Jpeelen, B.V.Rejda and J.P.W. VerMeiden, *Philips Tech. Rev.*, **37**, 234-236 (1977)
- [3] T. Kijima and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 455-460 (1979)
- [4] H. W. Denissen, K. de Groot, P. Ch. Makkes, A. van den Hoff and P. J. Klopper, *J. Biomed. Mater. Res.*, **14**, 713-721 (1980)
- [5] K. de Groot, *Biomaterials*, **1**, 47-50 (1980)
- [6] K. de Groot, "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", Vol. I, ED. by. D. F. Williams, CRC Press 199-225 (1981).
- [7] R. G. T. Geesink, K. de Groot and C. P. A. T. Klein, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **225**, 147-179 (1978)
- [8] W. R. Lacefield, *Anal. N. Y. Academy Sci.*, **523**, 72-80 (1988)
- [9] S. Maruno, Y. Wang, H. IWATA and H. Itoh, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [4] 362-367 (1992)
- [10] 赤尾 勝, セラミックス, **20**, 1096-1103 (1985)
- [11] J. D. Currey, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **73**, 210-231 (1970)