

電気化学的表面処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・堤 祐介

芝浦工業大学・工学部・新関尚史（現：芝浦工業大学・大学院工学研究科）

東北大学・金属材料研究所・稗田純子、新家光雄、仲井正昭

1. はじめに

骨折部内固定材や人工関節、歯科インプラントには Ti や Ti 合金が主に用いられている。Ti は疑似体液中で自発的にリン酸カルシウムを表面に形成し、この特性が骨との早期な結合、すなわち優れた硬組織適合性の要因であることが知られている。近年では、材料と骨とのヤング率の乖離による荷重遮断から引き起こされる骨吸収の問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求されている。低毒性元素である Ti、Nb、Ta および Zr から構成される特異な組成合金（以下 TNTZ 合金）は、非常に低いヤング率を示し、実用化が期待されている。一方、この合金は、疑似体液中でのリン酸カルシウム形成能が低いため、これを改善するための表面処理が必要とされる。これまでの研究では、マイクロアーク陽極酸化（MAO）処理を TNTZ 合金に適用することで、硬組織適合性を改善することを確認した。今年度は、MAO 処理により Ag を金属表面に導入することにより、硬組織適合性と抗菌性の両立が可能であるか検討した。

2. 研究経過

Ag を導入するための最適条件を検討するため、試料には工業用純 Ti（JIS2 種）を用いた。表面を #800 まで湿式研磨し、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄を行った。MAO 処理ではディスク状の試験片を PTFE 製の電極ホルダーに固定し、作用極とした。対極には作用極と比較して十分な面積をもつステンレス板を用い、高電圧型直流電源にそれぞれ接続した。処理溶液には従来組成であるグリセロリン酸カルシウムと酢酸カルシウムの混合溶液に加え、硝酸銀を 1-10mM の範囲で添加した。電流密度 188 Am⁻² の定電流条件で 8 min 通電した。処理後の試料について、SEM/EDS、XRD 分析を行った。また、東北大学金属材料研究所において EPMA 分析を行った。

3. 研究成果

MAO 処理を施した Ti 表面は、図 1 に示すように多孔質な酸化皮膜を形成しており、EDS から Ag が 1mol% 程度存在することが確認された。また、EPMA によるマッピング分析結果から、Ag は酸化皮膜内に特定の位置に濃縮しているのではなく、均一に分布していることが明らかとなった。XRD から、MAO 処理により形成された酸化皮膜はほぼアナターゼ型の TiO₂ のピークのみを示し、ルチル型の TiO₂ のピークはほとんどの試料で確認されなかった。

酸化皮膜内からの Ag イオンの溶出量を図 2 に示す。疑似体液中に浸漬した試料から Ag イオンが少なくとも 3 ヶ月以上は徐放されることがわかった。また、浸漬後 7 d までの溶出量が最も多く、その後はほぼ一定の速度で Ag イオンが溶出されることが明らかとなった。

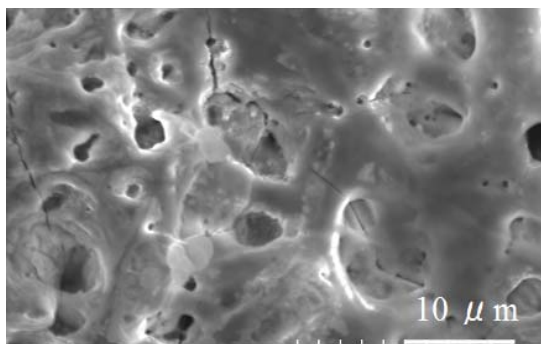


図 1 MAO 処理により Ti 表面に形成した Ag を含む酸化皮膜

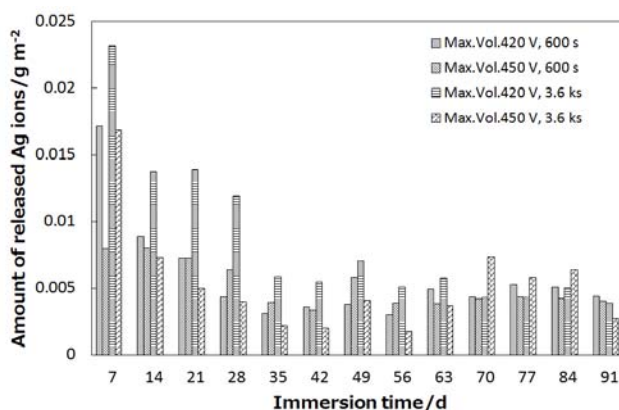


図 2 Ag を含む酸化皮膜から疑似体液中への Ag イオンの放出挙動

4. まとめ

TNTZ 合金への応用に先立ち、純 Ti を用いて MAO 処理による硬組織適合性と抗菌性の両立が可能かどうか検討した。MAO 処理液に適切な濃度の硝酸銀を添加することで、多孔質酸化皮膜中に Ag が取込まれることを確認した。また、Ag を含む酸化皮膜から、長期間にわたって微量の Ag が放出することが確認された。この濃度は Ag イオンによる抗菌性示すのに十分な値であったことから、本研究で用いた手法は、硬組織適合性と抗菌性を両立するデバイス開発に有用であることが示された。