

電解インプロセス表面改質加工による骨組織適合型バイオインプラントの創製

Bioactivity of Titanium Alloy Finished by a New Grinding System

1071025

独立行政法人理化学研究所 協力研究員 水谷 正義

〔研究の目的〕

金属系バイオマテリアルは、その優れた力学特性により硬組織代替材として多く利用されている。しかしながら、これらの材料は骨組織との一体化、すなわち骨組織適合性に乏しく、機能回復に至るまでには長期間を要する。そこで近年では、表面にアパタイトを複合することにより骨組織適合性を持たせた傾斜機能的発想でのバイオマテリアルの開発が進められている。現在では溶射法によりアパタイトを被覆する方法や化学処理により表面にアパタイトを自然析出させる方法等が研究されているが、いずれの処理方法も、加工後に別行程で処理が施され、特別な装置や溶液を必要とするなど効率・環境・コスト等の問題が懸念されている。また現状ではコーティング層との密着性や処理後の形状精度の劣化、また局所的な処理が困難であるといった問題も指摘されており、これらに代替する効果的で全く新しい表面処理技術の研究開発が強く求められている。

そこで本研究では、インプラントのナノ精度加工と同時にアパタイト形成能の優れる表面改質層を付与することが可能となる表面改質加工技術の開発を行った。具体的には、超精密鏡面研削技術である ELID 研削法の原理を応用し、加工プロセス中の電気化学反応を利用して加工面で積極的に酸化反応を起こさせ、酸化皮膜の組成を制御することで、体内で骨類似アパタイトを自然析出させるという生体活性機能を表面に付与することを試みた。

〔研究の内容、成果〕

・表面改質加工システムの開発

本研究では、高効率かつ高精度の加工が可能である、電解インプロセスドレッシング研削（以下、ELID（Electrolytic In-Process Dressing）研削）を応用した表面改質加工プロセスを開発し、それを金属系生体材料の加工法として利用することの効果について検討した。本項では、開発した表面改質加工法の概略について述べる。

図 1 に表面改質加工システムにより被加工材表面に改質層が形成される過程の模式図を示す。かかるシステムでは、砥石と電極の間で電解現象による砥石のドレッシングが行われると同時に、研削液中に含まれる水の電気分解が生じる（図中①）。この反応により発生した水酸イオン（OH⁻）は、導電性の研削液を介して被加工物表面まで運ばれる。このとき試料表面では、酸化皮膜が剥が

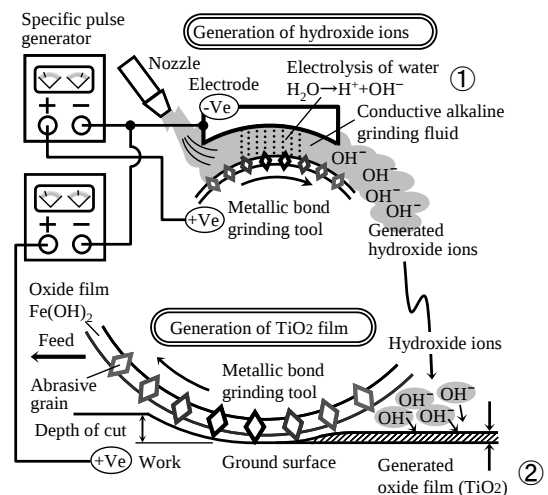


Fig. 1 Schematic illustration of surface modification

れ活性な状態、すなわち酸化反応（アノード反応）が起こりやすい状態となっているため、厚い酸化皮膜が形成される（図中 ②）。この状態にさらに、通常砥石に与えているプラスの電圧を試験片にも直接印加し、試験片自体を陽極として研削を行うことで、印加する電圧値に対応した膜厚の酸化皮膜を形成させることが可能となる。

また、チタンは酸素との親和力が強いいため、表面の酸化皮膜を通過した酸素が基材内部に拡散しやすいということが知られている。とくにかかるシステムにより加工を施した表面では、前述した電気化学反応によりチタンと酸素との親和性が高まり、このような酸素の拡散現象が効果的に発現する。そのため、本システムにより加工を施すことにより形成された酸化皮膜は基材に対して傾斜的に存在する。したがって、容易にはく離することがないという特徴を有することも明らかとしている。

・表面改質加工による生体活性の付与

人工股関節のステム部や人工歯根など、骨との結合が必要となるような部位では、材料の表面と生体骨とがいかに早期にかつ強固に結合するかという点が重要となる。そこで近年では、材料表面に対して生体活性（材料を体内に埋入した際に、骨類似アパタイトが自然に析出する機能）を付与することにより骨親和性を持たせるという発想での研究が進められている。しかしながら、前述した通り、いずれの処理も加工後に別行程で処理を施す必要がある。

本研究では、開発したシステムによる表面改質効果を利用し、加工プロセスと同時に加工面に生体活性を付与することを試みた。これまでチタンに生体活性を付与する手法としてアルカリ処理が提案されている。この処理はチタンを水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬した後、加熱することでその表面にチタン酸ナトリウムを形成させる手法であり、処理された材料を生体内に埋入すると骨類似アパタイトが自然析出し、

周囲の骨と強固に結合する。そこで本研究では、加工に使用する研削液として水酸化ナトリウムを主成分とするものを試作し、加工プロセスにおける電気化学反応中に加工面にチタン酸ナトリウムを形成させることにより生体活性を付与することを試みた。なお、研削液として水酸化ナトリウム水溶液を主成分としたものを用いて、電圧を印加しながら研削加工を施した試験片を以下、表面改質加工材とする。また比較のために通常の ELID 研削を施した ELID 研削材および、アルカリ処理を施したアルカリ処理材を準備した。

図 2 に各加工面に対してエネルギー分散型 X 線分光法（EDX）を用いて元素分析を行った結果を示す。同図中、とくにナトリウム元素の濃度に注目すると、通常の ELID 研削材にはその存在を示すピークは検出されないことがわかる。それに対し、水酸化ナトリウム水溶液を主成分とする研削液を用いて表面改質加工を行った表面改質加工材では、アルカリ処理と同程度のナトリウムの存在を示すピークが検出される。

そこで次に、検出されたナトリウム元素がどのような化学結合状態で存在しているかについて調べるため、X 線光電子分光法（XPS）による分析を行った。図 3 にその結果を示す。同図より、両シリーズともに 1073.3eV の位置に結合エネルギーのピークが確認できる。ナトリウム元素は、それが単体で存在する場合には 1071.8eV の結

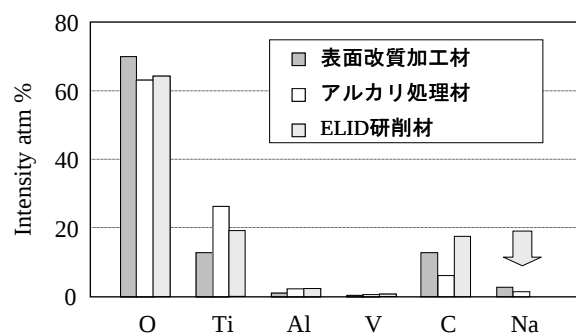


Fig. 2 Ultimate analysis of the surfaces

合エネルギーを示す。しかしながら、図3において検出された表面改質加工材のピークはそれらの値よりも高エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、表面改質加工材表面に存在するナトリウム元素が酸素元素などとの反応により化合物を形成していることを示すものである。さらにそのピークの位置はアルカリ処理を施したアルカリ処理材で検出されたピーク位置と一致していることから、表面改質加工材で検出されたナトリウム元素は、通常アルカリ処理を行うことにより形成されるチタン酸ナトリウムとして存在しているものと考えられる。

また、表面改質加工材表面の結晶構造を調べるため、X線回折(XRD)による分析を行った(図4)。その結果、 $2\theta=22^\circ$ および 28° 付近にチタン酸ナトリウムを示すピークが検出された。なお、このピークは通常のELID研削加工を行ったELID研削材の場合には認められなかった。このことから表面改質加工材表面にチタン酸ナトリウムが形成されているものと考えられることができる。

表面改質加工プロセスでは、前述した通り、導電性砥石と電極の間に発生する高い電位差により、その隙間に供給されている研削液中において水の電気分解が生じ、水酸イオンの濃度が高くなるが、水酸化ナトリウム水溶液を主成分とする研削液を用いた場合には、これと同時に水酸化ナトリウムの電気分解によりナトリウムイオンが発生すると考えられる。このナトリウムイオンは、ELID研削による酸化プロセス中で加工面と効果的に反応し、その結果チタン酸ナトリウムが形成されたものと推察される。

このことは、その表面が生体活性を有している可能性を示唆するものである。そこで各試験片を擬似体液(Simulated body fluid; SBF)中に浸漬することにより、試験片表面の生体活性の有無を調べた。なおSBFとは、無機イオン濃度をヒトの体液とほぼ等しいものにした溶液

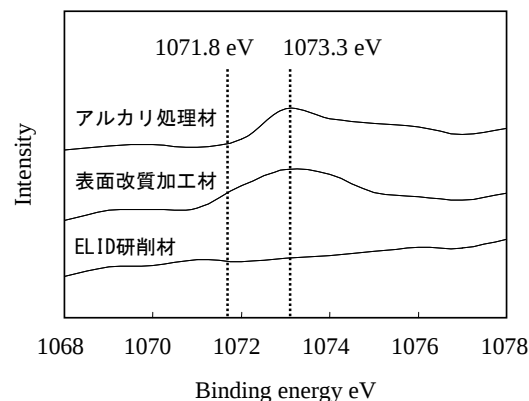


Fig. 3 XPS results for analysis of sodium

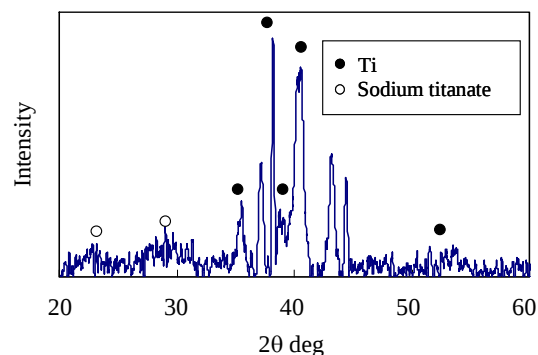


Fig. 4 X-ray diffraction pattern

であり、かかる溶液中に試験片を浸漬することにより、生体内で起きる反応をほぼ再現可能であるとされている。本研究では、生体活性の有無に関して顕著な相違を得るため、通常のSBFのイオン濃度を1.5倍にして調整した1.5SBFに試験片を浸漬し、 37°C に保持したインキュベータ内で7日間の浸漬試験を行った。

図5にSBF浸漬試験後に走査型電子顕微鏡(SEM)により表面を観察した結果を示す。同図より、ELID研削材表面は浸漬前と比較して何も変化が生じていないのに対し、表面改質加工材およびアルカリ処理材表面には、7日以内にその表面に析出物が形成されていることがわかる。

図6に表面改質加工材表面に観察された析出物を、EDXを用いて分析した結果を示す。同図

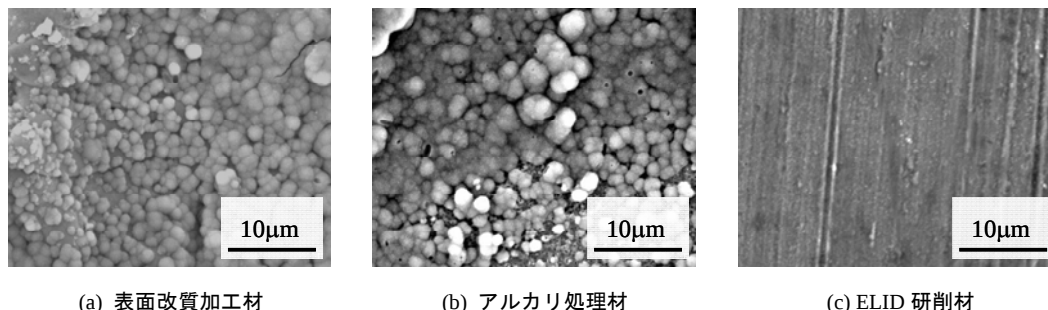


Fig. 5 SEM images of the surface after soaking 1.5SBF

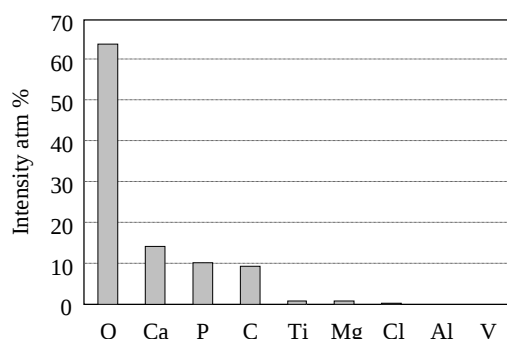


Fig. 6 Ultimate analysis after soaking 1.5SBF

より、図5で観察された析出物からアパタイトの主成分であるカルシウム元素およびリン元素のピークが認められる。このことは、図5で観察された物質がアパタイトであることを示唆するものである。

以上のことから、水酸化ナトリウム水溶液を主成分とする研削液を用いて表面改質加工を施すことにより、加工面にチタン酸ナトリウムを形成させることが可能となり、その結果、生体活性を付与可能であることが明らかとなった。このことは、本技術をインプラントと骨との早期結合を目的とした表面改質法として実用することの可能性を示すものである。

[今後の課題]

本研究では、析出したアパタイトに関する詳細な分析については行っていない。今後はその詳細な分析とともに、アパタイトが析出するメカニズムを明らかにすることが重要となる。また、それを制御する手法についても検討していく必要があると考えている。

[成果の発表、論文等]

- [1] Mizutani M., Komotori J., Katahira K., and Ohmori H.: “Development of a new integrated machining system ~Improvement of surface characteristics on metallic biomaterials with a new electrical grinding system~”, Journal of Machine Engineering, 7, 1, (2007), 15-23.
- [2] 水谷正義, 山本聡一, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: “電解インプロセスドレッシング (ELID) 研削を利用したチタン合金の表面改質加工とその効果”, 材料. 掲載決定.
- [3] 水谷正義, 小茂鳥潤, 片平和俊, 大森整: “耐食金属材料の高機能化のための表面改質加工”, 型技術, 22, 8, (2007), 162-163.
- [4] Mizutani M., Yamamoto S., Haze M., Komotori J., Katahira K., and Ohmori H.: “Bioactivity of Titanium Alloy Finished by a New Electrical Grinding”, The 11th World Conference on Titanium, Kyoto, Japan, June, (2007).
- [5] 水谷正義, 小茂鳥潤, 山本聡一, 片平和俊, 大森整: “表面改質加工による砥粒成分の拡散現象に及ぼす加工温度の影響”, 2007年度砥粒加工学会学術講演会(ABTEC2007), 東京, 9月 (2007).

[謝 辞]

本研究を遂行するにあたり、(財)立石科学技術振興財団の研究援助を戴きました。ここに記して感謝の意を表します。