

機械加工可能な生体用リン酸カルシウム系 結晶化ガラス

名古屋工業大学 材料工学科

春日 敏宏

New Machinable Calcium Phosphate Glass–Ceramics for Biomedical Use

Toshihiro Kasuga

Department of Materials Science and Engineering Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

リン酸カルシウムセラミックスは生体親和性・生体活性・生理的安全性の点で有用な材料であるが、機械的諸性質の点でかなり不利な点が指摘されてきた。とくに、強度や靱性の低さを改善するために多くの研究がなされた。しかしながら、未だに臨床応用を満足する強度や靱性をもつリン酸カルシウムセラミックスは得られていないのが現状である。

もうひとつの重要な機械的性質は加工性である。セラミックスは通常ダイヤモンド工具を用いて慎重に加工しなければならないが、たとえば超硬工具等で比較的簡単に加工できる（以下、マシナブル性と呼ぶ）ほどであれば、適用部位に合わせて安心してその場加工できるなど、新しい生体用セラミックスとしての用途が期待される。また、歯冠やインレーなど、歯科領域などでの用途も有望である。

ガラスは必要に応じて組成を系統的に変化させることができるので、結晶化などの手法を用いた微細組織の構築による機能の向上や機械的性質の改善が可能である。これまで、ほとんどの生体活性ガラスや結晶化ガラスはケイ酸塩をベースとして設計されてきたが、筆者らは、最近、 SiO_2 を含まないリン酸カルシウム系生体活性ガラス¹⁾・結晶化ガラス^{2,3)}を開発した。さらに、析出相制御によりマシナブル性をも付加できることが見いだされた⁴⁾。本稿では、新しい機械加工可能なリン酸カルシウム系結晶化ガラスをについて簡単に紹介する。

2. リン酸カルシウム系マシナブル生体活性結晶化ガラス

金雲母とアパタイトを含有する生体用マシナブルセラミックス⁵⁾が報告されている。これは、雲母結晶の劈開性を利用するものである。一方、筆者らは、板状に成長しやすいピロリン酸カルシウム結晶 ($\text{b-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) に注目した。 $\text{b-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は a 軸方向に伸びた $\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}$ 鎖が、ab 面に敷きつめられ、これが c 軸方向に積み

〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町
名古屋工業大学 材料工学科
TEL 052-735-5288
FAX 052-735-5288
E-mail: kasugato@mse.nitech.ac.jp

重なっている⁶⁾。このマット間には距離がやや長くなっている部分がある。この部分で選択的に破壊しやすく、劈開性を示すことが提案される⁴⁾。この結晶を多量に含有し、結晶同士が互いに連結した組織を構築することでマシナブルセラミックスが得られるものと考えられる。b-Ca₂P₂O₇は緻密に焼結させることが容易でないため結晶化ガラス法が有望である。

60CaO-30P₂O₅-xTiO₂-(10-x)Na₂O インバートガラスはピロリン酸塩グループを多量に含有する生体活性ガラスであることが示されている¹⁾。このガラスは体積結晶化しにくいだが、ガラス粉末の焼結・結晶化法により結晶化ガラスを作製できる。たとえば、60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂ ガラス粉末成形体を 850°C、3 h 熱処理すると b-Ca₂P₂O₇ と b-Ca₃(PO₄)₂ を含む結晶化ガラスが得られる³⁾。マトリックス相として、P, Ca の他、Na, Ti を多く含むガラス相が存在する。ホットプレス法を用いれば、曲げ強度 160 MPa の高密度な結晶化ガラス（相対密度～99%）が得られる⁷⁾。これは、緻密骨の曲げ強度とほぼ同等である。通常の b-Ca₃(PO₄)₂ あるいは水酸アパタイトを焼結させるためには、1000°C 以上の高温で焼成する必要がある。ガラス結晶化法では、かなり低い温度でリン酸カルシウムセラミックスを得ることができる。

生体活性材料は、生体内または擬似液体中で炭酸含有水酸アパタイト結晶（HCA）層を自らの表面に生成する能力があり、この層上で骨形成が起こる⁸⁾。上記の結晶化ガラスを擬似液体に浸漬すると HCA 結晶が一面に生成する²⁾。ガラス相に含まれる TiO₂ 成分はリン酸塩ガラス相の化学的耐久性を向上させ、過剰なリン酸成分の溶出を抑えるので、HCA 相生成を妨げない。ガラス相の制御が生体活性を大きく左右する。

図 1 は、この結晶化ガラスの破断面である。幾層にも重なった薄い板状の結晶が見え、これらは互いに交錯している。この結晶は、板状に成長しやすい b-Ca₂P₂O₇ であり、このよう

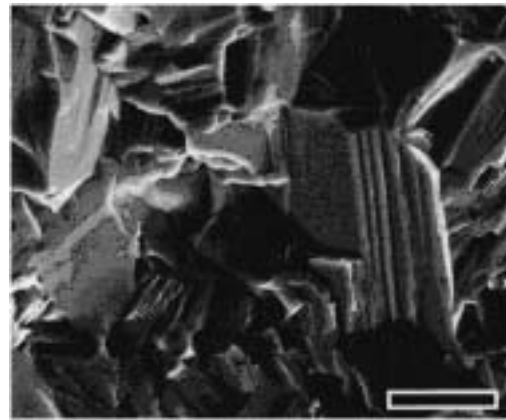


図 1 60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂ 結晶化ガラスの破断面。スケールバーは 2mm。

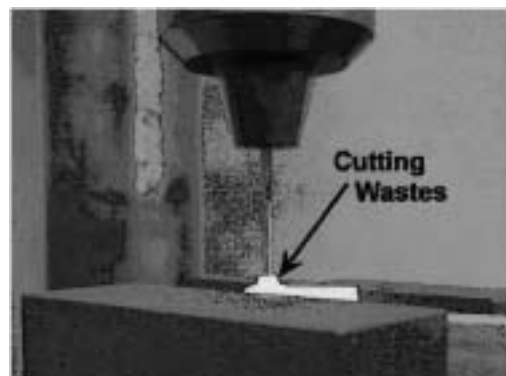


図 2 60CaO-30P₂O₅-7Na₂O-3TiO₂ 結晶化ガラスの穴あけ試験。15×13×3 mm の結晶化ガラスを木片に貼り付け、直径 1.5 mm の超硬ドリルで加工（荷重 19.6 N，回転数 1800 rpm）した。

な形態は雲母系のマシナブルセラミックスの破断面によく似ている。図 2 は、結晶化ガラスを穴あけしている様子である。切り屑が発生している様子がわかる。雲母系のマシナブルセラミックスに比べると加工速度は高くないが、このようなマシナブル性の発現は、リン酸カルシウム結晶を主相とするセラミックスでは初めての例と思われる。

この結晶化ガラスは、チタン合金上に簡単にコーティングすることもできる。生体用 b 型

チタン合金（たとえば Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr）上に上記のガラス粉末を塗布して焼成すると、金属-結晶化ガラス界面に組成傾斜層を自己形成し、熱ひずみを徐々に緩和して強固な接合が得られる⁹⁾。数十 mm の厚さまでコーティング可能であり、マシナブル性もある。

3. 抗菌性マシナブル結晶化ガラス

2 で示したように、板状の $b\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶を多量に交錯させた微構造を構築すれば種々のマシナブルセラミックスが得られることになる。筆者らの研究グループでは、ロストワックス法を用いたキャストブルデンタルクラウンへの応用を目的としたリン酸塩結晶化ガラスを提案している¹⁰⁾。この結晶化ガラスは、Nasicon 型 $\text{RTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶とリン酸カルシウム結晶を含有し、銀イオン交換能を持つもので、銀イオン交換した結晶化ガラスは高い抗菌性を示す¹¹⁾。これにマシナブル性が加われば、結晶化後の若干の形状修正に容易に対応できる材料（加工に対して安全性の高い材料）となる。歯冠材料としてだけでなく、壁タイル・土材などの種々の用途も期待される。

$6\text{R}_2\text{O}-39\text{CaO}-24(\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)-31\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{Li}$) ガラスブロックを通常の熔融急冷法で作製し、核形成熱処理に続いて $700\sim 800^\circ\text{C}$ で結晶化熱処理すると、Nasicon 型 $\text{RTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $b\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶を含有する結晶化ガラスが得られる。これを薄い AgNO_3 水溶液に浸漬すると、銀イオンと Nasicon 型結晶中のモバイルサイトに存在するアルカリイオンの交換により、結晶化ガラスの極めて表面に高濃度に銀イオンが導入される^{10,11)}。

次に、このイオン交換した銀含有結晶化ガラスを再度 $900\sim 960^\circ\text{C}$, 1 h 空気中で熱処理すると、Nasicon 型結晶と $b\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶がその界面付近で反応して $b\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶を生成する¹²⁾。図 3 は、塩酸でエッチングした結晶化ガラスの SEM 写真である。エッチングによ

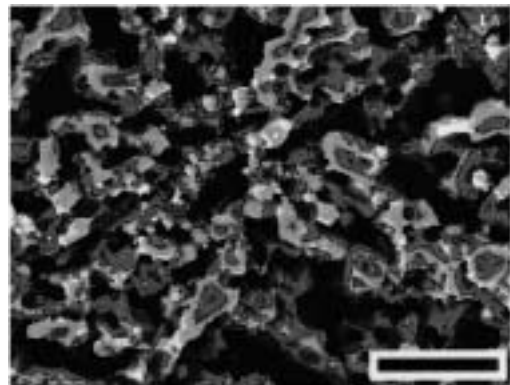


図 3 銀イオン交換後 960°C で再熱処理した結晶化ガラスを 1 N 塩酸でエッチングした試料の SEM 写真。スケールバーは 1 mm。

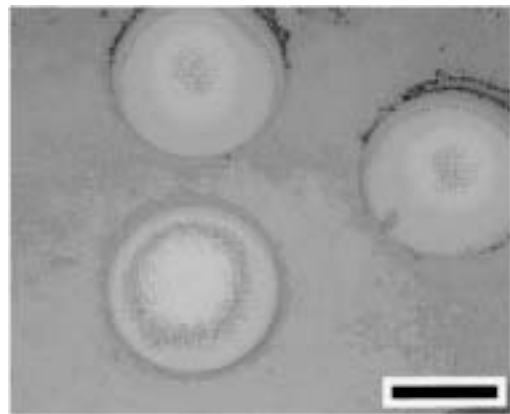


図 4 銀イオン交換後 960°C で再熱処理した結晶化ガラスにあけた穴の周辺。直径 1.5 mm の超硬ドリルを使用し、1800 rpm で 19.6 N の荷重を負荷した。約 3 mm/min で穴あけ可能。スケールバーは 1 mm。

て除去された相はリン酸カルシウムであり、残存している相はほぼ Nasicon 型結晶である。リン酸カルシウム相と Nasicon 型結晶相とは互いに 3 次元的に絡み合った組織を構築している。このような組織は、結晶化に先立ってスピノーダル分相が起こることを意味している。リン酸カルシウム相の体積分率は約 50% である。

図 4 に示すように、この結晶化ガラスは、

チップング無く容易に超硬ドリルで穴明けできる。このマシナブル性は 900°C 以上で再熱処理することではじめて発現する。つまり、 β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 結晶の析出が大きく貢献している。図のように、1 mm 以下の間隔で穴をあけてもクラックは生じない。

イオン交換して導入した銀イオンは Nasicon 型 $\text{RTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶に含有されており、再熱処理によっても抗菌性は失われない¹¹⁾。この結晶化ガラスの曲げ強度は 120 MPa、ビッカース硬度 Hv 4.5 GPa であり、天然歯のそれらに近い。歯冠材料としての応用に向け、化学的性質や機械的疲労などの評価を進めている。

4. おわりに

本稿では、主としてマシナブル性を付与した新しいリン酸カルシウム系結晶化ガラスについて述べた。ピロリン酸カルシウム結晶を巧く析出させることで、機械加工性は改善できる。これまで、バイオセラミックスの機械的性質の向上策は、機械的強度や靱性のみ注力されてきたかもしれない。生体親和性や生体活性に加えて機械加工性が向上すれば、用途がさらに拡大する。また、生体用だけでなく多方面への応用

も期待される。

参考文献

- 1) T. Kasuga, Y. Hosoi, M. Nogami and M. Niinomi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 450 (2001).
- 2) T. Kasuga, M. Sawada, M. Nogami and Y. Abe, *Biomater.*, 20, 1415 (1999).
- 3) T. Kasuga and Y. Abe, *J. Mater. Res.*, 13, 3357 (1998).
- 4) T. Kasuga, M. Terada, M. Nogami, and M. Niinomi, *J. Mater. Res.*, 16, 876 (2001).
- 5) W. Håland, W. Vogel, W. J. Mortier, P.H. Duvigneaud, G. Naesense and E. Plumet, *Glass Technol.*, 24, 318 (1983).
- 6) N. C. Webb, *Acta Cryst.*, 21, 942 (1966).
- 7) T. Kasuga, M. Nogami and M. Niinomi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 1249 (2001).
- 8) T. Kokubo, *Acta Mater.*, 46, 2519 (1998).
- 9) T. Kasuga, T. Mizuno, M. Watanabe, M. Nogami and M. Niinomi, *Biomater.*, 22, 577 (2001).
- 10) 春日敏宏, 野上正行, 阿部良弘, *マテリアル・インテグレーション*, 12 [5], 27 (1999).
- 11) T. Kasuga, M. Nogami and Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 765 (1999).
- 12) T. Kasuga, S. Sawada and M. Nogami, *Extend. Abst. 19th Inter. Cong. Glass*, (Scotland, 2001) p. 423.