

## Bioactive Apatite Coating on Titanium Using an Alternate Soaking Process

交互浸漬法を用いたチタンへの  
生体活性アパタイトコーティング

河 野 博 史

### 【序論および目的】

チタンは耐食性、機械的強度および生体親和性に優れた金属であり、歯科領域における臨床応用は年々増加してきている。一方、チタンの表面性状が生体親和性に大きく影響することが知られており、また、生体組織と直接結合しないことから表面改質の研究が進められている。表面改質の技法には様々なものがあるが、物理的および化学的アパタイトコーティングによる生体活性表面処理に関する報告が多くなされている。

化学的方法の一種である交互浸漬法は、Ca イオンおよび  $PO_4$  イオンを含む 2 つの水溶液に基板を交互に浸漬し、アパタイトを形成する手法であり、有機ゲルなどではアパタイトコーティングの成功例が報告されている。しかし、チタンへの交互浸漬によるアパタイト形成の報告はない。そこで、本研究では酸処理とアルカリ処理の複合処理によりチタン表面に生じた多孔質の親水性皮膜を活用し、アパタイトコーティングに効率的な交互浸漬条件を検討した。

### 【材料および方法】

#### 1. 交互浸漬に適したチタンの前処理条件の検討

チタン板に酸処理、アルカリ処理、酸・アルカリ複合処理をそれぞれ施し、無処理のものと併せて 4 種類の基板を作製した。

#### 2. 交互浸漬によるチタン板へのアパタイトコーティング

Ca イオンおよび  $PO_4$  リン酸イオンを含む 2 つの水溶液に前述の前処理を施したチタン基板を交互に浸漬した。交互浸漬の条件として、溶液の温度、浸漬時間、浸漬回数を変えてアパタイト形成量および結晶性などを比較検討した。

#### 3. チタンメッシュへのアパタイトコーティング

より複雑な形状の基材に対するアパタイトコーティングを想定し、チタンメッシュへのコーティングを行い、析出物の状態分析を行った。

#### 4. 状態分析

交互浸漬前後の試料を X 線回折装置、フーリエ変換型赤外分光光度計、走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分析装置、透過型電子顕微鏡を用いて状態分析を行った。

### 【結 果】

#### 1. 交互浸漬に適したチタン板の前処理

チタン板に高濃度酸処理（60℃の48%  $H_2SO_4$  に1時間浸漬）を施すと表面に孔径  $1\mu m$  程度の均一な凹凸が形成され、表層に水素化チタンが形成された。一方、アルカリ処理（60℃の5 M NaOH に24時間浸漬）ではチタン板表面に網目構造のチタン酸ナトリウムが形成された。酸・アルカリ複合処理では、酸処理によって生じた凹凸上にチタン酸ナトリウムが網目状に形成された。アルカリ処理のみを施した試料と酸・アルカリ複合処理を施した試料は交互浸漬により表面にアパタイトが析出したが、無処理および酸処理のみの試料では交互浸漬を行ってもアパタイトは形成されなかった。また、酸・アルカリ複合処理を施した試料の方がアルカリ処理のみの試料よりも交互浸漬後のアパタイトの析出量が多かった。

## 2. アパタイト形成に影響する交互浸漬条件

溶液温度 4℃、37℃、60℃で交互浸漬した試料の X 線回折図形において、60℃で析出したアパタイトのピークが最も大きかった。浸漬時間の変化に伴う Ca/P 比の有意差は認められなかった。浸漬回数 10 回、30 回、50 回では回数が増加するにつれアパタイトのピークが大きくなった。エネルギー分散型 X 線分析では交互浸漬後に Ca および P の検出カウント量、すなわち析出量が増大し、Ca/P 比は浸漬回数の増加に伴って 1.45 から 1.6 と大きくなった。溶液温度と浸漬時間の影響は観察されなかった。フーリエ変換型赤外分光分析では、浸漬回数の増加に伴いリン酸基の吸収ピークの増大が確認された。また、50 回においては炭酸基の吸収ピークも観察された。水酸基のピークは全ての回数において観察された。

## 3. チタンメッシュへのアパタイト形成と微細構造

チタンメッシュでもチタン板を表面処理した場合と同様の表面性状を得ることができた。透過電子顕微鏡像では、アルカリ処理によって形成されたチタン酸ナトリウムの薄膜が交互浸漬により消費され減少していることが観察された。また、電子線回折像では無処理および酸処理のみのチタン板で観察された明瞭なスポットはアルカリ処理および酸・アルカリ複合処理の試料では認められず、非晶質の生成を示す回折リングが認められた。この析出物はチタン酸ナトリウムと推定された。20℃と60℃の交互浸漬後の回折リングは結晶性の低いアパタイトと同定された。

### 【結論及び考察】

アルカリ処理のみの試料よりも酸・アルカリ複合処理を施した試料の方が交互浸漬後のアパタイトの形成量が多かったことから、高濃度酸による酸処理はアルカリ処理単独よりもアパタイトの形成能を高め、酸・アルカリ複合処理が交互浸漬を用いたチタンへのアパタイトコーティングに有効であると判断された。析出量および Ca/P 比は浸漬回数の増加に伴って大きくなり、浸漬温度および浸漬時間の影響は認められなかった。これはゲル等に対する交互浸漬でのアパタイトコーティングの報告と一致していた。このことから、交互浸漬によるアパタイトコーティングは基板表面の親水性に大きく依存していると考えられた。すなわち、交互浸漬によるアパタイト形成の第一段階は、Ca イオンまたは  $PO_4$  イオンを表面に吸着させることであり、そのイオン吸着量は水酸基の量に依存すると考えられた。吸着されたイオンは基板の表面だけであり内部層までは及ばないことから、アパタイト析出量は浸漬時間に影響を受けなかったものと思われる。以上のことから、交互浸漬によるチタンへのアパタイト形成は、基本的に前処理された基板表面へのイオン交換及び吸着によるものであると結論づけられた。したがって、チタンを酸処理後にアルカリ処理し、さらに交互浸漬を行うことにより、効率的に生体活性アパタイトコーティングが可能であり、本法は、メッシュのような複雑な形態のものに対しても有効であることが確認された。