

# ハイドロキシアパタイト固着アノード酸化チタン皮膜の作製とその擬似体液中におけるハイドロキシアパタイト析出能

工藤浩棋<sup>a</sup>, 堀川裕志<sup>b</sup>, 岩崎光伸<sup>a,b,c,\*</sup>, 伊藤征司郎<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>近畿大学 大学院総合理工学研究科(〒577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1)

<sup>b</sup>近畿大学 リエゾンセンター(〒577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1)

<sup>c</sup>近畿大学 理工学部(〒577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1)

## Bioactivity of Anodized Titanium Film Loaded with Hydroxyapatite

Kohki KUDO<sup>a</sup>, Hiroshi HORIKAWA<sup>b</sup>, Mitsunobu IWASAKI<sup>a,b,c</sup> and Seishiro ITO<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki University(3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502)

<sup>b</sup>Liaison Center, Kinki University(3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502)

<sup>c</sup>School of Science and Engineering, Kinki University(3-4-1, Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502)

Hydroxyapatite fine particles (HAp) were loaded on an anodized titanium plate in an alkaline electrolytic bath under spark discharge. Bioactivity was investigated by immersion of the materials into the simulated body fluid for a predetermined period. Bioactivity was remarkably improved by loading of HAp on the anodized titanium surface.

**Keywords** : Titanium, Anodic Oxidation, Hydroxyapatite, Spark Discharge, Bioactivity

## 1. 緒 言

現在, 病気や事故などにより生じた骨欠損部の再建修復には, 自家骨や同種骨などの骨移植やセラミックスなどの人工材料の補填が行われている。中でもチタンは, 高い耐食性と靱性をあわせ持つバイオメタルとして注目されているが, 生体不活性であるという欠点を持っている<sup>1)</sup>。そこで, 生体親和性に極めて優れているハイドロキシアパタイト微粒子をチタン板表面に固着させることで, チタンに生体親和性を付与させることが期待されている<sup>2)~4)</sup>。さらに, 材料表面に骨芽細胞(20-30 $\mu$ m)を誘導できる大きさの孔径の孔が存在すると, 新生骨が孔底から接着した場合接着強度が向上するため, 骨折患者のQOL (Quality of Life)が飛躍的に向上することが期待されている<sup>5)~8)</sup>。

一方, 我々は, これまでに, 金属酸化物微粒子を含む電解浴でチタンを火花放電下アノード酸化すると, 金属酸化物微粒子が厚膜型アノード酸化チタン皮膜中に取り込まれることを見いだしている<sup>9),10)</sup>。

本研究では, NaOH - Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浴にハイドロキシアパタイト(HAp)微粒子を含む電解浴中でチタンを火花放電下アノード酸化することによって, HAp微粒子がアノード酸化チタン表面に固着した皮膜を作製し, また, このように表面処理したチタン板をSBF (Simulated Body Fluid)溶液(擬似体液)に浸漬し, 骨形成促進作用を有するHApの析出能を評

価した。

## 2. 実験方法

HAp微粒子固着アノード酸化チタン皮膜のチタン基板には, 30 mm × 50 mm × 0.4 mm<sup>1</sup>工業用純チタン(株昭和製)を用いた。

アノード酸化時の電解浴としては, 0.5 M NaOH-0.05 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-0.05 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 浴(HAp無添加浴), もしくはこの溶液に0.2 ~ 0.5 $\mu$ mのHAp: Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH) (エクセラ社製)を10 g/L分散させた浴(HAp添加浴)を用いた。アノード酸化は, 1.0 A/dm<sup>2</sup>の直流定電流電解で150 V, または200 Vまで昇圧した。その後, 定電圧電解に切り換え, 150 Vまたは200 Vに保持することによりサンプルを作製した。また, 電解時間は60 min, 浴温度は11 ~ 17 °C, 対極は試験片と同じチタン板, 極間距離は5.0 cmである。

作製したHAp微粒子固着アノード酸化チタン皮膜の結晶性については, X線回折装置(理学電機社製RINT-2500)により調べた。また, 電界放射型走査X線分析装置(FE-SEM: 日立製作所社製S-800)を用いて皮膜表面の観察を行い, 作製した皮膜の膜厚を渦電流式膜厚計(花見化学社製イソスコープMP3型)を用いて測定した。さらに, 試料を所定時間SBF溶液に浸漬し, HAp析出能を評価した<sup>11)</sup>。

## 3. 実験結果および考察

アノード酸化皮膜をSBF溶液に0, 3, 5日間と浸漬させた後のXRDパターンを図1に示す。アノード酸化は, HAp

\* E-mail : m-iwa@apch.kindai.ac.jp

添加浴中で上限電圧を 150 V, 200 V と変化させて行った。

まず、浸漬前の試料の XRD パターンを比較すると、両試料においてルチル、アナターズ、チタン酸カルシウム ( $\text{CaTiO}_3$ ) および HAp による回折ピークが確認できる。HAp によるブロードな回折ピークが見られることから、両試料には HAp 微粒子が付着していることがわかる。また、ルチルとアナターズの回折ピークが見られることより、火花放電により生成したアノード酸化皮膜は結晶性の酸化チタンからなることがわかる。これらの試料を比較すると、上限電圧 150 V で作製したものはルチルとアナターズのピークがほぼ同様の強度で見られるのに対して、200 V で作製したものはアナターズのピークは減少してルチルを主成分とする皮膜となっているのがわかる。これは、上限電圧を上げることにより火花放電が激しくなり、それにともなって局所的にかかる熱エネルギーも増加したため、200 V で作製したものはより安定な

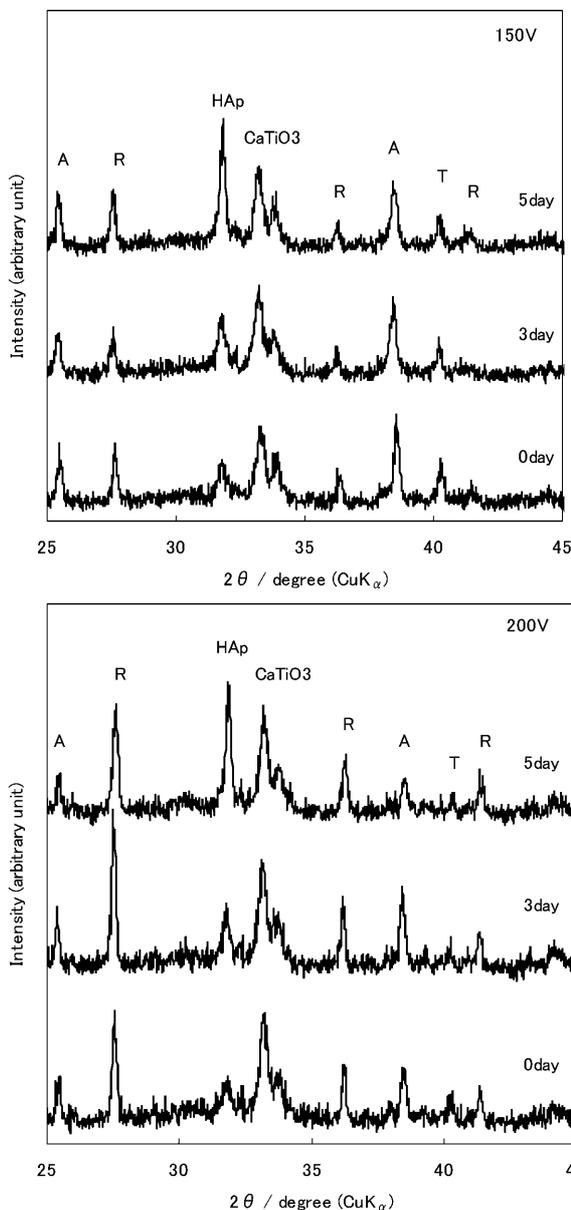


Fig. 1 XRD patterns of anodized films soaked in SBF solution for different days.

R : Rutile A : Anatase T : Titanium  
HAp : Hydroxyapatite

チルが多く生成したものとする。さらに、 $\text{CaTiO}_3$  は、アノード酸化皮膜に固着した HAp 微粒子と酸化チタン皮膜との間で反応することにより生成したものである。したがって、HAp はアノード酸化チタン皮膜に強く固着しているものと推測される。SBF 浸漬後の XRD パターンにおいては、上限電圧にかかわらず浸漬日数の増加とともに、HAp のピーク強度が著しく増加するのが確認できる。SBF 溶液に浸漬することにより HAp 結晶が成長することから、両試料とも生体親和性を有しているといえる。また、上限電圧にかかわらず、HAp 結晶に由来する回折ピークの強度が増大する傾向は両者ともほとんどかわらなかった。

次に、SBF 浸漬後の HAp 固着アノード酸化皮膜の膜厚の増加量を図 2 に示す。いずれの試料においても、SBF への浸漬日数とともに膜厚は増加した。この結果、HAp 添加の有無にかかわらず、火花放電によるアノード酸化皮膜上には HAp が析出することがわかった。さらに、上限電圧にかかわらず、HAp 添加浴から作製した試料のほうが HAp 無添加浴から作製したものよりも、膜厚増加量が著しく大きくなっているのがわかる。このように、アノード酸化皮膜に HAp 微粒子を固着させることにより、SBF 中における HAp 析出能が飛躍的に向上することが明らかとなった。上限電圧 150V でアノード酸化処理した皮膜の方が 200 V のものに比べ SBF 浸漬時の膜厚の増加量は若干大きかった。Kokubo らは、アナターズの方がルチルよりも高いアパタイト形成能を示すことを報告している<sup>12)</sup>。この報告は、本研究の XRD 測定および膜厚の増加量の結果をよく説明するものである。

HAp 無添加浴および HAp 添加浴中で、上限電圧を 150 V として作製したアノード酸化皮膜を SBF 溶液に浸漬する前と 5 日間浸漬させた皮膜表面 SEM 写真を図 3 に示す。

まず、SBF 浸漬前の両試料の SEM 写真を比較することで、HAp 添加浴から作製したアノード酸化皮膜には直径 0.2-0.4

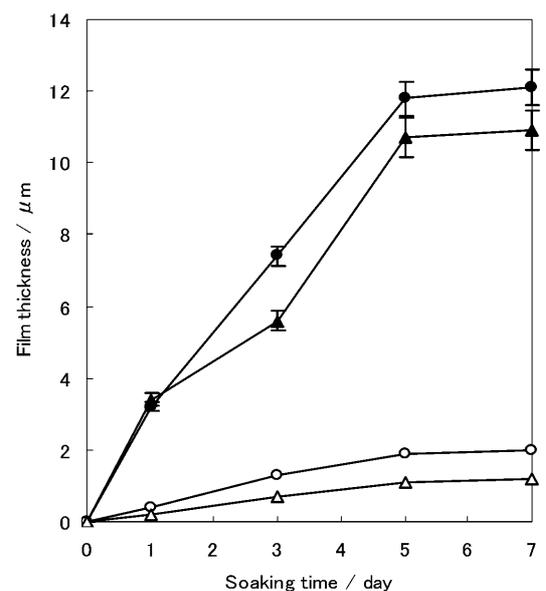


Fig. 2 Relationship between film thickness and soaking time in SBF solution.

▲ : 200V-HAp 10g/L △ : 200V-HAp 0g/L  
● : 150V-HAp 10g/L ○ : 150V-HAp 0g/L

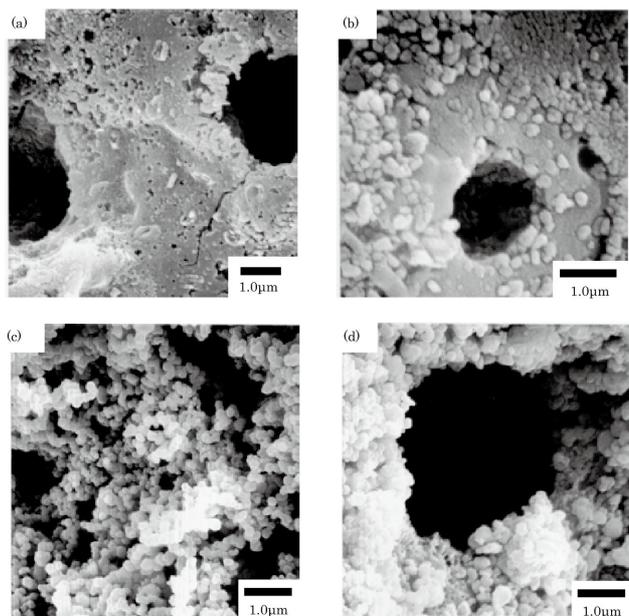
## 4. 結 言

0.05 M  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ -0.5 M  $\text{NaOH}$ -0.05 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ -10 g/L HAp の組成からなる電解浴中でアノード酸化することにより HAp 微粒子固着アノード酸化チタン皮膜を作製した。骨組織親和性に優れている HAp 微粒子をアノード酸化皮膜中および皮膜表面に固着させることで、HAp 析出能が飛躍的に向上した。皮膜組成はルチル：アナタースの混合比でアナタースの割合の多い方が SBF 溶液浸漬による HAp 形成は促進された。このことから、本材料は HAp 析出能のみならず骨形成促進作用をも有する可能性が大きいことが確認できた。

(Received December 16, 2008 ; Accepted January 27, 2009)

## 文 献

- 1) D.M.Brunette, P.Tengvall, M.Textor and P.Thomsen ; Titanium in Medicine, p.26, (Springer, 2001).
- 2) T.Kokubo, H.-M.Kim, M.Kawashita and T.Nakamura ; *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **15**, 99 (2004).
- 3) M.Takemoto, S.Fujibayashi, M.Neo, J.Suzuki, T. Kokubo and T. Nakamura ; *Biomater.*, **26**, 6014 (2005).
- 4) B.Liang, S.Fujibayashi and M.Neo ; *Biomater.*, **24**, 4959 (2003).
- 5) Y.Koyama, Y.Matsumoto, K.Takakuda, H.Miyairi, K.Masanori and J. Tanaka ; *Kogyo Zairyo*, **50**, 42 (2002).
- 6) M.Kikuchi and J.Tanaka ; *Idenshi Igaku*, **1**, 151 (2004).
- 7) M.Kikuchi, H.N.Matsumoto, T.Yamada, Y.Koyama, K.Takakuda and J.Tanaka ; *Biomater.*, **25**, 63 (2004).
- 8) K.Kudo, M.Iwasaki and S.Ito ; *J.Surface Finish.Soc.Jpn.*, **59**, 340 (2008).
- 9) J.Kuraki, N.Watanabe, M.Iwasaki, H.Tada and S.Ito ; *J.Jpn Soc. Color Mater.*, **73**, 587 (2000).
- 10) J.Kuraki, N.Watanabe, M.Iwasaki, H.Tada and S.Ito ; *J. Jpn Insti.Light Metals*, **50**, 603 (2000).
- 11) T.Kokubo, M.Hanakawa, M.Kawashita, M.Minoda, T.Beppu, T. Miyamoto and T.Nakamura ; *J.Mater.Sci. Mater. Med.*, **15**, 1007 (2004).
- 12) T.Kokubo, H. Kim and M.Kawashita ; *Ceramics*, **38**, 2 (2003).
- 13) M.Iwasaki, K.Kudo, K.Shimada, K.Matsuzaki and C.Hamanishi ; *Mechanics of Biological and Biomedical Materials*, (Materials Research Society) submitted.



**Fig. 3** SEM microphotographs of anodized film prepared in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ - $\text{NaOH}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$  bath (a) and the film after soaking in SBF solution for 5 days (b), anodized film prepared in HAp containing bath (c) and the film soaking in SBF solution for 5 days (d).

$\mu\text{m}$  の HAp 微粒子が多数固着しているのがわかる。さらに、SBF 溶液に 5 日間浸漬することで、両試料とも直径 0.1-0.2  $\mu\text{m}$  の HAp 微粒子が表面および孔壁に一樣に析出しているのが確認できる。さらに、HAp 無添加浴に比べて HAp 添加浴から作製した試料は、はるかに多くの HAp が析出した。

以上の結果から、皮膜に HAp 微粒子を固着させることにより、生体親和性が高い材料を作製できることがわかった。さらに、火花放電下でアノード酸化して作製した結晶性酸化チタン厚膜の表面には、直径 1-5  $\mu\text{m}$  の細孔が多数存在しているため、本材料を生体に埋入するとアンカー効果により本材料と生体骨は強固に接着することが推測される。骨芽細胞と比べるとその孔径は小さいが、動物埋入試験において、良好な骨結合性を有していることが確認されている<sup>13)</sup>。このように、本材料は患者の QOL を飛躍的に改善できる画期的なものであると期待される。