

生体材料の高度加工技術の研究

加工技術課 土肥義治, 山岸英樹, 吉田勉, 藤城敏史, 評価技術課 林千歳

1. 緒言

骨、関節修復材料には、高加重に耐えるTiやステンレス、コバルト合金などの金属材料が応用されている。しかしながら、金属単体では骨との結合力が低く、骨類似アパタイトの形成を促進するため、ハイドロキシアパタイトのコーティングなどが検討されている。しかしながら、その密着性やアパタイト自体が脆性であるなど課題も見受けられる。そこで、本研究では、人工関節などの生体材料として利用されるコバルト基合金の骨との接合性に必要なアパタイト形成能（生体活性）を付与するため、通電加圧焼結法により、コバルト基合金表面へのアパタイトを含有した複合層の形成を試み、焼結条件の最適化と組織、反応層の形成について検討した。

2. 実験方法

焼結原料には、粒径 $10\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ のパウレックス（株）製ハイドロキシアパタイト粉末（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以下HAP）および粒度 $60\sim 250\text{mesh}$ の大同特殊鋼製ステライト粉末（ステライト21相当のコバルト基合金）を用いた。また、焼結には、パルス通電加圧焼結装置を使用し、型材はカーボンである。加圧力は、 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ とした。また、ステライト焼結体の表面層に、HAP粉末とステライト粉末の複合層の形成を目的に、ベース金属をステライトとし、厚み 0.5mm で20%HAP相を含む表面複合層の形成を試みた。

3. 結果及び考察

図1は、HAP粉末およびステライト粉末の焼結温度と相対密度の関係である。HAP粉末は、約 800°C から急激に収縮が認められ、 950°C でほぼ緻密化が図られる。一方、ステライト粉末は、 1050°C で真密度に近い状態となった。得られた最高密度は、それぞれ $3.04\text{g}/\text{cm}^3$ および $8.12\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

図2に焼結温度と相対密度の関係を示す。緻密化したHAP焼結体の硬度は、約 500HV と高硬度であり、ステライト焼結体は、約 350HV 程度であった。

図3に、代表的な焼結温度と組織を示す。 800°C で焼結したHAPには、多数のポアが認められるが、 1000°C では、完全に緻密化していることが確認された。しかしながら、焼結体には、クラックが入りやすく、HAP単体では極めて脆性であることがわかった。ステライト焼結体では、 1050°C でわずかに内部欠陥が存在するものの概ね緻密化していることが確認される。

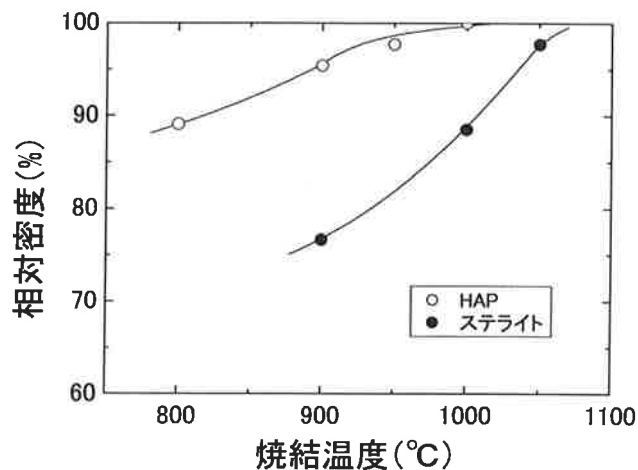


図1 焼結温度と相対密度の関係

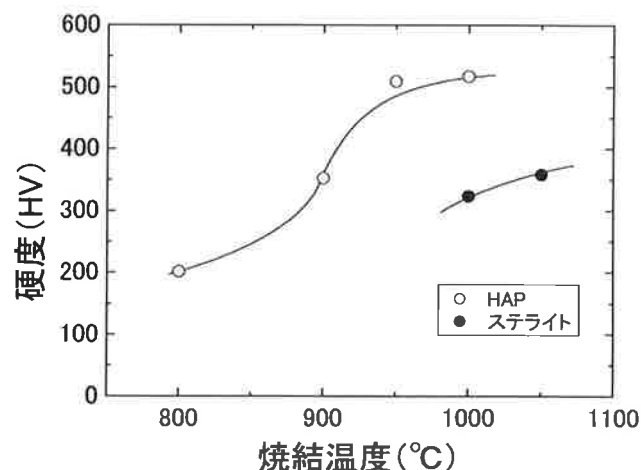


図2 焼結温度と硬度の関係

図4に、HAP相を含む表面複合相を作製した結果を示す。焼結は、HAPおよびステライト粉末が確実に焼結できる 1050°C とした。(a)より、HAP相が強固なステライト粉末に固定されており、クラックも観察されない。このため、表面層に生体活性機能を有し、良好な機械的性質が期待されるステライト焼結体を作製されている。さらに、ステライト相とHAP相の反応層の形成について調べた結果を(b)に示す。両相の間には、約 $8\mu\text{m}$ の反応層が存在した。SEM-EDS分析により、反応からは、Cr, Co, Ca, P, Oが検出されたが、Crの量がステライト合金中のCr量に比較して多く、CrのHAP中の酸素との反応が起こっていると考えられる。大森¹⁾らは、TiとHAPとの傾斜機能材料をパルス通電加圧焼結法により試み、活性なTiでHAPが分解し、室温放置でも崩壊することを報告している。

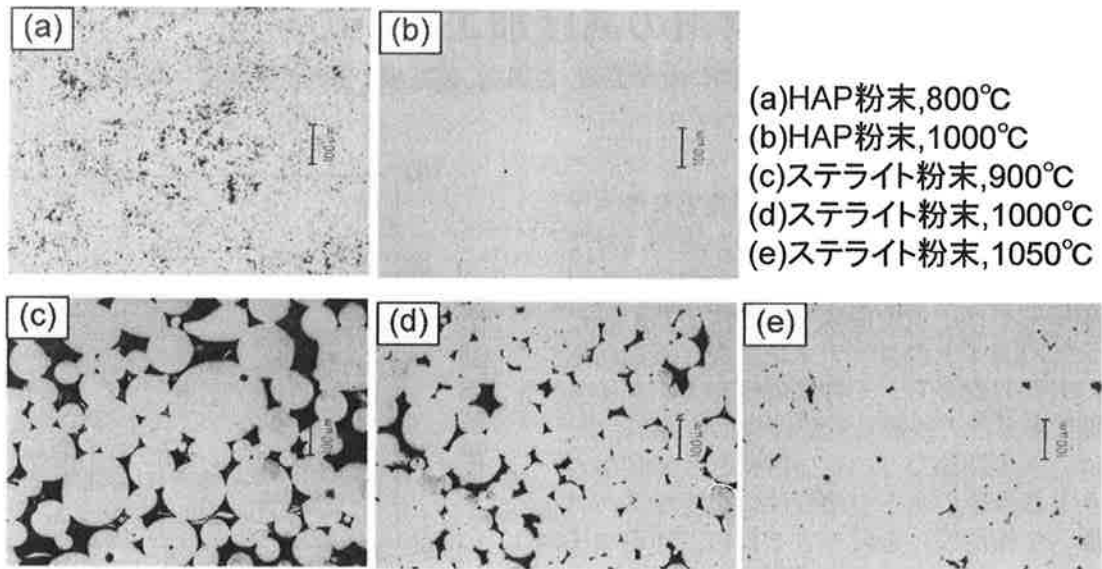


図3 HAPおよびステライト粉末の代表的な焼結組織

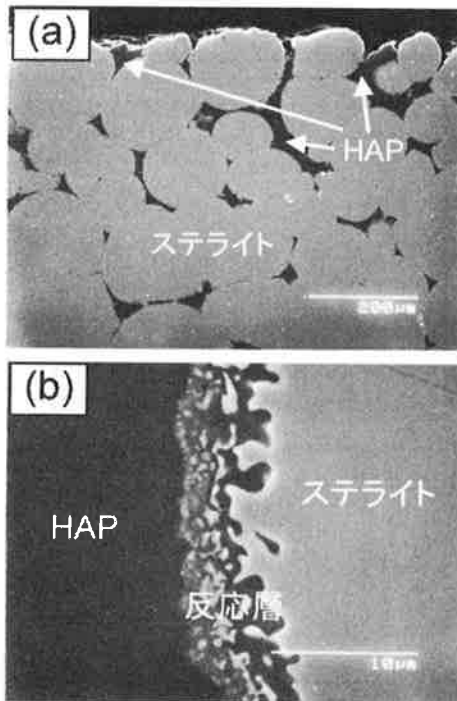


図4 ステライト焼結体表面に形成したHAP/ステライト複合層

本研究で検討したステライトとの組み合わせでは、Tiほど活性ではないので、反応層は少なく、また、崩壊することもない。このため、このような表面に生体活性機能を有する焼結体を作製すれば、将来、

複雑形状品の casting において、必要な部分のみに焼結体を铸くことも可能であり、工学的にも有用技術となり得る。

最近では、生体活性を動物実験によらないで、試験管レベルで評価する疑似体液 (SBF) の調整法²⁾が公開されており、引き続き、HAP単体や溶射法により表面コーティングしたHAPと比較し、骨類似アパタイトの形成能について評価する予定である。

4.まとめ

基本的に金属材料のみでは骨との親和性がなく、生体不活性であるが、粉末焼結法により表層に骨との密着性が期待されるアパタイト相を高強度な金属で保持しながら、形成することができた。本組み合わせは、反応層も小さく、今後、精密铸造法との組み合わせにより、個々の体型にあった複雑形状品製造技術へと発展できる可能性がある。

参考文献

- 1)大森,大久保,平井,宮尾,亘理:平成12年度金属材料研究所ワークショップ,SPSシステムの基礎,講演要旨集,B1~B5.
- 2)A.Oyane, H.-M.Kim, T.Furuya, T.Kokubo, T.Miyazaki and T.Nakamura, J.Biomed.Mater.Res., 65A, 188-195(2003).

キーワード:ハイドロキシアパタイト、コバルト合金、パルス通電加圧焼結法、反応層
Processing Technology of Biomaterial by Powder Metallurgy

Yoshiharu DOI, Hideki YAMAGISHI, Tsutomu YOSHIDA, Satoshi FUJIKI, Chitoshi HAYASHI
Hydroxyapatite(HAP) and stellite hybrid layer was fabricated by spark plasma sintering using HAP and stellite powders. The optimized condition was $T=1050^{\circ}\text{C}$ and $P=500\text{kgf}/\text{cm}^2$. Reacted layer with the length of about $8\mu\text{m}$ was observed between HAP and stellite layer, and it might be caused by Cr in stellite reacted with O in HAP. Prepared hybrid layer is expected to use as the bioactive material with excellent mechanical property.