

擬似体液環境下におけるアパタイトセラミックスの 環境強度特性

上智大学 ○久森紀之
上智大学 萩原行人

上智大学[学] 田中勇毅

Environmental Strength Characteristics of Apatite Ceramics in Simulated Body Fluid

Noriyuki HISAMORI, Yuki TANAKA and Yukito HAGIHARA

1. 緒 言

アパタイトセラミックスは、生体内に埋入すると体液と反応し、その表面にアパタイト核が析出することで周辺骨と結合する特性を有している。この機能を生体活性と呼んでいる¹⁾。また、一般的なアパタイトは、骨と置換せず体内に残存する。アパタイトセラミックスに関するこれまでの研究は、生体活性^{1), 2)}や骨との結合メカニズム^{3), 4)}についての研究が多く行われ、力学特性に関する報告⁵⁾⁻⁷⁾は少ない。とくに、ぜい性材料であるアパタイトセラミックスの体液環境下における強度や疲労特性およびそのメカニズムについて生体活性を考慮した議論は十分されていない。

本研究では、擬似体液環境下におけるアパタイトセラミックスの曲げ強度と圧縮強度試験を行い、生体活性により生じる微細構造の変化が環境強度に及ぼす影響を検討し、そのメカニズムについて考察した。

2. 実験方法

曲げ強度試験および圧縮強度試験に供した試験片の形状は、前者は $3 \times 4 \times 37\text{mm}$ の角柱状、後者は直径 5mm 、高さ 12.5mm の円柱状とした。試験片の作製方法は、市販のアパタイト粉末を一軸加圧成型した後、 1300°C で5時間の常圧焼成により焼結体を得た⁵⁾⁻⁷⁾。

試験環境は、ヒトの血漿に含まれる無機イオン濃度の成分で調整した擬似体液（以下、SBF: Simulated Body Fluid）環境下で行った。Table 1にSBFの化学成分を示す。試験温度は、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御した。

曲げ強度試験は、JIS R1601⁸⁾に準拠した3点曲げ試験を行った。圧縮強度試験は、JIS R1608⁹⁾に準拠した。いずれもクロスヘッドスピードは 0.5mm/min とした。試験は大気中で実施し、試験片はwet状態で行った。

生体活性の評価を行うために、原子吸光分光光度計を用い、SBF中に溶存するカルシウムイオン（以下、 Ca^{2+} ）濃度の測定を行った。また、曲げ強度試験で破断した試験片の表面および破断面、圧縮強度試験片の表面（側面）の様相を走査型電子顕微鏡（以下、SEM）にて詳細に観察を行い、メカニズムの考察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 擬似体液環境下におけるアパタイトセラミックスの環境強度特性

SBF環境下における3点曲げ強度および圧縮強度の試験結果をFig. 1, Fig. 2に示す。また、SBF環境中に溶存する Ca^{2+} 濃度を測定した結果も併せて整理した。Fig. 1より、曲げ強度は浸漬後1週間で低下し、その後、回復

Table 1 Ion concentration of SBF and blood plasma. (mM)

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	Tris
SBF	142.0	5.0	2.5	1.5	147.8	4.2	1.0	0.5	100.0
Blood plasma	142.0	5.0	2.5	1.5	103.0	27.0	1.0	0.5	—

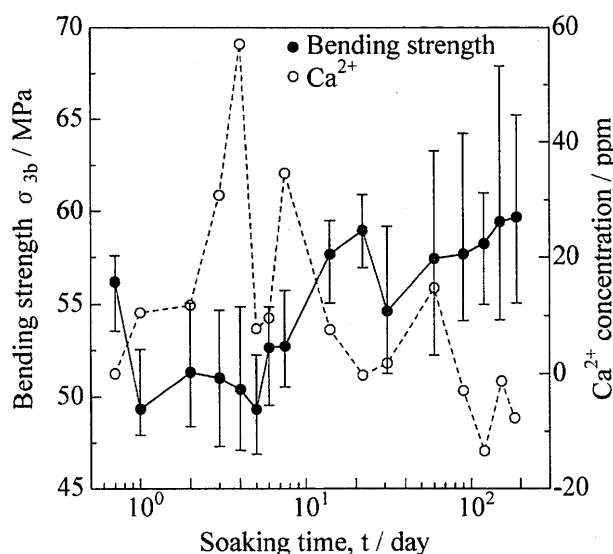


Fig.1 Effects of soaking time on bending strength and Ca^{2+} concentration of apatite ceramics in SBF environments.

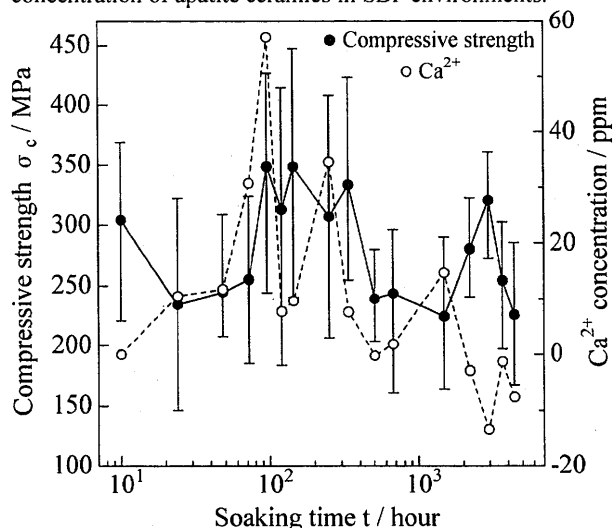


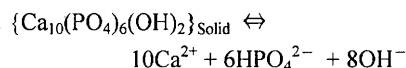
Fig.2 Effects of soaking time on compressive strength and Ca^{2+} concentration of apatite ceramics in SBF environments.

する傾向が示された。これに対し、 Ca^{2+} 濃度は浸漬初期で上昇し、その後、低下する傾向が示された。Fig. 2より、圧縮強度は、低下、向上を繰り返していることがわかるが、全体的な傾向は一定の値を維持していることが示された。また、 Ca^{2+} 濃度は、圧縮強度の値が低下すると

向上し、向上すると低下する反比例の関係にあることがわかる。これら SBF 中における環境強度と Ca^{2+} 濃度の関係は、アパタイトセラミックスと SBF との化学反応、すなわち、生体活性能の作動が影響していると考えられる。

3.2 生体活性能の作動が微細組織に及ぼす影響

Fig. 3 に曲げ強度試験片の引張り面を、Fig. 4 に圧縮試験片の側面を SEM にて観察した結果を示す。Fig. 3 より、浸漬初期で腐食ピットのような溶解損傷を生じた形態が観察された。そして、浸漬期間の増加に伴いその表面はアパタイトの析出物¹⁰⁾で覆われている様相が観察された。このような微細組織の変化は、圧縮試験片においても同様な形態変化が観察された (Fig. 4)。すなわち、アパタイト表面にアパタイトの核が析出・生成する生体活性能の作動が認められた。このことは、以下に示すアパタイトセラミックスの解離化¹¹⁾、すなわち、アパタイトを構成している原子・原子団またはイオンに分解すること起因している。



つまり、アパタイトセラミックスを体液環境下に浸漬すると、溶解 (→方向) と析出 (←方向) の可逆反応を生じる。したがって、浸漬初期における腐食ピットの発生は、溶解反応が生じた結果と考えられる。すなわち、浸漬初期における強度低下は、これらの腐食溶解が影響していると考えられる。つまり、曲げ強度試験では、引張り面に発生した腐食ピットが破壊の起点 (欠陥) として作用した結果として、曲げ強度が低下すると考える。加えて、圧縮強度試験では、長手方向に垂直な荷重を加えるため、側面の腐食溶解がかかる圧縮荷重に対する抵抗力 (拘束力) に影響を及ぼすと考える。しかし、血液中のカルシウムは過飽和であり、溶液環境中で解離するものの、顕著な溶解反応は生じにくいと考えられる。一般的なアパタイトセラミックスは難溶解性であり、血液中に溶けているカルシウムとリン酸の比はアパタイトと同等 ($\text{Ca/P} = 1.67$) である¹²⁾。しかしながら、アパタイト粉末中に炭酸イオン (CO_3^{2-}) やマグネシウムイオンの含有はこの限りでないこと^{13), 14)}、 CO_3^{2-} を含有するアパタイトセラミックスの溶解度は、純粋なアパタイトセラミックスに比べその値は顕著に大きいことが報告されている¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。本試験片においても、アパタイト粉末およびアパタイトセラミックスに炭酸が含まれており^{18), 19)}、溶液中における同材の溶解が生じると考えられる。

我々の体液は通常の状態ではアパタイトに対して飽和濃度を超えた過飽和状態である。生体骨のみにアパタイトが形成されるのは、アパタイトの核生成に必要なエネルギーバリアーが極めて高いためと考える。つまり、骨細胞は骨部位のみエネルギーバリアーを低下させ、骨部位のみアパタイト核の発生・生成が行われると考える。すでに Ca^{2+} が過飽和の SBF 中にアパタイトセラミックスを浸漬すると Ca^{2+} は溶出し、さらに過飽和度は高まる環境になる。つまり、アパタイト表面におけるアパタイ

トの核形成に必要なエネルギーバリアーは下がり、SBF 中のリン酸イオンを取り込みながらアパタイト表面のみにアパタイトが析出すると考える。したがって、先に生じた溶解損傷をアパタイトの析出物で覆うことで、かかる強度の低下を抑制あるいは緩和すると考えられる。

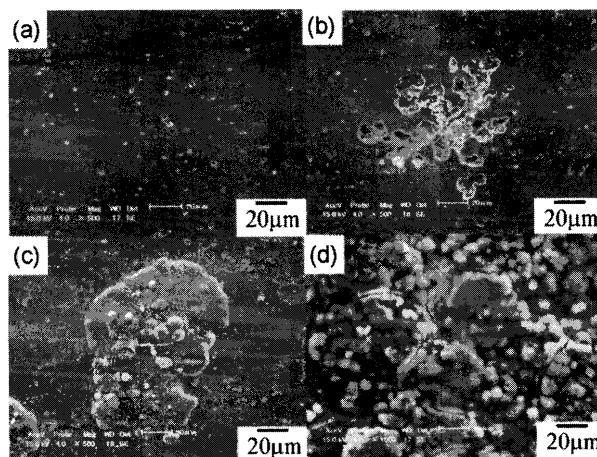


Fig. 3 SEM photographs of corroded and precipitate surface of apatite ceramics in SBF environment. ((a) before soaking, (b) 5 days, (c) 2 weeks, and (d) 2 month)

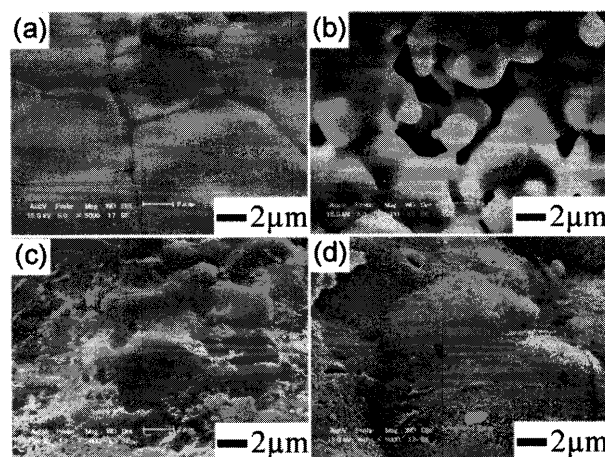


Fig. 4 SEM photographs of corroded and precipitate surface of apatite ceramics in SBF environment. ((a) before soaking, (b) 4 days, (c) 4 weeks, and (d) 4 month)

4. 結 言

擬似体液環境下におけるアパタイトセラミックスの曲げ強度と圧縮強度試験を行い、生体活性能により生じる微細構造の変化が環境強度特性に及ぼす影響について検討および考察した。

その結果、擬似体液 (SBF) 環境中におけるアパタイトセラミックスの曲げ強度および圧縮強度は、浸漬初期でアパタイトの生体活性能の作動による溶解反応により表面の微細組織が腐食溶解することで低下するが、その後の析出反応の作動によりアパタイト核が析出し、かかる溶解部を覆うことで強度の回復・上昇が認められた。

参考文献：省略