

# X線解析を利用した金属基板上のリン酸カルシウム皮膜の評価

○山根 美佐雄\*<sup>1</sup>, 大津 直史\*<sup>2</sup>, 廣本祥子\*<sup>3</sup>, 友澤方成\*<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北見工業大学技術部, <sup>2</sup>北見工業大学機器分析センター, <sup>3</sup>物質・材料研究機構

## 1. 概要

金属生体材料は医療用材料として広く使用されている。しかし、改善しなければならない問題も存在する。例えば生体内において耐食性が高く、細胞毒性が低いため歯科インプラント、人工関節、骨折部の固定材などの硬組織代替材料として使用されている純 Ti は、硬組織に対する適合性が低いため、埋入したチタンと骨との十分な接合に長時間を要する。また、生体必須元素であることから、血管などの狭窄部を拡張するために使用するステント材として期待される純マグネシウムは、生体内における耐食性に問題がある。そこで現在、これらの問題を改善する目的で金属表面にリン酸カルシウムを被覆する表面処理技術が研究されている<sup>[1-2]</sup>。被覆されたリン酸カルシウム皮膜は、作製方法・条件によって組成や構造が変化する。そのため、金属表面に被覆された皮膜の結晶構造や組成を知ることは、金属生体材料としての性能を評価する際に重要な課題となる。そこで本報告では金属表面に被覆されたリン酸カルシウム皮膜を X 線回折 (XRD) および蛍光 X 線分析 (XRF) によって詳細に分析した結果を報告する。

## 2. 実験

### 2.1 XRD 測定

測定装置は、BRUKER 社製 D8 ADVANCE を使用した。X 線源には Cu K $\alpha$ 線 (1.54 Å) を用い、出力は 40kV、40mA とした。測定方法は、 $\theta$ -2 $\theta$ 法と斜入射 X 線回折法 (GIXD) によって行なった。 $\theta$ -2 $\theta$ 測定は結晶構造の解析に最も一般的に使われる方法で格子定数や結晶粒径を調べることができる。GIXD 測定は、X 線を斜入射で試料表面に入射することによって、基板からの影響を受けない表面部の情報が得られるため薄膜試料を測定には有効である。光学系の設定を Table I に示す。なお、測定は標準試料 (コランダム) を測定し装置の安定性を確認してから行なった。

Table I

	$\theta$ -2 $\theta$	GIXD
入射側 TWIN スリット Axial soller slit	0.3deg. None 2.5deg.	Gobel mirror 0.2deg. 2.5deg.
受光側 TWIN Ni フィルター Axial soller slit 検出器	0.2deg. 使用 2.5deg. 0.2deg.(1D)	Soller slit None 2.5deg. 2.67deg.(0D)

### 2.2 XRF 測定

測定装置は波長分散型 BRUKER 社製 S8 TIGER を使用した。X 線源は Rh、分析面積は 8mm $\phi$ とした。分析方法はファンダメンタルパラメーター (FP) 法を用いた。XRF を用いた定量分析には検量線法と FP 法がある。検量線法は、あらかじめ他の分析法で測定し、含有量がわかっている標準試料によって検量線を作成し、その検量線から未知試料を測定する方法である。FP 法は、質量吸収係数、蛍光収率、X 線源のスペクトル分布などの物理定数を用いて、蛍光 X 線強度の理論式から理論 X 線強度を求め、測定 X 線強度との相関から含有率を算出する方法で標準試料を用いなくても定量分析が行なえるという利点がある。

### 3. 結果

図1は、純マグネシウム基板上的リン酸カルシウム皮膜の XRD 測定の結果を示す。この試料は pH5.9、8.9、11.9 の Ca キレートを用いたリン酸カルシウム溶液中で処理することによって作製された。

pH 5.9 ではリン酸オクタカルシウム (OCP)、pH 8.9 ではヒドロキシアパタイト (HAp) に対応する回折ピークが観察された。pH 11.9 では pH 8.9 と類似した回折パターンがえ得られたが、図2に示すような高角側へのシフトが観察された。

次に皮膜の組成を XRF によって測定した。皮膜層から励起された Ca-  $K\alpha$  線と P-  $K\alpha$  線の蛍光 X 線強度を測定し、FP 法によって評価した。その結果、皮膜中のカルシウムとリンの比 [Ca/P] 比が pH 5.9 では 1.33、pH 8.9 では 1.68 であった。この値は OCP と HAp の [Ca/P] 比に近い値であることから pH 5.9 で処理された皮膜は OCP、pH 8.9 で処理された皮膜は HAp であると考えられる。また、pH 11.9 では [Ca/P] が 1.90 であったことから構造が HAp に類似した化合物であると考えられる。

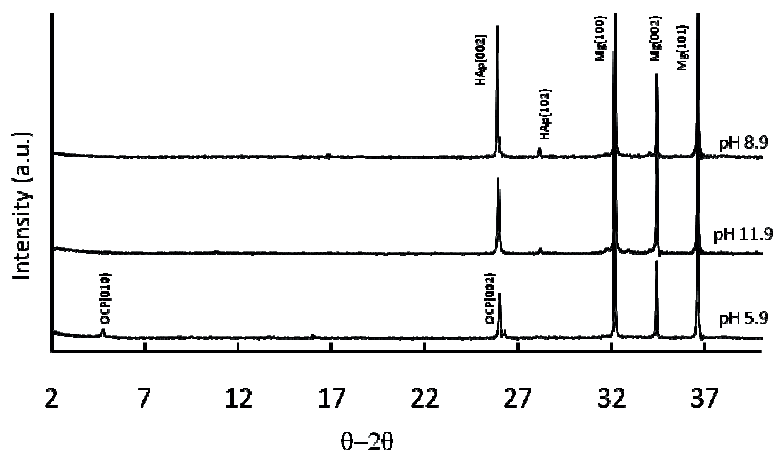
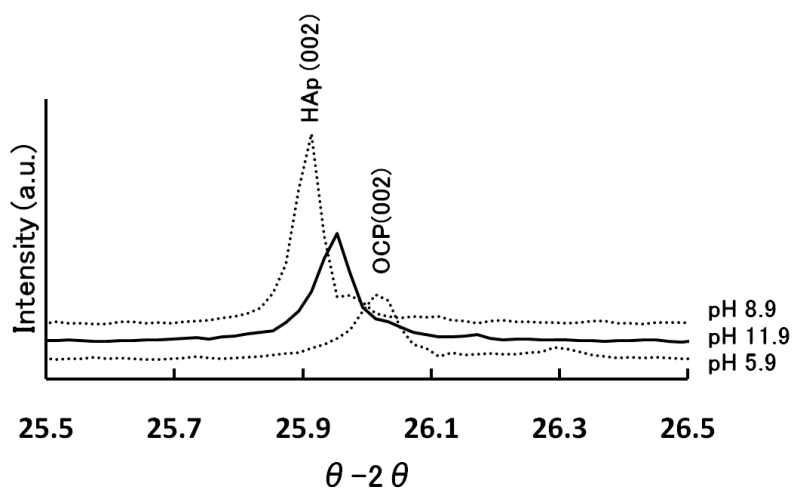


図1 種々の pH で処理した Mg 基板上的リン酸カルシウム皮膜の XRD パターン



種々の pH で処理した試料の 26deg.付近の XRD パターン

### 4. 今後の課題

XRD 測定での高角側へのシフトは組成の違いに起因するものと考えたが、XRF で用いた FP 法は計算によるものである。したがって、溶液分析などの他の分析手段で得られた結果と比較する必要がある。また、XRD による残留応力測定も必要と考えられる。

### 5. 参考文献

- 1) Naofumi Ohtsu, Chikage Abe, Tetsuya Ashino, Satoshi Semboshi, Kazuaki Wagatsuma; Surface & Coatings Technology 202 (2008).
- 2) Sachiko Hiromoto, Akiko Yamamoto; Electrochimica Acta 54 (2009).