



銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜のCa-K端のXAFS測定

| | | | |
|-------|--------------|--------|--------|
| 所属 | 京セラメディカル株式会社 | ビームライン | BL05 |
| 利用者氏名 | 村上 隆幸 | 利用分野 | 産業分析 |
| 利用年度 | 2015年度 | 活用技術 | X線吸収分光 |

利用成果の概要

フレーム溶射法により作製した銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜について、銀を溶射中に添加してもハイドロキシアパタイト溶射品皮膜の化学状態に影響を及ぼさないことを確認するため、Ca-K吸収端XANES測定を行い、局所構造解析を実施した。蛍光収量法により明瞭なCa-K吸収端のXANESスペクトルの取得が可能であった。銀添加の有り、無しの試料のXANESスペクトルの比較により、銀添加によって母材であるハイドロキシアパタイト溶射皮膜のCa局所構造に変化は無く、Ca近傍の化学状態が銀添加によって影響を受けないことが示唆された。

また同時に、銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜中の銀について、軟X線を用いたAg-L₃吸収端のXANESスペクトルを取得し、以前SPring-8で取得したAg-K吸収端のXANESスペクトルと比較し、その差異を確認した。その結果、Ag-L₃吸収端のXANESスペクトルでは、Ag₂OとAgOともに鋭い吸収端ピークが存在しており、また価数によるピーク位置のシフトも明確に確認することができた。また、Ag₂Oと同様の1価のAg₃PO₄においても、ピーク高さは小さいが鋭い吸収端ピークが確認されており、配位数による差異もAg-L₃吸収端でのXANESスペクトルで確認できる可能性が高いと考えられた。

＜利用目的＞

変形性関節症、骨折をはじめとする関節疾患は、症状が進行すると激しい痛みを生じ、さらには歩行が困難になることがある。このような関節疾患の治療法の一つに、関節機能の回復を目的に人工物で構成される人工関節を疾患部位の一部または全体と置き換える施術、人工関節置換術がある。人工関節置換術は、年々症例が増える傾向にあり、日本国内だけでも現在年間10万例以上の症例がある。しかし、人工関節置換術における3大合併症の一つである術後感染は、周術期のみならず長期的にも大きな問題となっている。そこで現在、抗菌性生体材料の開発研究が着目されており、特にインプラント自体に感染予防機能を付与する抗菌コーティングの研究が世界的に広く行われている。我々はインプラントへの抗菌性付与を目的とし、優れた抗菌性能と幅広い抗菌スペクトルを有する一方、生体への毒性が低い銀に着目し、フレーム溶射法により銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜を作製した。しかしながら、銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜中の銀の存在状態、またその銀による抗菌メカニズムについては諸説がある。銀の存在状態が明らかになれば、銀含有ハイドロキシアパタイトの抗菌性を発現しているメカニズム解明の糸口となるばかりでなく、本技術を使用した製品の長期安定性評価等の指標になると期待される。我々は以前SPring-8において、溶射法により作製した各銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜中の銀について、Ag-K吸収端におけるX線吸収微細構造(XAFS)解析を実施した。その結果、取得したXANESスペクトルおよびEXAFS振動のフーリエ変換スペクトルより、溶射および真空熱処理後において溶射皮膜中の銀はその大部分が金属銀(0価)で構成されており、金属銀以外の銀由来化合物の存在は確認されなかった。しかしながら、銀添加による母材のハイドロキシアパタイト溶射皮膜の化学状態の影響については不明のままである。従来製品の銀を含まないハイドロキシアパタイトのみの溶射皮膜は約20年以上の臨床実績がある。銀を溶射中に添加してもハイドロキシアパタイト溶射品皮膜の化学状態に影響を及ぼさないことを確認するため、CaのK吸収端XANES測定を行い、局所構造解析を実施した。また同時に、銀含有ハイドロキシアパタイト溶射皮膜中の銀について、軟X線を用いたAg-L₃吸収端のXANESスペクトルを取得し、以前SPring-8で取得したAg-K吸収端のXANESスペクトルと比較し、その差異を調査した。

文部科学省 [先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業トライアルユース 成果報告]

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 ニュースバル放射光施設

<実験方法>

重量比で3%の酸化銀粉末(Ag_2O)と97%のハイドロキシアパタイト(HA)粉末を混合したもの、および酸化銀粉末を添加しなかったHA粉末を溶射粉末とした。基材には、#180のアルミナブラストで粗面化しエタノールで洗浄した純チタン板を使用した。アセチレントーチを熱源(約 2700°C)とするフレーム溶射装置を使用し、大気中にて約 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ の厚みで溶射した(3AgHA-N、0AgHA-N)。その後、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理を実施した(3AgHA-H、0AgHA-H)。熱処理の有り、無しの2つの状態で溶射皮膜を純チタン板より剥離・粉碎したものを試験試料とした。試料中のCaの局所構造を調査するため、1.5 GeV、Decay運転モードのビームラインBL05Aにおいて、蛍光収量法にてXAFS測定を実施し、Ca-K吸収端のXANESスペクトルを取得した。分光結晶としてSi(111)を用い、測定範囲:4030 - 4100 eV、Step size:0.3 eV、Sample Time:1.00 sec.の条件で測定を行った。また、参照試料として、Hydroxyapatite、DCPAを用いた。

また、上記3AgHA-Hの試料についてAg-L吸収端の局所構造を調査するため、上記Ca-K吸収端と同様に、蛍光収量法にてAg-L₃吸収端のXANESスペクトルを取得した。分光結晶としてGe(111)を用い、測定範囲:3320 - 3420 eV、Step size:0.3 eV、Sample Time:3.00 sec.の条件で測定を行った。また、参照試料として、Ag powder、 Ag_2O 、AgO、 Ag_3PO_4 を用いた。なお、参照試料については、Sample Timeは1.00 sec.で実施した。

<実験結果>

熱処理後の0AgHA-H、3AgHA-Hおよび各種参照試料のCa-K端のXANESスペクトルを図1に示す。3AgHA-Hと0AgHA-Hともに、明瞭なXANESスペクトルを得ることができた。また、両者でスペクトルの形状に差異は確認されず、参照試料のハイドロキシアパタイトと同一の位置にピークの存在が確認できた。銀添加の有無に関わらずCa近傍の化学状態は同一であると考えられる。次に、熱処理前後の各試料のXANESスペクトルを図2に示す。0AgHAおよび3AgHAともに4055 eV付近の第一ピークが熱処理後において若干シャープな形状に変化していたが、熱処理によってXANESスペクトルに大きな変化はなかった。以上の結果より、銀添加によって母材であるハイドロキシアパタイト溶射皮膜のCa局所構造に変化は無く、Ca近傍の化学状態が銀添加によって影響を受けないことが示唆された。次に、今回取得した3AgHA-Hおよび各種参照試料のAg-L₃端のXANESスペクトルを図3、以前取得したAg-K端のXANESスペクトルを図4に示す。Ag-L₃端のXANESスペクトルにおいて若干のS/N比は低いが、Ag-K端と同様に参照試料のAg powderと同様のスペクトルを示しており、溶射皮膜中の銀はその大部分が金属銀(0価)で存在し、金属銀以外の銀由来化合物の存在は確認されなかった。S/N比が低い理由は添加された銀濃度の影響だと思われる。また、図4において1価の Ag_2O と2価のAgOのAg-K端のXANESスペクトルは両者ともピークの起伏が小さく、相違点が不明瞭であったが、今回のAg-L₃端のXANESスペクトルでは、 Ag_2O とAgOともに鋭い吸収端ピークが存在しており、また価数によるピーク位置のシフトも明確に確認することができた。また、 Ag_2O と同様の1価の Ag_3PO_4 においても、ピーク高さは小さいが鋭い吸収端ピークが確認されており、配位数による差異もAg-L₃端でのXANESスペクトルで確認できる可能性が高いと考えられた。

〈今後の見通し〉

Ca-K端のXAFS測定において、明瞭なXANESスペクトルを取得することができた。EXAFS振動の取得は困難であるが、XANESスペクトル測定により各種リン酸カルシウムのCa-K端の局所構造解析が可能と思われる。

Ag-L3端のXAFS測定において、XANESスペクトルの形状は、Ag-K端のXANESスペクトルよりも敏感に化学状態を反映すると考えられ、結合状態の異なる銀化合物のAg近傍の局所構造を調査する上で有用であると思われた。今後、各種合成した銀含有材料のXANESスペクトルの取得、さらにはEXAFS振動の取得を検討したい。

〈図面等〉

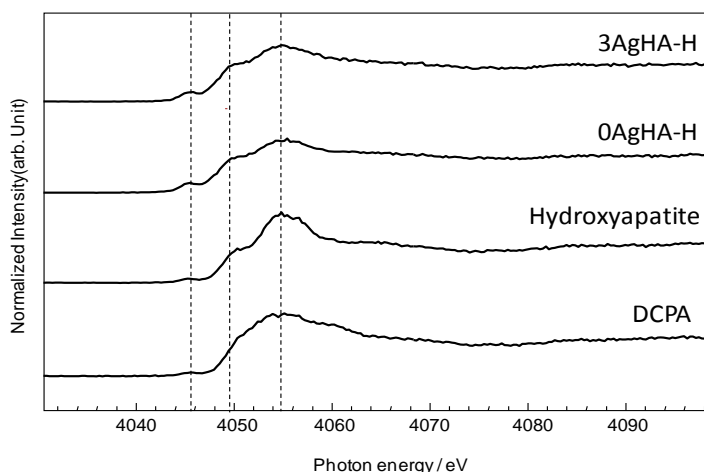


図1 3AgHA-H、0AgHA-Hおよび参照試料のCa-K端のXANESスペクトル

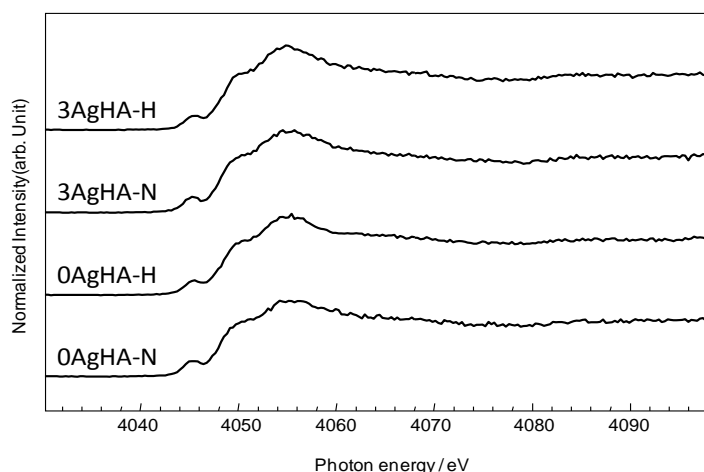


図2 3AgHAおよび0AgHA-Hの真空熱処理前後のCa-K端のXANESスペクトル

<図面等>

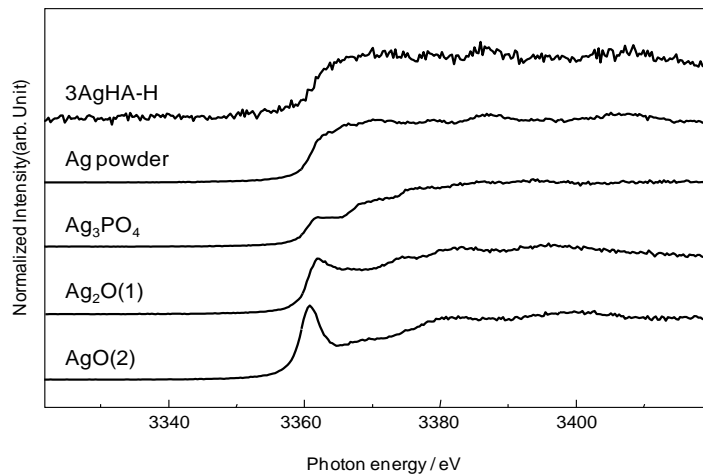


図3 3AgHA-Hおよび参照試料のAg-L₃端のXANESスペクトル

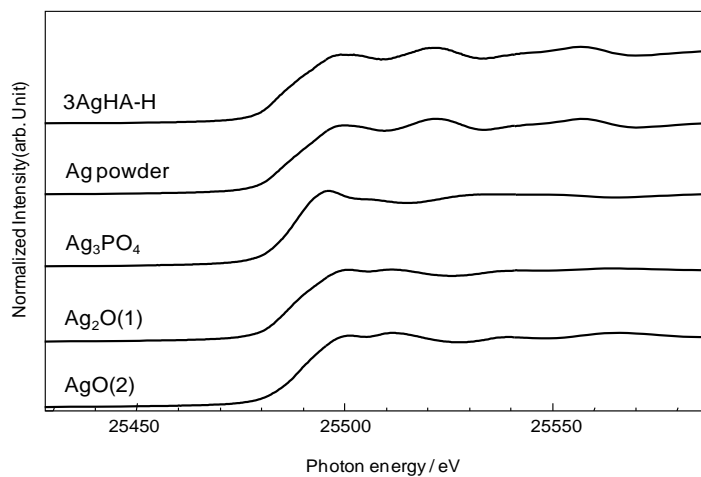


図4 3AgHA-Hおよび参照試料のAg-K端のXANESスペクトル

問い合わせ先

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所
ニュースバル放射光施設 共用促進室

〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都1-1-2
TEL : 0791-58-2543 FAX : 0791-58-2504
E-mail : kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp