

# 水酸アパタイトの焼結挙動の解明と高強度でマイクロ気孔を有する多孔体の作製

東北大学 大学院環境科学研究科 上高原理暢

Investigation of Sintering Behavior of Hydroxyapatite and Preparation of Porous Ceramics with Micropores and High Strength

Masanobu Kamitakahara  
Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : HA) 多孔体は、人工骨として利用されている。本研究では、粒径の異なる HA 粉末を成形し、種々の温度で焼結して HA 多孔体を作製した。比較として、粒径の異なるアルミナ粉末についても種々の温度で焼結してアルミナ多孔体を作製した。いずれの試料においても、焼結温度が高くなるにつれて、相対密度は大きく気孔率は小さくなった。また、焼結温度が高くなるにつれて、粒子径と気孔径は大きくなった。曲げ強度と気孔率には相関関係が見られた。気孔率が小さい領域においては、気孔率がほぼ同じ多孔体の曲げ強度を比較すると、HA はアルミナよりも低い曲げ強度を示した。焼結温度を高くして焼結を進行させると、多孔体の強度は大きくなる半面、気孔率は減少するとともに気孔サイズも大きくなるのでマイクロ気孔の数は大きく減少する。したがって、強度を持たせつつマイクロ気孔を多く有する多孔体を作製するためには、ある程度焼結しつつあまり気孔サイズが大きくならない温度を焼結温度として選定するのが良いと考える。

Porous hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : HA) ceramics are used for bone repair. In the present study, compacts of HA powders with different particle sizes were sintered at different temperatures to obtain the porous sintered ceramics of HA. As reference materials, alumina powders with different particle sizes were also sintered. The relative density increased and porosity decreased with increasing the sintering temperature. The grain sizes and pore sizes of the ceramics increased with increasing the sintering temperature. The dependence of the bending strength on the porosity was observed. The porous sintered compacts of HA showed lower bending strength than those of alumina with similar porosity when the porosity was relatively low. When the sintering temperature is raised and the sintering proceeds, the strength of the porous ceramics increases, but the porosity decreases and the pore size increases, so that the number of micropores decreases significantly. Therefore, in order to prepare porous ceramics with a large number of micropores while having moderate strength, it is better to select a sintering temperature where the pore size does not become too large and the sintering proceeds some extent.

## 1. 緒言

骨の無機成分である水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ : HA) からなる人工骨は、骨と直接結合できるために広く利用されている<sup>1,2)</sup>。近年では、骨との一体化を期待した HA 多孔体が人工骨として広く利用されている。人工骨用の HA 多孔体においては、細胞や組織の進入のために数百マイクロメートル程度の気孔(本研究ではマクロ気孔と呼ぶ)と、骨再生の促進する物質の吸着や体液進入のための 0.1~数マイクロメートル程度の気孔(本研究ではミクロ気孔と呼ぶ)が重要であると考えられている<sup>3)</sup>。しかしながら、HA 多孔体において、ミクロ気孔に注目した研究は少ないため、数マイクロメートル程度の気孔が与える影響を基礎的に調べる必要がある。一般的に、HA 多孔体は HA 粉末の焼結により作製されるので、ミクロ気孔は焼結条件により制御されている。

そこで本研究では、粒径の異なる HA 粉末を異なる温度で焼結することで、気孔率の異なる多孔質焼結体を作製し、その機械的性質を調べ、高強度でミクロ気孔を有する多孔体の作製の指針を得ることを目的とした。比較試料として汎用性の高いセラミックスであるアルミナについても同様に多孔質焼結体を作製し HA と比較した。

## 2. 実験方法

一次粒子の平均粒径が約 50 nm (HA-50) と約 600 nm (HA-600) の 2 種類の HA 粉末を用いた。一方、アルミナ粉末については、それぞれ一次粒子の平均粒径が約 200 nm (Al-200) と約 500 nm (Al-500) の 2 種類の粉末を用いた。これらの粉末を一軸加圧成形した。密度や微構造変化などの焼結挙動の評価のためには 200 MPa で円柱状の成形体を作製し、力学的性質の評価のためには 50 MPa で直方体の成形体を作製した。

これらの成形体を、HA については 800~1100 °C の種々の温度で、アルミナについては 1000~1300 °C の種々の温度で 3 h 焼結させ、多孔質焼結体を得た。得られた多孔質焼結体について、その質量と寸法から求めた体積よりかさ密度を求め、かさ密度と HA およびアルミナのそれぞれの理論密度から、相対密度と気孔率を求めた。サンプル破断面の SEM 像から粒子径の最大径を、樹脂埋めしたサンプル研磨面の SEM 像から気孔径の最大径を 30 点測定し平均値をとった。また、直方体状の多孔質焼結体から、試験片を切り出し、その機械的性質を 3 点曲げ試験により調べた。

## 3. 結果および考察

種々の温度で焼結した多孔質焼結体の相対密度を Fig.1 に示す。横軸の一番左の RT と記載の温度での相対密度は、焼結前の成形体の相対密度を示す。いずれの粉末においても、焼結温度が高くなるにつれて得られた多孔質焼結体の相対密度は大きくなり、気孔率は小さくなった。また、HA とアルミナのいずれの系においても、粒径が小さい粉末の方が焼結が進行した。これは、粒径が小さい粒子の方が表面エネルギーが大きく、焼結の駆動力が大きいためと考えられる。HA とアルミナを比較すると、HA の方が低温で焼結が進んでいることが分かる。これは、HA の方がアルミナに比べ物質移動が起こりやすいことを示すと考えられる。

種々の温度で焼結した多孔質焼結体の粒径と気孔径を、それぞれ Fig.2 と Fig.3 に示す。いずれの粉末においても、焼結温度が高くなるにつれて得られた多孔質焼結体の粒径と気孔径はいずれも大きくなった。HA とアルミナのいずれにおいても、低温では初期粒径が小さ

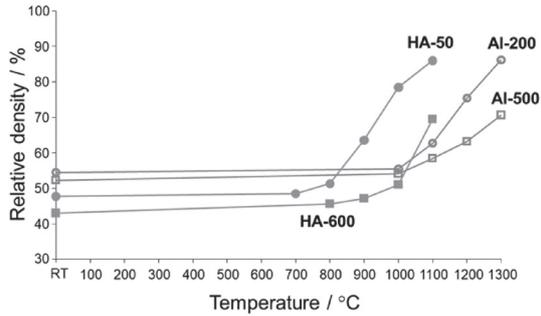


Fig. 1 Relative density of samples sintered at different temperatures. (RT: Room temperature)

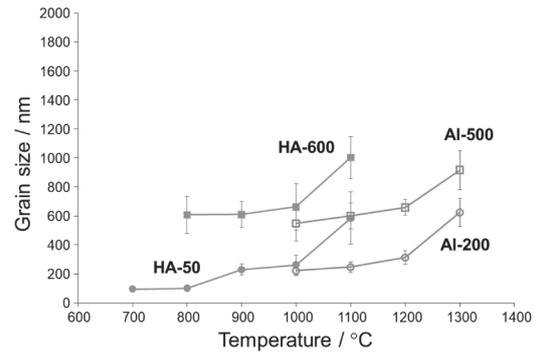


Fig. 2 Grain size of samples sintered at different temperatures.

い粉末から作製した多孔質焼結体の方が粒径や気孔径が小さいが、高温になると初期粒径が小さい粉末から作製した多孔質焼結体の方が粒径と気孔径が大きくなっていく傾向が大きかった。HA-50においては、焼結温度が1100℃と1200℃で相対密度に大きな違いは見られないが、粒径と気孔径が大きくなっていった。気孔率が同じであっても、気孔径が大きくなると気孔一つ当たりの体積が大きくなるので、多孔体中の気孔の数は減少することを意味する。

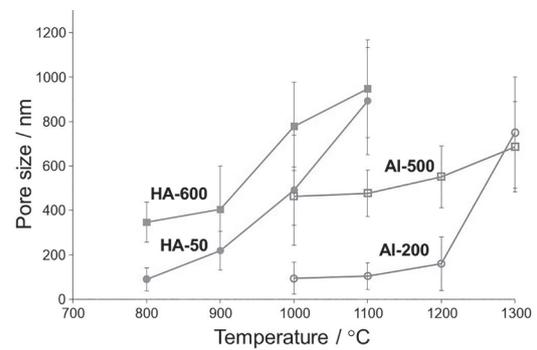


Fig. 3 Pore size of samples sintered at different temperatures.

種々の温度で焼結した多孔質焼結体の曲げ強度を Fig. 4 示す。HA とアルミナのいずれの系においても、焼結温度が高くなるにつれて曲げ強度が大きくなった。それぞれの物質内で同じ焼結温度で比較すると、初期粒径が小さな粉末で作製した多孔質焼結体の方が、初期粒径が大きな粉末で作製した多孔質焼結体よりも高い曲げ強度を示した。

粉末の種類により焼結に要する温度が異なるため、気孔率に注目して曲げ強度を整理するために、多孔質焼結体の気孔率と曲げ強度の相関を Fig. 5 にまとめた。HA とアルミナ

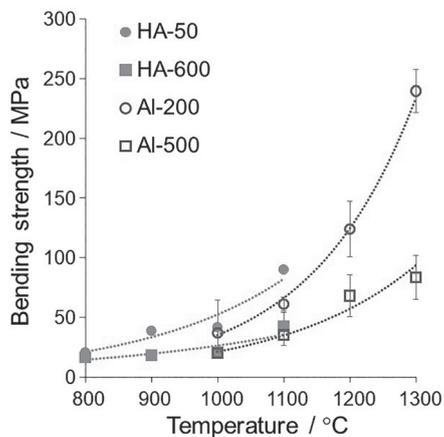


Fig. 4 Bending strength of samples sintered at different temperatures.

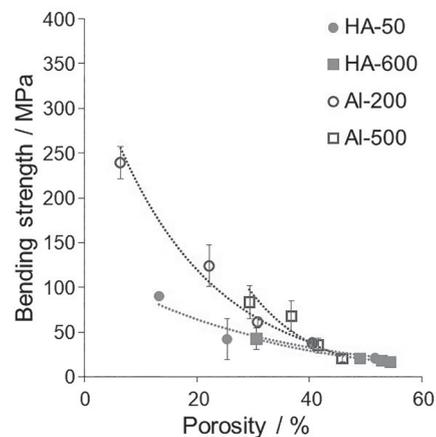


Fig. 5 Relationship between porosity and bending strength of samples.

いずれの粉末を用いた場合にも、初期粒径にかかわらず、気孔率が大きくなるにつれて曲げ強度は小さくなり、HAとアルミナのそれぞれにおいて曲げ強度と気孔率の相関が見られた。これまでに、多孔体の強度はその気孔率に大きく依存し、一般的に気孔率が大きくなるほど強度が低下することが報告されており<sup>4)</sup>、今回得られた結果も同様であった。HAとアルミナの比較をすると、気孔率が40%以下の多孔質焼結体ではアルミナの方が大きな曲げ強度を示した。アルミナとHAの緻密体について報告されている曲げ強度は、それぞれ約400 MPaと約100~200 MPaであり、アルミナの方が大きい。多孔質焼結体の骨格の強度が大きいために、同じ気孔率ではアルミナ多孔質焼結体の方が強度が高いと考えられる。ただし、気孔率が40%より大きくあまり焼結が進んでいない多孔質焼結体においては、HAとアルミナであまり曲げ強度の違いは見られなかった。

焼結温度を高くして焼結を進行させると、多孔体の強度は大きくなる半面、気孔率は減少しさらに気孔サイズも大きくなるのでマイクロ気孔の数は大きく減少してしまう。また、焼結が進んで気孔率が小さくなっていくと、気孔率があまり減少しないにもかかわらず、気孔径が大きくなっている現象も見られた。したがって、強度を持たせつつマイクロ気孔を多く持たせるためには、ある程度焼結しつつあまり気孔サイズが大きくなならない温度を焼結温度として選定するのが良いと考える。ただし、実際の骨再生の人工骨の設計においては、マイクロ気孔のみだけでなくマクロ気孔も重要となるので、マクロ気孔の制御手法とうまく組み合わせることが重要になるので、そこが今後の課題と考える。

#### 4. まとめ

多孔質焼結体のマイクロ気孔(0.1~数マイクロメートル程度)に着目し、2種類の粒径のHA粉末と2種類の粒径の $Al_2O_3$ 粉末を焼結し、その微構造と力学的性質を調べ、以下のことを明らかにした。

- ① HAと $Al_2O_3$ 共に焼結が進むとともに粒子径および気孔径は大きくなった。
- ② HAと $Al_2O_3$ ともに微粒のサンプルの方が粗粒のサンプルよりも焼結が進み、相対密度が増加した。
- ③ HAと $Al_2O_3$ を同じ気孔率のサンプルで比較すると $Al_2O_3$ の方が高い強度を示した。

これらの結果より、強度を持たせつつマイクロ気孔を多く持たせるためには、ある程度焼結しつつあまり気孔サイズが大きくなならない温度を焼結温度として選定するのが良いと考える。

#### 5. 謝辞

本研究は、平成30年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

#### 6. 参考文献

- 1) L.L.Hench, J. Am. Ceram. Soc., 74, 1487 (1991).
- 2) R.Z.LeGeros, Clin. Orthop. Relat. Res., 395, 81 (2002).
- 3) K.A.Hing, B.Annaz, S.Saeed, P.A.Revell, T.Buckland, J. Mater. Sci.: Mater. Med., 16, 467 (2005).
- 4) D.C.C. Lam, F.F.Lange, A.G. Evans, J. Am. Ceram. Soc., 77, 2113 (1994).