易焼結性メカノケミカル合成 β -リン酸三カルシウム

鳥山素弘・川村資三

(名古屋工業技術試験所)

Sinterable Powder of Mechanochemically Synthetic β -Tricalcium Phosphate

Motohiro TORIYAMA and Sukezo KAWAMURA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya)
1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462

Sintering characteristics of β -tricalcium phosphate (β -TCP) powders synthesized by three methods were studied. Dense β -TCP ceramics were obtained by the sintering of mechanochemically synthesized β -TCP powder at 1050°C, 50°-100°C lower than the firing temperature of β -TCP powders obtained by wet and dry processes. Bending strength of the sintered body was 1340 kgf/cm². Formation of α -TCP in the β -TCP ceramics decreased the bending strength and also the chemical durability.

[Received December 8, 1986; Accepted February 10, 1987]

Key-words: β -tricalcium phosphate, Calcium phosphate ceramics, Mechanochemical process, Bending strength

1. 緒 言

β -リン酸三カルシウムセラミックス(β -TCP セラミックス)は、生体親和性が高いこと、新生骨との置換速度が大きいこと、などの点で人工骨材料として注目されている。しかし、現在のところ、人のち密骨に匹敵する強度を有する焼結体は得られていない。 β -TCP は、ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムを 1100°C で固相反応させることによって比較的たやすく合成できるが¹⁾、合成粉末の粒子径が大きいので高強度焼結体を得るためには、長時間にわたる粉碎操作が必要であり、焼結用の出発原料として利用するには不適當であった。Jarcho ら²⁾は、硝酸カルシウム溶液とリン酸水素二アンモニウム溶液を混合し沈殿を生成させる湿式法で合成した粉末に硫酸アンモニウムをドーブし、焼結することによって高強度 β -TCP 焼結体を得た。また、Akao ら³⁾は、水酸化カルシウムとリン酸を一定 pH 下 (pH 6) で反応させる不均一系の湿式法で β -TCP を合成し、ち密質 β -TCP 焼結体を得た。いずれの方法も高強度焼結体を得ることはできたが、 β -TCP 粉末合成過程で厳密な pH コントロールを要したり、あるいは、長時間の熟成操作を必要とした。

一方、著者らは、リン酸水素カルシウムと炭酸カルシウムの混合スラリーを磨砕し、メカノケミカルな効果を混合系に与えるという簡便な操作で、カルシウム欠損型水酸アパタイトが合成できること、及びこのカルシウム欠損型水酸アパタイトが仮焼処理によって β -TCP に結晶化できることを発見した⁴⁾。この方法で合成された β -TCP 粉末は、微細で凝集性が小さく焼結用原料に適した特性を持つものと予想された。そこで、本メカノケミ

カル合成 β -TCP の焼結特性を明らかにするために、 β -TCP の合成法として一般的であるがち密質焼結体用原料として用いられたことのない乾式合成 β -TCP 粉末、及び焼結過程で β -TCP に結晶化する湿式合成低結晶性水酸アパタイト粉末と焼結性を比較検討した。

2. 実験方法

2.1 原料粉末の合成

湿式法による原料粉末は、以下の方法で合成した。10°C に保った硝酸カルシウム溶液 (0.12 mol/dm³) 2500cm³ に、アンモニア水で pH 10 に調節したリン酸水素二アンモニウム溶液 (0.5 mol/dm³) 400 cm³ をかくはん下、滴下した。生成したゼラチン状の沈殿を含む溶液は更に 10°C で 15 時間かくはんし熟成した。沈殿は、汙過、洗浄後 60°C で乾燥し、120 mesh ふるい下を焼結用原料とした。

乾式合成 β -TCP は、次に示す方法で合成した。リン酸水素カルシウム二水和物を 850°C に 5 時間保ち、 β -ピロリン酸カルシウムを合成した。 β -ピロリン酸カルシウムに炭酸カルシウムを 1:1 のモル比で加え、ポットミルを用いて湿式混合した。混合物を 80°C で乾燥後、1000°C で 8 時間固相反応させた。全体を再び混合し、更に 1000°C で 8 時間反応させた。同様の操作を更に 1 回繰り返して総計 24 時間、1000°C で反応させた。乾式合成 β -TCP は、ジルコニア製ポットミルで 120 時間湿式粉碎後、焼結用原料として用いた。

メカノケミカル合成 β -TCP は、既に報告した方法と同様に合成した。

2.2 成形と焼結

金型プレス法及びスリップキャスト法²の2法で試料の成形を行った。金型プレス法は、680 kgf/cm²の圧力で合成 β -TCP粉末を3×6×60 mmの角柱状に加压成形した。また、スリップキャスト法は、解膠剤（セルナ D-305、中京油脂製）を水で10倍に希釈した溶液40 cm³に50 gの合成 β -TCP粉末を加えてスリップを調製し、セッコウ型に流し込むことによって、 ϕ 6×60 mmの円柱状に成形した。

金型プレス法で成形した試料は、300°C/hで昇温し、所定の温度で48分間焼成した。一方、スリップキャスト法で成形した試料は、乾燥後、300°C/hで500°Cまで昇温し1時間、500°Cに保ち解膠剤を酸化分解した後、更に300°C/hで昇温し、所定の温度で48分間焼成した。

2.3 測定

合成粉末の平均粒子径は、0.2%ピロリン酸ナトリウム溶液を分散媒とし、島津製作所製SA-CP3を用い遠心沈降法で、また、比表面積はBET法で測定した。焼結体や合成粉末の結晶相は、CuK α 線を用い粉末X線回折法で調べた。焼結体の曲げ強度は、支点間距離40 mm、クロスヘッド速度0.5 mm/minの3点曲げ法で測定した。焼結体の微構造観察は、焼結体の研磨面を1%クエン酸溶液でエッチングし、日立製作所製S-530形走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて行った。また、焼結体のかさ密度は水中ひょう量法で求めた。

3. 結果と考察

3.1 メカノケミカル合成粉末の仮焼温度

メカノケミカル法において磨砕後の混合スラリーを80°Cで乾燥した粉末は、カルシウム欠損型水酸アパタイト様の $2\theta=32$ deg. 付近にブロードなピークをもつX線回折パターンを示した。この粉末は700°C以下の加熱処理では、そのX線回折パターンに全く変化はなく、脱水に伴う一様な重量減少が500°C付近まで続いた。ところが、750°C以上の温度で仮焼した粉末は完全に β -TCPのX線回折パターンへと変化した。

その形態的变化の過程をSEMで観察した（図1）。未仮焼試料は、 α -TCPの水和硬化物³⁾と同様のりん片状を呈していた（図1(a)）。500°C以下で仮焼した試料は、未仮焼試料と全く同様の形態であった。試料の脱水がほぼ完了する500°Cで仮焼すると、図1(b)のようにりん片状粒子は脱水により収縮し、部分的に小さな球状粒子へと変化した。示差熱分析の結果からは明確な結晶化温度は決定できなかった。そこで、700°Cから800°Cまで25°Cごとに仮焼温度を選び、1時間仮焼処理を行った。750°C以上で仮焼した試料のみが β -TCPのX線回折パターンに変化した。750°Cで1時間仮焼し完全に β -TCPに結晶化した試料は（図1(c)）、

Fig.1. Scanning electron micrographs of mechanochemically synthetic calcium phosphate powders. Calcination temperature : (a) green, (b) at 500°C, (c) at 750°C.

直径0.1 μ m程度で比較的粒子径のそろった球状の1次粒子3~4個が凝集した2次粒子からなる粉末であった。

β -TCPの高強度焼結体を得るのに適したメカノケミカル合成粉末の仮焼温度を決定するために、5種の温度、すなわち、未仮焼、脱水過程にある250°C、完全に脱水が完了する500°C、 β -TCPに結晶化できる最低温度である750°C、更に高温の900°Cで1時間仮焼した粉末の平均粒子径、及びそれぞれの仮焼粉末を680 kgf/cm²で加压成形した試料の成形体密度を表1に示した。750°C以下の温度で仮焼処理した粉末の平均粒子径は、仮焼温度の上昇とともに減少したが、加压成形体の密度は減少した。図1(a)に示したようにりん片状の粒子形態をもつ未仮焼粉末は、加压により粒子間の緊密化が

Table 1. Relationship between calcination temperature and density of shaping mechanochemically synthetic β -TCP.

Calcination temperature(°C)	Phase	Average particle diameter(μm)	Density(cm^3/g)
—	—	4.37	1.35
250	—	3.93	1.32
500	—	2.45	1.19
750	β -TCP	0.44	1.45
900	β -TCP	3.49	1.54

Fig. 2. Relationship between sintering temperature and bending strength of calcinated calcium phosphate powders.

Calcination temperature; ● : green, ● : at 250°C, ● : at 500°C, ○ : at 750°C, △ : at 900°C

良好に進行した。ところがりん片状粒子の一部に球状の突起を持つ(図1(b))低温仮焼粒子は、粒子間のすべりが阻害されたために、平均粒子径が小さいにもかかわらず成形体密度が上昇しなかったものと考えられた。一方、750°C以上の温度で仮焼処理し β -TCPに結晶化した粉末は、粒子形態が球状であるために、加圧下で均一な充てんが行われ、成形体密度も上昇したものと考えられた。また、900°C仮焼粉末は、仮焼温度の上昇によって1次粒子内気孔率が減少したために、750°C仮焼粉末より平均粒子径が大きいにもかかわらず高い成形体密度となった。

仮焼温度と焼結体の曲げ強度の関係を調べるために、5種の温度で仮焼処理した粉末を金型プレス法で成形後、1025°Cから1100°Cの温度で焼成し、曲げ強度を測定した(図2)。750°C以下の温度で仮焼した粉末を用いた場合、焼結体強度は加圧成形体密度の上昇とともに増加した。一方、900°C仮焼粉末は、成形体密度が大き

いにもかかわらず平均粒子径が大きいために、焼成過程における粒子間の緊密化が十分に進行せず、大きな曲げ強度を示す焼結体を得られなかったものと考えられた。

以上の結果から、メカノケミカル合成粉末を高強度焼結体用原料として用いる場合、完全に β -TCPに結晶化する最低温度である750°Cで仮焼することが、最も適当であると結論された。

3.2 合成法による焼結性の違い

湿式合成粉末は、メカノケミカル合成粉末と同様、仮焼前は、カルシウム欠損型水酸アパタイト様のブロードなX線回折パターンを示し、750°C仮焼で β -TCPに結晶化した。メカノケミカル法、乾式法、湿式法以上3種の方法で合成した β -TCPの粉体特性を表2に示した。

乾式合成粉末は、粒子径が大きいために密質焼結体を得られなかった。そこで、乾式合成粉末の平均粒子径を1 μm 程度にまで湿式で粉砕することを試みた。100時間以上粉砕すると、平均粒子径は2 μm 以下となったが、それ以上粉砕時間を延長しても平均粒子径はあまり変化しなかったため、120時間粉砕し、平均粒子径を1.77 μm にしたものを焼結用原料として用いた。

金型プレス法で成形し、焼成した試料の曲げ強度は、スリップキャスト法で成形した試料とほぼ一致した。しかし、金型プレス法は、加圧成形時にラミネーションが生じやすく、型から成形体を取り出す際にも成形体に損傷を与えやすいので、極端に小さな曲げ強度しか示さない試料が含まれることがあった。一方、スリップキャスト法で成形した試料の曲げ強度の変動係数($n=7$)は5%以内で、金型プレス法による結果よりばらつきの少ない値となった。そこで以後の実験には、スリップキャスト法で成形した試料を用いた。

Table 2. Characteristics of synthesized β -TCP powders.

Method	Average particle diameter(μm)	Specific surface area(m^2/g)
Dry process	8.03	5.3
Wet process	5.03	67.1
Mechanochemical process	0.44	27.4

Fig. 3. Relationship between sintering temperature and bending strength of β -TCP ceramics. Synthetic methods of β -TCP; ●: dry process method, ◐: wet process method, ○: mechanochemical process method

焼結体の焼結温度と曲げ強度の関係を図3に示した。メカノケミカル合成 β -TCPは1050°C、湿式合成 β -TCPは1100°C、乾式合成 β -TCPは1150°Cでそれぞれ曲げ強度が最大となった。また図4には、それぞれの焼結体のかさ密度と焼結温度との関係を示した。

表2より明らかなように、湿式合成 β -TCPは、比表面積が大きく、平均粒子径が大きいことから、微細な1次粒子が強く凝集した2次粒子を形成しているものと考えられた。そのために比較的低い温度で1次粒子の焼結は進行するが、2次粒子内の気孔が除去されないため、焼結体のかさ密度や曲げ強度の大きなものが得られなかった。また、乾式合成粉末は、1次粒子が大きいため、焼結に高温を要した。しかし、高温で合成反応を行ったために、1次粒子内気孔は少なく、よって長時間粉碎し微粉末化し焼結用原料とすると、高強度、高密度焼結体を得られた。一方、メカノケミカル法で合成した β -TCPは、合成時に既に0.1 μm 以下の球状1次粒子が2~4個程度凝集した(図1(c))2次粒子からなる粉末であるので、低い温度で高密度、高強度焼結体を与えた。

3.3 焼結組織

3種の合成 β -TCP焼結体の結晶相をX線回折法で調べた結果を表3に示した。 β -TCPは1180°Cで高温型

Fig. 4. Relationship between sintering temperature and bulk density of β -TCP ceramics. Synthetic methods of β -TCP; ●: dry process method, ◐: wet process method, ○: mechanochemical process method

の α 相に転移するとされているが、メカノケミカル合成 β -TCPは、1150°Cで焼結した試料にもわずかではあるが α -TCPの生成が認められた。1次粒子径が極めて小さいと予想される湿式合成 β -TCPの焼結体も、1150°C焼成で α 相が検出されていること、及び乾式合成 β -TCPの1150°C焼結体では α 相が検出されていないことから、TCPの β 相から α 相への相転移温度は1次粒子径によって大きく変化するものと思われた。 β -TCPの理論密度が3.07 g/cm³であるのに対して、 α -TCPは2.87 g/cm³である。したがって、 α 相の生成は焼結体を膨張させ、図4に示したように焼結体密度を低下させるとともに、その曲げ強度も大きく低下させた。

メカノケミカル合成 β -TCP焼結体のSEM写真を図5に示した。1000°Cで焼結した試料は、大きなポアが存在し、焼結が不十分であることを示したが、1050°C以上で焼結した試料には、ほとんどポアが認められなかった。更に、1150°Cで焼成した際にもグレインの大きな成長はなかった。1250°Cで焼結した試料は、完全に α -TCPに転移し、同時に焼結体のグレインサイズも100 μm 以上に成長した。 α -TCPが生成した試料は、化学的耐食性が大きく低下するのみならず、焼結体の曲げ強度も大きく低下した。

Table 3. Relationship between sintering temperature and crystalline phase of TCP ceramics.

Synthetic method	Sintering temperature/°C				
	1050	1100	1150	1200	1250
Wet process	β	β	$\beta > \alpha$	$\alpha > \beta$	α
Dry process	β	β	β	α, β	α
Mechanochemical process	β	β	$\beta > \alpha$	$\alpha > \beta$	α

α : α -TCP, β : β -TCP

Fig. 5. Scanning electron micrographs of TCP ceramics.

Sintering temperature of β -TCP powder: (A) at 1000°C, (B) at 1050°C, (C) and (D) at 1250°C

4. 結 言

メカノケミカル合成 β -TCP粉末は、合成反応後に粉碎操作をすることなく、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の球状1次粒子が2~4個程度凝集した2次粒子からなる平均粒子径 $0.44\mu\text{m}$ の粉末で、湿式合成 β -TCPより 50°C 、乾式合成 β -TCPより 100°C 低い 1050°C なる低焼結温度で高密度焼結体を与え、その曲げ強度は 1340 kgf/cm^2 であった。 β -TCP焼結体中での α -TCPの生成は、焼結体の曲げ

強度や化学的耐食性を大きく低下させた。

文 献

- 1) 金澤孝文, 片山幸士, 植田 稔, 井上茂樹, 工化, 72, 1253-58 (1969).
- 2) M. Jarcho, R. L. Salsbury, M. B. Thomas and R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, 14, 142-50 (1979).
- 3) M. Akao, H. Aoki, K. Kato and A. Sato, *J. Mater. Sci.*, 17, 343-46 (1982).
- 4) 鳥山素弘, 川村資三, 窯協, 94, 1004-08 (1986).
- 5) 門間英毅, 無機材研報告書, No. 24, 17-26 (1980).