多孔質ハイドロキシアパタイト焼結体と微細組織

中平 敦・玉井将人・坂本清子*・山口俊郎**

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

*大阪産業大学教養部化学, 574-8530 大東市中垣内 3-1-1

**大阪大学産業科学研究所, 576-0047 茨木市美穂ヶ丘 8-1

Sintering and Microstructure of Porous Hydroxyapatite

Atsushi NAKAHIRA, Masato TAMAI, Kiyoko SAKAMOTO* and Shunro YAMAGUCHI**

Kyoto Institute of Technology, Goshokaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606-8585

*Osaka Sangyo University, Nakagaito, Daito-shi, Osaka 574-8530

**ISIR, Osaka University, 8-1, Mihogaoka, Ibaraki-shi 567-0047

Control of the microstructure and pore characteristics of porous hydroxyapatite was examined. Porous hydroxyapatites were prepared with using different starting hydroxyapatite powders and sintering at various temperatures by pressureless-sintering method. The overall microstructure porosity characteristics, such as the fraction of open porosity and the pore size distribution, of porous hydroxyapatites were evaluated. The pore volume and size distribution greatly depended on sintering temperature and the morphology of the starting hydroxyapatite powders. The fraction of open porosity of whisker hydroxyapatite powder sintered at 900 and 1000°C was 100 and 96%, respectively. The pore diameter and pore volume of porous hydroxyapatites prepared from whisker-like hydroxyapatite powder were larger than that from spherical and rod-like powders. Furthermore, the pore size distribution of the porous hydroxyapatites body from whisker-like powder was very narrow. According to these results, various porous microstructure hydroxyapatite can be designed and the porosity characteristics reliably controlled.

[Received August 11, 1999; Accepted September 14, 1999]

Key-words : Porous hydroxyapatite, Pressureless-sintering, Hydroxyapatite whisker, Microstructure, Pore characteristics

1. 緒 言

従来より、セラミックスでは耐火物などの分野で多孔質セラミックスの研究が盛んに行われてきた¹⁾。多孔質材料とは、固休材料中に存在する空孔の形状・径をさまざまに制御された材料である。マトリックスである骨材料とその内部に含まれる空孔をそれぞれの目的に応じて設計することにより、種々の高度利用を計ることが可能で、金属材料、無機材料、あるいは高分子材料などにおいて色々な多孔質材料が作製されている²⁾。現在、耐火物以外にも、触媒、担体、断熱材、吸着剤、フィルター、生体などの多様な工業分野でそれぞれの目的に応じて多様な多孔質セラミックスの開発が行われている³⁾。

これまでも、例えば、孔の大きさ、分布、形状などを制御した多孔質セラミックスの研究が既によく行われ、多くの論文が報告されている⁴⁾。それらの研究の方向は、ユニークな空孔構造を持つ多孔質セラミックス材料開発、更には多孔質セラミックスを作製するための新規なプロセスの開発・設計することが主眼であり、著者らも同様な目的で種々の気孔率や形状を有する新規な多孔質セラミックスの作製を目的として基礎研究を行っている⁵⁾。本研究では、生体材料・吸着剤などへの応用を念頭に、多孔質ハイドロキシアパタイトについて注目した。特に、多孔質体へ金属やポリマーをインフィルトレーションする基礎研究のためには、多様な構造を有する多孔質ハイドロキシアパタイト材料の作製が必要であり、材料中の気孔の量や大きさ・分布、閉/開気孔率などをコントロールするための種々のプロセッシング因子の解明のための基礎的知見を得ることは重要である。

さまざまな作製方法で多孔質セラミックス材料は得られるが、なかでも焼結法で多孔質セラミックス材料を作製する場合、通常は、焼結条件を検討して未焼結部を残存させることにより気孔の設計を行ったり、あるいは高分子などの添加剤や発

泡剤を加えたり、ノズルや網状の型を介して押し出し等により貫通孔などを形成させた成形体を作製して焼結する方法がとられている⁶⁾。そこで本論文では、主に使用出発原料の粉末の形状、焼結温度を変化させることにより気孔の性状、量、大きさ、分布などを制御した多孔質ハイドロキシアパタイトを作製することを目的とし、焼結粉末の形状、焼結温度と開気孔の量や大きさの関係を明らかにした。

2. 実験方法

出発原料として、球状ハイドロキシアパタイト、ロッド状ハイドロキシアパタイト、ウイスキー状ハイドロキシアパタイトの3種類の粉末を使用した。球状のハイドロキシアパタイトは太平洋化学製のHAP200であり、サブミクロンサイズ以下のハイドロキシアパタイトの微粉をスプレードライにより造粒された粉末である。表1に粉末の特性、図1に粉末の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。図1(A)のSEM観察から明らかに、約20 μm程度の球状の粉末である。図1(B)にロッド状ハイドロキシアパタイト粉末のSEM像を示す。ロッド状ハ

Table 1. Characteristics of Starting Hydroxyapatite Powders

	Spherical Hydroxyapatite	Rod-like hydroxyapatite	Whisker-like hydroxyapatite
Specific Surface Area (m ² /g)	36	1.5	11
Particle Size (μm)	18	diameter	0.3-0.5
		length	0.05-0.07
Aspect Ratio	1	2-3	2-5
		3-5	20-30

Fig. 1. SEM images of spherical hydroxyapatite, rod-like hydroxyapatite, and whisker-like hydroxyapatite as starting powders. (A) Spherical hydroxyapatite, (B) rod-like hydroxyapatite, and (C) whisker-like hydroxyapatite.

イドロキシアパタイトは長径が2~3 μm , 短径が0.3~0.5 μm の六角柱状であり, このロッド状ハイドロキシアパタイト粉末では, その大部分が5~10 μm の大きな凝集体として存在しており, 他の粉末と比べてロッド状ハイドロキシアパタイト粉末の比表面積値が低い. ウィスカー状ハイドロキシアパタイトは, 太平洋化学製の α -TCPの粉碎粉末を水/オクタノール混合溶媒中で70°Cで48 h, 加水分解することにより合成し, 得られた生成物はアルコールと脱イオン水で十分洗浄した後, 濾過し, 40°Cに保った乾燥機中で24 h乾燥した. ウィスカー状ハイドロキシアパタイト合成に関する詳細な方法は, 既に報告済みで

ある⁷⁾. ウィスカー状ハイドロキシアパタイトのSEM像を図1(C)に示す. 合成されたウィスカー状ハイドロキシアパタイトは直径約50~70 nm, 長さが2~5 μm 程度の単結晶であった.

球状のハイドロキシアパタイト, ロッド状のハイドロキシアパタイト, ウィスカー状のハイドロキシアパタイトのそれぞれの粉末約1.00 gを50 MPa, 1 minの条件で金型により成形し, 6 ϕ ×7 mmのサイズの成形体を作製した. 成形体は, 大気中にて, 昇温速度4°C/min, 2 h保持でそれぞれ900°C, 1000°Cにおいて常圧焼結を行った.

得られた多孔質焼結体ハイドロキシアパタイトの密度は, トルエン中でアルキメデス法により決定した. また, 多孔質焼結体ハイドロキシアパタイトの気孔径分布は水銀圧入法(島津製作所: ポアサイザー)により測定した. また微細構造の観察はSEM(日立製作所, S-800)により行った.

3. 結果と考察

出発原料として用いた3種類のハイドロキシアパタイト粉末を900°C及び1000°Cの各温度で焼結したときの相対密度の変化を図2に示す. 図より, 球状ハイドロキシアパタイト, ロッ

Fig. 2. Relative densities of various hydroxyapatites sintered at 900°C and 1000°C.

Fig. 3. Porosities of various hydroxyapatite sintered at 900°C and 1000°C.

ド状ハイドロキシアパタイト、ウイスキー状ハイドロキシアパタイトの3種類の粉末を用いて焼結すると、出発原料の形状によって密度に差が見られた。予想されるように、粉末形状の異方性の小さな球状ハイドロキシアパタイトを使うと焼結性は良く、他の焼結体に比べ、最も高い相対密度を示していた。ロッド状ハイドロキシアパタイト及びウイスキー状ハイドロキシアパタイトは、1000°Cの焼結温度においても40%程度の相対密度であった。

また、900, 1000°Cの各温度で焼結した異なるハイドロキシアパタイト粉末の焼結体中の開気孔率を図3に示す。ウイスキー状ハイドロキシアパタイトの場合は、900°Cではほぼ100%の開気孔率を示し、1000°Cでもほぼ95%以上の開気孔率を示した。ロッド状ハイドロキシアパタイトの焼結体では900, 1000°Cでは80%程度の開気孔率を示した。一方、球状ハイドロキシアパタイトでは、900°Cの焼結温度で焼結すると60~70%の開気孔率、1000°Cでは開気孔率が40%程度と減少した。

球状ハイドロキシアパタイト、ロッド状ハイドロキシアパタイト、ウイスキー状ハイドロキシアパタイトの3種類の粉末を用いて焼結した試料について、水銀ポロシメーターにより測定した気孔径分布の結果を図4、図5及び図6に示す。球状ハイドロキシアパタイトを焼結した場合には図4に示されるように、狭い気孔分布を示し、また、平均気孔径及び気孔容積も

ともに比較的小さかった。また、焼結温度の増加に伴い焼結が進行し、その結果、気孔容積は900°Cで0.23 cm³/g、1000°Cでは0.09 cm³/gと焼結温度の増加とともに気孔容積が減少した。一方、ロッド状ハイドロキシアパタイトの焼結体の気孔分布は図5に示すように、900, 1000°Cの各温度で焼結しても気孔分布は成形体の場合と類似して広い分布を示す傾向が認められた。また、平均気孔径は900及び1000°Cのいずれの温度でもほぼ0.25 μ mであり、焼結温度が上昇しても平均気孔径はほぼ一定であった。また、気孔容積は900°Cで約0.40 cm³/g、1000°Cでも0.33 cm³/gと焼結温度が増加してもほぼ同じであった。このようにロッド状ハイドロキシアパタイトの場合、焼結が進行しても気孔容積の減少、気孔径の増加、気孔分布幅の減少はほとんど起こらなかったが、これは、球状粉末と比べ、ロッド状ハイドロキシアパタイトの場合にはハイドロキシアパタイト粉末の異方性が大きいと考えられる。更により粉末の異方性の大きなウイスキー状ハイドロキシアパタイトを焼結した場合の気孔径分布を図6に示すが、気孔容積は、焼結温度900°C、1000°Cでいずれの焼結温度でも約0.5 cm³/gとロッド状ハイドロキシアパタイトと比べてもかなり大きな値を示し、しかも焼結温度が増加してもほぼ同じ大きい気孔容積値を示し、前述の密度、気孔率の傾向と一致していた。また、平均気孔径は900°Cから1000°Cと焼結温度が高くなっても0.35~0.40 μ mと大きく、球状のハイドロキシアパタイト焼結体と比べ5~10倍程度大きくっており、更にロッド状ハイドロキシア

Fig. 4. Pore volume and pore size distribution of spherical hydroxyapatite sintered at 900 and 1000°C.

Fig. 5. Pore volume and pore size distribution of rod-like hydroxyapatite sintered at 900 and 1000°C.

Fig. 6. Pore volume and pore size distribution of whisker-like hydroxyapatite sintered at 900 and 1000°C.

パタイトの焼結体よりもかなり大きな気孔径になっていた。また、気孔分布は、ロッド状ハイドロキシアパタイトの場合のようにブロードではなく、狭い分布を示していた。出発原料にウイスキー状ハイドロキシアパタイトを用いると球状ハイドロキシアパタイトと異なり大きな径の気孔が多数含まれた多孔質体となり、また、ロッド状の場合と比べると非常に大きなサイズのそろった狭い気孔径分布を取り、かつ大きな径の気孔が含まれていたことから、ロッド状より粉末形状の異方性が大きく、かつ長軸の長さが長いウイスキー状ハイドロキシアパタイトを焼結した場合の方がより大きな径の開気孔及び大気孔量が得られた。以上の結果より、それぞれ出発原料のアスペクト比、長軸の長さによって多孔質体中に含まれる気孔がかなり多様に制御できることが分かった。また、木下らは、尿素を用いた均一沈殿法により50 μm 程度の繊維状の炭酸含有水酸アパタイトを合成し、それらを1100~1300°Cで焼成することで気孔率10~43%の水酸アパタイトを作製した⁸⁾。彼らの研究によると繊維状の炭酸含有水酸アパタイトを1100°Cで5 h 焼成することで、気孔率39%のセラミックスが得られ、0.1~1 μm の狭い範囲の気孔がほぼ正規分布した多孔質水酸アパタイトが得られたと報告している。木下らが用いたのは繊維状ではほぼ50 μm の長い炭酸含有水酸アパタイト繊維であるのに対し、本研究では木下らよりもかなり短くかつ細いウイスキーを用いた焼成を行った

ので、ウイスキー状ハイドロキシアパタイトを焼結した場合に、より狭い範囲の気孔径でかつ大気孔量の多孔質体が得られたと思われる。

焼結した球状ハイドロキシアパタイト、ロッド状ハイドロキシアパタイト、ウイスキー状ハイドロキシアパタイトの微細組織観察を行った。図7に900及び1000°Cで焼結した試料の微細組織のSEM写真を示す。球状ハイドロキシアパタイトの焼結体は、900°Cではサブミクロン以下のハイドロキシアパタイトマトリックスが見られ、一次粒径のままの組織を示し、ほとんど粒成長していなかった。1000°Cでは粒径のそろったサブミクロンのハイドロキシアパタイトマトリックスから形成しており、その間を比較的大きさのそろったサブミクロンサイズの気孔が均一に分散していた。一方、ロッド状ハイドロキシアパタイトの場合の焼結体は900°Cでは、一部ロッド状組織が絡み合った微細組織を示したが、ロッド状粒子同士はほとんど粒成長していなかった。1000°Cでは、ロッド状粒子上に楕円形状のつながった波打ちした表面形状を持つ様子が観察されたが、ロッド粒子の粒成長はほとんど起こらず、気孔もさまざまな大きさのものが認められた。

Fig. 7. SEM photographs of various hydroxyapatites. (A) Spherical hydroxyapatite sintered at 900°C, (B) spherical hydroxyapatite sintered at 1000°C, (C) rod-like hydroxyapatite sintered at 900°C, (D) rod-like hydroxyapatite sintered at 1000°C, (E) whisker-like hydroxyapatite sintered at 900°C and (F) whisker-like hydroxyapatite sintered at 1000°C.

ウイスカー状ハイドロキシアパタイトを焼結した場合、焼結温度が900°Cではまだウイスカーの絡み合った微構造を示していたが、1000°Cで焼結した場合にはウイスカーと比べかなり太い柱状粒子となっていた。ウイスカー状粒子の形状熱安定性については、Rayleigh 則が知られており⁹⁾、高温下では円柱状の形状を持つものは、Rayleigh の不安定性則に従って、表面エネルギーを下げるためゆらぎが生じ、波打つような構造となる。本結果でもウイスカーを焼結した場合、900°C付近から、ウイスカー表面の一部波打ちにより楕円形状の形状が一部に認められ、1000°Cで焼結した場合には、0.3 μm 程度の径の楕円形状のつながった柱状粒子がマトリックスとなったような微構造を示し、マトリックス構造中には比較的大きな気孔が均一に分布していた。Suchanek らはハイドロキシアパタイトウイスカーを分散相として添加したハイドロキシアパタイト/ハイドロキシアパタイトウイスカー複合体の焼結を行い、微細組織などを評価した¹⁰⁾。用いたハイドロキシアパタイトウイスカーは、水熱合成により得られた直径1~4 μm で長さが5~35 μm の単結晶であり、10~30%量のハイドロキシアパタイトウイスカーをハイドロキシアパタイトマトリックスに添加して焼結した結果を報告しており、1050°Cあるいは1100°Cで焼結した複合体中でハイドロキシアパタイトウイスカーは、数 μm の径の太さまで成長していた。Suchanek らは、高温下で熱処理すると Rayleigh の不安定性則により平滑なウイスカー表面に擾乱が生じ、更にマトリックスのハイドロキシアパタイトとハイドロキシアパタイトウイスカーの界面でのマイグレーションが起こると、ウイスカー表面が波打ち始めると報告している。また、熱処理雰囲気によりウイスカーの安定性を調べた結果、熱処理雰囲気によりウイスカーの安定性が異なるが、おおむね1100°Cの温度域で熱処理すると、ウイスカー表面に β -TCP が析出し、それが第2相として作用することでウイスカー形状の変化が起こると指摘しており、マイグレーション効果との相乗効果の結果、ハイドロキシアパタイト/ハイドロキシアパタイトウイスカー複合体において細いハイドロキシアパタイトウイスカーからだ円形の太い柱状ハイドロキシアパタイトに成長すると説明した。

900°及び1000°Cの各温度で焼結したとき焼結体をX線回折により構成相を同定したところ、球状ハイドロキシアパタイト及びロッド状ハイドロキシアパタイトの場合は、900°C、1000°Cいずれの温度で焼結してもハイドロキシアパタイトのみであった。ウイスカー状ハイドロキシアパタイトを用いて焼結すると、主な構成相はハイドロキシアパタイトであったが、900°Cで若干 β -TCP が認められた。 β -TCP の生成は、出発粉末の構造や種々の条件 (Ca/P 比、雰囲気、水蒸気分圧など) により異なるが、一般に900°C程度からハイドロキシアパタイトの一部が β -TCP 化するという報告もあり、本ウイスカー状ハイドロキシアパタイト系の場合と一致した。しかし、球状ハイドロキシアパタイト及びロッド状ハイドロキシアパタイトの場合には1000°Cでも β -TCP は認められず、その原因は現在検討中である。ウイスカー状ハイドロキシアパタイトを用いて焼結体場合には、ウイスカー状の粒子同士も一部互いに接触しているので、その接触部にネックを形成しマイグレーションが起こった結果、ウイスカー表面が波打ったと考えられ、更にX線回折の結果から900°Cで若干 β -TCP が認められたので、Suchanek らの指摘のように、ウイスカー表面上で β -TCP が析出し、それが第2相として作用することでウイスカー形状の変化が起こり、更に成長することで比較的大きな径の柱状粒子粒子となったと考えられる。Rayleigh 則によると、初期の

円柱状粒子の直径の5~6倍程度の径を持った楕円状粒子がつながった柱状粒子となると予想している。本系に当てはめると、出発のウイスカーの径が0.05~0.07 μm であり、それらが1000°Cの焼結後には0.3 μm 程度の径を持った柱状粒子となっており、したがって5倍程度成長していることが観察され、Rayleigh の予想とほぼ一致した。

ロッド状ハイドロキシアパタイトの焼結体の場合は、X線回折の結果から1000°Cで焼結しても焼結体中に β -TCP の析出は認められず、ロッド状ハイドロキシアパタイトの表面上での β -TCP 析出効果による柱状粒子への変化は起こっていないと判断された。900°Cのロッド状ハイドロキシアパタイトのSEM観察ではロッド状ハイドロキシアパタイトの接触及び絡み合いが見られたが、だ円形状のつながった波打ちは見られず、1000°C当たりでロッド状ハイドロキシアパタイトのSEM観察ではだ円形状のつながった波打ちした表面形状を持つ様子が観察された。1000°Cでの波打ちした表面形状は、主にロッド状ハイドロキシアパタイト粒子同士の接触部にネックを形成しマイグレーションが起こった結果、1000°Cあたりでロッド状表面に擾乱が生じ、だ円形状のつながった波打ちした表面形状を持つロッド状へと変化したと考えられる。一方、ウイスカー状ハイドロキシアパタイトの焼結体場合にロッド状ハイドロキシアパタイトの場合よりも低い焼結温度で楕円状粒子がつながった柱状粒子が見られたのは、ロッド状ハイドロキシアパタイトの場合にはロッド状ハイドロキシアパタイト粒子同士の接触部にネックを形成しマイグレーションすることのみ波打ちした表面形状が形成されたのに対し、ウイスカー状ハイドロキシアパタイトの焼結体では、ウイスカー状の粒子同士の接触部にネックを形成しマイグレーションが起こった結果に加え、更にウイスカー表面上で β -TCP 析出し、それが第2相として作用した効果が相乗効果として働いたためと考えられる。Suchanek らの報告と本研究結果は若干異なっているが、これは、本研究の焼結温度は Suchanek よりも若干低く、しかもマトリックスにハイドロキシアパタイト粒子が存在していないこと、更に使用したウイスカーの違いなども影響していると考えられる。

以上のハイドロキシアパタイト焼結体の微細組織観察及び気孔分布の結果から、それぞれ出発原料の形状の異方性及び粒径などの違いにより、常圧焼結によってかなり多様な気孔を有するハイドロキシアパタイト多孔質体が作製できることが明らかとなった。

4. 結 論

本研究では、使用出発原料として形状の異なるハイドロキシアパタイト粉末を常圧焼結することにより、種々の気孔を有する多孔質ハイドロキシアパタイトを作製し、主に焼結体中の気孔の量や大きさ・分布、閉/開気孔率、更にマトリックス粒子の粒径や形状に及ぼす焼結温度と出発原料粉末の形状の影響を明らかにした。

(1) 球状ハイドロキシアパタイトを用いると焼結性は良く、900°C以上では最も高い相対密度を示した。ロッド状ハイドロキシアパタイト及びウイスカー状ハイドロキシアパタイトは、球状ハイドロキシアパタイトの焼結体と比べ共に低い相対密度を示し、1000°Cの焼結温度において40%程度の相対密度であった。

(2) 球状ハイドロキシアパタイトの焼結では、900°Cの焼結温度で焼結すると60~70%の開気孔率、1000°Cでの開気孔率は40%程度と減少した。ロッド状ハイドロキシアパタイト

の焼結体では900°C及び1000°Cでは80%程度の開気孔率を示した。ウイスキー状ハイドロキシアパタイトの場合はいずれの焼結体においてもほぼ95%以上の開気孔率を示した。

(3) 球状のハイドロキシアパタイトを焼結した場合には比較的鋭いピークでかつ狭い気孔分布を示し、また、平均気孔径及び気孔容積もともに比較的小さかった。また、焼結温度の増加に伴い気孔容積が減少したが、平均気孔径は増加した。ロッド状ハイドロキシアパタイトの焼結体は、成形体の場合と類似して広い気孔分布を示し、平均気孔径もほぼ0.2~0.3 μm であった。出発原料にウイスキーを用い焼結すると気孔容積も非常に大きく、更に平均気孔径も0.35~0.40 μm と球状ハイドロキシアパタイト焼結体やロッド状ハイドロキシアパタイトと比べかなり大きかった。また、その気孔分布は、ロッド状ハイドロキシアパタイトの場合のようにブロードではなく、狭い分布を示し比較的大きさのそろった大きな径の気孔が形成されていた。

(4) それぞれ出発原料のアスペクト比、長軸の長さによって多孔質体中に含まれる気孔の性状（大きさ、形量、開気孔割合など）が制御できることが分かった。

文 献

- 1) K. Konsztowics and J. Boutin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1169-76 (1993).
- 2) W. P. Steckle, Jr., M. A. Mitchell and P. G. Apen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **431**, 481-86 (1996).
- 3) Q. Xu and A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2093-97 (1993).
- 4) R. W. Rice, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1801-08 (1993).
- 5) M. Tamai, B. Thesis, Kyoto Institute of Technology (1999) [in Japanese].
玉井将人, 京都工芸繊維大学卒業研究論文 (1999).
- 6) J. Kamisawa and M. Kaya, "Takoshtsu Handbook," IPC (1988) pp. 378-413 [in Japanese].
神沢 淳, 架谷昌信, "多孔質ハンドブック", アイピーシー社 (1988) pp. 378-413.
- 7) K. Sakamoto, A. Nakahira, M. Okazaki, J. Ichihara, M. Inoue and S. Yamaguchi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **519**, 407-11 (1998).
- 8) M. Kinoshita, M. Kimura, M. Aizawa, K. Itatani and A. Kishioka, *Inorganic Materials*, **1**, 521-25 (1994) [in Japanese].
- 9) Y.-M. Chiang, D. Birnie, III and W. D. Kingery, "Physical Ceramics," John Wiley & Sons, New York (1997) pp. 368-71.
- 10) W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2805-13 (1997).