水熱合成アパタイト微粒子焼結体のポストシンタリング

井奥 洪二・吉村 昌弘・宗宮 重行

(東京工業大学工業材料研究所及び大学院材料科学専攻, 227 横浜市緑区長津田町 4259)

Post Sintering of Apatite Ceramics from Fine Powders Synthesized under Hydrothermal Conditions

Koji IOKU, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SŌMIYA

(Research Laboratory of Engineering Materials and Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227)

Hydroxyapatite fine powders prepared from $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ by a wet method were treated under hydrothermal conditions at 200°C under 2 MPa for 10 h. The obtained single-crystal fine powders of $90\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ were sintered in air at a temperature from 1000° to 1100°C for 3 h. The obtained ceramics with relative densities of $73 \pm 2\%$ (1000°C) $\sim 92 \pm 2\%$ (1100°C) were HIP'ed at 1000°C under 200 MPa of Ar for 1 h without any capsules. The post-sintering brought about densification up to 99 % for the samples more than 90 % dense having closed pores, but it barely increased the density of samples with lower densities. Transparent apatite ceramics were obtained by HIP.

[Received August 24, 1987; Accepted September 17, 1987]

Key-words : Apatite ceramics, Post sintering, Transparent apatite, HIP, Hydrothermal

1. 緒 言

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) は歯や骨の主成分であり, 生体との親和性が非常に良好であることから, 歯根や骨置換材等の生体材料としての利用が盛んに検討されている. HAp を生体硬組織代替材料として応用するには, 気孔や粗大粒等の欠陥を含め強度の高い緻密な焼結体が必要となる.

欠陥の除去と高密度化には熱間等方圧加圧成形 (HIP) 処理が有効であるので, 常圧焼結した HAp をカプセルを用いることなしに HIP 処理するポストシンタリングを試み, 極めて緻密な透明焼結体を得たことを既に報告したが¹⁾, 本報では易焼結性の水熱合成 HAp を原料とし, 前報よりも低い HIP 処理温度で透光性を示すアパタイト焼結体を得ることができたので, ここに報告する.

2. 実 験

本実験で用いた HAp は化学量論の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液とから湿式合成した沈殿をオートクレーブを用いて pH 10 の NH_3 水中でかくはんしながら 200°C , 2 MPa, 10 h の水熱条件で合成したものである^{2), 3)}.

この原料粉体約 0.2 g を 6 mm ϕ ベークライト型で手押し成形し, 得られたペレットをゴム袋に入れて脱気した後, 196 MPa, 5 min 等方加圧成形 (CIP) した.

ペレットを空気中 1000°C , 1050°C , 1100°C の各温度で 3 h 常圧焼結させた後, 1000°C , Ar ガスにより 200

MPa で 1h HIP 処理した.

焼結体のかさ密度は水銀を用いたアルキメデス法によって測定し, またその研磨面を走査型電子顕微鏡 (SEM); (日本電子製 JSM-T 200) によって観察した.

3. 結果及び考察

原料粉体は X 線回折によれば HAp のピークのみが認められた. また, 透過型電子顕微鏡 (TEM) (日立製作所製 H-700) 観察によれば, 図 1 に示すように粒子は角柱状で約 25 nm $\times$ 約 90 nm の大きさの単結晶微粒子

Fig. 1. TEM photograph of the starting hydroxyapatite powders prepared by a wet method and treated under hydrothermal conditions at 200°C under 2 MPa for 10 h.

Fig. 2. Relative density of hydroxyapatite ceramics.
 ○ Before sintering : CIP'ed pellet
 ◐ Before HIP : normal sintering at indicated temperature, for 3 h
 ● After HIP : 1000°C, 200 MPa Ar, 1 h

Fig. 3. SEM photographs of the polished and thermal-etched surfaces of hydroxyapatite ceramics.
 (A) Before HIP, normal sintering (1050°C, 3 h)
 (B) After HIP (1000°C, 200 MPa Ar, 1 h)

アパタイト 透明焼結体

Fig. 4. Post sintered apatite ceramics by HIP at 1000°C under 200 MPa Ar for 1 h, after normal sintering in air at 1050°C for 3 h.

であった。

成形体の密度は約 54% 程度 (図 2) であった。本実験では分散処理や成形助剤を加えていないが、以下に示すように、焼結性は極めて良好であった。すなわちこれを 1000°C 以上の温度で常圧焼結することによってち密化し、1050°C 以上で相対密度が 90% ($2.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 以上となった。X 線回折によれば 1000°~1100°C 焼結体は HAp のみからなっていた。

これらの常圧焼結体を 1000°C, 200 MPa, 1 h HIP 処理すると 1000°C 焼結体は密度が約 2% 程度増加したが、著しいち密化は起こらなかった。これは常圧焼結体の相対密度が約 73% と低く、多くの開気孔を有していたためと考えられる。しかし、常圧焼結により相対密度が約 90% 以上の試料では、HIP により相対密度が約 99% ($3.13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) まで上昇した。すなわち、SEM 観察によれば、ほとんどの気孔が閉気孔になっていた試料 (図 3 (A)) では HIP が有効に働き、ほとんど気孔がなくなるほどち密化される (図 3 (B)) ことが分かった。粒子径は HIP 前後でほとんど変わらず、 $1 \mu\text{m}$ 以下と極めて小さく、図 4 のように透光性を示した。

常圧焼結でなかなかち密化しない試料でも、HIP によるポストシンタリングで透光性を示すち密な焼結体を得られることを既報で述べたが¹⁾、本報のように易焼結性の原料を用いると常圧焼結 1050°C, HIP 処理 1000°C という非常に低い焼結温度でも、粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下の、欠陥を含まないち密な透明焼結体を得られることが分かった。

文 献

- 1) 藤原周太郎, 吉村昌弘, 服部豪夫, 青木秀希, 内田雅昭, 宗宮重行, 窯協, 95, 753-55 (1987).
- 2) 井奥洪二, 吉村昌弘, 宗宮重行, 日化第 54 春季年会予稿集 I, 3V1C 01 (1987); 日化投稿予定.
- 3) 井奥洪二, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協昭和 62 年年会講演予稿集, 2F 40 (1987).