β -リン酸三カルシウム焼結体の強度に対する Al_2O_3 , SiO_2 の複合添加効果

鳥山 素弘・川村 資三・伊藤ゆかり・長江 肇・遠山 郁男*

(名古屋工業技術試験所, 462 名古屋市北区平手町 1-1
* 愛知工業大学工学部応用化学科, 470-03 豊田市八草町八千草 1247)

Effect of Mixed Addition of Al_2O_3 and SiO_2 on Mechanical Strength of Sintered β -Tricalcium Phosphate

Motohiro TORIYAMA, Sukezo KAWAMURA, Yukari ITO, Hajime NAGAE and Ikuo TOYAMA

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1, Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya-shi 462
Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yagusa-cho, Toyota-shi 470-03)

β -Tricalcium phosphate (β -TCP)- Al_2O_3 - SiO_2 composite ceramics were investigated for developing high strength β -TCP ceramics as a bioceramic material. Bending strength of the sintered β -TCP admixed with 2 wt% Al_2O_3 and 6 wt% SiO_2 was 2760 kgf/cm². Addition of either Al_2O_3 or SiO_2 was not effective for improving the strength. When both Al_2O_3 and SiO_2 were added to β -TCP in the process of firing, the following reactions proceeded; (1) formation of a liquid phase, (2) formation of AlPO_4 in the liquid phase, (3) formation of a solid solution of AlPO_4 , and (4) inhibition of the phase transformation of β -TCP into α -TCP as a result of formation of the solid solution.

[Received March 16, 1988; Accepted April 26, 1988]

Key-words: Bioceramic material, Tricalcium phosphate, Composite ceramics, Aluminum phosphate, Mechanical strength

1. 緒 言

β -リン酸三カルシウム (β -TCP) セラミックスは、異物膜を形成することなく骨組織と直接化学的に結合することから、生体硬組織代替材料として実用化が期待されている。Jarcho ら¹⁾や Akao ら²⁾は既に、高強度 β -TCP セラミックスに関する研究を行っているが、いずれの場合もヒトヒ骨の曲げ強度 (約 2000 kgf/cm²) と同等以下の強度のものしか得られていない。

著者らも、メカノケミカル法による新しい β -TCP 粉末の合成方法³⁾を開発し、焼結方法⁴⁾や β 相の高温安定性を増す添加物⁵⁾の検討を行うことによって、2010 kgf/cm² の曲げ強度を示す焼結体を開発した。

硬組織代替材料に要求される機械的特性と生体親和性との調和した材料の開発を目的として、 β -TCP の複合焼結体化が研究されている。赤尾ら⁶⁾は、 β -TCP と安定化ジルコニアとの反応性を調べることによって曲げ強度が 199 MPa (2030 kgf/cm²) の焼結体を、また玉利ら⁷⁾は、ホットプレスを用いて 440 MPa (4490 kgf/cm²) の焼結体を得た。しかし、いずれの場合にも、ジルコニアとの複合効果を発揮させるために 50 wt% 以上のジルコニア添加を必要とした。

Ca-Al-PO₄ 系の化合物が優れた生体適合性を示すことを Heughebaert ら⁸⁾は、報告している。そこで、著者

らは、 Al_2O_3 - β -TCP 系の高強度焼結体を得ることを目的として研究を行った。

2. 実験方法

既報³⁾のメカノケミカル法で合成した β -TCP 粉末に、 α - Al_2O_3 (住友化学, AKP-30), 無定形 SiO_2 (シオノギ製薬, カープレックス #80), クリストバライト型の AlPO_4 (Alfa Products), あるいは α - Al_2O_3 + SiO_2 の混合粉末を加え、解膠剤 (中京油脂, セルナー-D-305) を含む水溶液で泥漿を調製した。この泥漿を用いて、鑄造成形法⁴⁾で直径 6 mm, 長さ 60 mm の円柱状成形体を作った。成形体は乾燥後、300°C/h の速度で 500°C まで昇温し 1 時間保持後、更に同じ速度で所定の温度まで昇温し、48 分間保ち、焼結した。既に報告したように鑄込み成形法で作製した試料の曲げ強度の変動係数 ($n=5$) は、10% 程度と金型成形法と比べ小さな値であった。

焼結体の曲げ強度は、支点間距離 30 mm, クロスヘッド速度 0.5 mm/min の 3 点曲げ法により測定した。焼結体のかさ密度は水中秤量法で、また結晶相の同定は、CuK α 線を用い粉末 X 線回折法で行った。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、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。

焼結体の熱膨張収縮曲線及び焼成収縮曲線は、理学電

機製 TMA 装置を用い、アルミナ焼結体を対照として求めた。

3. 結果と考察

3.1 β -TCP と添加物の反応性

メカノケミカル合成 β -TCP 粉末に、5 wt% SiO_2 , 5 wt% Al_2O_3 , 5 wt% AlPO_4 , 及び 2.5 wt% SiO_2 +2.5 wt% Al_2O_3 を添加し、鑄込み法で成形した 4 種の試料を、1050° から 1250°C 迄の温度で 48 分間焼成した。焼結体を粉砕し、粉末 X 線回折法によって、焼結体中の TCP の結晶相を調べ、その結果を表 1 に示した。既に報告したようにメカノケミカル合成 β -TCP は 1150°C 焼成で α 相を生成した。 SiO_2 及び Al_2O_3 をそれぞれ単独に添加した試料も同様に 1150°C で β 相から α 相へと相転移し、 β 相の高温安定性を高める効果を全く示さなかった。一方、 Al_2O_3 と SiO_2 を同時に添加した試料は、1200°C まで β 相を維持し、 Al_2O_3 - SiO_2 による複合添加効果があることを示した。

また、門間ら⁹⁾は AlPO_4 を固溶させた TCP の β 相が安定化されることを報告しており、本実験系における AlPO_4 の添加によっても、焼結過程で AlPO_4 が TCP に固溶し、同様の効果を発揮したものと思われる。その結果表 1 から明らかなように、1250°C でも β 相が安定に保持された。

表 2 に、4 種の添加焼結試料中それぞれ最大の曲げ強度を示した焼結体の焼結温度及びかさ密度を示した。 SiO_2 あるいは、 Al_2O_3 の単独添加は、焼結温度を上昇させても、かさ密度が上昇せず、そのためにかえて焼結体強度を低下させた。1150°C 以上の温度で焼成すると、TCP が α 相へと転移し、強度、密度とも更に大きく低下した。また、 AlPO_4 の添加は、 β 相を保持しつつ 1250°C まで焼成温度を上昇させることができたが、

Table 1. Effect of additives on the phase of sintered TCP.

Additive(wt%)	Sintering temperature(°C)				
	1050	1100	1150	1200	1250
0	β	β	$\beta > \alpha$	β, α	α
$\text{SiO}_2(5.0)$	β	β	α	α	α
$\text{Al}_2\text{O}_3(5.0)$	β	β	β, α	α	α
$\text{AlPO}_4(5.0)$	β	β	β	β	β
$\text{SiO}_2(2.5)+\text{Al}_2\text{O}_3(2.5)$	β	β	β	β	$\beta > \alpha$

α : α -TCP, β : β -TCP

Table 2. Effect of additives on the bending strength of TCP ceramics.

Additive (wt%)	Bending strength (kgf/cm ²)	Sintering temperature (°C)	Bulk density (cm ³ /g)
0	1340	1050	3.02
$\text{SiO}_2(5.0)$	910	1100	2.93
$\text{Al}_2\text{O}_3(5.0)$	720	1100	2.55
$\text{AlPO}_4(5.0)$	1440	1250	3.01
$\text{SiO}_2(2.5)+\text{Al}_2\text{O}_3(2.5)$	1760	1200	2.95

焼結体の高強度化にほとんど効果を示さなかった。 Al_2O_3 - SiO_2 を複合添加した試料は、焼結体のかさ密度がそれほど上昇しないにもかかわらず、その曲げ強度は 1760 kgf/cm² まで上昇し、複合添加が高強度化に効果的であることが分かった。

3.2 Al_2O_3 - SiO_2 複合添加焼結体

β -TCP の持つ生体親和性を損なわないためには、添加物量は少ない方がよいものと考えられる。そこで、本

Fig. 1. Relationship between the amount of additives and bending strength of β -TCP ceramics. Composition; ●: Al_2O_3 2 wt% and ○: Al_2O_3 4 wt% addition

Fig. 2. Effect of sintering temperature on the bending strength of β -TCP ceramics containing Al_2O_3 and SiO_2 . Composition ; ●: Al_2O_3 2 wt% and SiO_2 5 wt%, ●: Al_2O_3 2 wt% and SiO_2 6 wt%, and ○: Al_2O_3 2 wt% and SiO_2 7 wt% addition

Fig. 3. Scanning electron micrograph of β -TCP ceramics sintered at 1280°C containing Al_2O_3 2 wt% and SiO_2 6 wt%.

研究では、焼結体の機械的特性を改善するための Al_2O_3 及び SiO_2 の添加量の合計が、TCP の 10 wt% 以下となる条件下で検討することにした。図 1 に、 Al_2O_3 の添加量を 2 wt% 及び 4 wt% としたときの SiO_2 添加量と焼結体の曲げ強度の関係を、また図 2 に焼結温度と曲げ強度の関係の一部を示した。図 2 から明らかなように、曲げ強度は焼結温度に対して複雑に変化した。 Al_2O_3 2 wt%, SiO_2 6 wt% を同時に添加し、1280 度で焼成した試料は、かさ密度が 2.85 g/cm^3 と小さいものの、最大の曲げ強度 2760 kgf/cm^2 を示した。

この焼結体の研磨面の SEM 写真を図 3 に示した。写真から明らかなように、この焼結体中には、直径十数 μm のボアが多数存在し、そのために密度が小さくなったものと思われた。また焼結組織は、サブミクロンオーダーの小さな粒子と、クエン酸では腐食されない数 μm の粒子が複合化した構造をとっていた。

3.3 複合添加効果

3.2 節で明らかにしたように、 Al_2O_3 と SiO_2 を複合添加すると、単独で添加した場合には見られない TCP の β 相の高温安定性の増加に対して顕著な効果を示すとともに、SEM 観察においてクエン酸によるケミカルエッチングに耐性の高い第 2 相の形成が認められた。しかし、粉末 X 線回折分析では、図 4 に示すように β -TCP 単味の焼結体と全く同一の回折パターンを示した。SEM 写真上のクエン酸でエッチングされない第 2 相の結晶構造を明らかにするために、 Al_2O_3 - SiO_2 を複合添加した焼結体を粉砕し、TCP を 10 N-酢酸で溶解させた残渣の粉末 X 回折分析を行った。残渣は、 $2\theta = 21.82 \text{ deg.}$ に強い回折ピークを、また $31.22, 35.84 \text{ deg.}$ に弱い回折ピークを持つクリストバライトによく似た特徴的な回折パターンを示した。Robinson ら¹⁰⁾は、 SiO_2 (クリストバライト) とクリストバライト型の AlPO_4 が極めてよく似た回折パターンを示すこと、及び SiO_2 と AlPO_4 の混合物を 1400°C で 100 時間保ったものの最強回折ピークが、 AlPO_4 の (111) 面と SiO_2 の (101) 面

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of TCP ceramics. A : TCP only, B : TCP + Al_2O_3 (2 wt%) + SiO_2 (6 wt%), and C : residue of acetic acid treated sample B

によるそれぞれの最強ピークの間 ($2\theta = 21.75 \sim 21.93$) に現われることを報告している。したがって、 Al_2O_3 - SiO_2 -TCP 複合焼結体中の第 2 相は、 AlPO_4 と SiO_2 の混合物あるいは固溶体であると考えられた。

1050°C で焼成した β -TCP、及び Al_2O_3 2 wt%, SiO_2 6 wt% を添加し 1280°C で焼成した β -TCP 焼結体の熱膨張収縮曲線は、試料長さ 19 mm、荷重 10 g として測定した。その結果を図 5 に示した。 β -TCP 焼結体は、 1100°C まで一様な熱膨張を、更に 1100° から 1180°C にかけて焼成収縮が観察された後、 1180°C で α 相への転移による大きな膨張を示した。一方、 Al_2O_3 - SiO_2 複合添加 β -TCP は、 1000°C まで β -TCP 焼結体と同様の熱膨張を示した。ところが、試料の焼結温度より低い 1100°C から徐々に収縮を開始し 1300°C まで収縮し続けた後、 α 相へ転移した。複合添加焼結体にみられた収縮は、 SiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 の系が液相を生じやすい¹⁰⁾との報告があることから、液相の生成に伴う荷重軟化による、見掛け上の収縮として観察されたものと思われた。

長さ 5 mm の β -TCP 及び Al_2O_3 - SiO_2 添加 β -TCP 成形体を試料として、荷重 2 g の条件で求めた焼成収縮曲

Fig. 5. Thermal expansion of TCP ceramics.
 -----: TCP only and —: TCP+ Al_2O_3 (2 wt%) + SiO_2 (6 wt%)

Fig. 6. Effect of additives on firing shrinkage of molding of β -TCP.
 -----: TCP only and —: TCP+ Al_2O_3 (2 wt%) + SiO_2 (6 wt%)

線を図6に示した。 β -TCP成形体は、一段階で焼結反応が進行しているのに対して、複合添加試料の場合には、焼成収縮曲線中に1120°Cで屈曲点が存在し、二段階の焼結反応が進行していることが確認された。3.1節で明らかにしたように AlPO_4 の添加は、焼結に際して TCP の β 相を高温まで維持するのに有効であったが、焼結体の強度はほとんど増加しなかった。したがって、焼結体の高強度化には、焼結過程で生成する液相の焼結反応に対する寄与が大きいものと思われた。

以上の検討結果をもとに焼結過程における変化を詳細に調べるために、 Al_2O_3 : SiO_2 : TCP の混合比 (重量比) を 1 : 3 : 2 とした試料を調整し、600°C ~ 1300°C の温度で1時間焼成後、大気中で急冷した、焼成試料の X 線回折パターンを図7に示した。600°C ~ 1000°C の熱処理においては、 β -TCP 及び α - Al_2O_3 による回折線がみられるのみで、全く変化はなかった。ところが、1100°C で熱処理した試料は、新たな生成物による回折線は認め

Fig. 7. Effect of firing temperature on X-ray diffraction pattern of β -TCP, Al_2O_3 , and SiO_2 mixed with a weight ratio of 2 : 1 : 3. Firing temperature; (A) : 600°C, (B) : 1100°C, (C) : 1150°C, and (D) : 1300°C
 ▲ : AlPO_4 (cristobalite form), ○ : β -TCP, ● : α - Al_2O_3 , and □ : SiO_2 (cristobalite)

Fig. 8. Effect of firing temperature on the lattice constant of β -TCP containing Al_2O_3 and SiO_2 .
 ASTM : data from ASTM card No. 9-169

られないものの、 α - Al_2O_3 の回折線の強度が低下し、更に β -TCP の回折線も全体に広角側へとシフトした。1150°C 処理では、 α - Al_2O_3 による回折線はもはや検出されなくなり、 $2\theta = 21.64^\circ$ にクリストバライト及びクリストバライト型 AlPO_4 による強い回折線が観察された。更に熱処理温度を上げると、この強い回折線は広角側へ移動し、クリストバライトによる回折パターンに近づいた。

また、いずれの試料においても回折図形中にガラス相の存在によるハローは見られなかった。 AlPO_4 に触媒作用があること¹¹⁾から、生成した AlPO_4 が冷却過程で SiO_2 のクリストバライト化を促進したものと思われた。

β -TCP の (1010), (214), (2010), (217), (218), (220) 面からの回折線をもとに、格子定数を求め図8に示した。門間ら⁹⁾は、 AlPO_4 の TCP への固溶によって面間隔が減少することを報告している。本実験系においても X 線回折分析によって AlPO_4 の生成が確認され

ていることから、 α 軸の収縮は、 AlPO_4 の TCP への固溶によるものと考えられた。一方、 c 軸は、 α 軸が収縮を開始する温度より低い 800°C から膨張し始め、 1150°C で最大となった後、収縮した。この理由は明確ではないが、 PO_4^{3-} より SiO_4^{4-} の方がイオン半径が大きいことから SiO_4^{4-} の置換による結晶格子の膨張と、 Ca^{2+} サイトの Al^{3+} の置換による収縮が重ね合わされた結果によるものかも知れない。

4. 結 言

TMA 分析及びモデル的な複合添加系の X 線回折分析から、 Al_2O_3 - SiO_2 の複合添加は TCP に対して、

(1) 1020°C 付近で液相を生成し、液相によって焼結を促進する。

(2) 液相中で Al_2O_3 -TCP 系では生成しない AlPO_4 が生じる。

(3) 生成した AlPO_4 は TCP に固溶し、TCP の β 相を安定化する。

(4) 生成した液相は冷却過程で AlPO_4 の鋳化作用で、クリストバライトに結晶化し、ガラス相の残存を抑制する。

以上四つの効果を示した。その結果、 Al_2O_3 2 wt%, SiO_2 6 wt% を添加した試料を、 1280°C で焼成すると、曲げ強度が 2760 kgf/cm^2 に達する β -TCP 焼結体が得られた。

文 献

- 1) M. Jarcho, R.L. Salsbury, M.B. Thomas and R.H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **14**, 142-50 (1979).
- 2) M. Akao, H. Aoki, K. Kato and S. Sato, *J. Mater. Sci.*, **17**, 343-46 (1982).
- 3) 鳥山素弘, 川村資三, 窯協, **94**, 1004-08 (1986).
- 4) 鳥山素弘, 川村資三, 窯協, **95**, 741-45 (1987).
- 5) 鳥山素弘, 川村資三, 長江 肇, 石田浩一, 窯協, **95**, 822-24 (1987).
- 6) 赤尾 勝, 青木秀希, 立木一志, 山本剛之, 窯協, **95**, 819-21 (1987).
- 7) 玉利信幸, 近藤 功, 毛利元哉, 窯協, **96**, 106-08 (1988).
- 8) M. Heughebaert, G. Daculsi, J.C. Heughebaert and F.D'yvoire, "Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials", Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1986) pp. 33-38.
- 9) 門間英毅, 金澤孝文, 窯協, **88**, 378-80 (1978).
- 10) P. Robinson and E.R. McCartney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 587-92 (1964).
- 11) K.H. Obst and G. Tromel, *Tonind.-Ztg. u. Keram. Rundschau*, **79**, 195-204 (1955).