固相反応を利用した水酸アパタイトの射出成形における 第二リン酸カルシウムへの埋め込み焼結の効果

京都市工業試験場 寒川 喜光, 斎藤 勝義
立命館大学 理工学部 金子 泰成

Yoshimitsu Kankawa, Katsuyoshi Saitou and Yasunari Kaneko: Effect Of Sintering In CaHPO₄ On Injection Molding Of Hydroxylapatite Utilizing Solid Phase Reaction Method.

Sintering in CaHPO₄ on injection molding of hydroxylapatite utilizing solid phase reaction method was studied. Rod like test pieces were produced by the injection molding with phosphoric acid (54.5wt%), calcium carbonate (26.8wt%), and the several organic binders (18.7wt%).

After the binder extraction process, the test pieces were sintered under the following conditions : (A) in an atmosphere of air ; (B) in the CaHPO₄. The sintered test piece (A) consists of hydroxylapatite, whereas the top surface of sintered test piece (B) consists of β -TCP. From the above results, the porosity of the sintered test piece (B) was lower than that of the sintered test piece (A), and the compressive strength of the sintered test piece (B) was higher than that of the sintered test piece (A).

(Received June 7, 1990)

1. 緒言

近年、リン酸カルシウム系化合物が生物骨材の代替材料及びセンサーなどの電子セラミックスとして注目されている^{1), 2)}。しかしそれらの成形体の成形には主にプレス成形が主に用いられており、複雑形状の成形体の製品を寸法精度よく大量に成形するには適さない。また、水酸アパタイトの合成には主に湿式法が主に用いられているが、合成時の温度、pHなどの変化により得られる化合物の組成や物性が大きく異なる。そこで、前回の報告において筆者らは出発原料としてプラスチック発泡体成形時に発泡材廃棄物として生じるリン酸から得られた安価な第2リン酸カルシウムを用いて製品の射出成形と、水酸アパタイトの反応焼結を一連の工程下でできる可能性を示した³⁾。しかしながら、上記方法において焼結したものは水酸アパタイト以外に副生物として酸化カルシウムを含み、酸化カルシウムが水酸化カルシウムに変化する事で焼結体の強度を低下させることが明らかとなった。そこで今回の報告では、焼結の際に第2リン酸カルシウムに脱脂体を埋め込み、その効果について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 実験試料および配合組成

無機粉体には第2リン酸カルシウム（純度90%：永和化成工業㈱）、炭酸カルシウム（試薬1級）を用いた。第2リン酸カルシウムと炭酸カルシウムの配合比は水酸アパタイトの固相反応生成式からモル比で6:4とした。有機バインダにはエチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)、ポリブチルメタクリレート(PBMA)、変性ワックス(WAX)、アミド系滑剤(AMID)、ジブチルフタレート(DBP)を用いた。表1に

配合組成を示す。

Table 1 The composition of the compound.
(part by weight)

CaHPO ₄	67
CaCO ₃	33
EVA	7
PBMA	7
WAX	7
AMID	1
DBP	2

2. 2 加熱湿練及び成形

加熱湿練は、ニーダ（餡トーション）に入れて45分間湿練をおこなった。成形には、タテ型ブランジャ式射出成形機（山城精機㈱）を用いて6φ×501の丸棒状テストピースを成形した。

2. 3 脱脂及び焼結

成形したテストピースを脱脂炉（餡ファイン）を用いて大気雰囲気中で50℃2時間、420℃まで毎時6℃の速度で昇温、2時間保持の後炉冷した。焼結は電気炉（中外炉㈱）を用いて大気雰囲気中で室温から毎時100℃で1000℃から1300℃の間まで昇温し、各温度で2時間保持という条件で行った。

2. 4 圧縮強度及び焼結密度の測定

焼結後の丸棒状テストピースを無研磨のまま圧縮強度測定用の試験片として用いた。

焼結後の丸棒状テストピースを無研磨のまま圧縮強度測定用の試験片として用いた。

試験条件は室温で万能試験機（島津製作所製，AG-5000D）を用いて，各点について5回測定を行った。なお，クロスヘッドスピードは1.0mm/minとした。焼結体の密度測定にはアルキメデス法を用いた。

2. 5 焼結体組成の同定及び微細構造の観察

焼結体組成の同定には圧縮試験を行った後の試験片を用い，これを粉碎して，X線回折（（株）マック・サイエンス製，MXP，Cu管球，40kV，20mA）による分析を行った。また，焼結体の粉碎粉をKBrで2%程度に希釈し，ペレットにして，FT-IR（（株）パーキンエルマー，1760X）を用いて赤外吸収スペクトルについても測定を行った。

微細構造の観察には圧縮試験後の試験片の破断面をSEM（（株）日立製作所，S-510）により観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3. 1 焼結体組成の同定

配合表1に示した組成物の丸棒テストピースを成形，脱脂し，空气中で焼結した際の組成変化をX線回折により測定した結果を図1に示す。1000℃以上の焼結工程では第二リン酸カルシウムと炭酸カルシウムの固相反応から水酸アパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，HAP）の生成が認められたものの，同時に酸化カルシウム（CaO）の生成が認められた。

Fig. 1 Change of X-ray diffraction pattern of the non-buring sintered sample (in air) at various temperatures.

以下に生成反応式を示す。

air

CaOが生成した原因には出発原料であるCaHPO₄の純度が90%程度であることから不純物として含まれる種々のカルシウム化合物がCaOとして焼結の際に生成されたものであると考えられる。

また，焼結体中にCaOが内在することで，時間がたつにつれ空気中の水とCaOが反応しCa(OH)₂に変化することで焼結体の強度が大きく低下した。つまり，CaOがCa(OH)₂に変化する際，体積変化を伴い，HAPの結晶粒及び粒界に対してクラックを生じさせものと考えられる。

そこで，焼結のさいに第二リン酸カルシウムに脱脂体を埋め込み，組成変化及び物性に対する効果を検討した。第

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the buring sintered sample (in CaHPO₄). Sintering temp. 1150°C

Fig. 3 Infrared spectrum of the top surface of sintered sample. Sintering temp. 1150°C

二リン酸カルシウムに埋め込んで焼結した焼結体の表面部分と中心部分のX線回折のデータを図2に示す。焼結体の中心部分にはHAPとCaOによる吸収が認められたが、焼結体表面部分には β -第三リン酸カルシウム(β -TCP)のみの吸収が確認された。

埋め込んだ焼結体と空気中で焼結した際の表面部分のFT-IRによる赤外吸収スペクトル測定結果を図3に示す。まず、 3500 cm^{-1} 付近の水酸基の吸収に着目すると、空気中で焼結した場合にはHAPによる 3570 cm^{-1} の吸収と、測定用ペレット調整時に空気中の水分及びKBrに吸着した水分により、CaOが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ に変化したと見られる 3643 cm^{-1} のシャープな吸収が確認された。これに対して、第二リン酸カルシウム中に埋め込んで焼結した場合には 3500 cm^{-1} から 3000 cm^{-1} にかけてブロードなピークが観察されるだけでHAP及びCaOから変化した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸収はみられなかった。 2000 cm^{-1} 以下の指紋領域の吸収について着目すると、空気中で焼結した場合にはHAPにみられる $635, 604, 570\text{ cm}^{-1}$ の吸収が確認されたものの、埋め込んで焼結した場合には 635 cm^{-1} の吸収はみられず、 β -TCPにみられる $607, 553\text{ cm}^{-1}$ の吸収が確認された。

次に、埋め込んで焼結した場合の焼結体の表面部分と中心部分の赤外吸収スペクトルを図4に示す。

Fig.4 Infrared spectrum of the sintered sample(in CaHPO_4).
Sintering temp. 1150°C

表面部分は β -TCPの吸収のみが確認されたが、中心部分ではHAPと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸収が確認され、 β -TCPによる吸収は確認されなかった。

このことは図3に示した結果と一致した。

以上のことから、先に示したX線回折・FT-IRの測定結果において、脱脂体を第二リン酸カルシウムに埋め込んで焼結することで、焼結中に起こる固相反応時に焼結体の表面層と埋め粉である第二リン酸カルシウムの間においても反応が生じたものと考えられる。図5にその反応モデルを示す。

主反応は図中に示した埋め粉である第二リン酸カルシウムのリン酸分と焼結体に内在する酸化カルシウムのカルシウム分によるものと考えられるが、一部HAPが分解して β -TCPに変化したものもあると考えられる。

Fig.5 Sintering model in CaHPO_4

Fig.6 SEM photograph of sintered sample.
(a)the top surface of non-buring sintered sample(in air), (b)the top surface of buring sintered sample (in CaHPO_4), (c)the center of buring sintered sample (in CaHPO_4).
Sintering temp. 1150°C

3. 2 焼結体の微細構造

次に、1150℃の焼結温度で埋め込んで焼結したものと、空気中で焼結したもののSEM観察写真を図6に示す。空気中で焼結したものの表面層（図6（a））は粒径5μm程度で粒子間の結合には進行はみられない。これに対して埋め込んで焼結したものの表面層（図6（b））では結晶粒の大きさは10μm程度まで粒成長が進行し、空気中で焼結したものの表面層と比較して粒子間に結合が生じ緻密化が進んでいる。また、図6（c）に示した埋め込んで焼結したものの中心部のSEM写真では、粒径は5μm程度で粒子間の結合も進行していない。このことから埋め込んで焼結した場合表面層にβ-TCPが生じることで粒成長し、粒子間に結合が生じ緻密化が進行することが明らかになった。SEMによる観察結果から焼結温度1150℃における焼結体表面層のβ-TCPの厚みは50~70μmであった。

3. 3 焼結体の強度及び密度

焼結体のかさ密度を図7に示す。空気中で焼結した焼結体のかさ密度よりも埋め込んで焼結したもののかさ密度が高くなり、1150℃から1200℃にかけて最大値を示した。また、見かけ気孔率（図8）においても埋め込んで焼結した焼結体の方が1200℃付近で30%以下になり、表面層に生じたβ-TCPの粒子間の緻密化が上記の結果に効果をもたらしたものと考えられる。1200℃をすぎた密度の低下と気孔率の上昇は高温下でのHAPの分解によるものと考えられる。

次に圧縮強度の測定結果を図9に示す。圧縮強度においても埋め込んで焼結した焼結体の強度の方が埋め込まずに空気中で焼結した強度よりも焼結温度1150℃以上で8倍程度高くなった。このことから、物性においても焼結体表面に生成されたβ-TCPの緻密な層による効果が認められた。

Fig. 7 Bulk density of the buring sintered sample and non-buring sintered sample.

Fig. 8 Apparent porosity of the buring sintered sample and the non-buring sintered sample.

Fig. 9 Compressive strength for rod like test piece of the buring sintered sample and the non-buring sintered sample.

4. まとめ

固相反応を利用した水酸アパタイトの射出成形において脱脂体の第二リン酸カルシウムへの埋め込み焼結の効果を検討した。

- 1) 第二リン酸カルシウムに脱脂体を埋め込んで焼結することで、表面層に緻密なβ-TCPからなる層を形成することがわかった。
- 2) 空気中で焼結したものと比較して、第二リン酸カルシウム中に脱脂体を埋め込んで焼結することで、かさ密度は高くなり、気孔率は減少し、圧縮強度は最大8倍程度まで高くなった。

5. 文献

- 1) 作花 済夫：セラミックス，24，（1989）601.
- 2) 青木 秀希，加藤 一男，小木 曾誠，田端 恒雄：歯界展望，49，（1977）567.
- 3) 寒川 喜光，斎藤 勝義，金子 康成，岩崎 弘通：粉体及び粉末冶金，37（1990），194.