321 チタン・メディカル・アパタイト(TMA)の真空焼結と 焼結体の切削加工について

Study of Vacuum Sintering and Cutting of Sintered Bodies in Ti-Medical Apatite (TMA)

○正 田村 賢一 (日 大)

藤田 龍之 (日 大)

森崎 百合子 (イムサイエンス (株))

中川 草平 (太平化学産業 (株))

Kenichi TAMURA, Tatsushi FUJITA, Nihon University, Koriyama-shi, Fukushima 963-8642

Yuriko MORISAKI, Immuno-Science Co., Ltd., 1-3, N5, W21 Chuo-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-0005

Souhei NAKAGAWA, Taihei Chemical Industrial Co., Ltd., 1-1, Takayasu, Ikaruga-cho, Nara 636-0104

Key Words: Vacuum sintering, Ti-medical Apatite, Composition, Sintered temperature

1. 緒言

近年、人工関節や人工歯根にチタン合金インプラントが使用されているが、金属は厚い異物膜に覆われる¹⁾ので骨との直接接合は難しい。そこで骨や歯牙などの構成物質であるハイドロキシアパタイト(HAP)やリン酸三カルシウム(TCP)などの生体アパタイトを複合使用して反応を促進させている^{2),3)}。このアパタイトにはデンプンなどのバインダーを添加し、粉末または焼結して使用している。焼結はマッフル炉やホットプレス法により大気または水蒸気雰囲気で行われており、真空焼結についてはHAPのもの⁴⁾が多少ある程度である。

そこで我々は、一般的な各種生体アパタイトの真空および大気焼結を行い、焼結体の組成とマイクロビッカース硬度について検討し、真空焼結では大気焼結より純粋で均一な結晶の生成や焼結温度によって硬度調整が可能など真空焼結の有効性を明かにした⁵⁾。

本研究では、金属を使わずにアパタイト単体の焼結体から機械加工して代用骨を製作することを目的として、真空および大気中でチタン・メディカル・アパタイト(TMA)の焼結体を作製し、焼結体の圧縮強さや切削加工性などについて検討した。

2. 供試材および実験方法

供試材は、太平化学産業(株)製のチタン・メディカル・アパタイト(商品名:TMA)とHAP(商品名:HAP-100)の粉末であり、粒径は共に $10\mu\text{m}$ 以下である。ここでHAPは比較材として用いた。

まず、TMAとHAPの各粉末単体を蒸留水で練り、自作のステンレス製成型容器で成型後、定温乾燥器で乾燥した。そして乾燥成型体は真空(10^{-3}Pa 程度)および大気中で特注の抵抗加熱炉を用いて焼結した。焼結温度は $1000^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、保持時間は30min、無加圧である。

圧縮試験片は焼結体を直径 $\phi 11\text{mm}\times$ 高さ 15mm に旋盤で切削加工した。しかし 1200°C 以上のHAP焼結体は硬くて研磨加工は出来ても、切削加工は困難で圧縮試験片には製作できないので、圧縮試験ではHAPを除外した。

3. 実験結果および考察

Fig.1に真空または大気におけるTMAとHAPの焼結体を示す。焼結温度 1300°C 、保持時間30minである。(a)のTMAはほぼ成型形状で収縮しており、収縮率は直径比で約24%である。また(b)のHAP焼結体も成型形状で収縮しているが、収縮率は約30%とTMAより大きい。そして密度 ρ もTMAが $\rho \approx 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ であり、HAPが $\rho \approx 2.9\text{g}/\text{cm}^3$ である。緻密骨の密度が $\rho \approx 1.8\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、チタン金属は $\rho \approx 4.7\text{g}/\text{cm}^3$ であるので、TMA焼結体の質量はHAPやチタン金属より小さく緻密骨と同等である。なお真空焼結体はTMA,HAP共に白色であるが、大気焼結体は薄いピンクや灰色に変色する。特に大気焼結したTMA焼結体は、切削加工直後は白色であるが放置するとピンク色に変色する。

X線回折により焼結体の組成を調べた。その結果、 1300°C におけるTMA真空焼結体ではWhitlockite- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の β -TCPと $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の α -TCPおよびPerovskite- CaTiO_3 が生成された。生体用アパタイトの α -TCPと β -TCPは人工骨などの材料である。そしてPerovskite- CaTiO_3 は自然界にも存在する安定した結晶物

Fig.1 Apatite sintered of TMA and HAP

質である。また、真空における HAP 焼結体では最初の組成 Hydroxyapatite- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ が分解して一部が α -TCP と β -TCP に変化した。

1300℃で焼結した TMA 真空焼結体のビッカース硬度は $\text{HV} \approx 230$ であった。ヒトの大腿骨や歯牙象牙質の硬さは共に $\text{HV} \leq 150^{1),6)}$ であるので、TMA の硬度はこの条件を満足する。なお同温度における HAP 焼結体の硬さは $\text{HV} \approx 420^{5)}$ と高いが、前述したように切削加工が困難である。

Fig.2 に TMA 焼結体の圧縮試験結果を示す。保持時間は 30min である。図中の●印が真空焼結であり、○印が大気焼結である。真空焼結では、焼結温度 1100℃~1200℃で圧縮強さは $\sigma \approx 50\text{MPa}$ から 280MPa まで上昇し、1200℃~1325℃ではほぼ一定、1350℃で再び低下している。また大気焼結では真空焼結の結果より若干低下する程度で真空のものと同程度の強度となっている。このように TMA 焼結体は焼結温度によって圧縮強度の調整が可能である。なお、ヒトの緻密骨の圧縮強さは $\sigma \approx 100 \sim 150\text{MPa}$ であり、歯牙の象牙質は $\sigma \approx 300\text{MPa}$ 程度と言われており、TMA の圧縮強さは緻密骨を満足し、象牙質と同等である。

また HAP 焼結体は、切削加工が困難なので 1300℃の真空焼結体の端面を研磨加工して圧縮試験を行った結果、約 530MPa であった。強度的には強くて良いが、加工性が悪いので製品を作るのが難しい。

Fig.3 に TMA 真空焼結体(焼結温度 1300℃)の各種切削加工例を示す。用いた切削機械は普通の旋盤、ボール盤、フライス盤であり、バイト、ドリル、エンドミル、ダイスによる切削工具で円筒、ネジ、プレートが出来た。また 1300℃における TMA 真空焼結体を #2000 の耐水研磨紙で水研磨した表面粗さは $Ra=0.24\mu\text{m}$ と滑らかである。このように TMA 真空焼結体は白色であり、旋削加工が出来るので歯牙や骨の形状にも加工可能である。一方、TMA 大気焼結体は切削加工性が真空焼結体より悪く、色も薄いピンク色になる。この加工性低下の要因は酸化による硬化が考えられる。また HAP 焼結体は 1200℃以上では硬くて研磨加工のみで旋削加工は困難である。

なお、毒性試験から TMA 真空焼結体は毒性が無いこと、うさぎの大腿骨に焼結体を埋植した動物実験から既存骨との融合が認められた。

4. 結言

抵抗加熱によるチタン・メディカル・アパタイト(TMA)の真空焼結を行った結果、その焼結体の圧縮強さはヒトの歯牙や骨と同等であり、また焼結温度を変化させることで強度調整が可能であることが分かった。そして TMA 真空焼結体は軽量、白色であり、毒性が無くて既存骨との融合し、さらに機械加工が出来るなど代用歯牙や代用骨として有望である。

現在、TMA に他のアパタイトを混合した真空焼結体について研究を進めている。

本研究は「経済産業省平成 15 年度中小企業経営革新等

対策費補助金(創造技術研究開発事業)(イノバイセンス(株))」の助成によるものであり、研究内容は特許公開中である。

参考文献

- 1) 赤尾勝;セラミックス, 20, (1985), 1097-1103.
- 2) 青木秀希;驚異の生体物質アパタイト, 医歯薬出版, 1999.
- 3) 小久保正;日本機械学会第33回講習会教材, 2004, 1-8
- 4) 中村・他4名;第16回バイオエンジニアリング 講演論文集, 2004, 393-394.
- 5) 田村, 藤田, 森崎;第15回バイオメディア 講演論文集, 2004, 51-52.
- 6) Shuji Mezawa, other; Evaluation of human tooth structure with the ultrasonic imaging technique. Oral Science, 41-4(1999), 191-197.

Fig.2 Relation between Compressive strength and sintered temperature on TMA

Fig.3 Working piece of TMA sintered by Turning