10511 MgO 添加 HA/ β -TCP 複合材料の作製と力学的及び構造特性評価Fabrication and Evaluation of Mechanical and Structural Properties of MgO-doped HA/ β -TCP Composites

○学 村越 琢磨 (首都大) 正 小林 訓史 (首都大)

Takuma MURAKOSHI, Satoshi KOBAYASHI

Tokyo Metropolitan University Dept. of Mechanical Engineering Minami-osawa 1-1, Hachioji city, Tokyo

Bioactive ceramics attracts attentions as materials of the bone implant, because of their high biocompatibility. For example, hydroxyapatite (HA) has bone-bonding ability, and β -tricalcium phosphate (β -TCP) has a high bioresorbability in body environment. In this study, HA/ β -TCP composites with different content of β -TCP (0,10,20,30wt%) were prepared by wet mixing of HA and β -TCP powder, compaction of the powders and sintering. Pressureless sintering and spark plasma sintering were employed in this study. To improve sinterability of HA/ β -TCP composites, the effect of additive of MgO was investigated. It was found that MgO improved sinterability of only β -TCP. Spark plasma sintering improved sinterability compared to pressureless sintering. As a result of X-ray powder diffraction measurement, it was found that MgO inhibited the change of β -TCP structure in case of pressureless sintering, but not in case of spark plasma sintering.

Key Words: Hydroxyapatite, β -Tricalcium Phosphate, Magnesia, Spark Plasma Sintering, X-ray Powder Diffraction

1. 緒言

近年、急速な高齢化により骨治療材料において患者の負担を軽減可能な優れた機能を有するものが求められている。そこで、生体親和性の観点から生体活性セラミックスのハイドロキシアパタイト (HA) と β 型リン酸三カルシウム (β -TCP) が注目されている。この HA や β -TCP は骨治療用として優れた機能を有した材料である。また、HA/ β -TCP 複合材料は双方の特性を有し優れた材料となる可能性があると言える。HA/ β -TCP 複合材料において、粉末を混合させる作製方法では、 β -TCP 含有率の制御が比較的容易であるという利点を有するが、緻密体を得ることが困難である。そのため、焼結性及び力学的特性の向上の観点から焼結助剤の添加が効果的であるとされており、Hyun らは HA/ β -TCP 複合材料に対して MgO を微量添加させたときの力学的特性評価⁽¹⁾、Goto⁽²⁾ らは Li_3PO_4 を微量添加させたときの焼結機構の調査を行っている。しかし、HA/ β -TCP 複合材料に対する焼結助剤の効果の評価は十分に行われているとは言えない。また、放電プラズマ焼結が近年緻密体を得るために注目されてきているが HA/ β -TCP 複合材料の特性の変化について十分な研究がなされていない。そこで本研究では、骨治療材料への応用に向けて焼結助剤 MgO を添加させた HA 粉末と β -TCP 粉末の複合化を行い、さらに常圧焼結と放電プラズマ焼結による力学的及び構造特性の変化を検証することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 試験片作製(常圧焼結)

HA 及び β -TCP の混合粉末 (β -TCP 含有率: 0wt%, 10wt%, 20wt%, 30wt%) 100g をエタノール 400ml に混合し、攪拌機を用いて 24 時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターを用い、真空を引いて溶媒を分留し、篩にかけた。その後、混合粉末を 15g 計り圧粉ダイに入れ、プレス機(島津製作所製, UH-1000kNIR)を用いて圧粉した (圧粉条件: 100MPa, 1 分間保持)。作製した圧粉体を電気炉を用いて、10°C/min の速度で最高焼結温度 1250°C まで温度を上昇させ、その温度で 5 時間保持した後、5 時間かけて炉冷することにより焼結を行った。また、焼結助剤添加の効果の検証として、 β -TCP 含有率 30wt% の HA/ β -TCP 複合材料に対して MgO を 1wt% 添加さ

せた複合材料、及び MgO の効果の検証のため HA/MgO (0, 1, 2, 3wt%) と β -TCP/MgO (0, 1, 2, 3, 5wt%) も上記と同様に作製した。

2.2 試験片作製(放電プラズマ焼結)

装置には小型放電プラズマ焼結装置 (SPS-211Lx, 富士電波工業株式会社) を用い、焼結時には直径 10mm のグラフアイト型を使用した。粉末 0.8g を型にセットし、焼結条件として昇温 100°C/min・最高温度 1250°C・保持時間 5min・水冷、成形荷重 30MPa で焼結を行った。HA, β -TCP/MgO (0, 3wt%) に対して放電プラズマ焼結を行った。

2.3 密度測定

試験片の重量 (乾燥重量: W_1) を測定し、その後、試験片を 3 時間以上煮沸後室温まで放冷し、試験片を針金で水中に沈めた状態での重量を測定した (水中重量: W_2)。試験片を水中から取り出し、湿ったキムワイブで試験片の周りについた水滴を除去して、重量を測定した (飽水重量: W_3)。かさ密度及び相対密度を以下の式により算出した。

$$\rho_b = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_l \quad \rho_r = \frac{\rho_b}{\rho_2} \times 100$$

ρ_b : かさ密度 [g/cm^3], W_1 : 乾燥重量 [g], W_2 : 水中重量 [g], W_3 : 飽水重量 [g], ρ_l : 試験時の溶液(精製水)密度 [g/cm^3], ρ_r : 相対密度 [%], ρ_2 : 理論密度 [g/cm^3]

2.4 粉末 X 線回折測定

作製した試験片の組成を調査するために X 線回折測定を行った。粉末 X 線回折装置 (Rigaku) を用いた。また、X 線には CuK α 線を用い、測定範囲は 20°~40°, 管電圧は 40kV, 管電流は 300mA とした。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に焼結助剤を添加していない HA/ β -TCP (0, 10, 20, 30wt%) 複合材料相対密度測定結果を示す。このグラフから β -TCP 含有率が 30wt% の複合材料は焼結性が著しく低下することがわかった。そこで、 β -TCP 含有率 30wt% に対して焼結助剤として MgO を添加させた。その場合の相対密度は Fig. 2

のように顕著に向上し、MgO の緻密効果が示された。さらに、MgO の焼結助剤の検証のため、HA 単体に対して異なる含有率の MgO を添加した試料及び β -TCP 単体に対して異なる含有率の MgO を添加させた試料の焼結した際の収縮率を Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。Fig. 3 より、HA に対しては MgO は緻密効果がないことがわかる。これに対して、Fig. 4 より、 β -TCP に対しては MgO は顕著に緻密効果を有し、特に添加量が 3wt% 付近で収縮率が最大になっており焼結性が最も高いことが示唆された。Fig. 5 に HA 単体、 β -TCP 単体、 β -TCP/MgO(3wt%) に対して放電プラズマ焼結を行い、相対密度測定を行った結果を示す。比較として常圧焼結体の場合の相対密度測定値も同グラフに載せた。このグラフから、放電プラズマ焼結により顕著に密度の増加が確認された。また、放電プラズマ焼結の場合、 β -TCP に対する MgO の影響はないことがわかった。Fig. 6 及び Fig. 7 に β -TCP と β -TCP/MgO(3wt%) に対する常圧焼結及び放電プラズマ焼結後の X 線回折測定結果を示す。グラフ中に未焼結の β -TCP と α -TCP の回折線図も記載してある。常圧焼結の場合は、 β -TCP 単体は焼結後に α -TCP に相変態し結晶構造が変化しているが、MgO を添加した β -TCP は相変態が生じず構造の変化がないことがわかった。これに対して、放電プラズマ焼結の場合、 β -TCP 及び MgO を添加した β -TCP のいずれも α -TCP へ結晶構造が変化していることがわかる。このことから、放電プラズマ焼結により β -TCP の結晶構造の変化に対する MgO の効果が低下することがわかった。

4. 結言

MgO は HA/ β -TCP 複合材料において β -TCP に対してのみ緻密効果があり、 α -TCP への相変態を抑制する。放電プラズマ焼結においては焼結性が向上するが、MgO の β -TCP に対する相変態抑制効果が消失する。

Fig. 1 Shrinkage of HA/ β -TCP on each content of β -TCP.

Fig. 2 Shrinkage of HA/ β -TCP and HA/ β -TCP/MgO.

Fig. 3 Shrinkage of HA on each content of MgO.

Fig. 4 Shrinkage of β -TCP on each content of MgO.

Fig. 5 Shrinkage of β -TCP on each content of MgO.

Fig. 6 XRD pattern after pressureless sintering..

Fig. 7 XRD pattern after SPS.

参考文献

- (1) H-S Ryu, K. S. Hong, J-K. Lee, D. Kim, J. H. Lee, B-S. Chang, D-H. Lee, C-K. Lee, S-S. Chung, *Biomaterials* 25 (2004), pp. 393-401.
- (2) T. Goto, N. Wakamastu, H. Kamemizu, M. Iijima, Y. Doi, Y. Moriwaki, *J Mater Sci Mater Med* 2 (1991), pp. 149-152.