HAp - チラノ繊維複合材料の作製における水熱ホットプレス条件に関する研究

Research on the hydro thermal hotpress conditions in production of a HAp-Cyranno fiber composite material

花井 真澄* (三重大・院) 八木 一夫** (東京都立保健科学大学・保)

森川 悟史* (三重大・院) 徳田 正孝* (三重大・工)

Masumi HANAI Kazuo YAGI

Satoshi MORIKAWA Masataka TOKUDA

*Department of Mechanical Engineering, Mie-University

**Tokyo Metropolitan University of Health Sciences

Keywords : Bioceramics, HAp(Hydroxyapatite), The hydro thermal hotpress method,
Cyranno fiber, composite, bending test

1. 緒言

骨組織は人体にとって重要な支持機構の一つであり、その欠陥は重大な機能障害を招来する。その回復措置として近年、生体内に埋入することによる生体機能の回復を目的とした様々なインプラント材料が開発されている。インプラント材料は主として金属材料、有機材料、無機材料から構成されているが、それぞれの特徴を生かし、適材適所に用いられている。中でもハイドロキシアパタイト(以下 HAp と略す)は脊椎動物の骨や歯の主成分と酷似しており、生体親和性に優れ、骨伝導能を有し、生体骨と直接接合することが可能な優れた生体活性物質であるため硬組織代替材料として注目されている。しかし、股関節や椎骨のような複雑な形状と大きな荷重が付加される部位では、その低い機械的性質(曲げ強度、破壊靱性値など)により、HAp 単体での使用は難しい。実際の生体骨は HAp とコラーゲン繊維からなる複合材料であり、軽量で、かつ材料特性に優れた機能性材料である。人工骨は、生体代替材料として、より機能的な特性が求められる。そこで本研究では、無機繊維材料であるチラノ繊維(宇部興産(株)製)を複合化することで、HAp の材料特性の向上を試みている。しかし、従来から用いている一軸加圧法による圧密体成形では、焼結による緻密化が十分に進まないため、繊維の効果は得られず脆性的な破壊挙動を示した。そこで、より緻密な成形が期待できる水熱ホットプレス法を採用し、繊維による HAp の機械的性質改善効果が十分に得られる条件の確立を目指し基礎実験を行った。

2. 複合材 (チラノ繊維)

チラノ繊維は Si, C, Zr, O からなる無機長繊維で、その成分から生体において不活性であると予測でき、生体に対し十分安全性が高いと推定できる。力学特性、耐熱・耐酸化・アルカリ性等に極めて優れた特性を持った材料で、引張強度は 3GPa 以上と高強度であり、また、比重は 2.5 前後とアルミナ繊維等に比べて小さい。さらにチラノ繊維は、平均フィラメント径が 11~14 μm と細く、しなやかさを有しており、径の均一性にも優れているほか、非晶質構造であるので、アルミナ系繊維、SiC 系繊維等、他の無機繊維に比べ耐酸化性に優れている。HAp の焼結温度 1373~1573 K での熱処理においても機械的性質は損なわれない。チラノ繊維の組成を Fig.1 に示す。

Si	C	O	Zr
56.6	34.8	7.6	1

Fig.1 The composition of Cyranno fiber [wt%]

3. 水熱ホットプレス

水熱ホットプレスとはピストン・シリンダー系圧縮装置で構成されており、ピストン部分に蒸気を逃がすための空間を設け、また外部に蒸気が漏れないようにテフロンパッキンが施してあり、その周りに加熱装置を取り付けることにより、粉末を固化する際、加圧しながら加熱し内部では蒸気により高温高压下で加圧をすることができる成形法である。これにより主に粒子の再配列、粒子間に固化反応が生じ、より緻密な圧密体を作製することができる。

4. 試験片の作製

本研究で用いた HAp は湿式法により合成した。合成・作製方法は、1.5mol/l の水酸化カルシウム(ナカライテクス製)水溶液を 40℃ に保持、攪拌しながら、1.0mol/l のリン酸(ナカライテクス製)水溶液をゆっくりと滴下し、pH=8.0 の懸濁液を作製した。反応式を次式(1)に示す。

その後 HAp 沈殿物を 24h 熟成し、純水にて洗浄し、乾燥させた後に、ボールミル、超音速ジェット粉碎機(日本ニューマチック工業製 PJM-100SP)を用いて粉碎し、粒子径 1 μm 前後の粉末状 HAp を得た。

前述の方法で作製した HAp を基準とし、チラノ繊維含有量 5, 10vol% の 2 設定を設け、複合化を行った。複合粉体の作製方法は、まず設定量のチラノ繊維(繊維径: 11 μm 繊維長: 1mm 密度: 2.48g/cm³)を超音波洗浄器(AS ONE 製 USD-1)にて純水中に分散させる。分散させたチラノ繊維と HAp 粉体を湿式ボールミルにて 24h 混合させ、スラリー状混合液を得る。得られた混合液をろ過し、十分に乾燥させた後、乳鉢にて粉碎し、HAp チラノ繊維混合粉体とした。次に混合に対し溶媒(H₂O)を 5, 10, 20, 30wt% の割合で混合し、水熱ホットプレスにより圧力 30MPa、温度 523K で 1h 保持し圧密体を作製した。その後、恒温乾燥炉(東京理化学機器製 NDO-451SD)にて 100℃ で 24h 保持し乾燥させた。次に、電気チューブ炉(光洋リンドバーグ社製 KTF433)にて焼結を行った。焼結は、昇温速度 5K/min で 1473K まで加熱し、5 時間保持した後、降温速度 1K/min で冷却を行なった。焼結体はリファインカッター(リファインテック製 RCO-97)により切り出し、その後エメリーパーパーにより #100~1500 まで研磨した後、バフ研磨機(笠井商工製 JP-112)を用いて粒径 1.0, 0.3 μm のアルミナで研磨を行った。試験片は 30mm×4mm×3mm の角柱状の形状とした。

5. 評価方法

試験片の密度を重量・体積の測定結果より算出し、HAp-チラーノ繊維複合体の理論密度で除算することで、試料の気孔率[%]を求めた。

次にセラミックス材料の強度を三点曲げ試験により評価した(曲げ試験機:JT トーシ製 LSC-1/200-SP). に設定条件は、標点間距離 25mm, クロスヘッドスピード 0.5mm/min とした。また、曲げ応力 σ [MPa] は次式(2)に示す理論式にて算出した。ここで、P:試験片が破断したときの最大荷重[N], L:標点間距離[mm], w:試験片の幅[mm], t:試験片の高さ[mm]である。

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2} \quad \text{-----} \quad (2)$$

6. 結果と考察

HAp に繊維を 5, 10vol%複合し、水熱ホットプレス法による圧密体成形の際、溶媒の割合を 5, 10, 20, 30wt%の条件で作製した試験片の実験結果を以下に示す。Fig.2 に気孔率の算出結果、Fig.3 に曲げ試験の結果を示す。また、Fig.4 には溶媒量 5, 20wt%の試料の破壊挙動を示す。

従来の一軸加圧法によって成形された試料と比べるとどの条件においても、気孔率は低く、最大曲げ強度の向上が確認できた。繊維含有量 5vol%においては溶媒の割合が 5wt%において最も緻密化が進み、溶媒が 10, 20, 30wt%の試料では気孔率が増加する傾向がみられた。気孔率が大きくなった原因として、溶媒の量が多くなると、水熱ホットプレス時に試料内にその蒸気の多さから気孔が多量に発生し、その気孔が焼結時にすべて消滅できないためであると考えられる。最大曲げ強度は溶媒の割合が 5, 30wt%の試料が高い値を示し、気孔率の高い 10, 20wt%は少し低い値となった。破壊挙動は溶媒の割合が 5wt%の試料のみに繊維効果がみられ、繊維の引抜け現象であるプルアウトを発現しながら破断している。よって繊維含有量 5vol%の最適な水熱ホットプレス溶媒割合は 5wt%付近に存在すると考えられる。繊維含有量 10vol%では 5vol%と比べて、気孔率の高い値を示しており、溶媒量による差は見られない。また最大曲げ応力の値を見てもどの試料においても低い値となった。この原因として繊維複合による焼結の進行が妨げられたことから、気孔が消滅せず、強度も向上しない結果となり条件による差が出なかったと考えられる。しかし、破壊挙動はどの条件においても繊維効果が見られ、繊維含有量 5vol%と比べて脆性破壊改善効果が容易に得られることが確認された。以上より、繊維含有量 10vol%の水熱ホットプレス条件を定めるためには焼結をより進めた試料の評価が必要と考えられる。

7. 結言

HAp 複合材創製において、水熱ホットプレス条件である溶媒量の違いによる気孔率と機械的特性との関連について調べた。実験で用いた水熱ホットプレスは従来の一軸加圧に比べ、最大曲げ強度、気孔率と共に向上する傾向が認められた。これにより水熱ホットプレス法を用いることでより緻密な材料が作製できることが実験的に確かめられた。今後はさらなる強度の向上と繊維効果が発現する条件の確立を目指し研究を進めていく予定である。

Fig.4 Behavior of destruction

参考文献

1. 片岡 一則 生体材料工学 裳華房(1991)
2. 岡崎 正之 アパタイトの化学 東海大学出版会(1992)
3. 八田博志, 香川豊: セラミックス基複合材料, アグネ承風社(1990)
4. K. Yagi et al., Evaluation of strength property of HAp-Tyranno fiber composite by flexural test and process of sintering condition. Proc. Int. conf, MHS99, pp.107-112, 1999
5. K. Yagi et al., Trial Study of HAp-Tyranno Fiber Composite Material. Proc. of IMMM '01, pp. 91-93, 2001