リン酸カルシウム生体材料の機械加工性向上

春日 敏 宏*

1. はじめに

リン酸カルシウムセラミックスは生体親和性に優れており、とくに、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ などの焼結体は、骨と化学的に結合する能力(生体活性)がある⁽¹⁾。しかし、機械的性質の不十分さから、人工硬組織代替材料としての用途が限定されている。強度や靱性を改善するために多くの研究がなされているが、未だ満足できるものは得られていない。

生体材料としては、機械加工性も要求される場合がある。セラミックスは通常ダイヤモンド工具を用いて慎重に加工しなければならない。もし超硬工具等で加工できるほどであれば、安全にその場加工できるので、新しい用途が期待される。

筆者らは最近、ガラスの結晶化制御により生体活性リン酸カルシウムセラミックスの機械加工性を大きく改善できることを見出しているので簡単に紹介する。

2. 新結晶化ガラスの設計

機械加工が可能なセラミックスとして、雲母結晶を含有するものが知られている⁽²⁾。これは、雲母の劈開性を利用してクラックの進展方向を制御し、微小領域のみを破壊して微細な切り屑ができるように設計されたものである。リン酸カルシウム系で劈開性を示す結晶についてはこれまで報告がない。筆者らは、 β -ピロリン酸カルシウム($\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; CPP)結晶が板状に成長しやすく、これが劈開性をもつのではないかと着眼した。CPPは a 軸方向に伸びた $\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}$ 鎖が ab 面に敷きつめられ、このマットが c 軸方向に積み重なった構造をとる⁽³⁾。このマット間には距離がやや長くなっている部分があり、この部分で選択的に破壊しやすいのではないかと想像された。もしこの結晶が劈開性をもつならば、多量に存

在する結晶同士が互いに連結した組織を構築することで、機械加工性に優れたリン酸カルシウムセラミックスが得られるはずである。ただし、CPPを緻密に焼結させることは容易でない。

そこで、結晶化ガラス法が極めて有効となる。ガラスは必要に応じて組成を変化させることができ、また結晶化により微細組織の構築を制御できる利点がある。

$\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 二成分系で $\text{Ca/P}=1$ (モル比)のガラスを得ることは難しいが、 TiO_2 成分を微量添加すればアイロンプレス急冷法によりガラス化できる⁽⁴⁾。得られたガラスの組成は、 $60\text{CaO}\cdot 30\text{P}_2\text{O}_5\cdot 7\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{TiO}_2$ (モル%)である。このガラスは、固体NMR、ラマン分光結果から、多量の P_2O_7 基と PO_4 基を含むガラスであることが確認された。ただし、得られるガラスは薄い板状であり、また体積結晶化しにくい。そこで、このガラスを粉碎(平均 $1.5\text{ }\mu\text{m}$)し、粉末プレス成形したものを熱処理により焼結-結晶化させてバルク状のセラミックスを作製した⁽⁵⁾。なお、ガラス成分中の Na_2O は、 $1073\sim 1123\text{ K}$ で結晶化ガラス中のガラス相を粘性流動させ、焼結を促進するために導入されている⁽⁶⁾。得られた結晶化ガラスには、CPP結晶が多量に含有されるほか、少量の $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 結晶も存在する。図1にみられるように、リン酸カルシウム結晶が互いに連結し、ガラス相がマトリックスとして存在するコンポジット構造をもつ⁽⁵⁾⁽⁷⁾。導入した TiO_2 はすべて残留ガラス相に含まれ、その化学的耐久性を向上させる⁽⁷⁾。

3. ピロリン酸カルシウム結晶化ガラスの特徴

図2は、ガラス粉末を空气中常圧で 1123 K , 10.8 ks 熱処理して得られた結晶化ガラスの破断面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。厚さ数十nmの板状結晶が幾層にも重なり、互いに交錯している⁽⁸⁾。この結晶はCPPであり、こ

* 名古屋工業大学助教授; 工学部材料工学科(無機材料コース)(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

Improvement of Machinability in Calcium Phosphate Biomaterials; Toshihiro Kasuga(Section of Inorganic Materials, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology Nagoya)

Keywords: calcium phosphate, phosphate glass, glass-ceramic, crystallization, sintering, machinability, biomaterial

2001年11月14日受理

図1 $60\text{CaO} \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ 結晶化ガラスの微構造. 1123 K で熱処理して作製された結晶化ガラスの研磨面を観察した. X線回折, 微小部組成分析等の結果から, CP は Ti を含まないリン酸カルシウム相, G は Na, Ti を多く含むリン酸塩ガラス相と考えられる.

図2 $60\text{CaO} \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ 結晶化ガラスの破断面のSEM写真.

のような破断面の形態は, 機械加工性に優れた雲母系セラミックスによく似ている. 図3(a)は, この結晶化ガラスを直径1.5 mmの超硬ドリルで穴あけ加工している様子である. 結晶化ガラス上には, 穴あけにより生じた切り屑がみられる. 図3(b)は穴あけした後の写真である. チッピングもなく, 良好に穴あけされている. マトリックスガラス相は機械加工性に大きな影響を及ぼしており, 条件(長時間熱処理するなど)によりガラス相が大きく成長するとチッピングを生じる原因となる⁽⁸⁾. 雲母系セラミックスに比べると加工速度は高いとは言えないが, このような機械加工性の発現は, リン酸カルシウム結晶を主相とするセラミックスではおそらく初めての例である. 臨床現場での加工に十分対応できるものと思われる.

ホットプレスにより緻密化すれば, この結晶化ガラスの曲

図3 (a)結晶化ガラスをドリルで穴あけしている様子. 結晶化ガラスを両面テープで木片に固定し, 直径1.5 mmの超硬ドリルで, 荷重19.6 Nをかけ, 回転数1800 rpmの条件で試験した. 試料上に切り屑が溜まっていることが確認できる(下の矢印部分). (b)穴あけ試験後の試料.

げ強度は ~ 160 MPaまで向上する(常圧焼成では ~ 100 MPa)⁽⁹⁾. これはヒトの緻密骨にはほぼ匹敵する. 破壊靱性 K_{IC} は $\sim 1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ であり, アパタイトセラミックスの値($\sim 1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)に比べてかなり高い.

生体活性材料は, 生体内や擬似体液中で炭酸含有水酸アパタイト(骨類似アパタイト)結晶を自らの表面に生成する能力があり, この相を介して骨生成が起こる⁽¹⁰⁾. 本研究の結晶化ガラスを擬似体液中に浸漬すると, 2週間程度で表面に骨類似アパタイト結晶が生成した. ガラス相がアパタイトの核形成を誘起する化学種⁽¹⁰⁾を提供すると考えている. 結晶化ガラス中のガラス相は, 焼結, 機械加工性のほかに, 生体活性にも大きな影響を及ぼす.

今回紹介したような機械加工性に優れたリン酸カルシウムセラミックスは, 生体材料や歯科材料⁽¹¹⁾のほか, たとえば抗菌機能との複合⁽¹²⁾など, 異なる機能と組み合わせることでも多方面への応用が期待される.

文 献

- (1) T. Kitsugi, T. Yamamuro, T. Nakamura and M. Oka: *Biomater.*, **16**(1995), 1101.
- (2) D. G. Grossman: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(1972), 446.
- (3) N. C. Webb: *Acta Cryst.*, **21**(1966), 942.
- (4) T. Kasuga and Y. Abe: *J. Non-Cryst. Solids*, **243**(1999), 70.
- (5) T. Kasuga and Y. Abe: *J. Mater. Res.*, **13**(1998), 3357.
- (6) T. Kasuga, M. Nogami and M. Niinomi: *Key Engng. Mater.*, **192-195**(2001), 223.
- (7) T. Kasuga, M. Sawada, M. Nogami and Y. Abe: *Biomater.*, **20**(1999), 1415.
- (8) T. Kasuga, M. Terada, M. Nogami and M. Niinomi: *J. Mater. Res.*, **16**(2001), 876.
- (9) T. Kasuga, M. Nogami and M. Niinomi: *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**(2001), 1249.
- (10) T. Kokubo: *Acta Mater.*, **46**(1998), 2519.
- (11) T. Kasuga, S. Sawada and M. Nogami: *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**(2001), 719.
- (12) T. Kasuga, K. Takatori, S. Sawada and M. Nogami: *Phys. Chem. Glass., to be appeared in 2002 issue.*