

## 多孔質アパタイトの製造と組織制御

## Preparation and Structural Control of Porous Hydroxyapatite

別枝 達夫\*, 佐藤 悌介\*\*, 郡 寿也\*

Tatsuo Besshi, Teisuke Sato, Tosinari Kori

掲載雑誌名: 材料 Vol 51 No 6 pp 637 641 June 2002

アパタイトはバイオアクティブな物質で人工骨用素材として注目されている。この場合外部形状のほか気孔の量, 大きさ, 形状, 分布などを任意に制御した多孔体を作成する技術が要望されている。さらに骨芽細胞が自由に侵入し自家骨を形成するためには100 $\mu\text{m}$ 程度の貫通孔をもち適度の強度を持った多孔アパタイトが必要とされている。

多孔体を得るためには, 低い温度で焼結する, 原料粉体の粒度を大きくする, 焼結時にガス化して消失する添加物を加える, などの方法がある。気孔特性を制御するためには適度の粒度を持つ焼結時消失添加物を加える方法が便利であるが任意形状のグリーン体の成形が困難である。

本研究ではこれまでに開発してきた低融点ワックスを用いた成形法と繊維吸収体を用いた脱脂焼結法を用いることにより, 多量の消失型添加材を用いた多孔質アパタイトを製造する方法について検討した。得られた多孔体について気孔特性, 強度と気孔率との関係などを検討した。

原料粉体は太平化学産業(株)製のTE(平均粒径: 3 ~ 7 $\mu\text{m}$ )を用いた。気孔形成用添加材として, (株)エスイーシー製平均粒径25, 50, および100 $\mu\text{m}$ の黒鉛粉末を用いた。バインダーとして低融点のパラフィンワックスに適量のマイクロラインワックスを混合し, さらにオレフィンオリゴマー, ステアリン酸を添加したのを用いた。このバインダーとアパタイトを加温してスラリー状態としたのち, 所定量の黒鉛を混合し, 真空脱泡後板状に注形後冷却し必要形状の円盤を作成しこれを3枚積層しピレットとした。温水中で直径8 mm, 長さ70mmの棒状試料を押し出し脱脂, 焼結した。かさ密度, 開気孔率, 水銀圧入法による気孔径分布, 曲げ強度を測定した。

TE100%の場合1523K程度から急激に焼結が始まり気孔率は急激に減少した。粒径の異なる黒鉛を一定量添加した場合, 全気孔率は焼結温度が高くなる

と徐々に減少するが添加材の粒度にはあまり影響しなかった。100 $\mu\text{m}$ の黒鉛を用い添加量を変えた場合, 添加量が増すと全気孔も増加し, 1623Kの焼結温度でも60%程度の気孔が認められた。

また, 黒鉛を添加しない場合, 焼結温度を高くすると気孔は閉気孔が増すが黒鉛を添加した場合にはほとんどが開気孔となり人工骨用多孔アパタイトの成形方法として優れていると思われる。

気孔構造について水銀圧入法による空孔径分布を測定した結果, 100%アパタイトの場合, 原料の粒径より大きな空孔径は得られず, 焼結温度を低くして気孔率を高めても空孔径は0.3 ~ 0.6 $\mu\text{m}$ 程度であった。100 $\mu\text{m}$ の黒鉛を添加した場合, 気孔径分布は焼結温度1473Kでは約10 $\mu\text{m}$ と0.6 $\mu\text{m}$ のバイモーダル分布となった。この空孔径は添加材の径と比較するとかなり小さいためSEMにより空孔断面の直接観察をおこなった。添加した黒鉛径が100 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ , 25 $\mu\text{m}$ に対しSEMによる直接測定結果はそれぞれ約75 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ であった。水銀圧入径と直接観測径が異なるのは, 水銀法では圧入圧より径を計算するため, 実質上空孔と空孔間の細孔が径として測定されるためと思われる。このように, 用いる原料粒度, 添加材の量と粒度分布, 焼結温度を適当に選ぶことにより, 異なる気孔特性を持った多孔体を得ることができた。

粒径100 $\mu\text{m}$ の黒鉛を用い添加量と焼結温度を変えたときの曲げ強度は焼結温度が1473Kから1573K間で高くなるが, 黒鉛添加量を64vol%としたときには緻密体の強度の約1/20に低下した。またこれらの測定値のワイブルプロットより, 焼結温度を低くして気孔率を増加させたものよりも, 消失タイプの添加材を加え, より高温で焼結した製品が強度のばらつきが少なく安定した製品が得られることが分かった。また, 平均曲げ強度の対数値と全気孔率の関係では, 気孔径が50%以下では直線関係が得られたが50%を超えると直線より急激に低下することが分かった。

\*材料技術課

\*\*徳島大学工学部