

# 超塑性加工と相変態を用いた生体吸収性セラミックス成形法の開発

首都大学東京 大学院理工学研究科 機械工学専攻  
教授 小林 訓史  
(平成 26 年度一般研究開発助成 AF-2014002)

キーワード：生体吸収性，超塑性，相変態

## 1. 研究の目的と背景

現在，世界中で高齢化が進み，様々な病気に罹患する人々が増えてきている．病気の治療のために薬を使用する際，経口投与が主であるが，実際に患部までたどり着き，効き目を発揮するのはわずかな量である場合が多い．また，薬の成分の中には生体内で速やかに分解されて効力がなくなるものや，必要のない部位に作用し副作用を引き起こすものがある．これらの問題を解決するため，直接患部に薬を充填したデバイスを配置することで，薬の量や投与回数を適切に調節し，本来の効用を発揮させ副作用を軽減させる方法が望まれる．

本研究では，医療用デバイスに用いる材料として生体材料の中でも生体親和性に優れたリン酸カルシウム系セラミックスに注目した．リン酸カルシウム系セラミックスであるヒドロキシアパタイト(HA)は体内で最も溶けにくいリン酸カルシウムであり，脆性材料であるため切削加工しにくいという欠点がある．しかし，HAは超塑性現象を示すことが知られており，この現象を利用することができれば製品加工の自由度を高くすることが可能になる．HAの超塑性研究は引張による評価<sup>1,2)</sup>が多く，実際の加工時に負荷される圧縮によるものが存在しない．また，HAは1300°C以上で生体吸収性を示すリン酸三カルシウム(TCP)に相変態することが知られている．そのため，超塑性を用いて複雑な加工を施したHAを生体吸収性を有するリン酸三カルシウム(TCP)へ相変態させることで，体内で吸収可能なデバイスを成形できると考えた．

以上から，本研究ではHAの高温圧縮条件下での塑性変形および，熱処理によるTCPへの相変態を調査することを目的とした．

## 2. 実験方法

### 2.1 試験片作製

HA粉末(HAP-200, 太平化学産業)15gを150MPa, 1分間保持の条件で一軸プレスにより圧粉した．さらに粒成長を抑え密度を向上させるため冷間静水圧プレス(Cold Isostatic Pressing: CIP)で200MPa, 1分間保持の条件で等方的に加圧成形し，圧粉体は電気炉にて10°C/minの速度で最高温度まで上昇させ，設定した時間保持後，4.2°C/minの速度で炉冷することで焼結を行った．焼結体は上下面を研削し試験条件に合わせて切断した．また，研削した試験片で密度測定も行った．

### 2.2 密度測定

15gの粉末から作製した試験片は研削した後，密度測定を行った．密度測定はJIS R 1634「ファインセラミックス

の焼結体・開気孔率の測定方法」に基づいて行った．

次の式を用いて，試験片の密度を測定した．以下の式において， $\rho_b$ ：かさ密度， $W_1$ ：乾燥重量， $W_2$ ：水中重量， $W_3$ ：飽水重量， $\rho_w$ ：試験時の溶液(精製水)の密度(本研究では， $\rho_w = 0.9973 \text{ g/cm}^3$ )である．

$$\rho_b = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_w$$

### 2.3 熱処理による相変態

200MPaで一時間CIPした圧粉体を1200°Cと1250°Cで2時間保持し，その焼結体を厚さ0.5mmに研削し5mm×5mm, 7mm×7mm, 10mm×10mmの三種類にカットした．その試験片を5°C/minで1400°Cまで温度上昇させ10時間，30時間，50時間，60時間保持した後，炉冷した．試験片の組成を調べるため厚さを熱処理前後で計測し，粉末状にしたものでX線回折測定を行った．

### 2.4 超塑性試験

焼結した試験片を用いて表1に示す条件で超塑性試験を行った．超塑性用試験片は高さ5mm，幅5mm，厚さ2mmとなるように切断し研削した．昇温速度50°C/minで目標温度まで温度上昇させたのちに圧縮を行った．圧縮治具はZrO<sub>2</sub>，試験片と接する部分にSiCを用いた．また，試験前後の試験片で密度測定を行った．試験機はAG-100kNG(SHIMADZU)を用いた．

表1 実験条件

Specimen Number	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
Average Grain Size [μm]	1.0						1.8	
Sintering Temperature [°C]	1200						1250	
Test Temperature [°C]	1100		1150		1200		1100	1150
Crosshead Speed [mm/min]	0.5	0.05	0.5	0.05	0.005	0.05	0.05	

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 密度測定結果

150MPaで1分間一軸圧縮した試験片とさらに200MPaで1分間CIPした試験片の二種類を1250°Cで2時間保持，5時間保持，1300°Cで5時間保持の三つの条件で作製した試験片と，CIPを施し1200°Cで2時間保持して作製した試験片で密度測定を行った結果を図1に示す．このグラフより，1250°Cの2時間と5時間保持の二つの条件を比較すると5時間保持の試験片の相対密度が高いことがわかり，5時間保持をしていた1250°Cと1300°Cの二つの条件を比較すると1300°Cの試験片の方が高密度であることがみられる．したがって，保持時間が長いほど，

焼結温度が高いほど相対密度が高いことが確認された。また、CIPを行った試験片と行っていない試験片を比べると、CIPを行った試験片の方が全ての条件において高密度であることがわかる。

他に、7種類の条件で作製された試験片で粒径測定を行った結果を図2に示す。ここから、1250℃の2時間と5時間保持の二つの条件を比較するとCIPしていない試験片ではほとんど粒径が変わらず、CIPしている試験片では5時間保持の試験片の粒径がわずかに増大していた。5時間保持をしていた1250℃と1300℃の二つの条件を比較すると1300℃の試験片の粒径が大きいことがわかる。よって、保持時間が長いほど、焼結温度が高いほど粒成長が進み、粒径が大きくなることが確認された。また、CIPを行った試験片と行っていない試験片の粒径を比べるとCIPを行った方が微粒径であることが確認できる。

以上から、CIPを行うことによって粒成長を抑制でき、高密度な焼結体を得ることができていることが確認された。

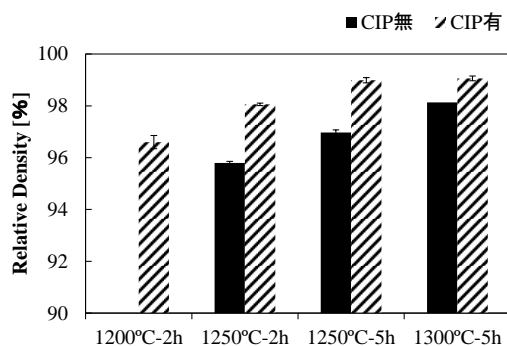


図1 相対密度

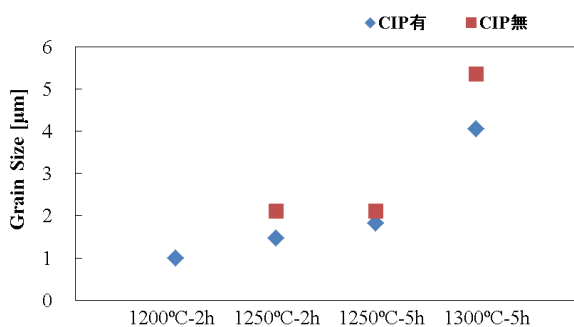


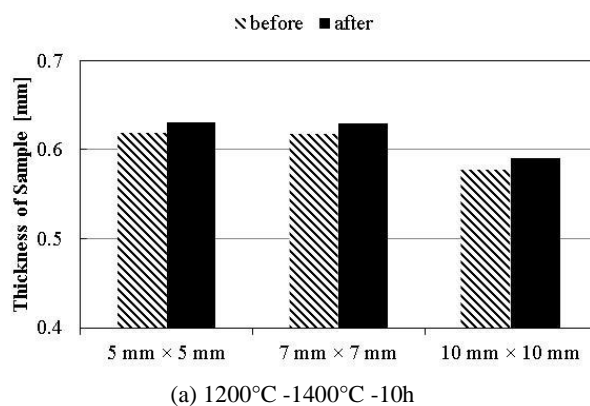
図2 粒径

### 3・2 熱処理およびX線回折測定結果

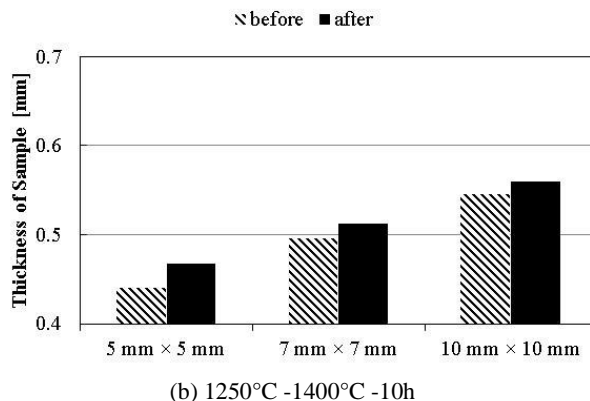
10時間保持の熱処理前後での試験片の厚さの変化を図3に示す。この時、作製した試験片は作製条件に応じ、「1200℃で2時間保持して焼結した試験片を1400℃まで昇温し10時間保持した条件」を1200℃-1400℃-10hなどと表記し、他の試験片も同様に表記する。XRDの結果を焼結条件別に、1200℃で焼結した試験片を図4に、1250℃で焼結した試験片を図5に示す。この際に試験片サイズによるピーク強度の違いはほとんどないため、同じ熱処理時間ごとに平均した値を示している。

図3から、熱処理を行うと厚さが変化していることがわかる。これは、わずかだが全て増加していることが確認できる。熱処理後の試験片で密度測定が困難なため、相対密度は計測できなかったが厚さは平均して3%程度増加して

いる。これは、HAとTCPとの密度の差が関係していると考えられる。HAの理論密度は3.17 g/cm<sup>3</sup>、α-TCPの理論密度は2.863 g/cm<sup>3</sup>、β-TCPの理論密度は3.067 g/cm<sup>3</sup>となっていて、TCPの密度の方が低い値であることがわかる。よって、同じ質量を持つHAとTCPではTCPの方が体積が大きいため、HAがTCPへ相変態するとわずかに体積が増加する。このことから、熱処理によって相変態している可能性があると考えた。また、図4と図5のXRDの結果からはHAではないピークが表れている。23.8°、24.2°、30.5°で不自然なピークが起きている。これらのピークはα-TCPのピークと近似しているため、α-TCPに相変態している可能性を示唆した。また、HA特有のピーク(25.8°、31.0°、31.8°)が熱処理時間の増加に伴って弱まっていることが確認された。以上から、熱処理時間の増加によって相変態が進行していくことが示唆された。



(a) 1200℃-1400℃-10h



(b) 1250℃-1400℃-10h

図3 ハイドロキシアパタイトの厚さ変化

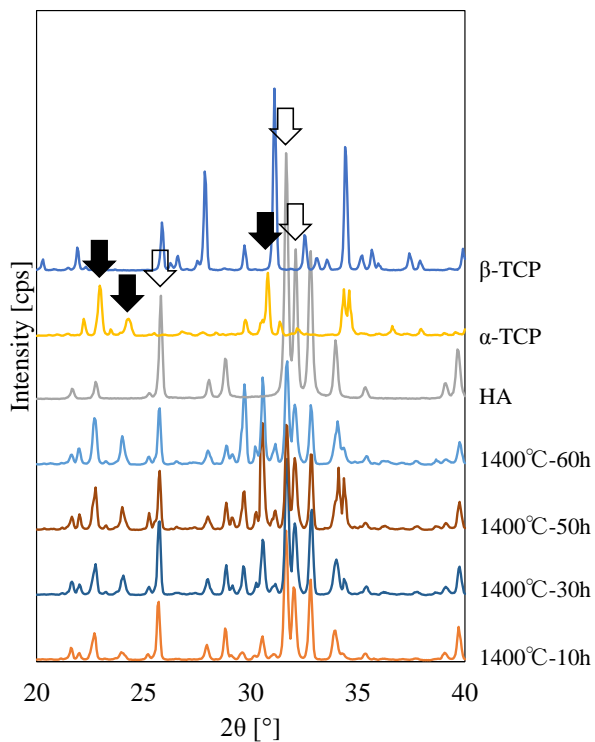


図4 ハイドロキシアパタイト(1200°C-2h)のX線回折パターン

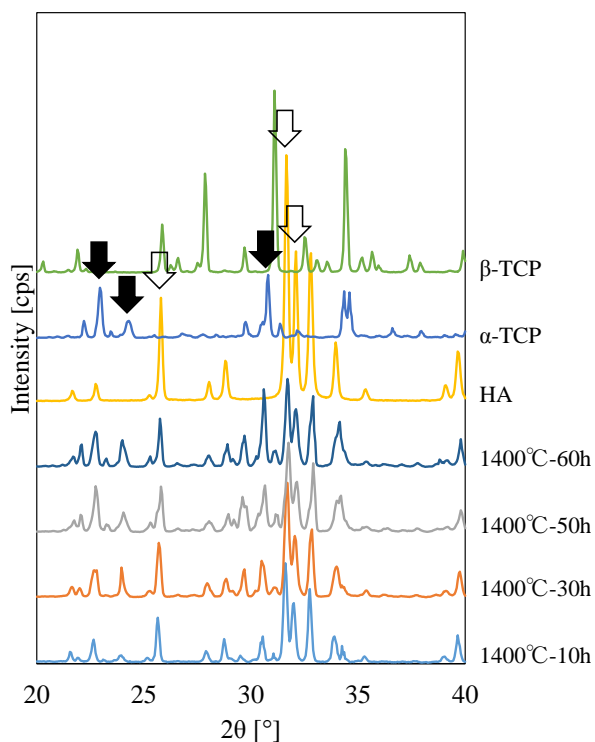


図5 ハイドロキシアパタイト(1250°C-2h)のX線回折パターン

### 3・3 超塑性試験結果

図6から図13に超塑性試験により得られた応力ひずみ

曲線を示す。応力ひずみ曲線から、すべての試験条件で応力は最初急激に増加した後にプラトー領域に入り、徐々に増加していくことがわかる。また、(b)と(g)、(d)と(h)の結果から試験片の粒径が大きいほど変形応力が高くなる。一方、(b)と(d)と(f)から試験温度が高いほど変形応力が低くなる。そして、(a)と(b)、(c)と(d)と(e)からひずみ速度が速いほど変形応力が高くなる。以上から、粒径と試験温度、ひずみ速度が粒界すべりに対して影響を与えることが確認された。また、これら関係式を Wakai らが

$$\dot{\epsilon} = [A\sigma_0^n / d^p] \exp(-Q/RT)$$

( $\epsilon$ : ひずみ,  $\sigma_0$ : 降伏応力, T: 温度, d: 粒径) と記している。

次に、変形後の圧縮方向に対して垂直な試験片表面の電子顕微鏡写真を図14に示す。また、試験片をひずみ5%ずつ圧縮し、密度測定した結果を図15に示す。この結果から、圧縮により空孔が減ることで密度が増加すると共に変形応力が増えていき、ある値を境に密度が低下し変形応力が減少する。この密度の低下は、圧縮によって粒子が試験片端部へ向かって移動し、その結果端部付近に多くの空孔が発生することによって密度が低下していることが図15から示唆された。

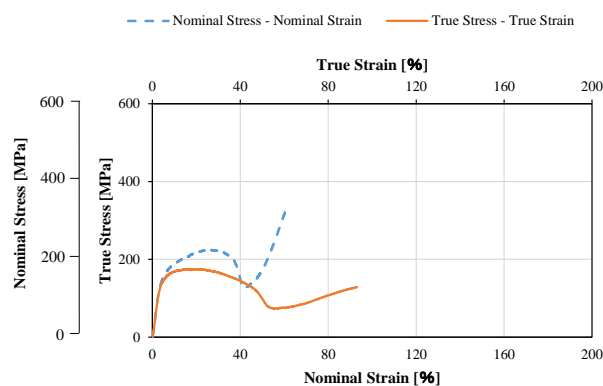


図6 応力—ひずみ線図 (条件(a))

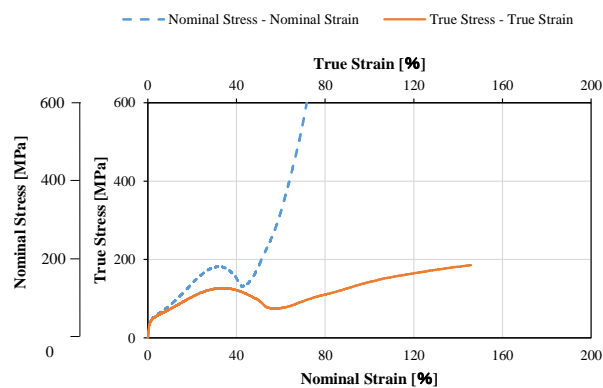


図7 応力—ひずみ線図 (条件(b))

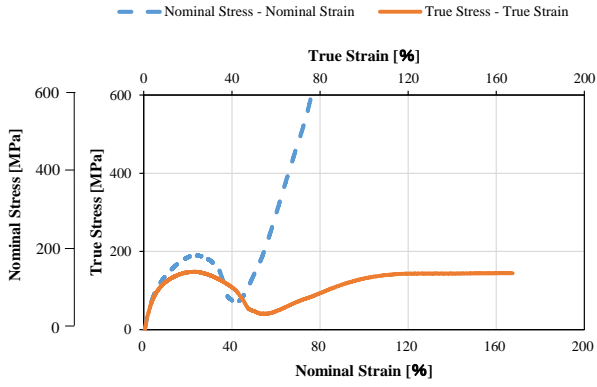


図 8 応力-ひずみ線図 (条件(c))

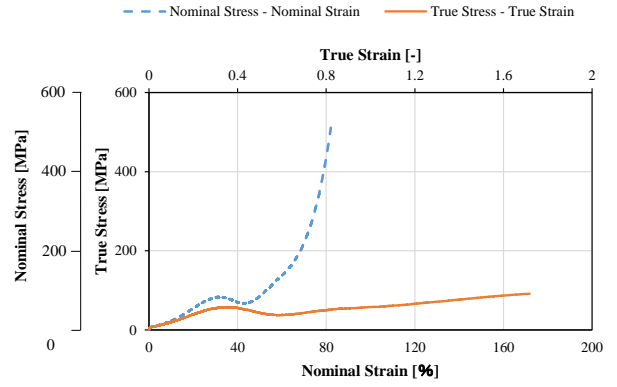


図 11 応力-ひずみ線図 (条件(f))

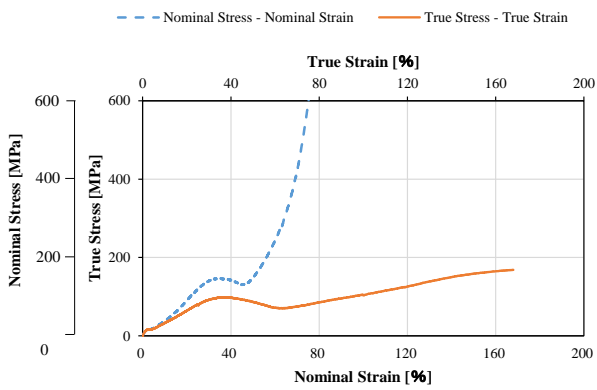


図 9 応力-ひずみ線図 (条件(d))

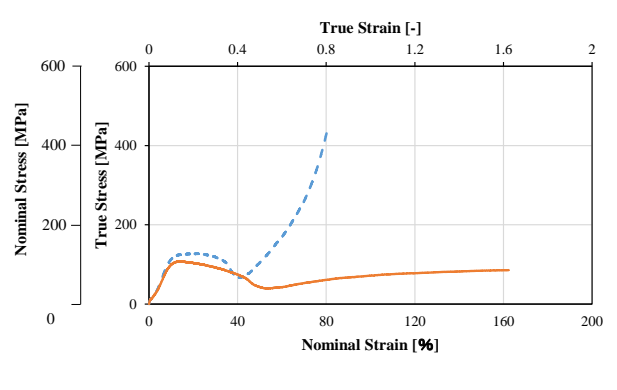


図 12 応力-ひずみ線図 (条件(g))

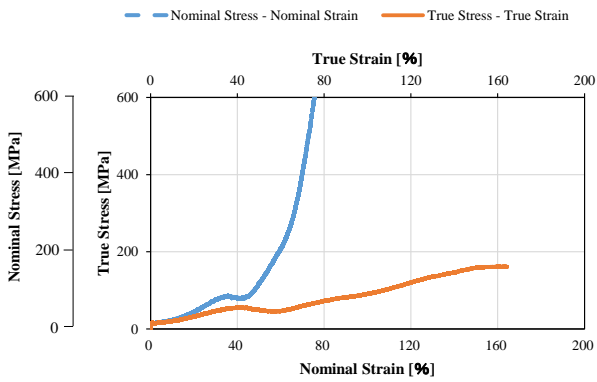


図 10 応力-ひずみ線図 (条件(e))

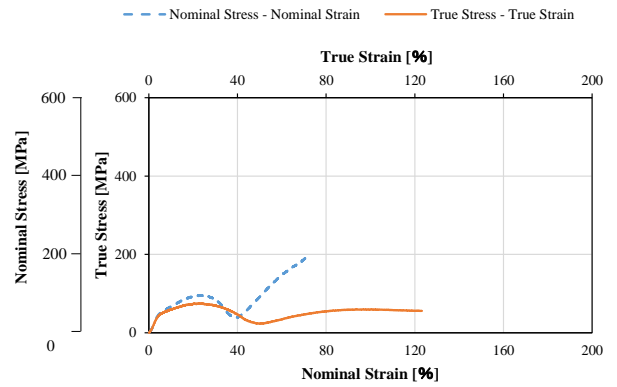


図 13 応力-ひずみ線図 (条件(h))

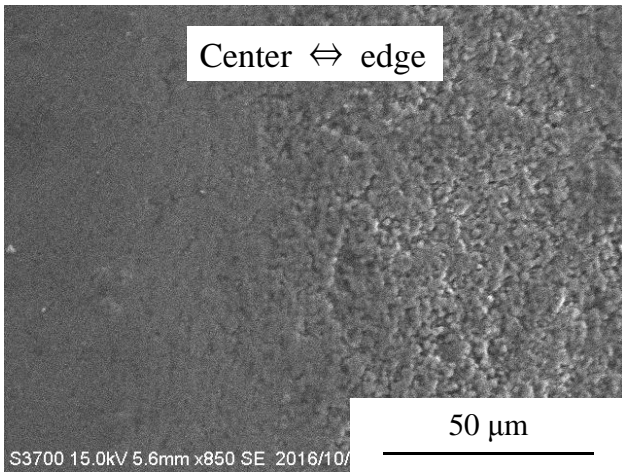


図 14 SEM 画像 (条件(a))

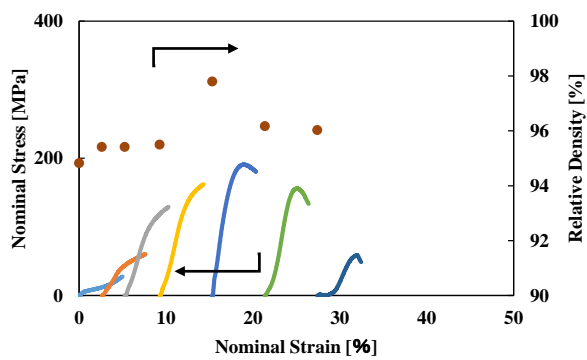


図 15 密度の負荷依存性 (条件(a))

#### 4. 結言

十分な熱処理により熱処理によりハイドロキシアパタイトがリン酸三カルシウムに相変態することが確認された。

超塑性試験において、試験温度が高いほど変形応力は低くなるが、徐々に低下しなくなっていくことが示唆された。

#### 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成によって行われた。ここに感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) K Tago, K Itatani, T S.Suzuki, Y Sakka, S Koda, Densification and Superplasticity of Hydroxyapatite Ceramics, Journal of the Ceramic Society of Japan,113,669-673(2005)
- 2) H Yoshida, B.N. Kim, H.W Son, Y.H. Han, S Kim, Superplastic deformation of transparent hydroxyapatite, Scripta Materialia,69,115-158(2013)