水酸アパタイト分散マグネシウム基複合材料の機械的特性

渡辺 博行*・池尾 直子**・向井 敏司***

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 6 (2016), 318–323

© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Mechanical properties of hydroxyapatite-dispersed magnesium composites

Hiroyuki WATANABE*, Naoko IKEO** and Toshiji MUKAI***

The magnesium composites containing hydroxyapatite (HA) particles were synthesized. Unreacted Mg/HA composites were successfully fabricated by extruding the two component powders. The Young's modulus and strength of the extruded composites were lower than that of extruded magnesium, whereas the damping capacity of the composite was superior to that of extruded magnesium over the entire strain range examined. Microstructural observation of the composite containing 10 vol% HA revealed that HA agglomerates with the size of 10–15 μm were formed during the fabrication. The mechanical properties of the composites were closely associated with the HA agglomeration.

(Received January 12, 2016 Accepted March 14, 2016)

Keywords: *magnesium-based composites, biodegradable metals, damping properties, mechanical properties*

1. 緒 言

水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (以下, HA) は骨の無機成分であり, 骨と直接結合する生体活性セラミックとして知られている。すでに, 使用部位に合わせた形状・構造の人工骨が整形外科や脳神経外科, 口腔外科などを中心に臨床使用されている¹⁾。一方, マグネシウムは, 生体内分解性金属としての利用への期待が高まっており, 骨接合材などへの応用が検討されている^{2)~4)}。また, 種々の物性を制御するため, HA粒子を分散させたマグネシウム基複合材料^{5)~9)}が生体材料への適用を目指して作製されてきた。HA分散複合材料は, HA分散の困難さから粉末冶金ルートによる作製^{5), 8), 9)}が主に試みられている。

HA分散マグネシウム(合金)基複合材料は, 耐食性, 機械的特性, 細胞毒性などの観点から評価されて, 生体材料として有望な候補であることが示唆されている。例えば, Witteら⁵⁾は20mass%のHAをMg–9mass%Al–1mass%Zn(AZ91)合金に分散させた複合材料を作製し, 複合化によって強度の向上, 疑似体液中での耐食性の向上がもたらされ, また細胞親和性を有する生体材料であると結論づけている。Guら⁸⁾は純マグネシウムと比較して, 10mass%のHAを分散させると強度の向上や疑似体液中での耐食性の向上が図られ, また複合材料には細胞毒性がなかったことを報告している。

生体セラミック分散マグネシウム基複合材料を例えば生体

内分解性を持つ骨接合材として利用することを念頭に置いた場合, その機械的特性として強度特性のみならず, 弾性率や振動減衰特性も十分に考慮する必要がある。この理由は, 前者は応力遮蔽効果に起因した骨萎縮への影響, 後者は振動や繰り返し荷重に起因した骨組織の損傷・接合のゆるみへの影響が懸念されるためである。しかしながら, これらの機械的特性は詳細に検討されてこなかった。そこで本研究では水酸アパタイト分散マグネシウム基複合材料を粉末冶金ルートで作製し, 弾性特性や振動減衰特性を含めた機械的特性について評価した。

2. 実験方法

2.1 材料作製

純度99.95%の純マグネシウム粉末(目開180 μm 以下), およびHA顆粒を入手した。HA顆粒の外観を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果をFig. 1aに示す。観察は, カーボン両面テープで顆粒を固定して, JSM-6460LV(日本電子株式会社)を用いて加速電圧15kVにて実施した。顆粒の直径は10 μm 以下であった。しかし個々のHA顆粒の集合体は乳鉢ですりつぶすだけで容易に一体化する特徴を持つ(Fig. 1b)。

マグネシウム粉末とHA顆粒をHAの体積率が10%となるように秤量(HAの密度は3.16Mg/m³とした)した。エタノールを添加した粉末をめのう乳鉢を用いて湿式にて手混合した後, 乾燥させた。なお, 混合過程は粉末が均一に混合された

* 大阪市立工業研究所加工技術研究部 (〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50) Department of Processing Technology, Osaka Municipal Technical Research Institute (1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553) E-mail: hwata@omtri.or.jp

** 神戸大学大学院工学研究科機械工学専攻(神戸市) Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University (Kobe-shi, Hyogo)

*** 神戸大学自然科学系先端融合研究環(神戸市) Organization of Advanced Science and Technology, Kobe University (Kobe-shi, Hyogo)

Fig. 1 SEM images of (a) as-received and (b) grounded hydroxyapatite granules.

ことが目視で確認できた段階で停止した。この混合粉末をマグネシウム合金 (AZ31) 製の缶 (内径37mm) に詰め、かさ密度を増やすために室温、その後448Kにおいて、それぞれ0.9kN, 1.6kNの荷重で圧粉した。

圧粉後の缶を丸棒形状に押出加工することで10vol%のHAが分散した複合材料 (以後、Mg/HA押出材) を作製した。押出温度の決定に際しては、純マグネシウム粉末とHA顆粒の混合粉末 (HA体積率は20%) に対して、熱重量測定 (TG)・示差熱分析 (DTA) を実施した。TG-DTA測定時の昇温速度は10K/minとし、DTA測定のリファレンスにはアルミナを用いた。これによって、評価した上限温度である673Kまでは化学変化・物理変化に関連するピークがないことをあらかじめ確認した。なお、後述のとおり今回作製した複合材料のHA体積率は最大でも10vol%であるが、マグネシウムとHAが接触する頻度を高くし、化学変化・物理変化が起こった場合の信号がより検知しやすくなることを期待してHA体積率を20vol%にした。押出温度はTG-DTAの結果に基づいて623Kとし、また各種試験片の採取のために押出比は16とした。

比較のため、マグネシウム粉末だけを押出加工することにより固化した純マグネシウムの丸棒 (以後、Mg押出材) を作製した。また、HA体積率を5vol%にした複合材料も作製し、2.2節に記した評価の一部を実施した。

2.2 材料組織と機械的特性の評価

押出材の組織は、光学顕微鏡およびSEMで観察した。光学顕微鏡組織観察ではacetic-picral液の一種 (酢酸: 10mL, ピクリン酸: 7g, H₂O: 10mL, エタノール: 70mL) をエッチング液として用いた。SEMによる観察はJSM-6460LVを用いて加速電圧15kVにて行った。Mg/HA押出材中の結晶相の同定は、CuのK α 線を用いたX線回折 (光学系: 集中法, 電圧: 40kV, 電流: 50mA) をRINT2500 (理学電機株式会社) を用いて行った。

押出材の機械的特性 (動的ヤング率, 引張・圧縮特性, 振動減衰特性) の評価は室温 (296K) において行った。いずれの試験片も押出材の円断面の中心が試験片の中心と一致するように機械加工で採取し、採取方向は押出の方向と一致させた。

動的ヤング率 (E_{dyn}) は、自由共振法 (JIS Z2280-1993における横共振法) によって1次の共振周波数 (約2500Hz)

から算出した。長さ60mm, 幅7mm, 板厚1.8mmの矩形試験片を用いた。

引張, および圧縮試験は初期ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて行った。引張試験には平行部長さ15mm, 直径3mmの棒状試験片を, 圧縮試験には高さ8mm, 直径4mmの円柱試験片を用いた。引張ひずみは伸び計を用いて計測した。圧縮ひずみは試験機の弾性変形を考慮して算出した。0.2%耐力 ($\sigma_{0.2}$), および0.5%耐力 ($\sigma_{0.5}$) をオフセット法によって算出した。

振動減衰特性は、試験方法として共振法を採用して評価した。動的ヤング率を測定した試験片を用いた。試験片保持は片端固定として、試験片を曲げモードで1次の共振周波数 (約14Hz) において加振させ、加振力を除去した後の減衰から損失係数 (η) を算出した。

3. 結 果

3.1 材料組織

Mg押出材の光学顕微鏡組織をFig. 2aに示す。元々のマグネシウム粒子表面が判別できないほど良好に固化されている。また、微細な結晶粒の領域 (約 $3\mu\text{m}$) と比較的粗大な結晶粒の領域 ($15\mu\text{m}$) から構成されるが、いずれの大きさの結晶粒も押出方向には伸長していなかった。

Mg/HA押出材の光学顕微鏡組織 (エッチングあり) をFig. 2bに、SEMの組成像 (エッチングなし) をFig. 2cに示す (それぞれで異なる領域を観察)。

Mg/HA押出材の母相の結晶粒 (Fig. 2b) は、HA分散によって微細化せず、Mg押出材で観察された約 $3\mu\text{m}$ の微細な結晶粒も観察されない。

Caの化合物であるHAは組成像 (Fig. 2c) では明るい領域に存在しており、図中の白矢印で示したようなHAが薄く引き延ばされている領域と、図中の黒矢印で示したような $10 \sim 15\mu\text{m}$ 程度に凝集している領域が存在することがわかる。Fig. 2bの黒い部分はHAが存在する領域に対応しており、押出前には個々のマグネシウム粒子表面を覆っていたHAが、分断されないまま押出方向と平行に引き延ばされた結果として形成された分布形態であると考えられる。このようなHAの分布は、個々のHA顆粒の集合体が容易に一体化する (Fig. 1b) ことに起因する。

Mg/HA押出材について、押出方向と平行な面で得られたX線回折プロファイルをFig. 3に示す。図にはMg相とHA相

Fig. 2 Optical microstructures of (a) extruded magnesium and (b) extruded Mg/HA composite. (c) Backscattered electron (Compo) image of extruded Mg/HA. Extrusion direction for each material is horizontal.

のピークしか現れていないことから、複合材料作製の過程でHAの化学反応がなかったと判断できる。なお、Mg押出材およびMg/HA押出材に関して、押出方向と平行な面で得られたX線回折プロファイルの(100), (002), (101)反射強度から判断して、両材料とも底面が押出方向と平行に配向した集合組織が形成されていると考えられた。

3.2 弾性、および引張・圧縮特性

Mg押出材およびMg/HA押出材の動的ヤング率をTable 1に示す。HA分散に伴ってヤング率は低下した。

Mg押出材およびMg/HA押出材の微小ひずみ領域におけ

Fig. 3 XRD profile of extruded Mg/HA composite.

Fig. 4 Stress-strain curves at low strains of (a) extruded magnesium and (b) extruded Mg/HA composite. The straight lines have a slope equal to the dynamic Young's modulus listed in Table 1.

Table 1 Dynamic Young's modulus of extruded magnesium and extruded Mg/HA composite.

Material	E_{dyn} (GPa)
Mg	42.5
Mg/HA	37.1

る応力-ひずみ曲線をFig. 4に示す。原点を通る直線の傾き (E_{dyn}) は、実測した動的ヤング率を表している。Mg押出材およびMg/HA押出材の比例限度はそれぞれ約40 MPaお

Table 2 Yield strengths under tension (σ^T) and compression (σ^C) of extruded magnesium and extruded Mg/HA.

Material	$\sigma_{0.2}^T$ (MPa)	$\sigma_{0.5}^T$ (MPa)	$\sigma_{0.2}^C$ (MPa)	$\sigma_{0.5}^C$ (MPa)
Mg	150	190	134	143
Mg/HA	110	144	118	137

Table 3 Tensile strength (σ_{TS}) and elongation (e_f) of extruded magnesium and extruded Mg/HA.

Material	σ_{TS} (MPa)	e_f (%)
Mg	218	4
Mg/HA	155	1

よび約15 MPaであった。それぞれの押出材の耐力を **Table 2** に示す。

Mg押出材とMg/HA押出材の変形挙動の違いを比較すると、Mg/HA押出材の比例限度、0.2%耐力、0.5%耐力がMg押出材よりも低くなっている。今回作製した複合材料において、HA分散は複合強化にまったく寄与していないと考えられる。

次にそれぞれの押出材について引張変形と圧縮変形の挙動を比較する。Mg押出材では、引張変形と圧縮変形の応力差がひずみとともに16 MPa (0.2%耐力の時) から47 MPa (0.5%耐力の時) にまで広がっている。マグネシウム展伸材を加工方向 (例えば押出方向) と平行な方向に一軸変形した場合、引張双晶の形成に起因して圧縮時の応力が引張時の応力よりも低くなるという挙動がよく知られている¹⁰⁾。Mg押出材でも0.2%耐力に到達する少し前のひずみから引張双晶が形成されることで、圧縮応力の方が低くなっていると考えられる。一方、Mg/HA押出材 (Fig. 4b) では引張変形時と圧縮変形時の応力-ひずみ関係にほとんど違いが認められなかった。複合材料におけるこのような引張/圧縮応力の非対称性の解消は、リン酸タンゲステン酸ジルコニウム $Zr_2(WO_4)(PO_4)_2$ を分散したマグネシウム基複合材料でも報告されており、圧縮変形における双晶形成が抑制された結果であった¹¹⁾。Mg/HA押出材でも双晶形成の抑制効果によって引張/圧縮の非対称性が解消されていると推測される。

Mg押出材およびMg/HA押出材の引張強さ、および引張破断伸びを **Table 3** に示す。HA分散に伴って引張強さも伸びも著しく低下した。

3.3 振動減衰特性

Mg押出材およびMg/HA押出材における損失係数の振幅ひずみに伴う変化を **Fig. 5** に示す。振幅ひずみは引張・圧縮変形において比例限度に達するひずみよりも小さい領域で評価している。ひずみの増加に伴う損失係数の増加はどちらの材料も小さく、損失係数は振幅ひずみに不敏感であった。Mg/HA押出材の損失係数は、測定したひずみ域にわたって、Mg押出材のそれよりも約1.5倍高い値を示し、HA分散によって減衰能は向上した。

4. 考 察

4.1 ヤング率および耐力に及ぼすHA分散の影響

HAのヤング率は73~117 GPa¹²⁾ でありマグネシウムより

Fig. 5 Variation in loss factor with strain amplitude of extruded magnesium and extruded Mg/HA composite.

も高いことから、球状粒子分散型複合材料の弾性率を予測する Hashin のモデル¹³⁾ に基づけばMg/HA押出材のヤング率はMg押出材よりも高くなるはずである。しかしながら **Table 1** に示したとおりHAの複合化によってヤング率は低下している。HAの体積率に伴うヤング率の変化を **Fig. 6a** に示す。図には、本研究で粉末冶金ルートにより作製したHA体積率が5 vol%のMg/HA複合材料、およびAZ91合金とAZ91/HA複合材料の文献値^{5), 14)} を含めた。ヤング率はHA体積率の増加とともに直線的に減少していることがわかる。本研究で作製した複合材料と同様にAZ91/HA複合材料においても最大20 μm のサイズにHAが凝集している⁵⁾。よって、**Fig. 6** に示した複合材料が球状粒子分散型複合材料の弾性率則に従わない (ヤング率が増加しない) 原因はHAの凝集に起因すると推測される。

HAの体積率に伴う0.2%耐力 (引張) の変化を **Fig. 6b** に示す。図には、本研究で作製したHA体積率が5 vol%のMg/HA複合材料の結果を含めた。我々の複合材料の耐力はHA量の増加とともに単調に減少していく傾向がある。HA分散にもかかわらず母相の結晶粒が微細化されなかったこと (**Fig. 2**)、およびHAが一部で凝集していることに起因して複合強化が働かなかったことの二つが要因であると考えられる。

Fig. 6b には、HAを分散させた純マグネシウム基複合材料の文献値^{6), 8)} も含めた。これらの複合材料では約5 vol%で耐力が最大値を示した後、低下していく傾向がある。Khanraら⁶⁾ が casting ルートでHAを複合化し、その後押出加工を行って得たMg/HA複合材料では、HA量の増加に伴って母相の結晶粒径は微細化した⁶⁾、30~100 μm 程度の大きさのHAの凝集が観察されている。Khanraら^{6), 7)} はHA複合化による強化機構を指摘しているが、実際には母相の結晶粒微細化による強化とHA複合化による弱化的兼ね合いで強度が決定していたと予想される。以上のことから、HA凝集が存在する限りはHA分散による複合強化は期待できない。

Fig. 6 Variations in (a) Young's modulus and (b) tensile yield strength with volume fraction of HA in magnesium-based composites.

4.2 振動減衰能に及ぼすHA分散の影響

マグネシウムに減衰能を与える機構として (1) 転位に基づく内部摩擦が重要であり、特に底面〈a〉転位の運動が起りやすいと減衰能が向上すると指摘されている¹⁵⁾。これに加えて、(2) 熱弾性効果¹⁶⁾ および (3) 双晶界面の移動^{17), 18)} も減衰能に寄与することがわかっている。転位に基づく内部摩擦は、(1-a) 振幅ひずみに不敏感な、転位の共鳴による機構と、(1-b) 振幅ひずみに強く依存する転位のヒステリシスによる機構に分類^{19), 20)} され、低ひずみ域では前者が支配的であり、引張/圧縮変形における比例限度以上の高ひずみ域になると後者が重畳してくる^{15), 21)}。複合材料の場合には、複合型 (例えば、片状黒鉛鋳鉄がこの機構に分類される) が減衰機構として加わる。

Mg押出材における損失係数は、引張/圧縮変形における比例限度以下に対応するひずみで測定されていることから、熱弾性効果、および振幅ひずみに不敏感な転位に基づく内部摩擦が振動減衰機構として働いていると考えられる。一方、Mg/HA押出材においては、これらに加えて、複合型の機構が重畳していると、片状黒鉛鋳鉄における挙動から類推できる。片状黒鉛鋳鉄においては炭素当量 (共晶近傍の炭素当量まで) とともにヤング率は低下し²²⁾、一方で、減衰能は向上することがわかっており²³⁾、これらの変化はMg/HA複合材料で得られた結果と一致する。また、片状黒鉛鋳鉄は黒鉛の大きさが微細でない方が減衰能が高くなることもわかっている²⁴⁾。よって、HAの凝集は複合型の機構を有効に働かせて、減衰能を1.5倍向上させる要因になったと考えられる。

複合型の振動減衰機構として、片状黒鉛鋳鉄では片状黒鉛のミクロな塑性変形 (van der Waals力で弱く結合している底

面間でのずれ振動など) が候補の一つに挙げられている²⁵⁾が、Mg/HA複合材料ではHA凝集部のミクロな塑性変形が以下の理由により重要であると考えられる。HA粉末の焼結は一般的には1273 K以上の温度において行われるが、緻密化は1073 K以上の温度から進行することが報告されている^{26)~28)}。Mg/HA押出材は押出温度623 Kで固化しており、HA粒子の緻密化が進行する温度よりも450 K以上低い。これらのことから推測すると、Mg/HA複合材料のHA凝集部においてHA粒子の焼結 (バルク化) はほとんど進行せずに、HA粒子は焼結されない状態で集合しているはずである。HA顆粒の集合体が容易に一体化すること (Fig. 1b) も合わせて考えると、低い振幅ひずみ領域でもHA凝集部のミクロな塑性変形が容易に生じると予想される。

5. 結 言

純マグネシウムとHAの混合粉末を押出加工によって固化することによりHA分散マグネシウム基複合材料を作製した。得られた複合材料について、引張・圧縮変形特性だけでなく、これまで検討されてこなかった弾性特性や振動減衰特性も評価した。

Mg/HA押出材のヤング率と強度 (比例限度、耐力) はMg押出材の値よりも低かったが、振動減衰能はMg/HA押出材の方が約1.5倍高い値を示した。Mg/HA押出材には10~15 μm 程度の大きさのHAの凝集が一部で観察され、この凝集が機械的特性に影響を与えていると考えられた。

HA分散によってマグネシウム基複合材料のヤング率が皮質骨のヤング率 (3~30 GPa¹²⁾) に近付き、そして振動減衰能が向上するという結果は、作製した複合材料が骨接合材の素材として有望なことを示唆している。

謝 辞

材料作製および機械的特性の評価を行った神戸大学大学院工学研究科機械工学専攻大学院生 澤田忠明氏に感謝する。本研究の一部はJSTP 科研費24560810の助成により実施した。

参 考 文 献

- 1) 中島武彦: セラミックス, **43** (2008), 984-986.
- 2) N. Erdmann, N. Angrisani, J. Reifenrath, A. Lucas, F. Thorey, D. Bormann and A. Meyer-Lindenberg: *Acta Biomater.*, **7** (2011), 1421-1428.
- 3) H. Waizy, A. Weizbauer, M. Maibaum, F. Witte, H. Windhagen, A. Lucas, B. Denkena, A. Meyer-Lindenberg and F. Thorey: *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **23** (2012), 649-655.
- 4) N. Ikey, J. Shimizu, C. Ishigaki, Y. Sano, Y. Shimizu and T. Mukai: *Magnesium Technology 2015*, ed. by M. V. Manuel, A. Singh, M. Alderman and N. R. Neelameggham, Wiley, (2015), 399-402.
- 5) F. Witte, F. Feyerabend, P. Maier, J. Fischer, M. Störmer, C. Blawert, W. Dietzel and N. Hort: *Biomaterials*, **28** (2007), 2163-2174.
- 6) A. K. Khanra, H. C. Jung, S. H. Yu, K. S. Hong and K. S. Shin: *Bull. Mater. Sci.*, **33** (2010), 43-47.
- 7) A. K. Khanra, H. C. Jung, K. S. Hong and K. S. Shin: *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (2010), 6283-6288.
- 8) X. Gu, W. Zhou, Y. Zheng, L. Dong, Y. Xi and D. Chai: *Mater. Sci. Eng. C*, **30** (2010), 827-832.
- 9) S. Z. Khalajabadi, M. R. Abdul Kadir, S. Izman and M. Marvi: *J. Alloys Compd.*, **655** (2015), 266-280.
- 10) M. R. Barnett, Z. Keshavarz, A. G. Beer and D. Atwell: *Acta Mater.*, **42** (2004), 5093-5103.
- 11) H. Watanabe, J. Tani, H. Kido and K. Mizuuchi: *Mater. Sci. Eng. A*,

- 494 (2008), 291–298.
- 12) T. Thamaraiselvi and S. Rajeswari: Trends Biomater. Artif. Organs, **18** (2004), 9–17.
 - 13) Z. Hashin: J. Appl. Mech., **29** (1962), 143–150.
 - 14) ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys, ed. by M.M. Avedesian and H. Baker, ASM International, (1999) 232.
 - 15) H. Watanabe, T. Sawada, Y. Sasakura, N. Ikeo and T. Mukai: Scr. Mater., **87** (2014), 1–4.
 - 16) H. Watanabe, T. Mukai, M. Sugioka and K. Ishikawa: Scr. Mater., **51** (2004), 291–295.
 - 17) H. Watanabe, Y. Sasakura, N. Ikeo and T. Mukai: J. Alloys Compd., **626** (2015), 60–64.
 - 18) Y. Cui, Y. Li, S. Sun, H. Bian, H. Huang, Z. Wang, Y. Koizumi and A. Chiba: Scr. Mater., **101** (2015), 8–11.
 - 19) A. Granato and K. Lücke: J. Appl. Phys., **27** (1956), 583–593.
 - 20) A. Granato and K. Lücke: J. Appl. Phys., **27** (1956), 789–805.
 - 21) 渡辺博行, 笹倉康義, 向井敏司: 日本金属学会誌, **78** (2014), 230–234.
 - 22) 松井 啓, 高橋 睦, 寄高政史: 鋳物, **45** (1973), 508–516.
 - 23) 松井 啓, 松野 亮, 木津文生, 高橋 睦, 菅野秀雄: 日本金属学会誌, **40** (1976), 1062–1068.
 - 24) M. A. O. Fox and R. D. Adams: J. Mech. Eng. Sci., **15** (1973), 81–94.
 - 25) 制振材料: その機能と応用, 編集 田中良平, 日本規格協会, (1992), 55–59.
 - 26) N. Y. Mostafa: Mater. Chem. Phys., **94** (2005), 333–341.
 - 27) D. Malina, K. Biernat and A. Sobczak-Kupiec: Acta Biochim. Pol., **60** (2013), 851–855.
 - 28) S. Ramesh, K. L. Aw, R. Tolouei, M. Amiriyan, C. Y. Tan, M. Hamdi, J. Purbolaksono, M. A. Hassan and W. D. Teng: Ceram. Int., **39** (2013), 111–119.