強磁場中試料回転スリップキャストニングにより作製した *c* 軸配向 HAp 焼結体の組織観察^{*1}

秋山 順^{1,*2} 橋本雅美² 高玉博朗³ 永田夫久江⁴
横川善之⁵ 佐々健介⁴ 岩井一彦¹ 浅井滋生¹

¹名古屋大学大学院工学研究科

²ファインセラミックスセンター

³中部大学生命健康科学部

⁴産業技術総合研究所

⁵大阪市立大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 4 (2007), pp. 427-431

© 2007 The Japan Institute of Metals

Orientation of Hydroxyapatite *c*-Axis under High Magnetic Field with Mold Rotation and Subsequent Sintering Process

Jun Akiyama^{1,*2}, Masami Hashimoto², Hiroaki Takadama³, Fukue Nagata⁴, Yoshiyuki Yokogawa⁵, Kensuke Sassa⁴, Kazuhiko Iwai¹ and Shigeo Asai¹

¹Nagoya University, Nagoya 464-8603

²Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587

³Chubu University, Kasugai 487-8501

⁴National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nagoya 463-8560

⁵Osaka City University, Osaka 558-8585

Orientation of hydroxyapatite (HAp) crystals is one of the promising ways to utilize their anisotropic nature of chemical and biological properties. On the other hand, the development of superconducting magnet technology enables us to provide a high magnetic field which can control crystal orientation of non-magnetic materials with magnetic anisotropy. In this study, a horizontal 10 T static magnetic field was imposed on slurry containing HAp crystals under the horizontal mold rotation during slip casting process so as to introduce *c*-axis orientation for some amount of crystals in the sample, and then it was sintered in atmosphere without the magnetic field. From SEM observation and X-ray diffraction, it has been found that the *c*-axis of pillar shape HAp crystals of the sample treated with the magnetic field and the mold rotation were oriented to a particular direction and it was enhanced by the subsequent sintering process, while the *c*-axis crystal orientation of the sample treated without the magnetic field and with the mold rotation was not observed before and after the sintering.

(Received November 14, 2006; Accepted January 26, 2007)

Keywords: hydroxyapatite, crystal orientation, high magnetic field, slip casting, mold rotation, sintering

1. 緒 言

生体材料、吸着材料として応用されているハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 以下 HAp) は六方晶の結晶構造に由来する二つの異なる吸着サイトを有する^{1,2)}. 結晶の *a* 面上には, C-site と呼ばれる正の電荷を帯びたカルシウム原子により構成された構造が出現し, そこにはタンパク質中の酸性基, DNA・RNA のリン酸基等が吸着される. また, 結晶の *c* 面上にはリン酸イオンに付随しそれぞれ負の電荷を帯びた酸素原子により構成される構造 (P-site) が出現し, タンパク質中の塩基性基, カリウムイオン, ナトリウムイオン

が吸着される. さらに生体硬組織は HAp の *c* 軸が最大荷重方向に対し平行に配向し³⁾, 負荷方向の力学的特性が優れていると言われている. このように HAp は結晶面によって特性の大きく異なる材料であるから, HAp バルク体に結晶配向性を付与することは, 吸着性, 生体親和性等の機能を向上させる上で有用であると考えられる.

一方, 近年の超伝導技術の発達に伴い, 10 T 程度の磁場を容易に発生させることが可能となったため磁気的な異方性を有する非磁性金属^{4,5)}, セラミックス^{6,7)}, 高分子⁸⁾ の結晶配向が注目されつつある. HAp 結晶の場合, 磁場印加方向に対し HAp の *c* 軸が垂直に配向することが実験により確認されている^{9,10)}. しかし, 磁場と垂直な平面内で *c* 軸のとり方向は任意であるため, 静磁場のみを印加する系では結晶の *c* 軸を特定方向に配向させることは不可能である. そこで,

^{*1} Mater. Trans. **46**(2005) 2514-2517 に掲載

^{*2} 名古屋大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya University)

本研究は HAp 粒子を分散させたスラリーを脱水する過程でモールドに強磁場と回転運動を同時印加する手法により、一軸配向した HAp からなるバルク体の作製を試みた。また、焼結工程前後における試料の配向度および組織を、それぞれ X 線回折装置(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。

2. 実験方法

実験手順を Fig. 1 に示す。HAp 粉末(太平化学産業

Fig. 1 Experimental flow.

HAP-200, 平均粒径: 5–20 μm)に蒸留水と分散剤を混合し、30 mass%のスラリーを作製した。これを乳鉢により粉碎処理した後、直径 22 mm, 容積 $1.5 \times 10^3 \text{ mm}^3$ の石膏製モールドに注いだ。次に超伝導磁石のボア中央部に据え付けた電動回転ステージ上にモールドを置き、磁束密度 0 T および 10 T の水平方向の磁場と水平面内の回転を同時に印加しつつスリップキャストを行った¹¹⁾。ここで、ステージの回転角速度を 0.3 rad/s とした。成型完了後、試料を約 24 時間乾燥させ、XRD による結晶配向測定および SEM による組織観察を行った。その後試料を無磁場、無回転、大気雰囲気下、1423 K で 2 時間保持することにより焼結を行った。焼結後、試料の結晶配向測定および組織観察を再度行った。

3. 実験結果および考察

3.1 HAp に作用する磁化力

使用した超伝導磁石(東芝, TM-12VH10)における磁束密度の絶対値 $|B|$ の分布、および磁束密度と磁場勾配の積の値 $|B \cdot dB/dx|$ を Fig. 2 に示す。試料に印加される最大磁束密度は $x = 0 \text{ mm}$ (回転ステージ中央部)の位置における 10 T, $|B \cdot dB/dx|$ の最大値は、 $x = 30 \text{ mm}$ (回転ステージ外周部)の 110 T^2/m である。このように均質でない磁場中においては、磁気トルクのみならず磁化力(並進力)の影響を考慮しな

Fig. 2 Distribution of magnetic flux density, B , and product of the magnetic flux density gradient and the magnetic field strength, $B \cdot dB/dx$.

Fig. 3 HAp powder used in this experiment. (a) SEM image (b) XRD profile.

くてはならない. HAp 粉末および水の磁化率 -1.24×10^{-6} , -9.0×10^{-6} を用い, HAp 粒子に生じる磁化力の大きさを求めると, その最大値は単位体積あたり 720 N/m^3 ($\alpha = 30 \text{ mm}$) である. ここでスラリー内に浮遊する HAp 粒子に加わる見かけの重力は $2.0 \times 10^4 \text{ N/m}^3$ であるため, この系において磁化力に起因する並進力の大きさは十分に小さいと考えられる.

3.2 実験結果

粉碎処理後の HAp 粒子の SEM 画像を Fig. 3(a) に示す. 結晶粒の形状は直径約 100 nm , 長さは約 200 nm から 300 nm の柱状である. 粉末 X 線回折結果を Fig. 3(b) に示す. それぞれのピーク位置および強度は JCPDS #9-432 とよく一致した.

Fig. 4(a) および (b) に, 磁場を印加せずに作製したバルク体試料表面および断面の SEM 観察結果を示す. これより試料表面および内部においてランダムな方向を向いた微細な柱状結晶が堆積していることがわかる. これらの柱状結晶は焼結を実施することにより直径約 $2\text{--}3 \mu\text{m}$ の球状の粒子に成長し, 等方的な組織となった (Fig. 5(a), (b)). 無磁場印加試料の焼結前の XRD 測定結果を Fig. 6(a) に示す. Fig. 3(b) に示す粉末 X 線回折結果と焼結前試料の X 線回折結果を比較すると, 磁場の無い状態でスリップキャストを行うことにより *a* 面に対応するピーク強度が若干増加する傾向にあるが, その差は小さい. また, Fig. 6(b) に示す焼結後の試料の XRD パターンが示すように, 焼結前後における配向度に有意な変化は見られなかった.

次に, 磁場中試料回転スリップキャストにより作製したバルク体の焼結前の SEM 観察結果を Fig. 7 に示す. 試料表面 (Fig. 7(a)) においては等方状の粒子が観察された.

Fig. 6 XRD profiles of the samples. (a) $B=0 \text{ T}$ before sintering, (b) $B=0 \text{ T}$ after sintering.

Fig. 4 SEM images of the sample treated with $B=0 \text{ T}$ before sintering. (a) surface, (b) cross-section.

Fig. 5 SEM images of the sample treated with $B=0 \text{ T}$ after sintering. (a) surface, (b) cross-section.

Fig. 7 SEM images of the sample treated with $B=10$ T before sintering. (a) surface, (b) cross-section.

Fig. 8 SEM images of the sample treated with $B=10$ T after sintering. (a) surface, (b) cross-section.

また、同試料の断面 (Fig. 7(b)) は長方形の粒が脱水方向と平行に整列した組織となっていた。故に微細な柱状結晶の長軸が脱水方向と平行に一軸的に配向していることが示唆される。Fig. 8 に焼結後の組織写真を示す。試料表面 (Fig. 8(a)) は直径 $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$ の六角形状の粒子が主に観察された。一方、試料断面 (Fig. 8(b)) では、脱水方向に伸展した棒状の結晶が観察されたことから、試料内部において六角柱状の粒子が脱水方向と平行に配列していることがわかる。このように磁場印加状態で作製した焼結体の試料上面と側面は粒子の配向・形状について異方性の強い構造となっていることが明らかになった。

Fig. 9 に磁場中試料回転スリップキャストニングにより作製した試料の焼結前後における XRD パターンを示す。焼結前試料の XRD 測定結果である Fig. 9(a) は (002), (004) といった c 面に該当するピークの回折強度が増加し, (210), (300), (310) などの a 面に当たるピークの回折強度が大きく減少した。焼結後の XRD 結果は, c 面に当たるピークのみ回折強度が増加し, その他のピークはほぼ消滅したことから (Fig. 9(b)), 磁場中試料回転スリップキャストニングによって導入された配向性が焼結過程でさらに増強される結果となった。この現象は粒子間の界面エネルギーの観点から, 小傾角粒界のほうが大傾角粒界と比較しエネルギー的に安定であるため, 粒成長が配向粒子間で促進されたものと考えられる¹²⁾。XRD と SEM による観察結果を総合すると, 焼結試料の六角柱状の面は HAp の c 面に対応することが結論づけられる。これは, HAp の c 軸を特定方向に制御した焼結体の作製法を確立できたことを示唆する。

Fig. 9 XRD profiles of the samples. (a) $B=10$ T before sintering, (b) $B=10$ T after sintering.

4. 結 言

強磁場中試料回転スリップキャストニングにより HAp の *c* 軸の配向制御を試みた。その結果、柱状 HAp の *c* 軸を特定方向に配向させることに成功した。さらに同試料を無磁場中で焼結することにより、*c* 軸方向の配向度をさらに向上させることが可能であること見出した。

本研究を遂行するに当たり、文部科学省科学研究費 (No. 16656209)、名古屋大学 21 世紀 COE プログラム「自然に学ぶ材料プロセッシングの創成」、および積水化学㈱による援助を受けました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. Kawasaki: J. of. Chromatography **151** (1978) 95-112.
- 2) T. Kawasaki, M. Nimura and Y. Kobayashi: J. of. Chromatography **515** (1990) 91-123.
- 3) T. Nakano, K. Kaibara, Y. Tabara, N. Nagata, S. Enomoto, E. Marukawa and Y. Umakoshi: Bone **31** (2002) 479-487.
- 4) H. Morikawa, K. Sassa and S. Asai: Mater. Trans. JIM **39** (1998) 814-818.
- 5) M. Tahashi, M. Ishihara, K. Sassa and S. Asai: Mater. Trans. JIM **44** (2003) 285-289.
- 6) T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa: J. Cera. Soc. JPN **109** (2001) 886-890.
- 7) Y. Sakka and T. S. Suzuki: J. Cera. Soc. JPN **113** (2005) 26-36.
- 8) T. Kimura: Polymer Journal **35** (2003) 823-843.
- 9) K. Inoue, T. Marukawa, K. Sassa, Y. Yokogawa, Y. Sakka, M. Okido and S. Asai: Proc. 4th Int. Conf. on Electromagnetic Processing of Materials, Oct. 14-17 (2003).
- 10) K. Inoue, K. Sassa, Y. Yokogawa, Y. Sakka, M. Okido and S. Asai: Mater. Trans. **44** (2003) 1133-1137.
- 11) J. Akiyama, M. Hashimoto, H. Takadama, F. Nagata, Y. Yokogawa, K. Sassa, K. Iwai and S. Asai: Mater. Trans. **46** (2005) 203-206.
- 12) T. Nakano, W. Fujitani and Y. Umakoshi: Mater. Sci. Forum. **449-452** (2004) 1289-1292.