

生体材料に向けた Fe 系 Narpsio 結晶化ガラスの分極処理の検討

Polling of Fe-Narpsio glass Ceramics toward biomaterials

埜将也

工学院大学 工学研究科 化学応用学専攻 機能性セラミックス化学研究室

指導教員 大倉利典, 吉田直哉, 山下仁大

キーワード: 結晶化ガラス, Narpsio, 誘電分極, XRD, TSDC

1. 緒言

ガラスやガラスセラミックスは現代社会において欠かすことのできない材料である。ガラスは食器, 実験器具, 通信のための光ファイバーなどに広く利用されている。ガラスを結晶化したガラスセラミックスの使用用途も多岐にわたり, 丈夫な建材や航空宇宙開発のための耐熱材, 人々の健康を支える歯科・医療材料など幅広い分野で活躍している。これほどガラスが多分野で利用される理由は, ガラスは融かすことで様々な形に成形することが容易であり, さらにガラスはアモルファスであり, 非晶質な構造の中に様々な元素を取り込むことができ, 性質を改善することや, 新たな特性を付与することが可能であることである。また, ガラスを熱処理することでガラスセラミックスが得られ, さらに異なった特性をもたせることが可能である。このような特徴から, 現在でもガラスやガラスセラミックスに関して数多くの研究が行われている。

我々の研究室では, R を希土類元素とする $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (Narpsio) 系結晶化ガラスの研究を盛んに行ってきた。Narpsio は, 熱処理の条件によって異なる 3 つの結晶型 (N3, N5, N9) が現れる。このうち N5 型は希土類元素とケイ酸 (一部はリン酸) が成す 12 員環構造の間を, 結合されていない移動性のナトリウムイオンが移動することで高いイオン伝導性を示すことが報告されている。このような性質から, Narpsio は固体電解質への応用が期待されている。しかしながら, Narpsio の組成中の希土類元素は高価であり, 研

究および実用化には大きなコストが掛かってしまう。そのため, 希土類元素を安価な鉄に置き換えた Fe 系 Narpsio の研究を行ってきた。Fe 系 Narpsio の組成に注目すると, Na, Fe, P, Si, O のどれも人体に含まれている。そのため, 生体材料への応用が期待できる。

生体材料の一つとして, 分極処理を加えることによって長期的な自発的電場を形成し, 周辺環境を制御し, たんぱく質の吸着性や骨組織修復性に効果を与えたエレクトロベクトルセラミックスが研究されている。この材料は誘電体, エレクトレット (電石) に分類される材料である。エレクトレットは自発的に磁場を生じることでよく知られたマグネット (磁石) と対比されるもので, 磁場の代わりに電場を生じる。物質のエレクトレット化は高温で電場を印加する分極処理によって材料内部に電荷の偏りを生じさせることででき, 熱刺激脱分極電流 (Thermally Stimulated Depolarization Current : TSDC) の測定を用いて分極量を評価できる。我々の研究室では既に Fe 系 Narpsio が分極可能であることを確認した。本研究では Fe 系 Narpsio に分極を行い, XRD 測定を行うことで分極機構の解明を試みた。

2. 方法

Fe 系 Narpsio ガラスの出発原料として Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , Na_2HPO_4 , SiO_2 を用いた。 $\text{Na}_{4.9}\text{FeP}_{0.1}\text{Si}_{3.9}\text{O}_{12}$ の組成となるように各原料を秤量し, 脱炭酸時の吹き出しを防ぐために Na_2CO_3 と SiO_2 を先に粉碎・混合し, 電気炉内にて $900^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し, 900°C で

1時間保持し脱炭酸を行った。その後1000°C/hで昇温し、1400°Cで保持し融液をステンレス板を用いて、プレス急冷を行いガラスとした。このガラスを粉碎・秤量して、 Fe_2O_3 および Na_2HPO_4 と粉碎・混合した。電気炉内で1350°C/hで昇温し、1350°Cで1時間保持し熔融したのち、ステンレス板を用いてプレス急冷を行い、Fe系Narpsioガラスとした。さらに、450°Cで3時間の除歪を行った。Fe系Narpsioガラスを粉碎し、一軸加圧成形器にて120 MPaの圧力を1分間かけ成形し、その後電気炉で550°Cで6時間、続いて630°Cで5時間加熱し結晶化を行い、紙やすり（240番、400番、800番）を用いて研磨し直径1 mm、厚さ1 mmとした。

作製したFe系Narpsio結晶化ガラスは、X線回折(X-ray diffraction :XRD)測定を行った後、電極として白金箔で挟み、30分間400°Cで100 Vを印加し分極処理を行った。分極処理の後、結晶構造を調べるためにXRD測定、試料の分極を確認するためTSDCの測定を行った。

3. 結果・考察

Fig. 1に分極処理を施したFe系NarpsioのTSDC測定結果を示す。

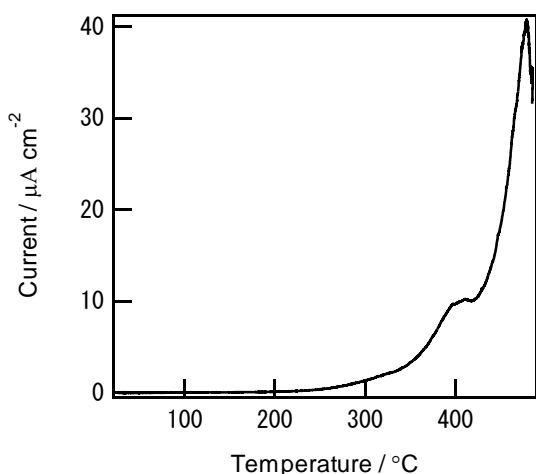


Fig. 1 測定された分極Fe系NarpsioのTSDC曲線

分極処理（30分、400°C、100V）の結果、分極していることが確かめられた。この曲線の400°C付近あるピークの面積を積分し、分極によって蓄積された電荷量を求めた結果70 μCであった。

Fig. 2に分極前後のXRD測定の結果を示す。

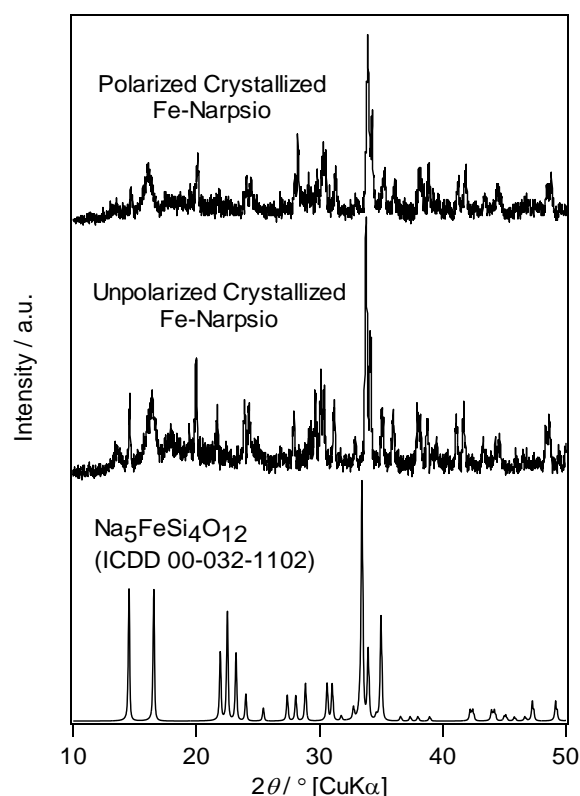


Fig. 2 分極処理前後のXRDパターン

分極処理前後の試料のXRDを測定した結果（Fig. 2）、いくつかのピークの位置と強度比が変化していた。VESTA¹⁾のRIETAN-FPを用いたXRDシミュレーションで移動性Naをc軸方向に0.04 nm移動させたところピーク強度の変化は見られたがシフトは確認できなかった。したがって測定されたXRDピークの変化は移動性Naの移動ではなく、分極処理による別の要因によるものであることが示唆された。

4. 結言

Fe系Narpsioに分極処理（30分、400°C、100V）を行い、TSDCの測定結果から試料が分極されたことを確認した。試料の分極前後でXRDパターンに変化が生じていたため、分極処理により原子の変位が生じていることが示唆された。

5. 参考

1) K.Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr, Comput, IUCr Newsllett, No. 7(2006)