

(第11回) 2015年度・研究助成報告

研究題名	溶解挙動制御のための混相リン酸カルシウム粉末の合成
研究期間	2015年4月1日～2016年8月31日
研究機関・所属 研究者名	名古屋大学 工学研究科 結晶材料工学 金 日龍

1. 助成期間内での研究成果の概要

生体吸収性を示すリン酸三カルシウム(TCP)は骨セメントの主成分として使われている。TCPは高温安定相のアルファ型(α -TCP)と低温安定相のベータ型(β -TCP)があり、 α -TCPの溶解速度は β -TCPのそれより大きい。 α -TCPの溶解速度は骨の成長速度より早いいため、商品化されている骨再生材料としては比較的溶解速度が遅い β -TCPと混ぜて使うのが一般的な方法である。一般的にセラミックスの生体吸収性は、組成や結晶構造だけでなく、固相の粒径や気孔率、気孔の形状といった微構造に依存する。従って、セラミックスの生体吸収性を制御するためには、多様な因子の寄与を想定しながら、材料を精密にデザインする必要がある。本研究では生体内で吸収速度を制御するために、一つの粒子に2相以上の結晶相で構成された複合粒子の合成をメカノケミカル法と酸処理法で試みた。

1) メカノケミカル法

TCPを流星ボールミルを用いて乾式条件で30分かけ、その後結晶相や形態の変化を調べると、XRD結果からミリングの時間が長くなると β -TCPの割合が大きくなることが明らかになった(表1)。

表1 流星ボールミル処理前後の α -TCPと β -TCPの質量割合

処理時間 / h	α 相 / mass%	β 相 / mass%
0	100	0
1	73.3	26.7 \pm 2.3
3	46.8	53.2 \pm 3.4
5	38.8	61.2 \pm 2.3
7	23.7	76.3 \pm 3.9

一般的に α -TCP と β -TCP の相転移温度は1125°Cと報告されている。しかし、ボールミル後に結晶相を調べると相転移していた。この条件では高温での反応が低温でも進み、相転移が行われたと考えられる。次に α -TCP と β -TCP の割合によって結晶形態に変化があると思ひ観察すると、処理前の約3 μm の α -TCP 粒子の表面に小さい粒子が付着していた。ミル時間が長くなると、表面の小さい粒子の量は多くなった(図1)。

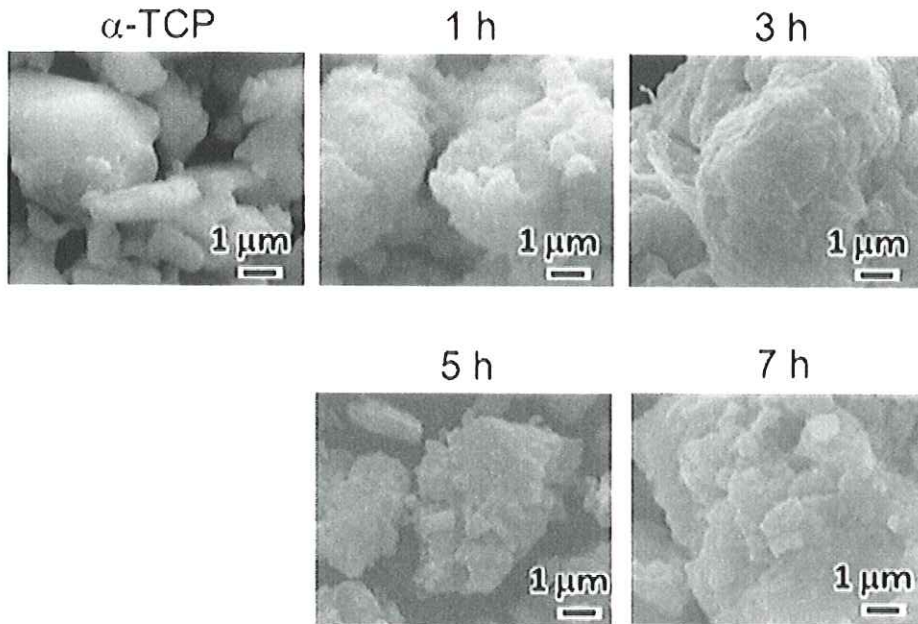


図1 処理時間を変化させた乾式遊星ボールミル処理前後の粉末試料のSEM 写真。

図2にボールミル処理した粒子のTEM 写真と電子回折パターンを示す。この結果からわかるように一つの粒子に α -TCP と β -TCP が同時に存在する粒子(α/β)であることが明らかになった。この結果は乾式条件でのみ得ることが出来た。同じ処理条件で湿式処理(エタノール添加)を行うと α -TCP と β -TCP ほかにHAp も形成した($\alpha/\beta/H$)。こういった結果から目的にする粒子の合成に適切な方法、時間を選べば混相の粒子が得られることを明らかにした。

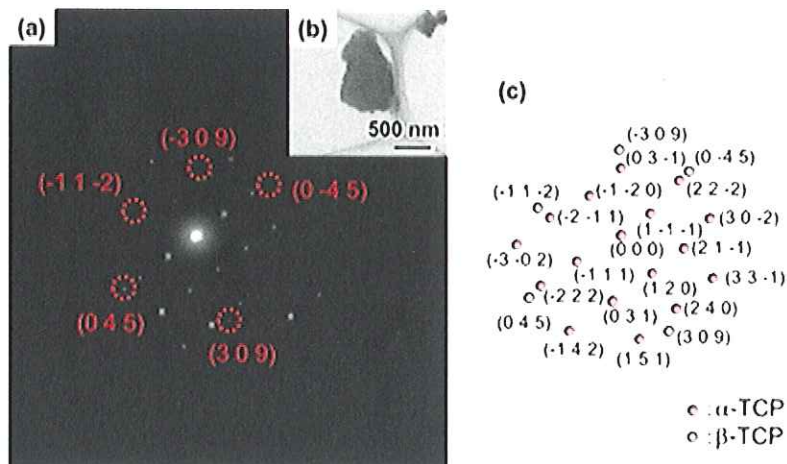


図2. α/β の(a)電子回折像,(b)TEM 写真,(c)スポットの帰属

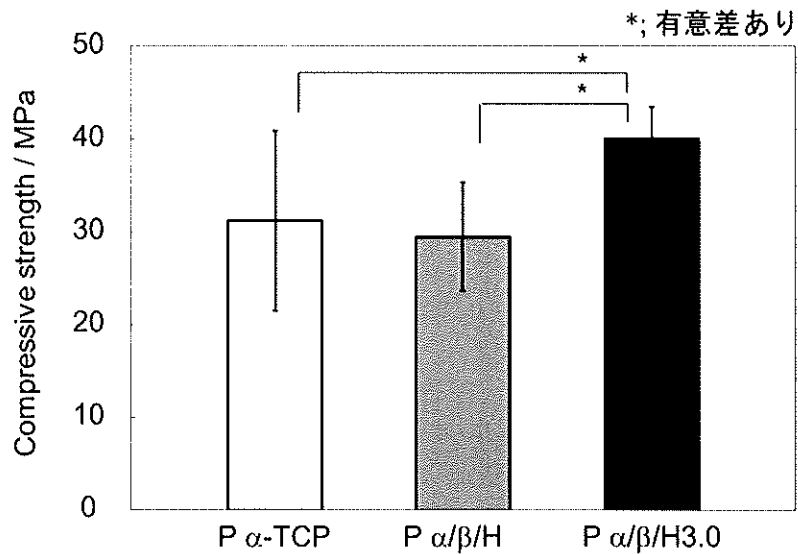


図3 Tris-NaCl 緩衝溶液に 168 時間浸漬したペースト試料の圧縮強さ

合成した複合粒子を用いてペーストを作製した。ペーストは粉液比(粉末/液体の比)を 2-3 になるようにした。図 3 に Tris-NaCl 溶液に $\alpha/\beta/H$ で作製したペーストを 168 時間浸漬した後の圧縮強度を示す。TCP は水と水和反応により HAp を形成する。粉液比を 3.0 にすることで 2.0 よりも早く反応が進み、強度が高くなったと考えられる。

2) 酸処理法

リン酸カルシウムでの合成において pH や温度などにより析出する結晶相がことなる。よって目的にしたモノを合成するにはこのような条件を制御する必要がある。TCP は酸性で溶解しやすい。さらに酸性ではリン酸二カルシウム無水物(DCPA)が形成しやすい。DCPA は TCP より水に溶けやすい性質を示す。酸で処理して DCPA が粒子表面に析出すれば混相のリン酸カルシウムが出来ると考えた。

表 2 に酸で処理した α -TCP を XRD で測定し、析出した DCPA との割合をまとめた。このとき水(W)の量が多くなると DCPA の割合が大きくなった。この反応は、超純水が α -TCP に接しているところで、溶解再析出するため、DCPA は α -TCP の表面に析出していると考えられる。

表 2 試料中の α -TCP と DCPA の物質割合

試料名	α -TCP / mol%	DCPA / mol%
TCP_W4	30%	70%
TCP_W2	82%	18%
TCP_W1	91%	9.0%

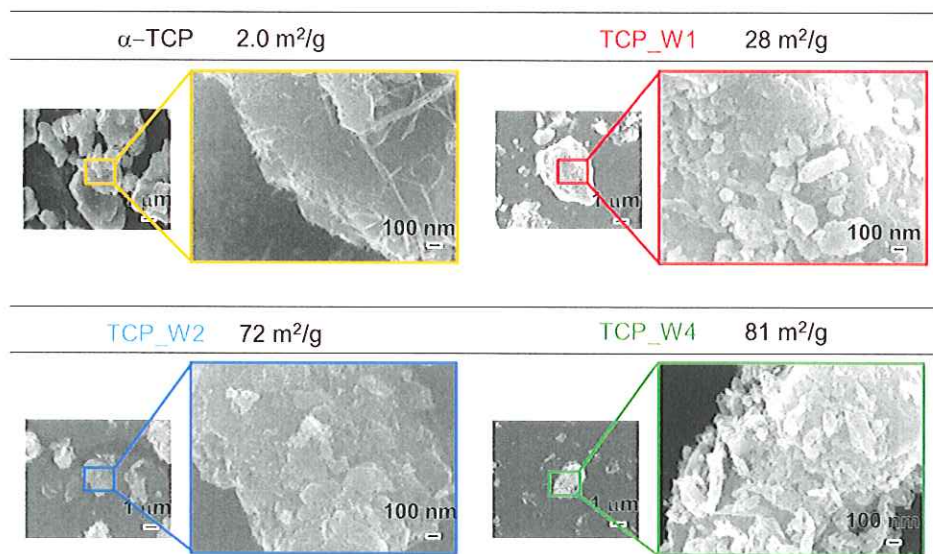


図4 酸処理で合成した α -TCP と DCPA の混相粒子の SEM 写真

図4に合成した α -TCP と DCPA の混相粒子の SEM 写真を示す。写真によると α -TCP 表面に小さい粒子が析出していることが分かる。この粒子は XRD 結果から DCPA であった。サンプル名の横に比表面積を示す。酸処理に私用した水の量が多くなると比表面積も大きくなった。SEM 写真からわかるように水に量が多くなると析出する DCPA の粒子の大きさが小さくなり比表面積が大きくなったと考えられる。

この混相粒子を用いてペーストを作製した。紛液比を 1.5 から 2.5 にし、水と混合して作製した。作製したペーストを Tris-NaCl 溶液に浸漬した後、変化を調べた。

まず、ペーストの作製の際に紛液比をかえると W1 ではペーストの作製が出来なかった。W2 では 1.5 の紛液比でもペーストの作製が可能であったのに対し、比表面積が大きい W4 では紛液比に関係なくペーストの作製が可能であった。これは比表面積が大きいため反応性が大きいためであると考えられる。さらに、ペースト作製の際に凝結時間を測定すると W4 が 10 分で固まったのに対し、TCP 単独だと 60 分で固まった。さらに W4 と同じ組成になるように混合した粉末でペーストを作製すると 20 分で固まり、酸処理で合成した方が早く固まる結果となった。このような結果は表面にある DCPA の反応性(粒子のサイズ、比表面積)が違うためであると考えられる。

表3 ペースト試料の成型

粉末成分	凝結時間(min)
α -TCP	60
TCP_W4	10
Mix TCP_W4	20
Mix TCP_W2	50
Mix TCP_W1	50

これまでの結果を総括すると、メカノケミカル法で合成した混合粒子は反応性の制御、粒子の大きさの制御に成功した。さらにこの混相粒子を用いてペーストを作製すると機械的強度が高くなり、反応性の違いで表面の反応性だけではなく強度まで制御可能であることを明らかにした。酸処理法ではDCPAが析出し、凝結時間が短くなった。このようにリン酸カルシウム粒子の合成において結晶相を制御できることは表面反応性を制御する方法であることを明らかにした。メカノケミカル法や酸処理法で合成した混相のリン酸カルシウム粒子はペーストの作製、特に凝結時間の制御といった問題を解決に期待できる。

2. 研究発表

荒木康志、金日龍、鳴瀧彩絵、主税大槻、“ α 型リン酸三カルシウムへの酸処理によるリン酸カルシウム複合粉末の合成” 粉体粉末冶金協会平成27年度秋季大会、京都大学、2016年11月11-12日