

整理番号	2020-J-008	報告者氏名	横井 太史
------	------------	-------	-------

研究課題名

骨修復用超高靱性セラミックス基複合材料の開発

<代表研究者> 機関名：東京医科歯科大学 職名：准教授 氏名：横井太史

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

超高齢社会を迎えた日本において、生活の質の維持の観点から、運動機能の早期回復を支援する材料の高機能化は特に重要である。骨欠損の治療に使われるヒドロキシアパタイト（HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）を用いた人工骨は、骨への優れた親和性と大きな強度を有するものの、破壊靱性値が小さく、機械強度的な信頼性に劣るため適用部位に限界がある。セラミックスの高靱性化の成功事例として、SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料（SiC/SiC）がある。SiC/SiC には容易にへき開破壊する層状構造相が組み込まれており、これがき裂を偏向させると同時に進展を止めることで靱性を向上させている。この材料設計を HAp に応用すれば、強度信頼性の飛躍的な向上を期待できる。

そこで本研究では、き裂偏向・進展抑制成分として HAp/ナノカーボン積層体を用いることで、超高靱性な HAp 製セラミックス基複合材料の開発を目指す。本研究実施期間中においては、HAp/ナノカーボン積層体粉末の作製方法を詳細に検討した。

同粉末を作製する方法として、イソフタル酸を導入した層状リン酸カルシウム（LCP）を用いることにした。同物質は、イソフタル酸含有水溶液中において炭酸カルシウムとリン酸を反応させることで合成した。合成したイソフタル酸含有 LCP を空気および窒素雰囲気中において熱処理した。空気中で熱処理するとイソフタル酸成分が燃焼してしまうのに対して、窒素雰囲気中での熱処理では 700 °C 以上の熱処理で試料が黒色化して熱分解カーボンが生成した。さらに、1000 °C での熱処理でも同カーボン成分は約 8 mass% 残留することが分かった。また、結晶相は LCP から HAp と  $\beta$  型リン酸三カルシウムに変化することが分かった。 $\beta$  型リン酸三カルシウムも HAp と同様に人工骨としての臨床応用実績のある材料である。このことから、イソフタル酸含有 LCP の熱分解によって本研究実施期間中の目的としていた HAp/ナノカーボン積層体粉末の合成指針を確立できたと言える。

今後は、緻密な試料を作製し、マイクロ・ナノ構造観察と機械的特性評価（破壊靱性値と曲げ強度）を実施する予定である。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

該当なし

ポスター

該当なし

誌上

該当なし

\*研究成果発表が無いのは、本研究の内容にて特許出願予定のため。  
(2022年9月までに)出願予定)

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

### 【研究目的】

長い人生を高い生活の質（QOL）を維持しながら元気に生きるための医療を材料技術の側面から支えることは、国民全体の幸福に繋がるため社会的意義が大きい。QOL 維持の観点から、運動機能の早期回復を支援する材料の高機能化は特に重要である。骨欠損の治療に使われるヒドロキシアパタイト（HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）を用いた人工骨は、骨への優れた親和性と大きな強度を有するものの、破壊靱性値が小さく、機械強度的な信頼性に劣るため適用部位に限界がある。強度信頼性に優れた人工骨を開発できればセラミックス製人工骨の適応部位を格段に広げることができる。

セラミックスの高靱性化の成功事例として、航空機用材料として実用化が始まった SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料（SiC/SiC）がある。SiC/SiC には容易にへき開破壊する層状構造相が組み込まれており、これがき裂を偏向させると同時に進展を止めることで靱性を向上させている。この材料設計を、HAp に応用すれば、強度信頼性の飛躍的な向上を期待できる。

そこで本研究では、き裂偏向・進展抑制成分として HAp/ナノカーボン積層体を用いることで、超高靱性な HAp 製セラミックス基複合材料の開発を目指す。（開発を目指す材料の組織を模式的に図 1 に示す。）

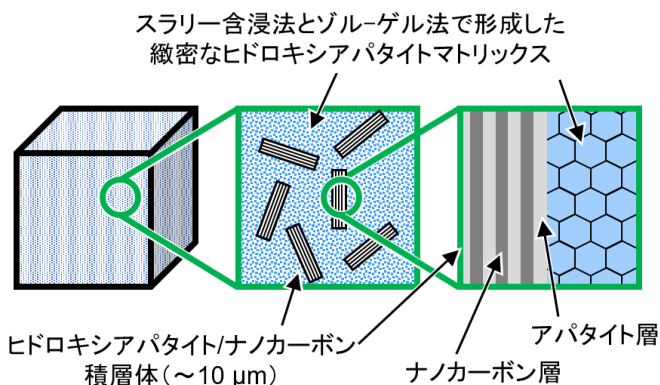


図 1. 本研究で作製を目指す超高靱性人工骨の微細構造の模式図.

### 【経過、結果、考察】

本研究実施期間中において、HAp/ナノカーボン積層体の合成条件を検討した。この HAp/ナノカーボン複合体は芳香族カルボン酸をインターカレートした層状リン酸カルシウム（LCP）を熱分解することで、層間に導入した芳香族カルボン酸をグラフェン様ナノカーボンとすることで合成を試みた。本研究で用いた代表的な芳香族カルボン酸を図 2 に示す。芳香族カルボン酸含有 LCP は当該カルボン酸水溶液中において炭酸カルシウムとリン酸を反応させることで合成した。X 線回折により結晶相を調べた結果から、いずれのカルボン酸も導入できることが分かった。誘導結合プラズマ発光分光分析による組成分析の結果から、図 2(b)のイソフタル酸が最も導入率が高かったため、以後の実験にはイソフタル酸含有 LCP を用いることにした。

イソフタル酸含有 LCP を窒素雰囲気中で熱分解した際の試料の色の変化を図 3 に示す。700 °C でイソフタル酸の熱分解が生じ、試料は黒色に変化した。また緻密な HAp 焼結体を作製するために必要な 1000 °C での熱処理においても試料粉末は茶色であったことから炭素成分は試料中に残存している。熱分析の結果（図 4）からその割合は 8 mass%程度であることが分かった。

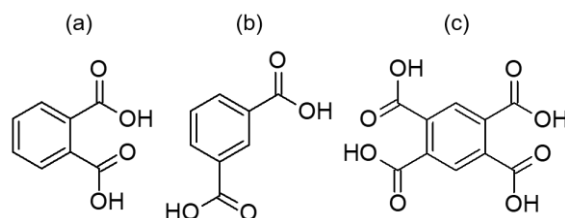


図 2. 本研究で用いた代表的なカルボン酸の分子構造. (a)フタル酸、(b)イソフタル酸、(c)ピロメリット酸.

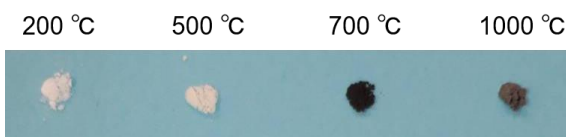


図 3. 窒素雰囲気中で 1 時間加熱処理したイソフタル酸含有 LCP 粉末の外観.

熱分解試料中の炭素成分の化学構造を X 線光電子分光法にて同定を試みたが、層間のカーボン由来のシグナルを検出することができなかった。これは、X 線光電子分光法の分析深さ (~1 nm) を勘案すると、カーボン層がアパタイト層に覆われて保護されているためと考えられる。このことから、研究期間中の目標であった HAp/ナノカーボン積層体が得られたものと推察されるが、今後は他の分光法や構造の直接観察によって当該積層体のナノ構造を確認する必要がある。

また、熱処理によってイソフタル酸含有 LCP (Iso-OCP) が熱分解し、別の結晶相に変化することが分かったため、これをカルボン酸を導入していない LCP (Pure-OCP) と、LCP に導入可能な代表的なカルボン酸であるコハク酸を導入した LCP (Suc-OCP) と比較調査した。図 5 には、Iso-OCP を窒素雰囲気中で熱処理した試料の X 線回折図形を示す。600 °C までは LCP の構造を保っているが、それ以上の温度では、700 °C では HAp となり。900 °C からは HAp と  $\beta$ 型リン酸三カルシウム ( $\beta$ -TCP) との混相になった。さらにその他の試料における結晶相の変化を表 1 にまとめた。カルボン酸の導入によって LCP の安定性が向上することが分かった。また、コハク酸とイソフタル酸含有 LCP の熱による結晶相の変化は類似していることが初めて明らかとなった。

以上の結果から、窒素雰囲気中における 700 °C 以上の熱処理によって、HAp (+  $\beta$ -TCP) /ナノカーボン積層体を得られる可能性が示唆された。最終的に人工骨として用いるためには焼結してバルク体とする必要があるため、1000 °C 程度で焼結することが望ましいと考えられる。今後は、緻密な試料を作製し、マイクロ・ナノ構造観察と機械的特性評価 (破壊靱性値と曲げ強度) を実施する予定である。

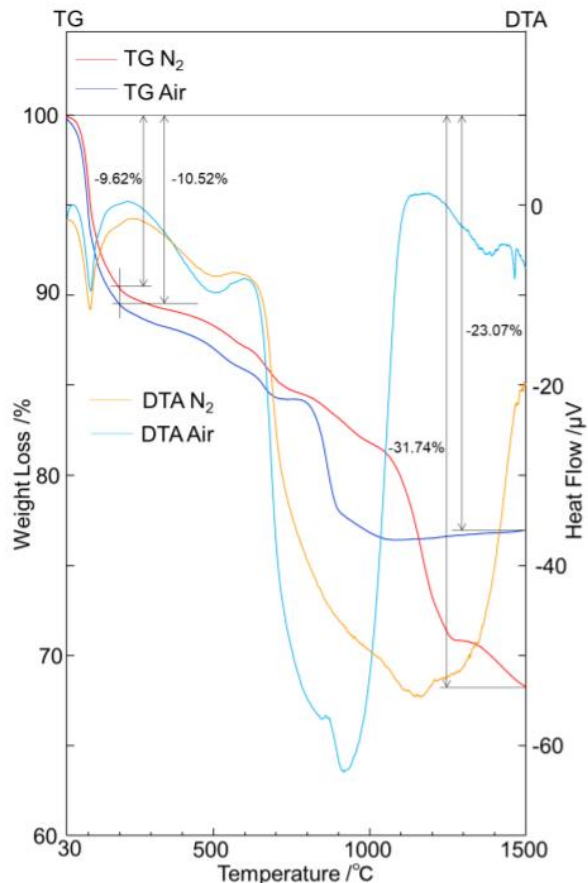


図 4. 空気および窒素雰囲気中で調べたイソフタル酸含有 LCP の熱挙動。

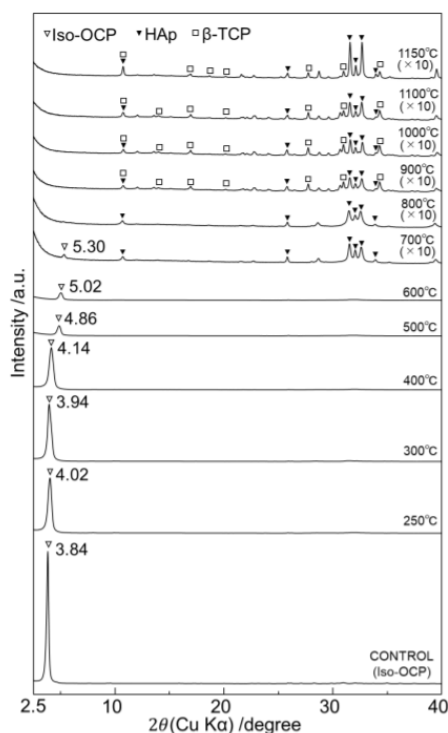


図 5. 窒素雰囲気中でのイソフタル酸含有 LCP の結晶相の変化。

表 1. 空気および窒素中における LCP (Pure-OCP)、コハク酸含有 LCP (Suc-OCP) およびイソフタル酸含有 LCP (Iso-OCP) の熱による結晶相の変化.

Temp / °C	Pure-OCP (Air)	Pure-OCP (N <sub>2</sub> )	Suc-OCP (Air)	Suc-OCP (N <sub>2</sub> )	Iso-OCP (Air)	Iso-OCP (N <sub>2</sub> )
r. t.	Pure-OCP ( $d_{100}=1.88$ )		Suc-OCP ( $d_{100}=2.14$ )		Iso-OCP ( $d_{100}=2.30$ )	
250	Pure-OCP ( $d_{100}=1.55$ ) HAp	Pure-OCP ( $d_{100}=1.57$ ) HAp	Suc-OCP ( $d_{100}=1.70$ )	Suc-OCP ( $d_{100}=1.69$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=2.17$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=2.20$ )
300	Pure-OCP ( $d_{100}=1.55$ ) HAp	Pure-OCP ( $d_{100}=1.54$ ) HAp	Suc-OCP ( $d_{100}=1.68$ )	Suc-OCP ( $d_{100}=1.69$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=2.17$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=2.24$ )
400	HAp	HAp	Suc-OCP ( $d_{100}=1.67$ )	Suc-OCP ( $d_{100}=1.66$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=2.00$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=2.13$ )
500	HAp	HAp	Suc-OCP ( $d_{100}=1.65$ )	Suc-OCP ( $d_{100}=1.69$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=1.83$ )	Iso-OCP ( $d_{100}=1.82$ )
600	HAp	HAp	Suc-OCP ( $d_{100}=1.66$ ) C	Suc-OCP ( $d_{100}=1.65$ ) C	Iso-OCP ( $d_{100}=1.73$ ) C	Iso-OCP ( $d_{100}=1.76$ ) C
700	HAp	HAp	Suc-OCP ( $d_{100}=1.66$ ) HAp, C	Suc-OCP ( $d_{100}=1.65$ ) HAp, C	Iso-OCP ( $d_{100}=1.66$ ) HAp, C	Iso-OCP ( $d_{100}=1.67$ ) HAp, C
800	HAp, B-TCP	HAp, B-TCP	HAp	HAp, C	HAp, B-TCP	HAp, C
900	$\beta$ -TCP, CPP	$\beta$ -TCP, CPP	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C
1000	$\beta$ -TCP, CPP	$\beta$ -TCP, CPP	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C
1100	$\beta$ -TCP, CPP	$\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C
1150	$\beta$ -TCP, CPP	$\beta$ -TCP, CPP	HAp, $\beta$ -TCP	HAp, $\beta$ -TCP, C	HAp, $\beta$ -TCP, C	HAp, $\beta$ -TCP, C

$d_{100}$ [nm] : LCP の(100)面間隔、HAp : ヒドロキシアパタイト、 $\beta$ -TCP :  $\beta$ 型リン酸三カルシウム、CPP : ピロリン酸カルシウム、C : 熱分解カーボン