

熱源を用いない 新規ガラス作製法および構造評価

SATテクノロジー・ショーケース2026

■はじめに

リン酸塩ガラスは、リン酸塩（網目形成酸化物、NWF）、無機イオン（網目修飾酸化物、NWM）および中間酸化物から構成される。NWFの含有量がNWMに比べ少ない場合、鎖状構造が形成できずにオルトリン酸塩、ピロリン酸塩のような短いリン酸塩グループから構成される。このようなガラスは、リン酸塩インパートガラスと呼ばれる。リン酸塩インパートガラスは、構成成分である無機イオンにより、細胞の機能を活性化させることから、生体材料として活用されている。これら無機イオンの含有量が極端に多い場合、オルトリン酸塩のみから構成され、オルトリン酸塩インパートガラス（OPIG）と呼ばれる。OPIGは、極端にNWFの含有量が少ないことから、従来の作製法である溶融法では作製困難である。当研究グループでは、中間酸化物を用いることで、OPIGを作製した。また、多くの無機イオンを含むことから、材料に複数の機能を持たせることに成功している。一方、中間酸化物はガラスの化学的耐久性を向上（溶解性の低下）させる。生体材料において、迅速に溶解し自身の骨に吸収置換される必要がある。したがって、中間酸化物を用いないガラスの作製が求められる。そこで、ビーズミル処理に注目した。ビーズミル処理は、ビーズを用いて粉碎を行うことで、試料に高エネルギー一付加可能な処理である。この処理により、材料の非晶質化が可能である。加えて、熱源を用いず、簡便なプロセスである。本研究では、原料に β -型リン酸三カルシウム（ β -TCP、リン酸塩の含有量が極端に低い）を用いることで、中間酸化物を含まないOPIGの作製およびその構造を解析した。

■活動内容

1. 実験方法

β -TCP 5 g、エタノール 5 mL、ジルコニアビーズ（直径 1 mm）を遊星ボーラミル用ジルコニア容器に入れ、遠心加速度 78 G（公転速度：1000 rpm）でビーズミル処理を行った。78 G での処理時間（x）は、5~720 分で行った。ビーズミル処理中は容器内の温度が 60 °C 以下になるように制御した。ビーズミル処理後の粉末は、回収し 70 °C で乾燥させた。サンプル名は、78G-x ($x = 5 \sim 720$) とした。得られたサンプルは、ICP-OES にて組成分析、XRD、Raman 分光法、 ^{31}P -MAS-NMR により構造解析を行った。

代表発表者
所 属

辻 佳樹（つじ よしき）
中部大学大学院
産業技術総合研究所

問合せ先

〒463-8560
愛知県名古屋市守山区桜坂 4 丁目 205 番地
TEL: 050-3522-7786
E-mail : sungho.lee@aist.go.jp

2. 実験結果

●ガラス作製プロセス

78G-x の XRD パターンより、処理時間の増加に伴い結晶由来のピーク強度が減少し、30~40° 附近にアモルファス相に由来するハローピークが確認された。特に 78G-720 は、ハローピークのみが確認された。Raman スペクトルより、920~980 cm⁻¹ 附近に β -TCP のリン酸基に由来するピークが確認され、処理時間の増加に伴い強度が減少した。一方、940 cm⁻¹ 中心のプロードなピーク強度は処理時間の増加に伴い大きくなかった。リン酸基の由来のピークがプロードになることは、リン酸基周辺の結合状態の多様化に起因しており、アモルファス相の形成を示唆する。 ^{31}P MAS-NMR の結果より、処理時間の増加に伴い結晶由来のピーク面積比は減少し、アモルファス由来のピーク面積比は増加した（オルトリン酸塩由来）。78G-x のアモルファス化度（アモルファス由来のピーク面積/全ピーク面積）は、処理時間の増加に伴い向上し、78G-720 は 100 % に至った。ICP-OES により求めた 78G-720 の組成は、CaO が 74.6 mol%、P₂O₅ が 25.4 mol% であり、溶融急冷法では非常に作製が困難な組成であった。以上より、中間酸化物を含まないオルトリン酸塩インパートガラス（78G-720）の作製に成功した（図）と言える。

●構造評価

β -TCP のリン酸基は、結晶構造中にて、向かい合っているサイト（P(2, 3)）と単独のサイト（P(1)）が存在する。78G-x の NMR スペクトルより、結晶由来の 16 ピークをこれら 2 つのサイトに分類した。処理時間の増加に伴い、これら 2 つのピークは減少した。向かい合っているサイトの減少率は、単独で存在しているサイトに比べ大きかった。したがって、ボーラミル処理により、結晶構造中の向かい合ったサイトの間が破壊されながら、アモルファス化が進行することで、OPIG が作製可能になると考えられる（図）。

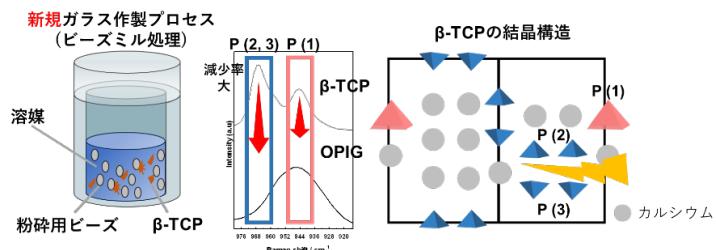


図. ビーズミル処理のプロセスイメージおよび構造評価

■キーワード：
 (1) リン酸塩ガラス
 (2) ビーズミル処理
 (3) 生体材料

■共同研究者：

(産業技術総合研究所) 李誠鎬*・永田夫久江
 (中部大学) 櫻井誠
 (名古屋工業大学) 春日敏宏