

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、リン酸塩インバートガラスと呼ばれる。リン酸塩インバートガラスは、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バートガラス（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熔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、ビーズを用いて粉砕を行うことで、試料に高エネルギー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）を遊星ボール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=5～720）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、³¹P-MAS-NMR により構造解析を行った。

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° 付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 付近に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 中心のブロードなピーク強度は処理時間の増加に伴い大きくなった。リン酸基の由来のピークがブ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。³¹P 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は25.4 mol%であり、熔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バートガラス（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、ボールミル処理により、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）。

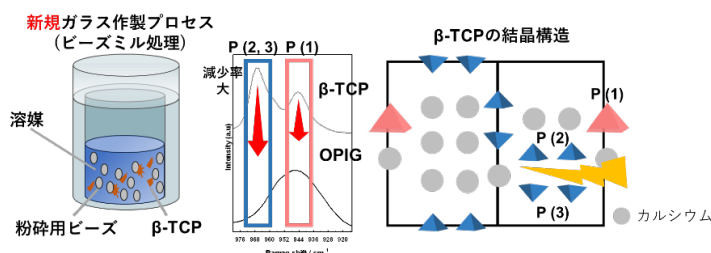


図. ビーズミル処理のプロセスイメージおよび構造評価

代表発表者 辻 佳樹（つじ よしき）

所属 中部大学大学院
産業技術総合研究所

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

■ 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