

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25350554

研究課題名(和文) 新生骨置換を促進するリン酸三カルシウム系セラミック材料の開発と評価

研究課題名(英文) Development and evaluation of tricalcium phosphate-based ceramic material having osteogenesis promoting action

研究代表者

橋本 和明 (HASHIMOTO, Kazuaki)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：90255159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、生体の必須元素を用いて、型リン酸三カルシウム(-TCP)構造中のCaサイト(陽イオンサイト)に1価、2価および3価金属イオンの各種金属イオンおよびPサイト(陰イオンサイト)に各種酸素酸塩イオンを同時固溶させた、-TCP焼結体の創製法の確立と材料物性を評価した。また、得られた焼結体について各種評価溶液に対する溶解性、骨芽細胞および破骨細胞等を用いた材料と細胞との相互作用を評価した。

研究成果の概要(英文)：In this study, Ca site (cation site) in type tricalcium phosphate (-TCP) was substituted to monovalent, divalent or trivalent metal ions using a living body essential element and P site (anion site) was simultaneously substituted to various oxyacid salt ions. The obtained substituted solid solution was established the manufacturing method of the sintering body. In addition, the obtained sintering bodies were evaluated for solubility using various solution, for the interaction with the osteoblasts and the osteoclast cell.

研究分野：バイオセラミックス

キーワード：バイオセラミックス リン酸三カルシウム 生体吸収性材料 置換固溶体

1. 研究開始当初の背景

生体硬組織用材料には生体不活性材料と生体活性材料とがある。生体不活性材料には生体と反応を起こさない Co-Cr 合金, SUS, Ti および Ti 合金などの金属材料, アルミナやジルコニアなどの酸化物セラミックスがあり, 一方の生体活性材料にはバイオガラス(リン酸塩系ガラス), 水酸アパタイト (HAp) およびリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: TCP) などのリン酸カルシウム系セラミックスが知られている。現在, 機械的な強度に優れる金属材料やアルミナセラミックスは関節などの大きな応力がかかる部位に利用され, 機械的な強度の低いリン酸カルシウム系セラミックスは大きな応力のかからない部位のインプラント材や骨欠損部の充填材などに利用されている。

このような骨などの硬組織用生体材料への利用には力学的な生体親和性も重要であり, 骨と同等の弾性率と 2~3 倍程度の機械的強度をもつことが理想といわれている。本研究のリン酸カルシウム系セラミックスは, アルミナやジルコニアなどのセラミックスに比べて弾性率が低く, その微構造を制御し, 他の材料と複合化することで骨と類似した機械的な特性を有する材料創製が期待できる。また, リン酸カルシウム系セラミックスのうち, リン酸三カルシウム (TCP) セラミックスは生体内崩壊性という性質をもち, 同質の HAp セラミックスに比べて生体内での溶解性が高く, 移植後に生体内で溶解して逐次新生骨に置換することが報告されている。骨の再生や再建を期待する上で, TCP 系セラミックスのように生体内で吸収されながら自家骨の形成を促す材料は理想的な生体材料といえる。さらに TCP 系セラミックスの特長には, HAp を焼結する場合には構造内にある OH (構造水) の揮発に注意しながら限られた焼結条件および装置で行わなければならない。しかし, TCP の場合には, 容易に常圧焼結できる利点があり, 製造プロセスからも非常に魅力的な材料といえる。しかし, 現在の TCP セラミックスには, 生体内での高すぎる溶解性によって, 溶出した過剰な無機成分がインプラントされた周囲の組織に炎症や損傷を引き起こすなどの問題点がある。また, 材料の溶解性と新生骨の形成能との違いにより, 新生骨の発達状況や骨と材料との接着状態, 材料強度などにも影響を及ぼすことが十分に考えられ, これらのバランスをとることが生体吸収性セラミックスの開発の重要なポイントと考えられる。

2. 研究の目的

インプラント材料として骨吸収性を有して生体骨と早期に置換するセラミック

系骨代替材料が注目されている。このような性質をもつものに β -TCP セラミックスがある。この研究のポイントには, 生体の必須元素を用いて β -TCP の新たな固溶体を形成させ, β -TCP の生体内崩壊性と材料強度を制御し, インプラントとして使用する際に生体内で材料の再骨折や過大な吸収等が起こらない材料デザインをすることにある。(1) β -TCP 構造中の Ca サイト(陽イオンサイト)に 1 価, 2 価および 3 価金属イオンの各種金属イオン, および P サイト(陰イオンサイト)に各種酸素酸塩イオンを同時固溶させた β -TCP 焼結体の創製法(固溶および焼結メカニズム)の確立と材料物性を評価する。(2) 得られた各種 β -TCP 固溶体組成の焼結体を用いて生理食塩水およびヒトの体液とほぼ同じ無機イオン濃度を有する擬似体液に浸漬した溶解性, 骨芽細胞および破骨細胞等を用いた材料と細胞との相互作用を *in vitro* 評価する。

3. 研究の方法

(1) TCP ($\text{Ca}_{21}(\text{PO}_4)_{14}$; 空孔)の原料である CaCO_3 , CaHPO_4 と Ca サイト添加イオン (M) または P サイト添加イオン (A) とを所定の配合比率 ($(\text{Ca}+\text{M})/(\text{P}+\text{A})=1.5714$ (モル比)) になるように混ぜ, $800^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$ の加熱条件で固相反応させて金属イオン固溶リン酸三カルシウム(金属イオン固溶 β -TCP)を得る。この際に Ca サイト添加イオン (M) として, 一価陽イオンとして Na^+ イオン, K^+ イオンを, 二価陽イオンとして Mg^{2+} イオンを, 三価陽イオンとして V^{3+} イオン, Fe^{3+} イオンをそれぞれ用いる。また, P サイトイオン (A) として SiO_4^{4-} イオン, VO_4^{3-} イオン, SO_4^{2-} イオンを配合する。得られた固溶体の評価には X 線回折装置で結晶相の同定, 内部標準法による格子定数の精密測定を行う。また, 固溶したイオンの原子位置などの結晶構造評価には, 構造解析ソフトを用いて結晶学データを算出し, その固溶メカニズムを解明する。

(2) 金属イオン固溶 β -TCP セラミックスの焼結状態を評価する。また, 得られた焼結体の微構造等を調べることで焼結挙動を明らかにする。さらに得られたセラミックスの三点曲げ強さ, 圧縮強さ等を調べ, 焼結条件および添加イオンの固溶による β -TCP セラミックスの機械的強度を評価する。

(3) 得られた β -TCP セラミックスおよび金属イオン固溶 β -TCP セラミックスについて, 生体温度条件下で純水, 生理食塩水, 酢酸緩衝溶液, 擬似体液 (SBF) などの各種水溶液中に浸漬し, それらの溶解性および HAp 形成能を評価する。さらにマウス頭蓋骨由来の骨芽細胞様細胞 (MC3T3-E1 または ST2) とマウスの骨髄よ

り樹立したマクロファージ様細胞 (C7) から分化した破骨細胞を用いて、それらをセラミックス表面上に播種し、37℃, CO₂ 雰囲気下で共培養する。骨芽細胞様細胞および破骨細胞の接着や有走性、増殖の挙動を観察し、それぞれの細胞から産生されるALP活性またはTRAP活性を測定し、添加イオンが及ぼす骨芽細胞および破骨細胞の共培養への影響を評価する。

4. 研究成果

(1) S 固溶リン酸三カルシウムの調製

P サイトに S を固溶させた試料の XRD の結果から、作製した試料は β -TCP の回折ピークと一致した。また、いずれの回折ピークも S の増加にともない低角側にシフトしていたことから固溶体の形成が示唆された。FT-IR 測定の結果からは PO₄ 基に帰属する吸収および SO₄ 基に帰属する吸収の両方が確認され、S の増加にともない SO₄ 基に帰属する吸収は増加した。これらの結果から作製した試料は P⁵⁺ イオンに S⁶⁺ イオンが置換した β -TCP 構造であることを明らかにした。図 1 にこれらの試料の格子定数の変化を示す。

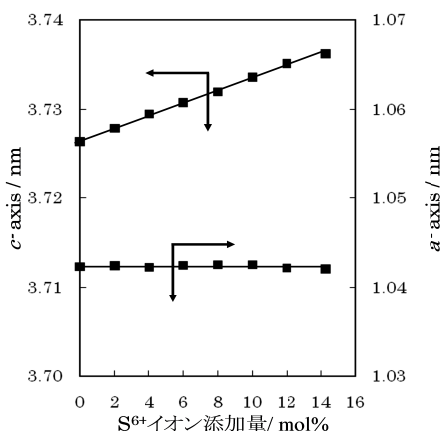


図 1 S 添加量の異なる仮焼粉末の格子定数

図 1 より a 軸は S 添加量に関わらず一定であったが、c 軸は S 添加量の増加にともない直線的に増加し、その固溶限界は β -TCP の全 P サイトにおける P(1) サイトの 14.28mol% に一致した。すなわち、S⁶⁺ イオン添加量 14.28mol% まで一定の変化を示したことは、全 P サイトにおける P(1) サイトの計算上の割合と同じであることから、S⁶⁺ イオンは P(1) サイトに置換固溶したと考えられる。また、a 軸が直線的に増加した理由は、Ca(4) サイトが固溶体の形成によって空孔になることにより陰イオンサイトと陽イオンサイト同士の結合が弱まったため、陰イオンと陽イオンとの結合間距離が離れ、c 軸が直線的に増加したと考えられた。この固溶体の化学組成は Ca₂₀Na₂(PO₄)₁₄ から Ca₂₀Na₂(PO₄)₁₂(SO₄)₂ に変化した (Na⁺+P⁵⁺

+S⁶⁺)。

これらの S を固溶した試料の *in vitro* における溶解性を評価した。その試験の結果から、S 添加量の増加とともに試験体からの Ca²⁺ イオン溶出濃度は増加した。このことから固溶体の形成によって SO₄²⁻ イオンと空孔の増加により、 β -TCP 構造の安定性が低下したためにその溶解性は増大したと考えた。

これらの固溶体を焼結原料粉体として、その焼結性について検討した。かさ密度、曲げ強さおよび焼結体の微構造観察から、焼結温度、焼結時間を上げることで密化が促進したが、粒成長も促進した。これらの条件のうちで、S 6mol% 添加、1200℃, 24h の常圧焼結条件において、最もかさ密度が高く、開気孔率が低く、粒子径のそろった焼結体となった。

さらに本実験で作成した固溶体の焼結体について、細胞毒性実験を行った。試験方法は ISO 10993-1 を規定とし、試験対象に陽性および陰性対照材料を使用した。これらと試験試料を培地に 0.1 g·ml⁻¹ 含浸させ 24 時間培養し試料抽出液を調製した。それらと V79 細胞を 1×10² cells·ml⁻¹ 播種した後に 6 日間培養した。その後、ギムザ染色により、基本培地のみで培養した細胞のコロニー数をコントロールとして相対コロニー形成率を求めた。その結果、いずれの試料においても細胞毒性は認められず、良好なコロニーを形成した。

(2) Si 固溶リン酸三カルシウムの調製

本研究では β -TCP に骨形成を誘導する働きがある Si を固溶させることを目的とした。なお、 β -TCP の P 位置に Si を固溶させる場合 P 元素と Si 元素の価数の違いがあることから、同時に電荷補償も考慮する。

Si を固溶させた β -TCP を作製するために、P 源に (NH₄)₂HP₄ を、Ca 源に CaCO₃ を、Mg 源に MgO を、Na 源に Na₂CO₃ を、Si 源に SiO₂ を出発原料としてもちい、(Ca+Mg+Na)/(P+Si) モル比が 1.571 となるように配合し、Ca(5) サイトに Mg イオンを 9.1 mol% あらかじめ固溶させておき、電荷補償のために空孔を Na イオンに置き換え、P(1) サイトに Si が固溶するように、Na イオン添加量を 0~4.6 mol%、Si 添加量を 0~7.1 mol% と変化させて配合した。原料の配合比を表 1 に示す。配合した試料は、ボールミルで 48 時間湿式混合した後、大気中で 900℃, 12 時間仮焼した。その後、一軸加圧成形 (32 MPa) および CIP 成形 (200 MPa) で成形を行い、大気中で焼成温度を 1000℃~1150℃ と変化させ、焼成時間 24 時間の条件で焼成して焼結体を作製した。

Si 添加量を変化させて作製した β -TCP 仮焼粉末の XRD 結果より、仮焼粉末

は -TCP の回折ピークと一致した。

陰イオン		陽イオン			
Si イオン /mol%	P イオン /mol%	Na イオン /mol%	空孔	Ca イオン /mol%	Mg イオン /mol%
置換サイト/席占有率		置換サイト/席占有率			
P(1)/0-0.5	P(1)/1.0-0.5 P(2)/1.0 P(3)/1.0	Ca(4)/0-0.5	Ca(4)/0.5-0	Ca(1)/1.0 Ca(2)/1.0 Ca(3)/1.0 Ca(4)/0.5	Ca(5)/1.0
0	100	0	4.6	86.4	9.1
1.0	99.0	0.6	3.9	86.4	9.1
2.0	98.0	1.3	3.2	86.4	9.1
3.0	97.0	1.9	2.6	86.4	9.1
4.0	96.0	2.5	2.0	86.4	9.1
5.0	95.0	3.1	1.4	86.4	9.1
6.0	94.0	3.8	0.7	86.4	9.1
7.1	92.9	4.6	0	86.4	9.1

(Ca+Na+Mg+□)/(P+Si)モル比=1.571

Si (mol%) = Si / (P + Si), Na (mol%) = (Ca+Mg+Na+□)

表 1 Si 添加量を変化させた原料配合

また、FT-IR スペクトルにより、すべての試料に PO₄ 基に帰属される吸収を認め、Si イオンを添加した試料で SiO₄ 基に帰属される吸収を認めた。これらのことから作製した仮焼粉末は Si が固溶した -TCP であると考えられた。図 2 に格子定数の測定結果を示す。図から Si 添加量が増加するにともない a 軸が直線的に増加したことから P(1)位置に Si が、c 軸が直線的に減少したことから空孔に Na イオンがそれぞれ固溶したと考えられた (+P⁵⁺ Na⁺+Si⁴⁺)。

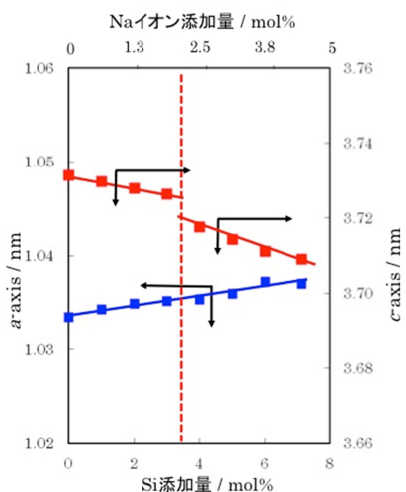


図 2 Si 添加量の異なる仮焼粉末の格子定数

つぎに焼結体の開気孔率とかさ密度の測定結果を示す。図 3 に三点曲げ試験結果を示す。図から 1100 °C の条件で Si 添加量 1~3 mol% において焼結体の機械的強度が高くなった。機械的強度の高い試料では、見かけ密度が高く、気孔率が低くなり、さらに SEM による微構造観察では、Si を添加した焼結体は粒子径が小さくなることを認めた。したがって Si を -TCP に固溶させることによって、粒子径や気孔率などの焼結性に影響を及ぼすこ

とを明らかにした。

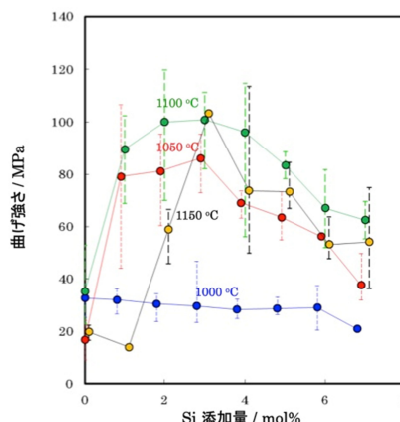


図 3 Si 添加量の異なる焼結体の曲げ強さ

本研究では、-TCP の調製時に骨形成を誘導する働きがあるとされる Si を 1-3 mol% 固溶させることで、生体骨の皮質骨と同等な 100MPa 程度の機械的強度をもった焼結体が得られることを明らかにした。また、金属イオンの置換固溶によって材料の溶解性の制御もできることを明らかにした。

(3) V 固溶リン酸三カルシウムの調製

本研究では -TCP に細胞活性に影響するといわれている V を置換固溶させることを目的とした。この V (バナジウム) は、三価と五価となるために -TCP の Ca 位置と P 位置とに同時に置換することが予想できることから、その固溶メカニズムを明らかにした。また、V の置換固溶によって焼結性の向上も認められた。

(4) Na または K 固溶リン酸三カルシウムの調製と *in vitro* 細胞評価

Na および K は 型リン酸三カルシウムに置換固溶することを明らかにした。また、得られた固溶体の化学的な溶解性を抑制したが、骨様細胞との親和性は高かった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

橋本和明, 金属イオン置換による型リン酸三カルシウムの溶解性制御, バイオマテリアル-生体材料-, 査読無, 34, (2016) pp.58-61
Kazuaki Hashimoto, Naoyuki Matsumoto, Hirobumi Shibata, Control of beta-tricalcium phosphate biomaterial properties by metal-ion-substitution, Phosphorus Research Bulletin, 査読有, 29, (2014) pp.21-30.

DOI:10.3363/prb.29.21

橋本和明, バイオセラミックスの組成制御による高機能化, PHOSPHORUS LETTER, 査読無, 81, (2014) pp.40-50

[学会発表] (計 27 件)

史冠男, 大野正弘, 柴田裕史, 橋本和明, リン酸カルシウムを担体としたハイパーサーミアに用いる磁性材料の調製, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 03 月 14 日 ~ 2016 年 03 月 16 日, 早稲田大学 (東京都新宿区)

Ikuho Watanabe, Hirobumi Shibata, Kazuaki Hashimoto, Preparation of a sintered body of β - Ca_2SiO_4 / β - NaCaPO_4 solid solution as new bioceramics, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15 日 ~ 2015 年 12 月 20 日, ハワイ (米国)

Asuka Muto, Hirobumi Shibata, Kazuaki Hashimoto, Cellular evaluation of beta-tricalcium phosphate doped with potassium or sodium, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15 日 ~ 2015 年 12 月 20 日, ハワイ (米国)

Yasutaka Sekiguchi, Hirobumi Shibata, Kazuaki Hashimoto, Effect of the Vanadium Ion on the Property of β -Tricalcium Phosphate Ceramics, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15 日 ~ 2015 年 12 月 20 日, ハワイ (米国)

Kazuaki Hashimoto, Yasutaka Sekiguchi, Nobuyuki Tomizawa, Hirobumi Shibata, Fabrication of β -Tricalcium Phosphate Ceramic Substituted with Silicon, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), 2015 年 12 月 15 日 ~ 2015 年 12 月 20 日, ハワイ (米国)

Kazuaki Hashimoto, Yasutaka Sekiguchi, Nobuyuki Tomizawa, Hirobumi Shibata, Fabrication of β -Tricalcium Phosphate Ceramic Substituted with Silicon, 15th Asian BioCeramics Symposium (ABC2015) (招待講演), 2015 年 12 月 09 日 ~ 2015 年 12 月 11 日 東京医科歯科大学 (東京都文京区)

Y. Sekiguchi, H. Inoue, H. Shibata,

K. Hashimoto, Effect of the Vanadium Ion on the Property of β -Tricalcium Phosphate Ceramics, 15th Asian BioCeramics Symposium (ABC2015), 2015 年 12 月 09 日 ~ 2015 年 12 月 11 日 東京医科歯科大学 (東京都文京区)

武藤明日香, 柴田裕史, 橋本和明, ナトリウムまたはカリウム固溶 β 型リン酸三カルシウム焼結体上における細胞評価, 第 37 回日本バイオマテリアル学会, 2015 年 11 月 09 日 ~ 2015 年 11 月 10 日, 京都テルサ (京都府京都市)

史冠男, 大野正弘, 柴田裕史, 橋本和明, リン酸カルシウムを担体としたハイパーサーミアに用いる磁性材料の調製及び発熱の検討, 第 37 回日本バイオマテリアル学会, 2015 年 11 月 09 日 ~ 2015 年 11 月 10 日, 京都テルサ (京都府京都市)

渡部いくほ, 稲川敬之, 柴田裕史, 橋本和明, β 型ケイ酸二カルシウムと β 型リン酸カルシウムナトリウムの複合焼結体の作製と評価, 無機マテリアル学会 第 131 回学術講演会, 2015 年 11 月 05 日 ~ 2015 年 11 月 06 日 愛知県産業労働センターウインクあいち (愛知県名古屋市)

史冠男, 大野正弘, 柴田裕史, 橋本和明, リン酸カルシウムを担体としたハイパーサーミアに用いる磁性材料の調製, 第 25 回無機リン化学討論会, 2015 年 09 月 28 日 ~ 2015 年 09 月 29 日, 山形大学 (山形県米沢市)

渡部いくほ, 柴田裕史, 橋本和明, ナトリウムイオン固溶 β 型リン酸三カルシウムとマグネシウムイオン固溶 β 型リン酸三カルシウムとの二相混合焼結体の作製と評価, 第 25 回無機リン化学討論会, 2015 年 09 月 28 日 ~ 2015 年 09 月 29 日, 山形大学 (山形県米沢市)

武藤明日香, 柴田裕史, 橋本和明, ナトリウムまたはカリウム固溶 β 型リン酸三カルシウム焼結体上における細胞評価, 無機マテリアル学会 第 130 回学術講演会, 2015 年 06 月 04 日 ~ 2015 年 06 月 05 日, 日本大学 (千葉県習志野市)

玉川繁孝, 柴田裕史, 橋本和明, ポリマーフォームを鋳型とした連通孔を有する β 型リン酸三カルシウム多孔体の調製, 日本セラミックス協会生体関連材料部会 第 18 回生体関連セラミックス討論会, 2014 年 12 月 05 日, 大阪府立大学 I-site なんば (大阪府大阪市)

渡部いくほ, 柴田裕史, 橋本和明,

型リン酸三カルシウムとその固溶との二相混合焼結体の作製と評価, 日本セラミックス協会生体関連材料部会 第18回生体関連セラミックス討論会, 2014年12月5日, 大阪府立大学 I-site なんば(大阪府大阪市) 富澤延行, 柴田裕史, 橋本和明, ケイ素固溶 型リン酸三カルシウム焼結体の評価, 日本セラミックス協会生体関連材料部会 第18回生体関連セラミックス討論会, 2014年12月5日, 大阪府立大学 I-site なんば(大阪府大阪市)

関口康剛, 井上博貴, 柴田裕史, 橋本和明, パナジウムイオンを固溶させた 型リン酸三カルシウム固溶体の物性に及ぼすバナジウムの価数の影響, 無機マテリアル学会 第129回学術講演会, 2014年11月20日~2014年11月21日, アバンセ(佐賀県佐賀市)

橋本和明, 関口康剛, 柴田裕史, 井上博貴, 松本尚之, 三橋弘幸, 石川雅文, 目黒嵩, 福山茂雄, 関あずさ, 型リン酸三カルシウム固溶焼結体の物性にバナジウムイオンの価数が与える影響, 第24回無機リン化学討論会, 2014年09月25日~2014年09月26日, 高知会館(高知県高知市) 富澤延行, 柴田裕史, 橋本和明, 型リン酸三カルシウムへのケイ素固溶とその焼結体の物性評価, 第24回無機リン化学討論会, 2014年09月25日~2014年09月26日, 高知会館(高知県高知市)

渡部いくほ, 柴田裕史, 橋本和明, 型リン酸三カルシウムとナトリウム固溶 型リン酸三カルシウムとの二相混合焼結体の作製と評価, 無機マテリアル学会 第128回学術講演会, 2014年06月05日~2014年06月06日, 日本大学理工学部(東京都千代田区)

⑲ 玉川繁孝, 柴田裕史, 橋本和明, ウレタンフォームを鋳型とした連通孔を有する 型リン酸三カルシウム多孔体の調製, 無機マテリアル学会 第128回学術講演会, 2014年06月05日~2014年06月06日, 日本大学理工学部(東京都千代田区)

⑳ 橋本和明, 骨成分の微量金属をリン酸カルシウムセラミックスに固溶させた材料, ニューセラミックス懇話会 バイオ関連セラミックス分科会 第45回研究会(招待講演), 2014年05月23日, 大阪市中央公会堂(大阪府大阪市)

㉑ 井上博貴, 柴田裕史, 橋本和明, パナジウムイオン固溶 型リン酸三カルシ

ウムの細胞評価, (公社)日本セラミックス協会 2014年年会, 2014年03月17日~2014年03月19日, 慶應義塾大学(神奈川県横浜市)

㉒ Nobuyuki Tomizawa, Hirobumi Shibata and Kazuaki Hashimoto, FABRICATION OF - TRICALCIUM PHOSPHATE CERAMICS SUBSTITUTED WITH SILICON, 13th Asian Bioceramics Symposium, 2013年12月04日~2013年12月06日, Japan (kyoto) Kyoto University

㉓ Hashimoto Kazuaki, Shibata Hirobumi, Meguro Takashi, Fukuyama Shigeo, Ishikawa Masafumi, Seki Azusa, Fabrication and Evaluation of High Density Beta-Tricalcium Phosphate Ceramics Doped with Vanadium Ion, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM 2013), 2013年10月27日~2013年10月31日, France (Rennes) University of Rennes 1

㉔ 富澤延行, 川崎梨奈, 柴田裕史, 橋本和明, ケイ素イオン固溶 型リン酸カルシウムの作製と評価, 第23回無機リン化学討論会, 2013年09月19日~2013年09月20日, 松江テルサ(島根県松江市)

㉕ 橋本和明, 結晶化学的材料設計による各種金属イオンを置換固溶させたリン酸三カルシウムに関する研究, 第23回無機リン化学討論会(招待講演), 2013年09月19日~2013年09月20日, 松江テルサ(島根県松江市)

[産業財産権]

出願状況(計1件)

名称: 生体材料セラミックス焼結体およびその製造方法

発明者: 橋本和明, 柴田裕史, 富澤延行

権利者: 千葉工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-51459

出願年月日: 2014年03月14日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 和明 (HASHIMOTO, Kazuaki)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号: 90255159