

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05132

研究課題名（和文）マグネシウム/リン酸カルシウム積層複合材の創製

研究課題名（英文）Fabrication of magnesium/calcium phosphate lamellar composite

研究代表者

池尾 直子（IKEO, Naoko）

神戸大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80647644

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本課題の遂行により、マグネシウム/リン酸カルシウム積層複合材の創製に成功した。さらに、加工条件の最適化により、リン酸カルシウムの体積率や構造を任意に制御できることを示した。複合材料の降伏強度および分解抵抗はリン酸カルシウムの体積率に依存して一次関数的に増加することが確認された。これは、リン酸カルシウムの体積率を制御することで、意図した特性を有するマグネシウム/リン酸カルシウム複合材が作製可能であるといえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

整形外科領域において、生体内分解性デバイスの需要は高い。また、生体骨組織は体を支持するために、異方的な構造を示すため、骨組織の異方性に合わせたデバイスの開発がQOLの向上に有効であることが明らかとなっている。本研究により、骨類似の異方性を示し、骨との親和性の高い生体内分解性材料が開発できた。本材料を用いたデバイスの開発は、使用者のQOL向上につながると考えられる。

研究成果の概要（英文）：I succeeded in development of magnesium/calcium phosphate laminated composite. Furthermore, it was shown that the volume fraction and position of calcium phosphate can be arbitrarily controlled by optimizing the processing conditions. It was confirmed that the yield strength and degradation resistance of the composite increased linearly with the volume fraction of calcium phosphate. It can be said that magnesium/calcium phosphate composites with the intended properties can be fabricated by controlling the volume fraction of calcium phosphate.

研究分野：医療用金属材料学

キーワード：生体内分解性材料

1. 研究開始当初の背景

骨折の治療およびそれにとまなう機能回復にあたっては、骨固定用デバイスを用いた組織の密着・固定が非常に有効である。現在は、チタンやステンレスなどの金属製デバイスの使用例が極めて多いが、これは金属が強度および靱性に優れるためである。一方で、六方最密構造をとるチタン合金のヤング率は 110GPa 程度、ステンレスのヤング率は 200 GPa 程度であり、骨のヤング率が 5-30GPa 程度であることと比較すると極めて高い。このため、現行の金属製デバイスの埋入は、治療部位における応力遮蔽現象の発現につながる。これはデバイス周辺での骨組織における骨量・骨密度の低下を意味し、デバイスの埋入による[Y. Noyama et al., 日本金属学会誌, 76 (2012), pp. 468-473]。また、生体組織とチタン基材料やステンレス間での X 線吸収係数および磁化率の大きな相違は、X 線 CT 画像および MRI 画像における、デバイス埋入周囲へのアーティファクト発生をもたらし、患部の詳細な画像診断を困難にする。以上の問題の解決手段として、近年世界的に、マグネシウムなどの生体内分解性金属からなる医療用デバイスの開発が進められている。しかしながら、純マグネシウム鑄造材の降伏強度は純チタンの降伏強度の 3 分の 1 以下である。また、純マグネシウムの分解速度は速く、生体材料として使用するには、分解速度の抑制すなわち耐食性の向上が求められる。

そこで近年、強度および耐食性に優れる異種材料との複合化による強度および耐食性の同時向上が解決策として広く研究されている。中でも、ヒトの骨組織に存在し、生体内安全性の高いリン酸カルシウムを強化粒子とするマグネシウム/リン酸カルシウム複合材には大きな注目が集まっている。ただし、材料の作製過程において、図 1 に示すように、強化粒子が凝集した場合には、容易に破断、また降伏応力がさほど上昇しない[N. Ikeo et al.; Materials Letters, 241 (2019), 96-99]。また、生体内分解性についても、強化粒子の均一分散による、マグネシウムの局所分解抑制への寄与が確認されている[N. Ikeo et al.; Materials Letters, 241 (2019), 96-99]。以上の結果は、コンポジットの分散状況の制御が、諸特性の向上に寄与することを示唆する。しかしながら、従来の研究においては、強化粒子の添加量の影響を明らかにするものがほとんどであり、マグネシウム/リン酸カルシウム複合材の構造制御によるコンポジットの諸特性への影響の解明は充分ではない。

一方で、本デバイスを埋入する生体骨は、生体に負荷される荷重を支持するために、異方的な構造を有する[T. Nakano et al.; Bone, 51 (2012), 741-747]。骨組織における異方性を考慮したデバイスの設計は、埋入後の周囲組織の早期再建につながるということが報告されている。したがって、QOL を向上しうる医療用デバイスの開発には、骨組織の異方性を考慮した素材の開発が極めて重要である。

2. 研究の目的

金属基複合材料の諸特性には、その構造および微細組織が大きな影響を及ぼす。しかしながら、現在は、マグネシウム/リン酸カルシウム複合材には、粉末冶金的手法や、鑄造による材料の創製が多数行われている。しかしながら、これらの手法は、リン酸カルシウム粒子の均一分散を目的とするものであり、複合材の構造を任意に制御することは非常に難しい。

粉末冶金法および鑄造法と異なる金属材料の複合材化の手法としては、摩擦攪拌接合や重ね接合圧延法などの強ひずみ加工による、金属バルク材の固相熱間接合が挙げられる。中でも、重ね接合圧延法は、異種金属を出発材料とする複合材料の構造が報告されており、材料の積層条件や圧延条件の制御などによりマグネシウム/リン酸カルシウム複合材料の構造が制御可能であると期待できる。重ね接合圧延法では、圧延条件の制御により、材料内部の微細組織が制御可能であることから、複合材料化と同時に、微細組織が制御可能であると言える。そこで本研究では、重ね圧延を活用し、異方的な構造を有するマグネシウム/リン酸カルシウム積層複合材料の作製を目指す。

さらに、本構造体の力学的性質および生体内分解性を評価するとともに、積層構造や微細組織を詳細に解析することで、複合材料の所特性の制御因子を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究ではまず、純マグネシウム合金鑄造材に対して熱間押出加工を行った。熱間押出加工条件の制御により、粒径が均質な等軸晶からなる純マグネシウム板材を得た。本板材を出発材料とした複合材料の作製手法として、まずはリン酸カルシウムの板材との重ね圧延が候補として考えら

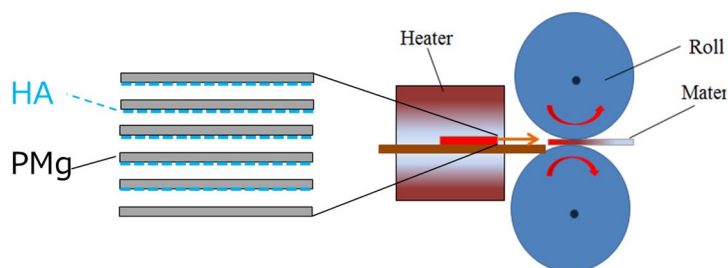


図 1 積層複合構造体作製の模式図

れた。しかしながら、リン酸カルシウムとマグネシウムの融点および延性等の諸特性は大きく異なるため、Mgを大気中にて安全に加工できる温度での重ね接合圧延だけでは、リン酸カルシウム層が破壊するなどし、複合材料の創製は難しい。そこで本研究では、まず図1に示すように、湿式法によりリン酸カルシウムを被覆した純マグネシウム板材を積層し、圧延することで、複合材料の作製を試みた。

重ね圧延材を機械加工に供することで作製した板状試験片および矩形試験片を引張試験と電気化学的試験のそれぞれに用いた。引張方向は圧延方向と平行とした。また、破壊した材料に対する、走査型電子顕微鏡を用いた破面観察により、破壊メカニズムの検討を行った。

生体内分解性の評価には、インピーダンス測定を用いた。本研究では擬似体液として、イーグル最小必須培地を使用した。

4. 研究成果

(1) マグネシウム/リン酸カルシウム複合材料の作製

異なる圧下率での重ね圧延により得られた種々のマグネシウム/ハイドロキシアパタイト複合材(HA-RB材)のRD-ND面のSEM写真を図2に示す。図中の横方向がRD方向であり、明部がリン酸カルシウム、暗部がマグネシウムである。意図したとおり、リン酸カルシウムとマグネシウムが積層した異方的な構造を有しており、リン酸カルシウムの被覆および重ね圧延が、積層複合材の作製に有効であることが示された。

圧下率が50%の場合には、マグネシウム層の上下に空隙を示す黒色領域が認められた。一方で、圧下率が70%のRB材では、このような空隙は認められなかった。また、き裂の形成なども認められない。しかしながら、圧下率80%であれば、圧延中に破断した。以上の結果は、圧延条件の最適化により、意図した異方性マグネシウム/リン酸カルシウム積層複合材料の作製に成功したことを意味する。

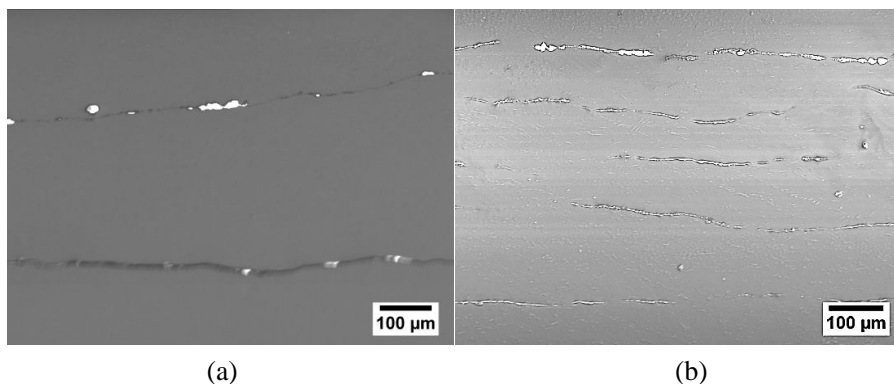


図2 作製した積層複合構造体の断面; (a) 圧下率 50%, (b) 圧下率 70%

(2) マグネシウム/リン酸カルシウム複合材料の諸特性に対する構造パラメータの影響

異なるリン酸カルシウム含有率を示す複合材を作製し、準静的ひずみ速度での引張試験により降伏強度および破断ひずみについて評価した。その結果、複合材料化にともないマグネシウム降伏強度は低下したものの、リン酸カルシウムの含有率上昇にともない、降伏強度は一次関数的に増加した。したがって、マグネシウム/リン酸カルシウム複合材料の降伏強度は並列の複合則により表現できることが明らかとなった。一方で、破断ひずみはリン酸カルシウム含有率の上昇にともない、単調に減少した。破面観察の結果、マグネシウム/リン酸カルシウム界面に沿ったき裂の形成も認められた。リン酸カルシウム含有率の上昇すなわちリン酸カルシウム/マグネシウム界面数の増加が破断ひずみの上昇に寄与したと推察される。

HA-RB材の組織観察により、複合材料化にともなう結晶粒径の変化は生じておらず、本研究で実施した複合材料化プロセスでは Particle Stimulated Nucleation は発現しないことが推察された。マグネシウム層における底面配向度の低下が確認された。複合材料化にともなう強度の低下は、この強度低下をもたらす底面配向度の低下に繋がったと考えられる。一方で、底面配向度とリン酸カルシウム含有率に相関は認められなかった。したがって、リン酸カルシウム層の導入は、マグネシウム母材のせん断応力の大きさには影響しないものの、せん断応力のベクトルに影響を及ぼし、RB材の微細組織変化が生じたものと考えられる。

また、電気化学インピーダンス試験により得られた結果の解析結果より、複合材料ではリン酸カルシウムの含有率に依存して一次関数的に分解抵抗は上昇した。以上の結果は、マグネシウム/リン酸三カルシウム複合材でも同様であった。したがって、積層複合材化にはリン酸カルシウムの種類の影響は少ないといえる。

得られた結果から、マグネシウム/リン酸カルシウム積層複合材料は、リン酸カルシウム種の選択および、リン酸カルシウム含有率の制御により機械的性質および生体内分解性の最適化が可能であり、埋入組織に合わせたデバイスの創製が可能となる材料であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Naoko Ikeo, Naoya Kawamura, Toshiji Mukai	4. 巻 63
2. 論文標題 Effect of Grain Refinement on Fatigue Properties of Mg-0.3 at%Ca Alloy in Air and Simulated Body Fluid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 69-72
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2021186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 NAOKO IKEO, Yuka Yamashita, Kana NAKANO, Toshiji MUKAI
2. 発表標題 Evaluation of mechanical properties and bio-degradability in magnesium/calcium phosphate lamellar composite
3. 学会等名 MRM2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池尾直子、山下優香、向井敏司
2. 発表標題 生体内分解性マグネシウム / -TCP積層複合構造体の創製
3. 学会等名 日本金属学会春期(第168回)講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------