The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Low-temperature Sintering Process Inspired by Biomineralization for Densification and Functionalization of Bioactive Glass Nanoparticles
Author(s)	徐, 寧浚
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/77623
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　徐　寧浚　）	
論文題名	Development of Low-temperature Sintering Process Inspired by Biomineralization for Densification and Functionalization of Bioactive Glass Nanoparticles （バイオミネラリゼーション機構を導入した低温焼結プロセスの開発とバイオナノガラスの緻密化および機能化）

論文内容の要旨

本論文は、生体内でミネラルを形成するメカニズムであるバイオミネラリゼーションに注目し、擬似体液(simulated body fluid, SBF)を用い、CaOとP_2O_5を含むバイオガラスナノ粒子に添加、数百MPa以上で加圧・加熱することで、バイオミネラリゼーション反応を生じさせ、150 °C以下の低温で緻密体を得る新規なlow-temperature mineralization sintering process (LMSP)を提案した。

第1章では、代表的な生体材料であるバイオガラス(SiO_2-CaO-P_2O_5)や様々なリン酸カルシウムの特性、バイオガラスナノ粒子の合成方法、焼結プロセスとその特徴を調査し、それらの焼結駆動力について比較すると共に、独創的なプロセスを提案し、本論文の目的と方法論を述べた。

第2章では、バイオガラスナノ粒子がサイズ効果で表面自由エネルギーが高く、反応性が高いため低温焼結を可能にすると考察し、ゾルゲル合成によりSiO_2-CaO-P_2O_5バイオガラスナノ粒子を合成した。700 °Cで仮焼することで有機物は全て除去され、非晶質ガラス相のみとなった。得られたバイオガラスナノ粒子の平均粒径は約29 nmで、特性分析結果によりLMSPの原料物質として活用できると考えられた。

第3章では、合成したバイオガラスナノ粒子にLMSP法を適用した。バイオガラスナノ粒子を25 wt%擬似体液（SBF）と混合し、120 °C、300 MPaの加熱･加圧条件で焼結したところ、バイオミネラリゼーションにより非晶質のリン酸カルシウム相がナノ粒子表面に形成し、粒界の空間を埋めることで緻密化されたバイオガラス焼結体が得られた。相対密度とビッカース硬度は、84%、2.09 GPaであり、SBF溶液未添加（53%、0.68 GPa）、超純水のみ添加（71%、1.52 GPa）で得た焼結体と比較して十分に高く、さらに550 °Cおよび850 °Cで従来法により焼結した試料より高い値を得た。 以上よりLMSPの緻密化メカニズムを解明し、低温・低コスト・低エネルギー緻密化プロセスであることを示した。

第4章では、LMSPによるバイオガラスナノ粒子の結晶化挙動を調べた。前章に比較してより多量である45 wt% SBF水溶液をバイオガラスナノ粒子と混合し、300 MPa、120 °Cの条件で12hまでLMSPを行った結果、理論密度の93%まで緻密化し、更に1050 °Cで通常の方法で焼結したバイオガラス焼結体と同等の相対密度を示した。構造を電子顕微鏡解析した結果、ヒドロキシアパタイト(HAp)がナノ結晶としてガラスナノ粒子の粒界相に形成することを明らかとした。焼結体のビッカース硬度は、2.10～4.28 GPaであり、常法での850 °C焼結体 (2.02 GPa)よりも高く、LMSP条件によりナノ結晶相を導入し、優れた特性のバルクバイオガラスを低温で得ることができる効率的な緻密化法であることを示した。

第5章では、フッ素（F）添加による低温焼結体の機能化を図った。バイオガラスナノ粒子とフッ素含有擬似体液(F-SBF)を混合し、330 MPa・120 °CでLMSPを行った結果、89%まで密度化され、ビッカース硬度は4.15 GPaまで上昇した。バイオガラスナノ粒子は炭酸およびフッ素を持つHAp ($Ca_{10-y/2}(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_{2-x}F_x$)ナノ結晶相の形成により緻密化すること、本反応で焼結体中にフッ化ケイ酸カルシウム($CaSiF_6$)、フッ化カルシウム(CaF_2)がわずかに同時形成することを明らかとした。耐酸試験の結果、フッ化物を含む焼結体は未添加焼結体より質量減少が16％低下した。

第6章では、本研究で得られた主な結果について総括した。本研究により、LMSPは低温緻密化とともに新たな特性を母材に付与することができ、機能性材料とその製造プロセスの発展に寄与することができることを初めて示した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　徐　寧浚　）			
論文審査担当者		(職)	氏　名
	主 査	教授	関野　徹
	副 査	教授	山下　弘巳
	副 査	教授	内藤　牧男
	副 査	准教授	多根　正和

論文審査の結果の要旨

本論文は、新規な低温焼結プロセスの開発を目的とし、生体内でミネラルを形成するメカニズムであるバイオミネラリゼーションを用いた Low-temperature Mineralization Sintering Process (LMSP)を新規に提案し、材料を創製すると共にその緻密化機構を明らかにしている。具体的には、バイオガラスのナノ粒子を合成し、バイオミネラリゼーションを誘導するため擬似体液(simulated body fluid, SBF)を添加して圧力 300-330 MPa、温度 120℃で加圧・加熱することで、約 90%の相対密度を持つバイオガラス焼結体を得ることに成功している。さらに LMSP により得られた焼結体の構造化機構を解明し、機能向上を実現している。本研究で得られた主な結果は以下の通りである。

（１）高い表面自由エネルギーにより粒子の表面反応性を高めるため、ゾルゲル合成により粒子径約 29 nm である SiO_2-CaO-P_2O_5 バイオガラスナノ粒子の合成に成功し、得られたナノ粒子の形態、比表面積およびガラス構造の特徴を明らかにし、LMSP へ適用可能であることを示している。

（２）合成したバイオガラスナノ粒子を 25 wt% SBF 水溶液と混合し、120℃、300 MPa の加熱・加圧条件で焼結する LMSP へ適用している。多様な構造解析を行い、バイオミネラリゼーションにより非晶質のリン酸カルシウム相がナノ粒子表面に形成し粒界の空間を埋めることでバイオガラスナノ粒子が緻密化されるとの緻密化機構を明らかにしている。さらに、SBF 溶液未添加で得た焼結体より相対密度、ビッカース硬度などの特性が十分高いことを明らかとし、本 LMSP 手法が低温・低コスト・低エネルギー緻密化プロセスであることを示している。

（３）バイオガラスナノ粒子焼結体における結晶化挙動を明らかにするために、バイオガラスナノ粒子に 45 wt% SBF 水溶液を添加して 12 h までの LMSP を行い、焼結体粒界相としてヒドロキシアパタイト(HAp)のナノ結晶が形成することを明らかにしている。さらにバイオガラスナノ粒子焼結体を理論密度の 93%まで緻密化させることに成功し、1050℃で通常の方法で焼結したバイオガラス焼結体と同等の相対密度が得られることを示している。

（４）バイオガラスナノ粒子とフッ素含有擬似体液（F-SBF）を混合し、120℃、330 MPa で LMSP を行うことで、バイオガラス低温焼結体の粒界相に炭酸およびフッ素含有 HAp（$Ca_{10-y/2}(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_{2-x}F_x$）ナノ結晶相が形成すること、この結果理論密度の 89%まで緻密化すること、同時に焼結体中にフッ化ケイ酸カルシウム($CaSiF_6$)、フッ化カルシウム(CaF_2)が微量形成することを明らかにしている。さらに、フッ化物を含む焼結体は未添加焼結体に比較して耐酸性が向上することを明らかとしている。

以上のように、本論文はバイオミネラリゼーションを用いた新規な低温焼結プロセスの提案・確立及びそのメカニズム解明と、焼結体の機能化について重要な知見を得ており、材料工学の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。