

Bi-weekly News E-Mail for

Ceramics Research Forum in Medicine, Biomimetics, and Biology

THE DIVISION

No. 1

September 1, 2000

Editor-in-Chief C. Ohtsuki, NAIST

Associate Editor S. Nakamura, Tokyo Medical Dental University

Editorial Staffs

S. Hayakawa, Okayama University

K. Ishikawa, Okayama University

M. Kawashita, Kyoto University

M. Kikuchi, NIRIM

T. Miyazaki, NAIST

M. Neo, Kyoto University

M. Ohgaki, Tokyo Medical Dental Univ.

Contents

1. MESSAGE & OPINION 3

「医用セラミックスの現状と将来」

京都大学工学研究科 材料化学専攻 小久保 正 先生

2. INFORMATION ON RESEARCH & DEVELOPMENT 5

• S.G. Griffin *et al.*, *Biomaterials*, **21**, 693-698 (2000). 「ガラス-ポリアルケノエートセメントの性質に及ぼすガラス組成の影響 その4：フッ素含有量の影響」

• M.A. Lopes *et al.*, *Biomaterials*, **21**, 749-754 (2000). 「生体用 P₂O₅系ガラス強化水酸アパタイトのヤング率およびせん断弾性率の微細構造依存性」

• M. Ferraris *et al.*, *Biomaterials*, **21**, 765-773 (2000). 「生体用ジルコニアへのコーティング」

- X. Zheng *et al.*, *Biomaterials*, **21**, 841-849 (2000). 「プラズマスプレーされた水酸アパタイト/チタン複合体コーティングの接着強度」
- L. Cléries *et al.*, *Biomaterials*, **21**, 967-971 (2000). 「レーザーアブレーション法により析出したリン酸カルシウムコーティングの力学的性質」
- H.-M. Kim *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **11**[7], 421-426 (2000). “Composition and structure of apatite formed on organic polymer in simulated body fluid with a high content of carbonate ion”
- S. -H. Rhee *et al.* *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **11**[7], 449-452 (2000). Hydroxyapatite formation on cellulose cloth induced by citric acid”

3. ANNOUNCEMENT..... 8

生体関連セラミックス討論会締め切り(9/8)迫る

日本セラミックス協会学会賞の推薦

その他

1. MESSAGE & OPINION

医用セラミックスの現状と将来

小久保 正

京都大学工学研究科 材料化学専攻

去る6月25-28日、オーストラリアのシドニーで、AUSTCERAM 2000 が開催された。オーストラリアセラミック協会が2年に1度開催するセラミックスの学術講演会である。日本やアメリカ、韓国、中国、台湾、シンガポールからも多数の参加者があった。その3日間の30セッションに及ぶプログラムの中で、医用セラミックスに関するセッションは、4セッションを占め、この国では医用セラミックスはこんなに盛んなのかとの印象を与えた。

しかし、これは、プログラム責任者の Prof. Besim Ben-Nissan の懸命の努力によるものであった。オーストラリアからの出席者の話によれば、オーストラリアでは、地下資源が豊かなので、これを輸出することにより、生活を豊かにすることができる。従って、地下資源をわざわざお金をかけてセラミックスに加工し、高機能化することなど期待されていない。中でも、医用セラミックスは、これを商品化している企業が無いので、大学や、国公立研究所の研究成果は、生かされる可能性が無い。この国の医用セラミックスは、すべて輸入に頼っており、患者は自分の体に合った物を選ぶことが困難である。

幸か不幸か、我が国は地下資源に乏しい。従って、我々は、原料を輸入し、これを加工し、付加価値を高めて、高機能のセラミックスを開発することが期待されている。幸い、我が国には、医用セラミックスを商品化している企業が8社以上ある。大学や、国、公立研究所の研究成果が生かされる道が開けている。患者は自分の体に合った国産の製品を容易に選ぶことができる。患者候補者の一人として、我々は幸せだと思う。

しかし、こんな恵まれた環境にもかかわらず、日本で使われている医用器材の80-90%は、輸入品だと言う。少なくとも医用セラミックスに関する限り、その研究は世界をリードしている。商品の品質は、世界一である。それにもかかわらずなぜ、国産品の市場占有率こんなに低いのであろうか。

日本企業の、医用セラミックスの部門の力が弱いためではなかろうか。1970年代から80年代にかけては、かなり多くの日本企業がこの分野に進出しようとした。将来、成長産業になるだろうと期待したからである。しかし、いざ取り組んでみると、実用化迄に長い期間と多額の費用を要することがわかった。この点は、医薬品と同じであるが、実用化後医薬品は大量に消費されるのに対し、医用セラミックスは、一人の患者に一度使ったら二度と使わなくて良いものをめざす。大量消費を期待できない。そこで、少数の企業が残りに、しかも、この部門の人員が抑えられた。そこで、企業は医師たちに、日

本の製品の良さを売り込む力を持つことができない。新しい製品を開発するために、人も資金も大胆につき込むことができない。

今や、日本の医用セラミックス産業は危機に立っている。日本の医用セラミック企業が、互いに協力しあって、日本製品が外国製品に優ることを多数の医師に認識させ、その市場占有率を100%にまで高めることが求められる。外国製品を追い出すだけでなく、自家骨に代えて医用セラミックスを使う医師を増やす努力も求められる。市場規模を拡大することによって、企業経営陣のこの部門に対する認識を変える必要がある。こうして余力が生み出されれば、次世代の世界をリードする新製品の開発も可能になるであろう。新製品の開発に当たっては、大学や、国公立研究所が世界をリードする研究で先導することが求められる。こうして、日本発のユニークな製品が生み出されていけば、日本はもとより外国の医師達もこれを使うことを欲し、商社がこれを世界に広めるであろう。その時、日本の医用セラミック産業は、日本の誇るべき産業となる。

もし、これに失敗すれば、日本の中から医用セラミック産業は、消え失せるであろう。その時、我々は、自分の体に合わない、輸入品の医用器材を高いお金を払って使うしかない。多額の社会保険料がこれに使われることになる。さもなくば、我々は、高価な医用器材を使うことあきらめて、寝たきりになって死を待つしかない。その介護のために、またしても多額の社会保険料が使われることになる。こうして我々は貧しくなる。

2. INFORMATION ON RESEARCH & DEVELOPMENT

- S.G. Griffin and R.G. Hill, *Biomaterials*, **21**, 693-698 (2000).

“Influence of Glass Composition on the Properties of Glass Polyalkenoate Cements. Part IV: Influence of Fluorine Content“

「ガラスーポリアルケノエートセメントの性質に及ぼすガラス組成の影響 その 4 : フッ素含有量の影響」

$4.5\text{SiO}_2\text{-}3.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.5\text{P}_2\text{O}_5\text{-}(5.0\text{-}x)\text{CaO-xCaF}_2$ を基本組成とする一連のガラスにおいて、ガラスのフッ素含有量がポリアクリル酸によるセメント形成に及ぼす影響について調べた。ガラスのフッ素含有量の増加は、ガラス転移温度を低下させることが分かった。これは、フッ素が架橋酸素を非架橋フッ素に置き換えるためである。セメントの作業時間と硬化時間は、ガラスのフッ素含有量の増加とともに減少した。圧縮強度およびヤング率は、はじめはフッ素含有量とともに増加し、その後ほぼ一定になった。破壊靱性、ひずみエネルギー開放率、および切り欠きを入れないときの破壊強度は、フッ素含有量による影響がほとんどなかった。これらの結果は、フッ素がガラス網目を崩壊させ、同時にガラスの塩基性を減少させることにより説明される。

- M.A. Lopes, R.F. Silva, F.J. Monteiro and J.D. Santos, *Biomaterials*, **21**, 749-754 (2000).

“Microstructural Dependence of Young’s and Shear Moduli of P_2O_5 Glass Reinforced Hydroxyapatite for Biomedical Applications“

「生体用 P_2O_5 系ガラス強化水酸アパタイトのヤング率およびせん断弾性率の微細構造依存性」

P_2O_5 系ガラス強化水酸アパタイト複合材料は、液相焼結過程を経て作製される。 β -TCP と α -TCP からなる第二相は、液状ガラス相と水酸アパタイトマトリックスとの反応により複合体の微細構造中に形成される。これらの複合体の動的ヤング率 E とせん断弾性率 G は、衝撃励起法により決定された。Duckworth-Knudsen 方程式により、弾性特性を示した結果は、微細構造における気孔率ならびに β -TCP と α -TCP の相対比率に関係していることが分かる。主として β -TCP 相が存在することにより、ガラス強化水酸アパタイト複合体は、未強化の水酸アパタイトより低いヤング率とせん断弾性率を示した。Duckworth-Knudsen モデルは、気孔率に対してヤング率とせん断率が指数関数的に変化することを示しており、複合体において、 E と G に対しそれぞれ 4.04 および 4.11 の多孔性補正因子 b についての数式が導かれた。これは気孔がヤング率とせん断弾性率の両方を大幅に減少させることを示している。

- M. Ferraris, E. Verné, P. Appendino, C. Moiescu, A. Krajewski, A. Ravaglioli and A. Piancastelli, *Biomaterials*, **21**, 765-773 (2000).

“Coating on Zirconia for Medical Applications“

「生体用ジルコニアへのコーティング」

高強度の生体不活性セラミックス（本文中においてジルコニアと定義されているイットリア安定化ジルコニア、 $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ ）の力学的性質と、生体活性材料の特性とを結びつけるため、いくつかのジルコニア試料にリンケイ酸塩系のガラスあるいは結晶化ガラスをコーティングした。厚さ 200~300 μm のコーティングには簡単で低コストな焼成法を用いた。それらは光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡ならびにエネルギー分散型分光器により調べられた。コーティングのジルコニアとの接着性は、せん断試験により調べられた。クラックの伝播経路を観察するために、コーティングとジルコニアとの界面においてピッカース圧子押し込みを行った。ガラスおよび結晶化ガラスコーティングの、ヒトの血しょうと同イオン濃度を有する擬似体液との反応性を、擬似体液に 37°C で 1 ヶ月浸漬後のコーティングされたジルコニア表面に形成された反応層の形態を調べることにより評価し、バルク体のガラスや結晶化ガラスのそれと比較した。

- X. Zheng, M. Huang and C. Ding, *Biomaterials*, **21**, 841-849 (2000).

“Bond Strength of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite/Ti Composite Coatings“

「プラズマスプレーされた水酸アパタイト/チタン複合体コーティングの接着強度」

水酸アパタイト(HA)の最も重要な臨床的な応用の一つとして、金属インプラント上のコーティング、特にチタン(Ti)合金基板上へのプラズマスプレーコーティングがある。しかしながら、HA とチタン合金との間の低い接着強度は、整形外科医に懸念されていた。この論文では、チタンとの複合体のコーティングを形成させることによって HA コーティングの接着強度の改善を試みた。またコーティングの生体活性も調べた。HA/Ti コーティング複合体は、Ti-6Al-4V 合金基板上に大気圧プラズマスプレー法によって作製された。HA/Ti 複合体コーティングの接着強度の評価は ASTM C-633 法によって行った。X 線回折装置と走査型電子顕微鏡によって、コーティングの相と形態を調べた。HA/Ti 複合体コーティングの生体活性は擬似体液(SBF)に浸漬することで確かめられた。得られた結果は、チタンを HA に添加することによりコーティングの接着強度が大幅に改善されることを示している。SBF 浸漬試験では、コーティングの表面は炭酸アパタイト(XPS によって確認された)によって覆われていた。これは HA/Ti コーティングの高い生体活性を示している。コーティングの生体活性はチタンの添加によっても低下しなかった。

- L. Cléries, E. Martínez, J.M. Fernández-Pradas, G. Sardin, J. Esteve and J.L. Morenza, *Biomaterials*, **21**, 967-971 (2000).

“Mechanical Properties of Calcium Phosphate Coatings Deposited by Laser Ablation”

「レーザーアブレーション法により析出したリン酸カルシウムコーティングの力学的性質」

種々の形態の非晶質リン酸カルシウムおよび結晶性水酸アパタイトコーティングをTi-6Al-4V基板にレーザーアブレーション法で析出させた。コーティングの基板に対する接着強度および破壊モードを引っかき試験ならびに走査型電子顕微鏡観察により調べた。また接着強度に及ぼす液への浸漬の効果を評価した。破壊の機構や層間剥離を起す臨界荷重はコーティングの相や構造によって大きく異なった。柱状形態を持つ水酸アパタイトコーティングは顆粒状形態を持つそれに比べて層間剥離に対する抵抗は高かった。この結果は顆粒状形態のコーティングに応力が加わらないことに関係している。

- H.-M. Kim, K. Kishimoto, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Yao, Y. Suetsugu, J. Tanaka and T. Nakamura, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **11**[7], 421-426 (2000).

“Composition and structure of apatite formed on organic polymer in simulated body fluid with a high content of carbonate ion”

アパタイト層は、以下のバイオメテック法を用いてポリエチレンテレフタレート(PET)上に形成させた。PET基板をCaOとSiO₂を主成分とするガラス粒子の上に置き、人の体液にほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液(SBF)中に浸漬し、その基板表面にアパタイト核を形成させた。その後、アパタイト核は、大気雰囲気下あるいは炭酸イオン濃度を人の血漿のそれとほぼ等しくするためにCO₂分圧を14.8kPaに保ったCO₂雰囲気下のSBF中で連続層に成長させた。SBF中の炭酸イオン濃度を増加させると、形成されるアパタイトのCa/P元素比は1.51から1.63、炭酸イオンの含有量は2.64から4.56wt%に増加し、格子定数aは94.32から94.23nm、格子定数cは68.70から68.83nmに変化した。CO₂雰囲気下のSBF中で形成されるアパタイトのCa/P元素比、炭酸イオンの含有量及び格子定数は、天然骨のアパタイトのCa/P元素比(1.65)、炭酸イオンの含有量(5.80wt%)及び格子定数(a=94.20nmとc=68.80nm)とほぼ等しかった。このことから、炭酸イオン濃度も含めてSBF中のイオン濃度を人の血漿のそれとほぼ等しく調整することにより、天然骨のアパタイトとほぼ等しい組成及び構造を有するアパタイトを形成できることが分かった。

- S. -H. Rhee and J. Tanaka, Journal of Materials Science: Materials in Medicine, **11** [7], 449-452 (2000).

“Hydroxyapatite formation on cellulose cloth induced by citric acid”

クエン酸を用いたセルロース布上での水酸アパタイト形成について調べた。セルロース布を、クエン酸含有及び非含有 1.5SBF（擬似体液（SBF）の 1.5 倍のイオン濃度を有する水溶液）に浸漬したところ、クエン酸含有 1.5SBF 中でのみ、炭酸含有水酸アパタイト結晶の形成が確認された。この結果は、クエン酸の、セルロース布との水素結合及び、カルシウムイオンとのキレート形成能によって説明された。本来生体不活性であるセルロース布上でのアパタイト形成を促進するために、クエン酸を 1.5SBF 中に加えることは、実用的応用に有効であるかもしれない。

3. ANNOUNCEMENT

- (1) 生体関連セラミックス討論会締め切り(9/8)迫る。

「第4回生体関連セラミックス討論会」の講演申込締切は、平成12年9月8日（金）です。

講演題目、所属、氏名、連絡先、内容を示す5語以内のキーワードを、電子メールまたはFAXでお申し込み下さい。

【申込先】〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1

岡山大学工学部

尾坂明義

Tel: 086-251-8212 Fax: 086-251-8263 E-mail: osaka@cc.okayama-u.ac.jp

本年度は、平成12年11月30日（木）13:00 ~ 12月1日（金）12:00に「第4回生体関連セラミックス討論会」、続いて1日（金）13:00 ~ 17:30に「第2回生体関連セラミックス・ビギナーズセミナー」が開催されます。

詳しくは、URL http://www.ceramic.or.jp/~bseitai/index_j.html をご覧下さい。

- (2) 日本セラミックス協会学会賞の推薦

日本セラミックス協会賞へ部会からの推薦するに適切な方があれば、日本セラミックス協会生体関連材料部会部会長の山下仁大先生へメールでお知らせ下さい。締め切りは、9月10日です。

【連絡先】〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10

東京医科歯科大学生体材料工学研究所

山下仁大

Tel & Fax 03-5280-8016 E-mail: yama-k@i-mde.tmd.ac.jp

日本セラミックス協会賞の種類

- ・学術賞：セラミックスの科学・技術に関する貴重な研究をなし、その業績特に優秀な者。対象となる研究業績は日本セラミックス協会機関誌のほか、他の学会誌に発表したものも可。(日本セラミックス協会会員歴10年以上の個人会員)
- ・進歩賞：セラミックスの科学・技術に関する学術上優秀な研究業績を主に日本セラミックス協会機関誌に発表した者。当該研究が現在進行中の場合も対象とする。(日本セラミックス協会会員歴5年以上の個人会員又は学生会員で、その年齢が満35歳に達しない者(1966年4月2日以降に生まれた者))
- ・技術賞：セラミックスの科学・技術に関し、製品の開発や工業化等に特に顕著な業績のあった者。(日本セラミックス協会会員歴10年以上の個人会員(個人会員を代表者とするグループを含む)及び特別会員(その組織に属するグループを含む))
- ・功績賞：教育機関並びに国公立試験・研究機関若しくはこれに準ずる機関において満20年以上にわたり、セラミックスの科学・技術に関する試験・研究、分析・解析、開発、普及及び教育に功績のあった技術系教員及び職員(日本セラミックス協会会員歴10年以上の個人会員で、その年齢が満45歳以上の者(1956年4月1日以前に生まれた者))

(3) その他

生体関連セラミックスに関する情報をお寄せ下さい。求人情報、公募情報、製品情報などを大槻(ohtsuki@ms.aist-nara.ac.jp)までお願いいたします。