

# リン酸カルシウム系インバートガラスへの酸化アルミニウム添加による 化学耐久性の向上

李 誠鎬・永田 夫久江・加藤 且也・中野 貴由\*・春日 敏宏\*\*  
 (産業技術総合研究所, \*大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻,  
 \*\*名古屋工業大学大学院環境セラミックス分野)

## Improvement of Chemical Durability of Calcium Phosphate Invert Glasses by Aluminum Oxide Addition

Sungho LEE, Fukue NAGATA, Katsuya KATO, Takayoshi NAKANO\*  
 and Toshihiro KASUGA\*\*

(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2266-98 Anagahora,  
 Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560; \*Division of Materials & Manufacturing  
 Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1, Yamada-Oka, Suita, Osaka  
 565-0871; \*\*Division of Advanced Ceramics, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho,  
 Showa-ku, Nagoya 466-8555)

$60\text{CaO}\cdot30\text{P}_2\text{O}_5\cdot(10-x)\text{TiO}_2\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses were prepared for improving the chemical durability of  $60\text{CaO}\cdot30\text{P}_2\text{O}_5\cdot10\text{TiO}_2$  glass. Ion-releasing amounts of  $\text{Ca}^{2+}$  and phosphate ions from the  $60\text{CaO}\cdot30\text{P}_2\text{O}_5\cdot10\text{TiO}_2$  glass in Tris buffer solution were approximately  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  for 7 days, and those from  $60\text{CaO}\cdot30\text{P}_2\text{O}_5\cdot5\text{TiO}_2\cdot5\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $60\text{CaO}\cdot30\text{P}_2\text{O}_5\cdot10\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses were  $0.05$  and  $0.09 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , respectively; the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to the phosphate glasses exhibited successful improvement of their chemical durability. Substituted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in phosphate glasses formed  $\text{AlO}_4$  tetrahedra, which highly likely contributed to the network formation by crosslinking with the phosphate groups to make P-O-Al bonds. Moreover, the glass containing  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  indicated the smallest amounts of released ions compared with the others. Pyro- and orthophosphate groups in the glass formed P-O-Ti and P-O-Al bonds; these bonds were considered to improve chemical durability of phosphate glasses.

(Received Oct. 7, 2020)

(Accepted Oct 30, 2020)

**Key words :** Biomaterial, Calcium phosphate glass, Alumina, Titania, Ion release

## 1 緒 言

インバートガラスとは、ガラスの網目形成酸化物より網目修飾酸化物を多く含む組成のガラスを指す<sup>1)</sup>。リン酸塩インバートガラス(phosphate invert glass)は、ピロリン酸( $Q_P^1$ )および/またはオルトリリン酸( $Q_P^0$ )の短いリン酸グループから形成されるガラスで、その代表的な組成は  $60\text{CaO}\cdot30\text{P}_2\text{O}_5\cdot(10-\alpha)\text{Na}_2\text{O}\cdot\alpha\text{TiO}_2$  (mol%, 略称: PIG-Ti)である<sup>2)</sup>。二成分系  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$  インバートガラスは、溶融急冷法での作製は難しい<sup>3)</sup>。そこで中間酸化物である  $\text{TiO}_2$  の導入により、リン酸グループ同士を架橋し P-O-Ti 結合を形

成することで、溶融法でインバート組成のガラスを作製できることが報告されている<sup>2)</sup>。PIG-Ti は擬似体液中でアパタイト形成能を示した<sup>4)</sup>。さらに、 $\text{Na}_2\text{O}$  を含有する PIG-Ti をチタン合金(Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr)に焼き付けコーティングしたものは、家兎を用いた実験にて骨との良好な結合を示した<sup>5)</sup>。

このようにリン酸塩インバートガラスの高い生体活性は歯科用インプラントに多く用いられるチタン合金を高機能化するツールとして利用可能と考えられる。歯科用インプラント表面コーティング手法として、高周波マグネットロンスパッタ法を用いた非晶質リン酸カルシウム(ACP)のコーティングが報告されている<sup>6)</sup>。

ACPコーティング層は厚さ約1μmであり、接着強度は60 MPa以上の非常に高い値を示す<sup>7)</sup>。しかし、化学耐久性が低いため、リン酸緩衝溶液に3日浸漬後の接着強度は30 MPa以下に減少する<sup>8)</sup>。そこで当研究グループは、高い化学耐久性を有するインパート組成の65ZnO·30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·5Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%)ガラスを提案している<sup>9)</sup>。このガラスはP-O-Zn結合を形成することで高いガラス形成能および化学耐久性を示した。さらに、このガラスをターゲットとして用い高周波マグネットロンスパッタ法にて作製したコーティング薄膜の溶解挙動は10 nm/dayであり、比較的高い化学耐久性を示した<sup>10)</sup>。ただし、ターゲットのガラスの構造には見られなかったメタリン酸塩グループも若干(～10%)含まれており、これが化学耐久性の低下に影響する可能性が指摘されている。薄膜コーティングを考える場合には、長期間にわたり性能を発揮させるために化学耐久性の高いガラス(ターゲット)を開発する必要がある。

リン酸塩インパートガラスの化学耐久性を向上させるため、本研究ではガラス中で中間酸化物として網目修飾と網目形成の機能が可能なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>11)</sup>に注目した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をリン酸塩ガラスへ導入すると、ガラス形成能や化学耐久性を向上させる効果があると報告されている<sup>12)</sup>。一方、生体活性ガラスにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を導入すると、ガラス組成による影響はあるが擬似液体中のアパタイト形成能を阻害する報告もある<sup>13),14)</sup>。ただし、ガラスの役割を治療イオンの供給源として設計する場合にはこのアパタイト形成能を考慮する優先性は低いと思われる。対照的に、Al<sup>3+</sup>イオンはTi<sup>3+/4+</sup>やFe<sup>2+/3+</sup>イオンに比べ高濃度でも細胞毒性を示さない<sup>15)</sup>。加えて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有したリン酸塩やケイリン酸塩ガラス上で細胞培養した場合、Al<sup>3+</sup>イオンによる細胞毒性や増殖阻害はない<sup>12),16)</sup>。これらのことから、リン酸カルシウム系インパートガラスにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を導入することは、高い化学耐久性や長期間の治療イオン溶出能が必要な、スパッタ法による金属インプラントへのコーティングを開発するための重要な戦略となると考えた。本稿では、PIG-TiのTiO<sub>2</sub>をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に置換することで化学耐久性を向上させることを目的とした。

## 2 実験方法

表1に示す組成のリン酸カルシウム系インパートガラス(略称:PIG-M, M=Ti, Al, TiAl)および比較用としてのメタリン酸カルシウム系ガラス(略称:MPG-M, M=Ti, Al)を溶融急冷法により作製した。まず、CaCO<sub>3</sub>(99.5%, キシダ化学), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(85%, 液体, キシダ化学), TiO<sub>2</sub>(99.5%, キシダ化学),

Table 1 Compositions of glasses prepared, and their  $T_g$ ,  $T_c$ , and GD.

Composition	Sample code	$T_g$ /°C	$T_c$ /°C	GD
60CaO·30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·10TiO <sub>2</sub>	PIG-Ti	646	703	0.062
60CaO·30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·5TiO <sub>2</sub> ·5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PIG-TiAl	652	722	0.076
60CaO·30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PIG-Al	660	711	0.055
40CaO·50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·10TiO <sub>2</sub>	MPG-Ti	555	683	0.155
40CaO·50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MPG-Al	536	702	0.205

Al(OH)<sub>3</sub>(95%, 和光純薬)を秤量し、テフロンビーカー内で蒸留水を加えながら均一にかくはんしスラリーを得た。得られたスラリーは赤外ランプ光で乾燥させ、140°Cの乾燥機でさらに一晩乾燥させた。このバッチを白金ルツボに入れ、1500°Cで30分溶融させた後、2枚のステンレス板でプレスし急冷することでガラス板小片を作製した。なお混入した失透物の小片はピンセットを用いて除去した。

ガラスのイオン溶出挙動の評価については、ガラスを粉碎したものを目開き125 μmと300 μmのふるいを用いて分級し、トリス(Tris-HCl)緩衝溶液に浸漬して評価した。6.118 gのトリスピドロキシメチルアミノメタン(NH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, キシダ化学)を1 dm<sup>3</sup>の蒸留水に溶解後、pHを1 mol·dm<sup>-3</sup> HClを用いて7.40(37°C)に合わせてトリス緩衝溶液を作製した。粒径をそろえたガラス15 mgを15 cm<sup>3</sup>のトリス緩衝溶液に入れ、1~7日間37°Cで保持した。浸漬後、ろ過処理した溶液を用いて、誘導結合高周波プラズマ発光分析(ICPS-7000, 島津製作所)により、Ca<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>イオンの濃度を測定した。なお、リン成分は、溶液中にはリン酸イオンとして溶出するが、ここではP<sup>5+</sup>として示すこととする。各イオンの溶出モル分率は次の式で求めた<sup>17)</sup>。

$$\text{Release percentage}(\%) = \frac{(C_{ion}/M_{w.atom}) \times 10^5}{Frac_{mol} \times M_{w.glass} / (m_{glass} \times V_{solution})} \quad (1)$$

ここで、 $C_{ion}$ は測定したイオンの濃度(mg·L<sup>-1</sup>),  $M_{w.atom}$ は測定したイオンの原子量(g),  $Frac_{mol}$ は測定したイオンのガラス中のモル分率,  $M_{w.glass}$ はガラスのモル重量(g),  $m_{glass}$ は浸漬したガラスの質量(g),  $V_{solution}$ は浸漬した溶液の体積(L)を示す。

作製したガラスの構造を調べるために、レーザーラマ分光法(XploRA, HORIBA, Nd:YAG 532 nm)を用いて300~1400 cm<sup>-1</sup>の範囲で測定した。

次に、示差熱分析(Thermoplus TG8120, リガク)を用いてガラス転移点( $T_g$ )と結晶化点( $T_c$ )を求め

た。ガラス形成能(Glassification degree,  $GD$ )は、ガラス化しやすさの指標であり、次の式で示される<sup>18)</sup>。

$$GD = \frac{T_c - T_g}{T_g} \left[ \frac{K}{K} \right] \quad (2)$$

### 3 結 果

トリス緩衝溶液中にガラスから溶出した各イオンの濃度を図1、2に示す。すべてのガラスについて、時間経過と共に各イオン溶出量の増加が見られた。PIG系ガラス(図1(a,b))ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の導入により、Ca<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>イオンの溶出量が半分以下に減少した。とくにPIG-TiAlガラスでは、Ca<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>イオンの溶出割合が最小値を示した。PIG系ガラスのTi<sup>4+</sup>とAl<sup>3+</sup>イオン溶出総量(図1(c,d))はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に伴い減少した。一方、MPG-AlからCa<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>イオン溶出割合はほぼ同程度であり、またMPG-Tiと比べ約3倍大きい値を示した(図2(d))。さらに、Al<sup>3+</sup>イオンの溶出割合はCa<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>イオンのそれらの約3倍大きかった(図2(d))。

表1に示差熱分析から得られた、 $T_g$ ,  $T_c$ および

$GD$ を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有するインバートガラス(PIG-TiAl, PIG-Al)ではPIG-Tiに比べて $T_g$ は上昇し、 $T_c$ はPIG-TiAlにて最大値を示した。 $GD$ はPIG-TiAlで最大値を示し、PIG-AlはPIG-Tiより低い値を示した。一方、MPG-AlはMPG-Tiより $T_g$ は低く、また $T_c$ は高い値を示し、結果として $GD$ は高い値となった。

図3に(a)PIG系ガラス、(b)MPG系ガラスのラマンスペクトルを示し、各ピークの帰属を表2に示す<sup>19)-24)</sup>。PIG系ガラス(図3(a))は $Q_P^0$ ,  $Q_P^1$ グループからなり、TiO<sub>x</sub>を含有する場合ではTiO<sub>x</sub>( $x=4$ または6)に帰属するピークが見られた。リン酸塩に帰属するバンドに注目すると、745, 1035, 1140 cm<sup>-1</sup>の $Q_P^1$ グループ、および350 cm<sup>-1</sup>付近の網目構造中のリン酸塩多面体曲げ振動に帰属するピーク強度がPIG-TiAl, PIG-Alで減少した。加えて、985 cm<sup>-1</sup>付近にP-O-Ti, P-O-Alに帰属するバンドも観察された。MPG系ガラス(図3(b))では $Q_P^2$ ,  $Q_P^1$ グループのバンドが見られた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>置換により網目構造中のリン酸塩多面体曲げ振動(350 cm<sup>-1</sup>),  $Q_P^1$ グループ

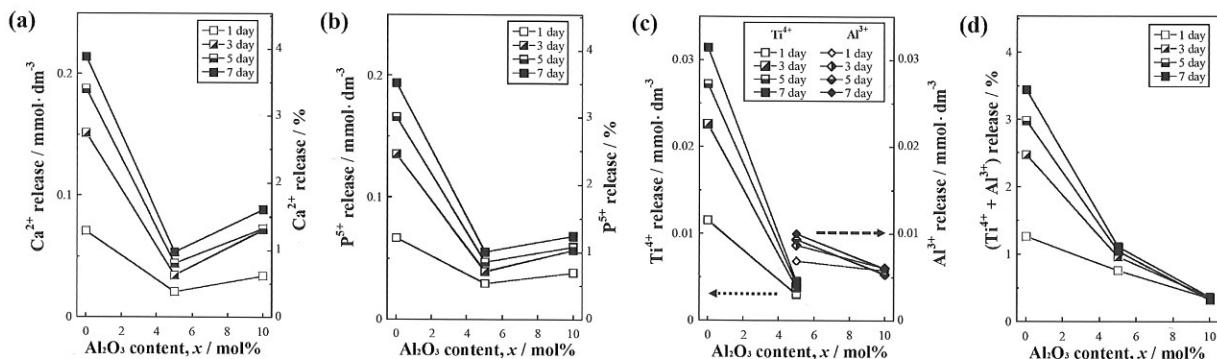


Fig. 1 Ion-releasing amounts and -releasing percentages from PIG-Ti, -TiAl and -Al.

(a) : Ca<sup>2+</sup>, (b) : P<sup>5+</sup> ions, (c, d) Ti<sup>4+</sup> and Al<sup>3+</sup>. (d) : Ion-releasing percentages for (Ti<sup>4+</sup> + Al<sup>3+</sup>) ions from the glasses

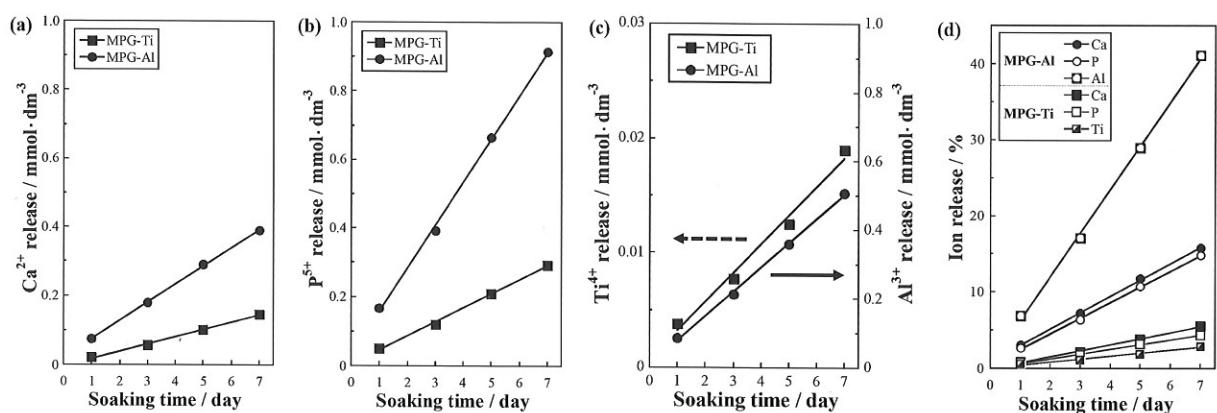


Fig. 2 Ion-releasing amounts from MPG-Ti and -Al for

(a) : Ca<sup>2+</sup>, (b) : P<sup>5+</sup>, (c) : Ti<sup>4+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions. (d) : Calculated ion-releasing percentages of MPG-Ti and -Al

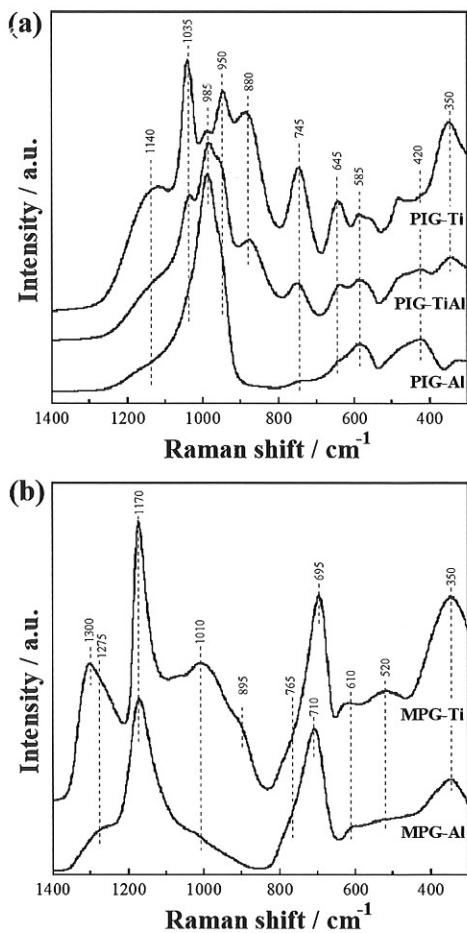


Fig. 3 Raman spectra of  
(a) : PIG-Ti, -TiAl and -Al, (b) : MPG-Ti  
and -Al

(1010 cm<sup>-1</sup>)に帰属するピークの強度が小さくなった。700 cm<sup>-1</sup>付近の  $Q_P^2$  グループに帰属するピークは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  置換により高波数へシフトした。

#### 4 考 察

PIG 系ガラスからの  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  イオンの式 1 で求めた溶出割合(図 1(a,b,d))は、各イオン間でほぼ同じ値であり、すべての成分が一定の速度で溶出する調和溶解であるといえる<sup>19)</sup>。しかし、PIG-Al の  $\text{Al}^{3+}$  イオン溶出割合は約 0.3% と極めて少ない値を示した。一方、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{P}^{5+}$  イオンの溶出割合は PIG-TiAl で最小の値を示した。MPG-Al では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の導入によりイオン溶出割合が上昇し、PIG 系ガラスと逆の傾向を示した。イオン溶出挙動はガラスの網目構造に起因することから、次に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  導入による PIG 系および MPG 系ガラスの構造変化について説明する。

PIG 系ガラス中のリン酸グループの構造を詳細に解析するため、得られたラマンスペクトルの 500–1400 cm<sup>-1</sup> の範囲で表 2 に示した帰属を参考にガラス

Table 2 Raman bands assignments<sup>19)-24)</sup> for phosphate glasses.

Raman shift / cm <sup>-1</sup>	Assignments
350	Network bending mode in phosphate polyhedral
420	O-P-O bending mode of $Q_P^0$
520	P-O-P bending mode
585	P-O symmetric stretching vibration mode of $Q_P^0$
610	POP symmetric stretching mode of bridging oxygen
645	Ti-O stretching vibration mode of $\text{TiO}_6$ group
695–710	POP symmetric stretching mode of bridging oxygen ( $Q_P^2$ )
745–765	POP symmetric stretching mode of bridging oxygen ( $Q_P^1$ )
880–895	Ti-O stretching vibration mode of $\text{TiO}_4$ group
950	$\text{PO}_4$ symmetric stretching mode of non-bridging oxygen ( $Q_P^0$ )
985	P-O-Ti/Al bonds
1010–1035	$\text{PO}_3$ symmetric stretching mode of non-bridging oxygen ( $Q_P^1$ )
1140	P-O stretching mode of $Q_P^1$ chain terminator
1170	$\text{PO}_2$ symmetric stretching mode of non-bridging oxygen ( $Q_P^2$ )
1275	$\text{PO}_2$ asymmetric stretching mode of non-bridging oxygen ( $Q_P^2$ )
1300	P-O modes associated with P-O-Ti bonds

\*  $Q_P^n$  means the number ( $n$ ) of bridging oxygen around a P atom

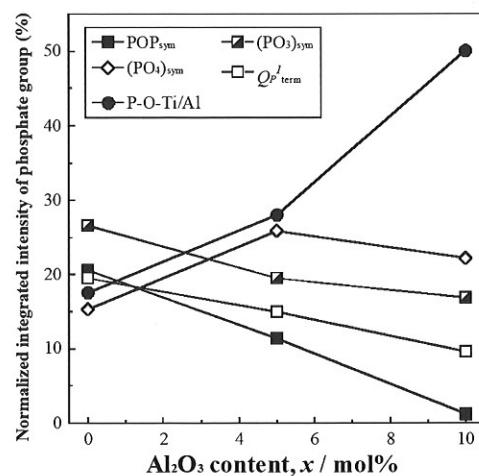


Fig. 4 Normalized integrated intensities of phosphate groups in PIG-Ti, -TiAl and -Al.

ス関数を用いたピーク分離を行い、各バンドの積分強度比を求めた(図4)。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に伴い、Q<sub>P</sub><sup>1</sup>グループに帰属するバンドのピーク強度が減少し、Q<sub>P</sub><sup>0</sup>およびP–O–Ti/Alに帰属するバンド強度が増加した。

加えて、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に伴い網目構造中のリン酸塩多面体曲げ振動(350 cm<sup>-1</sup>)のピーク強度も減少した(図3(a))。リン酸塩ガラス中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はAlO<sub>4</sub>またはAlO<sub>6</sub>として存在し、それぞれ網目形成酸化物、網目修飾酸化物として機能する<sup>25)</sup>。ガラス中のAlO<sub>y</sub>(y=4または6)構造はガラス組成のO/P比で予測することができ、3–3.5で6配位、3.7以上で4配位として存在することが報告されている<sup>25)</sup>。PIG–TiAl, -AlのO/P比はそれぞれ3.9, 4.0であり、導入したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のはばすべてはAlO<sub>4</sub>の網目形成酸化物としてP–O–Al結合を形成すると推察される。よって、PIG系ガラスへのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>導入は、リン酸グループをQ<sub>P</sub><sup>1</sup>からQ<sub>P</sub><sup>0</sup>に変化させ、短くなったリン酸グループをP–O–Al結合<sup>12),25),26)</sup>の形成により架橋するものと<sup>12)</sup>予想される。

一方、MPG–AlのO/P比は3.2であり、985 cm<sup>-1</sup>にP–O–Al結合のピークが見られないことから(図3(b)), 導入したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の多くはAlO<sub>6</sub>の網目修飾酸化物として機能し、リン酸鎖に配位すると考えられる。それに対してMPG–Ti中のTiO<sub>2</sub>は、網目形成酸化物として機能するTiO<sub>4</sub>(895 cm<sup>-1</sup>)とP–O–Ti(1300 cm<sup>-1</sup>)に帰属するバンドが見られ、TiO<sub>6</sub>(645 cm<sup>-1</sup>)のバンドはほとんど確認できることから、導入されたTiO<sub>2</sub>はリン酸鎖に組み込まれると考えられる。一方、Q<sub>P</sub><sup>1</sup>グループのP–O–P(700 cm<sup>-1</sup>)に帰属するバンドがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の導入により低波数にシフトした。これは、電界強度(F, valence/(0.1 nm)<sup>2</sup>)<sup>11)</sup>の大きいTi(1.17, 4配位)からAl(0.84, 6配位)に置換されたことによると考えられる。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の増加に伴い、PIG系ガラスのT<sub>g</sub>は低下するのに対し、MPG系ガラスでは上昇した(表1)。一般にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加するとP–O–Al結合を形成し、リン酸グループを架橋して網目構造を強固にするため、T<sub>g</sub>が上昇するとされている<sup>12),26)</sup>。インバートガラスは網目形成酸化物量が少なく、短い構造単位の網目形成酸化物から形成されることから、そのT<sub>g</sub>は中間酸化物や網目修飾酸化物に大きく影響される<sup>20)</sup>。ラマンスペクトルの結果から、PIG系ガラス中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、AlO<sub>4</sub>の形でP–O–Al結合を形成すると考えられた。その結果、導入されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によりガラス網目構造が強固となりT<sub>g</sub>が上昇したと考えられる。一方、MPG系ガラス中のTiO<sub>2</sub>は一部TiO<sub>4</sub>としてP–O–Ti結合を形成しリン酸塩鎖構造に組み込まれ

るのに対し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はAlO<sub>6</sub>としてリン酸鎖に配位するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>置換に伴いガラス網目構造が弱くなりT<sub>g</sub>が低下したと考えられる。

PIG系ガラスのT<sub>c</sub>はPIG–TiとPIG–Alを比較した場合、PIG–Alの方が高い。PIG–Ti中のTiO<sub>x</sub>はQ<sub>P</sub><sup>1</sup>グループとP–O–Ti結合を形成する<sup>27)</sup>。一方、PIG中のAlO<sub>y</sub>は前述のように、AlO<sub>4</sub>がP–O–Al結合を形成する。PIG–TiAlの場合、短いリン酸塩グループをTiO<sub>4</sub>やAlO<sub>4</sub>がそれぞれ“–P–O–Ti–O–P–”や“–P–O–Al–O–P–”のような架橋構造を形成すると考えられる。それに対しPIG–Alは、Q<sub>P</sub><sup>0</sup>やP–O–Al結合のラマンピークが支配的に観察されたことから、“–P–O–Al–O–…Ca<sup>2+</sup>”のように比較的短い結合構造を有すると考えられる。したがって、PIG–TiAlは比較的長い架橋構造を有するため、PIG–TiやPIG–Alより高いT<sub>c</sub>を示したと考えられる。MPG系ガラスのT<sub>c</sub>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の置換により上昇している。MPG–Ti中のTiO<sub>2</sub>はリン酸鎖状構造中に組み込まれ、リン酸鎖にはほぼCa<sup>2+</sup>のみが配位していると考えられるが、MPG–Al中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はリン酸鎖にAlO<sub>6</sub>およびCa<sup>2+</sup>が配位すると考えられる。その結果、MPG–Alが結晶化する際には、電界強度がCa(F=0.33)より高いAl(F=0.84)とリン酸グループ間の結合を切断する必要があり、MPG–Tiより高いT<sub>c</sub>を示すと考えられる。

以上のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>導入によるガラス網目構造の変化から、PIG–Alの少ないAl<sup>3+</sup>イオン溶出割合は、高い化学耐久性を有するP–O–Al結合<sup>12),14)</sup>の形成に起因すると思われる。一方、PIG–TiAlで最小値を示したCa<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>イオンの溶出割合は、リン酸塩ガラスの化学耐久性を向上させるP–O–Ti<sup>19)</sup>およびP–O–Al結合<sup>12)</sup>が、前述のようにQ<sub>P</sub><sup>1</sup>, Q<sub>P</sub><sup>0</sup>を架橋したことによると考えられる。ラマンスペクトルから、MPG–Ti中のTiO<sub>2</sub>はP–O–Ti結合を多く形成しているのに対し、MPG–AlのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はP–O–Al結合をほとんど形成しておらず、リン酸鎖にAlO<sub>6</sub>が配位している構造が支配的であることから化学耐久性の向上がみられないものと考えられる。リン酸鎖に配位したAlO<sub>6</sub>は容易に溶出すると考えられる。

高い化学耐久性を有するとされる60CaO·30P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>インバートガラスのCa<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>イオン溶出量は7日間で約0.1 mmol·dm<sup>-3</sup><sup>28)</sup>、PIG–Tiのそれは約0.2 mmol·dm<sup>-3</sup>であり、PIG–TiAl, PIG–Alはそれぞれ0.05, 0.09 mmol·dm<sup>-3</sup>であることから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をPIG系ガラスに導入することで化学耐久性を向上できることが確認された。さらに、その効果はTiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が共存する組成において大きく、またGDの値も大きかった。PIG–TiAlは金属チタン等へ薄膜コーティングすることで治療イオンを長期間徐放

するバイオマテリアルを作製するために重要かもしれない。このガラスを高周波マグネットロンスパッタ用ターゲットとして活用する検討は現在進行中である。

## 5 まとめ

本研究では、リン酸カルシウム系インパートガラスの化学耐久性を向上させるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を添加したガラスを作製し、その構造とイオン溶出挙動について評価した。添加した $\text{Al}_2\text{O}_3$ はP-O-Al結合を形成し網目形成酸化物として機能した。さらに、 $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ が共存するPIG-TiAlにて最もガラス形成能が向上し、イオン溶出を効果的に抑えることが明らかになった。一方、メタリン酸カルシウム系のMPG-Alでは化学耐久性の向上は見られなかった。これは、導入した $\text{Al}_2\text{O}_3$ のほとんどが $\text{AlO}_6$ の網目修飾酸化物としてリン酸鎖に配位するためであり、P-O-Ti結合を含有するMPG-Tiと比べイオン溶出量が大きくなかった。このように、リン酸カルシウム系インパートガラスへの $\text{Al}_2\text{O}_3$ 導入は効果的に化学耐久性を向上させることができることで有効な戦略であることが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究の一部はJSPS科研費18H05254, 20H00304, イオン工学振興財団2020年度研究助成の支援によって実施された。

## 文 献

- 1) R. K. Brow. *J. Non-Cryst. Solids*, **263–264**, 1–28 (2000).
- 2) T. Kasuga, Y. Abe. *J. Non-Cryst. Solids*, **243**, 70–74 (1999).
- 3) T. Kasuga. *J. Japan. Soc. Biomater.*, **34**, 66–70 (2016).
- 4) T. Kasuga, Y. Hosoi, M. Nogami, M. Niinomi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 450–452 (2001).
- 5) T. Kasuga, T. Hattori, M. Niinomi. *Phosphorus Res. Bull.*, **26**, 8–15 (2012).
- 6) T. Narushima, K. Ueda, T. Goto, H. Masumoto, T. Katsume, H. Kawamura, C. Ouchi, Y. Iguchi. *Mater. Trans.*, **46**, 2246–2252 (2005).
- 7) K. Ueda, N. Takayuki, G. Takashi, T. Katsume, H. Nakagawa, H. Kawamura, M. Taira. *Mater. Trans.*, **48**, 307–312 (2007).
- 8) K. Ueda, T. Narushima, T. Goto, M. Taira, T. Katsume. *Biomed. Mater.*, **2**, S160 (2007).
- 9) S. Lee, H. Uehara, A.L.B. Maçon, H. Mae-  
da, A. Obata, K. Ueda, T. Narushima, T. Kasuga. *Mater. Trans.*, **57**, 2072–2076 (2016).
- 10) P. S. Sato, T. Watanabe, H. Maeda, A. Obata, T. Kasuga. *J. Non-Cryst. Solids*, **528**, 119724 (2020).
- 11) W. Vogel, “Glass Chemistry”. Springer Berlin Heidelberg (1994) p. 41–56.
- 12) O. Jeznach, M. Gajc, K. Korzeb, A. Kłos, K. Orliński, R. Stępień, M. Krok-Borkowicz, Ł. Rumian, K. Pietryga, K. Reczyńska, E. Pamuła, D. A. Pawlak. *J. Am. Ceram. Soc.*, **101**, 602–611 (2018).
- 13) T. Kasuga, K. Nakagawa, M. Yoshida, E. Miyade. *J. Mater. Sci.*, **22**, 3721–3724 (1987).
- 14) A. A. El-Kheshen, F. A. Khalifa, E. A. Saad, R. L. Elwan. *Ceram. Int.*, **34**, 1667–1673 (2008).
- 15) A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita. *J. Biomed. Mater. Res.*, **39**, 331–340 (1998).
- 16) H. Tripathi, C. Rath, A. S. Kumar, P. P. Manna, S. P. Singh. *Mater. Sci. Eng. C*, **94**, 279–290 (2019).
- 17) S. Lee, T. Nakano, T. Kasuga. *J. Non-Cryst. Solids*, **457**, 73–76 (2017).
- 18) M. Ouchetto, B. Elouadi, S. Parke. *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 22–28 (1991).
- 19) S. Lee, H. Maeda, A. Obata, K. Ueda, T. Narushima, T. Kasuga. *J. Non-Cryst. Solids*, **426**, 35–42 (2015).
- 20) S. Lee, H. Maeda, A. Obata, K. Ueda, T. Narushima, T. Kasuga. *J. Non-Cryst. Solids*, **438**, 18–25 (2016).
- 21) S. V. Stefanovsky, O. I. Stefanovsky, M. I. Kadyko, I. A. Presniakov, B. F. Myasoedov. *J. Non-Cryst. Solids*, **425**, 138–145 (2015).
- 22) A. M. B. Silva, R. N. Correia, J. M. M. Oliveira, M. H. V. Fernandes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 1253–1258 (2010).
- 23) D. S. Brauer, N. Karpukhina, R. V. Law, R. G. Hill. *J. Non-Cryst. Solids*, **356**, 2626–2633 (2010).
- 24) M. A. Karakassides, A. Saranti, I. Koutselas. *J. Non-Cryst. Solids*, **347**, 69–79 (2004).
- 25) R. K. Brow, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 919–928 (1993).
- 26) R. K. Brow. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 913–918

- (1993).
- 27) H. Maeda, T. Tamura, T. Kasuga. *J. Phys. Chem. B*, **121**, 5433–5438 (2017).
- 28) H. Maeda, S. Lee, T. Miyajima, A. Obata, K. Ueda, T. Narushima, T. Kasuga. *J. Non-Cryst. Solids*, **432**, 60–64 (2016).