

内 98-50

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博 士 論 文 概 要

## 論 文 題 目

Crystal Structure and Phase Change  
of Apatitic Phosphates

アパタイト型リン酸塩の結晶構造と相変化

申 請 者

生駒 俊之

Toshiyuki Ikoma

資源及び材料工学 応用鉱物学

年 月  
(西暦)

水酸アパタイトは、一般化学組成式  $X_5(PO_4)_3OH$  で表される化合物である。特にカルシウム水酸アパタイト ( $Ca_5(PO_4)_3OH$ 、CaHA と略す) は、人間の骨や歯を構成する硬組織の無機主成分で、生体親和性の優れた材料として知られている。近年、高齢化社会に伴い、特に老人に見られる骨粗鬆症といった病気が社会的に大きな問題となってきている。これは CaHA を主とする骨硬組織の損失によるものであり、CaHA は骨置換材料として期待されることから、多くの研究がなされてきている。実際に臨床応用されている材料としては、焼結体、多孔質体及びインプラント材料等がある。これは、CaHA が骨と直接結合する生体活性な材料であるためである。ところで臨床応用に用いられる CaHA は、主に成形が容易である湿式法により合成されてきた。湿式法の利点としては、一度に大量の CaHA が合成できる事である。問題点としては容易に他のイオンと置換を生じる事及び欠損といった非化学量論組成になりやすい事などがある。他の合成法としては、乾式法、水熱法及びフラックス法が知られ、化学量論組成 ( $Ca/P = 1.67$ ) の CaHA が容易に得られる。

骨の成長機構は複雑であるが、材料の表面電荷が大きく寄与している。近年、バイオミメティック法により、材料の表面が負に帯電した側で生体骨に近い組成の CaHA が得られると報告されている。CaHA の表面電荷に関しては多くの報告がされてきているが、用いられた材料について十分に組成及び構造が検討されているとは言い難い。CaHA は、水酸基の配列及びその化学組成により、六方晶系(空間群  $P6_3/m$ )、と単斜晶系(空間群  $P2_1/b$ ) の 2 種類の構造を持つ事が知られている。六方晶系 CaHA は、水酸基が  $c$  軸上に無秩序な配列をしている構造モデルであると提唱されている。一方、単斜晶系 CaHA は、水酸基が水酸コラム中で秩序配列をしている構造モデルであると提唱されている。このようにアパタイト格子中の水酸基の状態は結晶構造だけでなく、その他の多くの物性に影響する。更に、これまでのゼータ電位測定では、CaHA の電解質中での等電点は 4.35 から 7.6 の間にあり、等電点より低い pH 領域では正に、高い pH 領域では負に帯電している。これは、水素イオンと水酸化物イオンが電荷決定イオンであるためである。

単斜晶系 CaHA の結晶構造に関する報告は、Elliott 等により、最初に行われているが、彼等が用いた単結晶は、単斜晶系率が約 37% で、双晶を呈しているため、結晶構造の詳細は明らかにされていない。これまで単斜晶系 CaHA は、不純物を含まず、化学量論組成でなければ合成できないとされてきた。このため湿式法での合成例は無く、焼結体作製に関する報告もこれまでにない。また、単斜晶系 CaHA は、六方晶系への相転移が可逆的に約 480 K で生ずると報告されているが、その結晶構造変化に関する詳細は明らかとはなっていない。

ところで、実際の骨や歯は、炭酸基やストロンチウムといったイオンが一部置換している。より優れた生体材料としては、人間の骨や歯により近い組成をもった材料が適していると考えられる。骨や歯の部位により、炭酸基はその置換サイトが水酸基やリン酸基またはその両方に置換している。しかし、このような材料は熱的に

不安定であり、これまで炭酸基の置換位置や炭酸基の置換による結晶構造の詳細に關しての系統的な研究は殆ど行われてきていない。また、CaHA 格子中にストロンチウムイオンが一部置換することにより、骨の強度の増加が生じる事が知られている。しかし、このようにイオン半径が異なる陽イオンの置換による構造変化、特に水酸基の状態に關しての報告は殆どされていない。

本研究では以上の背景を踏まえ、湿式法の利点に着目して、CaHA、炭酸アパタイト ( $CO_3Ap$  と略す)、ストロンチウム水酸アパタイト (SrHA と略す) 及びバリウム水酸アパタイト (BaHA と略す) の合成を行い、その結晶構造と相変化に關して詳細な検討を行った。本論文は、8 章で構成されており、以下にその概要を述べる。

第 1 章の“序論”では、研究背景、目的及び各章の内容に關して述べている。

第 2 章の“カルシウム水酸アパタイトの表面特性”では、加熱処理温度による CaHA の組成と微構造の変化及び  $KNO_3$  電解質中でのゼータ電位変化に關して述べている。湿式法により合成した水酸アパタイトを凍結乾燥後、673 K、873 K、1073 K、1273 K 及び 1473 K の各温度で大気中にて 1 時間焼成を行った。873 K 以下で加熱処理した CaHA は、炭酸基を僅かにリン酸基サイトに置換した炭酸アパタイトであり、低結晶性であった。また 1073 K 以上で加熱処理した CaHA は、炭酸基がほぼ完全に脱離し、1073 K で粒成長が確認された。 $a$  軸の長さは、873 K までは加熱処理温度に従い小さくなり、この温度以上では加熱処理温度と共に若干長くなった。これは、アパタイト格子中に含まれる格子水と炭酸基の脱離挙動に依存していると考えられる。また  $c$  軸の長さは、加熱処理温度に従い短くなった。一方、ゼータ電位は、加熱処理温度を高くすることにより負側へと変化した。また、873 K 以下の温度では測定した pH 領域では正に帯電し、1073 K 以上では負に帯電していた。これは、XPS 測定より、低温で処理した CaHA の表面組成の  $Ca/P$  比が 1.54 と低い事及び炭酸基の置換または表面への吸着に依存する事が理由と考えられる。更に、1073 K 以上での加熱処理温度によるゼータ電位の変化は、カルシウムイオンが電荷決定イオンであることが明らかとなった。

第 3 章の“単斜晶系カルシウム水酸アパタイトの結晶構造”では、湿式法により合成した CaHA を大気中にて 1473 K で 1 時間加熱処理することにより単斜晶系率 98 % の CaHA の合成に初めて成功した。これは、合成の際、CaHA 懸濁液の最終 pH 値を 7.5 とし、炭酸混入量を少なくすることより単斜晶系 CaHA が得られた。Rietveld 解析の結果、単斜晶系に特徴的な回折線が  $2\theta$  で  $35.87^\circ$ 、 $36.24^\circ$  及び  $36.73^\circ$  に観測された。このうちで、最も強い回折線は  $36.24^\circ$  で相対強度 0.81 であった。単斜晶系の単位胞は、六方晶系の単位胞と比較して 2 倍の  $b$  軸の長さを持ち、格子定数は  $a=0.9426(3)$ 、 $b=1.8856(5)$ 、 $c=0.6887(1)$  nm と  $\gamma=119.97(1)^\circ$  であった。また、単斜晶系 CaHA 中の水酸基が、秩序配列している事を明らかにした。

第 4 章の“単斜晶系カルシウム水酸アパタイトの相転移”では、300 K、473 K 及び 673 K で測定した高温粉末 X 線回折データを用いた Rietveld 解析及び DSC 測

定により相転移機構に関する詳細な検討を行った。Rietveld 解析の結果、473 K 以下では単斜晶系であり、673 K では六方晶系であった。単斜晶系 CaHA は、リン酸基の酸素原子により構成される酸素三角形が 2 種類存在し、それぞれの酸素-酸素間距離は 0.52 nm と 0.49 nm であった。これに対して六方晶系 CaHA では、酸素三角形の大きさは 1 つで酸素-酸素原子間距離は 0.504 nm であり、水酸基は無秩序配列をしていた。これらより、CaHA の相転移は、水酸基の配列の秩序-無秩序変化とリン酸基の約  $6^\circ$  の回転運動を伴っていた。また DSC 測定により相転移は、昇温過程では 480.5 K に降温過程では 477.5 K に可逆的に観測でき、いずれもリン酸基の回転と水酸基の配列の変化による 2 段階の相転移が確認できた。さらに電子密度解析の結果、単斜晶系 CaHA 中の水素原子は (0.023, 0.249, 0.058) に位置するし、六方晶系 CaHA 中では (0, 0, 0.071) に位置していると推察できた。

第 5 章の“単斜晶系カルシウム水酸アパタイト焼結体の作製、誘電特性及び熱膨張特性”では、单相かつ高密度な単斜晶系 CaHA の焼結体作製に初めて成功し、その誘電特性及び熱膨張測定を行った。得られた焼結体の相対密度は 97.6 % であった。誘電率測定では、相転移に伴う水酸基の双極子モーメントの変化を 483 K に確認できた。更に、2 つの誘電緩和現象が確認でき、これは CaHA 格子中の水酸基と水酸基サイトの欠損による酸素アパタイトの形成によると考えられる。更に、100 KHz における誘電率は 15.4 と測定された。

第 6 章の“炭酸アパタイトの合成と結晶構造”では、湿式法によりナトリウム及びカリウム型  $\text{CO}_3\text{Ap}$  の合成を行った。いずれの試料においても最大炭酸含有量は約 13 % であった。炭酸含有量の増加と共に  $a$  軸の長さはほぼ直線的に増加し、 $c$  軸の長さは殆ど変化が見られなかった。ラマンスペクトル分析より、炭酸含有量が約 8 % 以上であるいずれの試料においても 2 本のラマン線が観測された。これは、炭酸基置換により  $c$  軸に垂直に配列しているカルシウム三角形の大きさが収縮することに依存している。

第 7 章の“ストロンチウム及びバリウム水酸アパタイトの合成と結晶構造”では、湿式法により SrHA 及び BaHA の合成を行い、その結晶構造、特に水酸基の状態に関して Rietveld 解析等により検討を行った。赤外線スペクトルとラマンスペクトル分析により、SrHA 及び BaHA のいずれにも異なる 2 つの水酸基の伸縮振動モードが確認できた。Rietveld 解析の結果、SrHA と BaHA は六方晶系、空間群  $P6_3/m$  に属することが明らかとなった。これらアパタイト格子中の水酸基の酸素原子はミラー面から離れるように配列し、水酸基の酸素原子が互いに近接するために 2 つの状態の水酸基が存在したと考えられる。

第 8 章の“総括”では、研究結果の総括と展望に関して述べている。