

硫酸・リン酸カルシウムに
関する研究

1980

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第24号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループ構成員	2
1. 4 溶液内成長研究会	2
1. 5 執筆分担	3
2. 硫酸カルシウムの合成に関する研究	4
2. 1 メチルアルコール存在下の硫酸カルシウムの合成	4
2. 2 硫酸カルシウムの結晶成長	9
2. 3 硫酸カルシウムを主成分とする新材料の設計	13
3. リン酸カルシウムの合成に関する研究	17
3. 1 水酸アパタイトの粉末及び硬化体の合成	17
3. 2 水酸アパタイトの焼結	26
3. 3 ブルッシャイトのゲル法による結晶成長	32
3. 4 ブルッシャイトのアルコール滴下法による結晶合成	36
4. 水酸アパタイトの熱的・化学的性質に関する研究	38
4. 1 水酸アパタイトの加熱変化	38
4. 2 水酸アパタイト焼結体の熱的性質	44
4. 3 水酸アパタイトによるフッ素イオンの吸収	49
5. 非晶質リン酸塩に関する研究	53
5. 1 非晶質リン酸カルシウムの複合化に関する研究	53
5. 2 Ca, K, Fe 含有リン酸塩ガラスの物理的及び化学的性質	56
6. アパタイト型化合物に関する研究	63
6. 1 アパタイト型化合物の合成	63
6. 2 アパタイト構造の形成原理	66
7. 関連研究Ⅰ リン酸ジルコニウムによるアミノ酸の吸着	71
7. 1 序 言	71
7. 2 実験方法	72
7. 3 結 果	72
7. 4 考 察	75
8. 関連研究Ⅱ 結晶構造に関する研究	79

8. 1	序 言	79
8. 2	高温下における $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ の結晶構造	79
8. 3	混成固溶体とこれに起因する離溶組織	84
8. 4	Sialon X相の結晶構造	86
8. 5	極低温構造解析技術	88
8. 6	D_xReO_3 の中性子回折	90
9.	残された問題と将来の展望	92
10.	研究成果	93
10. 1	発表論文	93
10. 2	特許出願	94

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は第15研究グループが硫酸・リン酸カルシウムを研究題目として、昭和50年4月に新発足し、それまで無機材質研究所であまり取り上げてなかった水溶液反応も扱って、55年3月まで、5年間にわたって行った研究をまとめたものである。ここではまず研究課題選定の背景について記す。

硫酸カルシウムは石こう($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)として天然に広く産出し、あるものは層板状の無色透明の大型の単結晶として、あるいは大理石様の美しい白色またはピンク色の微結晶の集合体として見いだされ、エジプト時代から天然板ガラスや彫刻細工物の素材になってきた。ヨーロッパでも、石こうや硬石こう(CaSO_4)が広く地層として分布し、石こうを焼いた焼石こうが水と練って硬化体になる性質も各種用途に昔から使われた。

石こうは塩分を含んだ水の蒸発によって晶出した他、火山の周辺などで硫酸イオンとカルシウムイオンの化学反応で形成された例も多い。生成過程はよくにているが、近年化石燃料の排煙脱硫によって多量の硫酸カルシウムが副生されており、この物質の新しい利用法が求められている。

硫酸カルシウムと関連して研究題目にとりあげられたリン酸カルシウムは多様な化学形態をとる。ブルッシュァイト($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は化学式も結晶形も石こうに似た鉱物である。アパタイト(磷灰石, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)は六角柱状結晶で、白、緑、青、黄、赤といろいろな色の鉱物として広く産し、緑柱石、電気石など他の鉱物と混同されることが長かったので、ダマスという意味で命名された。このアパタイトの結晶構造は、命名のいわれにそむかず、硫酸イオンなど多くの原子団や、欠陥をとりこむことができ、アパタイト構造をもつ新しい材質を創造できる可能性をもっている。

硫酸カルシウムも各種のリン酸カルシウムも構造中に SO_4 とか PO_4 といった酸素酸基をもっている。これらの酸素酸基はかなり広範な温度圧力下

で非常に安定であり、水溶液中でも存在しており、化学反応にも変化し難い。この事実は、硫酸カルシウムやリン酸カルシウムが高温高压条件下のみならず、水溶液からも合成できることを説明している。

またリン酸カルシウムはライフサイエンスと深くかかわっている。動物の骨や歯の主要無機成分は、水酸アパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)であり、生物体に有機化合物と結合して溶けていた、カルシウムとリン酸が生体内で、沈積したものとされており、リン酸カルシウムと有機化合物との関連を求める研究が行われている。

更に、リン酸カルシウムを人造骨、人造歯として用いる研究が世界的に行われている。

以上に記したことのいくつかを更に深く追究するため、以下の研究概要で記す研究を行った。

1.2 研究概要

本研究で最初に取り上げたのは硫酸カルシウムの合成と結晶成長に関する研究である。硫酸カルシウム2水和物($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)は石こうとして天然に長さ数10cmの単結晶も見いだされるが、人工的に大きな結晶を得るのは困難といわれている。実用になる大きな単結晶をめざして各種実験を行った。水含量をいろいろ変えたメチルアルコール中で硫酸カルシウムを晶出させると、最初晶出した結晶中の結晶水の量が日数がたつとへることがあるのを明らかにした。また液のpHを変えたりアルミニウムイオンを含ませたゲル成長法や、酢酸アンモニウムを含む硫酸カルシウムの飽和溶液を蒸発させる方法で、5mm大の石こうの単結晶を得た。

別に新材料の設計という考にもとづいて硫酸カルシウムを主成分としてアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)の基本構造をもつ新物質をつくった。このものは強度があり硫酸カルシウムの新用途として期待できる。

リン酸カルシウムについては、リン酸三カルシウムを溶液中で80度に加熱して、水酸アパタイト

の粉末及び硬化体を合成する研究や、溶液法でつくった水酸アパタイトを焼結して強度の高い物質をつくった。これらの水酸アパタイトにつき、加熱による構造変化熱伝導度が小さいなど熱特性、フッ素イオンの吸収性が優れているなど化学特性を明らかにした。

その他、人体結石の形成機構との関連においてブルッシャイト($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)のゲル成長実験や、アルコール滴下法によるブルッシャイトの結晶成長を行った。

リン酸カルシウムはライフサイエンスと関係が多いがリン酸カルシウムと有機化合物との複合結晶をつくり、機能性生体セラミックスの新たな方向を探るべく生元素、カルシウム、カリウム、鉄を含む多成分リン酸塩ガラスを合成し、そのガラス状態や諸性質を調べた。

アパタイトの結晶構造中には、多くの成分元素を含ませることが可能であるが、一般にフッ素よりOH基を導入させる方が困難である。熔融法、水熱法などアパタイト型化合物の単結晶の合成法の検討を行い、新たに $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ 、 $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$ などの単結晶の合成に成功した。また結晶化学的方法で、このアパタイト構造の形成原理を明らかにした。

リン酸カルシウムによる有機化合物の吸着の研究から発展した関連研究であるリン酸ジルコニウムによるアミノ酸の吸着の研究と本研究グループ

の課題物質以外の物質についての結晶構造に関する研究を末尾に記した。

1.3 研究グループ構成員

硫酸・リン酸カルシウム研究グループは人員3名で発足し、逐次新入所員3名、所内の配置換え1名を加え、第3年次から7人となり、2名の客員研究官の参加もいただいた。また昭和52年に溶液内成長研究会も発足した。研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第15研究グループ 昭和50年4月発足	
総合研究官	上野 精一 50年4月～55年3月
主任研究官	岡村富士夫 51年4月～55年3月 (52年1月主任研究官)
	小野 晃 52年4月～55年3月
	大庭 茂樹 50年4月～55年3月 (54年4月主任研究官)
	門間 英毅 51年8月～55年3月 (54年10月主任研究官)
研 究 員	太田 正恒 50年4月～55年3月
	木島 剛 50年10月～55年3月
客員研究官	金沢 孝文 52年4月～55年3月
	青木 秀希 52年4月～55年3月

1.4 溶液内成長研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
1	51.12.7	リン酸カルシウム(アパタイト)と生体反応について	青木 秀希 (東京医科歯科大学)
2	52.3.14	リンのオキソ酸ポリマーの化学	大橋 茂 (九州大学)
3	52.11.4	リン酸塩研究の経緯と問題点 リン酸結合剤について	金沢 孝文 (東京都立大学) 梅垣 高七 (同 上) 永井 正幸 (同 上) 近沢 正敏 (同 上)
4	53.7.25	アパタイトの合成についてその他関連するいくつかの化合物	中島 重夫 (米国ニューヨーク工科大学)
5	53.11.14	水溶性塩類の表面化学とくに水蒸気その他の吸着	金沢 孝文 (東京都立大学) 近沢 正敏 (同 上)
6	53.12.13	Moriniteの結晶化学的問題点 バラ輝石における鉄・マンガン等の席占有率 新しい型の層状ケイ酸塩の結晶化学	I. M. Threadgold (オーストラリアン ドニー大学)

回	年月日	議 題	出 席 者
7	54. 8. 10	コロイダルシリカを溶媒とする結晶晶出	藤井 隆 (筑波大学)

1.5 執筆分担

本報告はグループの全員が分担執筆した。各執筆者の担当事項について研究グループ全員の寄与を相当含むことはいうまでもない。各章、節の担当区分は次のとおりである。

- | | |
|--------|------------|
| 1. 上野 | 2.2 大庭 |
| 2.1 大庭 | 2.3 岡村, 小野 |

- | | |
|--------|--------|
| 3.1 門間 | 5.2 太田 |
| 3.2 木島 | 6.1 小野 |
| 3.3 太田 | 6.2 岡村 |
| 3.4 岡村 | 7. 木島 |
| 4.1 門間 | 8. 岡村 |
| 4.2 木島 | 9. 上野 |
| 4.3 門間 | 10. 上野 |
| 5.1 岡村 | |

2. 硫酸カルシウムの合成に関する研究

2.1 メチルアルコール存在下の硫酸カルシウムの合成

2.1.1 序 言

硫酸カルシウムは化学式で表わすと、二水硫酸カルシウム、鉱物の石こう ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、半水硫酸カルシウム、無水硫酸カルシウム (CaSO_4)がある。半水硫酸カルシウムには α 型、 β 型、無水硫酸カルシウムにはI型、II型、III型の種類がある。

用途としては、二水硫酸カルシウムは、ポルトランドセメントの凝結遅延剤、豆腐の凝固剤に用いられ、半水硫酸カルシウムと無水硫酸カルシウム (II型) は吸水、吸着性、凝結性、接着性などを用いて、石こうボード用、工業用模型などに用いられている。その他放射線検出器、光学機器など特殊な用途もある。

硫酸カルシウムは工業的には一般に石こうといわれ、供給源としては天然石こうと多くの化学反応の副産物として得られる化学石こうがある。化学石こうはリン酸石こう、脱硫石こう、チタン石こうがある。

リン酸石こうはリン鉱石を硫酸で処理してリン酸をつくる過程で作られ、半水—二水法、または二水—半水法の製造プロセスがある。これらの方法は酸濃度と温度を調節して、二水、半水石こうを合成している。

本研究では低い温度で半水硫酸カルシウムを合成するために、水—有機溶媒混合系での硫酸カルシウムの合成実験を行い、あわせて生成した結晶の有機溶媒共存下の安定性について検討を行った。

2.1.2 硫酸カルシウム結晶の合成方法

有機溶媒は、水の性質に近く、水によく混合し、取扱いやすいメチルアルコールを用いた。更に、水とメチルアルコールの双方によく溶ける過塩素酸カルシウムと硫酸を、それぞれカルシウムイオンと硫酸イオンの供給原料とした。無水過塩素酸カルシウムは、メチルアルコール100gに237

g (25℃) 溶け、過塩素酸と炭酸カルシウムと反応させ、常圧で250℃で乾燥して作製した。この無水過塩素酸カルシウムをメチルアルコールに溶かし、約1モル濃度の原液を作った。硫酸は水で希釈し、10モル濃度溶液とした。

過塩素酸原液50mlをメスフラスコに取り最終水分含量が0.6~23%の各濃度になるよう水を加え、次いでメチルアルコールを加えて全容積を500mlとし、過塩素酸カルシウム濃度を0.1モル濃度とした。これに10モル濃度の硫酸5mlを加えると、硫酸カルシウムがしだいに晶出してくる。この硫酸カルシウムを含む溶液を、25℃の恒温水槽に入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら、10日間保持し結晶の折出を完了させた。この間2日おきに試料を採り、ろ過し、しめったまま、すぐX線回折法で硫酸カルシウムの同定を行った。他方ろ過した試料をメチルアルコールで洗浄して、45℃大気中で乾かし乾燥試料とした。

0.3%以下の水分含量のものについては濃硫酸を所定量加えて行った。水分含有量は、w/v百分率(試料溶液100mlあたりの水重量になる)で表わし、カールフィッシャー法で定量して定めた。

2.1.3 乾燥前の試料

各水分含有量のメタノール溶液から、硫酸を加えて結晶が折出した直後と、2日おきに、生成した硫酸カルシウムをグラスフィルター(G4)を用いて母液を十分、ろ過除去した後、洗浄なしにすぐX線回折法を用いて同定した。X線回折線は同じ試料について2回続けて取り変化するしないことを確認した。変化したものはメチルアルコールで洗浄した試料のX線回折線を使用した、水含量0.3, 0.6, 2.5, 18.2, 21.3, 23.1w/v%のメチルアルコール溶液から合成された硫酸カルシウム試料のX線回折線の経日変化を図1に示す。

水含量0.3%では最初半水硫酸カルシウムが現われて、4日後に無水硫酸カルシウムに変化している。0.6%では、まず半水硫酸カルシウムが現われるが、10日後には無水、半水硫酸カルシウムが共存している。

硫酸・磷酸カルシウムに関する研究

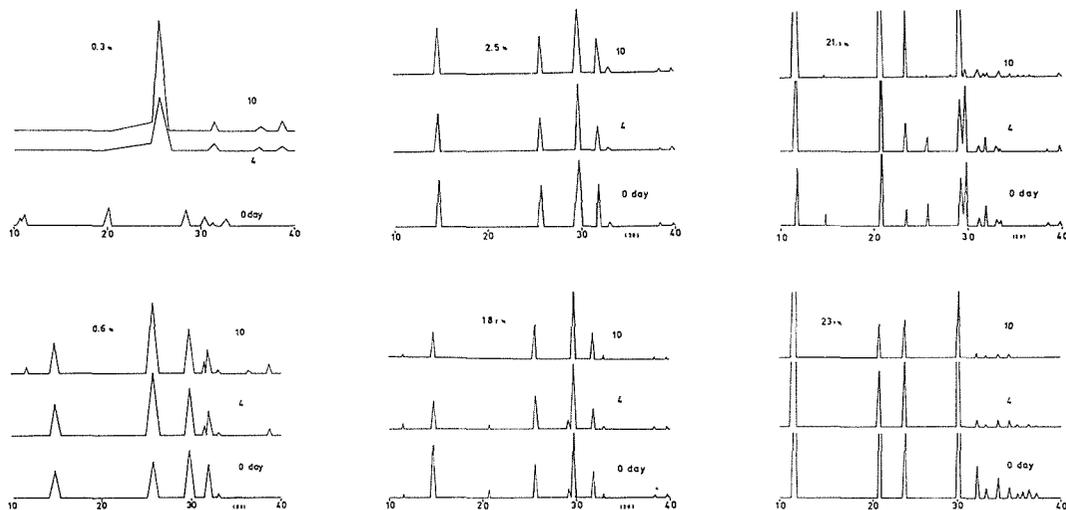


図1 X線回折線の経日変化
左上の数値はメチルアルコールの水含量%

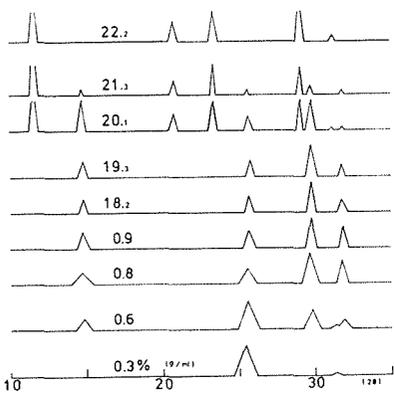


図2 10日後のX線回折線
左側の数値はメチルアルコールの水含量%

水含量2.5%と10%では、最初から10日後まで半水硫酸カルシウムだけが存在する。18.2%では二水硫酸カルシウムが最初に現われるが、10日後には半水硫酸カルシウムになっている。21.3%では、10日後には半水と二水硫酸カルシウムが共存し、23.1%では最初から二水硫酸カルシウムだけができている。

次に、各水分含有量のメチルアルコール溶液から合成を開始してから10日後に取出した試料のX線回折線を図2に示す。

図2から、無水硫酸カルシウムは、0.3%以下の水分含有量溶液中に、半水硫酸カルシウムは約1%から19%の水分含有量溶液中に、二水硫酸カルシウムは22%以上の水分含有量溶液中に存在す

ることが分かった。

2.1.4 乾燥試料

(1) 乾燥条件の検討

乾燥試料を作る場合、ガラスフィルターでろ過後、メチルアルコールで洗浄した。硫酸カルシウムの洗浄をアセトン²⁾で行っている例もあるが、溶液にアルコールを使用しているので、この方法によった。この後、45℃、空气中で乾燥した³⁾。水分含有量2.5%の溶液からの試料を、10日以上乾燥したときの重量変化と、X線回折線の変化から、乾燥法を検討した。この試料のX線回折線を図3に示す。

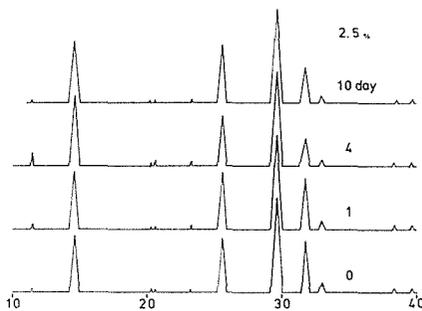


図3 45℃空气中で乾燥した時のX線回折線

重量変化は1日目は急激に変化するが、以後はほとんど変化をしなかった。更にこの重量変化があっても、1日後のX線回折線は変化せず、以後もX線回折線は変化がなかった。これにより約2日間乾燥したものを乾燥試料とした。

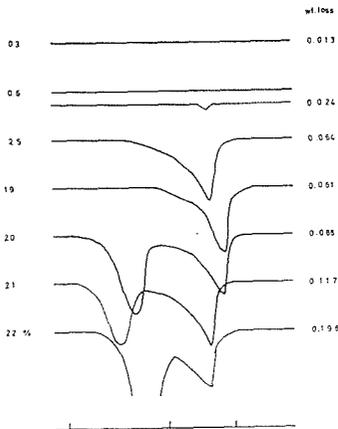


図4 乾燥試料の示差熱曲線
右側の数値は重量減

(2) 示差熱分析

乾燥試料をアルミニウムパンに約 15mg を封入し、 α -アルミナを標準物質として示差熱分析の測定を行った。昇温速度は 5℃/分で行った。合成をはじめて10日後の乾燥試料の示差熱曲線とこれに伴う重量減を図4に示した。更に0.6%水分含有量溶液からの8日後の試料の示差熱曲線も示した。

理論重量減は、半水硫酸カルシウムは、0.062、二水硫酸カルシウムは、0.209である。そこで2.5%から19%水分含有量溶液からの試料は、半水硫酸カルシウムであり、20,2%の水分含有量溶液からの試料は、半水と二水硫酸カルシウムが共存している。21%以上の水分含有量溶液からの試料は二水硫酸カルシウムであることが分かった。アルミニウムパンを封入したのは、二水と半水硫酸カルシウムの脱水ピークをよく分離するためであるが、このため、各ピークの温度の再現性がよくないと思われる。硫酸カルシウムの示差熱曲線は、水蒸気圧によって、ピーク位置が変化することが報告されている⁴⁾。このためパンの封入の再現性がよくないと思われる。示差熱曲線も脱水ピークの再現性はよくないが、重量変化とともに変化をしている。ここで0.6%水分含有量溶液の8日の試料も加えたのは、10日の試料は多量に処理したため、口過、洗浄に時間がかかり、そのときに変化したと考えられたので加えた。

(3) 赤外線吸収スペクトル

硫酸カルシウムの赤外線吸収スペクトル⁵⁾を乾燥試料粉末をKBr錠剤法で成形して測定した。測

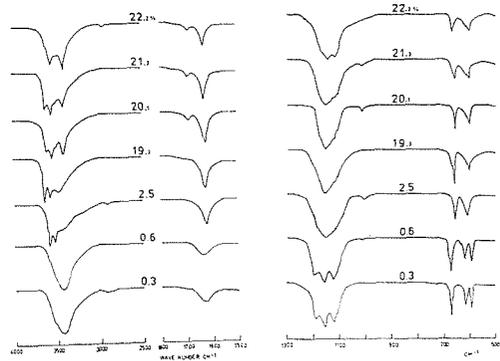


図5 乾燥試料の赤外線吸収スペクトル

定範囲は 4000~400cm⁻¹ の波数である。10日後の乾燥試料の赤外線吸収スペクトルを図5に示した。

4000~3000cm⁻¹の波数範囲については、3540と3400cm⁻¹付近のピークは、二水硫酸カルシウムの、3620と3550cm⁻¹付近のピークは半水硫酸カルシウムのOH伸縮振動による吸収ピークである。また、1800~1500cm⁻¹の波数範囲では、1685, 1620cm⁻¹付近は二水硫酸カルシウムの1624cm⁻¹付近は半水硫酸カルシウムのH-O-Hの変角振動による吸収ピークである。更に、1300~400cm⁻¹の波数範囲にあるのは、硫酸イオンの吸収である。この間では、水分含有量0.6%以下の溶液からの試料では700~500cm⁻¹で三つのピークになり、2.5%水分含有量溶液からの試料は二つのピークになっている。これらの結果より、20%以上の水分含有量溶液からの試料は、二水硫酸カルシウムが存在し、2.5~19%位の水分含有量溶液か

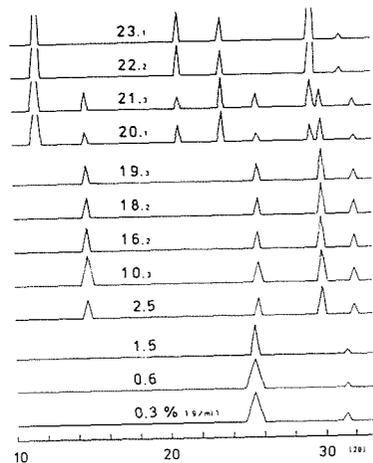


図6 乾燥試料のX線回折線

らの試料は半水硫酸カルシウムが存在した。

(4) X線回折法

乾燥試料の同定をX線回折法で行った。これらの回折線を図6に示す。

この回折線は口過後すぐに測定したX線回折線とほとんど変化がなかった。しかし水含量0.6~1.5%の溶液から晶出した硫酸カルシウムは、作製した後8日までは口過直後もアルコール洗浄乾燥試料も半水硫酸カルシウムであったが、10日後の乾燥試料は無水硫酸カルシウムになっていた。これは8日までは少量しか口過しないので、口過洗浄時間が短いので変化せず、10日のものは多量口過、洗浄を行ったので、長時間かかり変化したものと思われる。

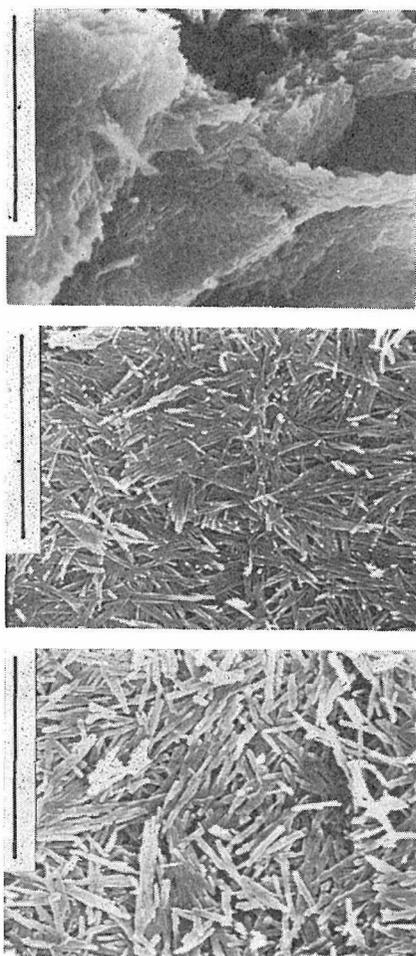


図7 水分含量0.6%の溶液からの粒子の経日変化上から0日、4日、10日、線長は6 μ m

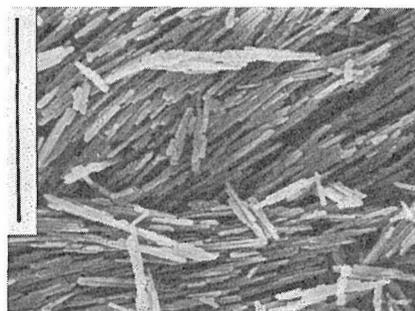
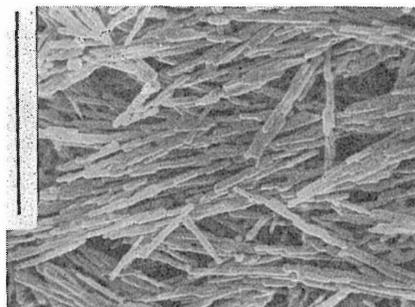
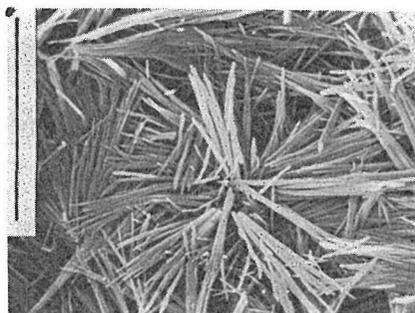


図8 水分含量18.1%の溶液からの粒子の経日変化上から0日、4日、10日、線長は6 μ m

(5) 走査型電子顕微鏡 (SEM)

乾燥試料をSEMで観察した。0.6%、18.2%、23%の水分含有量の溶液からの試料粒子の形状とその経日変化を示す。SEMの観察結果を図7、図8、図9に示す。

低水分含有量溶液からの結晶は当初うろこ状の中に小さい粒子が集合しているようであり、時間とともにわかれて、微粒子となっている。水分含有量が多くなる溶液では、繊維状のものが束になっている状態で、それぞれが成長している。10日後の硫酸カルシウムの乾燥試料のSEM観察結果とX線回折法で同定した結果をあわせて図10に示す。水分含水量1.5%までは、粒子が小さく、変化があるようであるが、大きさはほとんど同じで

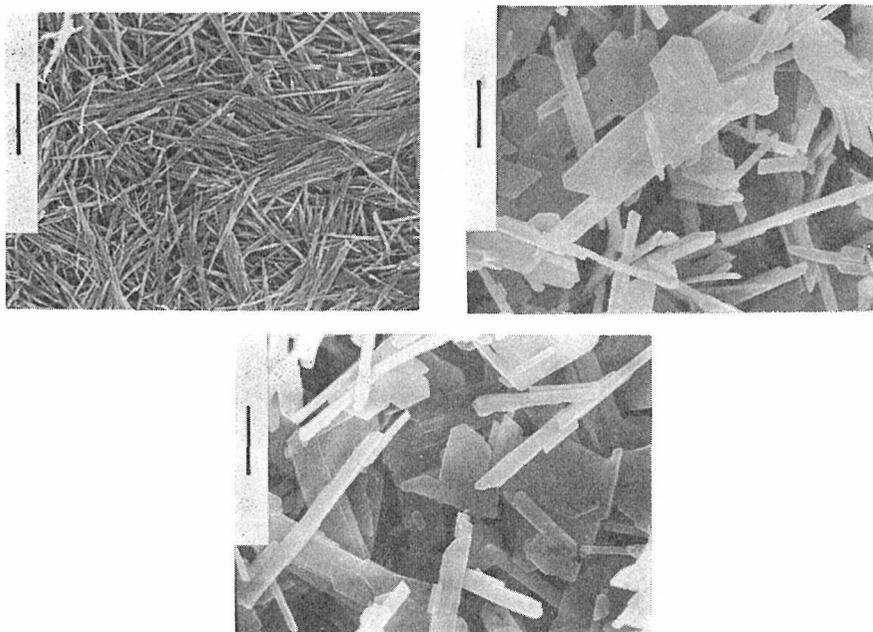
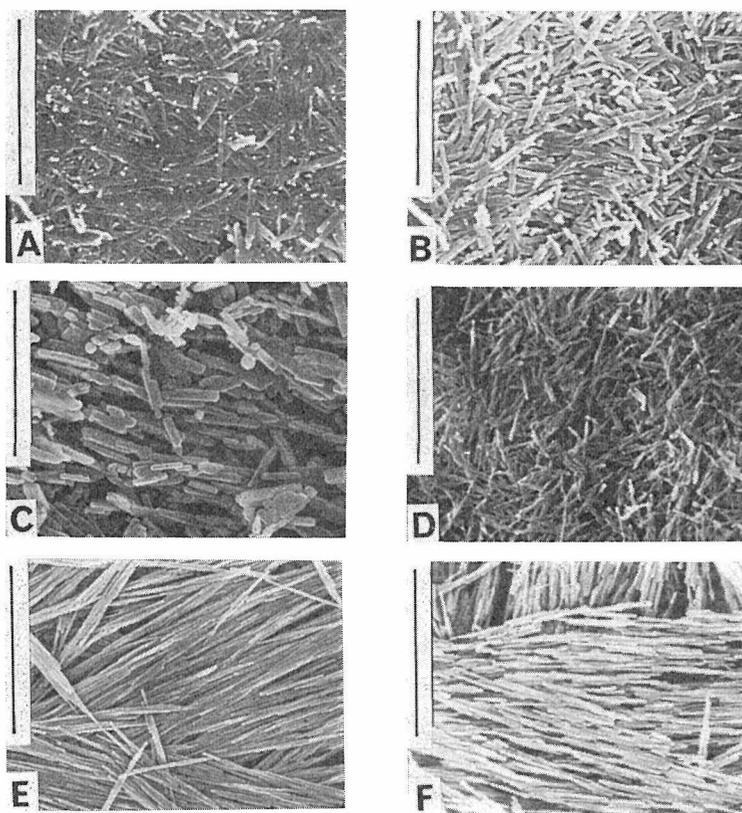


図9 水分含量23.1%の溶液からの粒子の経日変化
左0日, 右4日, 下10日, 線長は6 μ m



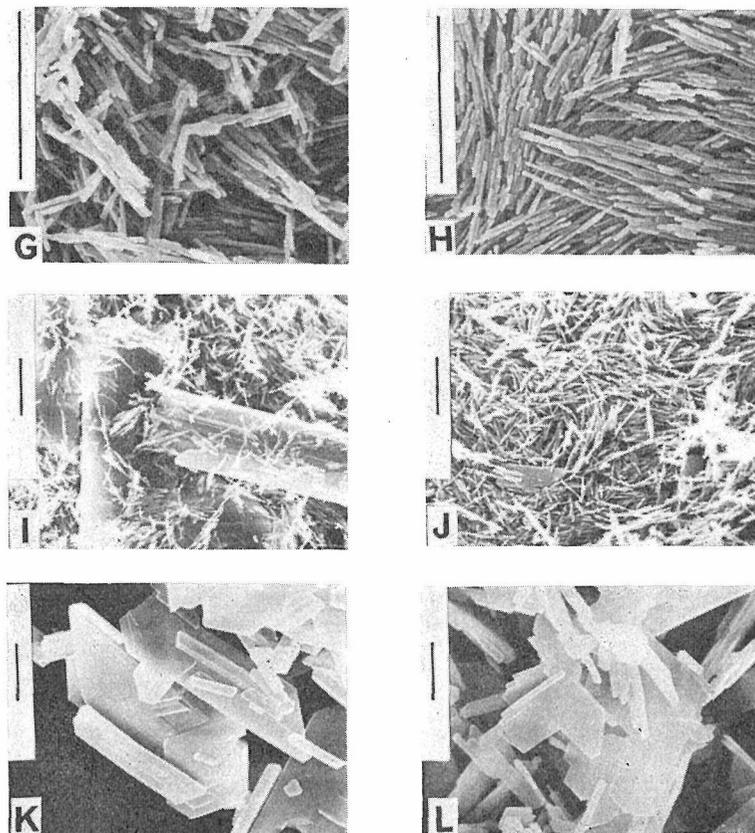


図10 10日後の硫酸カルシウムのSEM像

左上から順次A0.3% (無水), B0.6% (無水), C0.8% (無水)D1.5% (無水), E2.5% (半水), F10.3%(半水), G16.2% (半水), H18.2% (半水), I20.1%(半水+二水), J21.3% (半水+2水), K22.2% (二水), L23%(2水) 線長は6 μ m

ある。半水硫酸カルシウムも水分含水量の多少にかかわらず、粒子の大きさは変わらず、同一試料内でも、大きさは同じである。しかし、二水硫酸カルシウムは同一試料内でも大きさに変化がある。

2.1.5 結 論

メチルアルコール-水系で硫酸カルシウムを合成すると0.3%の水分含有量溶液以下では、無水硫酸カルシウムが、約1~19%の水分含有量溶液中では、半水硫酸カルシウムが、22%水分含有量溶液中では、二水硫酸カルシウムが存在していた。水分含有量が1%以下で作った硫酸カルシウムは微粒子であり、口過がしにくく、変化しやすかった。

参 考 文 献

- 1) 新化学実験講座, 598p, vol8 II, (丸善出版, 1977)
- 2) 森正枝, 平岡源造, 鈴木善雄, 石膏と石灰, No, 122, 11~19(1973).
- 3) JIS, R-9101
- 4) 松家茂樹, 大田道夫, 山根正次, 石膏と石灰 No, 158, 10-16(1979).
- 5) 露木尚光, 斎藤智義, 宮川継男, 笠井順一, 工業化学雑誌, 74, 2242-2247(1971).

2.2 硫酸カルシウムの結晶成長

2.2.1 はじめに

水溶液から結晶を育成する方法は、蒸発法、温度差法、拡散法などがある。拡散法にはシリカゲ

ルを媒体とするゲル法¹⁾がある。シリカゲルを用いて炭酸カルシウム²⁾の結晶成長を行っており、二水硫酸カルシウムについてもpH 7～8附近での実験がある^{3,4)}本研究ではpH領域を広げてpH 5～10の範囲で行った。

二水硫酸カルシウムの結晶成長はアスピレーター（水流ポンプ）による蒸発法⁵⁾でも行っている。そこで密閉した容器中で蒸発法で結晶成長を行った。更に酢酸アンモニウムを用い、二水硫酸カルシウムの溶解量を大きくして結晶成長を行った。

2.2.2 ゲル法による成長

二水硫酸カルシウムの原料としては、1モル濃度の硫酸ナトリウムと塩化カルシウムを使用した。18mm直径で、40cm高さの試験管を用い、下部に塩化カルシウム溶液を入れ、その上にpHを調節した、ケイ酸ナトリウム溶液を下の塩化カルシウム溶液と混り合わないよう静かに入れ、この溶液がシリカゲルとなって固化した後、上部に硫

酸ナトリウム溶液を入れた。ケイ酸ナトリウム溶液は、224gの $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を500mlに溶かし、酢酸で、pHを5～10に調節して2倍に希釈して用いた。この他下部の塩化カルシウム溶液に、塩化アルミニウム、塩化鉄(II)、塩化マグネシウムを添加して、それぞれの金属イオンの添加による影響を調べた。上記の試験管は25℃の恒温槽に6か月から1年間静置した。

試験管の中間層のシリカゲル中に、上下から硫酸イオンとカルシウムイオンが拡散してきて、二水硫酸カルシウムの結晶が成長した、その形状は針状、平板状、のこぎり状の3種があった。それぞれの形の代表的な大きく成長した結晶の写真を図11に示す。

無添加の場合は、pH 5～9で針状結晶に、pH 10ではのこぎり状結晶を得た。アルミニウムイオン添加によりpH 6～7では平板状結晶、pH 9～10ではのこぎり状結晶となり、中間のpHでは両方がまざった形となった。鉄(II)、マグネシウムイオンもアルミニウムイオンとほぼ同じ効果をもたらした。

2.2.3 蒸発法による水溶液からの成長

二水硫酸カルシウム飽和溶液から水を蒸発させて結晶を成長させた。100mlのビーカーに0.22μm孔径のフィルターでろ過した飽和溶液100ml入れ、2mm、5mm、15mm直径の穴をもつたをこのビーカーに取りつけた後、塩化カルシウム2水塩を底にしきつめた密封容器に入れた。この容器を10°、20°、30°、40℃の恒温槽に長期間保持して水を蒸発させ、結晶を折出させた。ごみなどが入らないように密封容器を使用し、水の蒸発速度を変えるために、各種の直径の穴のあいたふたを用いた。最初の1か月あたりの水の蒸発量は表1に示す。

表1 水の蒸発量(g)

蒸発温度	穴の直径		
	2 mm	5 mm	15 mm
10 °C	0.64	1.5	3.5
20 °C	1.6	3.0	7.0
30 °C	2.2	6.3	10.3
40 °C	2.8	9.5	21

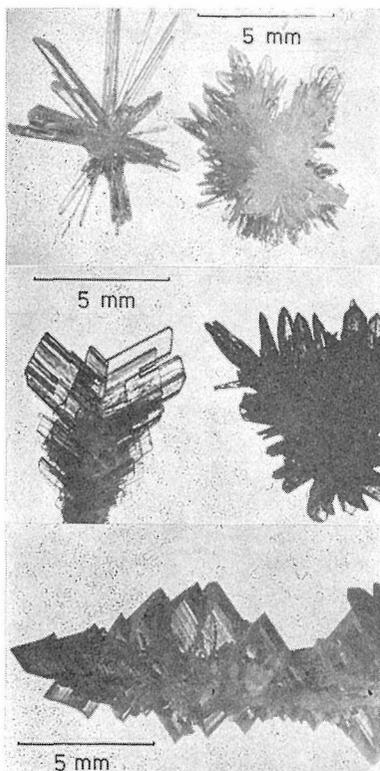


図11 ゲル中に成長した二水硫酸カルシウムの結晶

上 針 状 pH 5 無添加
 中 平 枝 状 pH 6 Al³⁺添加
 下 のこぎり状 pH 9 Al³⁺添加

各温度で穴の直径をかえて生長した結晶の写真を図12～図15に示す。

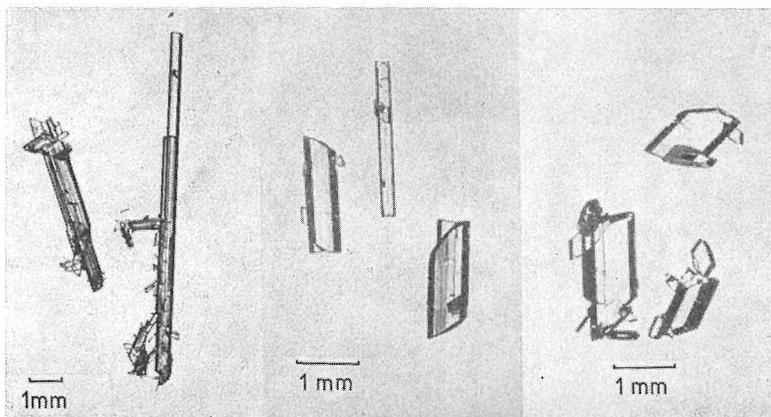


図12 10°Cで蒸発 穴の直径は左から2mm, 5mm, 15mm

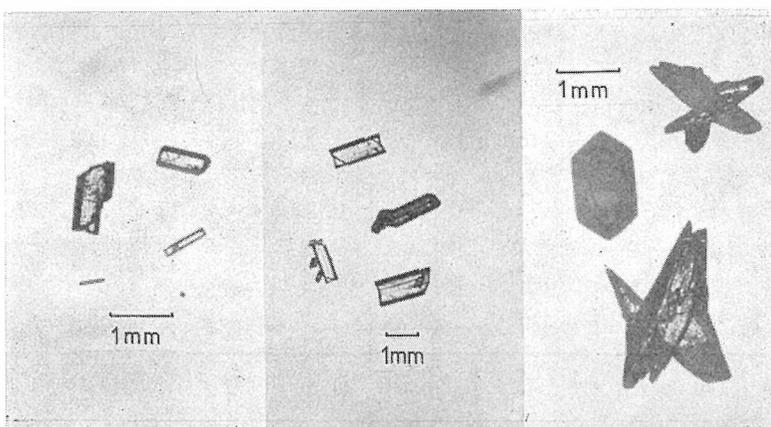


図13 20°Cで蒸発, 穴の直径は図12と同じ

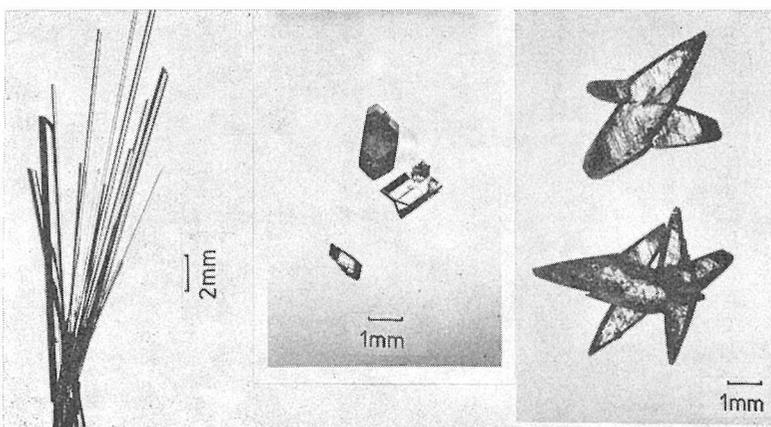


図14 30°Cで蒸発 穴の直径は図12と同じ

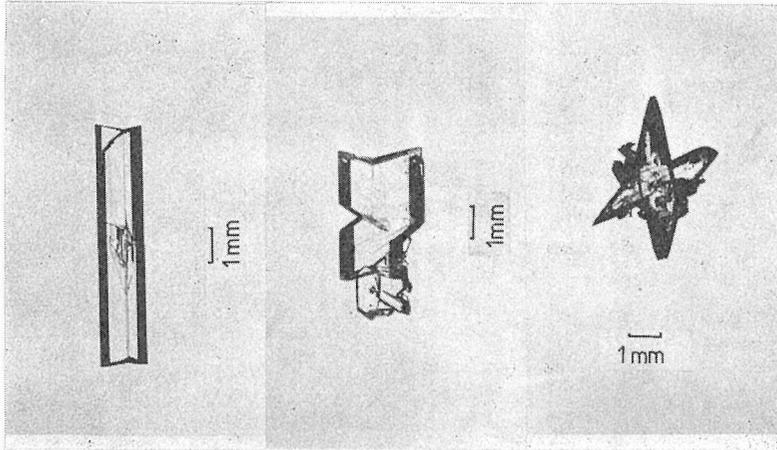


図15 40°Cで蒸発 穴の直径は図12と同じ

針状結晶の他に平板状の約1mm内外の結晶ができ、蒸発温度が比較的高い方が大きな結晶となった。

特に、40°Cで2mmと5mm直径の穴であるとき、約5mm×2mmの結晶ができた。2mm直径のものもよいのだが、針状結晶ができるので、全体では5mm直径の場合が良好であった。

更に二水硫酸カルシウムの溶解量を大きくするために、酢酸アンモニウム溶液を使用した。酢酸

アンモニウムは水に対する溶解度が大きいので、水分が蒸発してもほとんど折出しないので用いた。酢酸アンモニウム溶液に対する二水硫酸カルシウムの溶解度を25°Cについては Marden⁶⁾ が報告しているが20°, 30°, 40°Cにおける溶解度を測定した結果を表2に示す。

0.1モルから0.75モルまでの各濃度の酢酸アンモニウム溶液に二水硫酸カルシウムを溶かし、飽和溶液とした後、口過後、上記の密封容器で、結

表2 二水硫酸カルシウムの溶解度(無水物の重量g/kg溶液)

酢酸アンモニウム濃度(mol/l)	0.02	0.025	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.5	0.75	1.0
20 °C	2.06	2.42	2.74	3.25	3.70	4.11	4.45	6.07	7.40	8.60
30 °C	2.08	2.47	2.79	2.33	3.80	4.23	4.64	6.30	7.70	9.05
40 °C	2.10	2.50	2.83	3.40	3.87	4.33	4.74	6.54	8.04	9.42

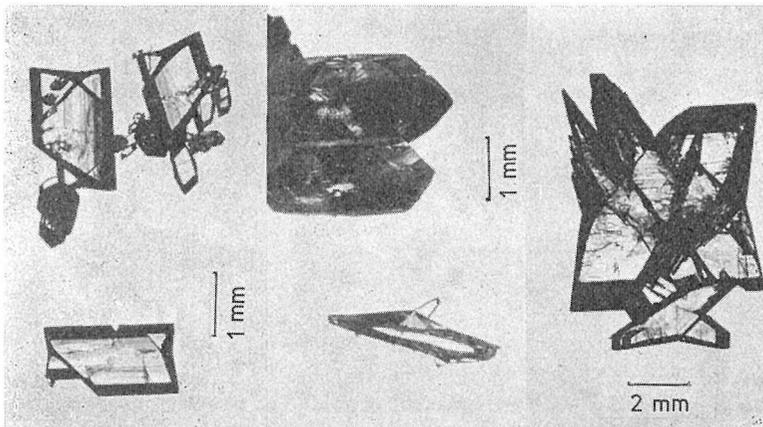


図16 0.2 M 酢酸アンモニウム溶液から成長した結晶
蒸発温度は左から20°C, 30°C, 40°C

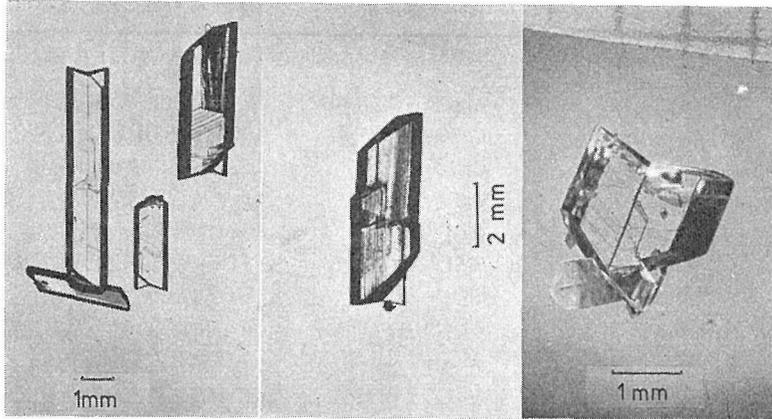


図17 0.1 M 酢酸アンモニウムから成長した結晶
蒸発温度は40℃

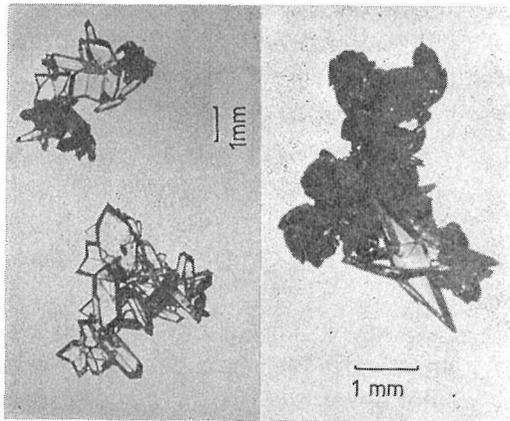


図18 0.25M(左)と0.75M(右)酢酸アンモニウム溶液から成長した結晶
蒸発温度は40℃

晶を生長させた。このときの穴の大きさは6 mm 直径とした。成長した結晶の写真を図16～図18に示す。

これらの結果、酢酸アンモニウム濃度を大きくてもかえって、結晶は大きくなり、40℃において、0.1モル濃度の場合が良好であった(図17)。

参考文献

- 1) H. K. Henisch, Crystal Growth in Gel (Pensylvania Univ., Press) 1970.
- 2) H. J. Nickl, H. K. Henisch, J. Electrochem. Soc. 116, 1258-1260 (1969).
- 3) Č.BARTA, J. ŽEMLI, J. Crystal Growth 10, 158-162 (1971).
- 4) 石原信一, 石膏と石灰, No153, 75-79 (1978).

- 5) S. E. EDINGER, J. Crystal Growth 18, 217-224 (1973).
- 6) J. W. Marden, J. Am. Chem. Soc. 38, 310 (1916).

2.3 硫酸カルシウムを主成分とする新材料の設計

材料という面から見た場合、硫酸カルシウムは、現在、石こう $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ という形で最も多く用いられている。しかしながら、石こうは、硬度2(表3)と、きわめて軟かく、かつ脆いため、その構造材料としての短所を、他の有機・無機化合物で補った複合材料の形で用いられている場合がほとんどである。本研究においては、一般に無機化合物の硬度・強度が、結晶構造、より厳密には結合状態によって大幅に影響される事実をふまえて、構造材料としての硫酸カルシウム成分の補強に関して、従来の

他物質との混合 → 複合材料

から

他成分との化合 → 複合化合物

へと発想転換をはかり、既知のデータ、知識に基づいて、硫酸カルシウムを主成分とする複合化合物を設計した。

ここで再び図19に戻ると、ハロゲン化物、酸化物の構造形に基づいた各系列を概観すると、一般に層状化合物もしくは水和物は、硬度がきわめて低い、稠密充填系列においては、構成原子のイ

表 3

硬度	鉱物名 [英名]	理想式	基本的な結晶構造
1	カッ石 [Talc]	$Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$	2次元ケイ酸網の積層構造
2	石コウ [Gypsum]	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CaSO ₄ 層とH ₂ O層の互層
3	ホウカイ石 [Calcite]	CaCO ₃	CaとCO ₃ とのNaCl型充填
4	ホタル石 [Fluorite]	CaF ₂	(ホタル石型構造)
5	リンカイ石 [Apatite]	$Ca_5(PO_4)_3F$	Caの八面体, 三方柱配位よりなる構造
6	セイチョウ石 [Orthoclase]	KAlSi ₃ O ₈	(AlSi ₃ O ₈) _∞ 三次元骨格構造
7	セキエイ [Quartz]	SiO ₂	(SiO ₂) _∞ 三次元骨格構造
8	オウホウ石 [Topaz]	$Al_2[SiO_4](OH)_2$	SiO ₄ 四面体とAlO ₆ 八面体の3次元骨格
9	コウギョク [Corundum]	Al ₂ O ₃	(コランダム型構造)
10	ダイヤモンド [Diamond]	C	(ダイヤモンド型構造)

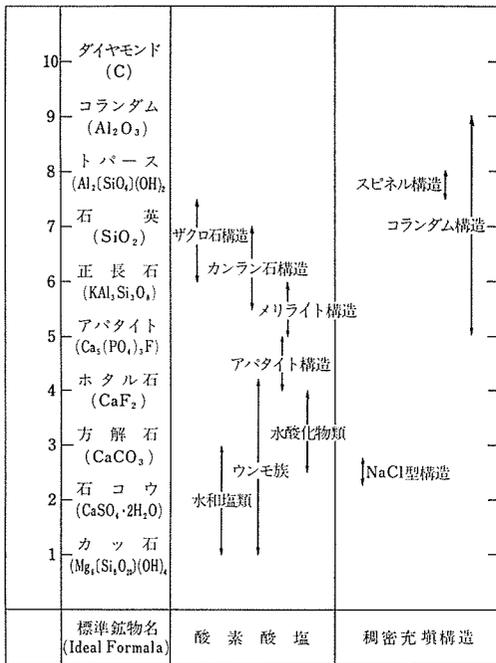


図19 酸化物・ハロゲン化物の構造型と硬度

オン価が大きいほど、またイオン価が同じ場合は、原子番号が小さいほど、硬度が高くなる。酸素酸塩系列においても同様の傾向が認められるが、縮合性が比較的高いケイ酸塩などでは、SiO₄四面体間は酸素原子を通じてかなり強固に結ばれているが、硬度としては石英の7程度が限度であろう。縮合があまり進んでいない酸素酸基を含む構造では、他の陽イオンの配位がどの程度堅固に構成されるかが、硬度に大きな影響を及ぼす。例えば、ケイ酸塩の一種であるForsterite Mg₂SiO₄では、酸素酸塩であるにもかかわらず、酸素原

子は、ほぼ六方稠密充填に近い配列をしていて、Mg²⁺は理想的に近い八面体配位をとっており、硬度も8と高い値を示す。

さて以上のような傾向をふまえて、酸素酸塩の各典型構造を再検討してみると、特にアパタイト構造が広範な成分域にわたって安定であることが分かる。本構造型の詳細な議論は第6章にゆずるとして、その一種特異な構造の成立ちが陽イオン、酸素酸基の様々な組み合わせに対して、比較的自在な構造調整の機構を備えていると想像される。

他方において、化合物としての材料を設計する場合、用いる元素が資源的になるべく豊富であることが一つの重要な要素となってくる。特に構造材料の場合には、更に質量が小さいことが要望される場合が多い。工業的には、原料コストがかなり重視されるが、本研究においては、一応の尺度として、化学元素の地殻存在度(表4)を採用した。

当面の目標として、構造型をアパタイト型に固定し、前述の尺度に基づいて硫酸カルシウムを主成分とする複化合物の設計を行った。すなわち、典型化合物であるフッ素アパタイト:Ca₅(PO₄)₃Fにおいて、Ca²⁺, (PO₄)³⁻ ⇌ Na⁺, (SO₄)²⁻の組み合わせ置換と、F⁻ ⇌ (OH)⁻置換を考え、アパタイト型水酸化硫酸カルシウムナトリウム:Na₃Ca₂(SO₄)₃(OH)を提案した。今日までに報告されている硫酸基を含むアパタイト型化合物としては、天然産鉱物としてEllestadite:Ca₅(SiO₄)_{1.5}(SO₄)_{1.5}(OH, F, Cl)⁴⁾、合成物質としてはNa₃Ca₂(SO₄)₃F⁵⁾が挙げられるが、Na₃Ca₂(SO₄)₃(OH)については、まだその存在が確認さ

表4 化学元素の地殻存在度²⁾
(Si=10⁶原子に規格化, 上位30元素のみ)

順位	原子番号	記号	元素名	原子量	地殻存在度
1	8	O	酸素	16.00	2,950,000
2	14	Si	珪素	28.09	1,000,000
3	13	Al	アルミニウム	26.98	305,300
4	1	H	水素	1.008	140,000
5	11	Na	ナトリウム	22.99	124,700
6	20	Ca	カルシウム	40.08	91,700
7	26	Fe	鉄	55.85	90,700
8	12	Mg	マグネシウム	24.31	87,100
9	19	K	カリウム	39.10	67,100
10	22	Ti	チタン	47.90	9,300
11	15	P	燐	30.97	3,450
12	9	F	フッ素	19.00	3,350
13	6	C	炭素	12.01	2,000
14	25	Mn	マンガン	54.94	1,750
15	16	S	硫黄	32.06	820
16	38	Sr	ストロンチウム	87.62	430
17	17	Cl	塩素	35.45	370
18	56	Ba	バリウム	137.3	315
19	3	Li	リチウム	6.94	300
20	23	V	ヴァナジウム	50.94	270
21	24	Cr	クロム	52.00	200
22	40	Zr	ジルコニウム	91.22	185
23	7	N	窒素	14.01	150
24	28	Ni	ニッケル	58.70	130
25	30	Zn	亜鉛	65.38	110
26	37	Rb	ルビジウム	85.47	110

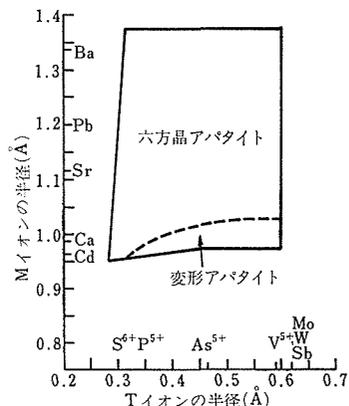


図20 フッ素アパタイト型化合物の安定領域
横軸にTイオンの半径, 縦軸にMイオンの半径をとる

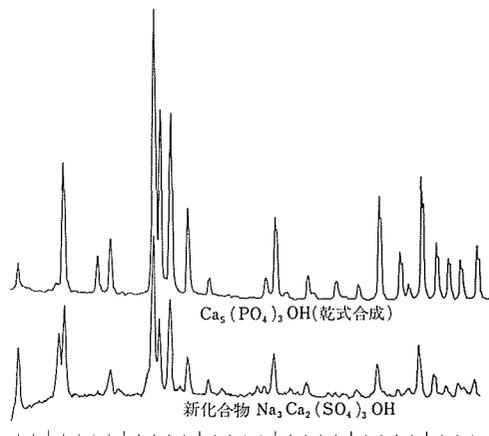


図21 水酸アパタイト: Ca₅(PO₄)₃OH と, 新化合物: Na₃Ca₂(SO₄)₃OHのX線粉末回折像

れていなかった。成分的に見たアパタイト型化合物の安定域については、Kreidler & Hummel⁶⁾によって、イオン半径と合成実験の結果に基づいて、フッ素アパタイト型化合物、並びに塩素アパタイト型化合物について、半定量的なダイアグラム図20が与えられているが、これらのうち、水酸アパタイト型化合物に関する推定を行う上で参考となるフッ素アパタイト型化合物の安定域ダイアグラムにおいては、Na₃Ca₂(SO₄)₃Fは、ほぼ安定域限界線上に位置している(図2)。一般にフッ素アパタイト型化合物、塩素アパタイト型化合物に比べると、水酸アパタイト型化合物は結晶化が困難であることから、本研究が進むまで、設計化合物である、Na₃Ca₂(SO₄)₃(OH)については、その存在の可能性すら不明であった。しかるに、小野はそのアパタイト型化合物の合成実験において同

化合物の合成に初めて成功した。その詳細については第6章にゆずるとして、同化合物が、水蒸気存在下、200℃という比較的低い温度で合成しうることは、工業的にも重要な意味を持つ。合成・検証された設計化合物: Na₃Ca₂(SO₄)₃(OH)の粉末X線回折像を、水酸アパタイト: Ca₅(PO₄)₃(OH)のそれとともに、図21に与えた。

以上を要するに、本研究において新規化合物が創製された過程は、図22のように模式化することができる。同図における phase I より III に至る過程は、正にコンピュータが最も得意とする部分であるが、この事実は適確なデータ・ベースの整備と、プログラム・システムの開発によって、信頼

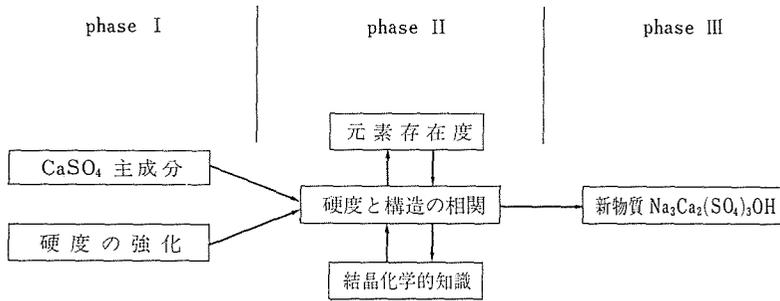


図22 CaSO₄を主成分とする新化合物設計の過程

度の高い材料設計が可能であることを示唆するものである。

参考文献

- 1) 吉沢武男, 技術シリーズ4 “硬さ試験法とその応用” P.3 (裳華房1967)
- 2) C. Palache, H. Berman and C. Frondel, DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY, Vols. I - III, (John

Wiley and Sons, INC.)

- 3) 松井義人, 坂野昇平編, 岩波講座 地球科学 4, 地球の物質科学Ⅲ, 278 (岩波書店 1979).
- 4) D. McConnell, Amer. Mineral., 22, 977, (1979).
- 5) R. Klement, Naturwiss., 27, 568, (1939).
- 6) E. R. Kreidler and F. A. Hummel, Amer. Mineral., 55, 170, (1970).

3. リン酸カルシウムの合成に関する研究

3.1 水酸アパタイトの粉末及び硬化体の合成

3.1.1 緒言

水酸アパタイトの化学量論組成は $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [Ca/P モル比=1.67, H_2O =1.79%] である。一方、化学量論組成からずれたものは、“カルシウム不足(calcium deficient)”, “非化学量論(nonstoichiometric)”あるいは単に“欠陥(defect)”水酸アパタイトと称しており、 $\text{Ca}_{10-2}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{6-2}(\text{OH})_{2-2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3.1.2(5)参照)などで表示される。非化学量論組成物の特徴は $\text{Ca}/\text{P} \leq 1.67$ 及び $\text{H}_2\text{O} \geq 1.79\%$ になることである。合成された水酸アパタイトはタンパク質や核酸類の吸着分離剤^{1)~3)}及びアルコール類の脱水触媒^{4),5)}として活用される。最近では人工骨歯用素材として注目され、焼結成形体についての機械的性質や生体親和性に関する研究が進められている^{6)~9)}。

水酸アパタイトの化学量論組成物の合成は、固相反応法(例えば、 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ (水蒸気) $\rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ^{10),11)}、水溶液沈殿反応-熱成法(CaCl_2 や $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と Na_2HPO_4 や $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液とを塩基性に保ちながら混合し、生じた沈殿物を 100°C で熟成する)¹²⁾、などによって再現性よく行うことができる。一方、非化学量論組成物の従来の合成は主に沈殿反応法によってきた。この方法ではゲル状の水酸アパタイトが生成し、これの洗浄や分離に手間がかかり、その間に組成変化を起こす。結局、不純物イオン (NO_3^- , Cl^- , Na^+ , NH_4^+ など) の除去が容易でない上に非化学量論性の制御も難しい。このような不確かさを減じるために、従来は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 系反応や $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の加水分解が目的に応じて採用されてきた。後者の方法は簡便さにおいて優れているが、その反応条件や生成物の性状などの詳細は明らかにされていない。

本節では、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の代りに最近見いだされたリン酸三カルシウム [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] の高加水分解性¹³⁾に着目し、水酸アパタイトの粉末合成と

粉体性状及び硬化法と硬化体の性質に関する研究を行った。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ には 1180°C 以下で安定な β 相、 $1180 \sim 1430^\circ\text{C}$ での α 相、 1430°C 以上での α' 相が知られている。 α 相は常温でも準安定相として存在できる。 β 相と α 相との加水分解性を比較してみたところ、表1にみられるように β 相の活性は著しく低く実用性に乏しいことが分かった。 $(\alpha$ 相に関する結果は表2を参照)そこで本章での実験はすべて α 相を使用して実施した。

表1 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解生成物

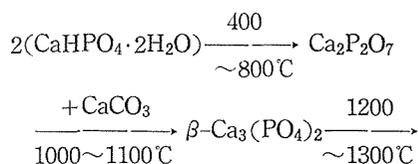
試料 番号	固相/ 液相比 (g/ml)	初期 pH	温度/ 時間 ($^\circ\text{C}/\text{h}$)	終期 pH	生成物 ^{a)}
B1	1/6	11.5	80/90	5.3	TCP > Ap
B2	1/25	4.6	80/4	4.6	TCP
B3	1/25	3.1	80/4	2.7	M >> Ap
B4	1/6	11.5	100/6	9.7	TCP
B5	1/6	11.5	100/16	5.3	TCP \approx Ap
B6	1/6	11.5	100/100	4.9	Ap >> TCP
B7	1/25	6.1	100/38	5.0	Ap > TCP
B8	1/25	6.1	100/44	4.5	Ap
B9	1/25	4.0	100/44	4.3	M >> Ap

a) TCP: β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ap: アパタイト, M: CaHPO_4 .

3.1.2 非化学量論組成物の粉末合成¹⁴⁾

(1) α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の調製

試薬 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で数時間加熱し、秤量形である γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ あるいは β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ とする。これに 100°C で乾燥した試薬 CaCO_3 を精確に当量比にアルミナ磁製乳鉢を用いて混合する。この混合物を $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ で5日間焼成し(途中で取り出して2~3回混合操作をくりかえす)、更に $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ で1~5時間加熱後、空中放冷する。これを200メッシュ全通まで粉砕して出発原料とした。反応過程は次のようになる。



α -Ca₃(PO₄)₂

最終生成物が α -Ca₃(PO₄)₂であることの確認は粉末X線回折によった。

(2) α -Ca₃(PO₄)₂の加水分解方法

80±1℃に保った蒸留水を希HNO₃あるいはCa(OH)₂水溶液で所定のpHに調節しておき、これに α -Ca₃(PO₄)₂粉末を投入し、かきまぜながら、これをそのままあるいはpHを一定に保つように上記の酸と塩基を滴下しながら保持する。所定時間後に固相分をすばやく分別し、40℃で乾燥する。固相/液相比は4 g/100mlとした。一部80℃以下40℃までの実験も行った。

(3) 80℃での反応生成物

α -Ca₃(PO₄)₂の加水分解液の初期pHと反応生成物との関係を表2に示す。初期pH10.5では12時間後でも加水分解の進行は認められなかった。しかし、更に長時間(～12日間)後では一部アパタイトに転化することが分かっている(15)、反応速度が極端に遅くなっていることになる。初期

表2 α -Ca₃(PO₄)₂の種々の初期pHにおける加水分解生成物^{a)}

試料 番号	初期 pH	反応 時間 (分)	終期 pH	生 成 物	
				結 晶 相	Ca/p(モル比)
1	10.5	720	10.0	TCP	—
2	10.1	180	5.1	Ap	1.58
3-1	8.4	20	6.5	TCP, Ap	—
3-2	8.4	120	5.0	Ap	1.55
3-3	8.4	240	4.9	Ap	1.55
4	6.3	240	4.8	Ap	1.57
5	5.5	240	4.6	Ap	1.55
6-1	4.5	20	4.7	TCP, Ap, OCP	—
6-2	4.5	120	4.5	Ap, OCP	1.52
6-3	4.5	240	4.3	Ap, OCP	1.51
7	4.3	180	4.3	Ap, OCP	1.50
8	4.2	120	3.8	DCPA, Ap'	—
9-1	3.5	20	3.1	DCPA, Ap'	—
9-2	3.5	120	3.3	DCPA, Ap'	—
10	2.3	120	3.0	DCPA, Ap'	—

a) 反応条件：固相/液相比=1g/50ml, 80℃, 連続かきまぜ。

b) TCP: α -Ca₃(PO₄)₂, Ap:アパタイト, OCP:リン酸八カルシウム, Ap':OCPあるいはAp, DCPA:CaHPO₄

pH10.1～5.5範囲では容易にアパタイト単一相になった。このときの最終pHは一様に4～5に収れんする傾向にあった。高pHでのアパタイトへの転化速度の著しい低下は、液中Ca²⁺の共存の影響が認められなかったことから(1M CaCl₂, pH6での実験による¹⁵⁾), 初期pH調節のために使用したCa(OH)₂のOH⁻の遅延作用と考えられる。逆にH⁺は促進作用を示すと思われるが、初期pH10.1～5.5では加水分解とともにpH降下を伴い、これが分解速度を高める“自触媒的反應過程”となるため、H⁺の作用ははっきり現われてこないようである。初期pH4.5～4.3の狭い範囲ではアパタイトとリン酸八カルシウム[Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O]との混合物となった。この範囲では加水分解によるpH変動が小さいことが特徴である。初期pH4.2以下にすると、加水分解速度及び固相分の溶解減量が著しく大となり、主生成物はCaHPO₄となった。pHは3～4に収れんした。結局、アパタイトはpH4.6付近以上に生成領域をもつことが分かり、またそのCa/P比は比較的低い範囲(≦1.58)のものであった。高pHにするほどCa/P比は高くなりやすいが、反応速度が遅くなるので都合悪い。

そこで更に化学量論比1.67までのアパタイトを得るために、加水分解に伴うpH降下をCa(OH)₂水溶液の滴下によって一定保持し、同時にCa²⁺の供給を計った。表3に保持pHと生成物及びそのCa/P比を示す。保持pHを9.5以上にするとアパ

表3 α -Ca₃(PO₄)₂の各種一定pH下での加水分解生成物^{a)}

試料番号	保持 pH (±0.1)	生 成 物	
		結晶相 ^{d)}	Ca/P(モル比)
S1 ^{b)}	10.7	TCP	1.50
S2	10.0	TCP	1.50
S3	9.5	Ap, TCP	1.56
S4-1	8.4	Ap	1.64
S4-2 ^{c)}	8.4	Ap	1.68
S5	7.5	Ap	1.60
S6	6.5	Ap	1.58
S7	5.5	Ap	1.55

a) 反応条件：80℃, 2時間, 連続かきまぜ。b) 反応時間：4時間。c) 反応時間：3時間。d) TCP: α -Ca₃(PO₄)₂, Ap:アパタイト。

タイトへの転化が遅くなることから、保持pH5.5~8.4範囲内であればCa/P=1.55~1.67のアパタイトを容易に調製できることが分かる。

以上のように $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解液のpHを種々の初期値あるいは保持値に設定することにより、アパタイトのCa/P比(すなわち非化学量論性)を広範囲に制御することが可能である。

(4) リン酸八カルシウムについて

当化合物はアパタイトに組成・構造上の多くの類似点をもち¹⁶⁾、アパタイトと同程度あるいはそれ以上に強い吸着性や触媒作用を有するかもしれない。しかし、これの粉体材料としての可能性に着眼して、その合成法や性質を研究した例はほとんどない。本項では $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解によってリン酸八カルシウムの単一相が得られるかどうかを調べた。80℃でこの単一相が得られなかった原因は、これがアパタイトに対して熱力学的な不安定相であるので¹⁷⁾、いったん生成してもアパタイトへ大部分が転化してしまう、ことにあと推察した。そこで加水分解温度を下げ、各種一定pH下での生成物を調べた。図1にその結果を示す。アパタイトの生成pH下限は温度低下とともに塩基性方向に移動し、その下限pHより低い領域にリン酸八カルシウムの生成条件があることが判明した。両者の境界付近では両者の混合物がえられるが、この状態は実験条件(特に反応時間)によって変動すると思われる。リン酸八カルシウムの生成pH下限は求めていないが、その下限以下では CaHPO_4 あるいは $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成領域があり、更に酸性側では溶解することは明らかである。リン酸八カルシウムは70℃以下であれば、例えばpH4.5~5.0で、単一相として得られ

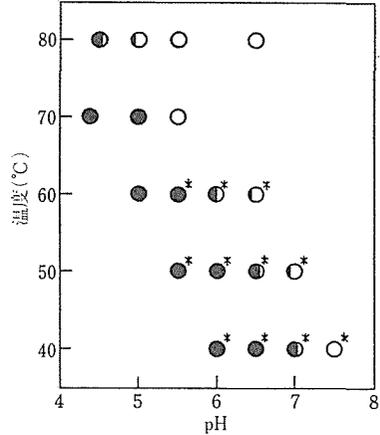


図1 アパタイト及びリン酸八カルシウムの生成領域

●：リン酸八カルシウム，●：リン酸八カルシウム+アパタイト，○：アパタイト，*：未反応 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 残留

る。

(5) 一般示性式と二三の物性値

非化学量論的水酸アパタイトの示性式は数多く提出されている。その多くはアパタイトのCa格子点とOH格子点における欠陥(vacancy)に H^+ と H_2O 分子とを、電気的中性及びアパタイト構造保持のために、補償導入する考え方に基づいている。 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解によって生成したアパタイトについても、同様に、次のような示性式を組立てた。まずX線回折と赤外吸収スペクトルによってOH基(3570cm^{-1} , 630cm^{-1})と HPO_4 基(860cm^{-1})を含有するアパタイトであることを確かめる。次に化学分析によってCaOと P_2O_5 量を定量し、残りを H_2O 量とする。それからアパタイト中の PO_4 格子点には欠陥がないと仮定し、

表4 水酸アパタイト^{a)}の組成と二三の物性値

Ca/P (モル比)	式量 (±5)	z (±0.06)	n (±0.1)	含水率 (%, ±0.2)	800℃での 重量減少 (%)	密度 (g/cm^3 , ±0.05)	比表面積 (m^2/g , ±10%)
1.50	988	1.00	2.2	5.8	5.8	2.56	16
1.53	990	0.82	1.80	5.0	4.7	2.66	14
1.55	995	0.70	1.70	4.8	3.8	2.75	17
1.58	997	0.52	1.2	4.0	2.9	2.80	14
1.60	1000	0.40	1.0	3.6	2.3	2.75	12
1.64	1004	0.16	0.5	2.6	1.7	2.79	—
1.68	1011	0	0.1	2.0	1.1	2.84	—

a) 一般示性式： $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

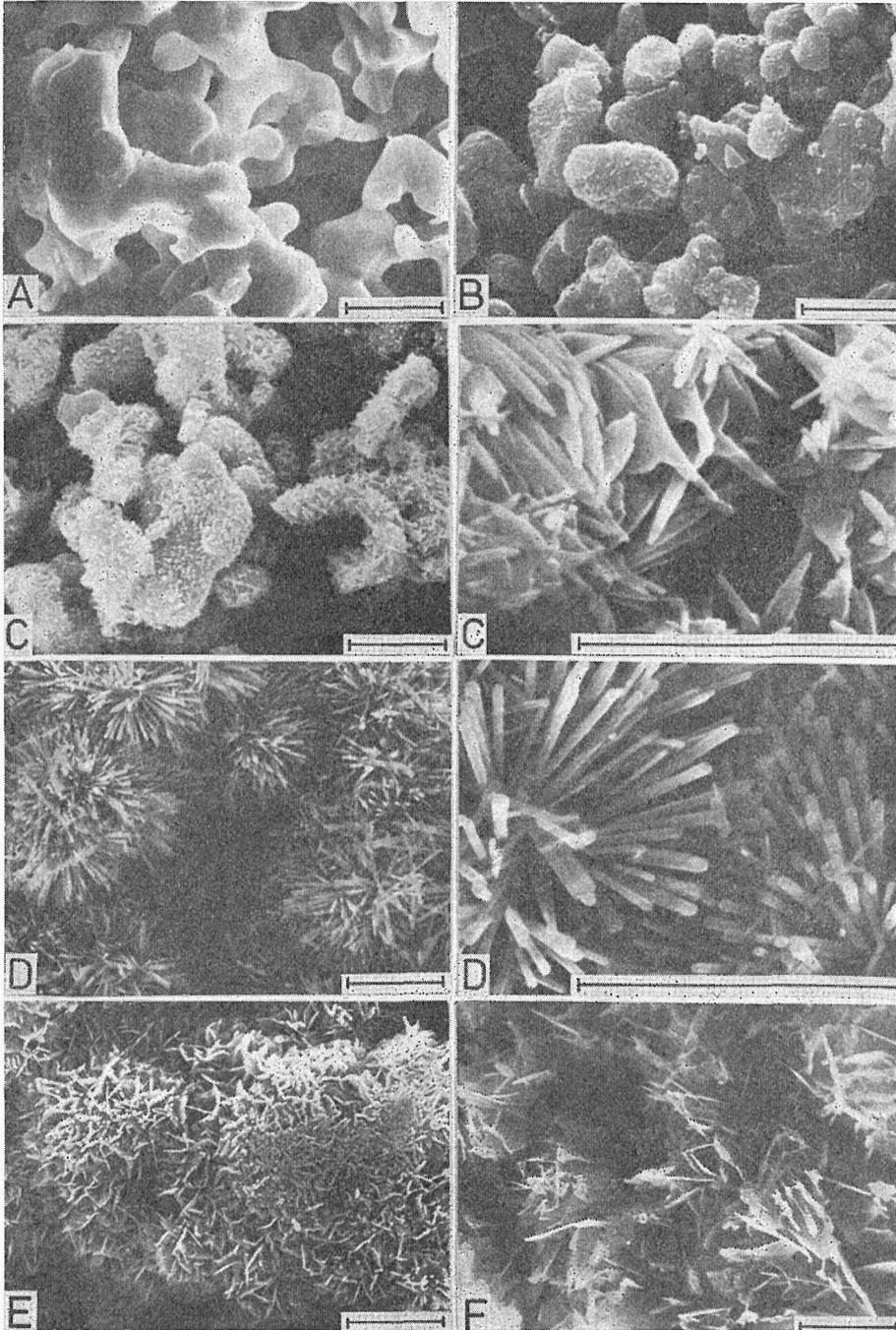
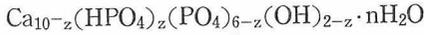


図2 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解生成物（水酸アパタイト）の走査型電子顕微鏡写真
試料—A : S1, B : S2, C : S3, D : S4-1(S4-2, S5も同様),
E : 3-2, F : S6(S7も同様)
|—| : 5 μm

6(PO₄)に対するCaの原子数を(10-z)として計算し、Ca格子点に生じる不足分とOH格子点に関して、全体の電気的中性を保つようにzH⁺と(2-z)OH⁻を配分し、残りのH₂OをnH₂Oとする、結局、



を得た。この示性式によって種々のCa/P比のアパタイトの組成を求めてみた。表4にその結果を二三の物性値を付記してまとめた。

(6) 粒子及び微結晶形態

各種pH条件下で得られたCa/P比の異なるアパタイトの粒子・微結晶形態の例を図2に示す。pH10.7に保持して4時間処理したものはα-Ca₃(PO₄)₂粉末の形状変化を示さない(A)。pH 10.0一定で2時間処理すると、X線回折では不変であったが、α-Ca₃(PO₄)₂粒子は角ばり始め、また粒子表面にはアパタイトと思われる針状物が析出してき(B)。保持pH9.5になると、原料粒子の大きさはほぼ保たれたままで、その表面上には一面に不定辺板状のアパタイト微結晶が生成した(C)。これらの板状物及び以下で述べる柱状、花片状の各微結晶は、それらの柱面あるいは板面に垂直に電子線回折を行ったところ、図3に示す例のように、アパタイトの[001]方向へ伸長あるいは{100}面群の成長した結晶であることが分かった。pH8.4及び7.5の各一定pH条件では形状の様な柱状アパタイトの放射状に重なった粒子になった(D)。この生成物の乾燥粉末の見掛け比容積は、原料粉末のそれに比べて、2～3倍も増大していた。放射状組織の粒子の柱状アパタイトの先端を包絡した外形はα-Ca₃(PO₄)₂粒子をそのまま膨らませた形に対応する。すなわち、アパタイトの成長が

表面から内部と外部方向に進行したことを暗示している。pH6.5及び5.5一定の場合は花片状アパタイトになった(F)。一方、初期pHのみの調節で得られたアパタイトは、Ca/P比の違いはあっても、すべて花片状となった(E)。初期pHを変えても大きな形態変化がみられない一因は、アパタイトの生成とともに速やかにpHは6.5～5.0に達し、この範囲で主にアパタイトの成長が進行するためであろう。結局、pH6.5や5.5一定での粒子形態に似てきてもおかしくない。

3.1.3 多孔質硬化体の製法¹⁸⁾

(1) 実験方法

アクリル樹脂製の二つ割り正方柱の型(内寸法10×10mm,長さ170mm,ゴム栓平底)にα-Ca₃(PO₄)₂粉末(実測密度2.85±0.01g/cm³,計算真密度2.863g/cm³¹⁹⁾)の7gを入れ、この型ごと蒸留水あるいは無機系、有機系の種々の水溶性化合物単味を添加した媒質入りのバイレックス試験管内に静かに沈める。それから水流ポンプで十分に脱気し、24時間以上自然放置し、α-Ca₃(PO₄)₂粉末の沈降層を形成させ、その容積変化が認められなくなってから80℃で加温する。3時間後に硬化の有無を確かめ、硬化した場合には硬化による容積変化を測定してから型出しする。得られた硬化体の飽水及び40℃乾燥重量と外形寸法を測定し、平均のかさ密度と見掛け気孔率を求める。硬化体の強度は40℃乾燥物について、まず曲げ強さをスパン30mmの中心載荷方式(載荷速度0.05cm/分)で測定し、次に割れた両端部分についてかさ密度と圧縮強さ(一軸圧縮,圧縮速度1.0cm/分)を求めた。硬化体の組織観察は強度試験後の塊片の新しい破断面を出して走査型電子顕微鏡によって行った。

(2) 沈降容積に対する添加物の影響

α-Ca₃(PO₄)₂粉末の沈降容積は、硬化体のかさ密度あるいは気孔率に反映するので、硬化体の性状を予測するのに役立つ。図4に種々の添加物入りの媒質中での沈降容積と沈降層の固相と液相との割合を測定した結果を示す。沈降層中でのα-Ca₃(PO₄)₂の容積分率は1% Na₅P₃O₁₀及び0.02 MC₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)中での45%から0.05%カンテン中での20%まで種々に変えることができた。沈降容積を蒸留水での値を基準にして比較すると、界面

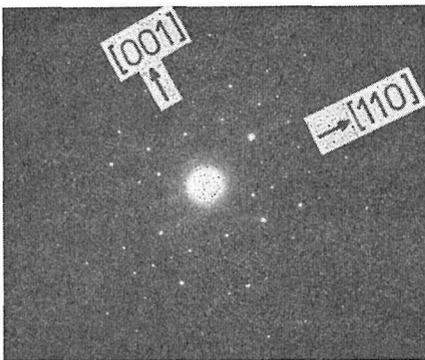


図3 水酸アパタイトの電子線回折パターン
試料: S3

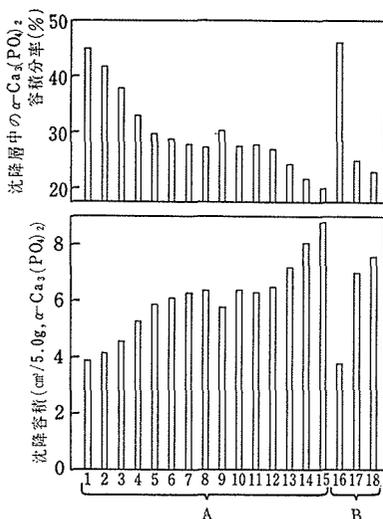


図4 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の沈降容積及び沈降層中の $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の容積分率

A グループ：沈降層を80℃で3時間加熱すると硬化する

B グループ：上記処理で硬化しない

媒質-1：0.02M $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, 2：0.5%カルボキシメチルセルロースNa塩, 3：0.02M $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, 4：0.1~1.0%ゼラチン, 5：1%NaCl, 6：1M Na_2SO_4 , 7：1M尿素, 8：0.5% CH_3COONa , 9：希KOH (pH11.3), 10：希KOH (pH9.7), 11：蒸留水 (pH6.0), 12：希HCl (pH4.9), 13：1%ポリビニルアルコール, 14：1Mグリシン・15：0.05%カンテン, 16：1% $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (pH9.2), 17：1MSr(NO_3)₂, 18：24mM $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH12.8)

活性剤などの添加によって著しく低下している(媒質1~3, 16)。これは強力な分散作用によって粒子間の凝集が妨げられ、自重によって徐々に沈降した粒子は、既に沈積した粒子と接触しても安定な位置まで滑り落ちて、より密な沈降層を形成する(非けん引性粒子に相当する²⁰⁾)。一方、沈降容積が大きくなった媒質中では(媒質13~15, 17~18)、粒子間の接触凝集性などの増大によって沈降層中にかなりの媒質を含有してしまう。特に0.05%カンテン中では沈降途中で既に著しい粒子間凝集が肉眼で観察された。沈降容積にあまり影響しない添加物では、粒子表面の性質変化などよりも、粒子自体の自重による充てん作用の方が支配的になるためと考えられる。

(3) 硬化の有無, 硬化に伴う容積変化及び生成

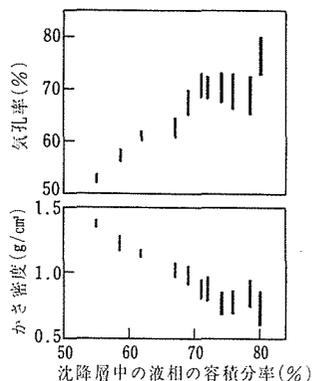


図5 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沈降層の構成とアパタイト硬化体の気孔率及びかさ密度との関係

図4中のA群の媒質からは硬化体を得られた。沈降層の硬化に伴う容積変化は±1~2%であった。生成結晶相は媒質によらずアパタイトだけであった。B群からは硬化体は得られなかった。硬化の原因が生成したアパタイト微結晶間のからみ合いにあるとすれば、硬化しない場合は、アパタイトへの転化が微少で、粒子表面がからみ合うような性状にいたっていないと推察される。転化率を粉末X線回折によって見積ると、A群系媒質1~8, 11, 13などでは95%以上, 14で55%, 15で85%であった。転化率は10%位でも硬化体は得られる²¹⁾。一方、B群系での転化率は5%以下であり、転化反応が阻害されていることが分かった。その原因は $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, OH^- 及び Sr^{2+} の共存にあると考えられ、これらが $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 表面に強く吸着あるいは錯体形成することなどが関与しているのかもしれない。

(4) かさ密度と気孔率

硬化体のかさ密度 (ρ , g/cm³) と見掛け気孔率 (p , %) の、硬化前の沈降層中の媒質の容積分率に対する、依存性を図5に示す。測定値のバラツキが、特に沈降容積の大きい方で、大きくなる理由は沈降層上部と下部との粒子の充てん度の差が大となるためである。沈降層が密になるほど硬化体の均質性もよくなる。沈降層中での媒質部分(55~80%)は硬化体の空げき部分にほぼ移行していることが分かる。すなわち沈降容積から硬化後の気孔率を推測することができる。硬化体の ρ と p との関係は、図6のプロットから、 $p = [1 - (\rho/2.79)] \times 100$ の近似式で表わせる。硬化体構成粒

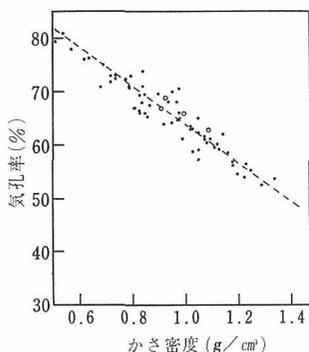


図6 アパタイト硬化体の気孔率とかさ密度との関係

- ：蒸留水中からの硬化体
- ：水溶性添加物を加えた媒質中からの硬化体

子の平均見掛け密度は 2.79g/cm^3 になることも示された。この値は、各種Ca/P比のアパタイトの $2.56\sim 2.84\text{g/cm}^3$ (表3)に比較して、妥当である。

その他、 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 粉末を媒質中で振動分散し、発泡させたまま加温すると、90%位の気孔率をもつ多孔体になる場合もあった。 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 焼結体($\rho=1.51\text{g/cm}^3$, $p=46\%$)をそのまま加水分解すると比較的密なアパタイト成形体($\rho=1.61\text{g/cm}^3$, $p=38.4\%$)を得ることができた。図7に気孔率90%と50%の外観を示した。

(5) 組織観察

硬化体中のアパタイト粒子の凝結状態を観察した。図8にアパタイトの形態や充てん状態に対して添加物の影響の認められなかった例(A)と認められた場合(B~F)を示す。0.5%カルボキシメ

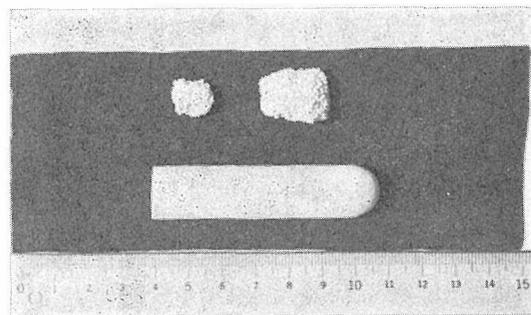


図7 水酸アパタイト硬化成形体
上：気孔率90%，下：気孔率50%，スケール単位：cm

チルセルローズナトリウム塩(B)と $0.02\text{MC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (ラウリル硫酸ナトリウム)(C)では不定形粒子の塊状物が目立ち、 $0.02\text{MC}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (D)になるとアパタイト微結晶の密集した粒子の間の境が不明瞭になり密化の進行がうかがえる。0.05%カンテン(E)では、アパタイト微結晶の形は無添加物のものと似ているけれども、大きさでは若干小さくなっている。この傾向は1Mグリシン(F)で更に強くみられる。カンテン及びグリシン中でのこのような変化は、アパタイトへの転化率がそれぞれ85%、55%であったことから、両者の転化反応に対する遅延作用の結果であろう。以上、いずれの硬化体においても、凝結硬化はアパタイト微結晶の密集した粒子間が互いに粒子表面に突出した微結晶によってからみ合い結合することによると推察される。

(6) 強度

得られたアパタイト硬化体の曲げ強さ(σ_b)は $10\sim 120\text{kg/cm}^2$ 、圧縮強さ(σ_c)は $30\sim 500\text{kg/cm}^2$ の各範囲を示した。 $0.02\text{MC}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ 媒質中からのものが最も低気孔率(50%)で高いかさ密度(1.4g/cm^3)となり、強度も $\sigma_b\approx 120\text{kg/cm}^2$ と $\sigma_c\approx 500\text{kg/cm}^2$ を与えた。強度をかさ密度(ρ)に関して図示すると図9のようになった。相関式の提示はバラツキが大きくて困難であるけれども、 $\rho=0.7\sim 1.3\text{g/cm}^3$ で強度はほぼ比例して増加している。石こう硬化体その他でよく試みられるような強度の対数を ρ に対してプロットすると、さらに相関性は失なわれた。

(7) 樹脂含浸と強度²²⁾

硬化体の強度を高める試みとして樹脂含浸を行った。樹脂にはメチルメタクレートポリマー(MMA)を選んだ。含浸は、減圧脱気した状態の硬化体にMMAの15重量%あるいは30重量%のベンゼン溶液を流し込んで、硬化体内部によく浸透させたのち、硬化体を減圧下で乾燥して、行った。これらの強度を含浸前のかさ密度に対してプロットすると図10のようになった。MMA含浸によって強度は2~3倍以上に増加した。このように樹脂含浸は一般に強度的には有効と考えてよからう。一方、樹脂含浸によってアパタイト結晶の表面は樹脂に覆われ、かつ空げきの充てんなども生じるから、アパタイトの表面特性を生かすことを意図した用途(吸着性、生体親和性など)には不

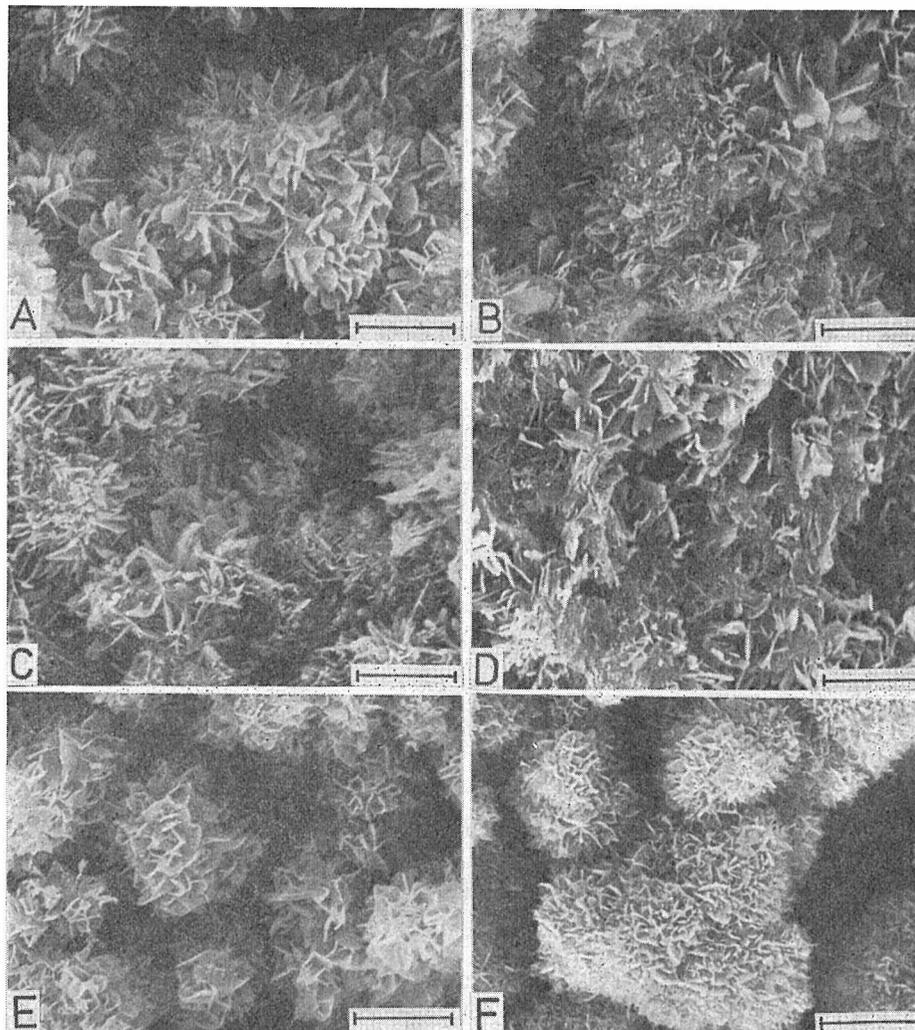


図8 水酸アパタイト硬化体の走査型電子顕微鏡写真
 使用媒質—A : 1M 尿素, B : 0.5% カルボキシメチルセルローズ Na 塩,
 C : 0.02M $C_{12}H_{25}SO_4Na$, D : 0.02M $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$, 0.05
 %カンテン, F : 1M グリシン
 E : —— : 5 μm

適当といえる。

3.1.4 結論及び今後に残された問題

(1) 結 論

1) リン酸三カルシウムはこれをいったん1180℃以上で加熱後急冷することによって高加水分解性にすることができ、この反応によって非化学量論組成の水酸アパタイト粉末あるいは硬化体を容易に合成できる。

2) 水酸アパタイト粉末は薄片あるいは柱状微結晶の密集した粒子からなる。比表面積は12~17

m^2/g 、密度は2.56~2.84 g/cm^3 であった。硬化はこれら粒子間でのからみ合い結合による。

(3) 水酸アパタイトの一般示性式は、 $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $z=0\sim 1$ ($\text{Ca}/\text{P}=1.50\sim 1.67$) n , $=0.1\sim 2.2$ (H_2O 含量2.0~5.8%), のように表わせた。非化学量論性は主に加水分解pHを変えることで制御できる。

(4) 加水分解液に添加物を加えることにより、硬化体の気孔率は50~80%, かさ密度は1.4~0.6 g/cm^3 , 圧縮強さは30~500 kg/cm^2 , 曲げ強さは

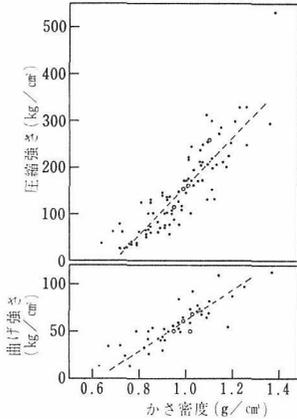


図9 アパタイト硬化体の強度とかさ密度との相関性

- : 蒸留水中からの硬化体
- : 水溶性添加物を加えた媒質中からの硬化体

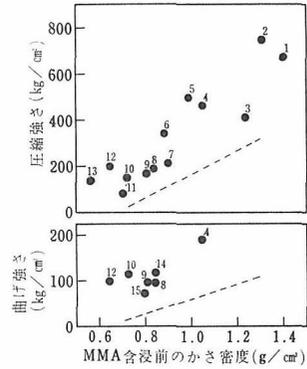


図10 メチルメタクリレートポリマー(MMA)を
含浸したアパタイト硬化体の強度
MMAの含浸率(硬化体の空げきのMMAによる充てん率, %)-1: 85, 2: 57, 3: 23,
4: 76, 5: 58, 6: 53, 7: 19, 8: 32, 9:
19, 10: 36, 11: 34, 12: 48, 13: 32,
14: 56, 15: 34
..... : MMA含浸前の結果 (図9に同じ)

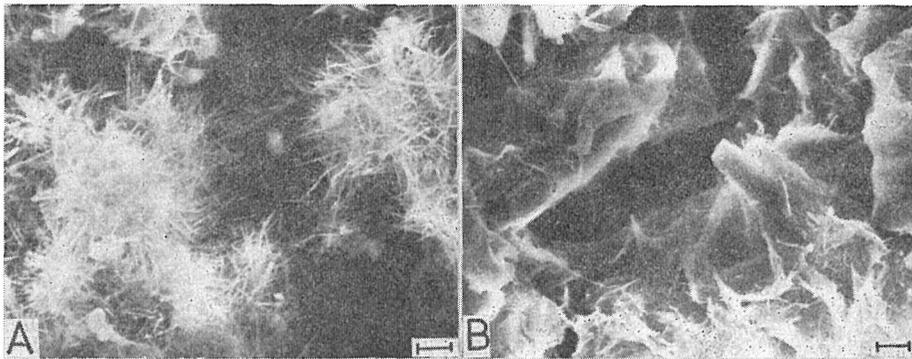


図11 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解生成物(水酸アパタイト)の走査型電子顕微鏡写真
試料-A: B5, B: B8
|—| : 5 μm

10~120kg/cm²、の各範囲に調節できる。強度は樹脂含浸によって更に増大させることが可能である。

(2) 今後に残された問題

リン酸三カルシウムの加水分解を種々の異種イオン共存下で行い、水酸アパタイトの生成とその性状及び共存イオンの挙動を詳しく検討する必要がある。これによって、不純物効果の現われやすい表面物性(吸着性, 触媒作用)や微量有効成分の導入を必要とするアパタイト蛍光材料の合成, 排水中の有害成分の捕集, 生体内骨歯の溶解・析出

機構, などに関する知見を提供できるであろう。一方, アパタイトの多孔質硬化体は, カ焼骨(ウシの大腿骨の有機成分を加熱除去したアパタイト多孔質体)が骨移植実験で良効な結果を与えている²³⁾ことから推察して, 人工骨として使えるかもしれない。今後は生体親和性の試験や移植実験が進められる必要があろう。また硬化体はその形態としてカラムクロマトグラフィー用に都合良さそうであるので, このカラムによる吸着分離試験も実施してみる意味がある。その他に, 段片的に実施した β -リン酸三カルシウムの加水分解実験で

は(表1), α 相に比べて, アパタイトの生成は非常に遅いものであったが, 生成したアパタイトには図11に示すような形態になりやすい傾向にあった. β 相からのアパタイトについてもその各種性状を十分に把握しておく必要がある.

参考文献

- 1) B. Moss and E. N. Rosenblum, *J. Biol. Chem.*, **247**, 5194 (1972).
- 2) G. Bernardi, M. G. Giro and C. Gaillard, *Biochim. Biophys. Acta*, **278**, 409 (1972).
- 3) K. H. Muench and P. Berg, *Biochem.*, **5**, 982 (1966).
- 4) S. J. Joris and C. H. Amberg, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3167(1971).
- 5) J. A. S. Bett, L. G. Christner and W. K. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5535 (1967).
- 6) W. R. Rao and R. F. Boehm, *J. Dent. Res.*, **53**, 1351 (1974).
- 7) M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. kay and R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027 (1976).
- 8) 青木秀希, 加藤一男, 蛭原正臣, 井上正秀, *歯理工誌*, **17**, 200(1976).
- 9) J. G. J. Peelen, B. V. Rejda and J. P. W. Vermeyden, *Philips tech. Rev.*, **37**, 234 (1977).
- 10) 門間英毅, 金沢孝文, *日本化学会誌*, **1972**, 339.
- 11) B. O. Fowler, *Inorg. Chem.*, **13**, 207 (1974).
- 12) E. C. Moreno, T. M. Gregory and W. E. Brown, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **72A**, 773 (1968).
- 13) H. Monma and T. Kanazawa, *Yogyo Kyokai Shi*, **84**, 209 (1976).
- 14) 門間英毅, 上野精一, 堤正幸, 金沢孝文, *窯業協会誌*, **86**, 590 (1978).
- 15) 門間英毅, 金沢孝文, *窯業協会誌*, **86**, 72 (1978).
- 16) W. E. Brown, *Nature*, **196**, 1048 (1962).
- 17) T. P. Feenstra and P. L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.*, **83**, 475 (1979).
- 18) 門間英毅, 上野精一, 堤正幸, *石膏と石灰*, No. 156, 6 (1978).
- 19) M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens and W. E. Brown, *Acta Cryst.*, **B33**, 1325 (1977).
- 20) 砂田久一, *表面*, **8**, 429 (1970).
- 21) 金沢孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 内山尚毅, *日本化学会第36春季年会講演予稿集*, **I**, 228 (1977).
- 22) H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *The ACS/CSJ Chemical Congress:1979, Abstract I*, INOR64 (1979).
- 23) 黒沢尚, 青木秀希, “整形外科基礎科学”, **6**, (1977) P123.

3.2 水酸アパタイトの焼結

3.2.1 序 言

水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (略号: HAP) は, 生体硬組織(骨・歯)を構成する無機成分である炭酸含有アパタイト¹⁾の基本化合物であると同時に, 工業的にも重要な物質であり, その物理的, 化学的性質については, 従来, 合成法, 結晶構造, 溶解性, 吸着特性をはじめ広範な研究が行われている²⁾. しかしながら, 水酸アパタイトは, 同族化合物のフッ素アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (略号: FAP) と異なり, 大型単結晶の育成が難しく, また緻密質多結晶体が得られていないなどの事情から, 比較的大型の結晶を必要とする熱伝導率, 熱膨張率, 弾性率, 誘電率などの測定は行われていない. したがって, 緻密質水酸アパタイト焼結体を合成することができれば, それは, これら未解明の物性研究に役立つことが期待される.

一方, 炭酸含有アパタイトが生体の骨・歯を形成している事実は, 水酸アパタイトが細胞その他の生体組織及びその構成成分と高い親和性をもつことを示しており, この点に着目して, タンパク質, 核酸を分離するためのカラムクロマトグラフィーの吸着媒として水酸アパタイトがかなり古くから用いられてきた³⁾. 更に近年, 水酸アパタイト焼結体のインプラント材(人工骨・歯)への応用が検討され^{4,5)}, 既に, インプラント材としての第一の条件である生体組織との適合性については, 比較的短期間の実験例ではあるが, 水酸アパタイトが生体に対し毒性がなく, 異物反応を起こさず, 周囲組織とよく結合すると報告されている^{5,6)}. これに対し, 第二の条件である機械的強度に関しては, 従来の埋入試験に用いられたアパタイト焼結体は^{7~9)}, 緻密性が不十分で, 骨や歯に匹敵する強度をそなえるには至っていない. 更に, 水酸アパタイトの焼結過程及び焼結体の組成・構造についての検討はほとんどなされていない.

そこで, 湿式法により合成した水酸アパタイト微粉体を出発原料とする水酸アパタイトの高密度焼結体の製法を検討し, 最高相対密度99.4%の高緻密質焼結体を得るとともに, 焼結に伴う構造変化を詳しく調べ, 機械的強度に優れかつ多孔性を

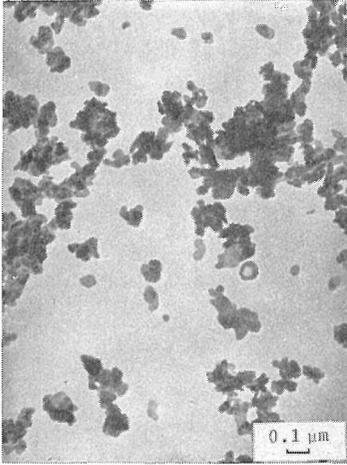


図12 溶液から生成した水酸アパタイト結晶の電子顕微鏡写真

有する焼結体の製法についても言及した。

3.2.2 実験方法

(1) 出発原料

水酸アパタイト微粉体は、Greenfield と Eanes¹⁰⁾の方法とほぼ同様にして作製した。0.5mol/dm³ トリスヒドロキシメチルアミノメタン塩酸緩衝液を含む0.167mol/dm³ 硝酸カルシウム水溶液と0.1mol/dm³ リン酸二水素ナトリウム水溶液を等量調製し、室温にて2時間窒素ガスを通じた後、10Nカセイソーダを用いて、pHをそれぞれ8.5に調節した。次に、両液を85℃に加熱した後、カルシウム溶液にリン酸溶液を攪拌しながら滴下し、生成した反応混合物を95℃で24時間熟成して得られた粒径200~300Åの水酸アパタイト微粒子(図12)を水洗乾燥し、出発原料とした。また、比較のため、pH8.0~8.5に調節した上記のリン酸溶液に、逆にカルシウム溶液を滴下し、295K及び358Kで24時間熟成することにより、それぞれ、リン酸三カルシウム(略号:Ca₃P)とこのCa₃P16mol%を含む水酸アパタイトとリン酸三カルシウムの混合物(略号:HAP-16%Ca₃P)を作製し、その焼結性も一部調べた。

(2) 仮焼, 焼結及びキャラクターゼーションの方法

出発原料を空气中、400~1100℃の間の種々の温度で3時間仮焼し、メノウ乳鉢で粉碎した後、200MPaの静水圧下にて円柱状に成形した。この圧粉体を空气中、15℃/minの速度で昇温し、

1050~1450℃の間の種々の温度で3時間焼成した。焼成条件の目安を得るため、線膨張計による圧粉体の収縮過程の追跡も一部行った。得られた焼結体について、走査型電子顕微鏡(SEM)による破断面の形態観察、嵩密度、X線回折図形、赤外吸収スペクトル、マイクロビッカース硬度の測定を行った。水酸アパタイトのCuKα₁に対する(431), (520), (125), (006)及びCuKα₂に対する(125)反射を用いて格子定数を求めた。硬度は、ラインヘルツ MeF2 万能顕微鏡を用いて、荷重100gで測定した。

3.2.3 水酸アパタイトの緻密化条件

水酸アパタイト及びHAP-16%Ca₃Pの焼結体(焼結温度1150℃)と水酸アパタイト圧粉体の嵩密度の仮焼温度依存性を図13に示す。水酸アパタイトの緻密化度の仮焼温度依存性は1000℃以下ではさほど大きくはないが、水酸アパタイト及びHAP-16%Ca₃Pの高密度焼結体を得るための仮焼温度は、800~900℃が最適であると思われる。そこで、以後、仮焼温度をすべて900℃に設定し、焼結条件を検討した。図14に900℃で3時間仮焼した水酸アパタイト試料のSEM像を示す。焼結体の嵩密度と相対密度(水酸アパタイトの結晶密度を3.157g/cm³として計算)は、焼結温度と図15及び表5に示すような関係にあることが分かった。図16に1050℃及び1150℃で焼成した水酸アパタイト焼結体のSEM像を例として示し

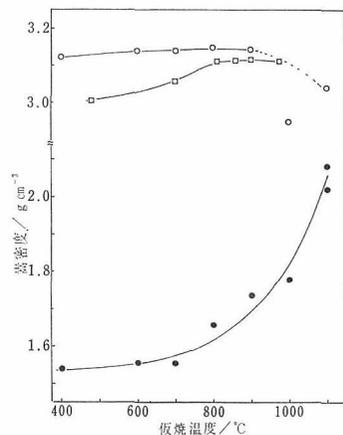


図13 水酸アパタイト圧粉体(●)と焼結体(○, 1150℃焼成)の嵩密度と仮焼温度との関係, □印は水酸アパタイト-16mol%リン酸三カルシウムの焼結体

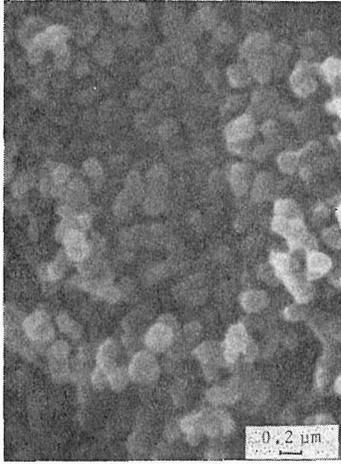


図14 900°Cで3時間仮焼した水酸アパタイト(試料S-0)の電子顕微鏡写真

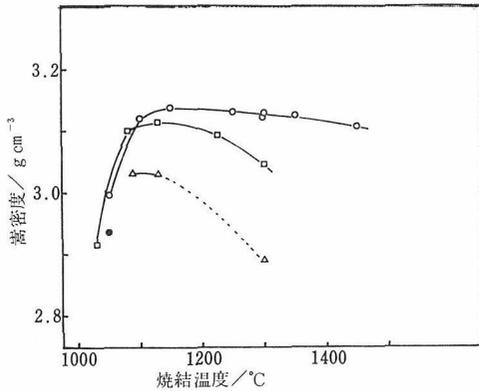


図15 焼結体の嵩密度と焼成温度との関係(O)水酸アパタイト, (□)水酸アパタイト-16mol%リン酸三カルシウム, (Δ)リン酸三カルシウム

表5 水酸アパタイト焼結体の嵩密度, 平均粒径マイクロビッカース硬度

試料	焼結温度 (°C)	嵩密度* (g cm ⁻³)	平均粒径 (μm)	マイクロビッカース硬度 (N/mm ²)
S-0	(900)		0.16	
S-1	1050	2.978 (94.4)	0.76	51.0
S-2	1100	3.120 (98.9)	0.89	63.7
S-3	1150	3.137 (99.4)	1.59	61.1
S-4	1250	3.132 (99.2)	2.43	63.7
S-5	1300	3.129 (99.1)	5.98	62.7
S-6	1350	3.126 (99.0)	6.50	63.7
S-7	1450	3.109 (98.4)	11.5	60.8

* 括弧内は相対密度(%)

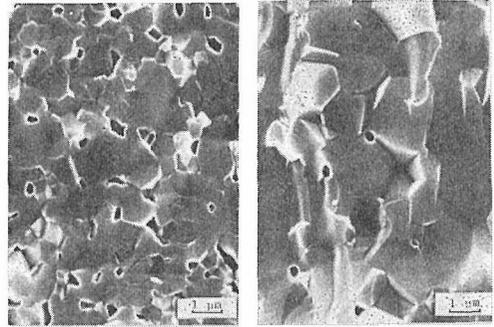


図16 水酸アパタイト焼結体の破断面のSEM像(a)1050°C, 3時間焼成(試料S-1), (b)1150°C, 3時間焼成(試料S-3)

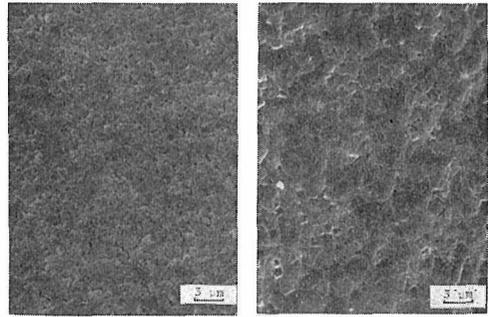


図17 図15(a), (b)と同じ試料の破断面のエッチング像, 粒界が鮮明に現れる

ている。図から分かるように、焼結体の破断は粒内で起こり、そのため粒界が判別できない。そこで、破断面を0.01wt%クエン酸で20秒間エッチングした後、再びSEM像観察を行い(図17)、平均粒径を求めた(表3)。水酸アパタイト焼結体の嵩密度は、破断面の微構造とよく対応し、焼結温度の上昇とともに気孔が減少していき、1150°Cでは気孔がほとんど消失して相対密度99.4%の高緻密質多結晶体になる。1150°C以上では、相対密度がやや低下する傾向がみられるが、これは焼成温度が高くなるにつれて粒成長が著しくなるためと考えられる。以上の結果より、水酸アパタイトの高密度焼結体を作製するための最適焼結温度は1150°Cであると結論される。HAP-16%Ca₃P₂及びリン酸三カルシウムの場合も、水酸アパタイトと同様に1100~1150°Cで密度が最大になるが、それ

以上の温度では著しい密度の低下が起こっている。これは、主として、リン酸三カルシウム相が1180℃付近でβ型（結晶密度3.07g/cm³）からα型（結晶密度2.87g/cm³）へ転移する¹¹⁾ことに起因しているものと思われる。

相対密度98.9%以上の水酸アパタイト焼結体のマイクロビッカース硬度（誤差±10%）は、いずれもほぼ $6.4 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ 程度である。この値は、同じ条件で測定した天然アパタイトの(10 $\bar{1}$ 0)面の硬度（ $7.2 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ ）よりはやや小さいが、歯のエナメル質の実測ビッカース硬度（荷重2.5kg） $3.4 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ ¹²⁾の2倍近くあり、両者の測定法の違いを考慮しても、ここで得られたアパタイト焼結体は、機械的性質の点でもかなり優れていると思われる。本研究と時を同じくして発表された Jarcho ら¹³⁾の結果では、湿式法によって合成した水酸アパタイト沈殿物を口過して得られたケーキ状固形物をそのまま1100℃で焼成することにより、相対密度99.6%、平均粒径0.284μm、圧縮強度917MNm⁻²の焼結体を得られている。本研究で得られた高密度アパタイト（表3のS-3）を Jarcho らのものと比較すると、緻密度は同じであるが、粒径が5倍以上あり、多結晶体の破断強度が粒径の2分の1乗に逆比例する¹⁴⁾ことを考慮に入れると、機械的強度の点では劣っているものと推定される。しかし、Jarchoらの方法は、収縮率が大きいためひび割れを生じやすい、任意の形に加工しにくいなどの短所がある。これに対し、仮焼を経由する方法は、加工性が優れており、強度の点も、焼結密度の仮焼温度依存性が小さい(図12)ことから、比較的低い仮焼温度を選ぶことにより仮焼及び焼結過程での粒成長を最小限に抑え強度を向上させることが可能であると思われる。

3.2.4 焼結に伴う構造変化

水酸アパタイト焼結体のX線パターンは、1450℃で焼成した試料S-7においてα-リン酸三カルシウムに基づく回折ピークが微かに認められた以外は、すべて図18にみられるように高結晶質アパタイトに由来する鋭い回折ピークを与え、焼結後もアパタイト構造が保持されていることを示したが、結晶の格子定数は焼結温度とともに図19のように変化し、焼結温度の上昇につれてa軸が収縮し、c軸が膨張し、そして格子容積が減少す

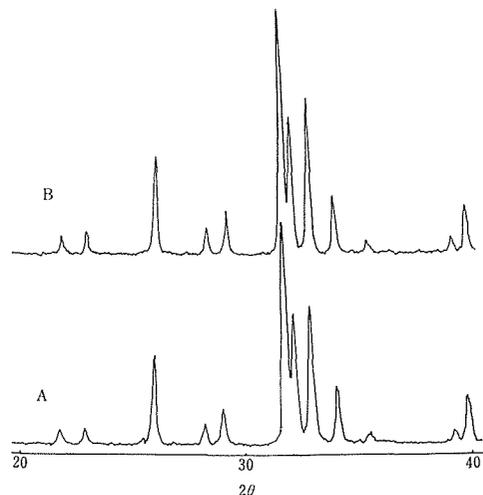


図18 X線回折図形, (A)試料S-0, (B)試料S-4

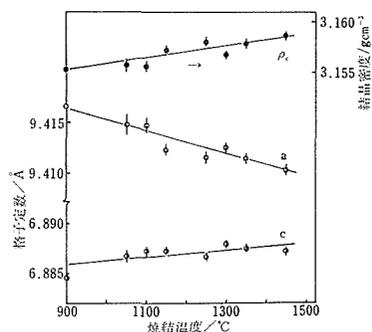


図19 水酸アパタイト焼結体の格子定数 a, c と結晶密度 P_cの焼結温度依存性

ることが分かった。一方、赤外吸収スペクトル(図20)をみると、900℃仮焼試料においてみられる3570cm⁻¹付近のOH伸縮振動¹⁵⁾及び630cm⁻¹付近のOH束縛回転¹⁵⁾に由来する鋭い吸収ピークが、1050℃で焼成すると急激に小さくなり、それ以上の温度では僅かながら徐々に減少する。これは、水酸アパタイトを1050℃以上で熱処理すると、結晶格子内で2OH⁻→O²⁻+H₂O↑なるOH基の分解反応が起こり、いわゆるチャンネルサイトに欠陥を生じることを示唆しており、焼成温度の上昇とともに結晶格子が収縮するというX線測定の結果とも一致する。以上の結果を総合すると、水酸アパタイトの焼結過程では、粒成長と並行して、脱水反応に伴う格子欠陥の生成と格子の収縮が起こるものと考えられる。したがって、水酸ア

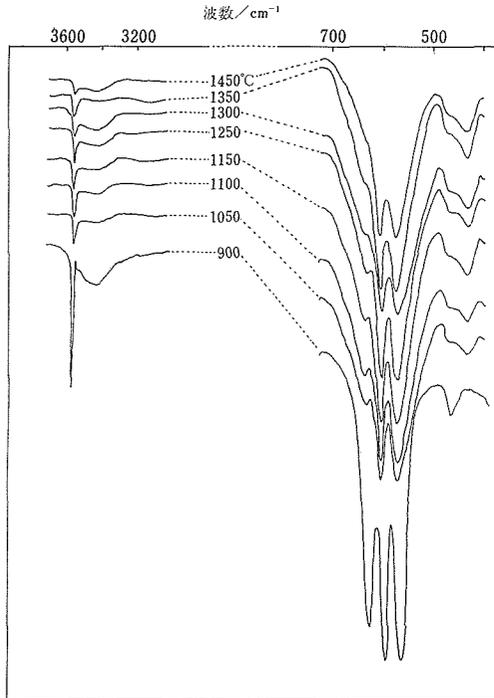


図20 種々の温度で焼成した水酸アパタイトの赤外吸収スペクトル

アパタイトの焼結体の組成は、もはや本来の水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ではなく、水酸基の位置に欠陥を含むオキシ水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\Box_x$ (\Box =欠陥, $x < 1$) に変質してしまっている訳である。水酸アパタイト粉末の熱分解反応に関する最近の報告¹⁶⁾を参照すると、 $x = 0.7$ 程度と推定される。焼結過程で同時進行する脱水反応が水酸アパタイト粒子の焼結に対しいわゆる Hedvall効果¹⁷⁾をもつことも考えられる。

3.2.5 多孔質及び緻密質アパタイトの複合焼結体について

人工骨髄としての材料には、生体適合性のほかに、一定の機械的強度及び材料と(骨)組織との一体化を促進するための多孔性が要求されるが、均質の多結晶セラミックスの場合、強度を賦与するには緻密質にする必要があり、多孔性の要求とは永遠に相容れない。したがって当然のことであるが、これまでのセラミックスインプラ材の開発は、材料の緻密性(強度)あるいは多孔性のいずれか一方に照準をあてたものであった¹⁸⁾。しかし、Hulbertらは多孔質カルシウムアルミネート磁器及びチタニアの埋入試験を行い、挿入材中へ

の骨の成長には直径 $10\mu\text{m}$ 、深さ $2000\mu\text{m}$ 程度の細孔が必要であるとの結論を得ており¹⁹⁾、これは裏を返せば、材質により必要な細孔のサイズに違いがあるにせよ、材料が一体として多孔質である必要はなく、組織と接触する表層部が多孔性をもっておればよいことを意味している。とすれば、多孔性と緻密性の矛盾は、多孔質素材と緻密質素材を適当に組み合わせた複合成形物を焼結するという方法により止揚されることになる。水酸アパタイトの場合、原料粉末を 900°C 以下で仮焼すると緻密質焼結体を得られ、 1100°C 以上で仮焼すると多孔性焼結体を得られる(図12)。したがって、緻密性を必要とする部分に低温仮焼粉末を、多孔性を必要とする部分に高温仮焼粉末を用いることにより、緻密質部分と多孔質部分が層状、筒状など種々の複合構造をなす焼結体の作製が可能である。また、多孔性を要する部分にリン酸三カルシウムを使い、焼結後この部分を門間の方法²⁰⁾により多孔質水酸アパタイトに変換するといった方法も考えられる。複合化過程での緻密部と多孔部との接合には、境界部分を多層化する方法すなわち二種の原料粉末を比率を変えて混合し、これらを順次積層し焼結するという方法が有効であろう。最近、Peelenらが水酸アパタイト粉末と過酸化水素の混合物を加熱焼結することにより気孔率 $20\sim 60\text{ vol}\%$ 、直径 $150\sim 250\mu\text{m}$ の細孔を有する多孔質焼結体を得ている²¹⁾が、これも上に述べた複合焼結体の一変種といえる。上に述べたアパタイト複合焼結体は同一組成で粒径の異なる素材を複合するというものであるが、一般には、異種材質の複合焼結体が考えられる。

最後に述べておきたいことは用語の問題である。これまでの記述で、複合成形物を焼結して複合焼結体にするという意味での“複合焼結”という言い方はあえてしなかった。これは、焼結の分野ですでに、例えば体積拡散と表面拡散といった具合に二つ以上の機構で焼結が進行する過程を複合焼結(combined sintering)と呼んでいる²²⁾からである(これはまた上に述べた意味での“複合焼結”がこれまで余り取り上げられていないという証でもある)。一方、材料科学の分野で複合材料(composite materials)、複合構造、複合効果²³⁾といった言葉が定着してきていることを念頭におくと、異種材質を組み合わせた焼結体を複合焼

結体, その焼結過程を複合焼結と呼んだ方がむしろ混乱を招かないであろう. “複合”という言葉が複合核, 複合粒子, 複合タンパク質など実体を伴う二つ以上の要素を組み合わせるという意味に多く使われ, また電子伝導とイオン伝導の共存する現象を意味する混合伝導, 二種以上の配位子を含む錯体を意味する混合錯体といった用法があることなども考慮に入れて, 今後広い視野からの用語の検討がなされる必要があるように思われる.

3.2.6 結論及び今後に残された問題点

(1) 結論

1) 水溶液より合成した水酸アパタイト粉末試料の圧粉体の生嵩密度は仮焼温度(400~1100°C)の上昇とともに急激に増大する. これに対し, 焼結密度は仮焼温度が900°C以下では温度依存性が小さく, 1000°C以上では著しく低下する傾向が認められた.

2) 高密度焼結体を得るための焼結温度としては1150°Cが最適である. 仮焼温度900°C, 焼結温度1150°Cの条件を選ぶことにより相対密度99.4%の極めて緻密な焼結体を得られた.

3) 相対密度98.9%以上の水酸アパタイト焼結体のマイクロビッカース硬度(荷重100g)は, $6.4 \times 10^3 \cdot \text{N/mm}^2$ 程度で天然アパタイトの硬度にかなり近い.

4) 水酸アパタイトの焼結過程では, 粒成長に並行してアパタイト格子のチャンネルサイトの水酸基の分解縮合に伴う欠陥生成と格子収縮が起こるが, アパタイト構造は保持され, 結晶性の低下も認められない. 焼結体の組成は, 水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ ではなく, オキソ水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{□}_x$ (\square =欠陥)と推定される.

5) 水酸アパタイトの粒径による焼結性の違いを利用した多孔質及び緻密質アパタイトの複合焼結体の製法を考察した.

(2) 今後に残された問題

今後の課題としては, アパタイト焼結体をインプラント材へ応用する上で重要な焼結体の強度と微構造(緻密度, 粒径, 気孔の大きさと分布など), 組成との関係の検討, 3.2.5で述べたアパタイト複合焼結体の製法に関する研究とその埋入試験, 更には, アパタイトと有機化合物との複合化など焼結体の耐衝撃性の向上のための研究が挙げられる.

参考文献

- 1) D. McConell, "Apatite: Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization. and Biologic Occurrences", Springer-Verlag (1973).
- 2) 金沢孝文, 門間英毅, 化学の領域, 27[8], 662-72, 同[9], 752-61 (1973).
- 3) A. Tiselius, S. Hjerten and O. Levin, Arch. Biochem. Biophys., 65, 132 (1956).
- 4) S. N. Bhaskar, J. M. Brady, L. Getter, M. F. Grower and T. D riskell, Oral Surg., 32, 336 (1971).
- 5) 青木秀希, 加藤一男, セラミックス, 10 (7), 469 (1975).
- 6) E. B. Nery, K. L. Lynch, W. M. Hirthe and K. H. Mueller, J. Periodontol, 46, 328 (1975).
- 7) 青木秀希, 加藤一男, 蛭原正臣, 井上正秀; 歯科理工学雑誌, 17(39), 200 (1976).
- 8) E. A. Monroe, W. Votava, D. B. Bass and J. McMullers, J. Dent. Res., 50, 860 (1971).
- 9) W. K. Rao and R. F. Boehm, J. Dent. Res., 53, 1351 (1974).
- 10) D. J. Greenfield and E.D. Eanes, Calif. Tiss. Res., 9 [2], 152 (1972).
- 11) 金沢孝文, 化学の領域, 24, 222 (1970).
- 12) F. I. Ahmed and C. Russell, Br. J. Oral Surg., 14, 143 (1976).
- 13) M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Tohmas, J. Bobick, J. F. Kay and R. H. Doremus, J. Mater. Sci., 11[11], 2027 (1976).
- 14) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics" 2nd ed. p. 794 (Wiley & Sons. 1975).
- 15) B. O. Fowler, Inorg. Chem., 13[1], 194 (1974).
- 16) J. C. Trombe and G. Montel, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 [1], 15 (1978).
- 17) T. J. Gray, "The Defect. Solid State" p127. (Interscience Publishers, Inc. 1957).
- 18) 加藤一男, 青木秀希, 化学総説“医用材料の化学” No21, 111 (1978),
- 19) S. F. Hulbert, L. S. Bowan, J. J. Klawitter, B. S. Sauer and R. B. Leonard, "Surfaces. and Interfaces of Glass and Ceramics," Mat. Sci. Res. vol. 7, ed. by. V. D. Frechette. stal., 283 (Plenum Press. 1974).
- 20) 門間英毅, 本報告, 3.1節
- 21) J. G. J. Peelem, B. V. Rejda and J. P. W. Vermeiden, Phillips tech. Rev., 37, 234 (1977).
- 22) 小松和蔵, 下平高次郎, 化学総説“固体の関与する無機反応” No.9, 237 (1975).
- 23) 日本化学会編, 化学総説“複合材料” No.8 (1975).

3.3 ブルッシャイトのゲル法による結晶成長

3.3.1 緒言

ブルッシャイト (Brushite) は化学式 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ で表わされ、Ca/P比は1であり、pH約4～6の弱酸性領域で生成する。蛍光材料の製造過程における中間物質としては重要であるが、その硬度は石こう程度で比較的柔らかく、また KH_2PO_4 のような強誘電性も見られず、歯磨の研磨成分、医薬品としてのカルシウム剤、飼料の微量添加成分などの一部限られた用途のみに使用されている。また、学術面においても、骨歯の主要無機成分である水酸アパタイト (HAP) と比較して関心度はかなり低い。自然界においては、燐鉱床のくぼみ、土中に埋もれた動物の骨の外殻などのような他のリン酸カルシウム塩の近傍において見いだされやすい¹⁾。よく知られているように、宇宙進化から生物進化へとつなぐ中間過程として化学進化が位置づけられるが、この頃進んだとされるポリペプチド生成との関連で調べられた例 (CaHPO_4 の無水物として) もあるが、生成量への寄与はリン酸アンモニウムに比べかなり少ないようである²⁾。さてこの物質の結晶形態や成長過程を調べる重要性は主として以下の点から生じている。つまり生体内における結石 (歯石、尿結石) 中において見いだされるからである^{3~5)}。その占める割合は少ないが、一般的にブルッシャイトは量的に多く見いだされる HAP へ弱アルカリ性溶液中で転移するため軽視できない。したがってこれら結石生成機構をリン酸カルシウム塩の側から追求する一つの手がかりとして、*in vitro* (生体外) ではあるが弱酸性領域におけるカルシウム及びリン酸イオンの水溶液から固体に取込まれる過程あるいは挙動を明らかにしていく必要がある。

1972年に LeGeros らは、弱酸性水溶液及びシリカゲル媒体中で最長 1 cm 大のブルッシャイト単結晶を育成し結晶形態や Sr^{2+} 、 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ イオンの不純物効果等を報告している⁶⁾。また、Banks らによるゼラチンゲルを用いた方法においても同様に 1 cm 大の単結晶が得られている⁷⁾。これらの成長速度の遅い拡散実験により、{010}面のよく広がった板状晶で $\{\bar{1}21\}$ 、 $\{11\bar{2}\}$ 面がよく発達しやすいことが知られている。当所においても不純

物効果などの実験を行ってきたが、上置液として酢酸カルシウムの代わりに硝酸カルシウム溶液を用いると結晶成長の進行にともない系の pH の低下が見られた。この pH 低下を利用し、LeGeros らの場合より溶質イオン濃度を高め成長速度を大きくしたシリカゲル中での成長実験によりいくつかの現象が新しく見いだされた⁸⁾。これらの結果を、結晶構造と対比し、Hartman と Perdok の周期的結合鎖 (Periodic Bond Chain)⁹⁾ の概念をモディファイした考え方から解釈を試みた。

3.3.2 実験方法及び成長単結晶の表面構造

本実験は LeGeros らの実験方法をいくつかの点でモディファイして以下のように行った。3 モルリン酸と 3 モル酢酸混合液を 20% メタケイ酸ナトリウム溶液で pH 4 に調整し、試験管に入れて静置しゲル化させた。その後、0.5 モル硝酸カルシウム溶液を上から静かに流し入れ上置液とし、37℃でおよそ 7 週間静置し、リン酸イオンを含むシリカゲル中にカルシウムイオンを拡散させた。得られたブルッシャイト単結晶は平均 $2 \times 6 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 大で {010} 面が発達した板状晶で大略的には、LeGeros らによる成長速度の極めて遅い酸性水溶液 (pH4) 成長の結果 (図21) と同じであるが、本実験の方が [101] 方向に細長く成長していることと、(01 $\bar{1}$) 面よりも ($\bar{1}1\bar{1}$) や ($\bar{1}0\bar{1}$) 面あるいはそれらの擬似表面が出やすいことで異なっている (図22 a)。系の最終 pH は、およそ 3.2 に低下し

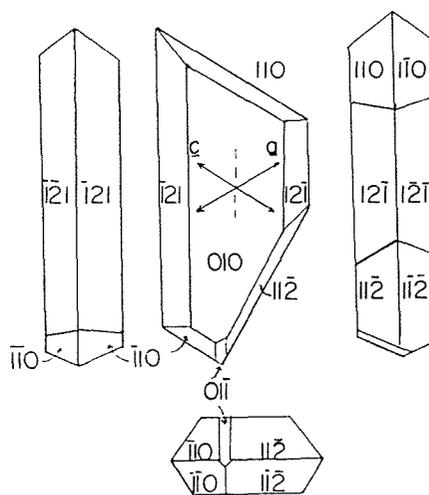


図21 酸性水溶液 (pH 4) 中の拡散法によって得られたブルッシャイト単結晶 (文献(6)より)

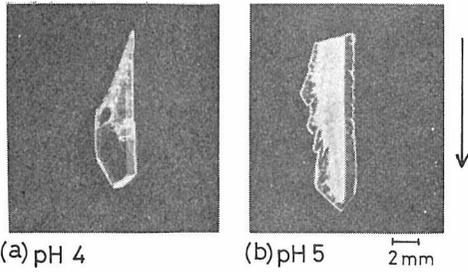


図22 シリカゲル中で成長したブルッシャイト
(矢印は成長方向, (010)面は紙面に平行)

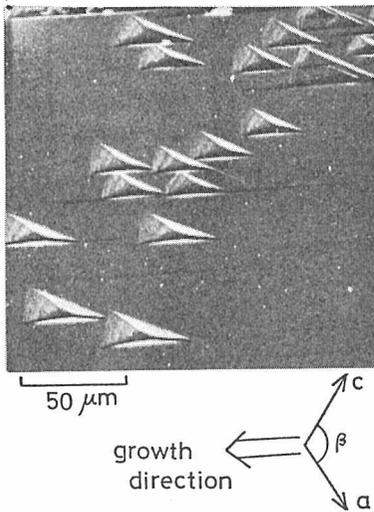


図23 (010)面(as grown)上のエッチピット

ていた。{010}面の観察により三角形のエッチピットが as grown の状態で見いだされた。その三辺は[101], [201]そしておよそ[001]方向に平行であった。[001]辺は概して形状がはっきりせず[100]方向へ少しシフトしやすく、また[201]辺は[101]辺の方へ少しシフトする傾向が見られた(図23において、下側のエッチピットほど二長辺のなす角が狭い)。この結晶の通常観察される晶癖からエッチピットを形成する三面は $(\bar{1}21)$, $(11\bar{2})$, (110) もしくはこれより少し変移またはくずれた面であると推定される。また成長速度の大きい初期ほどエッチピット密度は高く、図22(a)において成長方向に沿って成長初期の上部から中央付近にかけて多く見いだされる。これらのエッチピットが as grown の状態で見いだされた理由として二つ考えられる。一つは比較的速い成長速度にともなう転位の生成であり、もう一つは次の反応式の進展にともなう系のpH降下である。



3.3.3 ブルッシャイトの結晶構造と結合鎖

ブルッシャイトの結晶構造は長らく水素原子の位置が決定されず単結晶の ^1H のNMR^{10,11)}やIR測定^{12,13)}による推測の段階にとどまっていたが、最近の中性子構造解析により、それらの位置が定められ、単位格子 $a=5.812$, $b=15.180$, $c=6.239$

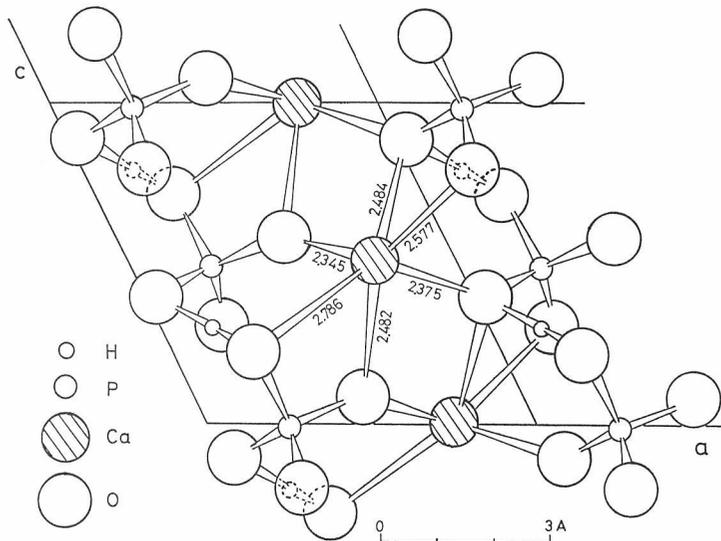
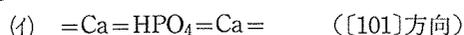


図24 $[\text{CaHPO}_4]$ 層の(010)面への投影図(数値はCa-O結合距離(単位Å))

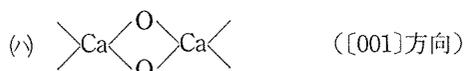
\AA ; $\beta=116^{\circ}25'$, 空間群 $Ia (C^4_5)$ の単斜構造であることが判明した¹⁴⁾. 本質的には, 水の層, リン酸カルシウムの層と交互に b 軸方向に重なったほぼ層状構造をとっている. Ca^{2+} イオンは酸素 8 配位席を占め, 4 群の HPO_4^{2-} の 6 個の酸素と 2 分子の H_2O の 2 個の酸素イオンに配位している. 化学式中の 2 分子の H_2O は等価ではなく, 一方の H_2O の酸素, $W(2)$, はその非共有電子対軌道 (lone-pair orbital) 間のほぼ 2 等分線方向に存在する一つの Ca^{2+} に配位しているが, 残るもう一つの H_2O の酸素, $W(1)$, はその非共有電子対軌道の各延長線上に位置する Ca^{2+} と H ($W(2)$ と結合) の二つに配位している. また酸性プロトン, H , は PO_4^{3-} を水素結合で c 軸方向に連結する役割を果たしている. リン酸カルシウムの一層を $[010]$ 方向に投影したのが図 24 である.

Hartman と Perdok の理論における周期的結合鎖 (PBC) にはいくつかの規定があり, まず結晶の成長単位間の強い結合からできていること, 更に定比組成の鎖であることなど要求される⁹⁾. 以下の議論においては, PBC の規定を取り払い, 結晶構造中の水素結合のような弱い結合や成長単位間以外の結合から成りたつ鎖もすべて含めて結合鎖 (Bond Chain) とし, 本実験で見いだされた現象との関連を考察した.

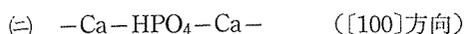
エッチピットの 3 辺のうち, 形状のより明瞭な 2 辺に沿って次の結合鎖が見いだされる. すなわち



更に残りの一辺の方向には,



が存在することが分かる. これらの鎖の平均的な連結強度は, 厳密には図 24 に示した Ca^{2+} イオンに配位するリン酸群の酸素イオンとの間の結合距離を用い, マーデルング型の総和から計算されるべきであるが, ここでは第一近似として, 最近接イオン間の連結数から推察すると, $(ii) > (i) \sim (iii)$ の順となり, その他の鎖, 例えば



は水素結合)

は更に弱い結合鎖であると考えられる. 特に (iv) は水素結合によって連結されているから最も弱い. 一方実験の方からは, $[101]$ 方向に成長しやすく $[201]$, $[001]$ 方向という順にエッチピットの辺の形状がくずれやすくなっている. つまり $(i) \geq (ii) > (iii)$ という強弱関係が得られ, 先程の関係とは異なっている. これに対しては, (010) 面と交差する各成長界面の荒さの度合と結晶構造における HPO_4^{2-} イオンと Ca^{2+} イオン間のイオン結合の特徴及び単位面積あたりの強度を考慮すれば解釈することができよう. すなわち結晶成長速度が遅い場合は, 成長過程がコッセル機構にもとづいて進行し, 結合鎖の強度順にほぼ従って各結晶面の発達が見られるが, 一方速い場合 (本実験) は成長界面は平滑ではなく付着成長の形態をとることとなり, 図 24 から分かるように $[101]$ 方向における HPO_4^{2-} イオンと Ca^{2+} イオン間の錯体化学でいう “2 座配位” の関係, つまり $\text{Ca}^{2+}(\text{HPO}_4^{2-})$ イオンに対して, $\text{HPO}_4^{2-}(\text{Ca}^{2+})$ イオンが “キレート状態” にあるため, 溶液中のイオンが次々とトラップされる確率が高くなり $[101]$ 方向に成長しやすいという結果をもたらすと考えられる. また $[001]$ 方向の辺の形状がくずれやすい原因として次のようなことがあげられる. つまりこの方向には 2 本の結合鎖 (i) (ii) があるが, その片方の (ii) は既に述べたように水素結合で連結されているため非常に弱く, 実質的には (i) のみであり $[001]$ に垂直な単位面積あたりの強度が弱められ (iii) の結合鎖の影響を受けて $[\bar{1}00]$ 方向へシフトしやすい結果を生じると考えられる. 以上まとめると実験からは, 次の各稜の強度関係が得られよう.



3.3.4 成長容易方向 $[101]$ とインクルージョン

成長容易方向から観察した結晶表面の典型的な構造を図 25 に示す. この表面は定まった面指数で表わされる平面ではないが $(\bar{1}0\bar{1})$ 面あるいはその擬似面であると推測され, K 面の特徴がやや巨視的オーダーで現出したような様相を呈している. この凹凸状態が成長期にそのまま実現しているのではなくならぬ欠陥が存在していた所が, pH が徐々に低下するにともない選択的にエッチされたものと推定される. 一方成長の初期 pH を

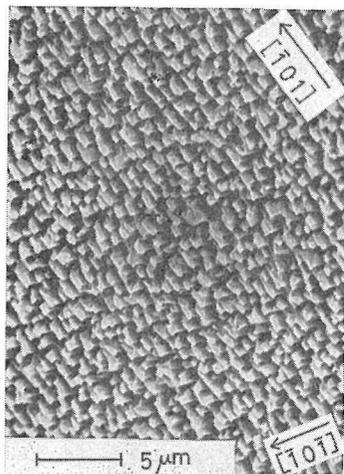


図25 成長先端面の表面構造
(斜め右前方よりのSEM像)

高くするとインクルージョンが入りやすくなる。pH 5 で得られた典型的な結晶を図22(b)に示す(ただし成長初期の集合体部分は取りのぞかれている)。pH 4 で見られる成長形と異なる点は、結晶の先端部で(110), (112)面が発達しやすいことと、より薄い板状晶であることである。結晶の中心線を走る白色部分はインクルージョン(EPMAではSiが検出されシリカゲル由来)であり、[101]方向に沿って長く分布している。この白色部分は成長速度の大きい初期段階においてその全体が形成された後、その周辺に透明なブルッシュャイト結晶が成長してくるという過程を経たものである。pH 6の実験でもpH 5と同様の結果が得られるが、(110)面が発達しやすくなり、3.3.3で述べた(i)(ii)(iii)の三辺をもつ薄い三角形板状晶⁶⁾が多く見いだされるようになる。

一方生体内ではpH 7.4の弱アルカリ性を保持しているが、なんらかの原因による局所的なpH低下ともなまってブルッシュャイト様の核形成とともに成長容易方向[101]に体液中のイオン等を取り込みながら結石の前駆体を作っている可能性があると考えられる。

3.3.5 結論及び今後に残された問題

本実験の結果は(010)面に平行なリン酸カルシウム層の結合鎖を考察することによって解釈でき平均強度のもっとも大きい[101], [201]方向の2本の結合鎖がこの結晶の成長形態を主に支配している。そして[101]が成長容易方向でありそれに

垂直な(101)面またはその擬似面が成長の先端面としてCa²⁺, HPO₄²⁻イオンを結晶格子へ取込みやすい傾向を有しており、特に成長速度の大きい初期段階において、pHの高いほど成長媒体であるシリカゲル成分も[101]方向に沿って結晶内へ取り込みやすいことが明らかになった。また、良質の単結晶が得られないという欠点はあるが、結晶成長の進展にともなって系のpH低下をもたらしかつ比較的成長速度の大きいゲル成長実験を行うことによって、晶癖や成長機構をより一層明瞭にできることが示された。

本議論において溶質イオンの水和や成長界面への吸着イオンによる影響及び難溶性塩類に関して最近提唱されているイオン会合体付着機構¹⁵⁾を考慮しなかった。しかし成長化学種が[CaH₂PO₄]⁺のような会合イオンであったとしても議論の本質的な変更は受けないものと考えられる。

最後に各種結石との関連においては、本実験で得られた弱酸性ゲルからの結晶成長におけるリン酸及びカルシウムイオンの挙動を考慮しながら、*in vitro*における有機質との相互作用を明らかにしていくことが今後の課題と言えよう。なおブルッシュャイトは中性付近からアルカリ側でOCPやHAPに変化するがこのアルカリ処理によるエッチピットの表面構造の変化等の実験は継続中である。

参考文献

- 1) C. Palache, H. Berman and C. Frondel, "the System of Mineralogy", vol. 2, (Wiley, New York, 1951) p. 704.
- 2) A. S. U. Choughuley, A. S. Subbaraman, Z. A. Kazi and M. S. Chadha, *Currents in Modern Biology*, 5, 48 (1972).
- 3) S. L. Rowles, *Dent. Practit.*, 15, 2 (1964).
- 4) D. J. Sutor and S. Scheidt, *Brit. J. Urology*, 40, 22 (1968)
- 5) L. C. Herring, *J. Urology*, 88 (4), 545 (1962).
- 6) R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, *J. Cryst. Growth*, 13/14, 476 (1972).
- 7) E. Banks, R. Chianelli and F. Pintchovsky, *J. Cryst. Growth*, 18, 185 (1973).
- 8) M. Ohta, M. Tsutsumi and S. Ueno, *J. Cryst. Growth*, 47, 135 (1979).
- 9) P. Hartman and W. G. Perdok, *Acta Crystallogr.* 8, 49 (1955); 8, 521 (1955)
- 10) D. W. Jones and J. A. S. Smith, *Trans. Faraday*.

- Soc., 56, 638 (1960)
- 11) D. W. Jones and J. A. S. Smith, J. Chem. Soc., 1414, (1962).
- 12) E. E. Berry and C. B. Baddiel, Spectrochim. Acta, 23A, 2089 (1967).
- 13) I. Petrov, B. Soptrajanov, N. Fuson, and J. R. Lawson, Spectrochim. Acta, 23A, 2637 (1967).
- 14) N. A. Curry and D. W. Jones, J. Chem. Soc. A, 3725 (1971).
- 15) D. J. Gunn, Faraday Discuss. Chem. Soc., 61, 133 (1976).

3.4 ブルッシャイトのアルコール滴下法による結晶合成

水溶液からの単結晶育成法としては、水溶液中に溶解している溶質である結晶成分を、溶液の物理化学的条件を経時変化させることにより晶出せしめる方法と、水溶液内で、あらかじめ分離して溶解しておいた2種類以上の成分を、拡散速度をなんらかの方法で制御することにより、多核形成を極力抑えながら徐々に反応させて水に難溶な結晶を晶出させる方法とに大別することができる。後者の代表的な例が、前節で取りあつたゲル法¹⁾である。前者で最も一般的に知られているのは、溶解度が減少する方向に溶液の温度をずらしてやる方法や、水分蒸発法であるが、これ以外

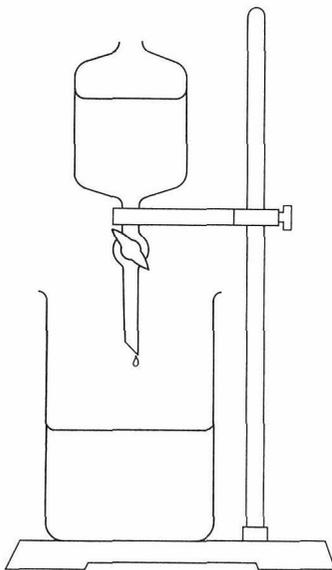


図26 ブルッシャイトのアルコール滴下法による単結晶育成に用いた実験装置

に、水と広汎な比率で溶けあい、かつ結晶成分を溶かし難い性質を有する溶媒を徐々に水溶液に加えていく方法が考えられる。本研究で取り上げたアルコール滴下法は、正しくこの方法に該当するものである。

実験としては、室温下(約25℃)で、Ca(OH)₂飽和水溶液に、5NのH₃PO₄水溶液を徐々に加えていき、いったん生成した非晶質リン酸カルシウム(ACP)が再び溶け去って、溶液全体が透明になるまで加え続けたところ、pH=3となった。この時点(溶液量約500c.c.)で、H₃PO₄の添加を中止し、溶液全量を大型ビーカーに移し換えた後、滴下漏斗を通じて試薬特級のエチルアルコールを約15秒に1滴の割合で滴下(図26)し続けたところ、約10時間後に、溶液面上に無数の固形物細片の浮遊を認めた。実体顕微鏡による観察から、これらの浮遊物質は、厚さ数十μの微小板状結晶の集合体であることが判明した。時間の経過とともに、これら浮遊片は溶液底部へ逐次落下していき、更に成長を続けた。アルコール滴下開始後約48時間後に最大径約2mmの板状ないし、短柱状の単結晶が多数成長しているのが認められた。容器より摘出したこれら結晶を実体顕微鏡、及び偏光顕微鏡で観察した結果、水溶液中から他の方法で育成した結晶に比べて、底面の平均寸法と厚みの比が小さく(図27)、かつ、す(鬆)の発達もほとんど認められなかった。また偏光顕微鏡下(十字ニコル)で鋭敏な一斉消光を示し、きわめて良質な単結晶であることが確認された。X線単結晶法により、ブルッシャイト単結晶と同一とし、かつ、外形の方位関係も判明した。

以上の実験・観察結果より、アルコール滴下法

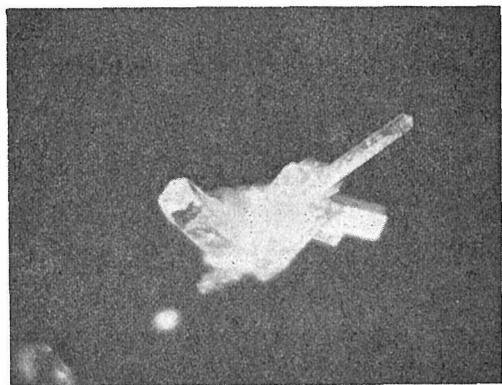


図27 育成されたブルッシャイトの単結晶の写真

によるブルッシャイトの結晶成長の機構に関して、以下の考察が可能となる。すなわち、溶液へのアルコール滴下開始直後においては、アルコール液滴が、水溶液面に到達した瞬間、衝突の衝撃と、表面張力の双方が作用し合って、アルコールは、液面附近に展開する結果、その附近におけるアルコール濃度が局部的に急激に増大して結晶成分の溶解度が急激に低下し、液面上に多数のブルッシャイト結晶核が発生して、アルコール滴下の続行によって、結晶成分が引続き供給されることにより成長を続ける。この際、結晶がある大きさに達するまでは、溶液の表面張力と均衡を保ったまま浮上しているが、均衡が失われるとともに、底部に沈着して、きわめて徐々に供給される結晶成分を受けつつ成長を続けるのである。

一般に、結晶成長速度が、特定の方向について著しく大きい場合、結晶の一部を未成長のまま残り残した形で成長を続ける結果、いわゆるす(鬆)を生じるが、石こうやブルッシャイトは、特にこの傾向が著しい例である。しかしながら、本研究において、アルコール滴下法により育成した結晶には、他の方法で水溶液中で育成した結晶に比べて、鬆が少なく、かつ外形も板状より短柱状に移行する傾向が認められた。これら二つの事実は、水のみよりなる溶媒と、水+アルコールよりなる溶媒とでは、ブルッシャイトの成長機構に直接的な差異を生じることを示唆している。すなわち、アルコールの滴下が進むにつれて、 H_2O 分子は、 C_2H_5OH 分子により分散された形となり、 H_2O 分子は、 Ca^{2+} 水和イオンや $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} などのリン酸イオンとの関与の他に、新たにアルコールとの間に一種の分子集合系を生ずる結果、

これら各イオン種の近傍に共存する H_2O 分子の数は著しく減少することが容易に理解される。同時に、溶液と固相の間のイオン種の分配平衡が、結晶側に濃縮する方向に大巾にずれることに対応して、結晶と溶液との境界面における、各イオン種に対する化学ポテンシアルは、結晶側ではるかに低くなるであろう。この結果として結晶成長は促進されることにはなるが、 C_2H_5OH が、 H_2O を伴った各イオン種に対して、一種の分散媒として働く結果、溶液内のイオンの拡散速度は低下する。ここで、ブルッシャイト $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の結晶構造を、その外形の特徴と共に想起すれば、その結晶構造は、石こう型構造で、平板状結晶の底面に平行な $CaHPO_4$ 層と H_2O 層の互層により成立っている。通常の水溶液では、イオンの拡散が早く、かつ $CaHPO_4$ 層の形成速度が大きいため、結晶は平板状に発達する傾向があるが、 C_2H_5OH 濃度溶液中では、先に述べたような機構で、イオン種と H_2O 分子が程よい比率で共存した形でゆっくりと結晶面に到達する結果として、底面に垂直な方向の成長も次第に促進されるため、相対的には、底面に平行な方向の成長速度と、垂直な方向のそれとの差が小さくなり、外形は板状から短柱状に移行することになると思われる。

これ以外に C_2H_5OH 分子の分極と各種イオンの相互作用も、重要な要素であるが、これについては不明な部分も多いので、強いて言及することを避けた。

参 考 文 献

- 1) H. K. Henisch, "Crystal Growth in Gels", (The Pennsylvania State University Press, University Park and London 1970).

4. 水酸アパタイトの熱的・化学的性質に関する研究

4.1 水酸アパタイトの加熱変化

4.1.1 緒言

水酸アパタイトの吸着及び触媒特性はアパタイト中の“水”に密接に関係している。この“水”の状態は、加熱脱水挙動を詳しく検討することで、かなり明確にすることができる。このような方法で既に多くの研究がなされており^{1)~6)}、これらの結果から加熱脱水反応をまとめると次のようになる。

- (i) 吸着水の脱着 ($\leq 200^\circ\text{C}$)
- (ii) 格子“水”の揮発 ($200^\circ\text{C} \sim$)
- (iii) $\text{HPO}_4^{2-} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\uparrow$ ($250 \sim 600^\circ\text{C}$)
- (iv) $\frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}\uparrow$ ($700 \sim 800^\circ\text{C}$)

ここで反応(i)~(iii)はアパタイト構造を保持したまま、反応(iv)はアパタイト $\longrightarrow\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 分解を伴って、それぞれ固相内で生じる脱水反応である。

本章では、 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解によって得られた水酸アパタイトの加熱脱水反応及び関連諸

現象を詳細に検討し、このアパタイトも上記と同様の脱水過程を示すことを確認するとともに、これまで試みられていない脱水曲線の解析及び新たに見いだした微量微視的变化について、主に述べる。

4.1.2 加熱脱水曲線の解析⁸⁾

(1) 等温重量減少曲線の特徴

加熱脱水曲線の解析は定速昇温過程よりも等温過程を進める方が一般に楽である。しかし、本試料の $100 \sim 800^\circ\text{C}$ まで 50°C ごとに測定した等温減量曲線は図1のごとくなり、各温度での速度定数を求めることは困難であった。すなわち、加熱初期段階での急速な減量のうち、比較的ゆっくりと各温度に対応する飽和値に達し、解析に必要な初期段階での信頼のおける測定が難しかった。類似試料に関する嶋林ら⁶⁾の実験でも同様の傾向と恒量値を報告している。そこで定速昇温過程(熱重量曲線あるいはTG曲線)について解析を行うことにした。

(2) TG曲線の特徴

昇温速度(ϕ , $^\circ\text{C}/\text{分}$)を変えたときのTG曲線を図2に示す。各曲線は、 600°C までのほぼ連続的

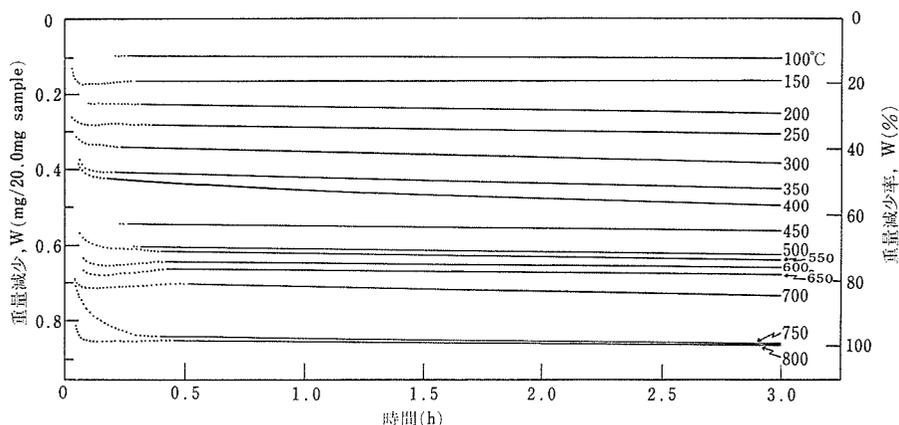


図1 水酸アパタイトの等温重量減少曲線
試料: $\text{Ca}/\text{P}=1.53$, $z=0.82$, $n=1.5$

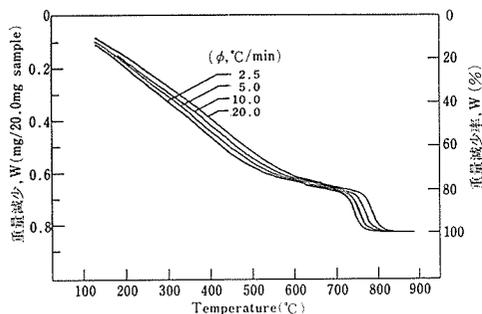


図2 水酸アパタイトのTG曲線
試料：図1と同じ，φ：昇温速度

な減量，600～700℃での微少ではあるが明瞭な減量，及び700～800℃でのアパタイト→β-Ca₃(PO₄)₂分解による脱水減量，からなっている。600～700℃での微少減量はφ≤5℃/分で割合に確認しやすく，これまで気づかれてこなかった変化である。これらの減量が脱水によることは，発生気体の質量分析でH₂O以外の知見が得られなかったことから，支持できる。

(3) 600℃以下のTG曲線の解析

TG曲線の種々の解析式は一般に次の三つの式から出発して導出できる。

$$d\alpha/dt = kf(\alpha)$$

$$k = Z \exp(-E/RT)$$

$$\phi = dT/dt$$

ここでα：反応率，t：時間，k：速度定数，Z：ひん度因子，E：反応の活性化エネルギー，R：気体定数，T：絶対温度，f(α)：反応機構によって定まるαの関数，φ：昇温速度，である。これらの式から，反応機構がφによって変わらないことあるいはf(α)に具体的な内容を与えるなどの仮定をすると，種々の理論式が導出される。本項で適用した解析式は次の三種である。

$$\ln[\phi(d\alpha/dt)_\alpha^\phi] = -E/RT_\alpha^\phi + \text{定数} \quad (1)$$

$$\log \phi + 0.4567(E/RT_\alpha^\phi) = \text{定数} \quad (2)^9$$

$$d \ln(\phi/T_m^2)/d(1/T_m) = -E/R \quad (3)^{10}$$

ここで，(dα/dt)_α^φ及びT_α^φはあるφでのαにおけるdα/dtとTで，それぞれTG曲線から読み取ることができる。T_mは，本来DTA曲線(示差熱分析曲線)でのピーク先端温度を意味するが，TG曲線では最大減量速度での温度と考えた。

図3～5に上記解析式をTG曲線の600℃まで適用した結果を示す。αの代りにここでは800℃ま

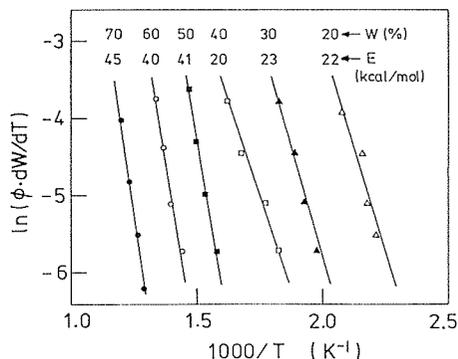


図3 TGデータの解析式(1)によるプロット

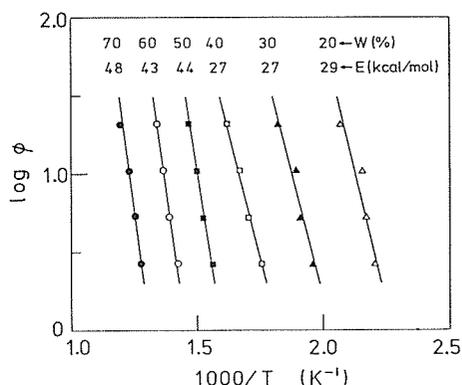


図4 TGデータの解析式(2)によるプロット

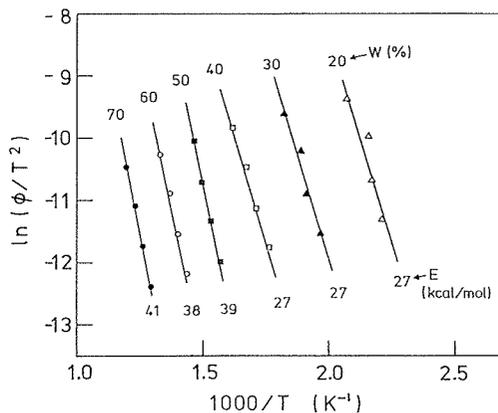


図5 TGデータの解析式(3)によるプロット

での脱水量に対する脱水率(W, %)を用いた。式(3)の適用は，TG曲線の600℃までの各温度での減量値が等温減量曲線での恒量値にほぼ対応しており，TG曲線の各温度での傾きは最大減量速度になると仮定できるので，妥当である。種々の脱水率段階における見掛け活性化エネルギー(E)は，

$W=20\sim 40\%$ で $E=20\sim 30\text{kcal/mol}$, $W=50\sim 70\%$ で $E=40\sim 50\text{kcal/mol}$ となった. 結局, 600°C までの脱水過程は, TG 曲線自体の観察を加味して, I : $W\leq 20\%$ (150°C 以下), II : $W\approx 20\sim 45\%$ ($150\sim 350^\circ\text{C}$, $E=20\sim 30\text{kcal/mol}$), III : $W\approx 45\sim 75\%$ ($350\sim 600^\circ\text{C}$, $E=40\sim 50\text{kcal/mol}$), の三段階に見掛け上分類できる. I は反応(i)に, II は主に反応(ii)に, III は主に反応(iii)に各々対応すると考えられる.

(4) 600°C 以上のTG曲線の解析

$600\sim 700^\circ\text{C}$ (IV) 及び $700\sim 800^\circ\text{C}$ (V) では最大傾斜での温度(T_m)が読み取れるので式(iii)の適用が容易である. 図6にその結果を示す. IVの E は約 95kcal/mol , Vでは 105kcal/mol と求まった. 各ステップの開始温度($\phi\rightarrow 0$ での T_m)を T_m 対 $\sqrt{\phi}$ プロットの直線性から外挿すると(図省略), $T_m(\text{IV})=630^\circ\text{C}$, $T_m(\text{V})=730^\circ\text{C}$ となった. Vは反応(iv)による脱水減量である. IVの内容は不明であるが, 脱水以外の知見は得られていないので, 例えば次のような推測も可能である. 反応(iii)はまず隣接した HPO_4^{2-} 間で生じるであろうから, その結果として孤立して残った微量の HPO_4^{2-} 間での脱水縮合反応は H^+ の固相内拡散によって律速され, これが $600\sim 700^\circ\text{C}$ で $E\approx 95\text{kcal/mol}$ を得て進行する. あるいは, アパタイト構造を保とうとする傾向と反応(iv)によって分解しよ

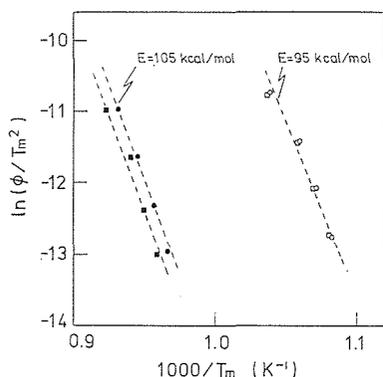


図6 600°C 以上のTGデータの解析式(3)によるプロット

T_m : 最大減少速度での温度

○, □: $600\sim 700^\circ\text{C}$ での T_m

(○: 窒素ガス中, □: 空気中)

●, ■: $700\sim 800^\circ\text{C}$ での T_m

(●: 窒素ガス中, ■: 空気中)

うとする傾向との拮抗関係で, 反応(iv)が前駆的に極微量生じる.

4.1.3 構造及び構成イオン種の加熱変化^{11), 12)}

前節での加熱脱水過程がどのような構造変化を伴うかは各加熱段階での結晶相(粉末X線回折による)と構成イオン種(赤外吸収スペクトルによる)の各分析によって追究できる. 試料 No. 3-2 (3.1.2表2参照)の分析例を表1に示す. HPO_4 基の脱水縮合(反応(iii))は 250°C で既に生じている. しかし, 結晶相はアパタイトのみであった. 同種の脱水反応は, CaHPO_4 では一般に 390°C 以上で起り^{13)~15)}, また大部分が CaHPO_4 からなる試料No. 9-2の場合も約 400°C で $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を生成した. すなわち, アパタイト中の HPO_4 基から生成した P_2O_7 基は, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ として分離することなく, アパタイト内にとどまると考えられる. $700\sim 800^\circ\text{C}$ ではアパタイト相とOH基の消耗と P_2O_7 基が無くなり $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を生成する. すなわち反応(iv)の生じたことが分かる. 結局, 非化学量論組成の水酸アパタイトの特徴である反応(iii)と(iv)を確認した.

更に詳しく OH^- , HPO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の加熱挙動を赤外吸収スペクトルで観察すると, まずOH基の吸収($3,570, 630\text{cm}^{-1}$)が加熱とともに増大しているのに気づく. 図7にその測定例を示す. 反応(i)~(iv)に加えてなんらかの OH^- を新たに生成するような反応形式がなければならぬのかもしれない. この点を明らかにするために, 非化学量論組成のフッ素アパタイト($\text{Ca}_{10-y}(\text{HFO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-y}$

表1 水酸アパタイトの加熱分解生成物

加熱温度 ^{a)} ($^\circ\text{C}$)	生成物 ^{b)}	構成イオン種 ^{c)}
40	Ap	HPO_4 , OH
150	Ap	HPO_4 , OH
250	Ap	OH, P_2O_7 , HPO_4
350	Ap	OH, P_2O_7
450	Ap	OH, P_2O_7
600	Ap	OH, P_2O_7
700	Ap	P_2O_7 , OH
800	TCP, Ap	OH
900	TCP, Ap	OH

a) 加熱時間: 1時間

b) Ap: アパタイト, TCP: $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

c) PO_4 基はすべての加熱物中に検出される.

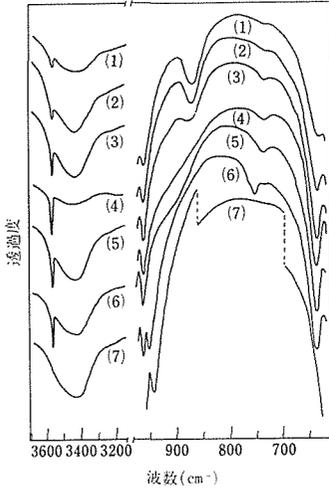


図7 水酸アパタイト及びその加熱物の赤外吸収スペクトル

試料: Ca/P=1.53, z=0.82, n≈1.7

(1): 室温, (2): 200°C, (3): 250°C, (4): 350°C, (5): 600°C, (6): 650°C, (7): 900°C

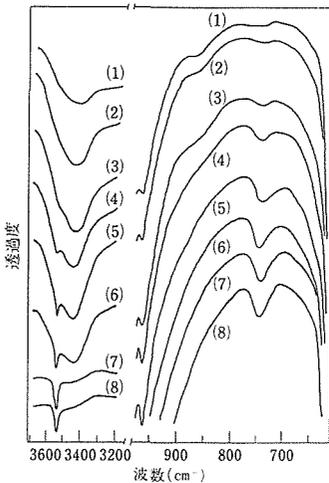


図8 フッ素アパタイト及びその加熱物の赤外吸収スペクトル

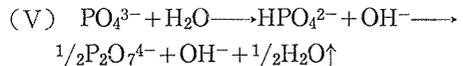
試料: Ca/P=1.63, y=0.23, m=1.4

(1): 室温, (2): 200°C, (3): 250°C, (4): 350°C, (5): 500及び600°C, (6): 700°C, (7): 900°C, (8): 1340°C

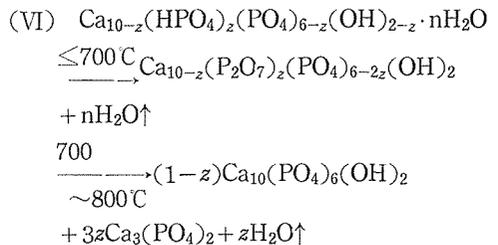
$F_{2-y} \cdot mH_2O$)を合成(4.3参照)して調べた。フッ素アパタイトはもともと OH^- を含まないのであるから、 OH^- の加熱生成反応の有無についての知見が得られるはずである。図8にフッ素アパタイト

の赤外スペクトルの加熱変化を示す。 OH^- 基の吸収は、250°C付近から弱く出現し、加熱温度とともに増大した。その OH^- 基は、その吸収が $3,570\text{ cm}^{-1}$ ではなく $3,540\text{ cm}^{-1}$ にシフトしており、アパタイト中で $OH \cdots \cdots F$ 配置を形成していることが分かる^{16),17)}。一方、 630 cm^{-1} は観察されなかったが、これは $OH \cdots \cdots F$ 間の水素結合のために弱体化¹⁷⁾あるいは消失¹⁶⁾したものと説明できる。アパタイト構造は、1,340°Cの加熱後でも保持されていた。似たような安定化は水酸アパタイト中の OH^- の10%位以上を F^- で置換した場合にもみられ¹⁸⁾、 $OH \cdots \cdots F$ 間水素結合によってアパタイト構造は著しい熱的安定性を示す。次に HPO_4^{2-} と $P_2O_7^{4-}$ の吸収を 860 cm^{-1} と 740 cm^{-1} によってみる。未加熱物での HPO_4^- 基の吸収はかなり弱いにもかかわらず、加熱による $P_2O_7^-$ 基の吸収は水酸アパタイトの場合と同程度も生じる。 $P_2O_7^-$ 基の吸収が250°C付近から明瞭になることは水酸アパタイトと同じである。結局、フッ素アパタイトを加熱すると、 OH^- 及び反応(iii)以外の過程による $P_2O_7^{4-}$ の生じる反応があることを示唆している。

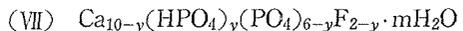
以上から

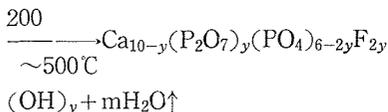


の反応過程を提案することができる。この反応は250°C付近から反応(iii)とともにアパタイト内で進行する。したがって水酸アパタイトの加熱脱水分解式は



のように表現できる。従来は、反応(V)が考慮されていないので、中間のアパタイト組成は $Ca_{10-z}(P_2O_7)_{z/2}(PO_4)_{6-z}(OH)_{2-2z}(H_2O)_z$ のようになり、 OH^- 及び $P_2O_7^{4-}$ の含有量が低く、かつ700°Cまで H_2O 分子を含ませる、あるいは OH^- 格子点に割合に低温であるのに欠陥(vacancy)を導入する、などの不自然さを残していた。フッ素アパタイトでも同様に次のようになる。





ここで温度は TG 曲線での減量開始から恒量点までを示す。500°C 以上1,340°C まで重量減少は微小であるので、組成及び構造的に安定なアパタイトといえる。

4.1.4 ESR センターの加熱による生成

非化学量論組成の水酸アパタイトを加熱すると、試料が灰色になる現象は既に二三の論文で言及されている^{11), 19)}。前項でのフッ素アパタイトでも、例えばこれを 500°C に加熱すると、灰色着色した。脱水に伴ってなんらかの電子的欠陥を生成したと思われる。この加熱着色現象に関する考察を進展させるために ESR 測定を実施した。試料には、 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の加水分解を単に蒸留水中で窒素ガスを流通させながら行って、合成した水酸アパタイト ($\text{Ca}/\text{P}=1.53$, $z=0.82$, $n=1.7$) を用いた。本試料の ESR スペクトルの解釈において、 CO_3^{2-} (合成を窒素ガス中で行わないと空气中炭酸ガスが合成物中に混入する) あるいは NH_4^+ や NO_3^- (合成時に pH 調節を行うと残存するかもしれない) などの不純物効果を考慮する必要はない。図 9 と図 10 に種々の温度での加熱物の室温での ESR スペクトルを示す。シグナルは 1 本線 (g 値 = 2.002 ~ 2.003, ΔH_{pp} (ピーク対ピーク幅) = 7 ~ 8 Gauss) を特徴としている。これは 180°C 以上で明瞭に出現・増大し、600 ~ 650°C 以上で消

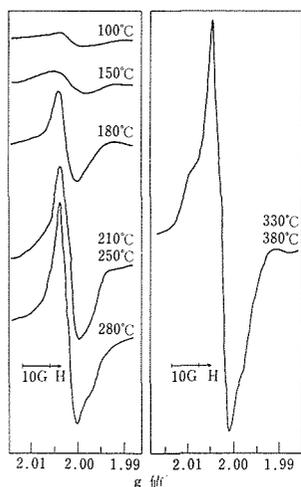


図 9 水酸アパタイト加熱物の室温での ESR スペクトル (その 1)

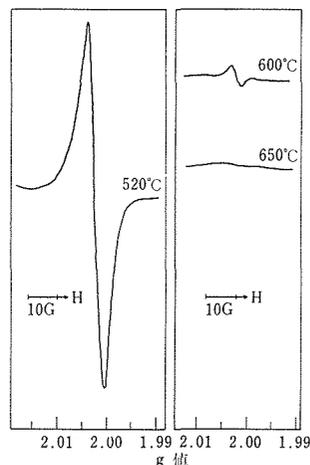


図 10 水酸アパタイト加熱物の室温での ESR スペクトル (その 2)

滅した。測定温度を室温以下 77K までの節間に設定してもシグナルの飽和や g 値及び ΔH_{pp} の変化は認められなかった (図省略)。現段階では、この ESR センターは自由電子 ($g_e=2.0023$) に近い状態の捕捉電子 (e^-_h) である可能性が高い。H \cdot , $\text{PO}_4^{2-\cdot}$, $\text{PO}_3^{2-\cdot}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{3-\cdot}$ などのラジカルでは H や P の核スピン $I=1/2$ による hfs を生じるであろうから、これらによるシグナルとは考えにくい。 e^-_h の生成機構については、Kawazoe ら²⁰⁾ のアパタイトではないけれども HFO_4^{2-} を含む各種含リン酸塩の加熱物で見いだした灰色着色と ESR シグナル (1 本線, g 値 = 2.002, $\Delta H_{pp} = 1 \sim 2$ Gauss) の帰属に関する考察が、そのままあてはまる。それは、 HFO_4^{2-} の脱水縮合が H \cdot 及び $\text{PO}_4^{2-\cdot}$ ラジカルの中間生成過程をへて進行し、同時に非晶質となったマトリックスは電子を捕捉しうる多くの欠陥を含んでおり、ここに H \cdot ラジカルの関与した反応 ($\text{H}\cdot + \text{欠陥} \rightarrow e^-_h + \text{H}^+$ あるいは $\text{H}\cdot + \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_3^{2-\cdot} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{PO}_3^{2-\cdot} + \text{欠陥} \rightarrow \text{PO}_3^- + e^-_h$) とともに e^-_h が生成する、という考えである。 e^-_h の消滅は、結晶化を伴う $\text{PO}_4^{2-\cdot} + e^-_h + \text{PO}_3^- \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 反応、によって行われるとしている。ただし各種の中間ラジカルは検出されていない。水酸アパタイトの、Kawazoe らの試料と比較した加熱変化、の類似点を列挙すると、① H_2O の脱離及び HPO_4^{2-} の脱水縮合を示す、② 非晶質状態はマトリックス全体には波及しないけれども局所的には歪んだ構造が P_2O_7 基あるいはその周辺に生

じる(図7でみられる 720cm^{-1} の P_2O_7 基の吸収はこのように帰属されている^{21),22)}、 $\text{C}650^\circ\text{C}$ での P_2O_7 基の吸収は 750cm^{-1} にシフトし安定化する、などとなる、なお⑥から⑩にかけての微視的変動によるシグナルの消滅とともに微量重量減少($600\sim 700^\circ\text{C}$ での約0.2%, 図2参照)を伴うとすれば、この対応関係はESRセンターの帰属に重要な意味をもつのかもかもしれない。

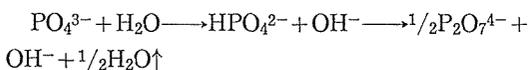
以上から、水酸アパタイトもKawazoeらの試料と同様の機構によってESRセンターを生成する、と判断される。両試料における ΔH_{pp} が一方で7~8 Gauss, 他方で1~2 Gaussであったことは、両者の非晶質状態の差を反映しているのである。

4.1.5 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

1) 水酸アパタイトの加熱脱水過程は、見掛け上、I:脱水率20%以下(150°C 以下)、II:脱水率20~45% ($150\sim 350^\circ\text{C}$, $E=20\sim 30\text{kcal/mol}$)、III:脱水率45~75% ($350\sim 600^\circ\text{C}$, $E=40\sim 50\text{kcal/mol}$)、IV:脱水率75~80% ($600\sim 700^\circ\text{C}$, $E\approx 95\text{kcal/mol}$)、V:脱水率80~100% ($700\sim 800^\circ\text{C}$, $E\approx 105\text{kcal/mol}$)、に分けられる。

2) 従来の“水”に関連した加熱脱水反応を支持するとともに、新たに次次の反応も 250°C 付近からアパタイト内で進行し、 OH^- と $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ を生成することを明らかにした。



3) 水酸アパタイトは 700°C までの加熱で $\text{Ca}_{10-2z}(\text{P}_2\text{O}_7)_z(\text{PO}_4)_{6-2z}(\text{OH})_2$ のような組成のアパタイトとなり、これは $700\sim 800^\circ\text{C}$ で $(1-z)\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + 3z\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に分解する。フッ素アパタイトの場合は $200\sim 500^\circ\text{C}$ で、 $\text{Ca}_{10-y}(\text{P}_2\text{O}_7)_y(\text{PO}_4)_{6-2y}\text{F}_{2-y}(\text{OH})_y$ となり、これは $1,340^\circ\text{C}$ まで安定である。

4) 水酸アパタイトを加熱すると約 180°C 付近からESRセンターを生じ、そのシグナル(g 値=2.002~2.003, ピーク幅=7~8 Gauss)は1本線の特徴とし、加熱とともに強くなり、かつ肉眼では灰色着色となって現われ、 $600\sim 650^\circ\text{C}$ で消滅する。ESRセンターは HPO_4^{2-} の脱水縮合に伴って生じた局所的な歪構造に捕捉された電子にもとづく、と推察した。ESRセンターの加熱消滅時に

関連する現象として、微量重量減少とアパタイト構造内での歪構造部分の解消を指摘した。

(2) 今後に残された問題

水酸アパタイト中の“水”の状態は、その加熱挙動を調べることで、かなり明確になった。今後はこの“水”が特に強く関与するであろう吸着性や触媒作用との相関性を追究し、含水素含水リン酸塩としての特質を把握していく必要がある。ESRセンターの加熱による生成がこれらの物性に影響するかどうか興味ある。また、水酸アパタイト中の H_2O 分子の位置の構造解析が行われていないことも問題である。

参考文献

- 1) J. A. S. Bett, L. G. Christner and W. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5535 (1967).
- 2) E. E. Berry, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1585 (1967); Bull. Soc. Chim. Fr. (Spec. No.), 1765 (1968).
- 3) C. W. Anderson, R. A. Beebe and J. S. Kittelberger, J. Phys. Chem., 78, 1631 (1974).
- 4) H. Monma and T. Kanazawa, Yogyo Kyokai Shi, 84, 209 (1976).
- 5) B. H. Harrison, J. Colloid Interface Sci., 55, 409 (1976).
- 6) 嶋林三郎, 中垣正幸, 日本化学会誌, 1978, 326.
- 7) R. Z. LeGeros, G. Bonel and R. Legros, Calif. Tiss. Res., 26, 111 (1978).
- 8) 門間英毅, 上野精一, 石膏と石灰, No. 159, 7 (1979).
- 9) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881 (1965).
- 10) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702 (1957).
- 11) 門間英毅, 上野精一, 堤正幸, 金沢孝文, 窯業協会誌, 86, 590 (1978).
- 12) 門間英毅, 田中順三, 上野精一, 石膏と石灰, No. 165, 16 (1980).
- 13) N. W. Wikholm and R. A. Beebe, J. Phys. Chem., 79, 853 (1975).
- 14) 伊豆山実, 電気化学, 39, 509 (1971).
- 15) 金沢孝文, 片山幸士, 植田稔, 井上茂樹, 工業化学雑誌, 72, 1253 (1969).
- 16) B. Menzel and C. H. Amberg, J. Colloid Interface Sci., 38, 256 (1972).
- 17) F. Freund and R. M. Knobel, J. Chem. Soc. Dalton, 1977, 1136.
- 18) H. Monma and T. Kanazawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 1421 (1976).
- 19) S. S. Barton and B. H. Harrison, J. Colloid Interface Sci., 55, 409 (1976).

- 20) H. Kawazoe, M. Nishino, H. Hosono, K. Isozaki, K. Ametani, M. Imai and T. Kanazawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2882 (1978).
- 21) S. J. Joris and C. H. Amberg, J. Phys. Chem., 75, 3167 (1971).
- 22) J. D. Termine and E. D. Eanes, Calif. Tiss. Res., 10, 171 (1972).

4.2 水酸アパタイト焼結体の熱的性質

4.2.1 序 言

アパタイト化合物の熱的性質についてはこれまで、フッ素アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (略号: FAP)及びシリケートオキシアパタイト $\text{Ca}_2\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (略号: SOAP)単結晶の400K以下での熱容量と熱伝導率を測定した例^{1,2)}などがある。その中で、大型単結晶の育成が難しい水酸アパタイト(略号: HAP)の熱的性質に関する報告としては粉末試料の熱容量を測った例³⁾があるだけであり、熱の輸送に関する研究は全く行われていない。水酸アパタイトの熱定数(熱容量, 熱拡散率, 熱伝導率)を基本量として求めるには、単結晶を用いることが望ましいことは言うまでもないが、このような事情のもとでは緻密多結晶体である水酸アパタイト焼結体の熱定数の測定も有意義であると思われる。

一方、水酸アパタイト焼結体のインプラント材への応用を考えた場合、その熱定数値の測定は単にインプラント材料としての水酸アパタイト焼結体の基本物性を明らかにするという意味だけでなく、焼結体の生産過程における工程管理のための基礎データという実用的意味においても重要であると思われる。例えば、製品の機械的強度、細孔構造などの品質管理のためには、焼結工程での成形体の温度、特に温度変化や温度分布を十分管理しなければならず、そのためには焼結体の熱伝導率あるいは熱拡散率のデータが必要となろう。更に、水酸アパタイト焼結体について得られた熱定数値は、水酸アパタイトの背後にあるシリケートアパタイト $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ を始めとする多数のアパタイト型化合物⁴⁾の熱特性の推定に役立ち、ひいては構成元素の適切な選択により、アパタイト型化合物の材料としての新たな利用法の開拓に結びつく可能性も考えられる。

以上のような観点から、先に得られた高密度アパタイト焼結体の熱容量, 熱拡散率, 熱伝導率を

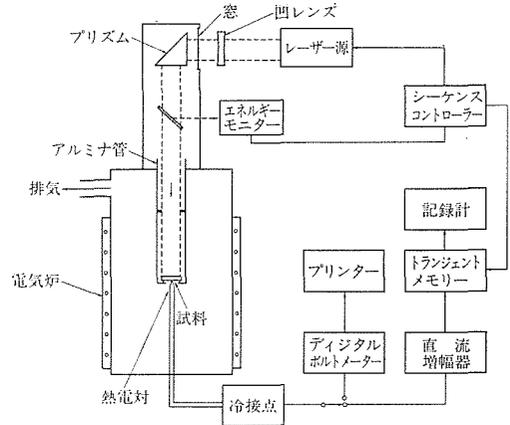


図11 レーザーフラッシュ法による熱定数測定装置のブロックダイアグラム

130~1000Kの温度域で測定し、それらの特性を調べた。但し、熱伝導率は、熱拡散率から算出するいわゆる動的方法により求めた。

4.2.2 実験方法

(1) 試料

直径約10mm, 厚さ約1.6mmの円盤状焼結体の両面を2600番アルミナ粉末で研磨し、熱測定に使用した。用いた試料の相対密度, 平均粒径などはすでに第3章の表3に示した。S-1からS-7までの焼結試料のうち、S-1, S-2, S-3, S-6については、各熱物理量の温度依存性を調べたが、残りの試料については室温測定のみを行った。

(2) 熱測定の方法

熱測定は、レーザーフラッシュ法⁵⁾により行った。測定に用いた装置⁶⁾のブロックダイアグラムを図11に示す。測定の原理は、レーザー光を円盤状試料の前面に照射し、熱電対により裏面での温度の応答曲線を記録し、これを解析して熱容量及び熱拡散率を求めるというものである。試料がこの場合半透明であるので、レーザー光の透過を避けるために、室温における熱容量の絶対値(基準値)を求める場合は、試料前面に直径11mm, 厚さ0.2mm, 重さ30mgのガラス状カーボン製の受光板をシリコングリースで張り付け、その他の測定の場合は、試料前面にコロイダルカーボンを吹きつけた後、真空中で約500℃に加熱することにより表面をグラファイト膜で被覆した。更に、試料のもう一方の面には、クロメル-コンスタンタン熱電対(直径0.05mm)をエポキシ-銀ペー

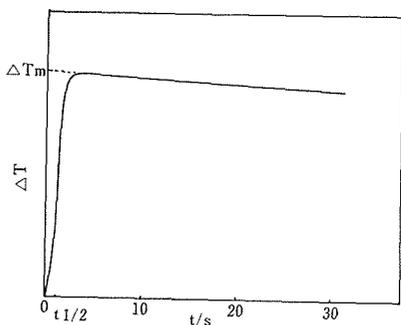


図12 レーザー光照射後の試料背面温度の時間変化の模式図

ストで接着した。以上のような処理を施した試料を電気炉中に入れ、 3×10^{-4} Pa 以下の真空に引いた後、ルビーレーザーから発射された幅 1 ms、波長 694.3nm のパルス光を、途中凹レンズではほぼ一様な輝度分布にして、試料の受光面に照射し、裏面の温度変化を記録する一方、ビームを一部エネルギーモニター (Si フォトセル) に導いてエネルギーの相対値を計測し、更に熱容量既知の標準物質 (Al_2O_3 単結晶) を用いてこれを絶対値に換算した。典型的な温度の応答曲線の模式図を図12に示す。熱容量と熱拡散率の測定時の温度記録、得られたデータの解析及び熱伝導率の算出は次のようにして行った。

熱容量：試料裏面の温度 (T) をプリンターを用いて 0.5 秒間隔でレーザー発振後30秒間記録し、 $\Delta T-t$ (ΔT は光照射前後の温度差 t は経過時間) または $\log \Delta T-t$ 曲線を $t=0$ に外挿して、熱損失がない場合の試料の温度上昇 ΔT_m を求め、次式により熱容量が C_p を算出した。

$$C_p = \frac{1}{w} \left(\frac{Q}{\Delta T_m} - C \right) \quad (1)$$

ここで、 Q は試料系によって吸収された全エネルギー、 w は試料の重量、 C は試料系の試料以外の熱容量の総和である。 C_p の測定誤差は $\pm 2.5\%$ であった。

熱拡散率：レーザーパルス発振後最初の 5 秒間の温度変化をいったんトランジェントメモリーに収めた後、記録紙上に図12のような温度の応答曲線を描かせ、これを用いて次式により熱拡散率 α を求めた⁵⁾。

$$\alpha = \frac{1.37 L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2)$$

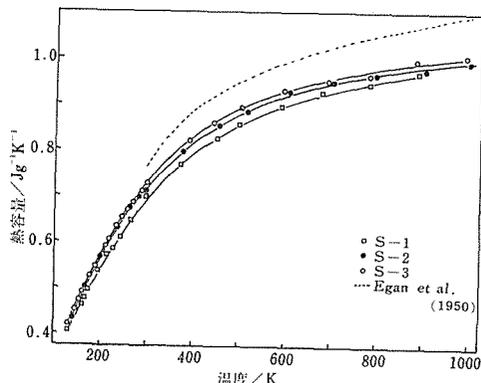


図13 水酸アパタイト焼結試料の熱容量の温度依存性

(□)試料 S-1, (●)試料 S-2, (○)試料 S-3

ここで、 L は試料の厚み、 $t_{1/2}$ は、光照射前後の温度差 ΔT が ΔT_m の $1/2$ に達するまでの時間を表す。

熱伝導率：熱伝導率の測定法には、熱伝導率を直接求める静的方法と熱拡散率を測定して、(3)式から熱伝導率を求める動的方法の二つがあるが、ここでは後者によった。

$$\kappa = \rho C_p \alpha \quad (3)$$

ここで、 κ 、 ρ はそれぞれ熱伝導率、密度である。

4.2.3 熱容量

アパタイト焼結試料 S-1, S-2, S-3 の熱容量の温度依存性を図13に示す。気孔率の異なるこれら 3 種の試料の C_p 値は、全温度範囲について測定誤差内で互いに一致しているが、Egan ら¹⁾ により水酸アパタイト粉末試料について得られた値と比べると 5~6% 小さい。これは、1000K における焼結試料の C_p 値が、水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (平均原子量 22.8) に対する Dulong-Petit 値 (1.09 J/gK) より小さく、むしろオキシン水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ (平均原子量 24.1) のそれに近いことを考慮すると、アパタイト焼結体の組成が水酸アパタイトというよりもオキシン水酸アパタイトに近いと解釈でき、3.2.4 で述べた結果ともよく符合する。

4.2.4 熱拡散率

熱伝導率 κ が、エネルギーの流速を J_E として、定常状態における熱伝導の式

$$J_E = -\kappa \text{ grad } T \quad (4)$$

によって定義されるのに対し、熱拡散率 α は、非定常状態すなわち(4)式の温度 T 及びエネルギー流束 J_E が時間と共に変化する場合の熱伝導の式に

表2 水酸アパタイト焼結体の熱物理量(298K)

試料*1	熱容量Cp (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	熱拡散率α (cm ² S ⁻¹)	熱伝導率κ (J S ⁻¹ cm ⁻¹ K ⁻¹) κ _{ob} *2 κ _o *3
S-1	0.698	5.62×10 ⁻³	1.17×10 ⁻² 1.27×10 ⁻²
S-2	0.712	5.75	1.28 1.30
S-3	0.728	5.65	1.29 1.30
S-4	0.715		
S-5	0.717	5.71	1.28 1.30
S-6	0.735	5.41	1.24 1.26
S-7	0.756	5.38	1.26 1.29

*1 3.2 表3 参照

*2 測定値

*3 気孔率を零としたときの値

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \alpha \operatorname{div} \operatorname{grad} T \quad (5)$$

よって定義され、κとαの関係は(3)式で与えられる。(5)式が、ちょうど、Fickの第2法則 $\partial C/\partial t = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C$ (Cは濃度) に対応し、αが拡散係数Dと同じく(長さ)²(時間)⁻¹の次元をもつことから、αは熱拡散率あるいは温度拡散率、温度伝導率などと呼ばれる⁷⁾。熱拡散率の微視的意味についての適確な説明は見あたらないが、Dが濃度勾配を駆動力とする粒子の拡散の速さを表すのに対し、αは温度勾配を駆動力とするフォノン拡散の速さを表す量であると理解すればよいと思われる。

アパタイト焼結体の室温での熱拡散率の値を表2に示す。室温におけるアパタイト焼結体のα値は、 $5.7 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 程度であり、アルミナ($0.07 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)⁷⁾、ベリリア($0.2 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)⁷⁾、マグネシア($0.19 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)⁷⁾に比べて一桁以上も小さく、溶融シリカ($0.008 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)⁷⁾と同程度である。これをフォノンの1秒間当りの拡散距離と比較すると、アパタイト焼結体は0.15cmであり、これに対し例えばベリリアでは0.89cmである。アパタイト焼結体の熱拡散率と温度の関係は図14に示されている。低温域でのα値の急激な減少は、絶縁体に共通する挙動であるが、相対密度と粒径を異にする3種の試料のα-T曲線が互いに重なっているのは、この温度域での焼結体の熱拡散率が、粒径にも、また気孔率が少なくとも6%以下ならば、気孔率にも依らないことを示している。600~700K以上になると、α値はわずかに増大する傾向がみられるが、これは熱放射効果が寄与するためであ

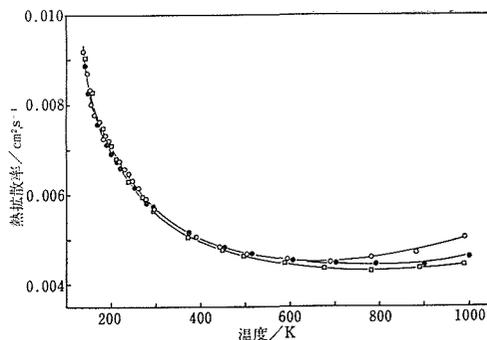


図14 水酸アパタイト焼結試料の熱拡散率の温度変化
(□)試料S-1, (●)試料S-2, (○)試料S-3

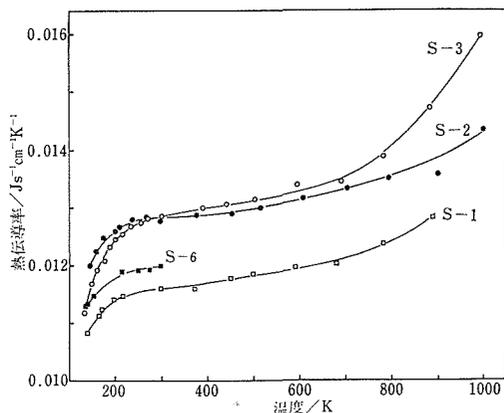


図15 水酸アパタイト焼結試料の熱伝導率と温度の関係
(□)試料S-1, (●)試料S-2, (○)試料S-3, (■)試料S-6

り、気孔率が小さくなるほどその効果が増して行く。

4.2.5 熱伝導率

(3)式から求めた各焼結試料の室温における熱伝導率を表2に、試料S-1, S-2, S-3及びS-6の熱伝導率の温度依存性を図15に示す。表2には、(6)式⁸⁾を用いて、気孔率が零のときの熱伝導率κ_oを計算した結果も併せて示している。

$$\kappa_o = \frac{1 + 0.5P}{1 - P} \kappa_{ob} \quad (6)$$

ここで、κ_{ob}は、(3)式から求めた熱伝導率、Pは気孔率である。表2によれば、気孔率零のアパタイト焼結体の室温での熱伝導率κ_oは、0.013J/cm²Kである。また、図15に示した四つの曲線

は、気孔率の補正を行うと、一部高温域を除き、実験誤差内ではほぼ重なり合い、また曲線の形はほとんど変わらない。以上のことから、水酸アパタイト焼結体の熱伝導率は、他のセラミックスに比べて、二つの際立った特徴をもっていることが分かる。第一の特徴は、アパタイト焼結体の熱伝導が、アルミナ(0.3J/cmsK)⁹⁾、ベリリア(2-3J/cmsK)⁹⁾、マグネシア(1J/cmsK)⁹⁾、石英(0.08J/cmsK)⁹⁾に比べて1~2桁も小さく、熔融シリカ(0.01J/cmsK)⁹⁾と同程度であるという点である。第二の特徴は、セラミックス及び金属の熱伝導率は、通常、300K以下で極大を示すのに対し、アパタイト焼結体では、熱伝導率が130~300Kにおいて単調に増加することである。特に、低温域での熱伝導率が温度とともに単調に増大する例としては、これまで熔融シリカなどの非晶質及び安定化ジルコニアのような固溶体が知られているが¹⁰⁾、この場合の水酸アパタイト焼結体は、X線回折図形(3章図17)から明らかのように、高結晶質の単一化合物であり、したがって、その熱伝導率の非晶質的な振舞いは極めて特異的であるといえる。

ところで、水酸アパタイト焼結体は、既に述べたように、水酸アパタイトのOH基の相当部分が分解して酸素原子または空孔子点となったオキシ水酸アパタイトから成る多結晶体であるから、ここで得られたアパタイト焼結体の熱伝導特性は、まず純粋な水酸アパタイトから成る多結晶体のそれと比較して論ずる必要がある。そこで、水蒸気流通下で水酸アパタイト組成の焼結体の作製を試みたが目的を達することができなかった。また、熱測定可能な大きさの水酸アパタイト単結晶の育成も困難であったので、次善の策として、フッ素アパタイト単結晶についての測定値を用いて以下のような方法により水酸アパタイト多結晶体の熱伝導率を推定した。

Lawson¹¹⁾によれば、温度*T*におけるUmklapp過程に基づく結晶の格子熱伝導率 κ_L は、次式で与えられる。

$$\kappa_L = a/3r^2Tx^{3/2}\rho^{1/2} \quad (7)$$

ここで、*a*は原子間距離、*r*はGrüneisen定数、*x*は圧縮率である。Keyes¹²⁾は、融解に関するLindemannの式を(7)式に適用し、*A*を平均の原子量とすると、多数の物質について次の半経験式が成立することを見いだした。

$$\kappa_L T = BT_m^{3/2}\rho^{2/3}/A^{7/6} \quad (8)$$

ここで、*T_m*は融点であり、*B*は、共有結合性物質では0.13、イオン結合及びファン・デル・ワールズ結合性物質では0.015なる定数である。そこで、(8)式を用いると、水酸アパタイト(HAP)とフッ素アパタイト(FAP)の格子熱伝導率の比は、

$$\frac{\kappa_L^H}{\kappa_L^F} = \left(\frac{T_m^H}{T_m^F}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho^H}{\rho^F}\right)^{2/3} \left(\frac{A^H}{A^F}\right)^{-7/6} \quad (9)$$

となる。ここで、右肩の添字の*H*と*F*は、それぞれ、HAPとFAPに関する量であることを示している。(9)式で、*T_m^H*、*ρ^H*、*A^H*はそれぞれ1887K¹³⁾、3.156g/cm³(3章)、22.8であり、*T_m^F*、*ρ^F*、*A^F*は、1890K¹³⁾、3.19g/cm³¹⁾、24.0である。また、Hopkinsら¹⁾によれば、フッ素アパタイト単結晶の熱伝導率の異方性は、無視できる程度であり、 $\kappa_L^F \approx 0.020$ J/cm s K(室温)である。したがって、(9)式より、 $\kappa_L^H \approx \kappa_L^F = 0.020$ J/cm s Kが得られる。これは、同族のシリケートオキシアパタイトCa₂Lag(SiO₄)₆O₂の熱伝導率(0.019J/cmsK)²⁾とほぼ同じである。このように、アパタイト型結晶の熱伝導率が一樣にかなり小さいという事実は、アパタイト焼結体の低熱伝導性がアパタイト化合物に共通した組成及び結晶構造に由来するものであることを示唆している。これに対し、熱伝導率の温度依存性については、フッ素アパタイトとシリケートオキシアパタイトの90~300Kでの熱伝導率が温度上昇とともに単調に減少するという結果が得られており^{1,2)}、アパタイト焼結体の熱伝導率 κ_0 が130~300Kで単調に増大し、更に κ_0 が κ_L^H よりも小さくなっているのは、焼結体固有の構造の不完全性によるものと思われる。そこで、次に、アパタイト焼結体の以上のような熱伝導特性をフォノンの平均自由行路を指標にして検討した。

熱伝導率 κ は、フォノンの平均自由行路を ℓ 、単位体積当りの熱容量を*c*、音速を*v*とすると、

$$\kappa = \frac{1}{3}cv\ell \quad (10)$$

と書くことができる¹⁴⁾。これまで、アパタイト化合物のフォノンの平均自由行路を求めた例はないが、(10)式を用いて、水酸アパタイトとフッ素アパタイトの多結晶体及びアパタイト焼結体の ℓ 値を見積り、相互に比較することができる。*c*は、 $c = C_p/\rho$ から求めた。*v*については、実測値がないので次のような近似計算を行った。フッ素アパ

表3 アパタイト多結晶体中のフォノンの平均自由行路(計算値)

	κ (J/scmK)	C_p (J/g K)	ρ (g/cm ³)	$v=\sqrt{E/\rho}$ cm/s	$\ell=3\kappa/C_p\rho v$ (Å)
フッ素アパタイト	0.020	0.747 ^b	3.19	6.14×10^5	4.1
水酸アパタイト	0.020	0.768 ^c	3.156 ^d	6.17	4.0
水酸アパタイト焼結体(S-3) ^a	0.013	0.73	3.157	6.17	2.7

- a) 水酸アパタイトを焼結してえられた多結晶体で組成は, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x(x<1)$.
 b) 文献 2
 c) 文献 1
 d) 3章表3の試料S-0の結晶密度

タイト単結晶の弾性スティフネス定数 C_{ij} ($i, j=1, 6$) と弾性コンプライアンス定数 S_{ij} ($i, j=1, 6$) の文献値¹⁵⁾ を用いて無秩序に配向した微結晶の集合体のヤング率に対する Voigt 及び Reuss の近似値 E_V, E_R ¹⁶⁾ を計算し, 両者の平均 $(E_V + E_R)/2$ をフッ素アパタイト多結晶体のヤング率 E とみなし, 関係式 $v = \sqrt{E/\rho}$ から音速 v を算出した. 水酸アパタイト多結晶体とオキシ水酸アパタイトの組成をもつ焼結体の音速は, そのヤング率がフッ素アパタイト多結晶体のヤング率に等しいものとして同様に計算したが, この場合, これらの化合物が単にアパタイト格子中のハロゲンあるいは OH サイトを占める原子種 (または 空格子点) を異にするだけであることを考えると妥当な近似であろう. 以上のようにして求めた 3 種類のアパタイト多結晶体に対する室温でのフォノンの平均自由行路の計算値を, 計算に用いた基礎データと共に表3に示した. 熱伝導率の大きいアルミナ, ベリリアでは, 室温付近でのフォノンの平均自由行路は 20Å 以上もあるが¹⁰⁾, 水酸アパタイト及びフッ素アパタイトのフォノンの平均自由行路は, $(10\bar{1}0)$ 面の面間隔 (8.09Å) の $1/2$ に相当し, 溶融シリカ¹⁰⁾と同程度である, アパタイト焼結体の平均自由行路はさらに小さい. また, 焼結体の ℓ 値はその粒径 $0.8\sim 11\mu\text{m}$ よりもはるかに小さいから, 室温付近では, 粒界によるフォノンの散乱は無視してよいということになる. したがって, アパタイト型化合物に共通する低熱伝導性は, アパタイト特有の複雑な原子配置のためにフォノンの自由な拡散が著しく制限されることによると考えることができる. 更に, アパタイト焼結体のフォノンの平均自由行路が水酸アパタイト多結晶体に比べて小さいのは, アパタイト結晶格子中の OH

基の相当部分が空孔または酸素原子で置換され, これらの点欠陥によるフォノン散乱の寄与が加わったためであると解釈される. 点欠陥によるフォノンの散乱の原因としては, OH基が空孔または酸素原子で置き換えられたことによる(1)質量の変化(2)結合力の変化(3)歪場の発生が挙げられる¹⁷⁾. この中で, 質量差による付加的な格子熱抵抗 W_d^m は, Ambegaokarの式(11)を用いて計算できる¹⁸⁾.

$$W_d^m = \pi \Omega \Gamma \theta_D / 6v^2 \kappa \quad (11)$$

ここで, Ω は原子容, θ_D は Debye 温度, Γ は質量変化の相対値である. Ω の値は, この場合, $\Omega = A/\rho N_A \approx 1.26 \times 10^{-23}$ cm³/atom (N_A は Avogadro 数). θ_D は, Lindemann の融解公式を用いると, フッ素アパタイトの Debye 温度 $\theta_D^F = 550\text{K}$ ²⁾ から $\theta_D \approx 567\text{K}$ と推定される. Γ は, アパタイト焼結体の組成を $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x$ とすると

$$\Gamma = -\frac{x}{2} \left\{ \left(\frac{M_{\text{OH}}}{A} \right)^2 + \left(\frac{M_{\text{OH}} - M_{\text{O}}}{A} \right)^2 \right\} \quad (12)$$

で与えられる. $M_{\text{OH}}, M_{\text{O}}$ は, それぞれ OH 基, 酸素原子の原子量である. $x=0.7$ (3.2.4項) とすると, $\Gamma \approx 0.17$ が得られる. よって(11)式より, 質量差効果による熱抵抗は $W_d^m \approx 16\text{ cm s K/J}$ である. これに対し, アパタイト焼結体と水酸アパタイトの熱抵抗の差は, $W_d \approx 1/\kappa_0 - 1/\kappa_L^{\text{H}} \approx 26.9\text{ cm s K/J}$ であり, W_d と W_d^m の差は, 欠陥生成による結合力及び歪み場の変化によるフォノンの散乱効果に起因するものとみなされる. 例えば, OH 基が O^{2-} に変わった場合でも結合力の変化による寄与は無視できないであろう.

一方, アパタイト焼結体の低温域における熱伝導率の温度依存性は次のように解釈できる. まず, 130K と 300K における κ_0 と C_p の実測値を(10)式

に代入すると、130Kと300Kでのフォノンの平均自由行路の比 l'/l^0 は、 $l'/l^0 \approx 1.7(v^0/v')$ と書くことができる。ここで、 v^0 、 v' はそれぞれ300K、130Kでの音速であり、 $v^0/v' < 1$ が成立つ。したがって、 l' は l^0 の高々1.7倍である。これは、少なくとも130~300Kの温度域では、粒界及び気孔によるフォノンの散乱は無視できることを意味する。そこで、非晶質固体の場合⁹⁾と同様に、300K以下ではフォノンの平均自由行路は温度によらないと仮定すると、この温度域での熱伝導率はもっぱらフォノンの熱容量の変化に依存することになり、熱伝導率が温度増加とともに増大するという実験結果を説明できる。焼結アパタイトのように高濃度の格子欠陥を含む場合は、欠陥による散乱効果のためにフォノンの平均自由行路が低温域ですでに相当小さくなっていると考えるのは妥当であると思われる。熱伝導率の温度依存性の定量的取扱のためには、点欠陥による3種類の散乱効果をKlemens¹⁷⁾に従って表式化し、フォノン-フォノン散乱、粒界散乱の効果も併せて取り入れてCallaway¹⁹⁾の計算式から熱伝導率を温度の関数として求めることが必要であろう。

参考文献

- 1) R. H. Hopkins, D. H. Damon, P. Piotrowski, M. S. Walker and J. H. Uphoff, J. Appl. phys., 42[1], 272(1971)
- 2) R. H. Hopkins, J. de klerk, P. Pitrowski, M. S. Walker. and M. P. Mathur, J. Appl. phys., 44[6], 2456 (1973)
- 3) E. P. Eagan, Z. T. Wakefield and K. L. Elmore, J. Am. Chem. soc. 72, 2418(1950)
- 4) D. E. Corbridge, "The Structural Chemistry of Phosphorus", Elsevier Scientific Publishing Company. (1974)
- 5) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, J. Appl. phys. 32[9], 1679(1961).
- 6) 三橋武文, 無機材研究報告, 19号, 71 (1979)
- 7) Y. S. Torloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: "Thermophysical Properties of Matter,"vol. 10, IFI/PLENUM. (1973).
- 8) J. E. Parrott and A. D. Stuckes, "Thermal Conductivity of Solids," Academy Press, p128(1975)
- 9) Y. S. Torloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens: "Thermophysical Properties of Matter,"vol 2, IFI/PLENUM (1970)
- 10) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann,

- "Introduction to Ceramics, 2nd ed, "Wiley Sons, chapter 12(1975)
- 11) A. W. Lawson, J. Phys. Chem. Solids, 3, 154 (1957)
 - 12) R. W. Keyes, Phys. Rev., 115 [3], 564 (1959)
 - 13) V. M. Bhatnagar, Mineral. Mag. 37 [288], 527 (1969)
 - 14) C. Kittel: "Introduction to Solid State physics, 4th ed,"Wiley & Sons pp226 (1971)
 - 15) H. S. Yoon and R. E. Newnham, Am. Mineral. 54 [7-8], 1193(1969)
 - 16) S. Simons and H. Wang, "Single-Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties" M. I. T. Press, pp. 1x-xv (1971)
 - 17) P. G. Klemens, Proc. Phys. Soc., A68, 1113 (1955)
 - 18) V. Ambegaokar, Phys. Rev., 114[2], 488(1959)
 - 19) J. Callaway, Phys. Rev., 113, 1046 (1959)

4.3 水酸アパタイトによるフッ素イオンの吸収

4.3.1 緒言

アパタイト構造は種々の異種イオン種を取り込むことのできる柔軟性をもっている。この特性を生かして、例えば、水酸アパタイトによる排水中のフッ素イオン²⁾及び各種重金属イオン^{3),4)}の吸収に関する研究が進められている。水酸アパタイトのこのような化学的性質は生体内での骨髄の化学的挙動を理解する上でも重要である。

本節では、水酸アパタイトの新しい合成系である α -Ca₃(PO₄)₂-H₂O系にF⁻を共存させた場合及びいったん合成した水酸アパタイトにF⁻を作用させた場合について、F⁻の挙動を比較検討した。

4.3.2 フッ素イオンの吸収と生成物

一般に、水酸アパタイト-F⁻系反応において、[F⁻]が100~300ppm以下ではOH⁻⇌F⁻置換反応によってフッ素アパタイトの生成が、以上ではひきつづきフッ素アパタイト-F⁻系反応 [Ca₁₀(PO₄)₆F₂ + 18F⁻ → 10CaF₂ + 6 PO₄³⁻]によってCaF₂の生成が、それぞれ支配的になるとされている^{5),6)}。本実験では主に[F⁻] ≥ 950ppm (0.05 M)の条件で行っているため、F⁻がどのような形で固相中に吸収されるかを確認しておく必要がある。表4に反応生成物のX線回折結果とF⁻の吸収度合を示す。フッ化物としてNaFを用いた場

表4 リン酸カルシウムによるフッ素イオンの吸収と反応生成物

試料 ^{a)}	反応条件 ^{b)}		液相 ^{c)}		固相 ^{d)}	
	固相/液相比 (g/ml)	反応時間 (時間)	初期[F ⁻] (ppm)	最終[F ⁻] (ppm)	F ⁻ 吸収量 (mmol/g)	生成物
TCP	2/50	20	190	<0.05	0.25	Ap
	2/50	20	950	220	0.9	Ap>>TCP
	2/50	20	1900	1180	1.0	Ap>>TCP
	1/50	3	1900	1380	1.4	Ap>TCP
	1/50	3	9500	8640	2.3	Ap>TCP
	1/50	3	9500*	7040	6.5	Ap≈CaF ₂ ≈TCP
	1/50	5	9500*	6650	7.5	CaF ₂ ≈TCP>Ap
DAp	2/50	20	1900	1180	1.0	Ap
	1/50	20	950	750	0.5	Ap
	1/50	20	1900	1640	0.7	Ap
HAp	1/50	3	9500*	7300	5.8	CaF ₂ >Ap
	2/50	20	1900	1900	0	Ap
	1/50	20	1900	1900	0	Ap

a) TCP: α -Ca₃(PO₄)₂, DAp: Ca₁₀₋₂(HPO₄)₂(PO₄)₆₋₂(OH)_{2-2z}·nH₂O [Ca/P=1.53], HAp: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. b)80°C, 連続かきまぜ. c) 使用したフッ化物: NaF (ただし*印ではNH₄F). d) Ap: アパタイト.

合, [F⁻]=9500ppmでもCaF₂は検出されず, フッ素アパタイトになると判断される. ただし, フッ素アパタイトに完全になるために必要なフッ素吸収量は約2 mmol/gと計算されるので, フッ素吸収量>2 mmol/gとなった場合には, X線回折でCaF₂が認められずとも, 非晶質様になりやすいCaF₂も一部生成していると考えた方が妥当である. NH₄Fを使用すると, NaF使用の場合よりもCaF₂を生成しやすい傾向も判明した. 高[F⁻]になると, 時間とともにアパタイト→CaF₂分解反応の進行することも確かめられた. 二三のリン酸カルシウム粉末試料によるF⁻吸収力を比較すると, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ ≪ Ca₁₀₋₂(HPO₄)₂(PO₄)₆₋₂(OH)_{2-2z}·nH₂O < α-Ca₃(PO₄)₂, の順で大きくなった. 初期[F⁻]が低い場合(~200ppm)には, [F⁻]を0.05ppm以下にまで吸収除去できることは実用上意味ある知見であろう.

[F⁻]の吸収がNaFとNH₄Fとで異なる結果になったので, 更に対イオンを変えた場合の比較を行った. 図16にF⁻吸収過程を, 図17にCaF₂を生成しない[F⁻]条件でのアパタイト生成率の時間変化を, それぞれ示す. F⁻の吸収過程は約2時間で飽和に達し, その吸収量を同一[F⁻]で比較すると, LiF<NaF≈KF<NH₄F, の順で増大した. X線回折から見積ったα-Ca₃(PO₄)₂→アパ

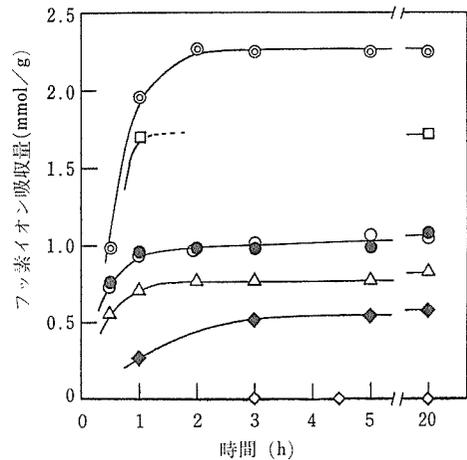


図16 α-Ca₃(PO₄)₂及び水酸アパタイトによるフッ素イオンの吸収

反応条件: 固/液比=1g/50ml, 80±1°C, 連続かきまぜ, 反応系(αは20時間後のα-Ca₃(PO₄)₂[TCP]→アパタイト転化率, %)

⊙: TCP-0.5M NaF(α=74), ●: TCP-0.05M NaF(α=82), ○: TCP-0.05M KF(α=90), △: TCP-0.04M LiF(α=60), □: TCP-0.05M NH₄F(α=100), ▲: 水酸アパタイト[Ca/P=1.53, z=0.82, n=1.5]-0.05M NH₄F, ◇: 水酸アパタイト[Ca/P=1.67, z=0, n=0]-0.05M NaF

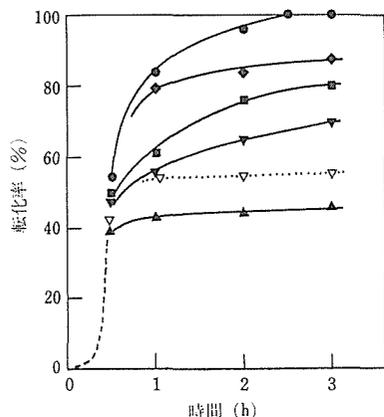


図17 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow$ アパタイト転化反応におけるフッ化物添加の影響

反応条件：図16と同じ

反応液—●：蒸留水，◆：0.05 M NaF，
■：0.05M KF，▼：0.05M NaF，▽：
0.5M NaF，▲：0.04M LiF

タイト転化率も、 $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{NH}_4\text{F} < \text{無フッ素}$ 、の順で大となった。このように転化反応はF⁻の共存によって遅延されるばかりでなく対イオン種によっても影響されることが分かった。F⁻の吸収度合とアパタイトへの転化率との相関性は、F⁻の吸収が $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow$ 水酸アパタイト \longrightarrow フッ素アパタイト”の過程で行われることを示唆している。この過程では反応活性の高い水酸アパタイトにF⁻が作用するので $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{F}^-$ 置換は速やかに進行しうる。したがって、いったん合成した水酸アパタイトを用いるよりも、良好な結果になったのであろう。

4.3.3 フッ素アパタイトの一般示性式

固相中に取り込まれたF⁻の状態の一つはCaF₂であることを明らかにしたが、ここではもう一つの状態であるフッ素アパタイトの示性式を求めてみる。試料には $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2[2\text{g}] - 0.1\text{MNaF}$ [50mℓ]系反応を80℃で20時間行って得たフッ素含有アパタイト[Ca/Pモル比1.57, 転化率75~80%, F⁻吸収量1.0mmol/g]を供した。まずX線回折とSEM観察によってCaF₂特有の回折ピーク及び形態の認められないことを確かめてから、アパタイト中にF⁻が取り込まれているかどうかを調べた。図18にフッ素含有アパタイトの赤外吸収スペクトルを水酸アパタイトのそれに比較して示す。HPO₄基の吸収(860cm⁻¹; P-OH伸縮⁷⁾)は

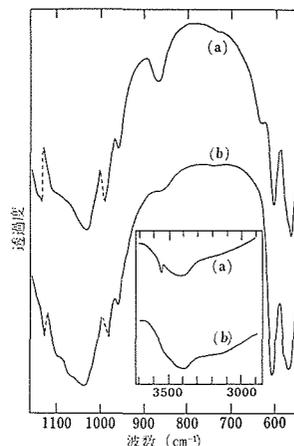


図18 水酸アパタイト及びそのフッ素置換物の赤外吸収スペクトル

(a)：水酸アパタイト (Ca/P=1.53, z=0.82, n=1.5), (b)：試料(a)のフッ化物処理物

後者に比べて前者ではかなり弱い。このことは、水酸アパタイトの示性式(3.1.2(5)参照)で考えれば、 $\text{Ca}/\text{P} \gg 1.50$ (すなわち $z \ll 1$) を意味する。水酸アパタイトにみられるOH基(3570cm⁻¹, 630cm⁻¹)に対応する吸収はフッ素含有アパタイト中には認められない。結局、フッ素含有アパタイトは、CaF₂と水酸アパタイトとの混合物ではなく、OH⁻格子点をF⁻で置換されたフッ素アパタイトであると判断される。その一般示性式は、 $\text{Ca}_{10-y}(\text{HPO}_4)_y(\text{FO}_4)_{6-y} \cdot \text{F}_{2-y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ のように表示できる。本供試試料の組成は、その加熱変化を詳細に調べたところ、 $\text{Ca}/\text{P}=1.67, y=0.23, m=1.4, \text{F} \gg \text{OH}$ 、のように求められた¹⁾。このフッ素アパタイトの加熱変化過程については既述した(4.1.3参照)。

4.3.4 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

1) $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{F}^-$ 系におけるフッ素イオンの固相中への吸収は、フッ素イオン濃度が約0.1M以下では $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow$ 水酸アパタイト \longrightarrow フッ素アパタイトの反応過程で、高濃度(≥0.5M)になるとフッ素アパタイトは分解してCaF₂となる反応過程も加わって、それぞれ行われる。フッ素イオン濃度は反応条件を選べば0.05ppm以下にまで下げることが可能である。

2) $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \longrightarrow$ アパタイト転化反応はフッ素イオンの共存によって遅延され、その度合は

フッ素イオンの対イオン種によって異なり，無フッ素 $\text{NH}_4\text{F} > \text{KF} > \text{NaF} > \text{LiF}$ のように転化率は低下する．フッ素イオンの吸収されやすさは $\text{LiF} < \text{NaF} \approx \text{KF} \ll \text{NH}_4\text{F}$ の順で大となる． NH_4F の場合は CaF_2 を生成しやすいので特に大きくなる．

3) フッ素イオンを水酸アパタイトに吸収させる場合，いったん合成した水酸アパタイトを用いる方式よりも， $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$ 系のような水酸アパタイト生成系を直接用いる方法の方が有利である．

4) フッ素アパタイトの一般示性式は， $\text{Ca}_{10-y}(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-y}\text{F}_{2-y}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，のように表現される．

(2) 今後に残された問題

フッ素イオンをフッ素アパタイトとして吸収する方式，及びそれを水酸アパタイトあるいは $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を用いて80℃位の温度で行う場合，については有効であったが，例えば室温付近では吸収速度が著しく低下して都合良くないと思われ

る．この点を確認するとともに，更に有効な出発リン酸カルシウム粉末の化合物形態を見いだしていく必要がある．例えば， $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や3.1.2(4)で言及したリン酸八カルシウムを用いた予備実験ではかなり有益な知見を得ている．

参 考 文 献

- 1) 門間英毅，上野精一，石膏と石灰，No. 163, 6 (1979).
- 2) 安藤淳平，森正枝，大野安男，石膏と石灰，No. 133, 4(1974)；森正枝，渡辺修一，若山晴一，安藤淳平，石膏と石灰，No. 140, 14(1976).
- 3) 牧俊夫，大久保正敏，日本化学会誌，1976, 50.
- 4) 鈴木喬，小林千秋，早川保昌，電気化学協会第43回大会講演要旨集，80(1976).
- 5) 山賀礼一，森脇豊，表面，10, 606(1972).
- 6) Z.Liang and W. I. Higuchi, J. Phys. Chem., 77, 1704(1973).
- 7) B. Menzel and C. H. Amberg, J. Colloid Interface Sci., 38, 256(1972).

5. 非晶質リン酸塩に関する研究

5.1 非晶質リン酸カルシウムの複合化に関する研究

5.1.1 本研究の目的及び発足当時の背景

生体におけるリン酸カルシウム成分は、主として骨、歯、牙などに、硬タンパクの一種であるコラーゲンと複合体を形成した状態で濃縮しており、その独特の複合構造・組織が、骨・牙特有の弾力性や、歯においては、アパタイトをはるかに凌駕するヴィッカーズ硬度¹⁾、熱衝撃に対する緩和作用として反映している。これら複合体の構造・組織を研究することにより、高性能生体材料や、新しい型の複合材料の開発への端緒が開かれることを期待して、本研究に着手した。

本研究に直接・間接、関連ある研究は、本研究課題が発足する以前から、世界各国の研究機関などで鋭意取り組まれてきた。これらのうち、本研究に直接関連のある研究を紹介すると、国立ツールズ高等化学研究所(仏)においては、最も簡単なアミノ酸であるグリシン： $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ の共存下で $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ と K_2HPO_4 を水溶液中で反応させて、鉛水酸アパタイト： $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ を合成する実験で、添加するグリシンの量と、生成する鉛アパタイトの格子定数変化、及び赤外吸収スペクトルの変化から、鉛水酸アパタイトのOH基の一部を $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ が置換している可能性を示唆した²⁾。また英国のグループは、雄牛の繊維性の高い大腿骨の切片、及び、それを550℃まで加熱して有機成分を除去したものについて、中性子回折スペクトルを測定し、その結果、大腿骨の伸長方向すなわちコラーゲン繊維の方向と、アパタイト結晶子のC軸の優位配向が一致(図1)することを示した³⁾。また米国のニューヨーク市立大を中心とするグループは、水溶液中において、コラーゲンの展延膜上で、グリセロリン酸カルシウムのフォスファターゼ(有機リン酸エステル加水分解酵素)による分解反応を繰り返し起こさせ、同展延膜上に、アパタイトが、そのC軸がコラーゲン繊維に平行となるような配向で析出している

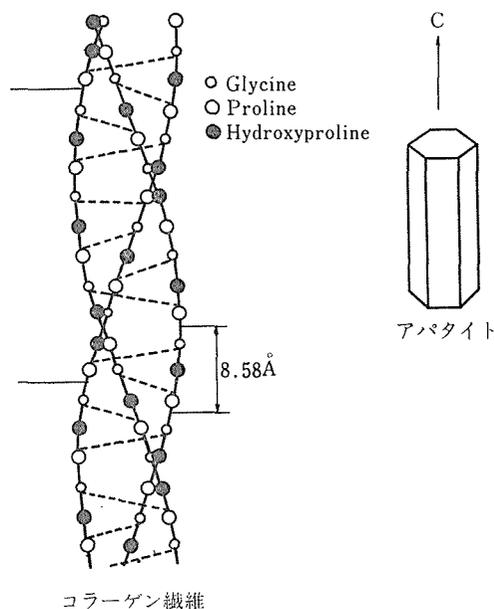


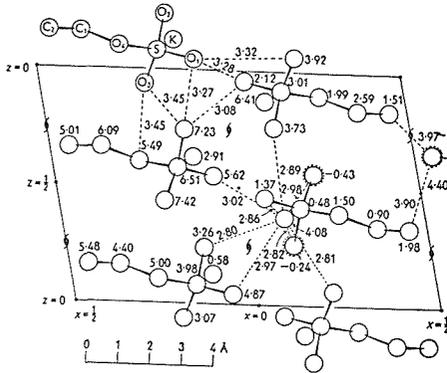
図1 コラーゲン繊維の方向とアパタイト結晶子のC軸方向⁶⁾

ことを確認した⁴⁾。

以上、その概略を紹介したとおり、リン酸カルシウムの複合化に関連しては、もっぱら生体組織の解明に主眼を置いたものであり、材料科学的見地からも、出発点において、既知物質の組織として、その複合機構を原子論的尺度から解明することが前提となっていた。このような情勢下において、本研究においては、複合機構の詳細な解明を行うためには、そのもの自体の構造が複雑かつ分子量分布が広汎なコラーゲンとリン酸カルシウムとの複合化を試みることより、むしろ簡単な有機化合物や、アミノ酸と、リン酸カルシウムとの複合化合物を創製し、かつその良質結晶を用いた構造解析を行うことが先決問題であるとの観点に立った。

5.1.2 エチルリン酸カルシウムの結晶構造

まず最初に最も簡単な有機原子団としてエチル

図2 $C_2H_5 \cdot KSO_4$ の結晶構造 (b軸投影)

基をとり上げ、リン酸エステルとカルシウムイオンとの水溶液反応による有機リン酸カルシウムの合成を試みた。すなわち酸性リン酸エステル的一种であるエチル・アシッド・フォスフェート（日本化学工業製）の水溶液に、試薬特級の $CaCO_3$ 粉末を少量ずつ添加することにより中和させ、 CO_2 gasの発生が認められなくなった時点で $CaCO_3$ の添加を中止した。次に同溶液を蒸発皿に移し、内部温度 $40^\circ C$ の恒温槽に約48時間保持したところ、蒸発皿底面に、白色微粉末とともに、平均寸法 $3m/m \times 3m/m \times 0.5m/m$ の無色透明板状結晶多数晶出しているのが認められ、X線回折像及び結晶形態の検討から、本化合物は、既に報告されているエチル硫酸カリウム： $C_2H_5 \cdot KSO_4$ ⁵⁾と類似構造を有するエチルリン酸カルシウム： $C_2H_5 \cdot CaHPO_4$ であることが判明した。既知の $C_2H_5 \cdot KSO_4$ の結晶構造を図2に示す。同図からも明らかのように、その結晶構造は $C_2H_5PO_4^{2-}$ 層 - Ca^{2+} 層 - $C_2H_5PO_4^{2-}$ 層の3層を一種の単位層として、この単位層の積み重なりにより成り立っている。各 $C_2H_5PO_4^{2-}$ 層中では、エチルリン酸基が層にほぼ垂直な方位に斉方位に配列しているため、層には PO_4 側と C_2H_5 側の極性が存在する。各単位層において、 Ca^{2+} 層は、その両側において、この PO_4 側と直面しており、各 Ca^{2+} イオンは両側の $C_2H_5PO_4^{2-}$ 層の PO_4 四面体より提供される酸素との間にイオン性の結合を主とした $Ca-O$ 配位多面体を形成している。その場合、いずれの側の $C_2H_5PO_4^{2-}$ 層についても、同一の PO_4 面体が、その異なる酸素を通じて、隣り合った2個の Ca^{2+} イオンにより共有された形で、 $Ca-O$ 配位多面体が形成されている結果として、 Ca^{2+} イオンは、単位

層内において、単に向かい合った二つの $C_2H_5PO_4^{2-}$ 層のみならず、同一層内の隣接する $C_2H_5PO_4^{2-}$ イオンどうしも、比較的強固なイオン性結合で繋ぎ止める役割を果している。一方、異なった単位層どうしは、 C_2H_5 基側が直面した形で隣接し合っており、この間は、比較的弱い van der Waals 力で結びついていると考えられる(図2)。本複合化合物が、単位層に平行な面に沿って、その剥離性が顕著であるのは、この構造的な特質を反映している。

以上 $C_2H_5 \cdot CaHPO_4$ の結晶構造の研究を通じて、 Ca^{2+} イオンとリン酸基との間のイオン性の結合が、結果的には、有機原子団である。 C_2H_5 どうし間の van der Waals 力よりはるかに強い力で、各 $C_2H_5PO_4$ 基どうしを結びつけていることが明らかになった。

5.1.3. ACP とグリシンの複合化

非晶質リン酸カルシウム（以下ACPと略記）は $Ca_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ の組成を持った径 $100 \text{ \AA} \sim 200 \text{ \AA}$ の球状極微粒子であり、水溶液中においては、pH、温度などの条件によってブルッシュアイト $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 、リン酸八カルシウム $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$ 、水酸アパタイト $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ 等の結晶相に転化することは、既に前にも述べたが、本実験においては、ACP と、最も簡単なアミノ酸であるグリシン： $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$ との複合化合物の合成を試みた。

すなわち、硝酸カルシウム $Ca(NO_3)_2$ 及びリン酸水素カリウム K_2HPO_4 に、各々と等モル量のグリシンを添加混合したものについて飽和水溶液を作り、KOHにて $pH=9.6$ とした後、 $CaNO_3 : K_2HPO_4 = 5 : 3$ の比で反応させて、非晶質リン酸カルシウムの白色沈澱を得た。反応物全体を大型ビーカーに移し換えた後、室温下で、滴下漏斗にてエチルアルコールを2秒に1滴程度の速度で滴下し続けたところ、数時間以内に、ビーカー底部に多数の白色不透明の、多孔質固型物が析出した。これら固体片は粗面であるにもかかわらず明白な外形を持ち、かつ実体顕微鏡下における観察から、外形上あらわれている面が、無数の平滑でかつ互いに平行な面により成り立っていることが明らかになった(図3)。この外形は扁平な菱面体で、点群 $2/m$ で単斜晶系に属する。同固型物を扁平な面に垂直な方向からガラス細線で支持し、外形の2回回転

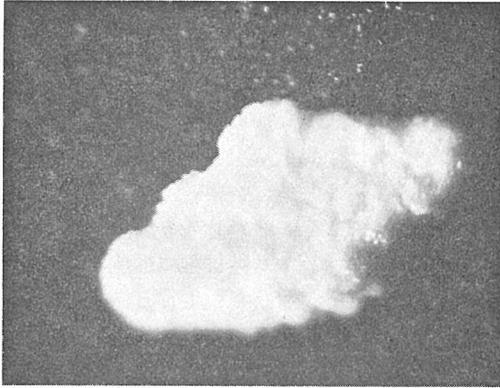


図3 ACP・グリシン複合結晶の面の拡大写真

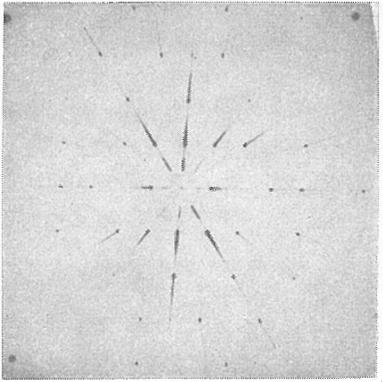


図4 ACP・グリシン複合結晶のプリセクション写真, 歳差軸は外形の2回軸に平行, MoK α 線, $\mu=30^\circ$

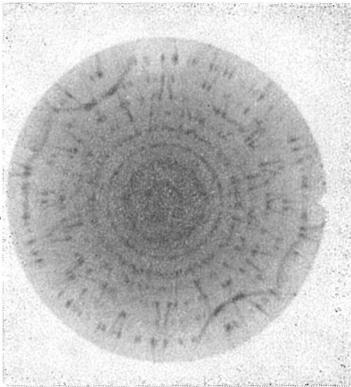


図5 ACP-グリシン複合結晶の2回回軸 (b軸)のcone axis写真, MoK α 線

軸に相当する方位を歳差軸として, MoK α 線によるプリセクション0層回折写真を撮影したところ, α -グリシンの $h0l$ 逆格子面に相当する回折像が得られた. 次にカメラのダイヤルを 90° 回転して, これと真交する面のO層写真を撮影したと

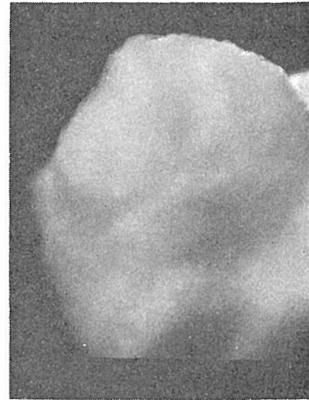
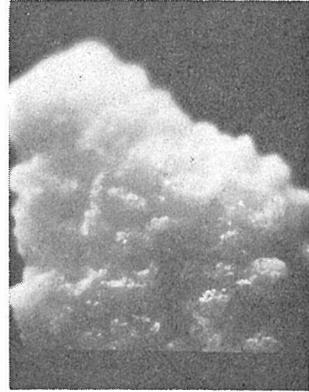


図6 ACP・グリシン・複合結晶の浸水変化
a. 浸水前, b, 浸水後
(aとbは観察角が異なるが, bでは半透明化していることに注意)

ころ, 同じく α -グリシンの $hk0$ 逆格子面に相当する回折像を得た(図4). 同一の試料について引続き撮影した.(外形の2回回軸に関する) cone axis 写真(図5)から, 本固型物が, α -グリシンの構造を主体とする単結晶であることが判明した. 一方この固型物は水中において特異な性質を示す. すなわち, 同結晶を水中に浸すと, 水溶性の高いグリシンは, 水と接した表面の部分から急速に溶解していき, 固型物は, 外型をほぼ完全に残したまま, 当初の白色不透明から, 淡黄褐色半透明の海綿状の物質へと変化する(図6). この水中変化が完了するまでには, 固体片の寸法にもよるが, 約5~7分の時間を要する. 化学分析の結果, この海綿状物質は, ほぼ非晶質リン酸カルシウムと同様のCa:P比を有することが判明した. また, エチルアルコール中で生成後, いったん空气中に放置した試料の水中変化に際しては, 大量の等粒径(約 30μ)の気泡が, 均一に表面附近に

発生するが、この事実は、本固型物が、ある程度規則的な形で空隙をとり込んだ結晶であることを示している。

一方図5のcones axis写真において、グリシンの単位格子では、 k 指数が整数とならない反射が観察されており、同様に、外型のb軸、すなわちグリシンb軸と平行に入射X線を照射して得られた透過ラウエ写真にも、グリシンの逆格子に乗らない反射が観測されている。これらの反射は、同様の条件で育成された純粋なグリシンについては観測されない事実は、これらの反射が、グリシンとリン酸カルシウムの中に、なんらかの形で複合組織が形成されていることを示唆している。

5.1.4 フォスファターゼを用いた実験

前項においては、コロイド状のACPと、単一のアミノ基 NH_2^- を有するアミノ酸であるグリシンとの複合化の実験結果を報告した。米国の研究グループが行った、グリセロリン酸カルシウムのフォスファターゼによる分解反応を利用したコラーゲン上へのアパタイトの析出)については、既に本節の当初で紹介したとおりであるが、本研究では、グリシン(Gly)ープロリン(Pro)ーヒドロキシプロリン(Hyp)の結合が、各種コラーゲンを構成する基本的な結合単位である事実に着目し、コラーゲンをを用いる代わりに Gly-Pro-Hyp を用い、37°Cの水溶液中で Gly-Pro-Hyp とグリセロリン酸カルシウムとを共存させておき、少量のフォスファターゼを添加することにより、グリセロリン酸カルシウムの分解に生ずるリン酸カルシウム分と Gly-Pro-Hyp との複合化合物を析出せしめる試みを行ったところ、羽毛状の白色沈澱を生じたが、構造解析を行うに十分な大きさを有する結晶は得られなかった。

参 考 文 献

- 1) 米山昭, 私信, (1979)
- 2) C. Rey, J. C. Trombe and G. Montel, C. R. Acad. Sc. Paris, 283, C-465 (1976)
- 3) G. E. Bacon, P. J. Bacon, and R. K. Griffiths, J. Appl. Cryst., 10, 124, (1977)
- 4) E. Banks, S. Nakajima, L. C. Shapiro, O. Tilevitz, J. R. Alonzo and R. R. Chianelli, Science, 198, 4322, 1164, (1977)
- 5) J.A.J. Jarvis, Acta Cryst., 6, 327, (1953)
- 6) 野田春彦, 永井裕, 藤本大三郎編 “コラーゲン”, (南江堂, 1975)

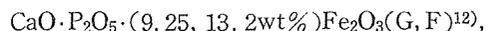
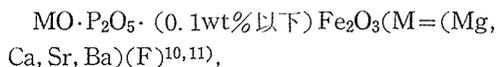
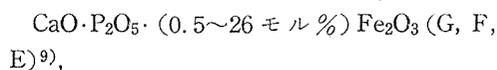
5.2 Ca, K, Fe 含有リン酸塩ガラスの物理的及び化学的性質

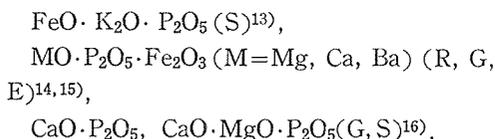
5.2.1 緒 言

Beckham, Henchらは $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ を主成分とし数%程度の P_2O_5 を含む多成分系ガラスを生体中に埋植するとこのガラス界面は SiO_2 に富んだ非晶質のゲル状となり骨細胞の形成を妨げずその結果、鉱化作用が生じて新生骨と結合していくことを見いだした¹⁻³⁾。その後この Bioglass は Blenkeら⁴⁾により、強度及び溶解性において改良され、Ceravitar へと展開されている⁵⁾。硬組織代替用生体埋植(インプラント)材料には大きく分けて、二つの研究指向が考えられ、一つは合金やアルミナなどのように生体と相互作用のないものを用いる従来の方向、もう一つは生体とはなんらかの相互作用は生じるが、逆にそれを利用して生体と親和性を持たせ生体の一部として最終的には同化させるという最近進められつつある方向である⁵⁾。ここでは主に後者の観点から、標題のガラス系を選定した。つまり高等動物の硬組織の主ミネラル成分であるカルシウム及びリン酸、生理機能等において多種にわたる役割を演ずるカリウム、そして生体微量元素中最大含有量⁶⁾の鉄を組成とするリン酸塩ガラスを Fe/P 比を変えて合成した。

そしてインプラント材に限らず広く、生体セラミックス(5.2.6参照)や電子材料面への指針を得るためガラス状態を始め基礎的諸性質の Fe/P 比依存性を調べた^{7,8)}。一方 P_2O_5 を主成分とするフラックスを用いて遷移金属を含有する未知単結晶を二、三育成してきたが、これらの結晶成長との関連から熔融状態を明らかにするという意味においても本研究は少なからぬ知見を与えるものと予想される。

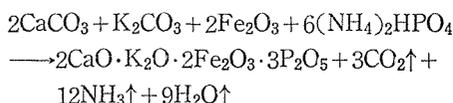
これまで本系に類似したガラス系の酸化還元平衡(R), ガラス構造(G), 鉄イオン状態(F), 溶解性(S), 電気物性(E)を調べた報告例は次のとおりである。





5.2.2 実験方法

今回合成した組成は $2\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=1.4, 1.7, 2.0, 2.2$) で修飾酸化物として一定モル比の $\text{CaO}, \text{K}_2\text{O}$ を含み Fe/P 比を変えた系列である。始源物質として、 $\text{CaCO}_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 各粉末をめのうのつぼ中でよく粉碎混合し、約20時間で300℃へ上昇させ更に再度粉碎混合し白金のつぼに入れ、1070℃までゆっくり上昇させ(約20時間)、最後に1130℃、30分間熔融(数回攪拌)して室温に放置して黒色(薄片状で黒褐色)の試料(約6g)を得た。反応式は次のとおりである。(但し $x=2$ で、鉄はすべて3価とした場合)



DTAは300メッシュより小さい粉末試料を用い空気中で行った。赤外吸収スペクトルは臭化カリウムを用いた粉末法によって得た。酸及びアルカリ等に対する溶出試験は以下の手順で行った。まずガラス塊を粉碎し100~200メッシュにそろえ、エチルアルコール中で超音波洗浄(3回)を行って表面に付着した200メッシュより細かい微粉末を除去した。そのあと0.1規定のHCl, NaOH溶液及び水の3種の各40ml中に試料200mgを浸し40℃、5日間処理した。Ca及びKについては原子吸光法、Fe及び PO_4^{3-} は吸光光度法による分析を行った。メスbauer実験は粉末試料を用い室温下でスペクトルを得た。電気測定は、300℃、1時間アニール後、試料表面に金をスパッターさせ電極とし、定電圧印加により流れる電流値をエ

レクトロメーターで測定した。

5.2.3 ガラス状態

合成したガラス組成は、 $1.4 \leq x \leq 2.2$ の比較的狭い Fe/P 比の領域であるが、実際のガラス形成領域はもっと広いと考えられる。しかし熔融条件や後でも分かるように Fe の2価、3価の存在比をあまり変化させることのない本組成域に限定して諸性質を調べることとした。得られたガラス試料の比重は2.96から3.25へ Fe の濃度の増大とともにほぼ直線的に増加した。マイクロビッカース硬度(100g荷重)は約470kg/mm²で組成による変化はあまり見られなかった。この値を3.2で記述された水酸アパタイトの焼結体の640kg/mm²と比較した場合、本ガラス系の方が塑性流動による変形を受けやすい点を考慮しても曲げ強度等において小さいと言えよう。

図7には10℃/分の加熱速度で得られるDTA曲線($X=2.0$)を示す。ベースラインが吸熱側に曲がり出す点をもってガラス転移温度 T_g とした。表1より T_g は Fe 濃度の増加にともない上昇していくことが分かる。697℃に見いだされる発熱ピークは結晶の折出によるものであり、850℃付近より高温で見いだされる曲線は結晶の熔融による吸熱ピークとカサ変化によるベースラインの変化が重なって生じたものと推察される。

全陽イオンを1価アルカリ金属数に換算し(但

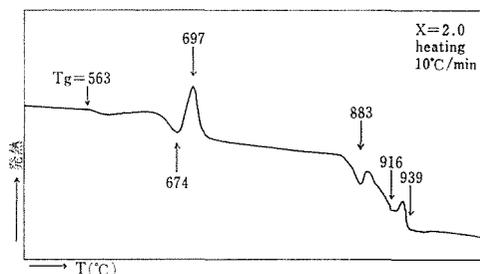


図7 示差熱曲線

表1 $2\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($1.4 \leq x \leq 2.2$) ガラス系の諸物性値 (\bar{n} , R は計算値)

試料	\bar{n}	$T_g(^\circ\text{C})$	$\sigma(20^\circ\text{C})$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	低温側		高温側		$R(\text{\AA})$
				$E_1(\text{eV})$	$\sigma_1(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	$E_2(\text{eV})$	$\sigma_2(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$	
$X=1.4$	2.00	544	3.4×10^{-12}	0.57	0.03	0.75	5	5.7
1.7	1.38	550	5.7×10^{-11}	0.54	0.1	0.68	9	5.3
2.0	1.00	563	4.7×10^{-10}	0.51	0.4	0.64	15	5.0
2.2	(1.00)	594	1.1×10^{-9}	0.49	4	0.63	24	4.8

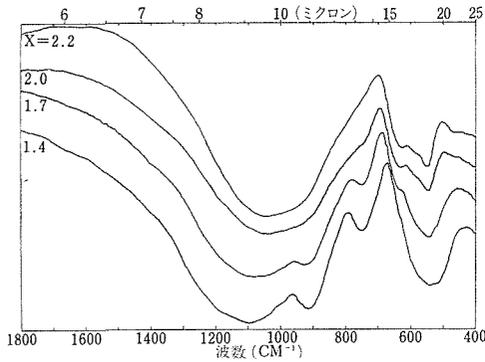


図8 赤外吸収スペクトル

し Fe はすべて 3 価とする) ガラス中のポリリン酸鎖の平均鎖長, \bar{n} を見積ると表 1 のようになり, これらの計算値から, 本系はすべて平均としてピロリン酸以下で, $x=2.0$ 以上の Fe 濃度ではオルトリン酸が大部分を占めているのではないかとおおよその予測ができる. 図 8 は赤外吸収スペクトルの組成依存性を示す. 自由な PO_4^{3-} イオンは 2 種の赤外活性基準振動 ν_3 ($1017cm^{-1}$), ν_4 ($567cm^{-1}$) をもっている. またピロリン酸塩の赤外吸収スペクトルは, 末端 PO_3 の逆対称伸縮振動モード $\nu_{as}(PO_3)$ による $1050\sim 1200cm^{-1}$ 付近の強い吸収, 対称伸縮振動モード $\nu_s(PO_3)$ による $1000\sim 1070cm^{-1}$ 付近のやや強い吸収, P-O-P の伸縮振動モード $\nu_{as}(POP)$ による $900\sim 980cm^{-1}$ 付近の強い吸収, $\nu_s(POP)$ による $730cm^{-1}$ 付近の吸収, PO_3 の変角振動モード $\delta_{as}(PO_3)$, $\delta_s(PO_3)$ による $500\sim 600cm^{-1}$ のやや強い吸収を特徴とする. 更に長鎖状や環状のポリリン酸塩の場合は, 特に PO_2 の $\nu_{as}(PO_2)$ による $1200\sim 1300cm^{-1}$ 付近のシャープで強い吸収及び $\nu_s(PO_2)$ による $1100\sim 1170cm^{-1}$ 付近の強い吸収が顕著となってくる¹⁷⁾. 図 8 のスペクトルにおいて $1200\sim 1300cm^{-1}$ 付近の $\nu_{as}(PO_2)$ による吸収ピークが見いだされないことから, 本ガラス系は主として短鎖状 ($\bar{n}\leq 2$) ポリリン酸鎖から成り立っていると考えられる. したがって $x=2.2$ 組成において $1040cm^{-1}$ 付近のブロードな吸収から P 成分の増大とともに $1100cm^{-1}$ と $915cm^{-1}$ の二つの吸収ピークが分離してくるが, 前者は $\nu_s(PO_2)$ による吸収ではなく鎖長 2, 3 程度のリン酸鎖の $\nu(PO_3)$ による吸収であり後者は, $\nu_{as}(POP)$ による吸収であると帰属できる. 同様に $750cm^{-1}$ に現われてくる吸収ピークは ν_s

(POP) に帰属させることができ, その吸収の肩が消失する $x=2.2$ のガラスは主としてオルトリン酸から成り立っていると考えられる. 一方 $x=1.4$ で見いだされる $\delta_{as}(PO_3)$, $\delta_s(PO_3)$ による $460\sim 600cm^{-1}$ 付近のブロードな吸収は, Fe 濃度の増大とともに $x=2.2$ スペクトルの狭い吸収 ($550cm^{-1}$) へと移行していく, そして並行して $630cm^{-1}$ に小さな吸収が現われてくる. これらの変化も Fe 濃度の増大とともにオルトリン酸が増大することを反映したものであると解釈できる. すなわち, $550cm^{-1}$ の吸収はオルトリン酸の変角振動 ν_4 , そして $630cm^{-1}$ の吸収は ν_4 の縮退がとれて高周波側に分離した ν_4' かまたは Fe-O 伸縮振動のどちらかに帰属できよう. 以上本系の赤外吸収スペクトルの Fe/P 比依存性は Fe 成分の増大とともに, 主としてピロリン酸鎖で形成されるガラスからオルトリン酸で形成されるガラスへの遷移を強く示唆している.

ガラス中における Fe イオン状態を調べるため Fe⁵⁷ のメスバウアー効果の測定を行った. 図 9 にその典型的なスペクトルを示す. 今回の熔融条件において, Fe の 2 価, 3 価が共存し, $Fe^{3+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$ は約 88% で組成によらずほぼ一定であり, Fe^{3+} の核四極子分裂 (Q. S.) は Fe の増加とともに $0.7mm/sec(x=1.4)$ から $0.83mm/sec(x=2.2)$ へ増大する. この Q. S. の Fe 濃度依存性は平均 Fe-Fe イオン間距離 R の 3 乗に反比例していた. 一般にアルゴン型の電子殻を [Ar] と表わせば Fe の 3 価のイオンの電子配置は [Ar] (3d)⁵ と記述で

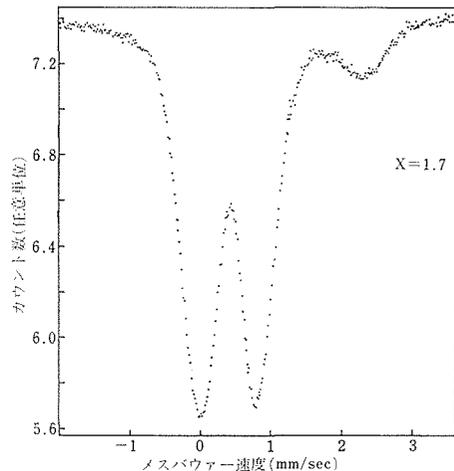


図9 メスバウアースペクトル (純鉄基準)

きるが隣接イオン等の影響により[Ar](3d)⁵(4s)¹と変化を受ける。この4s電子は核の位置でゼロでない密度を有しておりその結果異性体シフト、 δ に変化を与える。今回の組成範囲の試料間の差異はほとんど見られずFe³⁺に対して $\delta=0.43\text{mm/sec}$ (純鉄基準)でほぼ一定であり、配位している酸素イオンとの結合における σ 結合からの寄与に変化はないと言える。

次にFe²⁺, Fe³⁺のガラス中における配位数が問題になってくる。一般にリン酸塩ガラス中のFeは4配位席よりも6配位席に入りやすい^{10,18,19}。更にFe³⁺に関しては、異性体シフトが $0.37 \leq \delta \leq 0.47\text{mm/sec}$ の値を示すとき、6配位であることが多くの酸化物ガラスから知られている²⁰。したがって本実験の δ 値よりFe³⁺は6配位席を占めていると考えられる。Fe²⁺に関しては4配位、6配位の中間値($\delta=1.0$)近傍にくるためはっきりしない。またFe²⁺, Fe³⁺に対する各 δ の値は、両者ともに高スピン状態にあることを示している。

5.2.4 水、酸及びアルカリ溶液による溶出

溶出試験に用いた試料は100~200メッシュの粉末試料であるが、顕微鏡下では粉砕に伴う表面傷は少なからずあり、またメッシュ数の小さい塊状試料に比しシャープエッジは多く存在すると考えられる。しかし超音波洗浄により表面に付着した微粉末は除去されていた。表2にHCl, NaOHの0.1規定水溶液及び水に対する溶出量を示す(40℃5日間処理: Fe, PO₄はそれぞれ全鉄, 全リン酸(オルト換算)量を示す)。全溶出量に着目すると水、酸、アルカリ処理の順に増大していくことが分かる。水及びアルカリに対して、Feは全く溶出していないのが特徴的であるが、アルカリの場合、水酸化鉄がガラス表面に沈着し赤色を呈しており、そのため溶出が見られないものと考えられる。酸に対してはFe/P比が大きい方が、一方アルカリに対しては、逆に小さい方が全溶出量

表2 水、酸及びアルカリ溶液による溶出

溶液	試料	Ca (ppm)	K (ppm)	Fe (ppm)	PO ₄ (ppm)
H ₂ O	X=1.4	0.2	0.2	0	1
	2.2	0.1	0.1	0	0.1
0.1N HCl	1.4	5	8	16	23
	2.2	16	32	110	77
0.1N NaOH	1.4	8	220	0	520
	2.2	0	170	0	330

は大きいと言える。更に各イオンの溶出割合に注目すると、酸の場合各カチオンの溶出割合はおおよそ組成比に従っていることが分かる。300メッシュ以上の微粉末試料では、当然のことながら各成分の溶出量は増大するが、特に水に対する場合CaやKと同程度の割合でFeが溶出してくるという点が特徴的であり、これは、シャープエッジが極度に多く存在することに起因していると考えられる。最後に1規定のHCl溶液を用いた試験(100~200メッシュ, 40℃)では、 $x=1.7$ よりFe濃度の大きい試料に対しては3~4日間ほとんどすべて溶解し、 $x=1.4$ に対しては1週間処理後においても20%(重量比)溶解しないが残るという結果が得られた。

5.2.5 電子伝導性

混合原子価状態の遷移金属を含む酸化物ガラスにおいて見いだされる電子伝導現象は、イオン格子系にセルフトラップされた電子が異なる原子価をもつ遷移金属イオン間をホッピングすることに起因し、Mott^{21,22}により電気伝導度として次の理論式が提唱されている。

$$\sigma = \nu C(1-C)(e^2/RkT)\exp(-2\alpha R)\exp(-W/kT) \quad (1)$$

ここで R は遷移金属イオン間の平均距離、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ν は格子振動周波数、 α は電子波動函数($\psi \propto \exp(-\alpha r)$)の減衰率、 C はFeの場合Fe²⁺/(Fe²⁺+Fe³⁺)比である。 W はホッピングの活性化エネルギーで次式で与えられる。

$$W = W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (T > \frac{1}{2} \theta_D) \quad (2a)$$

$$= W_D \quad (T < \frac{1}{4} \theta_D) \quad (2b)$$

ここで W_H はポーラロンホッピングエネルギー、 W_D はサイト間の平均エネルギー差、 θ_D はデバイ温度である(通常、 $W_H \gg W_D$)。一般に(1)(2)式で与えられる $\log \sigma$ 対 $1/T$ 曲線は高温域ではほぼ直線的であるが、低温域では、 W_H の減少のためその傾き(W)が減少してくる(W_D に近づく)様相を有しており、バナジウムを始め混合原子価状態の遷移金属を含む酸化物ガラスの実験データとの対応はかなり良い^{23~25}。Feの入ったリン酸塩ガラスの場合もほぼ(1), (2)式に従っているが、70~150℃付近に小さな屈曲点が見いだされる例が多

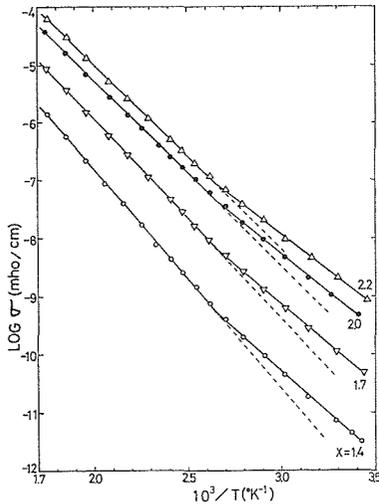


図10 電気伝導度の温度依存性

い、 $55\text{FeO} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ ²⁶⁻²⁸及び $x\text{FeO} \cdot (55-x)\text{MgO} \cdot 45\text{P}_2\text{O}_5$ 系²⁶の場合屈曲点が見いだされているが、 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (40-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ 系では存在しない²⁹。屈曲の度合いが小さいこととその近傍付近の定量的データ（組成依存性など）の不足のため議論された例^{26,30}は少ない。網目修飾イオンとしてアルカリ及びアルカリ土類金属の導入された本ガラス系において σ の温度依存性及び組成（平均 Fe-Fe イオン間距離、 R ）依存性を調べた結果、 100°C 付近に見いだされた。この屈曲点両側の曲線を定量化し考察した。

$I-V$ 特性は測定温度範囲（室温～ 300°C ）で少なくとも $10^{-2} \sim 50\text{V/cm}$ のおよそ4ケタにわたり線型であり、また電流の時間依存性は見いだされなかった。高電圧を印加しない限りアルカリイオン等のイオン伝導性はなく電子伝導性を示している。図10から分かるように 100°C 付近に屈曲点をもちその両側の測定温度範囲内では直線上にのっており活性化型の電気伝導現象として次式で記述した場合の各値を表1に示す。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT) \quad (2)$$

ただし伝導の活性化エネルギー E 及びプリエクスポネンシャル因子 σ_0 は屈曲点の両側の直線に対して夫々 E_1 , σ_1 （低温側）及び E_2 , σ_2 （高温側）と表記する。また $\sigma(20)$ は 20°C での σ 値である。

ここで E_1 , E_2 は $\pm 0.005\text{eV}$ 、そして σ_1 , σ_2 は各値の $\pm 40\%$ 程度の実験誤差をもっている。Fe濃度の増大とともに、 $\sigma(20)$ はおよそ1桁ずつ増

大、 E_1 , E_2 はともに減少、そして σ_1 , σ_2 は逆に増大していく傾向を示している。本ガラス系はFe濃度の大きい領域に属するが、このような領域で $\sigma(T=\text{一定})$ が図のように大きく変化するのは(1)式の $\exp(-2\alpha R)$ 項が大きく変化すること起因している。次に E の変化割合に着目すると E_1 はおよそ一定の差（ $\sim 0.03\text{eV}$ ）で減少するが E_2 は $0.07 \rightarrow 0.04 \rightarrow 0.01\text{eV}$ とその差が減少してくる。一方 σ_0 の変化割合は、 σ_1 の2桁増加に比べ σ_2 はあまり大きな増加は見られない。屈曲点の両側の直線に対し以上の差異が認められる。FeO-P₂O₅系ガラスの帯磁率の温度依存性を調べた報告³¹において屈曲点の見いだされる温度領域でなんら磁気転移などの異常は見いだされていないから磁性に起因したのではなさそうである。極めて微小な領域における構造や組成の不均質（微相）³⁰及びホッピングに、主として寄与している格子振動モードの相違という二つの方向から周辺データの測定を含め現在検討中である。

5.2.6 結論及び今後に残された問題

(1) 結論

本ガラス系は、平均鎖長2以下のポリリン酸鎖から成り立っておりFe濃度の増大とともにオルト成分が増大し大部分を占めていると考えられる。本ガラス系試料の最も合成しやすい最終溶融条件（ 1130°C , 30分）のもとで、Feは2価、3価が共存し、 $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ 比は88%で組成によらずほぼ一定であった。また大部分のFe（少なくとも3価のほぼすべて）は酸素6配位席を占めておりFeイオンは網目修飾イオンとして導入されていると考えられる。溶出試験により、全溶出量は水、酸（ 0.1N HCl ）、アルカリ（ 0.1N NaOH ）処理の順で増大し、アルカリに対しては表面に水酸化鉄が沈着、酸に対しては、各成分イオンがほぼ組成比に従って溶出するという特徴が認められた。混合原子価ホッピング型電子伝導性を有し、電気伝導度の温度依存性は、 100°C 付近に屈曲点を示しその両側の様相の組成（Fe/P比）依存性に差異が認められた。

(2) 今後に残された問題点

一部継続中であるが、再加熱による結晶化ガラスやCa, K, Feの濃度をそれぞれ他成分を一定にして薄めていく系列及び還元処理により $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比を変化させた系列を調べることによって、

遷移金属を含む多成分リン酸塩ガラス系のより系統的全体的な把握が可能になっていくと思われる。特にインプラント材料としての立場からは、最終的には *in vivo* における実験へと展開しなければならない。本研究では、 SiO_2 を含まないガラス系を追求する目的を有していたが、強度における難点（少なくとも硬度において）と、更にピロリン酸イオンは非晶質リン酸カルシウム (ACP) から水酸アパタイト (HAP) への転化を妨げること（逆の立場から見て、結石の形成を防止していると考えられている）が知られていることにより^{32~34)}、限られた組成領域に関するその前段階の基礎的データを出すにとどまった。今後の展望としては、 SiO_2 を主成分とする Hench らの組成や Fe を含む本系に限らず生元素を含む多成分系ガラスの組成比変化や元素置換による *in vitro* の化学的及び物理的性質の系統的变化から得られる前段階としての基礎的情報と *in vivo* の実験結果との相関関係を明らかにしていくことが肝要となろう³⁵⁾。

(3) 新しい機能性生体セラミックスの可能性

これまで進められてきた構造材を主とした生体材料から機能性生体材料の開発へ最近大きい関心が払われている^{36,37)}。特に材料をセラミックスに限れば「機能性生体セラミックス」(Functional Bioceramics) の出現が待たれる。更にその中でも、例えば患部の近傍に埋植し溶出無機イオンによる局所的生理学的非平衡等にもとづく薬理効果を示すようなセラミックスを想定することができ、生体内における溶解性を適度に調整すれば長期にわたる薬効が可能となろう（努力目標とすべき特にこのような機能性生体セラミックスを新しく“薬効性生体セラミックス”(“Medicinal Bioceramics”)として位置付け他機能と区別することとした)。このような薬効性生体セラミックスの実現には医学上の乗り越えるべき障壁（抗血栓性、埋植位置など）が少なからぬ存在するものと予想されるが、材料側から現時点で言えることは、最終的にはすべて体内吸収されることと、成分の選択の自由度が大きいかつその濃度を広範囲に変化させられることが要求されよう。こうした条件において本ガラス系や生元素のみを含む多成分系ガラスはその可能性を有していると思われる。本ガラス系の場合、よく知られたカルシウ

ム、カリウム³⁸⁾、鉄イオンの作用はもとより、あまり確立されていないピロリン酸イオンに未知の薬理作用が期待されよう。この分野での今後の進展を期待したい。

参 考 文 献

- 1) C. A. Beckham, T. K. Greenlee, and A. R. Crebo; *Calcif. Tissue. Res.*, 8 [2], 165 (1971)
- 2) T. K. Greenlee, C. A. Beckham, A. R. Crebo, and J. C. Malmorg, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6 [3], 235 (1972)
- 3) L. L. Hench and H. A. Paschall, *Biomed. Mater. Symp.*, 1973, No.4, P.27.
- 4) B. A. Blenke, H. Brömer, K. Deutscher, *Medizinisch Orthpädisch Tech*, 95 Jahr, Heft 6 (A. W. Gentner Verlag stuttgart) 144 (1975)
- 5) 加藤一男, 青木秀希, *化学総説*, No.21, 111(1978).
- 6) E.J. Underwood, "Trace Elements in Human and Animal Nutrition", (Academic Press Inc. 1971)
- 7) 太田正恒, 羽田肇, 小林美智子, 上野精一, 発表, 1980年4月, 応用物理学会春季年会.
- 8) to be published.
- 9) A. M. Bishay and L. Makar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (11), 605 (1969)
- 10) C. Hirayama, J. G. Castle, Jr. and M. Kuriyama, *Phys. Chem. Glasses*, 9 (4), 109 (1968)
- 11) R. J. Edwards, A. Paul and R. W. Douglas, *ibid.*, 13 (5), 137 (1972)
- 12) M. J. Tricker, A. P. Winterbotton, A. Bishay and R. F. Moutran, *J. Non-Cryst. Solids*, 16, 303 (1974)
- 13) G. J. Roberts, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 52 (4), 383 (1973)
- 14) 吉田哲郎, 新井一正, 橋本忠浩, 岡田有次, *窯協誌*, 81 (4), 139 (1973)
- 15) 吉田哲郎, 岡田有次, 平島頌, *窯協誌*, 81 (7), 281, (1973)
- 16) 金沢孝文, 池田正義, 川副博司, *窯協誌*, 77 (5), 163, (1969)
- 17) D. E. C. Corbridge, "Topics in Phosphorus Chemistry" vol. 6. p. 235 (John Wiley and Sons, 1969)
- 18) C. R. Kurkjian and E. A. Sigety, *Phys. Chem. Glasses*, 9 (3), 73 (1968)
- 19) M. F. Taragin, J. C. Eisenstein and W. Heller, *ibid.*, 13, 149 (1972).
- 20) J. M. D. Coey, *J. Physique (Suppl. 12)* 35, C6-89 (1974)
- 21) N. F. Mott, *Adv. Phys.*, 16, 49 (1967)
- 22) I. G. Austin and N. F. Mott, *ibid.*, 18, 41 ('69)

- 23) A. P. Schmid, *J. appl. Phys.*, **39**, 3140 ('68)
- 24) M. Sayer and A. Mansingh, *Phys. Rev.* **B.6** (12), 4629 (1972)
- 25) A. Mansingh, A. Dhawan, R. P. Tandon and J. K. Vaid, *J. Non-Crystalline Solids*, **27**, 309 (1978)
- 26) K. W. Hansen, *J. Electrochem. Soc.*, **112** (10), 994 (1965)
- 27) K. W. Hansen and M. T. Splann, *ibid.*, **113** (9), 895 (1966)
- 28) A. W. Dozier, L. K. Wilson, E. J. Friebele, and D. L. Kinser, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55** (7), 373 (1972)
- 29) 土谷敏雄, 森谷太郎, 窯協誌, **82** (3), 147 (1974)
- 30) 土谷敏雄, 森谷太郎, 窯協誌, **83**(9), 419 (1975)
- 31) L. K. Wilson, E. J. Friebele and D. L. Kinser, *Proceedings of the International Symposium on Amorphous Magnetism*, p. 65, 1972, Detroit, (Plenum Press, 1973)
- 32) H. Fleisch, R. C. G. Russell, S. Bisaz, J. D. Termine, and A. S. Posner, *Calc. Tiss. Res.*, **2**, 49 (1968)
- 33) M. D. Francis, *Calc. Tiss. Res.*, **3**, 151 (1969)
- 34) J. D. Termine and A. S. Posner, *Arch. Biochem. Biophys.*, **140**, 307 (1970)
- 35) 近藤連一, セラミックス, **10** (7), 479 (1975)
- 36) 日本化学会編, 化学総説, No.21 (1978)
- 37) 作花濟夫, セラミックス, **10** (7), 485 (1975)
- 38) 加藤暎一, 山内真, “体液バランスの基礎と臨床”, (文光堂, 1965)

6. アパタイト型化合物に関する研究

6.1 アパタイト型化合物の合成

6.1.1 はじめに

アパタイト型構造を持つ結晶の基本的な化学式は $A_{10}(MO_4)_6X_2$ で表わすことができる。ここにAはCa, Mg, Ni, Mn, Fe, Cd, Pb, Rb, Naなどで, MはP, Si, S, As, Ge, Cr, Mn, V, Al, Bなどである。XはOH, F, O, Cl, などであり空孔のこともある。これらの固溶体に関して, 電荷のバランスが保たれる必要があることは, いうまでもない。またアパタイト型構造では, AとMの原子のイオン半径にはお互いに一定の関係があり, これをはずれるとアパタイト構造をとれない^{1,2)}。この関係を更に定量化するためには, 化学組成が一定で, 良質な単結晶を得る必要がある。

従来のアパタイトの合成法では, 次のような方法が主にとられてきた。1) ゲル法, 2) 溶融体からの成長, 3) フラックス法, 4) 熱水溶液下での成長, 5) 封管中でのアパタイト組成の粉末原料の加熱。これらの方法のうち, 多様な化学組成の単結晶アパタイトの合成に適しているのは, アパタイト組成の溶融体からアパタイトを成長させる方法である。この方法では, FやClを含むアパタイトは常圧下で, OHを含むアパタイトは高压下で合成できる。フラックス法ではFやClを含むアパタイトの合成に適している。特に融点の高いF-アパタイトに適している³⁾。この方法は目的のアパタイト組成とCaF₂やCaCl₂との混合物の溶融体から結晶を析出させるのであるが, 複雑な化学組成を持つアパタイト型化合物には必ずしも適さない。また合成した結晶とガラス状の物質との分離が困難なことがある。熱水溶液下での合成では, 低温でOH-アパタイトを合成することができる。この方法では十分に大きなサイズの結晶が得られる保証がなく, 場合によっては種結晶の合成とその育成が必要となる。封管した内部で, 目的のアパタイト組成の粉末を加熱して微結晶を得る方法では, FやClを含むアパタイトに広く適用されている²⁾。しかしOHを含むアパタイト

はこの方法は不適当であり, 水蒸気を含むガスを流して合成する⁴⁾。あるいは空気中の湿気を吸収させて合成する⁵⁾。

以上のように, アパタイトの合成法は確立されており, 特に問題はないが, アパタイト組成の溶融体から単結晶を合成している前例はあまりない。しかも合成したアパタイトは特定成分の蒸発のため, FやClの少ないものである。このため, この方法での結晶合成の改良を試みた。またOH-アパタイトを熱水合成装置を用いて合成したので報告する。

6.1.2 溶融体からの合成

$Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3F_2$, $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(CrO_4)_6F_2$ の組成の単結晶の合成をした。出発物質として, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$, CaF_2 , H_2SiO_3 を適当に混合し, 1000°Cで加熱脱水して, アパタイト組成の混合物を得た。VとCrを含む場合については, $Ca_3(CrO_4)_2$ あるいは $Ca_3(VO_4)_2$ を作成し, これに CaF_2 を加えて, 目的の組成を持った混合物を得た。これらの混合物を, 直径4mm~10mmの白金管に封入した後, これを1400°Cから1000°Cまで徐冷し, あるいは白金管を電気炉の高温部から低温部に向けて, ゆっくりと降下させて, 目的の結晶を合成した。出発物質の混合物が化学量論的組成からはずれていた場合には, 目的の結晶のみを選別して, 再び合成をくり返した。

(1) $Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3F_2$

得られた結晶をX線粉末法で調べると, アパタイト

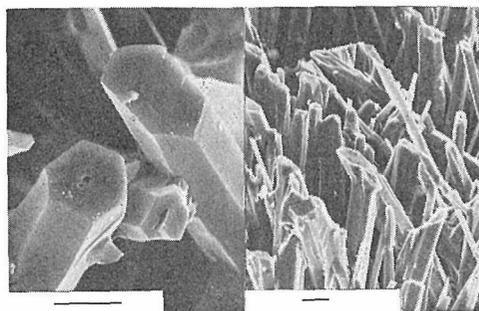


図1 合成アパタイト($Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3F_2$)の形態 (スケールは100 μ m)

イトと同じ回折パターンが得られた。合成した塊状物質の破断面の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。この図から明らかなように、柱面の発達が良好な、中空な結晶が多い。また平坦な錐面は存在せず、結晶の頂部は曲面で囲まれている。ただし、図の多くの結晶では破断面が現われている。アパタイト型化合物以外の微小な結晶が少量アパタイトに付着しているのも観察される。

得られた結晶を示差熱分析装置（理学電気製、DTA）により、溶融点を調べた。毎分20℃の加熱及び冷却速度の条件で、1210℃と1205℃から吸熱と発熱のピークの開始が観察された。

単結晶合成用の出発物質を開口した白金管に入れて、1150℃に1時間保持した場合、化学組成に著しい変化が起こらずに、ち密な焼結体が得られる。しかし、溶融状態では、10分程度の保持時間でもFの含有量の低下が認められた。

(2) $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$

濃い青色の柱状結晶の集合体を得られた。X線粉末データでは、アパタイトとの類似性は認められるが、明らかにことなるピークが存在する。いわゆる歪んだアパタイト構造をとる²⁾。得られた結晶集合体をc軸に平行と垂直の方向に切断して、薄片を作成した。これによって、六角形をしたアパタイト型化合物の内部に、小さな双晶が多数観察された。この組織は単結晶の成長後、冷却の過程で相変態が起り、多数の双晶が生成したと解釈される。DTAによると、溶融及び固化に伴う吸熱と発熱反応はそれぞれ1256℃と1253℃であった。

(3) $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$

淡い黄色の結晶を得られた。薄片の観察によって、多数の双晶の存在が確認された。集片双晶は部分的に粗く、幅が30μm以上の部分もある。結晶は比較的軟らかく、薄片製作中に入ったと推定される双晶も結晶の端にみとめられる。

X線の同定では、いわゆる歪んだアパタイト構造をとる。光学的にも斜消光であり、六方晶系ではない。この結晶の双晶も相変態によって形成されたと推定される。

空気中でのDTAでは、940℃に吸熱ピークが出現し、加熱後、アパタイト以外のX線回折ピークが出現する。このため試料を白金に封入して、DTAをとった。溶融開始温度は1360℃で固化の開始は1358℃であった。（加熱・冷却速度は10℃/

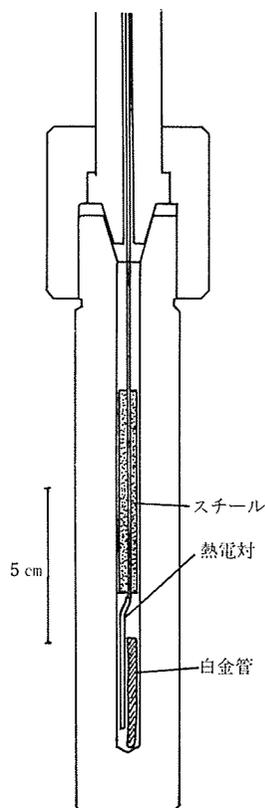


図2 熱水合成用高圧チューブ

分)。

6.1.3 フラックスを用いた合成

フラックスとして V_2O_5 あるいはNaFを用いて、 $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ の合成を試みた。適当な量のフラックスを混合した試料を、白金に封入し、950℃から530℃まで徐冷した。長さ3mmの柱状のアパタイト型化合物が得られた。これらにはすべて双晶がみられた。

6.1.4 熱水溶液中での合成

$\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$ と $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_2$ を圧力800バールから2500バール、温度200℃から750℃の条件下で合成した。

使用した高圧装置を図2に示した。圧力はハイゼ社製のブルドン管圧力計を用い、温度は圧力容器の内部に入れたアルメル・クロメル熱電対で測定した。温度はNaClの溶融温度（1気圧）で補正した。試料は直径4mm、長さ3～4cmの貴金属パイプに水とともに封入した。試料の存在する0.5～1cmの長さにおける温度差は5℃以下である。加熱時間は1週間から1か月間とした。この

期間での温度変化は±5～±7℃であった。

試料は Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物を用いた。 SiO_2 の入った系では H_2SiO_3 をも用いた。

反応生成物は650～750℃では長さ1～2mm, 幅30μm以上のサイズで, 結晶の集合体が形成された。低温では微細な針状結晶しか形成しなかった。X線粉末装置によると, これらの結晶は六方晶系のアパタイトと同様のパターンを示す。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を多量に入れた試料では, 熔融ガラスが生成し, アパタイト型化合物がカプセルの下部に集積していた。これはアパタイトの比重が大きく, 熔融体の下方に結晶が速やかに沈下したためである。結晶は小さく, 結晶の育成には失敗した。

$\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$ は後に述べるように250℃より高温でアパタイト構造, 低温で歪んだアパタイト構造をとるが, 後者の構造を持った単結晶を作成するため, 250℃以下での合成を試みた。出発物質として $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$ の結晶, 水溶液として1) H_2O , 2) $\text{H}_2\text{O}-\text{HF}$, 3) $\text{H}_2\text{O}-\text{NaF}$ の3種につき実験を行った。温度・圧力は200℃, 1.5kbとした。同様の実験をV-アパタイトについても行った。しかしながら, 反応生成物には, アパタイトは存在しなかった。

以上の実験では高压容器を用いたが, 水を含んだ試料を白金に封入して, 200～250℃に加熱した場合にも $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$ を合成することができた。

6.1.5 水蒸気ふんい気での合成

水蒸気を反応管に導入することによって, $\text{Na}_6\text{Ca}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2$ の合成を試みた。この方法は多量のアパタイトを容易に得るのに適している。温度は250～650℃で, 加熱時間は1～3時間である。得られた微粉末は高压で合成した結晶と同じX線パターンを示したが, ピークの幅は広く, 微細な結晶である。

6.1.6 相変態

$\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$ と $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ について, 相変態の確認を粉末法高温X線回折, 示差熱分析, 熱膨脹係数のおのおのについて行った。

高温X線実験では, 日本電子製を用い, これは白金の試料台が発熱体と試料ホルダーを兼ねるものである。熱電対は試料台に直接溶接されている。温度は断続的に昇温及び降温し, 211から202

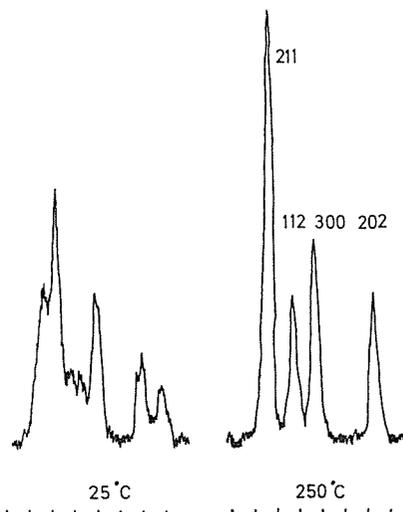


図3 $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ の高温型と低温型の粉末X線回折像 211, 112, 202の各ピークが室温で2つに分離していることに注意

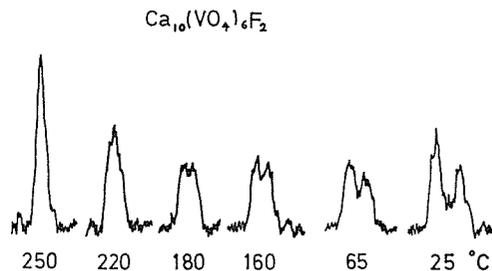


図4 $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ の202ピークの温度変化降温過程の変化を示した。ただし室温のデータは昇温前のものである。

までのピークを走査した。必要の場合には2θ10から50°までのデータをとった。温度は多くの場合, 300℃まで昇温したが, $\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$ では1050℃まで昇温した。

$\text{Ca}_{10}(\text{CrO}_4)_6\text{F}_2$ と $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ とは極めて類似した結果を与えた。ここでは, したがって, 後者について述べる。図3は加熱前と250℃に加熱した状態での粉末X線パターンを示している。明らかに高温ではアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$)と同じであるが, 室温では211や202のピークが二つに分離している。対称性の低下が示されている。図4には202のピークの温度変化を示した。これから明らかのように, ピークの変化は連続的である。同様なことは211のピークについてもみられた。くり返して昇温・降温をした場合, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{F}_2$ で

は結晶の分解がみられた。Ca₁₀(CrO₄)₆F₂ では結晶はより安定であり、再現性は良い。

250℃から800℃までのCa₁₀(CrO₄)₆F₂ のデータから、格子定数 a と c の値を求めると、c の温度変化は小さく、a の変化が大きい。

DTAの測定では250℃付近に熱的反応のピークを認めることはできなかった。赤外線イメージ炉を使用した高速熱膨脹計（真空理工製）で、Ca₁₀(CrO₄)₆F₂ と Ca₁₀(SO₄)₃(SiO₄)₃F₂ の焼結体を用いて線膨脹率を求めた。試料の焼結温度は1100℃で、白金パイプに封入して作成した。250℃から300℃での線膨脹係数は 1.8×10^{-5} であり、両者で著しい相違はなかった。また250℃付近での相変態の影響は認められなかった。

以上の諸測定から、Ca₁₀(CrO₄)₆F₂ と Ca₁₀(VO₄)₆F₂ の250℃付近の相変態は高次の相変態と考えられる。

参考文献

- 1) A. G. Cockbain, Min. Mag. 36, 654 (1968).
- 2) E. R. Kreidler. and F. A. Hummel, Amer. Min. 55, 170 (1970).
- 3) J. S. Prener. J. Electrochem. Soc. 114, 77 (1967).
- 4) A. G. Cockbain and G. V. Smith Min. Mag. 36, 411 (1967).
- 5) W. Johnson Min. Mag. 32, 408 (1960).

6.2 アパタイト構造の形成原理

数多くある無機結晶の典型構造の中で、アパタイト型構造ほど、成分的に広範な領域にまたがり、かつ多種類の元素を取り込める例は他に見当たらない¹⁾ (表1)²⁾。この一見、酸素の稠密充填や正八面体配列などといった概念からは無関係なオルト酸素酸塩が、自然界や反応容器中の多くの化学系において高い頻度で出現する事実は、この構造が、極めて精巧な構造調整機構を備えていることを示唆している。本研究では、アパタイト構造の典型化合物である水酸アパタイト：Ca₅(PO₄)₃(OH)のみならず、硫酸カルシウムを主成分とするFluor-ellestadite：Ca₅(SO₄)_{1.5}(SiO₄)_{1.5}F³⁾や新化合物：Na₃Ca₂(SO₄)₃(OH)⁴⁾が研究課題の中心物質として取扱われたのを機会に、アパタイト構造の形成原理そのものを追求した⁵⁾。

6.2.1 陽イオンの配位多面体を形成する因子
アパタイトを構成する酸素酸基は、多くの場

表1 アパタイト型化合物の一覧表

Compound	a ₀ , Å	c ₀ , Å
Fluor- and Hydroxyapatites		
Ba ₅ (OH)(CrO ₄) ₃	10.48	7.87
Ba ₅ (OH)(MnO ₄) ₃	10.43	7.79
Ba ₅ (OH)(PO ₄) ₃	10.19	7.70
Ba ₅ (OH)(VO ₄) ₃	10.48	7.98
(Ca, Mg) ₅ (OH)(PO ₄) ₃	9.41	6.86
Pb ₅ (OH)(PO ₄) ₃	9.877	7.247(25℃)
Sr ₅ (OH)(MnO ₄) ₃	9.98	7.44
Sr ₅ (OH)(PO ₄) ₃	9.760	7.284
(Sr,Ca) ₅ (OH)(PO ₄) ₃	9.41	6.91 (11.6%SrO)
Ca ₅ F(AsO ₄) ₃ (svabite)	9.75	6.92
(Ca ₂ Na ₃)F(SO ₄) ₃	9.515	7.015
(Ca ₅ Cd ₅)F ₂ (PO ₄) ₆	9.12	6.71
(Ca ₅ Cd)F ₂ (PO ₄) ₆	9.36	6.88
Pb ₅ F(AsO ₄) ₃	10.07	7.42
Pb ₅ F(PO ₄) ₃	9.76	7.29
Pb ₅ F(VO ₄) ₃	10.10	7.34
Oxyapatites		
(Ca ₅ Ba)O(PO ₄) ₆	9.45	6.89
(Ca ₅ Ni)O(PO ₄) ₆	9.434	6.889
(Ca ₅ Pb)O(PO ₄) ₆	9.45	6.889
(Ca ₅ Sr)O(PO ₄) ₆	9.45	6.89
Ca ₁₀ O(PO ₄) ₆	9.474	6.889
Chlor and Other Halogen Apatites		
(Ca ₅ Ba)Cl ₂ (PO ₄) ₆	9.66	6.88
(Ca ₅ Mg)Cl ₂ (PO ₄) ₆	9.62	6.889
(Ca ₅ Ni)Cl ₂ (PO ₄) ₆	9.61	6.889
(Ca ₅ Pb)Cl ₂ (PO ₄) ₆	9.66	6.88
(Ca ₂ Ce ₃ Cl(GeO ₄) ₃	9.467	6.999
Ca ₃ Ce ₂ Cl(GeO ₄) ₂ (PO ₄)	9.452	6.901
Ca ₄ CeCl(GeO ₄) ₂ (PO ₄) ₂	9.404	6.855
Ca ₂ Ce ₃ Cl(GeO ₄) ₂ (SiO ₄)	9.457	6.996
Ca ₂ Ce ₃ Cl(GeO ₄) ₂ (SiO ₄) ₂	9.447	6.996
Ca ₅ Br(PO ₄) ₃	9.714	6.759
Pb ₅ Br(AsO ₄) ₃	10.31	7.47
Pb ₅ Br(PO ₄) ₃	10.07	7.37
Pb ₅ Br(VO ₄) ₃	10.39	7.36
Pb ₅ I(AsO ₄) ₃	10.37	7.54
Pb ₅ I(VO ₄) ₃	10.41	7.46
Minerals and Other Apatites		
[Ca ₅ (H ₂ O)](H ₂ O)(PO ₄) ₆	9.25	6.88
(Ca, Mn) ₃ Ca ₂ F(PO ₄) ₃ (manganoapatite)	9.33	6.80
(Ca, Sr) ₆ Ca ₄ (F, OH, O) ₂ [(P, As)O ₄] ₃	9.60	7.00

Compound	a_0 , A.	c_0 , A.
(fermorite)		
(Sr, Ce, Na, Ca) ₆ (OH, O)(PO ₄) ₃ (belovite)		
Ca ₉ Ba(CO ₃)(PO ₄) ₆	9.62	7.12
Ca ₉ Pb(CO ₃)(PO ₄) ₆	9.45	6.91
Ca ₉ Sr(CO ₃)(PO ₄) ₆	9.43	6.89
Ca ₉ Zn(CO ₃)(PO ₄) ₆	9.45	6.90
Sr ₅ (OH, CO ₂)(PO ₄) ₃ (0.9mole-%CO ₂)	9.470	6.889
Sr ₅ (OH, CO ₂)(PO ₄) ₃ (0.9mole-%CO ₂)	9.887	7.244
Francolite(3.4wt.-%CO ₂)	9.340	6.890

表2 アパタイト構造を形成する四面体型陰イオン

イオン価	酸素酸基
-2	SO ₄ , SeO ₄
-3	PO ₄ , AsO ₄ , CrO ₄ , VO ₄ , MnO ₄ ⁴
-4	SiO ₄ , GeO ₄

合、比較的堅固なTO₄四面体である(T:四面体の中心に位置する多価陽イオン)(表2). 最も代表的な場合として、空間群 P6₃/m の六方晶系のアパタイト型構造の場合(図5), 結晶学的には、非対称単位中に唯一種類の TO₄四面体しか含まれない事実に対応して、構造中の互いに非等価な2種類の陽イオンサイトにおける、酸素の配位多面体の形と広がり、下に述べるように、TO₄四面体に関する2系統の変数群により表現される。

- (1) TO₄四面体*)の形を与える変数 (intra-tetrahedral parameters)
 - $r_i \dots T-O_i$ 結合距離 ($1 \leq i \leq 3$)
 - $\varphi_{ij} \dots O_i-T-O_j$ 角 (4種類6個)
- (2) TO₄四面体間の方位・位置関係を与える変数 (inter-tetrahedral parameters)
 - T原子の格子内の座標 ($x, y, 1/4$)
 - ベクトル $\overline{TO_1}$ の a_1 軸となす角 θ
 - 格子定数 a, c

ここで図中Aに相当するM1サイトの八面体に関連した残る二つの四面体T'O₄, T''O₄''を与える変数は

* TO₄四面体を構成する原子のうち、T及びO₁, O₂は同じ鏡面上にあり、残る2個O₃, O₃'は鏡面対称の関係

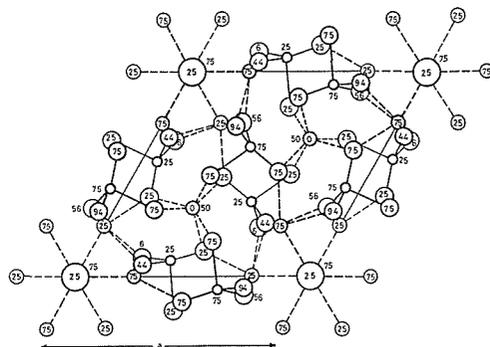


図5 アパタイト構造のc軸投影図, 丸は大きい順にX, O, M, Tの各原子位置をさす. 各々の丸の中あるいは近傍に記した数字は、各原子の高さをc軸長の百分率で示したものの

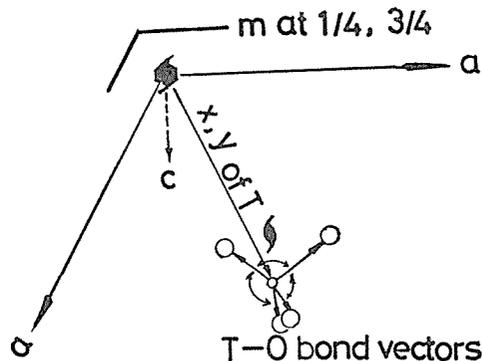


図6 アパタイト型化合物の構造パラメーターの説明図

- (T'原子の格子内の座標 ($y, y-x, 3/4$))
- (ベクトル $\overline{T'O_1'}$ の a_1 軸となす角は ($\theta-60^\circ$))
- 及び
- (T''原子の格子内の座標 ($1-x, 1-y, 3/4$))
- (ベクトル $\overline{T''O_1''}$ の a_1 軸となす角 ($\theta-180^\circ$))

次に同図中Bに相当するM2サイトは3回回転対称を有るからTO₄の変数に関する限りこれまでの情報で十分である。

以上の結果からTO₄, 及びこれと等価な二つの四面体T'O₄, T''O₄''の inter-tetrahedral parametersが与えられたので、次にintra-tetrahedral parameterと合流させ、直交表現に変換させると表3の結果を得る。

6.2.2 M2, M1サイトのパラメーター

以上の結果からわかるようにTO₄四面体に関しては、格子定数 a, c , T原子の座標 x, y , とTO₄

表3 intra-inter-tetraheda パラメターの直交表現

四面体	原子	X 座 標	Y 座 標	Z 座 標
TO ₄	T	$a(x - \frac{1}{2}y)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}ay$	$\frac{c}{4}$
	O ₁	$a(x - \frac{1}{2}y) + r_1 \cos \theta$	$\sqrt{\frac{3}{2}}ay + r_1 \sin \theta$	$\frac{c}{4}$
	O ₂	$a(x - \frac{1}{2}y) + r_2 \cos(\theta - \varphi_{12})$	$\sqrt{\frac{3}{2}}ay + r_2 \sin(\theta - \varphi_{12})$	$\frac{c}{4}$
	O ₃₊	$a(x - \frac{1}{2}y) + r_3 \frac{\cos \varphi_{23} \sin \theta - \cos \varphi_{13} \sin(\theta - \varphi_{12})}{\sin \varphi_{12}}$	$\sqrt{\frac{3}{2}}ay + r_3 \frac{\cos \varphi_{13} \cos(\theta - \varphi_{12}) - \cos \varphi_{23} \cos \theta}{\sin \varphi_{12}}$	$\frac{c}{4} + r_3 \frac{(1 - \cos^2 \varphi_{23} - \cos^2 \varphi_{31} - \cos^2 \varphi_{12} + 2 \cos \varphi_{23} \cos \varphi_{31} \cos \varphi_{12})^{\frac{1}{2}}}{\sin \varphi_{12}}$
	O ₃₋	''	''	$\frac{c}{4} - r_3 \frac{(1 - \cos^2 \varphi_{23} - \cos^2 \varphi_{31} - \cos^2 \varphi_{12} + 2 \cos \varphi_{23} \cos \varphi_{31} \cos \varphi_{12})^{\frac{1}{2}}}{\sin \varphi_{12}}$
T'O' ₄	T'	$\frac{a}{2}(x+y)$	$\sqrt{\frac{2}{3}}a(y-x)$	$\frac{3}{4}c$
	O ₁ '	$\frac{a}{2}(x+y) + r_1 \cos(\theta - 60^\circ)$	$\sqrt{\frac{2}{3}}a(y-x) + r_1 \sin(\theta - 60^\circ)$	$\frac{3}{4}c$
	O ₂ '	$\frac{a}{2}(x+y) + r_2 \cos(\theta - \varphi_{12} - 60^\circ)$	$\sqrt{\frac{2}{3}}a(y-x) + r_2 \sin(\theta - \varphi_{12} - 60^\circ)$	$\frac{3}{4}c$
	O ₃₊ '	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2}(x+y) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{23} \sin(\theta - 60^\circ) - \cos \varphi_{13} \sin(\theta - \varphi_{12} - 60^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{2}{3}}a(y-x) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{13} \cos(\theta - \varphi_{12} - 60^\circ) - \cos \varphi_{23} \cos(\theta - 60^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\frac{3}{4}c + \frac{r_3(1 - \cos^2 \varphi_{23} - \cos^2 \varphi_{31} - \cos^2 \varphi_{12} + 2 \cos \varphi_{23} \cos \varphi_{31} \cos \varphi_{12})^{\frac{1}{2}}}{\sin \varphi_{12}}$
	O ₃₋ '	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2}(x+y) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{23} \sin(\theta - 60^\circ) - \cos \varphi_{13} \sin(\theta - \varphi_{12} - 60^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{2}{3}}a(y-x) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{13} \cos(\theta - \varphi_{12} - 60^\circ) - \cos \varphi_{23} \cos(\theta - 60^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\frac{3}{4}c - \frac{r_3(1 - \cos^2 \varphi_{23} - \cos^2 \varphi_{31} - \cos^2 \varphi_{12} + 2 \cos \varphi_{23} \cos \varphi_{31} \cos \varphi_{12})^{\frac{1}{2}}}{\sin \varphi_{12}}$
T''O'' ₄	T''	$a(\frac{1}{2} - x + \frac{y}{2})$	$\sqrt{\frac{3}{2}}a(1-y)$	$\frac{3}{4}c$
	O ₁ ''	$a(\frac{1}{2} - x + \frac{y}{2}) + r_1 \cos(\theta - 180^\circ)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}a(1-y) + r_1 \sin(\theta - 180^\circ)$	$\frac{3}{4}c$
	O ₂ ''	$a(\frac{1}{2} - x + \frac{y}{2}) + r_2 \cos(\theta - \varphi_{12} - 180^\circ)$	$\sqrt{\frac{3}{2}}a(1-y) + r_2 \sin(\theta - \varphi_{12} - 180^\circ)$	$\frac{3}{4}c$
	O ₃₊ ''	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2}(x+y) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{23} \sin(\theta - 180^\circ) - \cos \varphi_{13} \sin(\theta - \varphi_{12} - 180^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{2}}a(1-y) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{13} \cos(\theta - \varphi_{12} - 120^\circ) - \cos \varphi_{23} \cos(\theta - 180^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\frac{3}{4}c + \frac{r_3(1 - \cos^2 \varphi_{23} - \cos^2 \varphi_{31} - \cos^2 \varphi_{12} + 2 \cos \varphi_{23} \cos \varphi_{31} \cos \varphi_{12})^{\frac{1}{2}}}{\sin \varphi_{12}}$
	O ₃₋ ''	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{a}{2}(x+y) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{23} \sin(\theta - 180^\circ) - \cos \varphi_{13} \sin(\theta - \varphi_{12} - 180^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \sqrt{\frac{3}{2}}a(1-y) \\ + r_3 \frac{\cos \varphi_{13} \cos(\theta - \varphi_{12} - 120^\circ) - \cos \varphi_{23} \cos(\theta - 180^\circ)}{\sin \varphi_{12}} \end{array} \right.$	$\frac{3}{4}c - \frac{r_3(1 - \cos^2 \varphi_{23} - \cos^2 \varphi_{31} - \cos^2 \varphi_{12} + 2 \cos \varphi_{23} \cos \varphi_{31} \cos \varphi_{12})^{\frac{1}{2}}}{\sin \varphi_{12}}$

四面体内部のパラメーターである $r_1, r_2, r_3, \varphi_{23}, \varphi_{31}$ 及び φ_{12} で、その空間における状態を完全に記述できる。空間群が $P6_3/m$ の場合、残るパラメーターは、M1, M2 サイトに関するものであって、 m 面上にある M1 の場合は (0001) 面内の動径 R_X, α , 3 回軸上にある M2 サイトの場合は、高さのパラメーター Z_M のみが問題となる (図 6)。このとき M1 サイトの直交表現は $(R_X \cos \alpha, R_X \sin \alpha, \frac{c}{4})$, B の M2 サイトの直交表現は $(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{6}a, Z_M)$ となる。

6.2.3 $TO_4, M1-O_6, M2-O_6$ 配位多面体のエネルギー

まず TO_4 四面体についてであるが、T-O 距離、O-T-O 角について、それぞれエネルギーの最小のときの値があるとして、 TO_4 四面体の歪みエネルギーは、近似的に

$$U_{S,T} = \sum_{j=1}^4 \frac{1}{2} k_1 (r_j - r_0)^2 + \sum_{j,k} \frac{1}{2} k_2 (\varphi_{jk} - \varphi_0)^2$$

但し、 $j \neq k$, j, k の 3, 4 は鏡面对称によって関連づけられる互いに等価な 3 番目の元素 3 + 3 - に相当する。
 $\varphi_0 = 2 \tan^{-1} \sqrt{2}$.

次に、イオン間力が中心となる MO_6 多面体であるが、M1, M2 についての歪みエネルギーは

$$U_{S,M1} = \sum_{j=1}^6 (\epsilon_{j1} - \epsilon_{01}) + \sum_{j,k} \epsilon_{R1j,k}$$

$$U_{S,M2} = \sum_{j=1}^5 (\epsilon_{j2} - \epsilon_{02}) + \sum_{j,k} \epsilon_{R2j,k} + \Delta \epsilon_6$$

となる。ここに $\epsilon_{1j}, \epsilon_{2j}$ 及び $\epsilon_{R1j}, \epsilon_{R2j}$ は、それぞれ M1, M2 サイトの配位多面体における M-O 及び O-O 間のポテンシャル。また $\epsilon_{01}, \epsilon_{02}$ は M-O の結合におけるポテンシャルの最小値、 $\Delta \epsilon_6$ は、M2 イオンと X イオンとのポテンシャルに関連した頃である。ところで一般に、M1, M2 サイトにおける結合は、中心陽イオンが遷移金属である場合を除き、ほぼ完全にイオン結合であるとして取扱うことができるから、多面体内の陽イオン-陰イオン、陰イオン-陰イオン間のいずれのポテンシャルについても、Born & Mayer⁶⁾ による古典的表現

$$U(r) = \frac{A}{r} + B \exp\left(\frac{r-r_0}{\rho}\right) + \frac{C}{r^6} + \frac{D}{r^8} + E$$

に基づくとして、

$$U_S = U(r) - U(r_0)$$

により定義することにする。また同一の多面体に属さない、近接イオン間のポテンシャルに関連した補正項についても、同様の取扱いを行うことにする。

6.2.4 DLS法の改良

個々の原子間距離の理想値 r_{io} を、イオン半径の和等よりあらかじめ設定しておき、種々の構造型の物質について、個々の原子間距離 r_{ij} と、 r_{io} との差がなるべく小さくなるように

$$\text{総和: } \sum_i \sum_j w_{ij} (r_{ij} - r_{io})^2$$

について、最小自乗法を適用し、格子定数、原子座標を決定、予測することが行われるようになり、このためのコンピュータ・プログラムも幾つか開発されてきている。これらの方法は、一般に DLS (Distance Least Squares) 法と呼ばれているが、今日までの方法では、各 2 乗項の荷重因子 w_{ij} についての検討が十分なされていないために、特に、比較的堅固な結合により成り立っている TO_4 型四面体の結合距離の理想値からのへだたりが、時により過小評価されたり、あるいは逆に過大評価されるなどの弊害があった。

しかる本研究においては、 w_{ij} について、物理的に最も有意義な形式として、新たに

$$w_{ij} = \frac{\partial U_{Si}}{\partial r_{ij}}$$

あるいは、結合角 φ_{ij} については

$$w_{ij} = \frac{\partial U_{Si}}{\partial \varphi_{ij}}$$

を重みの因子として

$$\sum_i \sum_j \sum_k w_{ij} (P_{ijo} - P_{ijk})^2$$

が最小となるように幾何学的変数 (6, 2, 2 にあげた諸変数がこれに該当) の最適値を、最小自乗法により求める手法をとった。

なおここで、その計算の基盤となる諸定数であるが、 TO_4 四面体においては、T-O 結合距離、O-T-O 結合角にある理想値があるとして、その理想値からのずれの関数としての結合ポテンシャルの上昇を記述するバネ定数に相当する $K_1, K_2,$

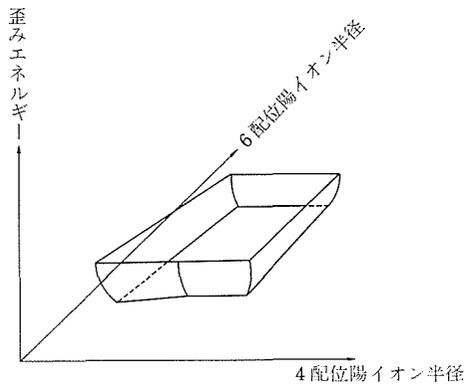


図7 アパタイト型構造の安定域と歪みエネルギーの関係を模式的に示した図

また、M1-O、M2-O等に対しては、Born & Mayer⁶⁾の表現における定数A～Eに関するなるべく正確な値が必要であるが、 TO_4 四面体については、赤外吸収スペクトル、その他のイオン性結合については、X線単結晶法により求められた実質イオン価、単純酸化物の圧縮率などの実測データが出そろっていない事情にあり、現在のところ、本手法を定量的な形で広汎に適用することは困難である。

そこで本研究においては、幾つかのリン酸塩について出されている PO_4 四面体についてのP-O伸縮、O-P-O角振動のスペクトルデータ⁷⁾に基づいて、inter-tetrahedral parameters k_1 、 k_2 を決定し、また、M1、M2サイトにおけるCa-O原子間ポテンシャルまたはCa-F原子間ポテンシャルについては CaF_2 、CaOの熱力学的データ⁸⁾⁹⁾に基づいて諸定数を求めた。

次に、以上のようにして求めた、 TO_4 四面体及びM1、M2サイトに関する諸定数に基づいて、以下にのべるようなモデル計算を行った。すなわ

ち、結合ポテンシャルを与える諸定数としては、フッ素アパタイト： $Ca_5(PO_4)_3F$ のそれを与えておき、これを出発点として、イオン半径（結合距離）に直接関連するTサイト及びM1、M2サイトの各々に関連した r_0 を種々独立に変化させていき、各々の場合について歪みエネルギーを試算した。その結果を図7において、Kreidler & Hummel¹⁰⁾の与えたフッ素アパタイト型構造の安定領域と重ねて示した。

これはモデル計算にすぎないが、結果は、本研究において提案された手法がきわめて有効であることを示している。

参考文献

- 1) D. McConnel, Applied Mineralogy, Apatite, Its Crystal Chemistry, Mineralogy, Utilization, and Geologic and Biologic Occurrences, (Springer-Verlag 1973)
- 2) R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Second Ed. Vol.3, (John Wiley & Sons, Inc. 1965)
- 3) 岡村富士夫, 大庭茂樹, 小野晃, 上野精一, 発表, 1978年6月, 日本鉱物学会年会
- 4) 岡村富士夫, 小野晃, 上野精一(I), 発表, 1980年6月, 日本鉱物学会年会
- 5) 岡村富士夫, 小野晃, 上野精一(II), 発表, 1980年6月, 日本鉱物学会年会
- 6) M. Born and J. E. Mayer, Z. Physik, 75, 1-18 (1932)
- 7) 赤外線データ集
- 8) Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, P. E. Taylor, and T. Y. Lee, Thermophysical Properties of Matter, Vol.13 (IFI/PLENUM 1973)
- 9) G. Simmons and H. Wang, Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties, A HANDBOOK, (MIT Press 1971)
- 10) E. R. Kreidler and F. A. Hummel, Amer. Mineral., 55, 170 (1970)

7. 関連研究 I リン酸ジルコニウムによるアミノ酸の吸着

7.1 序 言

3, 4章で取り扱われた水酸アパタイトは、アミノ酸、タンパク質などの生体関連化合物と関係の深い物質であり¹⁾、実用的にも核酸の分離などに利用されていることについては3.2でふれたが、生体関連材料として用いられている他のリン酸塩としてリン酸ジルコニウム $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ (略号: ZrP)がある。

リン酸ジルコニウムは、図1に示すように、ジルコニウムとリン酸基から成る一種の二次元ヘテロポリマー層が積み重なった層状構造をもつ無機イオン交換体である^{2,3)}。その無機イオン交換特性についてはこれまで、耐熱性イオン交換膜、放射性廃棄物処理材への応用とも関連し数多くの研究が行われてきており⁴⁾、さらにそのアンモニウムイオン吸着能を利用し、生体関連材料として血液透析液の再生過程での尿素の間接処理にも活用されている⁵⁾。

一方、リン酸ジルコニウムの触媒作用に代表される表面活性及び層状という構造の特異性に着目すると、リン酸ジルコニウムと有機化合物との相互作用に関する界面化学的研究もいま一つの重要

課題である。既に、リン酸ジルコニウムによるアルキルアミン^{6~9)}、ピリジン⁸⁾、アミド⁹⁾のインターカレーション、アルコールの脱水¹⁰⁾、エチレンオキシドの重合¹¹⁾に対する触媒作用、脂肪族及び芳香族炭化水素系、脂肪族アミンを分離するためのガスクロマトグラフィーの充てん剤への応用^{12,13)}などが検討されている。しかしながら、この方面でのこれまでの研究はまだ部分的、個別的研究にとどまっており、例えば、有機化合物の中でも特に生体に関連する化合物を取り扱った例はなく、また液相からの吸着についても、これまでほぼ層間吸着に興味が集まり、結晶表面への吸着についての報告はない。そこで、リン酸ジルコニウムの表面及び層間と生体関連有機化合物との相互作用に関する界面化学的研究を推進し、併せてZrPの生体用吸着剤への応用の可能性を検討するという立場から、中性アミノ酸であるL-アスパラギン $NH_2COCH_2CH(NH_2)COOH$ (略号: Asn) 及びL-アラニン $CH_3CH(NH_2)COOH$ (略号: Ala) と塩基性アミノ酸であるL-アルギニン $NH=C(NH_2)NH \cdot (CH_3)_3CH(NH_2)COOH$ (略号: Arg) の3種のアミノ酸の α -リン酸ジルコニウムに対する吸着性を検討した。

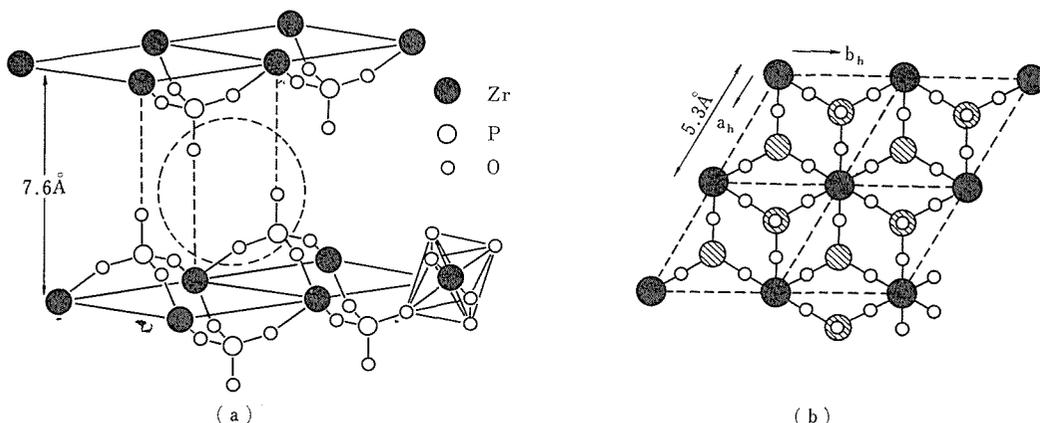


図1 (a) α -リン酸ジルコニウム結晶の構造モデル (層間距離 7.6 \AA)²⁾
(b)同・C軸からの投影図³⁾

7.2 実験方法

7.2.1 試料

結晶度の異なる2種類の α -リン酸ジルコニウム試料をClearfieldら²⁾と同様な方法で作製した。28°Cに保持した8 mol/dm³リン酸2 dm³に1 mol/dm³オキソ塩化ジルコニウム(ZrOCl₂)水溶液0.5dm³を攪拌しながら滴下し、生成した反応混合物をその温度で24時間熟成することにより低結晶質リン酸ジルコニウムを、この熟成沈殿を母液とともに48時間還流加熱することにより高結晶質リン酸ジルコニウムをえた。これらの沈殿生成物を水洗、ろ過を十分くり返した後、室温で乾燥し、乳鉢で200メッシュ以下に粉碎して得られた粉末試料をそれぞれZrP-L, ZrP-Hとして以下の吸着実験に用いた。

L-アスパラギン, L-アラニン, L-アルギニンは市販の特級試薬を用いた。

7.2.2 吸着実験

試料0.3g (ZrP-L)または0.5g (ZrP-H)と10~100mmol/dm³アミノ酸溶液2cm³との混合液をポリエチレン製遠沈管に入れ、25°C±0.5°Cの恒温室内で2時間振とうした(混合液は2時間で吸着平衡に達することをあらかじめ確認した)。次にこの混合液を同じ温度で遠心分離し、後述する方法により、上澄液のアミノ酸濃度とpH及び空気中で乾燥した残留固相のX線回折測定を行った。吸着前後の液相濃度の差から吸着量を決定した。

7.2.3 アミノ酸の定量

アミノ酸の定量は、MoorとSteinの方法¹⁴⁾に準じてニンヒドリン比色法により行った。あらかじめ調製したニンヒドリン試液2.5cm³とクエン酸リチウム緩衝液(pH 3.15)5cm³を0.1~0.5mmol/dm³の濃度既知のアミノ酸溶液1cm³に加えて、95°Cで15分間反応させ室温に急冷した後、分光光度計を用いて570nmでの吸光度を測定し、アミノ酸濃度と吸光度の関係を求めた。吸着実験で得られた上澄液についても同様な操作を行い、先に求めた検量線を用いてアミノ酸濃度(誤差±0.2%)を決定した。

7.2.4 試料のキャラクタリゼーション

各種の測定を行ってZrP-L及びZrP-H試料の表面特性を検討した。密度測定は、25°Cで蒸留水を用いてピクノメーター法により行った。表面プロ

トンの最大交換量をAlbertiら¹⁵⁾によるセシウムイオン交換法により求めた。電子顕微鏡写真及び電子線回折像は、日立H-500電子顕微鏡を用いて撮影した。X線回折測定は、CuK α 線を用いて粉末法により送り速度1°/minで行った。比表面積は、窒素ガスを用いてBET法により測定した。

7.3 結果

7.3.1 試料の表面特性

実験に用いた試料の密度、BET比表面積、表面プロトンのセシウムイオン(Cs⁺)との最大交換量を表1に示す。ZrP-Hは、図2に示すように、 α -ZrP[Zr(HPO₄)₂·H₂O]の回折位置に鋭いピークを与え、結晶化が十分進んでいることが分かる。図3に示した電子顕微鏡像によれば、ZrP-Hは直径約4600Å、厚さがその百分の一程度の極めて薄い板状晶が無秩序に積層したブロックの集合体であり、電子線回折像を参照すると、個々の板状晶の板面はジルコニウム原子とリン酸基より成る層に平行になっている。板状晶の側面積の全表面積に対する寄与(1%以下)は無視できるので、ZrP-Hの表面は層に平行な面のみから成るとみなしてよいであろう。一方、ZrP-LのX線回折ピークはかなりブロードであるが、いずれも α -ZrPの反射に帰属でき、したがってZrP-Lは結晶度の低

表1 ZrP試料の特性

試料	結晶性 (X線)	密度 (gcm ⁻³)	BET 比表面積 (m ² g ⁻¹)	表面プロトン 交換容量 (meq g ⁻¹)
ZrP-H	高結晶質	2.77	21.4	0.048
ZrP-L	低結晶質	2.66	46.0	0.329

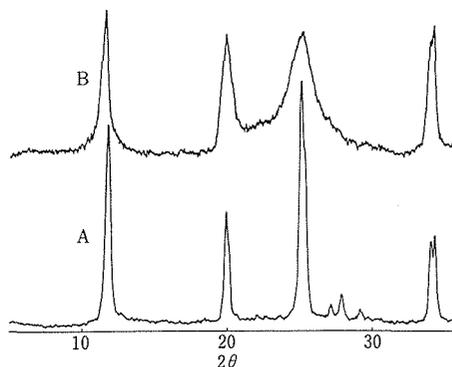


図2 ZrP試料のX線回折図形 A: ZrP-H, B: ZrP-L

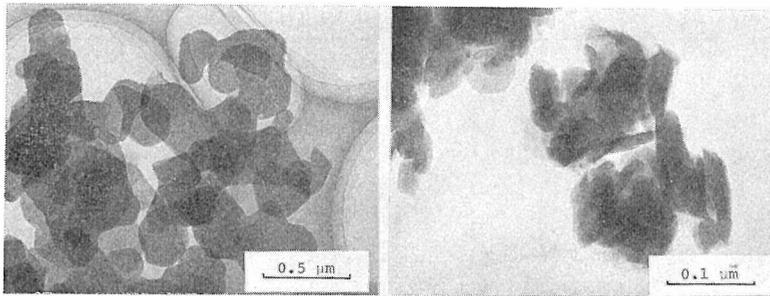


図3 ZrP 試料の透過電子顕微鏡写真(a)ZrP-H(b)ZrP-L

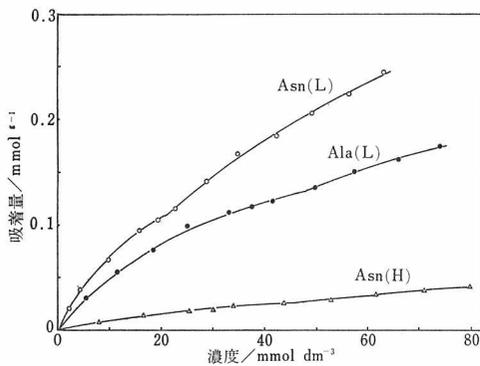


図4 ZrP に対するL-アスパラギンとL-アラニンの吸着等温線(25°C)(○)AsnのZrP-Lへの吸着, (●)AlaのZrP-Lへの吸着, (△)AsnのZrP-Hへの吸着

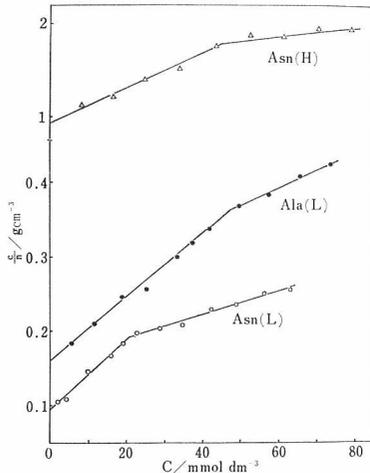


図5 図4のデータのLangmuirプロット
い α -ZrPとみなすことができる。このZrPも板状品の集合体であるが、その大きさはZrP-Hの約八分の一程度である。ZrP-Lの電子線回折像はハロ

ーを示すが、その形態は層状化合物に共通してみられる特徴をもっており、したがってZrP-Lの表面も基本的にはZrP-Hと同種の面で構成されているとみて差支えないであろう。

7.3.2 L-アスパラギンとL-アラニンの吸着

リン酸ジルコニウム (ZrP) 結晶に対するL-アスパラギン(Asn)とL-アラニン(Ala)の25°Cでの吸着等温線を図4に示す。以後、各リン酸ジルコニウム試料とアミノ酸の組み合わせをAsn(L), Asn(H)などと表わし、例えば、Asn(H)を“ZrP-Hに対するAsnの吸着”の意味に用いる。図4に示した結果によれば、ZrP-Lの単位表面積当りのAsnの吸着容量はZrP-Hの三倍以上である。また、Asn(L)とAla(L)に対する吸着等温線はいずれも相異なる二つのLangmuir型等温線から成るようにみえる。

溶液からの吸着に対するLangmuirの式は、

$$\frac{C}{n} = \frac{C}{N} + \frac{1}{N \cdot K} \quad (1)$$

で与えられる¹⁶⁾。Cは平衡濃度、nとNはそれぞれ吸着剤単位量当りの吸着量と最大吸着サイト数であり、Kは吸着質分子と吸着サイトとの親和力の度合いを表わす定数である。そこで、図4の結果を(1)式に従って改めてプロットすると図5が得られる。Asn(L), Ala(L)だけでなく、Asn(H)のプロットも二つの直線部分から成ることが分かる(以後二つの直線の交点での濃度、吸着量をそれぞれC*, n*と書く)。これは、Asn, AlaのZrPへの吸着は二段吸着であり、低濃度域(C < C*)と高濃度域(C > C*)では吸着様式が異なることを示している。(1)式に従って図5から求めた吸着パラメーターN₁, N₂, K₁, K₂の値と式A₁=S/N₁, A₂=S/N₂, A* = S/n*, $\theta_1^* = n^*/N_1$ (SはBET

表2 L-アスパラギンとL-アラニンの α -ZrPに対する吸着特性

ZrP				Asn (H)	Asn (L)	Ala(L)
吸着質				ZrP-H	ZrP-L	ZrP-L
境界濃度 (mmol dm ⁻³)				L-アスパラギン	L-アスパラギン	L-アラニン
C=C*での吸着量 (mmol g ⁻¹)	C*			46.0	21.0	48.5
吸着容量 (mmol g ⁻¹)	n*			0.028	0.110	0.132
	N ₁			0.055	0.210	0.238
	N ₂			0.226	0.631	0.426
親和力 (cm ³ mmol ⁻¹)	K ₁			19.3	50.6	26.1
	K ₂			2.80	9.95	9.34
見掛けの分子占有面積 (Å ²)	A*			127	69.7	58.1
	A ₁			64.8	36.5	32.2
	A ₂			15.8	12.2	18.0
C=C*での表面被覆率	θ_1^*			0.51	0.52	0.55

比表面積)から求めた吸着分子一個当りの見掛けの占有面積 A_1 , A_2 , A^* 及び表面被覆率 θ_1^* の値を表2に示した. 但し, 添字(*)は $C=C^*$ における量であること, 添字1, 2はそれぞれ低濃度域($C < C^*$), 高濃度域($C > C^*$)のLangmuir等温線から算出した量であることを示している.

図6は溶液の濃度とpHの関係を示している. pH-濃度曲線も明らかに二つの領域に分かれ, 面白いことに, その境界濃度 C^* は対応するLangmuirプロットの C^* 値とよく一致する. また, pHの濃度依存性は, 高濃度域に比べ低濃度域の方がより大きい.

Asn, Alaを吸着させたZrP試料のX線回折図形は, 吸着量の多少によらず, すべて未吸着試料の回折図形と一致し, アミノ酸の吸着に伴う相転

移, 第二の相の発生は認められなかった. これはアミノ酸分子が全濃度範囲についてZrP結晶の層間ではなく外表面に吸着することを示すものであり, それは層間水に由来する赤外吸収バンドがアミノ酸の吸着によって影響を受けないことから裏付けられた.

7.3.3 L-アルギニンの吸着

グアニド基をもつL-アルギニン(Arg)の吸着等温線を図7に示す. ArgのZrP-Lに対する吸着量は, 同一濃度で比べるとAspより三十倍以上も大きい. これは, Argを吸着させたZrP試料のX線回折図形で(006)反射が低角側へずれ, $2\theta = 8.4^\circ$ 付近にブロードな回折ピークが現われることから, Arg分子が結晶内の層間に吸着し, その結果, 吸着量が飛躍的に増大したものと解釈される. ArgのZrP-Lに対する吸着等温線は, Asn, Alaの場合と異なりLangmuir式に従わない.

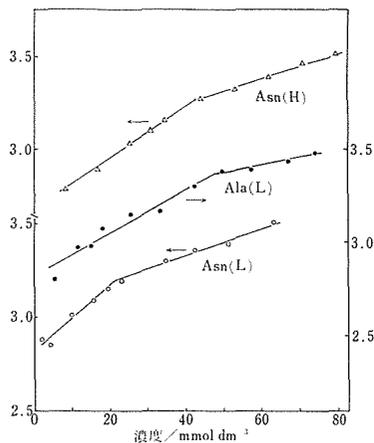


図6 ZrPと平衡関係にあるアミノ酸溶液のpHと濃度との関係(記号は図4, 5と同じ)

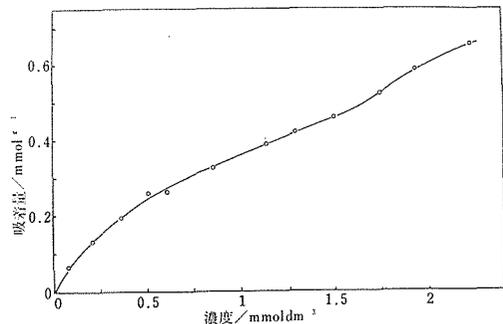


図7 ZrP-Lに対するL-アルギニンの吸着等温線(25°C)

7.4 考 察

7.4.1 L-アスパラギンとL-アラニンの吸着機構

L-アスパラギン(Asn)とL-アラニン(Ala)のZrPへの吸着に対するLangmuirプロットは、既に述べたように、ある濃度 C^* を境にして $C < C^*$ と $C > C^*$ ではアミノ酸の吸着様式が異なることを示しているが、更に興味深いことは、 $C = C^*$ におけるZrP表面の被覆率 θ_1^* すなわち吸着サイトの占有率がAsn(H), Asn(L), Ala(L)のいずれの場合もほぼ0.5になるという点である(表2)。これは、上述の境界濃度 C^* が $\theta_1 \equiv n/N_1 \approx 0.5$ となる濃度、言い換えると、表面の全吸着サイトの約50%がアミノ酸分子によって占有される濃度であることを意味している。そこで以下、AsnとAlaのZrPへの吸着の機構を $\theta_1 < 0.5$ と $\theta_1 > 0.5$ の二つの場合に分けて詳しく検討した。

(1) 表面被覆率 $\theta_1 < 0.5$ の場合

Henderson-Hasselbach式¹⁷⁾に従って計算すると、中性アミノ酸であるL-アスパラギン(Asn)とL-アラニン(Ala)は、pH2.8~4.5の酸性溶液中では主として双性イオン $\text{NH}_3^+\text{CHR}\text{COO}^-$ として存在し、一部酸型イオン $\text{NH}_3^+\text{CHR}\text{COOH}$ になっているものと考えられる(pHが高いほど双性イオンの割合が増える)。一方、既に述べたZrP結晶の表面特性(主として形態学的特徴)とClearfieldら³⁾による α -ZrPの結晶構造解析の結果を考え合わせると、用いたZrP試料の表面は、構造あるいは組成上の乱れの多少を別にすれば、基本的には図1(b)に示されるようなジルコニウム原子とリン酸基から成るシート状ヘテロポリマー層から構成されているとみなして差し支えないであろう。したがって、アミノ酸分子とZrP表面との可能な結合様式として、アミノ酸の NH_3^+ 基とZrP表面のPOH基との結合あるいは COO^- 基とZr原子との結合が想定される。しかしながら、Zr面上に突出したリン酸基に属するPOH基の方が Zr^{4+} よりもイオンサイズが大きく、更にリン酸過剰というZrP結晶の生成条件からみて表面層の Zr^{4+} にはリン酸基の酸素原子が完全に配位しているであろうから、ZrP表面層の外周部は図8のような理想配置をもつPOH基で占められ、 $\text{Zr}-\text{COO}^-$ という結合は事実上起こりえないと考えられる。以上の

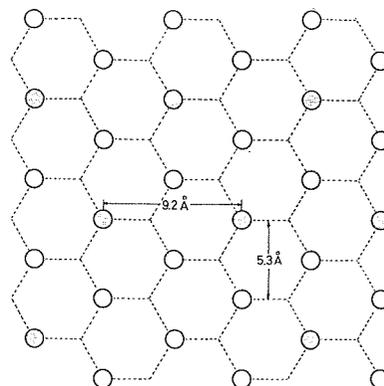
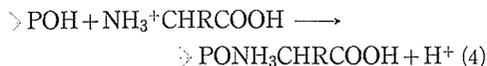
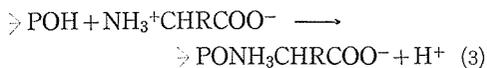
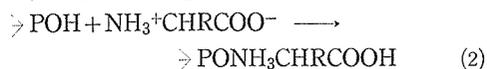


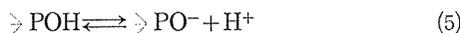
図8 α -ZrP結晶のa-b面に平行な表面でのPOH基の配置図。L-AsnとL-Alaの単分子吸着層に対する吸着サイトを特に影をつけて示している

ことから、AsnあるいはAlaのZrPへの吸着において、吸着に関与するアミノ酸側の官能基は NH_3^+ 基であり、吸着サイトはZrP固体表面の表層部のリン酸基に属するPOHサイトであると推定される。そこで次に、 NH_3^+ 基とPOHサイトとの結合形成の機構について考察した。

ZrP結晶を水と接触させた場合、表面のPOH基の水素原子は各リン酸基に結合した三個のZr原子の作用で水に溶けた HPO_4^{2-} イオンの水素原子に比べて解離しやすくなっているようにみえるが、ZrP試料を分散させた溶液のpHから判断すると、表面POHの大部分は非解離の状態で存在するものと考えられる。したがって、アミノ酸とZrP表面のPOHサイトの間で起こりうる反応として次の三つが考えられる。



しかし、反応(3)と(4)は、アミノ酸の吸着(反応)量と同じモル数の水素イオンの生成を伴うことを意味し、溶液のpHが吸着量の増加とともに上昇するという実験事実とは相容れない。これに対して、反応(2)は、それ自身pHの増減に無関係であるが、反応に伴って表面POHが消費されるために



の平衡が左へずれ、その結果溶液中の水素イオン

濃度が減少すると考えれば、アミノ酸の吸着量に比べて圧倒的に少ない水素イオンの増加（例えば Asn(H) の場合、Asn 0.13mmol の吸着に対し水素イオンの増加は 3×10^{-3} mmol 程度である）を説明できる。また反応(2)ではアミノ酸の COO^- 基が中和されて COOH 基に変わるから電気的中性条件も満足される。したがって、アミノ酸分子は COO^- 基へのプロトン付加を伴った末端 NH_3^+ 基と表面プロトンとの交換反応(2)により POH サイトに結合し、更にはそれらが集合して ZrP 表面に一定の構造をもつ吸着層を形成するものと考えられる。

以上のようにして形成された表面吸着層内の分子の幾何学的配列について次に考える。この場合、表2に示した最大吸着量 N_1 の値から判断して、ZrP-HとZrP-Lでは吸着層内の分子配列にかなり違いがあることが予想される。そこでまず、ZrP-Hに対するAsnの吸着を取りあげる。ZrP-Hは既に述べたように高結晶質の α -ZrPであり、その結晶表面は α -ZrPの理想表面に近いと考えて差し支えないであろう。すなわち、ZrP-Hの表面のOHサイトは、図8のように、 5.3\AA の間隔で六回対称をなす位置に配列されているとみてよい。よってOH基1個当りの占有面積 A_0 は 24.3\AA^2 である。これに対して、Asn分子1個当りの占有面積 A_1 は 64.8\AA^2 (表2)であり、 A_0 の約3倍に相当する。これは、Asp分子がZrP表面のOHサイトに3個につき1個の割合で結合すること、換言すれば、互いに第2次近傍に相当するPOHサイトのみがAsn分子によって占有され得ることを示唆している。一方、このような分子配列は立体化学的にも妥当である。いま吸着したAsn分子はその長軸 (8.7\AA) を吸着面に対し 58° 以上傾けて歳差運動するものとし、ある一つのPOHサイトが既に第一の分子によって占められたとすると、分子短軸の直径 (6.4\AA) がPOHサイトの間隔 (5.3\AA) より大きいことによる吸着分子間の立体障害のために、第2の分子はもはや既占有サイトの第一近傍に相当するサイトを占有することはできない。以上のことから、ZrP-Hの表面に形成されるAsnの単分子吸着層は図8(影をつけて示す)のような分子配列をとるものと予想される。Asn(H)に対する $\theta_1^* = 0.51$ は、 $C=C^*$ において実際に占有されている吸着サイトの数が、今述べた単分子

吸着層に対する最大吸着サイト数 (N_1) の約半分であることを意味している。

一方、ZrP-Lに対するAsn, Alaの分子1個当りの占有面積 A_1 の値がAsn(H)の A_1 値に比べ約二倍も小さくなっているのは、ZrP-Lの場合、表面に形成されるアミノ酸吸着層内の分子配列がZrP-Hに比べてより密になっているためであり、その原因はZrP-Lの表面構造の乱れにあると思われる。ZrP-Lがリン酸過剰の溶液から低温で生成した低結晶質ZrPであること、及びZrP-Lの表面プロトン交換容量がZrP-Hの約七倍も大きいことを考慮すると、ZrP-Lの表面層はZr不足型の構造をしており、そしてZr欠陥に隣接したリン酸基は本来の HPO_4^{2-} としてではなく、プロトン過剰の H_2PO_4^- として存在していることが十分考えられる。これはZrP-Lの表面のPOH基の数密度(面密度)が増すとともに、その位置も正常な位置から不規則に変位していることを意味する。このような乱れた表面では、アミノ酸の吸着位置は、事実上吸着分子同士の立体障害だけで決まってしまう、POHサイトの位置はもはや二義的な意味しかもたなくなっていると考えるのは妥当であろう。そこでAsnまたはAla分子が、その長軸を吸着面に垂直にして六方最密充填していると仮定すると、これらの分子の見掛けの占有面積は、 $2\sqrt{3} \times (6.4/2)^2 = 35.5\text{\AA}^2$ となり、Asn(L)とAla(L)に対する A_1 値とよく一致する。これは単純化したモデルに基づく一つの説明であるが、低結晶質ZrPであるZrP-LによるAsn, Alaの吸着量がZrP-Hに比べて大きい理由が、ZrP-Lの乱れた表面構造に起因する、吸着層内の分子充填の緻密化にあることは確かであろう。Asn(L), Ala(L)の場合もAsn(H)の場合と同様に、 $C=C^*$ においては、単分子吸着層の約二分の一に相当する吸着サイトがアミノ酸分子によって占有されることは既に指摘したとおりである。

(2) 表面被覆率 $\theta_1 > 0.5$ の場合

$\theta_1 > 0.5 (C > C^*)$ における吸着は、Langmuirプロットの結果のみを考えれば、 $\theta_1 < 0.5 (C < C^*)$ の場合とは全く別のLangmuir型機構に従って進行することが期待されるが、一方 $\theta_1^* \approx 0.5$ を考慮すると、 $\theta_1 < 0.5$ におけるLangmuir型機構(機構Iと呼ぶ)による吸着が継続するとともに、この機構Iにより構築された第一吸着層の上に更に第

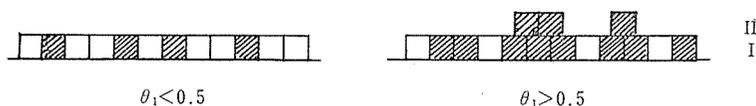


図9 α -ZrPに対する中性アミノ酸の吸着の模式図. 吸着第一層の充填率 θ_1 が0.5を越えるとその上に第二の吸着層が形成され始める

二の吸着層が形成されることが考えられる. ZrP結晶中のPOH基には、強酸性の基と弱酸性の基の2種類があることが知られているが^{18,19)}, 山中ら⁸⁾はZrPによるn-ブチルアミンの層間への吸着がpH3.5~10の範囲で2段階で起こることを見いだし、各段の吸着をこれらの強酸性あるいは弱酸性のPOH基への結合に帰着せしめている. しかし、Asn, AlaのZrP表面への二段吸着を同様な機構で説明することには無理がある. というのは、服部ら¹⁹⁾によればPOH基の酸性度は層間水があると弱められる傾向があり、したがって、層間水の影響下でない表面のPOH基は、内部(層間)のPOH基に比べてその酸性度が一様に高められ、その結果表面POH基同士の酸性度の差は余りないと考えられるからである. これは、Asn, Alaの二段吸着が狭いpH範囲で起こることとも符合しているように思われる. 更に、アミノ酸の二段吸着をZrP表面のPOH基、すなわち吸着サイトに二つの種類があることに帰着させる吸着モデルによっては単分子層吸着を仮定して求めた各 A_2 値(表2)が、 A_0 の3倍はもとより A_0 そのものよりもかなり小さいという事実を説明することはできない. したがって、 $\theta_1 > 0.5$ ($C > C^*$)では、機構Iに基づく末占有サイトへのアミノ酸の吸着が引き続き進行するとともに、更にそれによりこの吸着第一層が密に充填されるに従いその表面に第二の吸着層が形成されていく(機構II)と考えるのが妥当であると思われる(図9). この場合、第一の層の表層部にはAsnまたはAlaの分子末端の酸アミド基またはメチル基から成る層が形成され、この末端層の上に第二の吸着層が水素結合またはファン・デル・ワールス結合により弱く結合されるものと考えればよいであろう. 機構IIに基づく第二の吸着は、既に述べたことから考えて、直接的にはもちろん間接的にも溶液のpHの増大に寄与しないであろうから、 $C > C^*$ におけるpHの増大率が $C < C^*$ に比べて小さくなるのは、 $C > C^*$ に

おいては、pHの増大に寄与する、機構Iに基づく吸着量の増加率 dn/dc が $C < C^*$ に比べて低下するためであると説明される.

7.4.2 L-アルギニンの吸着機構

L-アルギニン(Arg)はZrPの結晶層間に吸着することが分かったが、その吸着機構及び吸着構造の解明は今後の課題である.

7.4.3 ZrPの生体用吸着剤としての機能

中性アミノ酸であるAsn及びAlaのZrPに対する吸着量と塩基性アミノ酸であるArgの吸着量を同一濃度で比較すると、後者の方が30~40倍も大きい. これは、Asn, AlaがZrPの結晶表面に吸着するのに対し、Argは結晶層間に吸着するという吸着様式の違いに起因しており、酸性アミノ酸も恐らく中性アミノ酸と同様に表面吸着をし、しかもその吸着量はさらに小さくなると予想される. これらの結果は、ZrP特に高結晶質ZrPが塩基性アミノ酸と中性(酸性)アミノ酸の分離に極めて有効であることを示している. 本研究で検討したArgは、活性炭によってもよく吸着されることが知られているが、活性炭は同時にフェニールアラニンなどフェニール基をもつアミノ酸をもよく吸着する²⁰⁾. これに対し、ZrPがArgをよく吸着するのは、それが塩基性の官能基をもっているためであり、したがって吸着の選択性は活性炭よりもZrPの方が優れていると考えられる.

参考文献

- 1) 木島剛, 石膏と石灰, No.158, 28(1979).
- 2) A. Clearfield and J. A. Stynes, J. Inorg. Nucl. Chem., 176, 367(1964).
- 3) A. Clearfield and D. Smith, Inorg. Chem., 8, 431(1969).
- 4) G. Alberti, Accounts Chem. Res., 11, 163(1978).
- 5) A. Gordon, O. S. Better, M. A. Greenbaum, L. B. Marantz, T. Gral and M. H. Maxwell, Tran. Am. Soc. Artif. Int. Organs, 17, 253(1971).
- 6) C. B. Amphlett and L. A. MacDonald, Proc. Chem. Soc., 276(1962).

- 7) E. Michel and A. Weiss, *Z. Naturforsch.*, **20b**, 1307 (1965).
- 8) S. Yamanaka, Y. Horibe and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 323 (1976).
- 9) D. Behrendt, K. Benke and G. Lagaly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 544 (1976).
- 10) 野崎文男, 伊藤俊夫, 植田四郎, *日本化学会誌*, **4**, 674 (1973).
- 11) 鍵谷勤, 佐納武蔵, 清水剛夫, 福井謙一, *工化*, **66**, 1893, 1896 (1963).
- 12) S. Allulli, N. Tomassini, G. Bertoni and F. Bruner, *Anal. Chem.*, **48**, 1259 (1976).
- 13) A. Deyer, D. Leigh and W. E. Sharples, *J. Chromatogr.*, **118**, 319 (1976).
- 14) S. Moor and W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, **176**, 367 (1948),
- 15) G. Alberti, M. G. Bernasconi, M. Casciola and M. Constantino, *Annal. Chim.*, **68**, 265 (1978).
- 16) A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces," P. 574 (Interscience, 1960).
- 17) G. M. Barrow, "Physical Chemistry for the Life Sciences," Chap. 4 (McGraw-Hill Book Comp. 1974).
- 18) S. E. Horsely, D. V. Nowell and D. T. Stewart, *Spectrochim. Acta*, **30A**, 535 (1974).
- 19) T. Hattori, A. Ishiguro and Y. Murakami, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1107 (1977).
- 20) R. Oulès, H. Asaba, M. Neuhäuser, V. Yahiel, B. Gunnarsson, J. Bergström and P. Fürst, *Trans. Am. Sc. Artif. Intern. Organs*, **23**, 583 (1977).

8. 関連研究Ⅱ 結晶構造に関する研究

8.1 序 言

無機化合物のうちでも、特に、本研究課題に直接関連ある酸素酸塩¹⁾の結晶構造においては、単位格子胞より更に低次の、かつ物理的意義のある構造単位として、多価陽イオン及びこれと比較的共有性の高い結合で結ばれた配位酸素によって構成される原子団、すなわち酸素酸基の存在を認識することができる。酸素酸塩の結晶構造は、この、陰イオン基としての酸素酸基と、他の陽イオンとの間の比較的イオン性の高い結合、ないしは酸素酸基どうしの縮合を中心として成立している。また酸素酸塩の安定関係や相転移と言った物理化学的諸性質、更には材料としての諸特性には、上に述べたような構造的特異性が直接・間接に反映している。本節においては、こう言った観点から、主として酸素酸塩について、なされた結晶構造に関する研究の成果を報告する。

8.2 高温下における $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ の結晶構造

Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ は、いわゆる長石族に属し、その結晶構造の骨格は、酸素酸基である TO_4 四面体 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$) が、その四隅の酸素を共有し合うことにより組織される三次元網状陰イオン ($[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$) $_{\infty}$ により形成され、Naは、その空隙中で、結晶学的には唯一種類の位置を占めている(図1)。このNa位置は、 $([\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-)_{\infty}$ 網を構成する酸素原子のうち最近接の9個が構成する配位多面体の中心部にあたる(図2)。室温においては、Albiteは、三斜晶系に属し、空間群 $\text{C}\bar{1}$ 、 $a \sim 8 \text{ \AA}$ 、 $b \sim 13 \text{ \AA}$ 、 $c \sim 7 \text{ \AA}$ 、 $\beta \sim 117^\circ$ で α 、 β が 90° より数度はずれた擬単斜格子胞を採用することができる。また TO_4 四面体を形成している原子のサイトの種類は、表に示したとおり、T原子のサイトについて4種類、O原子のサイトについて8種類存在する。ところで4種類のTサイト間のAl, Si原子分配状態は、個々のalbiteの熱履歴によって、 $\text{T}_1(\text{O})$ サイトが完全にAlのみによって占め

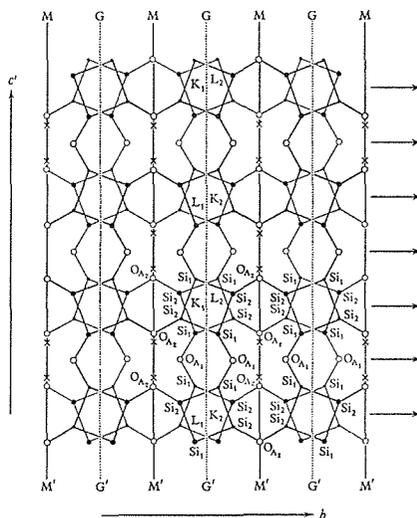


図1 albiteの基本構造¹⁸⁾ 黒丸(大)は上向き、黒丸(小)は下向きの TO_4 四面体を示す。×はNa原子白丸は酸素を示す。矢印は紙面に平行な2回軸、直線、点線は、紙面に垂直な鏡面、及び $a/2$ 映進面に各々対応する

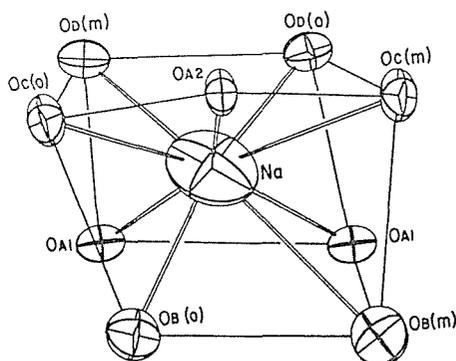


図2 Tibulon low albiteの970°Cにおける、Na-O配位多面体

表1 高純度albiteの組成

試料	組成
Tibulon	$\text{Na}_{0.9975}\text{K}_{0.0025}\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Amelia	$\text{Na}_{0.993}\text{K}_{0.006}\text{Ca}_{0.001}\text{Al}_{1.001}\text{Si}_{2.999}\text{O}_8$

表2 High albite, monalbiteの

	25°C	500°C	750°C	980°C	1000°C
a (Å)	8.161(1)	8.208(2)	8.234(1)	8.259(1)	8.263(2)
b (Å)	12.875(2)	12.934(4)	12.955(4)	12.975(3)	12.976(4)
c (Å)	7.110(1)	7.134(2)	7.143(2)	7.151(2)	7.152(2)
α (°)	93.53(1)	92.65(2)	92.00(2)	90.81(2)	90.58(2)
β (°)	116.46(1)	116.25(2)	116.17(2)	116.08(2)	116.08(2)
γ (°)	90.24(1)	90.12(2)	90.06(2)	89.99(2)	89.98(2)
v (Å ³)	669.8(2)	678.4(3)	683.3(3)	688.2(3)	688.8(3)

* M=monoclinic

られる場合から、Alが完全に無秩序配列している場合までの広い幅があり、前者はlow albite (低温型)、後者はhigh albite (高温型)、また両者の中間状態はintermediate albiteと呼ばれている。

本研究は以下の問題を解決するために行われた。

I) 高純度*のNaAlSi₃O₈ (high albite)は高温において単斜相に転移するのか。転移するとしてその構造はどうであるのか。

II) 高温においてNaの占有する位置に広がりを生ずるのは何に起因するものなのか。

用いる試料としては、合成試料を用いるのが最良の手段であるが、上述II)の問題点を解決するためには、良質の高純度low albiteが必要であるが、現在に至るまで、その合成方法は見いだされていない。

このような事情から、本研究では、地球上で確認されているlow albiteのうち、最も純度の高い米国Amelia産とTibulon産の2種類のlow albiteを採用しこれらを融点(1,120°C)直下で長時間熱処理したものをhigh albiteの試料として用いた(表1)。高温下での構造解析には、Rh30Pt細線を発熱体とした四軸型単結晶回折装置²⁾を用いた。

まずI)の問題を解決する目的で、上述の加熱炉をとりつけたプリセッション・カメラを用いて、Amelia high albite試料のh0l及び0kl写真を各温度段階で撮影しつつ加熱して行ったところ、930°Cで撮影した写真から、実験に用いたhigh albiteが、完全に単斜晶系のmonalbiteに転

移することを確認した³⁾。次に同じ結晶を、四軸型単結晶回折装置に移し、980°C及び1,060°Cにおいて、MoK α 線($\lambda=0.7107\text{Å}$)による3次元回折強度データを採集した。またTibulon high albiteは930°C以上の温度に加熱してもmonalbiteに転移しなかった。この試料については、25, 500, 750, 980, 及び1,040°Cの各温度で、同じくMoK α 線による3次元回折強度データを撮影した。得られたAmelia, 及びTibulon high albiteの計7セットのデータの各々を用いてmonalbite, 及びhigh albiteの各温度における構造を精密に決定した(表2)。数値データの詳細は既に出版⁴⁾されているので省略する。図3に、室温(25°C)と1,040°Cにおけるhigh albiteの構造中におけるNa原子のまわりの酸素原子の配位状態を示した。980°C, 1,060°Cにおけるmonalbite構造中でのNa-O配位状態は図2の1,040°Cのそれとほぼ同一と考えてさしつかえない。なお、図4に、high albiteと、monalbiteの各温度におけるNa-O結合距離の変化の様子を示した。ところで、前述したとおり、Amelia high albiteが930°C以下の温度でanalbite(三斜相) \rightleftharpoons monalbite(単斜晶)転移を示したのに対し、Tibulon high albiteは、1,040°Cに至ってもなお相転移を起さなかった。本実験で確認されたこれら二つの結果は一見、矛盾するように思われる。しかしながら、この研究に先立ってPrewitt, Sueno & Papikeら⁵⁾が、合成high albiteについて得た結果を合わせて検討してみると一つの結論に到達する。すなわちPrewittらの実験では、Tibulon high albiteの場合と同様、930°Cよりはるかに高い温度までanalbite構造が維持され、1,105°Cに至ってはじめてmonalbiteへの転移が起きた。表3にこれ

* Naのうち原子数にして数%以上がKまたはCaで置換されたhighalbiteは容易に単斜相に転移する。

各温度における格子定数

1020°C	1040°C	1062°C	1080°C	980°C M*	1060°C M*
8.266(2)	8.270(2)	8.272(2)	8.276(2)	8.274(5)	8.297(5)
12.975(4)	12.978(4)	12.981(4)	12.982(4)	12.991(6)	12.994(6)
7.153(2)	7.154(2)	7.155(2)	7.154(2)	7.144(4)	7.144(5)
90.37(2)	90.22(2)	90.17(2)	90.15(2)	90.06(4)	90.03(4)
116.07(2)	116.05(2)	116.04(2)	116.02(2)	116.13(4)	116.01(4)
89.96(2)	89.96(2)	89.96(2)	89.96(2)	90.05(4)	89.99(4)
689.1(3)	689.9(3)	690.4(4)	690.7(3)	689.4(6)	692.2(6)

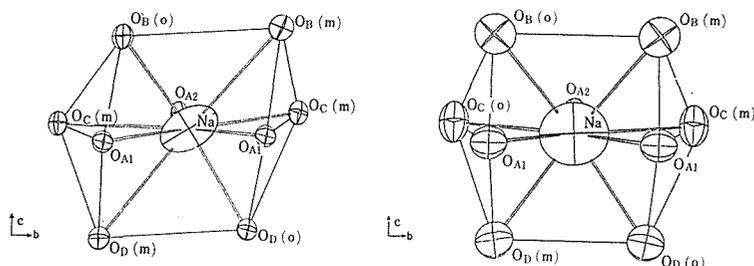


図3 high albiteの25°C, 1040°Cにおける, Na-O配位多面体

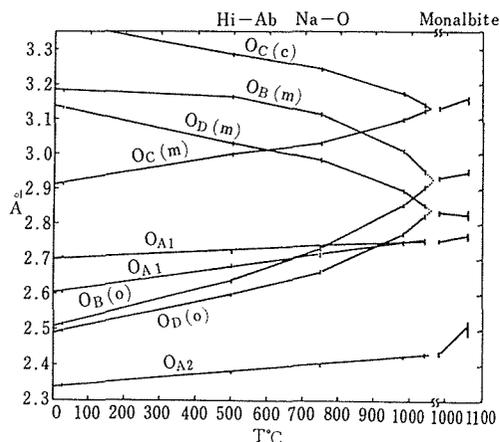


図4 high albiteおよび monalbite の各Na-O結合距離の温度変化

ら3種類の試料の分析値と、熱処理歴を示す。同表からも明らかなように、930°C以下で相転移を示したAmelia high albiteの組成は、丁度、Tibulon high albiteと合成 high albiteとの中間にあたり、化学組成に関する限り、三つの実験結果は全く、相入れない。しかしながら、熱処理の結果について検討してみると、Amelia high albiteは、他の2種の試料に比べて、温度が高く、かつ処理時間も圧倒的に長い。言うまでもなく、TO₄四面

表3 各 albite の組成と熱処理歴

Tiburon albite	Or _{0.25} Ab _{99.75} An ₀ Annealed at 1080°C for 60 days
Amelia albite	Or _{0.6} Ab _{99.3} An _{0.1} Annealed at 1080°C for 21 days+ at 1100°C for 50 days+ at 1111°C for 62 days
Synthetic albite	Or _{0.5} Ab _{98.3} An _{1.2} Synthesized at 700°C and annealed at 1060°C for 40 days

体間のAl/Si無秩序配列は、融点近くで最も促進されるわけであるから、Al/Si無秩序配列は、Amelia high albiteが最も進行していたと思われる。

引続いてIIの問題、すなわち、high albiteの高温構造研究の結果、Na位置における電子雲の広がり の平均値がきわめて高く、1,000°C附近では、温度因子に換算して $B = 10 \sim 12 \text{ \AA}^2$ という大きな値をとる事実である(図5)。この原因として次の二つの可能性が提唱されていた。

- (1) 個々のNa-O₉配位多面体において、主として、酸素を提供しているTO₄四面体のいずれのT原子位置をAlが占有するかによってNaの位置が異なる。

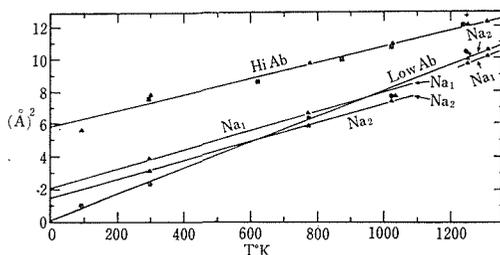


図5 high albite, low albite, およびmonalbiteにおけるNa 原子の等方性温度因子の温度変化 黒点は low albite, 黒三角は high albite, +記号はmonalbiteのデータを示す. 四角はPrewit等の値を示す.

(2) Na原子のイオン半径に比してNa-O₉配位多面体の体積が十分大きく, Naのポテンシャル・エネルギー底部が広がりを持っていたり谷岐かかっていたりしている.

(1), (2)の両方の可能性を見極めるためには, 従来まで試みられていなかった, low albiteの高温における構造解析が必須であったので, high albiteの場合と同様の条件で, 500, 750, 970℃の各温度段階で Tibulon low albiteの構造を精密決定した(表4). なお, 本実験の目的は, あくまで, Alがほぼ完全に秩序配列している low albiteの高温構造の調査が目的であったので, Al/Siの無秩序配列が急激に進行する1,000℃以上の実験を控えた他, 室温より970℃までの継続実験において, 昇温段階と降温段階で, 上述の三つの温度段階, 及び250℃で格子定数の精密決定を行い, Al/Siの秩序度に鋭敏な格子定数の変化が起きていないことを, 実験誤差の範囲内で確認した(表5). したがって, 本系列の実験では, ほぼ完全な, low albiteの高温における構造に関する情報が得られたと判断してさしつかえない.

さて, 本研究で行った2系列の高温実験, すなわち, 2種類のhigh albite試料に関する実験, 及び Tibulon low albiteに関する実験から, II)の問題をめぐる(1), (2)の可能性について以下の議論が導かれる. すなわち, (1)の可能性が主張される実験の根拠は, 主として, 室温ないしはそれ以下においても, high albite中のNaの電子雲に広がりがあるのに対し, low albiteにおいては, それが認められないという事実である(図5)^{4~6}.

表4 Tibulon low albiteの各温度段階におけるNa-O, T-O結合距離とその平均値

	25℃*	500℃	750℃	970℃
Na-O _{A1}	2.669	2.739(3)	2.765(3)	2.788(3)
-O _{A1}	2.535	2.609(2)	2.649(3)	2.684(3)
-O _{A2}	2.369	2.412(2)	2.439(2)	2.467(3)
-O _B (o)	2.454	2.511(2)	2.556(3)	2.616(3)
-O _C (o)	2.978	2.945(3)	2.932(3)	2.917(3)
-O _D (o)	2.435	2.503(2)	2.547(3)	2.590(3)
-O _D (m)	<u>3.003</u>	<u>3.003(3)</u>	<u>2.998(3)</u>	<u>2.992(4)</u>
	2.634	2.675	2.698	2.722
T ₁ (o)-O _A	1.745	1.742(2)	1.740(2)	1.742(2)
-O _B	1.738	1.744(2)	1.742(2)	1.740(2)
-O _C	1.735	1.733(2)	1.736(2)	1.735(2)
-O _D	<u>1.742</u>	<u>1.745(2)</u>	<u>1.744(2)</u>	<u>1.741(2)</u>
	1.740	1.741	1.740	1.740
T ₁ (m)-O _A	1.596	1.595(2)	1.595(2)	1.593(2)
-O _B	1.601	1.598(2)	1.596(2)	1.594(2)
-O _C	1.619	1.619(2)	1.620(2)	1.616(2)
-O _D	<u>1.620</u>	<u>1.616(2)</u>	<u>1.615(2)</u>	<u>1.616(2)</u>
	1.609	1.607	1.607	1.605
T ₂ (o)-O _A	1.632	1.626(2)	1.624(2)	1.625(2)
-O _B	1.594	1.589(2)	1.588(2)	1.581(2)
-O _C	1.617	1.623(2)	1.622(2)	1.622(2)
-O _D	<u>1.612</u>	<u>1.614(2)</u>	<u>1.616(2)</u>	<u>1.611(2)</u>
	1.614	1.613	1.613	1.610
T ₂ (m)-O _A	1.643	1.646(2)	1.647(2)	1.647(2)
-O _B	1.616	1.621(2)	1.619(2)	1.616(2)
-O _C	1.599	1.595(2)	1.594(2)	1.594(2)
-O _D	<u>1.601</u>	<u>1.597(2)</u>	<u>1.594(2)</u>	<u>1.595(2)</u>
	1.615	1.615	1.614	1.613

*Data from Wainwright (in Smith, 1974)

表5 Tibulon low albiteの各温度における格子定数(昇温段階, 降温段階の2回の測定値)

	25°C	250°C		500°C		750°C		970°C	
		Incr. T	Incr. T	Decr. T	Incr. T	Decr. T	Incr. T	Decr. T	
a (Å)	8.152(1)	8.175(1)	8.206(1)	8.205(1)	8.242(1)	8.244(1)	8.277(1)	8.281(1)	
b (Å)	12.784(3)	12.798(3)	12.817(3)	12.817(3)	12.841(2)	12.841(3)	12.860(2)	12.862(2)	
c (Å)	7.165(1)	7.166(1)	7.169(1)	7.169(1)	7.176(1)	7.175(1)	7.181(1)	7.182(1)	
α (°)	94.28(2)	94.18(2)	93.99(2)	93.97(2)	93.69(1)	93.65(2)	93.33(1)	93.29(1)	
β (°)	116.67(1)	116.54(1)	116.39(1)	116.39(1)	116.27(1)	116.25(1)	116.15(1)	116.14(1)	
γ (°)	87.74(2)	87.72(2)	87.68(2)	87.69(2)	87.62(1)	87.62(1)	87.56(1)	87.56(1)	
v (Å ³)	665.4(2)	669.0(2)	673.8(2)	673.7(2)	679.6(2)	679.8(2)	684.9(2)	685.4(2)	

表6 楕円体近似による温度因子の表現上段がTibulon low albite下段はhigh albite 及monalbite
R₁~R₃は三軸の長さBは等方性温度因子

		-180°C+	25°C*	500°C	750°C	970°C		
Na	R ₁		0.119(2)	0.189	0.222	0.256		
	R ₂		0.173(2)	0.217	0.259	0.306		
	R ₃		0.248(3)	0.399	0.446	0.472		
	B	1.0(3)	2.33	6.37	8.29	10.05		

		25°C	500°C	750°C	980°C	1040°C	980°C M	1060°C M
Na	R ₁	0.137	0.200	0.228	0.251	0.260	0.261	0.346
	R ₂	0.167	0.271	0.327	0.401	0.415	0.433	0.485
	R ₃	0.498	0.513	0.507	0.485	0.477	0.473	0.494
	B	7.75(8)	9.9(1)	11.0(1)	12.1(1)	12.3(1)	12.0(2)	15.8(8)

本研究における実験で得られたデータのうち、Naの等方性相当温度因子に注目すると、low albiteの値を0°Kに外挿するとほぼ完全にB=0 Å²(平均振幅0 Åに相当)を得るのに対し、high albiteについてはB=5.85 Å²(平均振幅0.272 Å相当)すなわち、Na-O₈多面体によって、Naの位置に0.272 Å程度の偏差がありうる。と言う結果を得た。この研究は一見、(1)の可能性を支持しているように思われるが、高温域附近でのlow, high 両albiteのNaのBの絶対値の接近、及び、Bを楕円球近似により異方性を考慮した場合のその形態(表6)、及びその方位の類似性を考慮した考察から、以下のことが明らかとなる。すなわち、先に述べたとおり、high albiteのNaの温度因子は、low albiteのそれに比べて著しく大きく、かつ異方性も大きく、R₃軸方向に著しく伸長しているが、温度が500°Cを超えるのを境に、温度の上昇とともに、R₃軸長が次第に減少しはじめる一方、残るR₁, R₂軸長のうち、後者が前者に比して著

しい増大を示し、980°C前後から楕円体はR₁軸の方向に扁平、かつ(100)面に平行な方位をとる。ここで電子密度図に立ち戻り、980°C以上のhigh albiteデータについて、観測強度に基づいた電子密度図と、Naの温度因子を等方性としたモデルに基づいて計算された電子密度図との差(いわゆるd-フーリエ合成)をとると、R₂, R₃軸を含む面((100)面に平行)内に3点に、正のピークが現れる。これら3ピークは同面内において、b軸成分から言って中間に位する点を頂点し、底辺がほぼb軸に平行な、やや歪んだ2等辺三角形を形成する。monalbiteにおいては、これに相当するピークの頂点はm面(鏡面)上にあり、底辺を与えるところの残る2点はm面に関して互に対称となる。両者いずれの場合も、出現するこれら三つのピークは、二等辺三角形の斜辺に沿ってつながっており、底辺を構成する二頂点に、1/2ずつの存在確率でNaを位置せしめモデルを用いた場合、最も有意義に説明でき、その場合頂点に現れ

るピークは、正しく、両位置での Na 原子の異方性振動の重なりとして説明できる。但し monalbite の構造においては、観測値に基づいた電子密度図と、2Na モデルのそれと差をとっても、なお、m 面上に明白な正のピークが残り、同面上に Na 位置が確立したことを示唆している。更に注目すべきは、二等辺三角形の底辺長に相当する。2Na モデルにおける両 Na 原子位置間の距離の、温度上昇に伴う変化であって、その値は、high albite においては 25°C の 0.704 Å から 1,040°C における 0.526 Å へ、monalbite においては、980°C の 0.544 Å から、0.441 Å へと縮小し、両 Na 原子位置は m 面上の一点に向って互いに接近する。他方、前述した。500°C を境としての Na の平均電子密度の広がり の偏長型から偏平形への変化は、Na-O₉ 配位多面体の変形ときわめて良い対応しており、Na-O₉ 多面体の形によって Na のポテンシアル・エネルギーの谷の形が大々的に変化することを示唆している。

以上、本研究の結果から、I)、II)の問題に関して、次のような結論が得られた。

I) analbite \rightleftharpoons monalbite 転移が起こるためには、high albite 中において、Al/Si 無秩序配列化がかなり完全に進んでいることが必要条件である。上述の必要条件をみたした high albite は 930°C 以下において analbite \rightleftharpoons monalbite 転移を起こして単斜相となるが、同構造中では、Na-O₉ 配位多面体中の m 面上の位置、及び m 面をはさんで対称な 2 点の間に統計的に滞在している。

II) 高温において Na の原子位置に広がりを生ずるのは、単に Al の占める T 位置が一定していないことに起因する Na 原子位置のばらつき丈ではなく、温度の上昇に伴う、Na-O₉ 配位多面体の膨脹と等方化による Na のポテンシアル底部の広がり と熱振動の相乗効果が重要な要因として作用している。

8.3 混成固溶体とこれに起因する離溶組織

1958年、それより以前に Kushiro & Scheirrer⁷⁾ が得た、実験的事実^{*})に基づいて Donnay⁸⁾ が提唱した hybrid solid solution (混成固溶体) は、その概念が理解されたものの、明確な実証^{**)} を得な

いままであった。

しかるに、高温での生成以来、共存する遷移金属が無視できる程度の量しか存在しないか、存在したとしても、その原子価を変化させる可能性が存在しなかった場合について、M₂O₃ 型酸化物と M₃O₄ 型酸化物が、その酸素の稠密充填層を共有した組織が発見されたので、本研究において、主として X 線単結晶法により調査し、EPMA による分析結果との対照から、単一混成固溶体としての晶出と、冷却過程における離溶組織の生成機構につき考察を行った。

本研究に用いた試料は、いずれも天然産であるが、又個々の試料についての詳細な記載は、出版済の報告⁹⁾ にゆずるが、その試料 A, B, 及び C の試料結晶片の構成結晶相及び格子定数、及び分析値を表に示した。

試料 A, B, 及び C の各試料片について、透過・反射両型偏光顕微鏡による組織の観察と、これに基づいた各部の EPMA 分析を行ったあと、その一部より、平均寸法 0.1~0.5 mm の (単結晶) 片を捨て上げ、プリセッション・カメラを用いて、MoK α 線による回折写真を撮影した。いずれの場合も host である輝石の c* 軸とカメラのゴニオメータ・ヘッドが平行となるように結晶をセットし、h0l 写真、及び 0kl 写真の双方を撮影した。

試料 A では、顕微鏡下において、host の augite の 001 面に平行な不透明相の楔状片が大小生成しているのが認められた。EPMA による分析の結果、これらの不透明物質は、Cr-spinel の組成を有することが判明した。この試料片には、host の augite、及び lamella の pigeonite のそれぞれが、結晶全体の晶出後の冷却過程において、数次にわたって更に別の輝石層を離溶して行った結果、総計 10 種類の輝石が b 軸を完全に共有した状態で共存しているため、その h0l 回折像はきわめて複雑であるが、これらの回折像をすべて除外した後に残る回折斑点群を検討した結果、spinel 相が、その

^{*}) 高温下で合成された MgSiO₃ を化学分析してみると、Stoichiometric な組成式では説明できないほど Mg 成分が過剰であることが見いだされた。

^{**)} Fe-S 系、Fe-O 系、V-O 系において見いだされている non-stoichiometry と、組成式の非整数性、という点では類似しているが、遷移金属等に存在する多重原子価では説明できない点に注意。

[112]*をhost augiteの[001]*と、[110]*を[010]*と、それぞれ共有して晶出していることが判明した。また試料Bについても、方位的には、同様の関係が得られた。試料Cでは、偏光顕微鏡下で、hostの orthopyroxene の(100)に平行に、無数の板状晶が析出しているのが認められるが、この lamella は、EPMA による分析の結果、ほぼ純粋な spinel(MgAl₂O₄)であることが判明した。また spinel lamella の周辺部には、多くの場合 augite の lamella が生成しているのが認められた。試料Cについて得られた *hol* 写真から、hostの orthopyroxene と lamella の spinel は [100]* と [111]* を、[010]* と [110]* をそれぞれ共有し、また lamella の augite は host に対して [100]*、[010]* を共有していることが判明した。試料A-Cにおける host の lamella の方位関係をまとめて表に与える。

上述した観察事実を総括して見ると、spinel の格子に基づいて、 $a=9.74\text{\AA}$ 、 $b=8.81\text{\AA}$ 、 $c=5.09\text{\AA}$ 、 $\beta=100^\circ$ なる clinopyroxene-like cell (図6) を考えると、A、Bは clino pyroxene どちらの(001)離溶組織、またCの場合は、orthopyroxene host に対する clinopyroxene の(100) lamella として完全な対応がつく。酸化物としては M₂O₃ 型に属するが、SiO₃鎖を有する酸素酸塩である pyroxene と、むしろ単純酸化物として分類されるべき M₃O₄ 型の spinel との間には、一見、構造的には何の関連もなさそうである。しかしながら酸素の稠密充填層を中心に両構造を比較してみると、

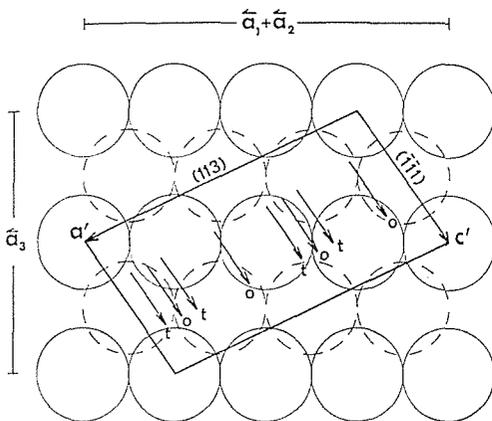


図6 Spinel における“Pyroxene-like” cell のとり方、丸は酸素の最稠密充填を示す。Pyroxene においてもこれと完全に対応する酸素の充填層が存在することに注意

驚くほど良い対応が見いだされる。

次に表からも明らかのように、A-Cのいずれの場合も、hostの結晶が晶出した時点以来、大巾な成分の交換がなされた痕跡が認められないから、これらの spinel のいずれも、2次生成の酸化物でなく、hostから析出した相であることは明らかである。すなわち、個々の陽イオン、及び唯一の陰イオンである酸素の数は晶出時以来不変であったとして、晶出時単相であった pyroxene の組成は M₂₊δO₃(δ>0)であったはずである。ところで、ortho-, clino-を問わず pyroxene 構造には、通常金属イオンが占めるM1サイト、M2サイトの他に、幾つかの多面体位置が存在し、過剰の陽イオンは、これらの空隙サイトを占めていたと考えられる。またAlイオンの多くは、SiO₃のSiを置換した形などで、四面体位置に集中していたことは、多くの実験事実より容易に理解できる。また、Cr、Ti、Feなどの金属イオンは専らM1サイトなど、八面体位置に集中していた。ところが晶出後温度が低下していくにつれ、各陽イオンサイトの酸素の配位多面体が収縮してくると、Alイオンの各サイト間の分配平衡は、酸素の配位数が増大する側にずれ、Alイオンは四面体を脱出して、八面体サイトなど占拠しようとする。この際、これらAlがSiO₃鎖のSiを置換している個所の附近にはAl自身をはじめ、Cr、Tiなど、八面体配位をとる傾向が特に強い多価イオンが共存していて、局所的な荷電調整が満たされている場合が多いため、SiO₃鎖の四面体位置を脱出したAlイオンがこれら多価陽イオンの近傍で、残されたサイトを占有する状態が結晶中各所で起こる。この近くでは、局所的に spinel 相が pyroxene 相より安定になるため、境界領域を通じて両相の間で陽イオンの再配分が行われる形で二相の分離、すなわち spinel 相の成長が進行する。この場合、両相は酸素の充填構造をとるものであるから、自由エネルギーの最も高い方位を共通にして離溶組織が発達する。試料A、Bにおける host の(001)面、試料Bにおける(100)面がこれに相当する。また、試料Cにおいて、spinelの lamellaの周辺に多く augiteが見いだされるのは、晶出温度よりかなり温度が低下した場合、イオン半径の比較的大きなCaが、hostからも、成長中の spinel 相からも排斥される結果として、spinel 相の周辺部に濃

縮する結果であるとして説明できる。

以上、本研究においては、A-C 3種類の試料の調査から、 M_2O_3 型の pyroxene 相と M_3O_4 型の spinel 相との間に、高温において混成固溶体が存在し、温度の低下とともに、通常の pyroxene と類似した機構で、両相が離溶組織を形成することが明らかとなった。

8.4 Sialon X相の結晶構造

本物質は Si_3N_4 の焼結過程において生成する構造未知の物質であったが、第3研究グループで育成された¹⁰⁾X相の、“単結晶”試料を用いて、X線単結晶法により同相の構造を決定した。

X相は、その存在が最初に報告されて以来¹¹⁾、そのX線粉末回折像が mullite のそれに類似していることから同物質との構造的関連が示唆され、^{12,13)}、かつは微小な単結晶片による電子回折像などから幾つかの結晶学的研究が進められてきたが^{14,15)}、十分な大きさを持った単結晶が得られにくい事情もあって、本研究によるまで、その結晶構造は未知のままであった。

本研究に用いた試料は、 SiO_2 、 Al_2O_3 及び AlN を組成 $Si_4Al_4O_{11}N_2$ に従って混合粉碎したものを、ホットプレスすることにより合成された。得られた結晶は平均寸法が、 $0.03 \times 0.1 \times 0.3$ m/m 程度の淡灰色透明な扁平針状晶である。その一部を用いてX線粉末回折像を測定し、文献にあるX相であることを確認した。引き続きX線単結晶法により同結晶を調べた結果、その対称は三斜晶系であることが判明し、同時に、調査を行った結晶片のすべてに共通に、同相が(100)を双晶面とした集片状双晶を示していることが明らかとなった。(いずれの結晶片においても、双晶の各ドメインの体積比は1:1)。

またX相の格子ベクトルと、mulliteのそれとの間には以下の関係が存在することが判明した。

$$\begin{aligned} \bar{a}_X + 1/3 \cdot \bar{c}_X &= 3/2 \cdot (\bar{a}_m + \bar{b}_m) \\ \bar{b}_X &= -\bar{a}_m + \bar{b}_m \\ \bar{c}_X &= 3\bar{c}_m \quad (\text{添字, } m \text{ は mullite, } X \text{ は X-phase}) \end{aligned}$$

予備調査を行った結晶片のうち最大のものを、四軸型単結晶自動回折装置に移し、まず15個の反射について得られた 2θ 値から、格子定数を最小自乗法により精密決定し、 $a=15.931$ 、 $b=11.165$ 、

$c=8.540 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=90.01$ 、 $\beta=100.29$ 、 $\gamma=90.99^\circ$ なる値を得た。引続いて $MoK\alpha$ 線 ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$) による積分強度の測定を行ったが、結晶寸法が著しく小さいため、測定範囲 ($2\theta_{MAX}=120.0^\circ$) で測定した結晶学的に非等価な反射22,838個のうち、バックグラウンドを2 σ 以上超えた反射は、わずかに1,924個であった。これらの反射につきローレンツ偏光因子の補正を行った。なお、結晶がきわめて小さいので、吸収効果に対する補正は行わなかった。前出の格子ベクトルの関係式からも示唆されるとおり、X相の格子ベクトル \bar{a} 、 \bar{b} 、 \bar{c} の間に、 $\bar{a} + 1/3 \cdot \bar{c}$ は \bar{c} に直角であると言う特異な関係があるため、 $l=3n$ のすべての反射において、二つの双晶ドメインからの寄与は、完全に重なって観測された(図7)。

一方、予備調査で撮影した回折写真から、重なりのない反射の強度 I の間には

$$I(h, k, 3n+m) \simeq I(-2n-h, \bar{k}, 3n-m) \\ (h, \bar{k}, m, n: \text{整数})$$

なる関係が成立することが見いだされたが、更に注意深い観察から、強度 I に関する上述の近似式は、回折強度のうち、ローレンツ偏光因子、及び $\sin\theta/\lambda$ の関数の部分を考慮した場合、構造未知のこの相と全く同一の座標値を有し、かつ温度因子を度外視した点原子結晶においては、等式となるような一般的傾向を示していた。もしこれが正しいとすると、幾何的構造因子 F_G に関して

$|F_G(h, \bar{k}, 3n+m)| = |F_G(-2n-h, \bar{k}, 3n-m)|$ が成立することになる。いまここで、X相と mullite との間の幾何学的関係を想起すれば、この方程式の最も妥当な解としては、「原子種によらず、すべての原子位置のX座標、Z座標の間に $X + 1/3 \cdot Z = N/6$ (N : 整数) が成立つこと」が見いだされる。このとき、 $l=3n$ 型の各反射において、二つの双晶ドメインからの寄与はたがいに等しくなる。

この仮定に基づいて、 $l=3n$ 型の反射については、観測されたままの強度に基づいて得られた見掛け上の F_0 に $1/\sqrt{2}$ を乗じた値を、注目している双晶ドメインの F_0 として用いることとし、バターソン合成を行ったところ、当初の仮定と全く対応して、すべてのバターソンピークは、c軸に垂直な $c/6$ 間隔の平面上に出現した。結晶構造は、このバターソン図を解くことにより得られた。数回

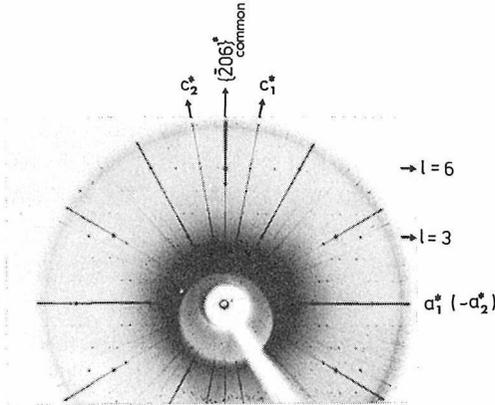


図7 X-phaseのhol precession 写真, a, c 軸の添字 1, 2 は, 双晶ドメインの 1, 2 にそれぞれ対応する. (Mok線, $\mu=20^\circ$)

にわたる差フーリエ構造因子計算の繰り返しの後, 37個の原子位置のすべてを決定することができた. この段階での R 因子は, 0.23, 測定値の標準偏差 σ に基づく重みを考慮した R 因子 wR は 0.16 であった. 同じ F_0 セットのままで引続き行った. 最小自乗法による座標値の精密化の試みの段階で, 各原子の X 座標, Z 座標の間には, 関係式: $X+1/3 \cdot Z=N/6$ が厳密な意味で成立しないことが明らかとなったので, $l=3n$ の反射につい

て, 見かけの F_0 に $1/\sqrt{2}$ を乗じたものをどちらかの双晶ドメインの F_0 として用いるかわりに, 見かけの F_0 値をそのまま用いることとし, その計算値としては二つの双晶ドメインからの寄与 (構造因子) の計算値を F_1, F_2 として, $\sqrt{|F_1|^2+|F_2|^2}$ を採用した, 本研究専用の最小自乗法 FORTRAN IV プログラムを作成し, 同プログラムにより, 原子座標パラメータを変化させることにより, 構造の精密化を行ったところ, 4 サイクルで収束した. (最終時の $R=0.185, wR=0.131$). 本構造解析に用いたデータセットは, 結晶寸法が著しく小さいために, 一般に $\alpha F_0/F_0$ 値が大きく, かつ有効に活用できる反射の数も少なかったため, これ以上の構造の精密化を断念した. 決定した結晶構造を図 8 に示す.

結晶化学的には, X 相は, MX_8 八面体 ($M=Al, X=O, N$) が稜を共有し合うことにより形成される MX_4 八面体鎖が, TX_4 四面体群 ($T=Si, Al$) によってつなぎ合わされている点では, mullite¹⁶⁾ と最も密接な関連を有する. いま両者に共通な構造単位として, (100) 面に平行な, 八面体鎖を含む slab を考えることができるが, この slab の, (X 相の a 軸, mullite で $[110]$ 方向への) 線

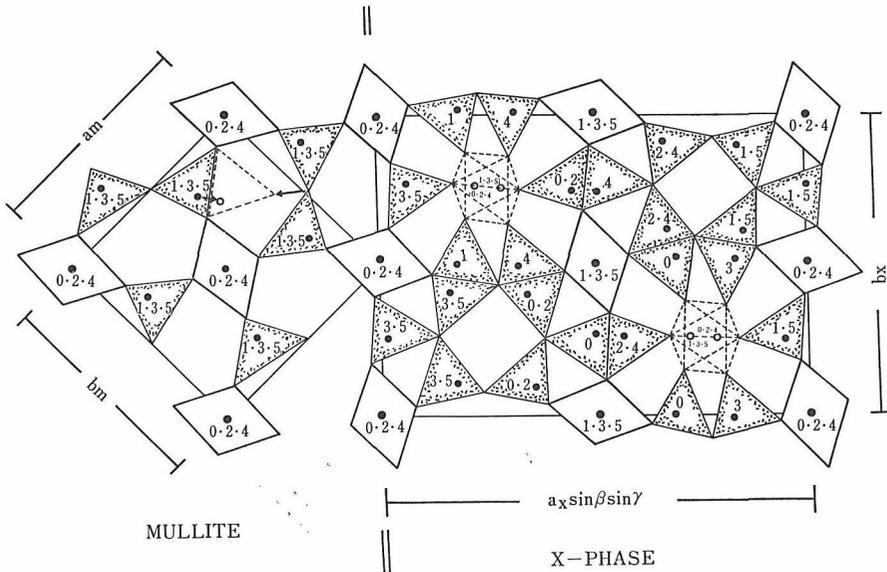


図8 mulliteとX-phaseの結晶構造の比較図

白い菱形は, MX_4 八面体鎖 (紙面に垂直) を, 影をつけた三角形は TX_4 四面体を, 点線は, T イオンが統計的に分布した TX_4 四面体群を示す. 数字は中心陽イオンの高さを mullite の c 軸長の $1/2$ を単位として示す.

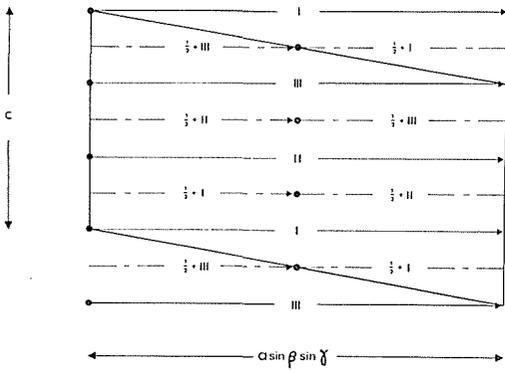


図9 X-phaseの格子の幾何的關係を示す図、
 图中、数字+1/2は、b/2の平行移動を
 示す。

り返しの周期が異なるほか、X-phaseでは slab の c 軸方向の位相が、c/6 ずつ波打っている点に特徴がある。また八面体鎖を連けいする四面体群が mullite では 2 個の四面体が頂点を共有し合った T_2X_7 を単位とするのに対し、X相では、3 次元的な広がりを持った複雑な四面体柱がその役割を演じている、また Si_3N_4 と同様に、3 個の陽イオンによって平面状に配位された陰イオンサイトが存在するのが特徴であり、窒素原子は主としてこのサイトに集中していると考えられる。また構造精密化の最終的な段階で、T サイトのうち、TA4, TB4, 及び TC4 サイトにおける陽イオンの占有率として約 0.5 とする結果を得たが、これは、これらのサイト間において陽イオンが統計的に分布している結果と解釈するのが最も妥当である。なぜなら、もしこれらのサイトが完全に占拠された場合、幾つかの TX_4 四面体が、面あるいは稜を共有す

ることになり、これはエネルギー的に極めて不安定となるからである。最初の部分で指摘したように、X相が持っている格子幾何学的及び構造幾何学的特徴、すなわち格子ベクトルの間に成立する関係式： $\bar{a} + 1/3 \cdot \bar{c} \perp c$ 、及びすべての原子の X 座標、Z 座標の間に成立する関係式： $X + 1/3 Z = N/6$ から、X相の単位格子胞の内容をほぼ完全に同一の平面に展開することが可能である(図9、図10)

また、Al : Si の原子比がほぼ 1 : 1 であると言うこと以外明らかでなかった、本 X 相の化学組成は、構造解析により原子位置が決定された結果： $Al_{6.5}Si_{6.5}O_{17.5}N_{3.5}$ と表現されることが明らかになった。本構造は一般式を用いて $Al_xSi_{13-x}O_{11+x}N_{10-x}$ と表記することが可能であり、x の値にかなりの巾があることが考えられ、今日まで幾つか報告されている X 相の組成式の間かなりの差異が存在する実情も、この可能性を示唆するものである。

以上本研究によって sialon X 相の結晶構造が判明し、また一部不明瞭であった化学組成及び、成分的な存在可能領域を明らかにした。

8.5 極低温構造解析技術

四軸型単結晶回折計を用いて、結晶構造が精度高く決定されるようになってから既に十数年になるが、最近では更に、遷移金属における d 電子の局在の確認など、結晶中の電子密度の分布に直結した情報も得られることが明らかになってきた。しかしながら、技術的には、原子・分子における電子分布と、いわゆる温度因子は室温附近においては分離し得ない場合が多く、電子軌道の時間的

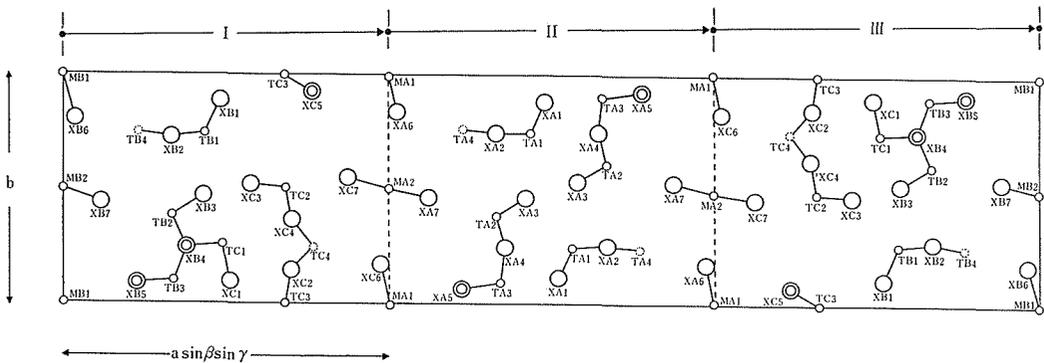


図10 X-phaseの単位格子胞の内容の2次元的表现(本文参照)

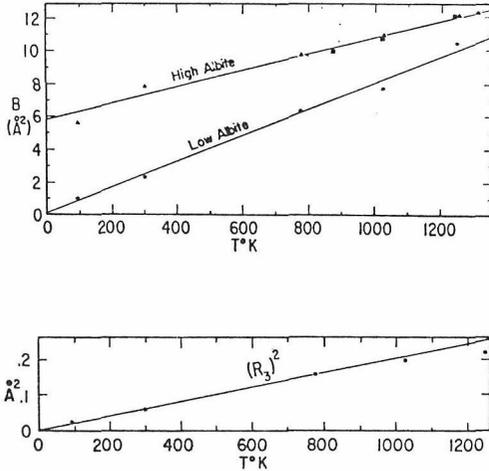


図11 各温度におけるalbiteのNa原子の温度因子
 (a) high albite, low albite の等方性温度因子
 (b) low albiteの温度因子楕円の最長軸の自乗の温度変化

空間的投影としての、正味の電子密度分布を、なるべく高い精度で調べるには、温度因子の影響を最小限にとどめることが必須である。参考として、図11に、低温型 albite : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ におけるNaイオンの温度因子を、温度の関数として示した。これより明らかなように、各サイトが唯一種類の元素により完全に占有されている場合には、He 温度付近で温度因子が極めて低い値をとることが期待される。

以上の事実をふまえて、本研究においては、下記の条件を備えた四軸回折計用単結晶クライオスタットを設計試作した。

- i) 四軸回折目体の機能をなるべく阻害しないこと。
- ii) 吸収効果の補正が容易であること。
- iii) 4He を寒剤に用いるとして、最低到達温度がなるべく低いこと。

表7 He-クライオスタットの主な性能

冷却方式	Heガス吹きつけ
使用可能温度域	3K-室温
温度制御方式	ガス流量とヒーター出力との組み合わせ
温度制御精度	$\pm 1^\circ$
吸収補正	相対強度については必要なし
最大 2θ 角	120°
x 値の制約	なし

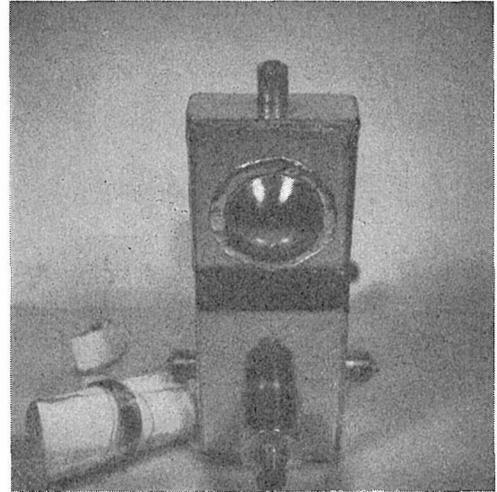


図12 He-クライオスタットの写真(倒立したところ) 結晶は上段の開口より挿入される。

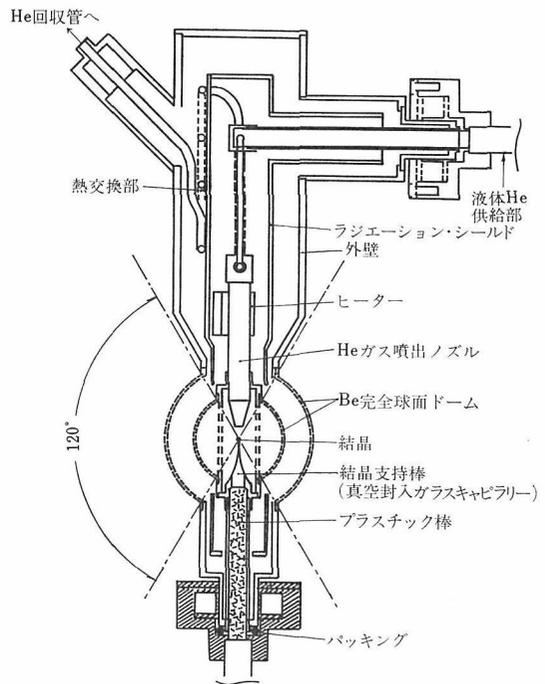


図13 He-クライオスタットの構造図

- iv) He消費量ができるだけ少ないこと。

開発したクライオスタットの主な機能を表7に、外観を図12、図13、図14に示す。

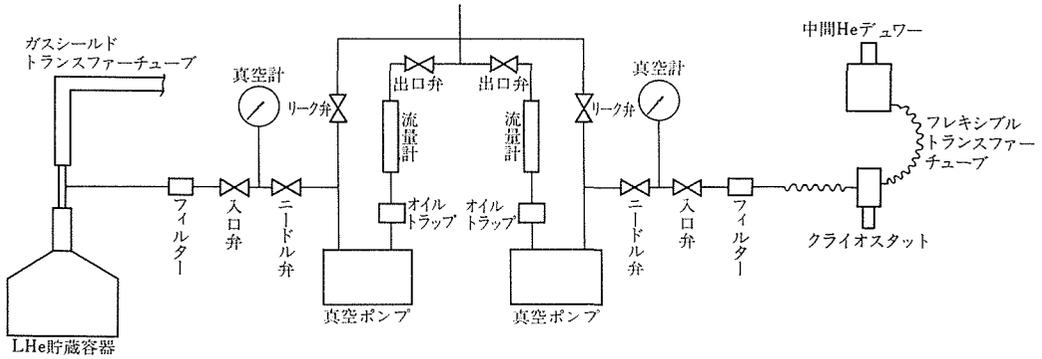


図14 He-クライオスタット全体の構成図

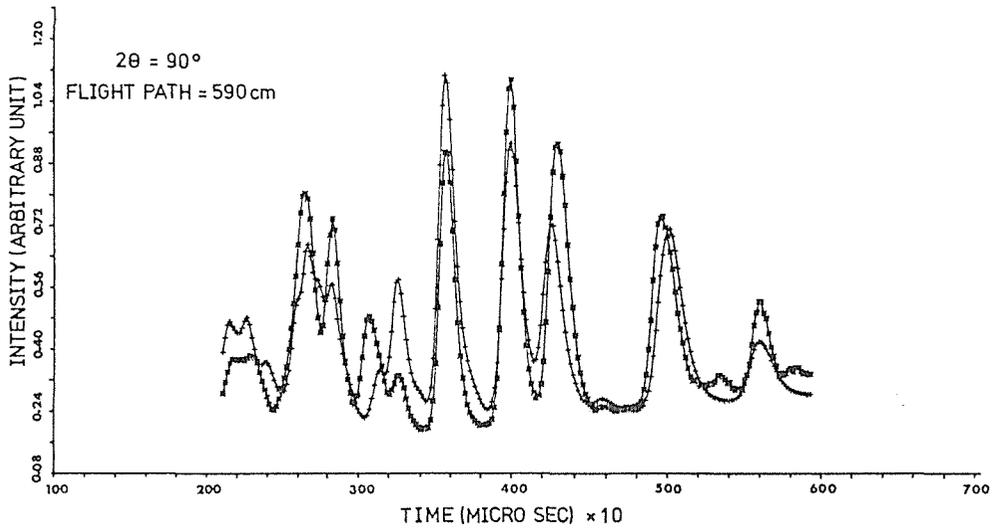


図15 $D_x\text{ReO}_3$ (Immmモデル) のTOF中性子回折プロファイルの観測値(*)と計算値(+)

8.6 $D_x\text{ReO}_3$ の中性子回折

第14研究グループに協力し、 $D_x\text{ReO}_3$ の粉末試料につき、室温及び窒素温度においてTOF(Time of Flight)法により、中性子回折データを採集し、 ReO_3 骨格の概略を決定した。(図15, 図16及び表8)¹⁷⁾。

表8 $D_x\text{ReO}_3$ の原子座標(空間群Immm)*

Atom	Wyckoff notation	x	y	z	B
Re	8k	.25	.25	.25	.10
O1	8l	0	.232	.311	.20
O2	8m	.284	0	.193	.20
O3	8n	.193	.277	0	.20

*Contribution of deuterium omitted.

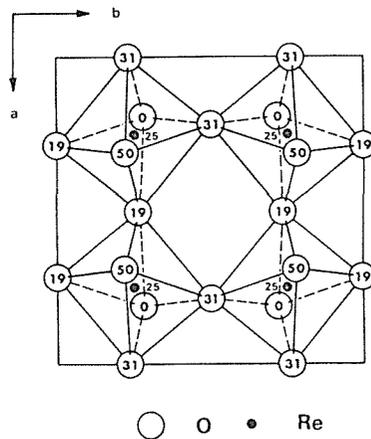


図16 $D_x\text{ReO}_3$ の基本構造(Immmモデル)構造の下半分のみを示す。数字はC軸長の百分率で各原子の高さを示す。上半分は0又は50のレベルでの鏡面操作により導出される。

参 考 文 献

- 1) 無機材研ニュース, 43号, 3 (1977).
- 2) 岡村富士夫, 材料科学, 14, 6, 317 (1977).
- 3) F. P. Okamura and S. Ghose, Contrib. Mineral. Petrol., 50, 211 (1975).
- 4) J. Winter, F. P. Okamura and S. Ghose, Amer. Mineral., 64, 409 (1979).
- 5) C. T. Prewitt S. Sueno and J. J. Papike, Amer. Mineral., 61, 1213.
- 6) S. Quareni and W. H. Taylor, Acta Crystallogr., 27B 281 (1971).
- 7) I. Kushiro and J. F. Schairer, Carnegie Inst. Wash. Yearb., 62, 95 (1963).
- 8) G. Donnay, Acta Crystallogr., 19, 283 (1965).
- 9) F. P. Okamura, I. S. McCallum, J. M. Stroh and S. Ghose, Proc. Lunar Sci. Conf. 7th, 1889 (1976).
- 10) Y. Inomata, A. Ono, Y. Hasegawa and Y. Yajima, Yogyo- Kyokai-shi, in press
- 11) Y. Oyama and O. Kamigaito, Japan J. Appl. Phys. 10, 1637 (1971).
- 12) Y. Oyama, Japan J. Appl. Phys. 11, 760 (1972).
- 13) K. H. Jack, J. Mater. Sci. 11, 1135 (1976).
- 14) K. H. Jack, Final Tech. Rept. DAERO-76- G0 67, 17 (1978).
- 15) A. Zangvil, J. Mater. Sci. Lett 13, 137 (1978).
- 16) R. Sadanaga, M. Tokonami and Y. Takeuchi, Acta Crystallogr. 15, 65 (1962).
- 17) F. P. Okamura, M. Isobe, I. Kawada and N. Tsuda, 核理研研究報告, 12, 1, 51 (1979).
- 18) W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman, ROCK-FORMING MINERALS, IV (LONGMANS, 1962)

9. 残された問題と将来の展望

硫酸カルシウムの大きな単結晶をつくる試みは現在のところ成功していない、しかし、メチルアルコール共存下における硫酸カルシウムの無水物、半水物、2水物の相転移と各結晶型の安定性の問題は今後更に明らかにされるべき問題と思われる。

硫酸カルシウムを主原料としアパタイト構造をもつ新材質 $\text{Ca}_2\text{Na}_3(\text{SO}_4)_3\text{OH}$ の効果的な製造方法や諸性質についての詳しい検討はまだすんでいないが建築、構造材料として使用されると考えられ、また結晶化学を基礎においた材料設計の応用はまだまだ広がるだろう。

リン酸カルシウムに関しては、水溶液から合成した水酸アパタイトが、焼結性が優れていることが明らかになり、その他多孔性物質とすることもでき各種有害物質の吸着剤としての研究が残っている。

水酸アパタイトの焼結性も製法によって、いろいろ変化させることができたが、各種性質の水酸アパタイトの組合せによって更に優れた材質の創成も期待できる。

溶液の種類によって硫酸カルシウムの結晶水が変わることや、種々のpHの水溶液から水酸アパ

タイトを合成すると、水含量が変動するなど反応系に用いられた水が結晶構造に取りこまれる例は多く、結晶中では硬い剛構造をもつ酸素酸基と比べて、水や陽イオンは比較的弱くサイトの自由度があり、水溶液からの結晶成長は特定の性質をもつ材質を調節して合成するのに良い方法と考えられる。また結晶と溶液の間に起こるイオン交換作用を研究することによって、液体中の有害成分の除去などの応用も期待できる。

当研究グループが、目標の一つとしたリン酸カルシウムの人造骨、人造歯へのライフサイエンスへの応用はまだ将来への課題のようである。材料をつくる側より使用する医師の側の拒否反応が多い。

しかし生物体中に多くの無機元素を含むことは良く知られており、これらの無機元素が演じている役割をになう無機材質が数多くあるにちがいない。ライフサイエンスの分野に関係が一番深いのはやはりリン酸カルシウムである。このリン酸カルシウムを基礎においてもう一度、有機化合物と無機化合物とのかかわりあいを検討する必要がある、この種の結合状態を探求する研究方法を無機材質研究所内で、つくりだすことが使命だろう。

10. 研 究 成 果

10.1 発表論文

- T. Kijima and M. Tsutsumi
 "Preparation and Thermal Properties of Dense Polycrystalline Oxyhydroxyapatite", J. Am. Ceram. Soc., 62, 445(1979).
- M. Kuriyama, Y. Inomata, T. Kijima and Y. Hasegawa
 "Thermal Conductivity of Hot-Pressed Si_3N_4 by the Laser Flash Method", Am. Ceram. Soc. Bull., 57, 1119(1978).
- 酒井利和, 栗山正明, 犬飼隆, 木島剛
 "AINの焼結と熱伝導率に及ぼす不純物酸素の効果" 窯業協会誌, 86[4], 174 (1978).
- 木島剛
 "水酸アパタイトの表面化学—有機化合物の液相吸着" Gypsum and Lime, No.158, 28 (1979).
- T. Kijima, Y. Sekikawa and S. Ueno
 "Adsorption of L-Asparagine and L-Alanine on α -Zirconium Phosphate", J. Inorg. Nucl. Chem., (印刷中)
- M. Ohta, M. Tsutsumi and S. Ueno
 "Observations of Etch pits on As-Grown Faces of Brushite Crystals", J. Crystal Growth, 47, 135(1979).
- 泉富士夫, 小野晃
 "手軽な高圧反応装置—コールトシール型圧力容器", 現代化学 1980年7月 32
- 門間英毅, 金澤孝文
 "リン鉱——塩化水素系の加熱固相——気相反応" 日本化学会誌, 1976 1950.
- T. Kanazawa, H. Monma, S. Enomoto and M. Nunozaawa
 "Thermal Reactions in the Systems Tricalcium Phosphate—Fluorides" Yogyo Kyokai Shi, 85, 96(1977).
- 門間英毅, 金澤孝文
 "リン酸カルシウムから非化学量論性水酸アパタイトの湿式生成過程" 窯業協会誌 86, 73, (1978).
- 門間英毅, 金澤孝文
 "Al 固溶 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の化学的性質" 窯業協会誌, 86, 378(1978).
- 門間英毅, 上野精一, 堤正幸, 金澤孝文
 "リン酸三カルシウムの各種 pH 水溶液中での組成・構造変化" 窯業協会誌, 86, 590(1978).
- 門間英毅, 上野精一, 堤正幸
 "アパタイト硬化体の性状におよぼす水溶性添加物の影響" 石膏と石灰, No.156, 6(1978).
- 門間英毅, 上野精一
 "リン酸三カルシウムの水和によりえた水酸アパタイトの熱重量分析" 石膏と石灰, No. 159, 7 (1979).
- 門間英毅, 上野精一
 " $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_2\text{O-F}^-$ 系におけるアパタイトの生成とフッ素の挙動" 石膏と石灰, No. 163, 6 (1979).
- 門間英毅, 田中順三, 上野精一
 "非化学量論水酸アパタイトおよびフッ素アパタイト中の"水"の熱的挙動" 石膏と石灰, No.165, 16(1980).
- 金澤孝文, 梅垣高士, 近沢正敏, 永井正幸, 門間英毅
 "一般カルシウム塩・マグネシウム塩" 石膏と石灰, No.167, 32 (1980).
- 門間英毅
 "フェインセラミックスとしての水酸アパタイト—合成とその特性—" 工業材料, 28, 97 (1980).
- H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa
 "Properties of Hydroxyapatite Prepared by the Hydrolysis of Tricalcium Phosphate" J. Chem. Tech. Biotechnol., (印刷中)
- B.R. Frost, R.S.Coe and F.P.Okamura, "Principal Stress Directions from a natural Occurrence of stress-induced Clinoenstatite" Contrib. Mineral. Petrol., 67, 119

- (1978).
 F.P. Okamura, M. Isobe, I. Kawada and N. Tsuda,
 “Structural Study of $D_x\text{ReO}_3$ ($0.1 < x < 0.3$) by TOF Neutron Diffraction Method”
 核理研究報告, 12, 1, 52(1979).
 J.K. Winter, F.P. Okamura and S. Ghose,
 “A high-temperature structural study of high albite, monalbite, and the analbite→monalbite phase transition, Amer. Mineral., 64, 409(1979).
 岡村富士夫
 “熱の結晶化学的映像” 鉱物学雑誌, 14, 特2, 225
 F.P. Okamura, I.S. McCallum, J. M. Stroh and S. Ghose,
 “Pyroxene-Spinel Intergrowths in lunar and terrestrial Pyroxenes” Proc. Lunar Sci. Conf 7th, 1889 (1976).
 J. Winter, S. Ghose and F.P. Okamura,
 A high-temperature study of the thermal Expansion and the Anisotropy of the Sodium Atom in low Albite” Amer. Mineral., 62, 921(1977).
 岡村富士夫
 “高温における結晶の構造” 材料科学, 14, 6, 317(1977).
 F.P. Okamura and Z. Inoue,
 “Crystal structure of Sialon X-phase” Mat. Res. Bull. (投稿中)
 F.P. Okamura, S. Nakamura and K. Wada,
 “A very compact He-cryostat for four-circle goniometer” J. Sci. Instr. (投稿中)
 F.P. Okamura, A. Ono and S. Ueno
 “Comformation Principles of Apatite Structure” Phys. Chem. Minerals., (投稿中)
 S. Ooba and S. Ueno
 “Spectral Variation of $\text{SK}\beta$ Emission with Sulfur Content in As-S Glasses”, J. Am. Cer. Soc., 61, 385 (1978).

10.2 特許出願 (国有特許)

(国内)

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
53. 10. 7	53-124025	多孔質アパタイト成形体の製造法	門間英毅・上野精一
55. 7. 30	55-104500	アパタイト型 複合硫酸けい酸カルシウムナトリウム及びその焼結体	岡村富士夫・上野精一

無機材質研究所研究報告書第24号

硫酸・燐酸カルシウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
