

CaO-P₂O₅-Nb₂O₅ 系ガラスの作製とイオン溶出挙動

○宮島智洋¹・前田浩孝¹・小幡亜希子¹・高橋拓巳²・上田恭介²・成島尚之²・春日敏宏¹
(名工大・工¹, 東北大・工²)

Preparation of CaO-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses and their ions-releasing properties / T. Miyajima¹, H. Maeda¹, A. Obata¹ (Nagoya Institute of Technology), T. Takahashi², K. Ueda², T. Narushima² (Tohoku Univ.), T. Kasuga¹ / CaO-P₂O₅-Nb₂O₅ glasses were prepared by a conventional melt-quenching method for targets of RF magnetron sputtering. Raman analysis showed that niobium species formed NbO₄ and NbO₆ units in the glasses. It was clearly seen that the peak intensity of NbO₄ increases with increasing the Nb₂O₅ content. The chemical durabilities of the glasses were improved, originating from the formation of Nb-O-P bond, which has been reported to be stronger bonding than P-O-P bonds.

【緒言】骨芽細胞の分化を促進すると報告される Nb イオン[1, 2]を含むリン酸カルシウム系ガラスをチタン等へ RF マグネトロンスパッタコーティングすることを検討している。このコーティング膜は非常に薄く、金属基板の機械的性質を犠牲にしない点で優れるが、一方で Nb イオンの細胞への効果がある程度持続させるためには高い化学的耐久性が要求される。Nb イオンは細胞への効果以外にも、リン酸塩ガラスの化学的耐久性を向上することが報告されている[3]。また、MgO をリン酸カルシウム系ガラスに添加し、多成分化することで、化学的耐久性を維持しつつ、ガラス形成能を向上させることが期待される。これら含有した 60CaO・30P₂O₅・10Nb₂O₅ および 50CaO・10MgO・30P₂O₅・10Nb₂O₅ (mol%) 組成のガラス系ターゲットを用いて、上述のコーティングを行った結果、ターゲット組成に比べリン酸成分の少ないコーティング膜が得られている。本研究では、上述の2つの組成のガラス系ターゲットを用いたときに得られるコーティング膜に近い組成のガラスを作製し、化学的特性を評価するために、イオン溶出挙動を調査した。

【実験】Table 1 に示す組成のガラスを溶融法にて作製し、各ガラスのラマンスペクトル測定を行った。粒径を 125-300 μm に揃えたガラス粒子 15 mg を pH 7.40 に調整した Tris 緩衝溶液 15 ml に浸漬 (1-7 d, 36.5 °C) した。浸漬後、溶液中の各イオン (Ca²⁺, Mg²⁺, P⁵⁺, Nb⁵⁺) 濃度を ICP-AES を用いて測定した。

【結果と考察】各ガラスのラマンスペクトルより、ターゲット組成ではリン酸と結合しガラス形成に寄与する NbO₄、および、修飾酸化物として作用する NbO₆ のピークが強く現れたが、コーティング膜に近い組成では NbO₆ に比べ NbO₄ のピークがより強く現れた。NbO₄ はリン酸と結合して Nb-O-P 結合を形成すると推測される。

Tris 緩衝液中での各ガラスからのイオン溶出量測定の結果、ターゲット組成のガラスでは、すべてのイオンにおいて時間経過に伴う溶出挙動を示した。コーティング膜に近い組成のガラスからの溶出量はターゲット組成に比べ減少し、ほとんど溶出しない組成も見られた。また、MgO を添加した 50CaO・15MgO・20P₂O₅・15Nb₂O₅ (mol%) 組成はコーティング膜に近い組成の中で最も高い溶解性を示した。ラマンスペクトルより、ガラス中には Nb-O-P 結合の形成が推測される。この結合は P-O-P 結合に比べ結合力が強いことが報告されている[3]。コーティング膜に近い組成ではこの結合が増加していると考えられる。また、コーティング膜に近い組成はターゲット組成に比べ、リン酸の含有量が少ない。以上より、コーティング膜に近い組成ではターゲット組成に比べ化学的耐久性が向上したと考えられる。

Table 1. Glass compositions (mol%).

	Nb ₂ O ₅ 含有	MgO/Nb ₂ O ₅ 含有
ターゲット組成	60CaO・30P ₂ O ₅ ・10Nb ₂ O ₅	50CaO・10MgO・30P ₂ O ₅ ・10Nb ₂ O ₅
スパッタ膜に近い組成①*	62.5CaO・22.5P ₂ O ₅ ・15Nb ₂ O ₅	50CaO・15MgO・20P ₂ O ₅ ・15Nb ₂ O ₅
スパッタ膜に近い組成②*	60CaO・20P ₂ O ₅ ・20Nb ₂ O ₅	47.5CaO・15MgO・22.5P ₂ O ₅ ・15Nb ₂ O ₅

* (スパッタ中の O₂ 雰囲気①:0%, ②:50%の条件のとき作製されるガラス薄膜に近い組成)

[1] M. Tamai, *et al.*, *J. Artif. Organs*, **10**, 22-28 (2007).

[2] A. Obata, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interface*, in press. (doi:10.1021/am301614a)

[3] S.M. Hsu, *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **358**, 14-19, (2012).