水酸アパタイトの着色現象 (第2報)

石川 剛

ペンタックス(株)ライフケア事業本部ニューセラミックス事業部開発部, 174-8639 東京都板橋区前野町 2-36-9

Coloring Phenomenon of Hydroxyapatite (Part 2)

Tsuyoshi ISHIKAWA

Research & Development Department, New Ceramics Division, Life Care Business Headquarters, PENTAX Corporation, 2-36-9, Maeno-cho, Itabashi-ku, Tokyo 174-8639

The hydroxyapatite coloring phenomenon after high-temperature firing was caused by the kinds of atmosphere gasses and the pressure. Especially the influence of oxygen on the coloring was strong. X-ray diffraction measurement showed that the hydroxyapatite coloring phenomenon corresponded to the crystal phase transition of hydroxyapatite. The crystal system of white and red hydroxyapatite was monoclinic and reddish-brown hydroxyapatite was hexagonal. From the measurement of the spectrophotometer, red hydroxyapatite had an absorption band near 537 nm. This absorption band was considered to be due to the color center.

[Received January 16, 2004; Accepted June 24, 2004]

Key-words : Hydroxyapatite, Firing, Coloring phenomenon, Monoclinic, Hexagonal, Color center

1. はじめに

水酸アパタイト (HAp) は、生体活性の優れた材料として広く認知されているばかりでなく、電子材料や環境浄化材料などとして幅広い応用が期待されている。このような応用を検討したり医療材料として使用する際に、その基本物性を把握しておくことが重要である。HAp の物性については、すでに数多くの研究報告や解説^{1)~4)}があるが、HAp の焼成による着色現象については、いくつかの報告^{1),2)}があるものの系統的に検討した研究は見当たらない。著者らは前報⁵⁾において、湿式合成した HAp を焼成する際におこる着色現象について、その種類と発生する合成条件を明らかにし、更に着色現象が焼成時の雰囲気である大気中の酸素、窒素によって引き起こされる可能性を示した。本報では、雰囲気炉を用いて、焼成時に酸素、窒素を雰囲気とした場合とアルゴンを雰囲気にした場合の結果を比較し、酸素、窒素が HAp の着色に与える影響を調べた。その結果を基に、焼成雰囲気、焼成方法と着色との関係を明らかにした。更に、着色した HAp の特性を調べ、着色の発生原因を検討した。

2. 試料と実験方法

2.1 測定試料

2.1.1 HAp の合成

高純度の水酸化カルシウムとリン酸を出発原料として、化学式(1)に示す湿式の反応で生成したスラリーを、噴霧乾燥機により粒径18 μm 程度の顆粒に造粒し、乾燥して HAp を合成した。数回の合成を行った試料の中から大気中1200°Cの焼成により、赤色 (CIE 色度 (X, Y) 図上の (0.512, 0.361)) に着色した HAp を選んで実験に用いた⁵⁾。

2.1.2 着色測定用 HAp 焼結体の作製

着色の測定には、前報⁵⁾に示したように焼結体を用いることが顆粒に比べ着色を観察しやすい。そこで、以下のように焼結

体を作製した。2.1.1項で準備した HAp 顆粒を純水 6 に対して顆粒 5 の重量比で混練した後、型に入れ乾燥した。この乾燥成形体を密閉式高温雰囲気炉に入れ、純度99.9%の酸素、窒素、アルゴンの各雰囲気中で、1200°C, 2 h 保持の条件で焼成した。焼成方法として、炉内に一定量の雰囲気ガスを入れた後、密閉した状態で焼成する方法 (減圧焼成) と雰囲気ガスを流し続ける焼成方法 (常圧焼成) との二つの方法を用いた。焼結した試料の厚さ (光路長) は 3 mm にダイヤモンドディスクで加工した。

2.1.3 キャラクタリゼーション用試料の作製

作製した白色及び着色焼結体 (三種類) と比較用のち密体 (一種類) の作製条件を表 1 に示す。白色焼結体 (White type (a)) は、2.1.2項でアルゴン雰囲気、常圧焼成によって作製した焼結体である。赤色焼結体 (Red type (b)) は、この白色焼結体を酸素雰囲気中で、再度常圧焼成したものである。このとき、焼結体試料は厚さ 4 mm 以下にし、焼成時に試料が酸素に暴露しやすいように、アルミナブロックを使い試料の下に空間を作るようにした。小豆色焼結体 (Reddish-brown type (c)) は、白色焼結体を酸素雰囲気中で粒径 80 μm の焼結した HAp 顆粒に埋入して、再度常圧焼成して作製したものである。比較試料のち密体 (d) は、粒径 18 μm 程度の HAp 顆粒を 196 MPa の静水圧プレスで円柱ペレットに成形し、大気中 1200°C, 2 h 保持で焼結させ作製した。ち密体の相対密度は、アルキメデス法による測定で 99% であった。

Table 1. Coloring HAp Samples for Characterization

Sample	Firing conditions		
	Temperature / °C	Atmosphere	Remark
White type (a)	1200	Ar	
Red type (b)	1200	O ₂	The sintered block is re-fired.
Reddish-brown type (c)	1200	O ₂	The sintered block is re-fired in sintered HAp granules.
High density type (d)	1200	Air	

2.2 実験方法

2.2.1 実験1 (着色 HAp における焼成雰囲気と焼成方法との関係)

2.1.2項で準備した HAp 成形体試料を容積100 dm³の密閉式雰囲気炉内に入れ、ロータリーポンプで炉内を減圧後、各雰囲気ガス(酸素、窒素、アルゴン)を塩化カルシウムの乾燥管を通し炉内に送り込んだ。減圧焼成では、炉内圧力が常圧で0.100, 0.075, 0.050, 0.025, 0.013, 0.006 MPaのどれかになるように設定した後、炉を密閉し焼成を行った。焼成中は、温度上昇により密閉炉内の圧力上昇がおこるが、圧力の調整は行わなかった。常圧焼成では、炉内を各雰囲気ガスで満たした後、そのガスを一定の流量で流した状態で焼成を行った。このとき、炉内圧力は0.115 MPaであった。得た焼結体の着色は、85 Wのハロゲンランプ光をファイバーで焼結体背面から照射し、色彩色差計(ミノルタ製, CS-100)を用いて測定した。評価は、CIE 色度(X, Y)図上で行った⁵⁾。その後、着色した HAp 焼結体を異なった雰囲気中で、再度常圧焼成を行い着色の雰囲気依存性を調べた。

2.2.2 実験2 (着色 HAp のキャラクターゼーションと発生原因)

2.1.3項で準備した三種類の着色焼結体とち密体の粉末 X 線回折(XRD; リガク製, RINT2000 を使用)及び赤外分光測定を行った(フーリエ変換赤外吸収分光光度計 FT-IR; パーキンエルマー製, 1760X を使用)。粉末 XRD 測定により得られた(300)面, (002)面のデータから *a* 軸, *c* 軸方向の格子間隔を決定し、この値と XRD パターンの特徴とを既知の文献と比較し結晶系の同定をした。着色発生メカニズムに関しては、分光透過率測定と ESR スペクトルの観測によって検討した。分光透過率測定には焼結体を厚さ1 mmに加工し250~800 nmの範囲で行った(分光透過率計; 日立製作所製, U-4000 を使用)。ESR では質量約0.1 gの焼結体を用い9.1 GHz, 77 Kの条件で観測した(日本電子製, JES-FA を使用)。*g* 値は、マーカー法により求めた。

3. 結果と考察

3.1 着色 HAp における焼成雰囲気と焼成方法との関係

図1は酸素、窒素、アルゴンの各雰囲気中で焼成した焼結体の着色を CIE 色度(X, Y)図上に示した結果である。測定を行った試料の場合は、CIE 色度(X, Y)図で(0.603, 0.372)の着色を示すものと、(0.460, 0.401)から(0.605, 0.295)へ向かって、彩度が徐々に大きくなる方向へ延びる直線上に位置するグループの二つに分かれることが分かった。代表的な焼結体の写真を図1の①~④に示した。①はもっとも彩度が小さく、CIE 色度(X, Y)図で(0.460, 0.401)を示すので、以下白色焼結体(a)と呼ぶ。②は、白色焼結体と赤色焼結体のほぼ中間の着色状態の焼結体である。③④は酸素雰囲気中で常圧焼成した焼結体である。③はもっとも彩度が大きく CIE 色度(X, Y)図で(0.605, 0.295)を示すので赤色焼結体(b)と呼ぶ。④の黒い部分は CIE 色度(X, Y)図で(0.603, 0.372)を示すので、小豆色焼結体(c)と名付けた。ここでは(0.460, 0.401)から(0.605, 0.295)の着色を示したグループの試料から検討を始める。まず、酸素雰囲気中で焼成した試料がもっとも彩度が大きいグループを形成していることに注目をする。これは酸素雰囲気下での焼成がもっとも強く HAp 焼結体を着色させることを示している。図1では密閉炉内で減圧焼成及び常圧焼成時の圧力と着色の関係が分からない。そこで、アルゴン雰囲気、常圧焼成で得たもっとも彩度が小さい焼結体の CIE 色度(X, Y)図

Fig. 1. Coloring of HAp blocks sintered in argon, nitrogen and oxygen atmosphere as shown on the chromaticity diagram.

Fig. 2. Relationship between *L* and pressure of furnace chamber at room temperature.

上の値(0.460, 0.401)から、各試料の CIE 色度(X, Y)図上の値(X, Y)までの長さ *L* を(2)式により計算した。

$$L = \{(X - 0.460)^2 + (Y - 0.401)^2\}^{1/2} \quad (2)$$

L の値が大きいほど、HAp 焼結体がより強く着色していることを示している。図2は、炉内の雰囲気ガス圧力(常温での値)と焼結体の *L* との関係を示したものである。図中の①~③は図1の同じ番号の写真に対応している。

図2から二つのことが分かる。第一は、酸素の影響である。酸素雰囲気中では、すべての圧力において焼結体が着色し、 L の値は0.1以上である。また、圧力が増し炉内の酸素量が増えると L の値が大きくなっている。このことから、酸素が着色に強く影響していることが分かる。第二は、圧力の影響である。雰囲気をアルゴン、窒素にした場合でも、焼成時の圧力によっては着色現象を起こすことが、図2から見て取れる。 L は最初上昇し、アルゴンでは0.025 MPa、窒素で0.050 MPaのとき最大値となり、それ以上の圧力では小さくなった。一方、酸素雰囲気の場合も、 L は0.006 MPa以上の圧力で増加し、0.075 MPa付近でわずかに減少した。このように0.075 MPa以下の圧力下での L の圧力依存性の振る舞いは三種類のガスについて定性的に同じであることが分かる。このことからHApの着色には、焼成時の雰囲気ガスの圧力が関係し、常温時の圧力が0.050 MPa付近のときに着色しやすいことが分かる。

次に、一度焼結した試料を二種類の雰囲気ガス（酸素、アルゴン）で再焼成した場合の着色変化について述べる。酸素雰囲気中で焼成した赤色焼結体をアルゴン雰囲気中で再焼成を行うと白色焼結体になった。逆に白色焼結体を酸素雰囲気中で再焼成すると赤色焼結体になった。この可逆性は白色焼結体と小豆色焼結体、赤色焼結体と小豆色焼結体間でも同様に起こった。HAp焼結体の着色は最終焼成時の雰囲気ガスの条件によって決まることが分かる。

3.2 着色HApのキャラクタリゼーションと発生原因

図3は各着色焼結体とち密体の粉末XRDパターンである。全体図で見られるXRDパターンはすべてHApに起因するものであるが、拡大した図を見ると、白色焼結体(a)と赤色焼結体(b)のXRDパターンには、JCPDSカードに示されるピーク以外に図中の▽▼で示す小さなピークが存在した。特に、▼の $2\theta = 36.26^\circ$ のピークはもっとも再現性良く観測された。一方、小豆色焼結体(c)とち密体(d)のXRDパターンには、これらのピークは観測されなかった。図4は各着色焼結体とち密体のFT-IR吸収曲線である。白色焼結体(a)と赤色焼結体(b)の吸収曲線と小豆色焼結体(c)とち密体(d)の吸収曲線を比べると、前者では 3572 cm^{-1} のOH基の吸収^{3),6)}が大きくシャープであった。また 632 cm^{-1} のOH基の吸収^{3),6)}も 3572 cm^{-1} ほど明らかなではないが同様の傾向を示した。一方、白色焼結体(a)と赤色焼結体(b)のFT-IR吸収曲線には、小豆色焼結体(c)とち密体(d)の吸収曲線に存在する 433 cm^{-1} のピークが見られなかった。

以上に示したXRD測定とFT-IR測定の結果から、着色したHApは白色焼結体(a)と赤色焼結体(b)のグループと、小豆色焼結体(c)とち密体(d)のグループに分けられると考えられる。

HApは単斜晶系と六方晶系の二つの結晶構造^{3),4)}をとることが知られている。XRDパターンにおける単斜晶系から六方晶系への相転移は、単斜晶系に存在する $2\theta = 35.7^\circ \sim 37^\circ$ の間にある三つの小さなピークが、六方晶系では消滅していくことがSudaらによって示されている⁷⁾。図3の▼($2\theta = 36.26^\circ$)のピークは、この三つのピークのうちもっとも強度が強いものと良く一致している。更に、粉末XRD測定結果から a 軸と c 軸の格子常数を求めた。表2は、その結果である。表に示すように白色焼結体(a)と赤色焼結体(b)は a 軸、 c 軸共に長く、小豆色焼結体(c)とち密体(d)は短かった。これと、表2に示したElliottとYoungによる単結晶の測定値⁸⁾と比較すると、前者が単斜晶系の結晶と後者が六方晶系の結晶と一致する。以上の結果から、白色焼結体と赤色焼結体のグループと、小豆色焼結体とち密体のグループの間に結晶構造の違いが見られ、白色焼結体と赤色焼結体が単斜晶系で、小豆色焼結体とち密体が六方晶系の

Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of HAp with (a) white type, (b) red type, (c) reddish-brown type and (d) high density type. ▼▼ unknown small peak.

Fig. 4. FT-IR patterns of HAp (a) white type, (b) red type, (c) reddish-brown type and (d) high density type.

Table 2. Lattice Parameters of Coloring HAp Blocks and High Density HAp Sintered Block

Sample	Lattice parameters	
	a /nm	c /nm
Monoclinic (Single crystal) ⁷⁾	0.9422	0.6883
Hexagonal (Single crystal) ⁷⁾	0.940	0.686
White type (a)	0.9421	0.6882
Red type (b)	0.9421	0.6882
Reddish-brown type (c)	0.9404	0.6872
High density type (d)	0.9411	0.6874

結晶からできていると考えられる。更に、これらの着色現象がHAp焼成時の雰囲気により制御できることから、HApは焼成時の雰囲気制御により、可逆的に相転移することが分かる。次

Fig. 5. Transmission curves of HAp with (a) white type, (b) red type and (c) reddish-brown type.

Fig. 6. Absorption band of red HAp block (red type).

に、赤色焼結体の発生原因について検討する。

図5は各着色焼結体の分光透過率の測定結果である。白色焼結体(a)の透過率は可視光域全体に高く、この試料のCIE色度(X, Y)図上の座標値と対応している。赤色焼結体(b)は、537 nm付近に吸収帯が存在した。小豆色焼結体(c)は可視光域全体に透過率が低かった。これは、図1④(c)の写真に対応する。図6は白色焼結体の透過率から赤色焼結体の透過率の値を引き赤色焼結体の吸収帯を示した図である。この図より赤色焼結体には、色中心と思われる537 nmを中心とする吸収帯が存在することが確認できた。

図7はESR測定結果である。小豆色焼結体(c)の試料では、 $g=2.0056$ の信号が確認されたが、赤色焼結体(b)では信号が確認されなかった。二つの試料がほぼ同じ大きさであることを考慮すると赤色焼結体には不対電子が存在しないか有ってもごく少数であると考えられる。データは示していないが、白色焼結体の試料からも信号は得られなかった。赤色焼結体の着色発生原因を検討すると、1)この着色現象が、2価のイオンになりうる酸素雰囲気中での焼成によって引き起こされること、2)537 nmの吸収帯が存在すること、3)不対電子が存在しないことか

Fig. 7. ESR signals of HAp (b) red type and (c) reddish-brown type.

ら、酸素がHApに何らかの形で吸着し、それを起点にしてできた2価の色中心によるものであると考えられる。

4. 結 論

(1) HAp焼結体が焼成により赤色焼結体、小豆色焼結体になる二種類の着色現象は、酸素によって引き起こされている。

(2) 小豆色焼結体は、XRDパターンの特徴と格子定数の測定より密体と同じ六方晶系であり、白色・赤色両焼結体は、単斜晶系である。

(3) 赤色焼結体の着色発生原因は、酸素による2価の色中心であると考えられる。

以上のようなことが分かったが、酸素が着色の起点になっているならば、HAp中に酸素が含まれているはずである。今後は酸素とHApの関係について検討を行うとともに、窒素、アルゴン雰囲気中減圧時、わずかに着色する現象、小豆色焼結体と密体と同じ結晶構造でありながら、光をほとんど通さない小豆色と乳白色になるのかなどの検討が必要である。

謝 辞 本研究を進めるに当たり多くの助言を頂いた、法政大学・守吉佑介教授、工学院大学・門間英毅教授、東邦大学・梶田晃示教授、ペンタックス株式会社ニューセラミックス事業部インキュベーションセンター・日高恒夫ペンタックスフェローの皆様に感謝します。

References

- 1) Hirano, M., *Kinzoku*, Vol. 68, pp. 23-30 (1998) [in Japanese].
- 2) Koukai Tokkyo Kouhou, Showa 55-130854 (1980).
- 3) Aoki, H., "Apataito," Ishiyakusyuppansha (1999) [in Japanese].
- 4) Moriwaki, Y. and Suga, S., "Ha," Kyoritsu Shuppan (1981) pp. 72-91 [in Japanese].
- 5) Ishikawa, T. and Ogawa, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 57-60 (2004) [in Japanese].
- 6) Monma, H. and Takahashi, T., *Gypsum & Lime*, No. 210, pp. 29-33 (1987) [in Japanese].
- 7) Suda, H., Yashima, M., Kakihana, M. and Yoshimura, M., *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, No. 17, pp. 6752-6754 (1995).
- 8) Elliott, J. C. and Young, R. A., *Nature*, No. 214, pp. 904-906 (1967).