- 2) Y. Fujiki, *JSAE Review*, November 1981, 91-97 (1981).
- 3) H.C. Gulledge, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 117-18 (1960).
- 4) H. Tanaka et al., *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 275-77 (1981).
- 5) T. Mitsuhashi, *Mukizaishitsu-Kenkyujo Hokoku*, **16**, Y. Fujiki Ed., 67-78 (1979).
- 6) Y. Takahashi et al., "Netsu. Ondosokutei to Netsu-bunseki 1974", Kagakugijyutsusha (1974) p. 45-56.
- 7) R.C. Heckman, *J. Appl. Phys.*, **44**, 1455-60 (1973).
- 8) Y.S. Touloukian et al. Ed., "Thermal Diffusivity", TPRC Data Series, Vol. 10 (1973) p. 378.
- 9) D.A. Ditmars and T.B. Douglas, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **51 A**, 401-20 (1971).
- 10) W.D. Kingery et al., "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley and Sons (1976) p. 583-645.
- 11) R.W. Keyes, *Phys. Rev.*, **115**, 564-67 (1959).
- 12) S. Andersson, *Acta Cryst.*, **15**, 194-201 (1962).

研究速報・Short Communication

亜鉛アセチルアセトネートを用いた CVD 法による 酸化亜鉛超微粉体の合成

鎌田 喜一郎・松本 茂樹

(長岡技術科学大学 材料開発課程)

(1982 年 2 月 23 日受付)

Preparation of Ultrafine ZnO Powders by Chemical Vapor Deposition Using Zinc Acetylacetonate

Kiichiro KAMATA and Shigeki MATSUMOTO

(Department of Materials Science and Technology, Technological University of Nagaoka)
(1603-1, Nagamine, Kamitomioka-cho, Nagaoka-shi 949-54)

[Received February 23, 1982]

Key-words: Zinc oxide, Ultrafine powders, Chemical vapor deposition, Acetylacetonate chelates

酸化亜鉛微粉体は電子写真材料、医薬品、顔料、センサー材料等として用途が広い。著者らは、先に β -ジケトン錯体を用いた化学気相析出 (CVD) 法を確立し、 Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , NiO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , ZnO , SnO_2 , MgAl_2O_4 , NiFe_2O_4 など多くの酸化物薄膜の析出を可能とした^{1)~4)}。本 CVD 法による酸化物微粉体合成の一環として、酸化亜鉛について CVD を行い、500 Å 以下の超微粉体も得られたので報告する。

原料錯体として亜鉛アセチルアセトネート $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を、反応ガスとして水蒸気を用いた。錯体ガス発生器には 8 ml/s の窒素ガスが、水蒸気発生器には 5 ml/s の酸素ガスがそれぞれキャリアーガスとして供給された。亜鉛アセチルアセトネートの昇華性ガスと水蒸気ガスを内径 30 mm の電気管状炉中に導き、200°C, 400°C, 600°C, 800°C の各温度で反応させた。生成微粉体の捕集

は反応管出口に取り付けた紙製フィルターによって行ったが、後に述べるように出口近傍に置いたガラス基板上面にも付着し堆積した。

採集された微粉体は図 1 (a) に示すように、粉末 X 線回折図形からウルツァイト型 (六方晶系) 酸化亜鉛であることが確認された。図 1 (b) は市販の酸化亜鉛試薬 (1 級) の粉末 X 線回折図形である。観察された回折線の広がりから、粒径の微細化が推定されるが、走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真からかなり粒径のそろった酸化亜鉛微粉体の生成が確認できた。反応温度 600°C で生成した試料の SEM 写真を図 2 に示す。これらの ZnO 微粒子を更に高倍率の透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、SEM 写真で見られた微粒子は更に細かい 1 次粒子からなっていることが判明した。反応温度 400°C と 800°C の TEM 写真を図 3 に示す。ZnO の粒子形

状としては、Shiojiri⁵⁾らの金属亜鉛蒸気の酸化により生成した棘状結晶は認められず、主として非常に細かい球状粒子が観察された。表1は各温度での粒径(Å)と反応温度の関係を示したもので、1次粒子の大きさは温度により大きく変化しないが、低温ほど強い凝集の傾向が観察された。このような現象が、同じCVD法で合成された Al_2O_3 超微粉体⁶⁾では見られていないことから、 ZnO 結晶の持つ強い電気的分極⁷⁾が原因となって低温ほ

ど凝集が強まっていると考えられる。

本CVD法の特長として、200°Cの低い温度でも既に200 Å程度の ZnO 超微粉体が生成しており、 ZnO 薄膜合成の例⁸⁾と同様に、反応ガスとして水蒸気が非常に効果的であることを示している。また、反応温度200°Cのとき、反応管の排気口付近の低温部に配置されたガラ

Fig. 1. X-ray diffraction patterns for ZnO powders obtained at 800°C (a) and of commercial reagent (b).

Fig. 2. SEM photograph of ZnO powder obtained at 600°C.

Table 1. Relationship between reaction temperature and particle size observed.

Reaction Temp. (°C)		200	400	600	800
Crystal Structure		wurtzite	wurtzite	wurtzite	wurtzite
Particle Size (Å)	Primary	180~230	200~400	250~420	250~500
	Aggregate	22000	4000	1000	500

(A)

(B)

Fig. 3. TEM photographs of ZnO powders obtained at 400°C (A) and 800°C (B).

Fig. 4. SEM photograph of ZnO particles obtained at 200°C.

ス基板上において、析出の初期に図4に示すような結晶形態学上興味ある形状の粒子が観察された。実験の詳細と更に系統的な研究結果は後日報告する。

文 献

- 1) 鎌田喜一郎ほか, 昭和 56 年度窯業協会年会予稿集, 192-195 (1981).
- 2) 鎌田喜一郎ほか, 昭和 57 年度窯業協会年会予稿集, 55-

- 57 (1982).
- 3) 鎌田喜一郎, 松本茂樹, 窯協, 89, 337-38 (1981).
- 4) K. Kamata, S. Matsumoto and Y. Shibata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 90, 54 (1982).
- 5) M. Shiojiri and C. Kaito, *J. Crystal Growth*, 52, 173 (1981).
- 6) 鎌田喜一郎ほか, 昭和 56 年度窯業協会年会予稿集, 64 (1982).
- 7) A.R. Huston, *Phys. Rev. Lett.*, 4, 505 (1960).

研究速報・Short Communication

Densification of Hydroxyapatite by Hot Isostatic Pressing

Kazushi HIROTA, Yasutoshi T. HASEGAWA and Hideki MONMA

(National Institute for Research in Inorganic Materials)
1-1, Namiki, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 305)

[Received July 17, 1982]

HIP 法によるハイドロキシアパタイトの焼結

広 田 和 士・長谷川安利・門 間 英 毅

(無機材質研究所)

(1982 年 7 月 17 日受付)

Key-words : Hydroxyapatite, HIP, Densification, Microstructure

Hydroxyapatite ceramics is a considerably attractive material for bone and tooth implants since it closely resembles vertebrate bone and tooth material and it has been proven to be biologically compatible with these tissues^{1), 2)}. Sintering of hydroxyapatite in normal atmospheres begins from about 800°C and terminates at about 1100°~1200°C, and grain growth also occurs at the same time^{3)~5)}. So the properties of the material will degrade in spite of increasing density⁶⁾.

The aim of this paper is to describe the HIP process for making a relatively dense polycrystalline hydroxyapatite which does not show a remarkable grain growth.

Starting material was prepared as follows. A solution of 40 g reagent grade $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 400 ml distilled water was controlled to pH 8.5 with diluted NH_4OH , and kept for

3 h at 40°C, then the precipitate was filtered and dried at 40°C. The product was analysed by X-ray diffraction, thermal gravimetric and chemical analysis. From these analyses, the product was determined to be $\text{Ca}_9\text{H}(\text{PO}_4)_6 \cdot (\text{OH}) \cdot 3.3\text{H}_2\text{O}$. Then $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powder was added to prepare stoichiometric hydroxyapatite $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, which had Ca : P atomic ratio of 1.67. Photographs of the starting powder, observed by scanning electron microscopy (SEM), was shown in Fig. 1. In HIP process⁷⁾, the powder was sealed in two gold capsules and in one capsule 2.7 wt % distilled water was added, and in the other one water was not added. Two capsules were set in the apparatus of HIP. Schematic sketch of the apparatus was shown in Fig. 2. The HIP apparatus used in this study used nitrogen gas. HIPing was carried out under 140 MPa at