実験・技術・調査報告・Report

CaHPO₄·2H₂O の加熱により得られた Ca₂P₂O₇ 粉体の性状と焼結

金澤孝文・永井正幸*・星川 潤**

(東京都立大学 工学部 工業化学科)
 * 現在：武蔵工業大学
 **現在：エプソン (株)

市販試薬の CaHPO₄·2H₂O の加熱により得られた Ca₂P₂O₇ 粉体の性状及びその焼結性を調べた。

CaHPO₄·2H₂O を加熱すると、母塩の形状を保持したまま結晶水の脱離と脱水縮合が進行した。加熱生成物は1次粒子の集合した凝集塊より構成され、更にその1次粒子はより小さい結晶子から構成されていた。加熱による粉体性状の変化が、結晶子の再配列と成長及び1次粒子同士のネック成長により説明された。

粉体の成形体の密度はある圧力以下で成形圧の対数に比例して増加し、それ以上の圧力では不規則に変動しながら低圧側とは異なる傾きをもって増大した。成形体の密度とその圧力依存性は、結晶子、1次粒子及び凝集塊の間に存在する3種類の大きさの異なる空気を基にして説明された。

加熱温度を種々変えて得られた Ca₂P₂O₇ のうち、400°C から 600°C の間で得られた試料が、最も高密度に焼結することが分った。

(1983 年 2 月 16 日受付)

Some Properties and Sintering of Ca₂P₂O₇ Powders Obtained by Pyrolysis of CaHPO₄·2H₂O

Takafumi KANAZAWA, Masayuki NAGAI* and Jun HOSHIKAWA**

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology,
 Tokyo Metropolitan University
 Fukasawa, Setagaya-ku, Tokyo 158
 * Now with Musashi Institute of Technology
 **Now with Epson Co., Ltd.

Some properties and sinterability of Ca₂P₂O₇ powders obtained by pyrolysis of reagent grade CaHPO₄·2H₂O were examined. The samples underwent relief of water of crystallization and then dehydration-condensation, while they still retained their original shapes. The heated samples consisted of agglomerated primary particles, which were comprised of smaller crystallites. The change in properties of powders during heat-treatment was explained in terms of rearrangement and growth of crystallites and neck growth between primary particles. The density of compacts increased in proportion to logarithm of pressure under a certain pressure, whilst it increased irregularly above this pressure with a smaller slope. The density of compacts and its pressure dependence were explained on the basis of three different types of void spaces during pressure treatment. Among the Ca₂P₂O₇ powders obtained at various temperatures, those heated at temperatures between 400°C and 600°C were found to sinter most densely.

[Received February 16, 1983]

Key-words : Sintering, Calcium phosphate, Agglomerated particles, Density of compacts

1. 緒 言

酸化物や複合酸化物の焼結についての研究は今までに数多く報告されている。しかし、リン酸塩の焼結に関する基礎的な研究は少数にとどまっている^{1),2)}。その理由

としては、リン酸塩のような酸素酸塩中のマクロアニオンの物質輸送解析に十分なデータが蓄積されていないことや結晶構造が複雑で単純なモデル化が困難であることなどが挙げられる。

他方、実用的な見地からはリン酸カルシウム⁸⁾やアパタイト⁹⁾がインプラント材料の有望な候補の一つに挙げられ、その焼結や焼結体の生体との親和性が調べられている。更に最近では湿度センサー¹⁰⁾やプロトン導電体¹¹⁾等の電子材料への応用も水酸アパタイトを対象として検討されている。このような応用面からは、任意の組織と構造を持つ焼結体を得る手法を確立することが要請されている。

以上の点から、本報ではリン酸塩のうちピロリン酸カルシウムを取り上げ、原料塩からの加熱生成物の温度変化及び生成物の焼結性について基礎的な知見を得ることを目的として実験を行った。ピロリン酸カルシウムを選んだのは、これがリン酸水素カルシウムの加熱により生成するため、不純物や組成変動の影響が小さく、粉体性状と焼結性の関連を調べるのに適した化合物と考えたからである。

2. 実験

試薬特級 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (小宗化学製) を用いて、電気炉中 $300^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で 100°C おきに 6 時間仮焼した。得られた各試料について、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、熱重量分析、粉末 X 線回折、IR 吸収測定及び窒素を用いた BET 法による比表面積測定をそれぞれ行った。また粉体性状のうち特に粒子径を詳しく検討するため、SEM 径、BET 径及び結晶子径を以下に述べる方法で算出した。SEM 写真からリニアインターセプト法により SEM 径 $D_s(\mu\text{m})$ を $D_s = 1.56 d$ を用いて求めた。式中 $d(\mu\text{m})$ は SEM 写真上での粒子 1 個当たりの長さである。この式は焼結体断面の平均粒径を求めるのに使われるので、凝集塊中での平均粒径もこれに準じて求まるものとした。BET 径 $D_B(\mu\text{m})$ は BET 比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ から球状粒子を仮定して $D_B = 6/\rho S$ より求めた。式中 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ は密度であり、 γ -と β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ については $3.12^{12)}$ 、 α 相については $2.95^{13)}$ とした。後に述べるように γ 相については結晶構造をはじめ物理的性質が未知である。しかし、粉末 X 線回折図形や IR スペクトルから β 相との構造的類似性が推定されるため、一応 γ 相と β 相の密度を同じとした。結晶子径については、X 線の半値幅から結晶性の良い Si を標準物質として Jones の方法¹⁴⁾により得た試料自身の半値幅 β を使って算出した。

仮焼した試料のうち 1000°C 以下で得られた試料はそのままで、また 1100°C 以上で得られた試料はめのう乳鉢で粉砕して、いずれも 200 メッシュ全通とした。焼結用成形体を作製する際に、粉体のみではクラックが生じやすかったので、バインダーとして試料の 1 wt% の P.V.A. を加えて成形した。成形圧は後に述べる密度の圧力依存性を考慮して、 $3.3 \text{ t}/\text{cm}^2$ とした。成形体中のバ

インダーを分解蒸発させるため 500°C で 15 時間保持した後、 1200°C で所定の時間焼成した。仮焼中の組成変動を調べるため、仮焼温度が 600°C 、 900°C 及び 1200°C の各試料について、Ca と P の化学分析をそれぞれ行った。まず、王水溶解法により供試液を作製後、Ca には EDTA キレート滴定法を、P にはバナドモリブデン酸比色分析法を用いて定量した。

3. 結果及び考察

3.1 加熱時の生成相

X 線回折、IR 吸収及び熱重量分析の結果から、本実験で用いた $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の加熱による生成相は、次のように同定された。

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の多形のうち γ 相は準安定相であり、出発原料や処理条件によりその生成温度は大きく変動する。今までのところ γ 相の単結晶や結晶性の良い粉末は得られておらず、結晶構造は解析されていない。粉末 X 線回折データについても、複数の研究者により報告されている強度と格子面間隔の値^{11)~14)}はお互いに異なっている。本実験で得られた γ 相の回折図形は McIntosh の報告した値¹²⁾に近いものであった。

700°C 以上では微量 (数 wt%) の β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成した。化学分析の結果によると、 600°C 、 900°C 及び 1200°C のいずれの温度で仮焼した試料についても、Ca/P 比は 1.02 ± 0.01 であり、わずかではあるが化学量論組成の $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ よりも Ca が多いことが認められた。ただ、温度により Ca/P 比が変わらないことから、P 成分が蒸発したことによる組成変動とは考えにくく、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の合成時に Ca 過剰となっていたと考えられる。例えば、合成時に非晶質リン酸カルシウムの形で混入していて、加熱により結晶化した¹⁵⁾として説明できる。この化学量論組成からのずれは、粉体性状や焼結性に影響する可能性もあるが、その量が少ないため一応影響が無視できるものとした。

3.2 加熱時の粉体性状の変化

出発原料である $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とその 500°C 、 900°C 及び 1200°C での加熱生成物の SEM 写真を、それぞれ図 1 (a), (b), (c) 及び (d) に示す。出発原料は長さ数 μm の柱状粒子からなる $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の大きさの凝集塊から構成される (図 1 (a))。これを加熱すると、SEM 観察の結果から判断するかぎり、母塩の形状を保ったままで結晶水の脱離と脱水縮合が起こる。 500°C (図 1 (b)) と 900°C (図 1 (c)) を比較すると、前者は角ばっており、後者は丸みを帯びているという形態の相違のほ

Fig. 1. Electron micrographs of starting material (a) and samples calcined at 500°C (b), 900°C (c) and 1200°C (d) (bar=5 μ m).

かに、前者の方が後者よりも大きな1次粒子からなっていることが分る。また、1200°Cの加熱生成物(図1(d))では顕著な粒成長により、凝集塊が一体化しているのが観察される。

以上の粒子の形態変化を粒子の大きさに注目して検討するため、 D_s 、 D_B と結晶子径を比較した。 D_s と D_B の加熱時の変化を図2に示す。また、結晶子径を求めるために、 $\beta \cos \theta$ (θ はX線の回折角)を $\sin \theta$ に対してプロットしたのが図3である。更に D_s 、 D_B と結晶子径の値を表1にまとめて示す。

Fig. 2. Temperature dependence of particle sizes determined by SEM and BET adsorption.

これらの値を総合して考えると、加熱時の粒子形態の変化は次のように推定される。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶水の脱離と脱水縮合は400°Cまでに完了する。600°CまではSEM観察から認められるように、1次粒子径は母塩のそれとほぼ同じである。しかし、 D_B はそれよりも小さく見積もられ、1次粒子が更に小さな結晶子からなることを示唆する。この小さな結晶子同士を隔てるすき間の大きさは、吸着する窒素分子が入り込むには十分大きく、かつSEMの分解能以下(数十〜数百Å)と考えられる。600°Cでの仮焼物は結晶子径が D_B よりも小さ

Fig. 3. $\beta \cos \theta$ vs. $\sin \theta$ plot for samples calcined at various temperatures.

Table 1. Comparison of particle and crystallite sizes for samples calcined at various temperatures.

Calcination temperature (°C)	SEM (μm)	BET (μm)	Crystallite size (μm)
500	0.90	—	<0.1
600	0.83	0.42	<0.1
700	0.35	0.65	0.1
800	0.41	0.90	—
900	0.44	1.47	0.2
1000	0.59	—	—
1100	0.67	—	—
1200	10-40	4.44	—

く、結晶子同士のすき間のすべてには窒素分子が入り込めないような幾何学的配置をとっていると推定される。更に温度が高い 700°C では D_s が 600°C よりも小さくなる。これは 1 次粒子を構成している結晶子の再配列あるいは成長により部分的に収縮が起こり粒子間にクラックが生じ、それが SEM で観察できるほど大きくなったとして説明される。それと同時に、窒素分子が入り込めるすき間の総表面積は減少するため、 D_B が増大したものと思われる。700°C 以上では引き続き結晶子の再配列と成長が起きた。r 相から β 相へ転移する際に特に粒子形態や大きさが不連続に変わることは認められなかった。これは両相の密度が同程度であることによるものであろう。1200°C ではそれ以下の温度で認められた 1 次粒子間のすき間はなくなり、凝集塊が一つの粒子として観察された。

3.3 仮焼物の成形性

粉体加圧時の成形密度は、粒子の形状、大きさとその分布等を反映する。経験的に粉体成形時の圧力 P と気孔率 p の間に次の関係が見いだされている¹⁶⁾。

$$\ln P = \ln P_0 - bp \tag{1}$$

P_0 : 粉体を相対密度 100% に成形するのに要する圧力

b : 定数

600°C、900°C 及び 1200°C で仮焼した試料の密度と圧力の関係を図 4 に示す。いずれも折れ曲がり点以下の圧力範囲では、圧力とともに直線的に密度が増加し、(1) 式を満足する。また、仮焼温度が高いほど密度は大きく、折れ曲がり点は高圧側にずれる。

以上の充てん特性を粉体間の空げきに注目して考えてみたい。一般に加圧時の空げきには 3 種類あるとされる。すなわち、結晶子同士のすき間 r_1 、1 次粒子間のすき間 r_2 及び凝集塊の間のすき間 r_3 である。その大きさは $r_3 > r_2 > r_1$ の順である。仮焼温度が低いときは、表 1 に示されるように、結晶子と 1 次粒子は小さいので、 r_1 と r_2 が小さくかつ数が多いため、同じ圧力で成

Fig. 4. Density of compacts as a function of pressure for samples calcined at various temperatures.

形しても、仮焼温度が高い試料よりも密度は低くなる。一方、仮焼温度が高いと 1 次粒子内部の結晶子の再配列と成長及び 1 次粒子間のネック成長により r_1 と r_2 は数が減り、成形時の密度は増大する。折れ曲がり点以上では、密度が圧力に対して不規則に変動しながら増大しており、充てん機構が複雑であることを示唆している。一般的には折れ曲がり点は疎な充てんをしている部分の弱い所が破壊され始める圧力とされている。したがってここでは、SEM で認められた凝集塊が破壊され始める圧力 (r_2 の数と大きさが減少し始める圧力) と考える。低温仮焼物は 1 次粒子同士のネック径が小さく、粒子同士の結合を破壊するのに要する圧力は小さくすむと考えられる。1200°C での仮焼物には凝集塊が存在しないのに折れ曲がり点が認められる。これは不規則な形をした粒子の最も弱い部分が破壊される圧力、として説明される。

3.4 仮焼物の焼結性

600°C、900°C 及び 1200°C で仮焼した試料を 1200°C に保ったときの密度の経時変化を図 5 に示す。1 時間保持後の密度増大は 600°C で最大で、次に 900°C であり、1200°C ではほとんど変化がない。本実験の試料調製条

Fig. 5. Density change with firing time for samples calcined at various temperatures.

件下では、成形時の密度はち密化を推定する指標とはならない。この期間は主に結晶子の再配列と成長それに1次粒子同士のケイ部成長が進行していると考えられるので、結晶子や1次粒子が小さいほど密化の駆動力が大きいと言える。したがって、仮焼温度をできるだけ低くして結晶子や1次粒子を小さくすることが、ち密な焼結体を得る一つの条件である。

次に、図6(a),(b)及び(c)に600°C、900°C及び1200°Cで仮焼した試料の焼結体の破断面をそれぞれ示す。600°C仮焼物の焼結体中には直径1 μ m程度の球状の気孔が均一に分散している。900°Cでは気孔の大きさが600°Cよりも少し大きい点を除いては、600°Cと試料

(a)

(b)

(c)

Fig. 6. Fracture surfaces of sinters calcined at 600°C (a), 900°C (b) and 1200°C (c) (bar=10 μ m).

Fig. 7. Relationship between density of sinter and calcination temperature.

と大きな差は認められない。両者の密度の差 (600°C で 2.6 g/cm³ であるのに対して、900°C では 2.4 g/cm³) は、この気孔の大きさの差によると考えられる。これから仮焼温度を低くすることは、結晶子と1次粒子を小さく抑えることのほかに、成形体中の空げき径を小さくすることにつながる事が推察される。

次に 300°C から 1200°C の間で仮焼した試料を 1200°C で9時間焼成したときのかさ密度を図7に示す。仮焼時の粉体性状の変化の考察から予想されるように、仮焼温度の低い 400°C から 600°C で最もかさ密度の大きい焼結体が得られた。300°C では CaHPO₄ の脱水縮合が開始する温度以下のため密度が低くなったものと推定される。以上の形状因子のほかに、400°C から 600°C の間では生成相が γ 相であるためその影響も考えられる。しかし、図3の傾きから求めた格子不整の大きさは温度の効果以上に変化しないことや、 γ 相と β 相の間に結晶構造の大きな相違はないと推定されることから、 γ 相であることの影響は小さいものと推察される。

4. 総 括

市販の CaHPO₄·2H₂O の加熱・脱水縮合により生成した Ca₂P₂O₇ 粉体の性状及びその焼結性を調べた結果以下のことが分った。

(1) CaHPO₄·2H₂O を加熱すると、母塩の形状を保ったままで結晶水の脱離と脱水縮合が起こることが SEM 観察により認められた。

(2) 加熱時の粉末性状が、粉体粒径を中心にして調べられた。その結果が結晶子の再配列と成長及び1次粒子同士のネック成長により説明された。

(3) 得られた粉体の成形密度はある圧力以下で成形圧の対数に比例して増加し、それ以上の圧力では不規則に変動しながら低圧力側と異なる傾きをもって増大することが判明した。成形密度とその圧力依存性は、結晶子、1次粒子及び凝集塊の大きさの異なる種類の空げき

が存在するとして理解された。

(4) $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から仮焼により得られた $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は、 400°C から 600°C の間で加熱したときに最も密度が高く焼結することが分った。

謝 辞 本研究の一部は文部省科学研究費補助金・試験研究(2)及び大倉和親記念財団研究助成金を用いて行った。ここに感謝の意を表します。

(本研究の一部は第16回窯業基礎討論会で発表した。)

文 献

- 1) M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay and R.H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027-35 (1976).
- 2) T. Kijima and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 455-60 (1979).
- 3) M. Akao, H. Aoki, K. Kato and A. Sato, *J. Mater. Sci.*, **17**, 343-46 (1982).
- 4) W.R. Rao and R.F. Boehm, *J. Dent. Res.*, **53**, 1351-54 (1974).

- 5) 武藤勝俊, 小峰義治, 沢田隆夫, 電子通信学会技術研究報告, 電子デバイス, **80**, 17-23 (1980).
- 6) T. Takahashi, S. Tanase and O. Yamamoto, *Electrochim. Acta*, **23**, 369-73 (1978).
- 7) M.I. Mendelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443-46 (1969).
- 8) N.C. Webb, *Acta Cryst.*, **21**, 942-48 (1966).
- 9) C. Calvo, *Inorg. Chem.*, **7**, 1345-51 (1968).
- 10) H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", John Wiley & Sons (1974) p. 618-708.
- 11) P.W. Ranby, D.H. Mash and S.T. Henderson, *Brit. J. Appl. Phys.*, **6**, S 18-25 (1955).
- 12) A.O. McIntosh and W.L. Jablonski, *Anal. Chem.*, **28**, 1424-27 (1956).
- 13) JCPDS カード, No. 15-197.
- 14) J.A. Parodi, R.L. Hickok, W.G. Segelken and J.R. Cooper, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 688-92 (1965).
- 15) T. Kanazawa, T. Umegaki and N. Uchiyama, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **32**, 399-406 (1982).
- 16) D.E. Niesz and R.B. Bennett, in "Ceramic Processing Before Firing", Ed. by G.Y. Onoda Jr. and L.L. Hench, John Wiley & Sons (1978) p. 61-73.

ノート・Note

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 混合物からの $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の生成

蔣 志華・木村敏夫・山口 喬*

(慶応義塾大学 理工学部 応用化学科)

(1983年1月10日受付)

Formation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ from $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Mixtures

Ziang-Zhu HUA, Toshio KIMURA and Takashi YAMAGUCHI

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama-shi 223)

[Received January 10, 1983]

Key-words : $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Bi_2O_3 , Solid state reaction

ピスマス層状化合物の多くは、高いキュリー点をもつ強誘電体であり、電気的特性及び結晶化学的観点から興味をもたれている¹⁾。その中でも、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の物理的性質は、単結晶及び焼結体について良く調べられている。一方、 Bi_2O_3 と TiO_2 から $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が生成する反応については、反応物から直接 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ が生成し²⁾、その生成速度に拡散律速をモデルとした速度式が適用でき、活性化エネルギーは $255\text{ kJ/mol}^{3)}$ 及び $110\sim 118$

$\text{kJ/mol}^{4)}$ であることが報告されているにすぎない。著者らは、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の生成過程において中間生成物が生成することを見出した。本研究の目的は、それぞれ2種類の Bi_2O_3 と TiO_2 を用い、粉体特性が中間生成物及び $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の生成に及ぼす影響を調べることにある。

図1に、使用した $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 及び TiO_2 (ルチル) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。 Bi_2O_3 (A) は1次粒子径 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ で、針状の粒子であり、 Bi_2O_3 (B)