酢酸カルシウムを用いた水酸化アパタイトの合成とその粉体特性[†]

二上俊郎・岡元豊重

(秩父セメント(株))

Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Calcium Acetate

Toshiro FUTAGAMI and Toyosige OKAMOTO

(Chichibu Cement Co., Ltd.
1-1, Tukimi-cho 2-chome, Kumagaya-shi 360)

Ultrafine powder of pure hydroxyapatite was synthesized by the reaction of $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ at 40°C for 3 h. The powder particles had a specific surface area of $177 \text{ m}^2/\text{g}$ and were platy. The dependence of composition and sinterability on the Ca/P molar ratio in starting solutions was studied. When the Ca/P molar ratio was 1.68, stoichiometric powder with fairly good sinterability was obtained. A highly-densified and translucent hydroxyapatite body was obtained when the powder was sintered at 1000°C for 1 h after calcination at 700°C for 3 h and ultrasonic treatment.

[Received February 16, 1987; Accepted April 21, 1987]

Key-words: Hydroxyapatite, Calcium acetate, Ultrasonic treatment, Sintering, Translucency

1. 緒 言

水酸化アパタイト (HAp) は組成、構造が骨に近いことから生体用材料として研究されている¹⁾。特に人工歯根用に緻密な高強度焼結体の開発が望まれている。このような材料の設計を行う場合、高純度で気孔や異常成長した粒が無い微構造を持つ焼結体を得ることが目標となる。これは透光性セラミックスの材料設計と一致している²⁾。このような焼結体を得る原料粉末の合成法の設計を行う場合、(1) 高純度、(2) 粒径が小さく均一、(3) 凝集が少ない等が重要な条件となる³⁾。また水酸化アパタイトは 1050°C 以上の熱処理ではその物性で重要な役割を果たす OH 基の一部が消失しオキシヒドロキシアパタイトに変化する⁴⁾ことから 1000°C 以下で焼結する粉末が望ましい。

これらを参考にし、実験を行うにあたり次のような指針をたてた。合成法としては、湿式、乾式、水熱等がある⁵⁾が、微粒子が得やすいという理由で湿式法を用いることにする。粒子の均一性に関しては、反応溶液の pH 変化が重要であると考えられる。一般には、沈殿の析出過程で短時間内に pH の大きな変化が起こる⁶⁾が、緩衝作用のある溶液を使用し pH の変化が少なければ、粒子の均一性が大きくなると考えられる。湿式法での原料として一般には、硝酸カルシウムとリン酸水素二アンモニウム^{7), 8)}、酸化カルシウムとリン酸⁴⁾などが用いられているが、酢酸とアンモニアの緩衝作用が期待される酢酸カルシウムとリン酸水素二アンモニウムを用いることにする。また酢酸カルシウムの溶解度は $35 \text{ g}/100 \text{ g}$ (20°C)

と大きく、効率の点からも好ましい。微粒子は凝集しやすいが、粉体プロセスでその問題を解決することにし、できるだけ微細粒子を得る条件を実験より決定する。

以上のような指針に基づいて水酸化アパタイトの合成方法の検討を行った結果、透光性を示す優れた焼結体を得る易焼結性の水酸化アパタイト粉末の合成方法を確立したので、その粉体の特性および焼結体の特性と併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 粉体の調製

出発原料として、酢酸カルシウム (関東化学, 特級)、リン酸水素二アンモニウム (関東化学, 特級)、pH 調整用にアンモニア水 (関東化学, 特級) を用いた。使用したイオン交換水は、 N_2 ガスをバブリングして脱炭酸したものを用い、反応中も N_2 ガスをバブリングした。

まず 0.6 mol/l のリン酸水素二アンモニウム溶液を 500 ml 調製した。次に酢酸カルシウム溶液は上記溶液中のリン分に対し Ca/P モル比で $5/3, 1.67, 1.68, 1.69, 1.70$ となるように 5 種類作製した。なお、そのときアンモニア水 60 ml を加え全量が 2 l になるように調製した。

リン酸水素二アンモニウム溶液を 20 分かけて酢酸カルシウム溶液に滴下し、その後 3 時間反応させた。なおそれぞれの溶液は一定温度に保たれ、酢酸カルシウム溶液は常に攪拌されている。反応後濾過し、凝集を防ぐためエタノール 2.5 l に分散し 10 時間攪拌した。再び濾過し、それを乾燥したものを仮焼し焼結体用粉末とした。

[†] セラミックス (粉体) の材料設計の第 1 報とする。

2.2 pH 測定および粉体の評価

pH 測定には、東亜電波工業の HM-7B を使用した。粉末の定性には、理学電気製回折対陰極型 X 線回折装置 (RU-200) を使用し、Cu K α , Ni フィルターで測定した。門間等⁹⁾は、アパタイトの化学量論からのカルシウム不足と 1000°C、1 時間でのリン酸三カルシウム (TCP) への熱分解性ととの密接な関係を報告している。そこで本実験では、1000°C、1 時間での TCP の生成、および CaO の有無を粉末 X 線回折結果より調べ、化学量論性を検査した。粒子の比表面積はマイクロメリティクス製アキュソープ 2100 E を使用し BET 法により測定した。粒子の形態観察には日本電子製透過型電子顕微鏡 (TEM) JEM-2000 EX を使用した。赤外吸収 (IR) スペクトルは日本分光製 FT-IR-3 を使用し KBr 錠剤法を用いた。

2.3 焼結体の作製

仮焼粉末 40 g を 2 l のエタノール中で日製産業製超音波ホモジナイザー US-1200 (1.2 kW) を使用し 4 時間処理した。処理後の仮焼粉末約 7 g を、2 t/cm² の圧力でラバープレスし直径約 1 cm 長さ 6 cm の成形体を作製し、昇温速度 10°C/min で、900°, 1000°, 1100°C で 1 時間焼成した。

2.4 焼結体の評価

密度測定は、水を使ったアルキメデス法により測定し、理論密度を 3.156 g/cm³ として相対密度を求めた。焼結体の観察には、日本電子製走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-25 S を使用し、最も透光性のある焼結体について日立ダブルビーム分光光度計 220 で可視光域についての光透過率を測定した。

3. 結果と考察

3.1 粉末の合成

3.1.1 反応溶液の pH の変化

この反応の反応式は、次のように表される。

酢酸カルシウム溶液の pH は 7.6、これにアンモニアを加えたものが 11.0、またリン酸水素二アンモニウムは 8.7 であった。酢酸カルシウム溶液の pH はリン酸水素二アンモニウム滴下後数分で 9.0 の一定値を示した。この反応の場合、酢酸が弱酸であり、アンモニアが強アルカリであるのでそれらが緩衝作用を及ぼしていると考えられる。得られた結果は pH の急激な変化を示さないという緒言に述べた設計指針を満足させるものであった。

3.1.2 反応溶液の Ca/P モル比と析出物の組成

反応溶液の Ca/P モル比が析出物の組成にどのような影響を与えるかについて検討した。それぞれの Ca/P

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the precipitates fired at 1000°C.

Ca/P molar ratio : (1) 5/3, (2) 1.68, (3) 1.70

Fig. 2. Relationship between specific surface area and reaction temperature.

モル比について 40°C で反応を行った。析出物を 1000°C で 1 時間保持したものの粉末 X 線回折図を図 1 に示す。Ca/P モル比が 5/3 では反応時間が 24 時間でも分解して TCP ができる、すなわちカルシウムが化学量論より不足する傾向にある。Ca/P モル比が 1.67, 1.68, 1.69 は、X 線回折による違いはなく、TCP, CaO それぞれのピークは認められず、化学量論組成に近いアパタイトが生成したと考えられる。また 1.70 では CaO のピークが現れた。1.67, 1.68, 1.69 のものは化学分析ではその測定誤差の範囲内でアパタイト組成であった。反応溶液と合成粉末の Ca/P モル比が異なるのは、反応が不十分、あるいは過剰中に Ca 分が散逸したため等の理由が考えられるが、溶液と合成粉末のカルシウムとリンの化学分析からは、分析精度に問題がありはったことは分からなかった。化学分析からは他

Fig. 3. Transmission electron micrographs of the precipitates.
Reaction temperature : (A) 40°C, (B) 60°C, (C) 80°C

の金属イオン等の不純物は検出されなかった。

以下 Ca/P モル比 1.68 について実験を行った。

3.1.3 反応温度

図 2 に反応温度の違いによる比表面積変化の結果を示した。40°C で 177 m²/g, 60°C で 106 m²/g, 80°C で 78 m²/g と反応温度が高くなるにつれて比表面積は、小さくなる。比表面積と温度との関係は、一般の湿式反応と同様のものである。また、この 40°C での比表面積 177

m²/g は、これまでの他の文献値^{10), 11)}と比較して大きな値である。それぞれの温度での TEM 写真を図 3 に示す。粒子の形態には大きな違いはないが、高温になるにつれて自形がはっきりしてくる。

指針に従い以下 40°C で反応を行った。

3.1.4 析出物の変化

析出物の観察を TEM で行った結果を図 4 に示す。濃度による違いを比較するために濃度を 1/10 にした場合もあわせて観察した。それぞれ滴下直後に球状の析出物ができ、やがて極く小さな板状のものに変化している。1/10 の濃度では滴下後 20 分 (滴下終了時) にこの変化は観察されるが、通常の濃度では観察されず、濃度の高いほうが反応時間がかかることが分かる。硝酸カルシウムや、水酸化カルシウムでは、このような粒子の形態の変化は報告されていないので、酢酸イオンの影響、たとえば溶液中のカルシウムと錯イオンの形成や析出物への酢酸イオンの吸着といったことが考えられる。

図 5 に反応時間による比表面積変化を示す。反応時間は滴下終了時を基準にした。1 時間以降は、ほぼ一定と考えられる。

3.1.5 析出物の IR

合成された粉末と、これを 700°, 1000°C の各温度で 1 時間保持したときの IR スペクトルを図 6 に示す。3400 cm⁻¹ の H₂O (吸着水あるいは構造水) のピーク¹²⁾は温度が高くなるほど減少の傾向にあるが、3575 cm⁻¹ の OH 基のピーク^{12), 13)}は 1000°C でもはっきりしたものが見られる。

3.2 粉末の焼結特性

3.2.1 仮焼温度

仮焼温度の検討を 600°, 700°, 800°C で各 3 時間仮焼した粉末についておこなった。ラバープレスしたそれぞれの成形体密度は、52%, 55%, 55% であった。1000°C, 1 時間焼成した結果 600°C のものは、ひび割れが起こり、700°, 800°C それぞれの相対密度は、99.8%, 94.2% であった。以上より仮焼温度を 700°C とした。その粉末の TEM 写真を図 7 に示す。粒子は丸みを帯びて、大きさは 20~50 nm である。この粉末の BET による比表面積は 46 m²/g であった。

3.2.2 超音波処理の効果

仮焼後の粉碎方法として (1) 超音波処理, (2) ボールミル処理 (仮焼粉末 20 g にエタノール 200 ml を加えてアルミナボールミル (内容量 400 ml, アルミナボール 250 g) で 24 時間粉碎する。), (3) 処理を行わないもの、についてその焼結特性を調べた結果を図 8 に示す。特に焼成温度 900°C で違いがはっきり現れ、それぞれ相対密度は、95.6%, 75.6%, 66.7% であった。これは、ボールミルによる粉碎では得られる粉末の形状が不規則であったり、粒度分布幅が広い等の問題点があるが、超

Fig. 4. Transmission electron micrographs of the precipitates.

Ca/P molar ratio : 1.68

Phosphor concentration : (A) 0.6 mol/l, (B) 0.06 mol/l

Dropping time+reaction time : (1) 1 min+0, (2) 20 min+0, (3) 20 min+1 h

音波ではその空洞化現象による衝撃破壊作用が、部分的に弱く焼結した箇所に働き、個々の粒子の形を生かしたまま解砕することが可能であるためではないかと考えられる。

超音波処理のプロセスにより凝集の問題点が解消したと考えられる。

3.2.3 溶液の Ca/P モル比と焼結性

反応溶液の Ca/P モル比が析出物の組成に及ぼす影響を 3.1 節で考察したが、ここではその焼結性に及ぼす影響について調べてみた。結果を図 9 に示す。TCP が生成する Ca/P モル比 5/3 が焼結性は最も悪い。Ca/P

モル比 1.67, 1.68, 1.69 までは X 線回折による定性ではいずれもアパタイトだけであったが、その焼結性には差が現れた。X 線回折や化学分析では測定できない化学量論組成からのズレが焼結性に影響を与えていると考えられる。1.70 は CaO を含むが焼結性には、あまり影響を与えていなかった。

3.2.4 焼結体の透光性

反応溶液の Ca/P モル比が 1.68 と 1.69 から得られた 1000°C の焼結体は透光性を示した。特に 1.68 の条件のものの透光性は、図 10 に示すように優れていた。試料は厚さ 3 mm で、1 μ m のダイヤモンドペーストで

Fig. 5. Specific surface area as a function of reaction time at 40°C.

Fig. 6. IR spectra of HAp.
(1) As-prepared and calcined at (2) 700°C, (3) 1000°C

Fig. 7. Transmission electron micrograph of the particles calcined at 700°C for 3 h.

Fig. 8. Relationship between sinterability and treatment after calcination.

Fig. 9. Relationship between sinterability and Ca/P molar ratio.

Fig. 10. Photograph of translucent HAp body sintered at 1000°C for 1 h.
Thickness=3 mm

Fig. 11. Optical transmission spectrum of HAp body sintered at 1000°C for 1 h.

Fig. 12. Scanning electron micrograph of fracture surface of HAp body sintered at 1000°C for 1 h (citric acid etched).

研磨してある。同じ試料の可視光域での透過率を測定した結果を図 11 に示す。透過率は、波長 900 nm で 54% であり、波長が短くなるにつれて減少し 350 nm でほぼ 0 になる。試料の破断面をクエン酸溶液でエッチングして粒界を現した SEM 写真を図 12 に示す。Jarcho 等⁸⁾は、フィルターケーキを 1100°C、1 時間で焼成し相対密度 99.6%、平均粒径 0.284 μm の半透明の焼結体を、また静水圧加圧成形体からは Kijima 等⁴⁾が 1150°C、3 時間で相対密度 99.4%、平均粒径 1.59 μm の焼結体を得ているが、本実験では、Jarcho 等の試料と同等の物性を持つ半透明な試料をさらに低い焼成温度でかつ静水

圧加圧成形体から得ることができた。

4. 総 括

酢酸カルシウムとリン酸水素二アンモニウムからのアパタイト粉末の合成方法について検討した。合成条件や粉体の処理方法を検討した結果、つぎのような結論を得た。

(1) Ca/P モル比が 1.68 で、温度 40°C で 3 時間反応させたものは、比表面積 177 m^2/g でアパタイト組成であった。

(2) (1) で得られた粉末を 700°C で仮焼し、その後超音波処理をおこなったものは、焼成温度 900°C、1 時間で相対密度 95.6%、1000°C で 99.8% と焼結性に優れていた。

(3) 1000°C、1 時間の焼成で得られた試料は透光性を示した。

(4) 緒言に述べた高密度焼結体を得るための原料粉体に関する材料設計が正しいことが示された。

文 献

- 1) 加藤一男, 青木秀希, 石膏と石灰, [162] 195-200 (1979).
- 2) 日本化学会編, “機能性セラミックスの設計”, 学会出版センター (1984) pp.179-84.
- 3) 日本化学会編, “機能性セラミックスの設計”, 学会出版センター (1984) pp.125-26.
- 4) T. Kijima and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 455-60 (1979).
- 5) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, セラミックス, **10**, 461-68 (1975).
- 6) 金澤孝文, “無機リン化学”, 講談社サイエンティフィク (1985) p. 81.
- 7) S. Larsen and A.E. Widdowson, *Experientia*, **27**, 483-85 (1971).
- 8) M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay and R.H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027-35 (1976).
- 9) H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15-24 (1981).
- 10) J.A.S. Bett, L.G. Christner and W.K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5535-41 (1972).
- 11) N.C. Blumenthal, A.S. Posner and J.M. Holmes, *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1181-90 (1972).
- 12) 門間英毅, 上野精一, 堤 正幸, 金澤孝文, 窯協, **86**, 590-96 (1978).
- 13) G. Montel, G. Bonel, J.C. Heughebaert, J.C. Trombe and C. Rey, *J. Cryst. Growth*, **53**, 74-99 (1981).