噴霧熱分解法により調製した水酸アパタイト粉体の性質に及ぼす出発物質の影響

相澤 守・板谷清司・F. S. Howell・岸岡 昭

上智大学理工学部化学学科, 102 東京都千代田区紀尾井町 7-1

Effects of Starting Materials on Properties of Hydroxyapatite Powders Prepared by Spray-Pyrolysis Technique

Mamoru AIZAWA, Kiyoshi ITATANI, F. S. HOWELL and Akira KISHIOKA

Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Sophia University, 7-1, Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102

Nine kinds of spraying solutions with a Ca/P ratio of 1.67 were prepared by mixing calcium sources ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) and phosphorus sources ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 and $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$). Apatites powders were obtained by spray-pyrolysing the resulting solutions at 600°C ; some properties of the obtained powders were examined. The stoichiometric hydroxyapatite (HAp) was obtained by spraying the solutions containing $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_3PO_4 systems. As the solutions containing CaCl_2 were sprayed, chloroapatite (CAp) and $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ were formed; $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ was changed into CAp during heating at 600°C . The carbonate-containing HAp was formed when the solutions containing $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - H_3PO_4 systems were sprayed. When $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ was used as a phosphorus source, the Ca/P ratio of the apatites was below 1.67. The powder derived from $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ system showed the best sinterability among the powders examined; the relative density of the sintered body fired at 1150°C for 5h reached ~96%.

[Received July 26, 1995; Accepted November 13, 1995]

Key-words : Spray-pyrolysis technique, Hydroxyapatite, Chloroapatite, Carbonate-containing hydroxyapatite, Sinterability

1. 緒 言

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp) は骨や歯などの生体硬組織と類似した組成を有する無機化合物である。HAp を生体内にインプラントした場合、生体骨と化学的に結合することから、生体硬組織代替材料としての応用が期待され、一部実用化されている^{1),2)}。また、HAp は生体材料以外にも、イオン交換体³⁾、クロマトグラフィー用充填剤⁴⁾、固体電解質⁵⁾、アルコールの脱水素触媒⁶⁾及び蛍光材料⁷⁾などへの応用が可能であるため、種々の分野において盛んに研究されている。

HAp の合成法は乾式法及び湿式法に大別できる⁸⁾。一般的に、乾式法はカルシウム塩とリン酸塩とを HAp の化学量論比 (Ca/P=1.67) になるように混合し、それを水蒸気雰囲気下で加熱することにより HAp を調製する方法であり、化学量論組成の粉体を得られやすい。また、湿式法は塩基性にした Ca^{2+} を含む溶液に PO_4^{3-} を含む溶液を加え、かくはん・熟成させる方法である。この方法により調製された HAp 粉体は優れた焼結性を示すが、調製条件を厳密に制御しないと、化学量論組成の HAp 粉体を調製することは難しい。

一方、噴霧熱分解法は金属塩を含有する溶液を微細な液滴とし、それを高温に加熱した雰囲気中に導入し、瞬間的に溶媒の除去及び熱分解を起こさせて粉体を得る方法である^{9),10)}。この方法により得られた粉体は組成が均一で、粒度分布が狭いなどの特徴があり、HAp のような組成制御

の困難なセラミックス原料粉体を調製するのに適した方法である。

噴霧熱分解法による HAp 粉体の合成例には井上と小野¹¹⁾及び著者ら^{12),13)}の報告がある。井上と小野は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_3PO_4 - CH_3OH - HNO_3 - H_2O 系、著者らは $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - HNO_3 - H_2O 系の試料溶液をそれぞれ噴霧熱分解することにより化学量論組成の HAp 粉体を調製した。また、著者らは本法により HAp 以外のリン酸カルシウム、すなわち β -リン酸三カルシウム (β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; β -TCP)^{13),14)}、二リン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)^{13),15)}及びメタリン酸カルシウム ($\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$)^{13),15)}粉体を合成し、 P_2O_5 含有量の多いメタ組成の場合を除き、調製した粉体の組成が化学量論組成とはほぼ一致することを報告した。しかしながら、試料溶液を構成する出発物質 (Ca 及び P 原料) の違いが噴霧熱分解によって生成する HAp 粉体の性質にどのような影響を及ぼすのかいまだ明らかにされていない。

本研究では、種々のカルシウム塩及びリン酸塩から調製した試料溶液を噴霧熱分解して得た粉体の結晶相、加熱変化及び焼結性を調べ、生成した HAp 粉体の性質に及ぼす出発物質の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料溶液の調製及び液滴径の算出

出発物質は Ca の原料として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot$

Table 1. Some Properties of Spraying Solutions

No.	Ca source	P source	Solvent (mol·dm ⁻³)	pH	Density (g·cm ⁻³)	Viscosity (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	Surface tension (10 ⁻³ N·cm ⁻¹)	Droplets size (μm)
1	Ca(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	HNO ₃ (0.4)	1.40	1.086	1.1213	81.14	5.95
2	Ca(NO ₃) ₂	H ₃ PO ₄	H ₂ O	0.96	1.071	1.1285	80.74	5.98
3	Ca(NO ₃) ₂	PO(OCH ₃) ₃	H ₂ O	3.04	1.071	1.1365	65.86	5.40
4	CaCl ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	HCl (0.3)	2.06	1.064	1.1535	83.73	6.11
5	CaCl ₂	H ₃ PO ₄	H ₂ O	0.93	1.058	1.1550	79.62	5.98
6	CaCl ₂	PO(OCH ₃) ₃	H ₂ O	3.08	1.050	1.1615	66.03	5.46
7	Ca(CH ₃ COO) ₂	(NH ₄) ₂ HPO ₄	HNO ₃ (1.3)	1.62	1.094	1.2658	66.55	5.37
8	Ca(CH ₃ COO) ₂	H ₃ PO ₄	HNO ₃ (0.5)	1.43	1.077	1.2678	67.48	5.45
9	Ca(CH ₃ COO) ₂	PO(OCH ₃) ₃	H ₂ O	7.44	1.048	1.4753	65.93	5.47

2H₂O 及び Ca(CH₃COO)₂·H₂O を、P の原料として (NH₄)₂HPO₄, H₃PO₄ 及び PO(OCH₃)₃ を使用した。これらの Ca 及び P 原料を組み合わせて Ca/P 比が1.67になるように 9 種類の溶液を調製した。調製時に沈殿が生成した場合には硝酸あるいは塩酸を加えて溶解させた。それらの調製条件を表 1 に示す。なお、試料溶液の濃度は Ca 原料を 0.50 mol·dm⁻³, P 原料を 0.30 mol·dm⁻³ とした。

試料溶液の pH は東亜電波製 pH メーター (HM-18B), 粘度はオストワルド粘度計, 表面張力はデュヌーイ表面張力計, 密度はピクノメーター法によりそれぞれ測定した。なお、粘度及び密度の測定は 25.0±0.1°C に調節した恒温槽内で行った。得られた値を表 1 に示す。

これらの値を以下の式に代入することによって二流体ノズルから噴出された液滴径を算出した¹⁶⁾。

$$D_p = 585 (\sqrt{\sigma} / v \sqrt{\rho_l}) + 597 (\mu / \sqrt{\sigma \rho_l})^{0.45} (1000 Q_l / Q_a)^{1.5} \quad (1)$$

ここで, D_p : 液滴径 (μm), σ : 表面張力 (10⁻³ N·m⁻¹), ρ_l : 密度 (g·cm⁻³), v : 溶液噴出速度 (m·s⁻¹), μ : 粘度 (P), Q_l : 液量 (m³·s⁻¹) 及び Q_a : 空気量 (m³·s⁻¹) である。

2.2 装置及び粉体の合成

本研究のような合成法の場合、液滴の噴霧条件や熱分解温度などによって得られた粉体の性質が変化する可能性があるため、今回は既報¹²⁾で最適化した HAp の調製条件を適用して粉体合成を行った。すなわち、実験装置は既報^{13)~15)}と同様のものを用い、アトマイザーである二流体ノズル (オリフィス径: 0.5 mm) にコンプレッサーから圧縮空気を送り込み、試料溶液を霧状にし、600°C に加熱した管状炉 (内径 10 cm, 高さ 1 m) 中に導入した。噴霧熱分解により得られた粉体は捕集部 (試験管型濾紙) で回収した。収率は 30~40% であった。

2.3 合成粉体のキャラクタリゼーション

合成粉体の結晶相は理学電機製 RAD-IIA 型粉末 X 線回折装置 (XRD; Cu 管球及び Ni フィルター, 印加電圧 40 kV 及び管電流 25 mA) を用いて調べた。各粉体の Ca 及び P 含有量は蛍光 X 線分析装置 (XRF; 島津製作所製, SFX-1200; 40 kV, 70 mA) を用いて決定した。FT-IR スペクトルの測定は KBr を用いた拡散反射法により行った

(赤外分光器; 島津製作所製, 8200D)。測定範囲は 400~4000 cm⁻¹ とした。粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, S-430) を使用して観察した。

2.4 合成粉体の加熱による相変化

電気炉 (空气中) 中で 600, 800, 1000 及び 1200°C まで加熱した各合成粉体約 0.3 g に対して XRD 及び FT-IR の測定を行った。昇温速度は 10°C·min⁻¹ とした。

2.5 合成粉体の焼結性

合成粉体の焼結性について以下の三つの方法で検討した。

(1) 熱膨張収縮率の測定: 合成粉体約 0.1 g を成形圧 230 MPa で直径 5 mm, 高さ約 3 mm の円柱状に一軸加圧成形した。得られた成形体の収縮率を高温型熱機械分析装置 (TMA; 理学電機製, TAS-100) を用いて測定した (雰囲気: 空気)。昇温速度は 10°C·min⁻¹ とし、標準物質には α-Al₂O₃ 焼結体を用いた。

(2) 相対密度の測定: 合成粉体約 0.3 g を成形圧 100 MPa で直径 10 mm, 高さ約 3 mm の円板状に一軸加圧成形 (2 回成形) したのち、150 MPa で静水圧プレスした。得られた成形体を電気炉中で 1050, 1100, 1150 及び 1200°C でそれぞれ 5h 焼成した (雰囲気: 空気)。昇温速度は 10°C·min⁻¹ とした。相対密度は得られた焼結体のかさ密度と HAp 及び塩素アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂: CAp) の理論密度 (それぞれ 3.16 g·cm⁻³ 及び 3.17 g·cm⁻³) に対する割合 (%) として求めた。かさ密度は焼結体の質量と体積から算出した。

(3) 微細構造の観察: 焼結体の破断面を鏡面研磨し、焼成温度よりも 50°C 低い温度で 30 min 熱エッチングしたのち、SEM を用いて各焼結体の微細構造を観察した。撮影した SEM 写真をもとにインターセプト法により焼結体の平均粒径を求めた。

3. 結果と考察

3.1 合成粉体のキャラクタリゼーション

出発物質の異なる 9 種類の試料溶液から調製した粉体の代表的な XRD 図を図 1 (a)~(e) に示す。Ca 原料に Ca(NO₃)₂ を用いた系列 (No. 1~3) の中で、H₃PO₄ を使用して得られた粉体からは HAp と β-TCP とが認められた

Fig. 1. XRD patterns of the powders prepared from the spraying solutions with various Ca and P sources.

(a) No. 2: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4$ system, (b) No. 3: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_3$ system, (c) No. 4: $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4$ system, (d) No. 6: $\text{CaCl}_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_3$ system, (e) No. 9: $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_3$ system.

(図1 (a)). 同様の結果はP原料に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いた場合にも得られた。これに対し, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用すると, この系列の中では最も結晶性のよいHAp粉体得られ, $\beta\text{-TCP}$ の生成もわずかであった(図1 (b)).

$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を加水分解すると H_3PO_4 と CH_3OH が生成する。 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用したときに最も良好な結晶性を示した理由は $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 自身及びその加水分解によって生成した CH_3OH の燃焼熱によりHApの結晶成長が促進されたためと思われる。

CaCl_2 を用いた系列の場合 (No. 4~6), P原料に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を使用するとCAp, NH_4Cl 及び微量の塩化リン酸二カルシウム ($\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$)¹⁷⁾ が生成した(図1 (c)). これに対して, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を用いると $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ だけが認められた(図1 (d)). また, P原料に H_3PO_4 を用いたときにも, 生成物は $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ だけであった。

P原料に $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を使用したときに NH_4Cl が生成したのはP原料からの NH_4^+ とCa原料からの Cl^- とが加熱中に反応したためである。また, H_3PO_4 及び $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用したときに $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ が生成したが, これはNo. 4の場合のように NH_4Cl が生成しないため, CApよりも化学組成的にClを豊富に含む $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ が生成したのと考えられる。

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 系列の場合 (No. 7~9), P原料として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及び H_3PO_4 を使用するとNo. 1及びNo. 2と同様にHApと $\beta\text{-TCP}$ であったが, $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用すると CaCO_3 とHApが認められた(図1 (e)).

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PO}(\text{OCH}_3)_3$ 系において CaCO_3 が生成

した原因は出発溶液のpHが約7で他の溶液と比べて高いため, リン酸カルシウムよりも CaCO_3 の方が優先的に析出したためであると説明できる。また, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は約160°Cで分解して CaCO_3 と CH_3COCH_3 を生成することが知られているが¹⁸⁾, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ とが液滴中でそれぞれ別々に熱分解し, CaCO_3 が生成した可能性もある。XRD図からは $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 由来のP系化合物は認められなかったが, 恐らく粉体中にはリン系の非晶質相が存在しているものと思われる。

つぎに, 種々のCa原料から生成した粉体 (No. 1, 4及びNo. 7) の代表的なFT-IRスペクトルを図2に示す。いずれの系列においても調製した粉体のスペクトルからは PO_4^{3-} 基に基づく吸収 (1300~1000, 600及び570 cm^{-1}) が現れた。No. 1 (図2 (a)) 及びNo. 7 (図2 (c)) のスペクトルからはHApに特徴的なOH基に基づく吸収ピーク (3570 cm^{-1}) が認められたが, No. 4 (図2 (b)) のスペクトルからはOH基に基づく吸収は認められなかった。

各系列から得られたスペクトルを比較すると, 出発原料に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を使用した場合には硝酸イオン (NO_3^-) に帰属される吸収が1600~1300 cm^{-1} 及び830 cm^{-1} に現れ, CaCl_2 を用いた場合には NH_4^+ に帰属される吸収が3200 cm^{-1} 及び1410 cm^{-1} 付近に, P-Clの伸縮振動に帰属される吸収が510 cm^{-1} に現れた。更に, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いた場合には炭酸イオン (CO_3^{2-}) に帰属される吸収が880 cm^{-1} に認められた。

以上の結果から, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を使用してHAp粉体を調製すると粉体の表面に出発溶液に由来する NO_3^- が残留すること^{11),12)}, CaCl_2 を使用するとHApのOH基が消失し, Cl^- が構造中に導入されることが分かる。門間らはHApの PO_4 サイトに CO_3^{2-} が置換すると1455, 1430, 1415, 864あるいは872 cm^{-1} に, OHサイトに CO_3^{2-} が置換すると1542あるいは1546, 1465, 879あるいは883 cm^{-1} に特徴的な吸収が現れることを報告している¹⁹⁾。本研究

Fig. 2. Typical FT-IR spectra of the powders prepared from the spraying solutions of (a) No. 1, (b) No. 4 and (c) No. 7.

において $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を使用したときに生成した HAp は OH サイトに CO_3^{2-} が置換した炭酸含有 HAp (CO_3HAp) であると判断される。しかしながら、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 系 及び $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 系 (No. 7 及び No. 8 の試料溶液は調製時に HNO_3 を使用しているため、生成粉体のスペクトルからは NO_3^- に帰属される吸収も見いだされている。これらの吸収は CO_3^{2-} が PO_4 サイトに置換した CO_3HAp の吸収と重なっているため、 CO_3^{2-} が HAp の PO_4 サイトに置換しているかどうか明確に区別することはできない。そこで、得られた粉体の Ca 含有量、P 含有量及び Ca/P 比を調べた。その結果を表 2 に示す。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系列の場合、Ca/P 比は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と H_3PO_4 を使用すると約 1.67 で化学量論組成とほぼ一致したが、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用すると 1.63 で化学量論組成よりも低い値となった。また、 CaCl_2 系列の場合、Ca/P 比はいずれも化学量論組成よりも低い値であった。更に、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 系列の場合、Ca/P 比は $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と H_3PO_4 を使用すると 1.72~1.75 で、化学量論組成 (=1.67) よりも大きくなったが、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用すると化学量論組成よりも低い値 (=1.62) を示した。

Ca/P 比は $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を使用した試料 (No. 7 及び 8) で化学量論組成 (=1.67) よりも大きな値 (1.72~1.75) であったが、これは HAp の PO_4 サイトに CO_3^{2-} が置換したためと解釈される。このことは両試料から得られた HAp が PO_4 及び OH の両サイトに CO_3^{2-} を置換し

た CO_3HAp であることを示している。また、P 原料として $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を用いると、Ca/P 比はその他の P 原料を使用した場合よりも低下したが、この原因は $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ が加水分解せずに揮発・熱分解すると同時に、Ca 原料の一部も P 原料と反応できずに反応系外へ放出されたためと考えられる。一方、 CaCl_2 系列の試料 (No. 4~6) の Ca/P 比は HAp の化学量論比よりも低くなっている。計算によると、粉体中にはリンが P_2O_5 として化学量論量よりも約 1 mol 過剰に存在することになる。すなわち、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ は空気中で加熱すると CaO が生成するが、 CaCl_2 は加熱中に融解し一部揮発するため、上記のように P_2O_5 過剰となったものと予想される。

つぎに、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 及び $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 各系列の代表例として、それぞれ No. 1, 4 及び No. 7 の合成粉体の SEM 写真を図 3 に示す。いずれの原料塩を用いても生成する粉体は 1~5 μm の球状粒子と、1 μm 以下の微細な粒子とから構成されていた。

一般的に、噴霧熱分解法により調製した粉体の粒径は出発溶液の液滴径に依存することが知られている⁹⁾。表 1 で示したように、本実験で算出した液滴径は 5~6 μm 程度であり、SEM により観察した粒径よりもやや小さくなっているが、この現象は溶媒の蒸発による収縮に基づくものである¹⁵⁾。

3.2 加熱による相変化

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 系列 (No. 1~3) において、P 原料として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ や H_3PO_4 を使用した場合、600°C まで加熱した粉体の結晶相は HAp と微量の $\beta\text{-TCP}$ であった。加熱温度が 800°C から 1200°C に上昇すると HAp の結晶性は向上した。 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用した場合、600°C から 1200°C のいずれの加熱温度でも結晶相は HAp と $\beta\text{-TCP}$ が認められた。

代表例として、No. 1 及び No. 3 の 1200°C 加熱粉体の XRD 図を図 4 (a) 及び (b) に示す。P 原料として $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を使用した場合 (図 4 (a))、生成した結晶相は HAp と $\beta\text{-TCP}$ であった。これに対して、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用した場合 (図 4 (b))、結晶相は HAp の生成のほかに TCP の増加が認められた。これは非化学量論 HAp の

Table 2. Analytical Results of Powders Prepared from Various Ca and P Sources

No.	Ca source	P source	Ca content / mass%	P content / mass%	Ca/P ratio
1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	39.63	18.46	1.66
2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_3PO_4	39.60	18.29	1.67
3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	38.35	18.16	1.63
4	CaCl_2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	28.55	16.92	1.30
5	CaCl_2	H_3PO_4	29.06	17.22	1.30
6	CaCl_2	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	23.41	15.23	1.19
7	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	39.37	17.40	1.75
8	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	H_3PO_4	39.80	17.89	1.72
9	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	38.35	18.31	1.62

Fig. 3. Typical SEM micrographs of the powders prepared from the spraying solutions of Nos. 1, 4 and 7.

Fig. 4. XRD patterns of the powders heated up to 1200°C (Nos. 1, 3, 4 and 7). Heating rate: 10°C·min⁻¹. (a) No. 1: Ca(NO₃)₂-(NH₄)₂HPO₄ system, (b) No. 3: Ca(NO₃)₂-PO(OCH₃)₃ system, (c) No. 4: CaCl₂-(NH₄)₂HPO₄ system, (d) No. 7: Ca(CH₃COO)₂-(NH₄)₂HPO₄ system.

分解によるものであり、この事実は前述のP原料としてPO(OCH₃)₃を使用するとCa/P比が低下するという結果を支持するものである。

CaCl₂系列 (No. 4~6) において、(NH₄)₂HPO₄を使用した場合 (No. 4), 600°Cまで加熱した粉体の結晶相はCAPの単一相であり、合成粉体中に存在していたNH₄Clは消失した。加熱温度を1200°Cまで増加させても結晶相はCAPだけで、その結晶性も合成粉体のそれと比べて増大した (図4(c))。一方、H₃PO₄を用いた場合 (No. 5), 結晶相はいずれの温度で加熱してもCAPであった。PO(OCH₃)₃を用いた場合 (No. 6), 結晶相は800°CまでCAPであったが、1000°C以上で一部TCPが生成した。No. 5及び6におけるCAPの生成は粉体中に過剰に存在

していたリンとCa₂PO₄Clとの反応によるものと考えられる。また、TCPの生成はCa(NO₃)₂系列の場合と同様にCAPの分解に起因している。

Ca(CH₃COO)₂の系列 (No. 7~9) において、P原料に(NH₄)₂HPO₄を用いると、600°C加熱粉体の結晶相はHApと少量のβ-TCPであった。800°C以上で加熱すると、β-TCPは消失し、HApだけとなった。更に、1200°Cで加熱した粉体 (No. 7) からはHApに基づく回折線だけが認められ、結晶性も良好であった (図4(d))。同様の結果は、P原料にH₃PO₄を用いた場合にも認められた。一方、PO(OCH₃)₃を使用した場合、600°C加熱粉体からはHApとβ-Ca₂P₂O₇が認められたが、800°C以上ではHApとTCPの混合物が生成していた。このTCPの生成はCa/Pが1.62であるというXRFの結果を支持するものである。

3.3 合成粉体の焼結性

各合成粉体の成形体に対して線膨張収縮率をTMAにより測定した。収縮はいずれも600°C付近から開始し、収縮の勾配は1200°C付近で緩やかになった。そこで、各成形体を1050, 1100, 1150及び1200°Cで5h焼成し、得られた焼結体の焼成温度の増加に伴う相対密度の変化を調べた。それらの結果を図5に示す。

Ca(NO₃)₂-(NH₄)₂HPO₄系 (No. 1) 及びCa(NO₃)₂-H₃PO₄系 (No. 2) の場合、焼成温度が1050°Cから1100°Cに増加すると急激な緻密化が起こった。更に焼成温度を上げると相対密度は徐々に増加し、最終的にNo. 1において92%, No. 2において93.5%に達した。P原料にPO(OCH₃)₃を使用した場合 (No. 3), 1100°Cで焼成すると、相対密度は最大 (約87%) となり、更に焼成温度が増加すると相対密度は減少した。この相対密度の減少はTCPの生成に伴う体積膨張によって引き起こされたものと考えられる。

CaCl₂-(NH₄)₂HPO₄系 (No. 4) の場合、焼結体の相対密度は1100°Cで焼成した時に最大となったが、それ以上の温度では減少した。CaCl₂-H₃PO₄系 (No. 5) の場合、相対密度は焼成温度の増加とともに増大し、1200°Cで約90%に達した。一方、PO(OCH₃)₃を使用したNo. 6の場合、相対密度は1100°Cで焼成すると最大 (約66%) となったが、更に焼成温度を上げるとわずかに減少した。こ

Fig. 5. Relationship between the firing temperature and relative density of the sintered bodies (Nos. 1-9).

Fig. 6. Typical polished surfaces of the sintered bodies fired at 1050, 1100, 1150 and 1200°C for 5h (No. 7).

の相対密度の低下の原因は No. 3 と同様に TCP の生成に起因するものである。

$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 系の No. 7 の場合、焼成温度の上昇とともに相対密度は増加し、1150°C で最大 (約 96%) となったが、1200°C になると減少した。この焼結体の相対密度が調べた試料の中で最も高い値を示した。 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{H}_3\text{PO}_4$ (No. 8) の場合、相対密度は焼成温度の上昇とともに増加し、1200°C で約 90% に達した。一方、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 系を使用した No. 9 の場合は、相対密度は焼成温度が 1050°C から 1100°C に上昇すると増大し、更に焼成温度を上昇させると徐々に増加を続けた。No. 7 及び No. 8 の相対密度が No. 9 のそれよりも高いのは、合成粉体に CaCO_3 が含まれておらず焼結中に分解して CO_2 を発生することがないため緻密化が速やかに進行したためと考えられる。

種々の温度で焼成したあとの各焼結体の結晶相は 3.2 節の加熱による相変化で示した結晶相とはほぼ一致していた。HAp を含む焼結体の FT-IR スペクトルからは OH 基に帰属される吸収が認められた。

No. 7 の試料を代表例として、種々の焼成温度で作製した焼結体研磨面の SEM 写真を図 6 に示す。また、図 7 に比較的高い相対密度が得られた焼結体 (No. 1, 2, 5, 7, 8) の焼成温度と平均粒径の関係を示す。No. 2 の場合、1050°C から 1200°C の焼成温度の増加とともに焼結体の平均粒径は $0.7\text{ }\mu\text{m}$ から $2.8\text{ }\mu\text{m}$ に増加した。1050°C 焼結体の組織には一部気孔が観察されたが、1100°C 以上で焼結させた試料からはほとんど気孔が観察されず、図 5 に示した相対密度の結果とよく対応している。No. 5 の焼結体の平均粒径は焼成温度とともに $0.7\text{ }\mu\text{m}$ から $1.6\text{ }\mu\text{m}$ に増加した。また、温度の増加とともに微細構造中に存在する気孔が減少した。この気孔の減少は相対密度の上昇とよく対応している。更に、No. 7 でも、焼成温度の増加とともに平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ から $3\text{ }\mu\text{m}$ に増大した。焼結体の微細構造は均一な大きさの結晶粒から構成されていた (図 6)。No. 1 及び No. 8 についても、焼成温度の上昇に伴って緻密化し、粒径も増加した。一般的に、セラミックスは相対密度が高く、焼結体の平均粒径が小さいものほど機械的強度が高いと言われているが²⁰⁾、本実験で得られた結果は

Fig. 7. Relationship between the firing temperature and average grain sizes of the sintered bodies (Nos. 1, 2, 5, 7 and 8).

それに対応している。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を含む溶液を噴霧熱分解すると、それぞれ HAp, CAP 及び CO_3HAp 粉体が生成した。それらの焼結性は CO_3HAp , HAp, CAP の順に良好であり、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を含む溶液から得た粉体 (CO_3HAp) が最も高い焼結性を示した。その理由は CO_2 が比較的低い温度 ($\sim 600^\circ\text{C}$) で CO_3HAp から脱離¹⁹⁾、それによって生成する空孔が焼結の初期・中期段階での物質移動を促進させるためである。また、図 6 に示したように、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 系 (No. 7) において、均一な粒径をもつ焼結体を得られたことから、発生した CO_2 が粒界の移動を抑制したものと予想される。HAp や CAP の場合に、 CO_3HAp よりも相対密度が低下したのは CO_2 の脱離による空孔の生成がないためである。HAp は CAP よりも高い相対密度を示したが、これは OH^- のイオン半径 (0.140 nm) の方が Cl^- のそれ (0.181 nm) よりも小さく、固体中での拡散が活発に起こるためと考えられる。

4. 結 論

種々の Ca 原料 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 及び P 原料 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 , $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$) からなる Ca/P 比 1.67 の試料溶液を 600°C で噴霧熱分解することにより 9 種類のアパタイト粉体を調製し、それらの性質を調べた。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及び $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{H}_3\text{PO}_4$ 系の試料溶液からは化学量論組成の水酸アパタイト (HAp) が得られた。 CaCl_2 を含む溶液を噴霧熱分解すると塩素アパタイト (CAp) 及び $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ が得られ、 $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ は 600°C の加熱により CAp に変化した。 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 及び $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-\text{H}_3\text{PO}_4$ 系の試料溶液からは炭酸含有 HAp が得られた。 P 原料として $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ を使用するとアパタイトの Ca/P 比は 1.67 よりも低下した。 また、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 系の試料溶液から得られた粉体は最も良好な焼結性を示し、 1150°C , 5h で焼成した焼結体の相対密度は $\sim 96\%$ に達した。

文 献

- 1) L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1487-510 (1991).
- 2) R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, "Introduction to Bioceramics", Vol. 1, Ed. by L. L. Hench and J. Wilson, World Scientific, Singapore (1993) pp. 139-80.
- 3) 鈴木 喬, 石膏と石灰, No. 204, 58-64 (1986).
- 4) T. Kawasaki, *J. Chromatogr.*, **544**, 147-84 (1991).
- 5) K. Yamasita and T. Umegaki, *Inorganic Materials*, **2**, 166-70 (1995).
- 6) H. Monma, *J. Catalysis*, **75**, 200-03 (1982).
- 7) 蛍光体同学会編, "蛍光体ハンドブック", オーム社 (1987) pp. 166-68.
- 8) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 山下仁大, 石膏と石灰, No. 210, 261-73 (1987).
- 9) 板谷清司, 岸岡 昭, 木下真喜雄, 石膏と石灰, No. 241, 447-56 (1992).
- 10) G. L. Messing, S.-C. Zhang and G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2707-26 (1993).
- 11) 井上千也, 小野 晃, 窯協, **95**, 759-63 (1987).
- 12) 板谷清司, 高橋 修, 岸岡 昭, 木下真喜雄, 石膏と石灰, No. 213, 19-27 (1988).
- 13) K. Itatani, M. Aizawa, F. S. Howell, A. Kishioka and M. Kinoshita, *Phosphorus Res. Bull.*, **1**, 35-40 (1991).
- 14) K. Itatani, T. Nishioka, S. Seike, F. S. Howell, A. Kishioka and M. Kinoshita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 801-05 (1994).
- 15) 相澤 守, 宮本ユタカ, 板谷清司, 岸岡 昭, 木下真喜雄, 石膏と石灰, No. 237, 22-30 (1992).
- 16) 日本粉体工業技術協会編, "造粒ハンドブック", オーム社 (1991) p. 412.
- 17) JCPDS カード 19-247.
- 18) 大木道則, 大沢利明, 田中元治, 千原秀明編, "化学大事典", 東京化学同人 (1989) p. 884.
- 19) 門間英毅, 高橋卓二, 石膏と石灰, No. 210, 287-91 (1987).
- 20) 例えば, 窯業協会編集委員会講座小委員会編, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会 (1982) pp. 36-37.