非晶質リン酸カルシウムの結晶化による新相の生成と性質

遠山岳史・安江 任・荒井康夫

日本大学理工学部工業化学科, 101 東京都千代田区神田駿河台 1-8

Formation of a New Phase by Crystallizing Amorphous Calcium Phosphate and Its Property

Takeshi TOYAMA, Tamotsu YASUE and Yasuo ARAI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101

Amorphous calcium phosphate (ACP), which generally forms as an unstable precursor during the initial stage of hydroxyapatite (HAp) synthesis, was synthesized by rapid dropwise addition of aqueous ammonia into calcium dihydrogenphosphate monohydrate (MCP) solution. ACP was crystallized easily to various calcium phosphates such as dicalcium phosphate dihydrate (DCPD), octacalcium phosphate (OCP) and HAp by dipping ACP (Ca/P atomic ratio 1.25-1.55) in various solutions. The present work was undertaken in order to elucidate the crystallizing conditions, composition and crystallographic data of a new phase formed by crystallizing ACP. The new phase was characterized by means of X-ray diffraction, thermal analysis (TG-DTA), infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The new phase was formed only by dipping ACP with a Ca/P atomic ratio above 1.40 in aqueous solution at 0°C for 24h. The results of chemical analysis and thermal analysis (TG-DTA) determined the chemical formula of the new phase to be $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Powder X-ray diffraction data did not correspond to those of already known calcium phosphates. Also, it was proved that crystallographic data of the new phase belongs to the monoclinic system with $a=1.312$ nm, $b=1.111$ nm, $c=1.264$ nm, $\beta=109.0^\circ$. Its crystal shape was plate-like 4-6 μm across.

[Received December 27, 1996; Accepted August 7, 1997]

Key-words : Amorphous calcium phosphate, Tricalcium phosphate octahydrate, New phase, Crystallographic data

1. 緒 言

非晶質リン酸カルシウム (ACP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は生体内での硬組織の主成分である水酸アパタイト (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の前駆物質であることはよく知られている。ACP は、塩化カルシウムなどのカルシウム塩とリン酸塩を混合することにより幅広い範囲の Ca/P 原子比のものを得ることができる。

著者らは、非晶質カルシウム化合物に関する一連の研究を行っており^{1)~14)}、非晶質リン酸カルシウムに関しては、これまでにリン酸二水素カルシウム一水和物 (MCP, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) にアンモニア水を急速滴下する方法により、Ca/P 原子比 1.25~1.55 の ACP を合成し、その熱的性質及び結晶化したリン酸カルシウムの形態及び組成により 3 種に大別した⁶⁾。この ACP は微細粒子で活性に富んでいるため^{8),15)}、合成時に添加物を加えることにより有機物との複合化や、イオン交換性などが報告されている^{10),11),16)}。更に、ACP を温度あるいは pH の異なる溶液中で結晶化させることによりリン酸一水素カルシウム二水和物 (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リン酸八カルシウム (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 及び HAp など合成することができる^{6),9),17)}。この ACP は真空中で保存することにより長期にわたり安定に保存できることから、著者らは ACP を出発原料とした各種リン酸カルシウムの合成に注目している。しかし、これらの各種リン酸カルシウムはすべて室温以上での非晶質リン酸カルシウムの結晶化であり、それよりも低温領域中での結晶化についての報告は見られない。

そこで、本研究では ACP を低温溶液中で結晶化させたところ、ACP を原料として用いたときにのみ生成する、リン酸カルシウム系新化合物 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を発見したので、その生成条件とキャラクターについて以下報告する。

2. 試料及び実験方法

2.1 試 料

ACP は湿式法により合成されるのが一般的である。本報告では、幅広い範囲の Ca/P 原子比 1.25~1.55 の ACP を得ることができる MCP 溶液にアンモニア水を急速滴下する加水分解法により ACP を合成した。このとき、出発原料である MCP、滴下するアンモニア水は関東化学製特級試薬を、ACP の洗浄及び乾燥に用いたアセトンは関東化学製工業用アセトン (純度 98%) を用いた。なお、リン酸カルシウム系新化合物の合成に使用した溶液の pH の調整は、1N HNO_3 及び 1N KOH を用いた。これらはいずれも関東化学製特級試薬である。

2.2 実験方法

MCP の加水分解法は、温度 0°C の 0.005~0.07 mol·dm⁻³ MCP 溶液に、所定濃度のアンモニア水を急速滴下することにより ACP 懸濁液が生成する。その後、この懸濁液を G5 ガラスフィルターにより急速ろ過し、懸濁液と同じ pH のアンモニア水及びアセトンで十分に洗浄後、シリカゲルを通じた乾燥空気中で 30 min 乾燥を行い ACP を得た。この ACP は Ca/P 原子比の相違に応じて、L-ACP、M-ACP、H-ACP とに分類できることを著者らはすでに報告している⁶⁾。

リン酸カルシウム系新化合物の調製法については、上記の方法により合成した Ca/P 原子比 1.25~1.55 の ACP を、温度 0~20°C、pH 2~12 に調整した 100 cm³ の水溶液中で 0~240h、スターラーによりかくはん速度を 250 rpm に調整した条件下で熟成を行い、ACP の結晶化によってリン酸カルシウム水和物を得た。この生成物は G5 ガラスフィルターで吸引ろ過し、純水及びアセトンを用いて、十分に洗浄後、ACP と同様に、シリカゲルを通じた乾燥空気中で 30 min 乾燥して試料とした。

また、得られた生成物のキャラクターゼーションは、イオンクロマトグラフィー、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-

IR), 熱分析 (TG-DTA), X線回折及び走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察などにより行った. なお, 晶系や格子定数などの結晶学的データは理学電気製 X線回折装置 (RINT-2500) を用いた粉末 X線回折法により決定した. また, このときの測定条件は電圧50 kV, 電流300 mA, DS1°, SS1°, RS0.15°, スキャンスピードは3°/minで行い, 晶系決定のためのプログラムは RINT-2500のものを用いた¹⁸⁾.

3. 実験結果及び考察

3.1 新相の生成条件

ACP を水中に浸漬させたときの結晶化についてはすでに報告されており, 出発原料である ACP の Ca/P 原子比にもよるが, 一般に温度25~40°C, 40~60°C, 60~80°Cではそれぞれ DCPD, OCP, HAp となる⁹⁾. 図1は ACP を0°Cの水中に浸漬させたときの結晶化による新相の生成を示したものである. 一般的に ACP は低温になるほど結晶化時間は遅くなるが, 溶液が凍結する直前の温度0°C付近では, 約6h後には結晶化が起こり, $2\theta=8.4^\circ$ 付近に回折ピークがわずかに見られるようになる. 更に120h経過すると, $2\theta=8.4^\circ, 17.0^\circ, 34.4^\circ$ にそれぞれ特徴的な回折ピークが確認できる. このX線回折結果から, ICDD 粉末データファイルを検索した結果, これまで既知であるリン酸カルシウム系化合物のデータとは一致せず, 更に FT-IR, TG-DTA 及び化学分析などの結果も一致しないことから, これらの未知回折ピークはリン酸カルシウム系化合物の新相であると推察される.

ACP を温度0°C, pH 10の溶液中で24h熟成を行い, 生成した新相の SEM 写真を図2に示す. 新相の形状は粒径4~6 μm 程度の板状結晶であり, 新相の生成条件が相違しても形状には変化が見られない.

新相の生成に及ぼす温度と pH の関係について示したのが図3である. 新相は低温, とくに温度0°Cにおいては pH に関係なく生成する. しかし, 温度が高くなると OCP が生成しはじめ新相との混合相となるが, pH の高い水溶液中では, 単一相の生成する温度範囲が高温度側まで拡大される傾向が見られ

Fig. 2. Crystal shape of the new phase. Temperature: 0°C, Initial pH: 10, Stirring rate: 250 rpm, Ca/P atomic ratio of ACP: 1.44, Aging time: 24h.

Fig. 3. Effect of temperature and pH on formation of the new phase. Stirring rate: 250 rpm, Ca/P atomic rate of ACP: 1.44, Aging time: 24h.

Fig. 1. Formation process of the new phase in solution. Temperature: 0°C, Initial pH: 10, Stirring rate: 250 rpm, Ca/P atomic rate of ACP: 1.44, Aging time (h), (a) 3, (b) 6, (c) 9, (d) 24, (e) 120.

た.

ACP は Ca/P 原子比1.25~1.55までの幅広い範囲の組成を有するが, 新相を生成させるためには, このことも考慮しなければならない. そこで出発原料である ACP の Ca/P 原子比を変化させたときの結晶化について示したのが図4である. 著者らは便宜上, これらをすでに述べたように3種に大別した⁶⁾. この結果, Ca/P 原子比1.44, 1.50及び1.55の高カルシウム型 H-ACP では新相の単一相のみが生成したが, 原子比1.37の M-ACP では OCP との混合相, 原子比1.28の L-ACP では OCP と DCPD との混合相と, それぞれ出発原料である ACP の Ca/P 原子比に類似したリン酸カルシウムへと結晶化した.

つぎに, 新相の生成に及ぼすかくはん速度の影響について検討を行ったのが図5である. かくはん速度が低下すると結晶性は急激に低下する. また, かくはん物では新相しか生成しないが, 未かくはん物では OCP の生成が見られるようになる. これは, かくはんを行うことにより新相の生成速度が著しく促進され, ACP が OCP の中間段階を経ずにすみやかに新相へと結晶化するためと考えられる. また, かくはんを行わなければ, まだ結晶化していない ACP が存在するためこれが OCP

に結晶化し、混合相になるものと考えられる。

3.2 新相の性質

Ca/P 原子比の異なる ACP を熟成させたときの Ca/P 原子

Fig. 4. Effect of Ca/P atomic ratio of ACP on formation of the new phase. Temperature: 0°C, Initial pH: 10, Stirring rate: 250 rpm, Aging time: 24h, Ca/P atomic ratio: (a) 1.44 or 1.55, (b) 1.38, (c) 1.27. ● New phase, ○ OCP, △ DCPD.

Fig. 5. Effect of stirring on formation of the new phase. Temperature: 0°C, Initial pH: 10, Ca/P atomic ratio of ACP: 1.44, Stirring rate (rpm) and Aging time: (a) 250, 24h, (b) 100, 24h, (c) not stirring, 24h, (d) 250, 120h. ● New phase, ○ OCP.

比の経時変化を X 線回折により追跡した結果を示したのが図 6 である。出発原料である ACP の Ca/P 原子比を 1.44, 1.50, 1.55 と変化させて熟成を行ったが、いずれの場合でも約 9~12h 後に新相への結晶化が起こり、最終的には Ca/P 原子比は 1.50 となり一定となった。したがって、新相の Ca/P 原子比は 1.50 であることが確認できた。また、このときのリン酸の形態は、イオンクロマトグラフィーによりすべて PO_4^{3-} 基の形態であることを確認した。

新相の赤外吸収スペクトルは、図 7 に示すように 673~798 cm^{-1} に既存のリン酸カルシウムには見られない特徴的な吸収が見られた。この吸収帯は、400~500°C に加熱することにより消失することから、結晶水とリン酸基との結合に起因するものと考えられる。また、3100~3500 cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動に起因する吸収が 4 個に分裂して見られることから、4 種の結合形態の異なる水分子の存在が予想されるが、これはつぎに示す熱分析の結果からも裏づけられる。また、化学分析の結果から、新相の組成は CaO 36.7%, P_2O_5 30.8%, 強熱減量 31.7% であった。以上、新相の組成式は赤外吸収スペクトル及び化学分析の結果から、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で示されることが明らかとなった。

Fig. 6. Change in Ca/P atomic ratio of product formed by crystallizing ACP. Temperature: 0°C, Initial pH: 10, Stirring rate: 250 rpm, Ca/P atomic ratio, □ 1.55, ○ 1.50, △ 1.44.

Fig. 7. Infrared spectrum of the new phase. Temperature: 0°C, Initial pH: 10, Stirring rate: 250 rpm, Ca/P atomic ratio of ACP: 1.44.

Fig. 8. Thermal decomposition of the new phase.
(A) TG-DTA curve, (B) X-ray diffraction pattern. Temperature (°C): (a) 25, (b) 105, (c) 250, (d) 500, (e) 600, (f) 800.
● New phase, ▲ HAp, □ α-TCP, ■ β-TCP.

つぎに新相の熱的性質の変化について検討を行ったのが図8である。新相は、95°Cと135°C付近に、結晶水の脱水による2段階の吸熱ピークが見られ、これにともないX線回折強度は低下し、200°C付近では非晶質となった。その後、550°C付近でHApの生成が見られ、最終的には660°C付近でα-リン酸三カルシウムとβ-リン酸三カルシウムとの混合相へと変化する。なお、このときのHApの形状は、新相の形状を保持したままの大きな板状結晶であった。また新相の脱水総減量は約31.7 mass%であることから、これより新相の構造水量を算出すると8分子であった。また、化学分析の結果から、 $P_2O_7^{4-}$ 、 NO_3^- 及び K^+ などの不純物は確認できなかった。したがって、新相の組成式は $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ で示されるリン酸カルシウム八水合物であることが確認できた。

Table 1. Crystallographic Data for $Ca_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$
Crystal System: Monoclinic
Lattice constant: $a=1.312$ nm, $b=1.111$ nm, $c=1.264$ nm,
 $\beta=109.0^\circ$

d_o	d_c	l/l_o	h	k	l	d_o	d_c	l/l_o	h	k	l
10.52	10.48	100	$\bar{1}$	0	1	2.773	2.782	10	$\bar{4}$	2	2
5.555	5.564	9	$\bar{2}$	1	1		2.782		$\bar{1}$	3	3
	5.555		0	2	0		2.778		0	4	0
5.460	5.437	10	$\bar{1}$	1	2		2.760		3	3	0
5.401	5.418	11	2	1	0	2.734	2.742	20	$\bar{3}$	3	2
5.239	5.263	33	0	1	2		2.738		$\bar{1}$	2	4
	5.239		$\bar{2}$	0	2	2.613	2.625	20	$\bar{3}$	2	2
5.038	5.071	13	1	2	0		2.619		$\bar{4}$	0	4
	5.038		0	2	1		2.611		$\bar{4}$	2	3
4.935	4.908	6	$\bar{1}$	2	1		2.605		5	0	1
4.734	4.738	3	$\bar{2}$	1	2		2.604		1	4	1
4.471	4.460	2	1	2	1		2.602		2	2	3
	4.480		2	1	1	2.567	2.569	8	$\bar{3}$	3	1
4.410	4.413	2	$\bar{1}$	1	2	2.550	2.550	8	$\bar{2}$	4	1
	4.374		$\bar{3}$	0	1		2.549		$\bar{4}$	1	4
4.115	4.139	4	2	2	0		2.544		5	1	2
4.044	4.070	3	$\bar{3}$	1	1		2.541		$\bar{3}$	3	3
	4.069		0	2	2	2.490	2.494	6	4	2	1
3.948	3.939	2	$\bar{1}$	1	3		2.493		3	0	3
3.815	3.828	3	$\bar{3}$	1	2	2.464	2.460	6	$\bar{2}$	1	5
	3.811		$\bar{2}$	2	2	2.446	2.454	6	$\bar{2}$	4	2
3.770	3.759	5	$\bar{2}$	1	3		2.453		4	3	1
	3.750		0	1	3		2.448		4	0	2
3.722	3.740	5	2	0	2		2.442		5	1	3
	3.704		0	3	0		2.442		$\bar{1}$	1	5
3.635	3.636	5	1	2	2		2.442		3	0	5
3.551	3.567	8	3	0	1		2.437		1	2	4
	3.549		1	3	0	2.406	2.416	7	2	4	1
	3.545		2	1	2		2.405		1	4	2
	3.538		0	3	1		2.404		2	0	4
3.515	3.493	5	$\bar{3}$	0	3		2.398		$\bar{1}$	3	4
	3.492		$\bar{1}$	3	1	2.386	2.390	7	4	1	2
3.393	3.397	5	3	1	1		2.385		$\bar{3}$	1	5
3.356	3.357	10	$\bar{1}$	2	3		2.385		2	3	4
3.329	3.332	14	$\bar{3}$	1	3		2.378		4	3	0
	3.320		1	1	3	2.338	2.345	7	$\bar{3}$	4	1
	3.319		1	3	1		2.337		0	1	5
	3.318		3	2	0	2.290	2.297	6	$\bar{2}$	2	5
3.240	3.242	8	$\bar{2}$	2	3		2.296		$\bar{3}$	4	2
	3.238		0	2	3		2.290		$\bar{3}$	3	4
3.170	3.184	7	$\bar{1}$	3	2		2.287		5	0	1
	3.180		2	3	0		2.282		5	2	3
3.151	3.148	7	0	3	2		2.282		$\bar{1}$	2	5
	3.140		$\bar{4}$	1	1		2.281		$\bar{2}$	4	3
3.100	3.117	5	$\bar{2}$	0	4	2.267	2.275	7	3	2	3
	3.103		4	0	0		2.266		5	2	0
	3.102		2	2	2		2.266		5	1	4
	3.087		$\bar{4}$	1	2	2.236	2.240	8	5	1	1
2.992	3.002	5	3	2	1		2.240		$\bar{4}$	1	5
	3.001		$\bar{2}$	1	4		2.240		4	2	2
	2.989		4	1	0		2.236		$\bar{3}$	2	5
	2.988		0	0	4		2.230		2	4	2
2.946	2.957	5	$\bar{3}$	2	3		2.229		4	3	1
	2.954		2	3	1	2.205	2.206	16	2	2	4
	2.948		1	2	3	2.195	2.196	6	0	2	5
2.936	2.934	10	1	3	2		2.192		3	4	1
2.886	2.886	5	0	1	4		2.188		1	3	4
	2.877		3	1	2		2.187		1	5	0
							2.187		$\bar{6}$	0	2

更に、新相の熱的性質の変化は、脱水にともなって(1)式～(5)式で示される。

また、新相のX線回折図形はピーク数も多く、ブロードなピークも見られるため、その正確な構造解析は困難であるが、新相の粉末X線回折データをもとに結晶学的データを算出したものが表1である。その結果、新相の晶系は単斜晶系であり、 $a=1.312\text{ nm}$, $b=1.111\text{ nm}$, $c=1.264\text{ nm}$, $\beta=109.0^\circ$ であった。しかし、著者らは現在新相の単結晶の合成について検討を行っており、最終的にはこれにより決定したいと考えている。

また、新相に組成の類似した8水和物を持つグループ($\text{A}_3(\text{XO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $\text{A}=\text{Mg, Fe, Co, Ni, Zn}$; $\text{X}=\text{P, As}$)の存在が知られており^{19)~24)}、とくに、 $\text{A}=\text{Co}$ であるリン酸コバルト八水和物($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)は、形状及び熱的挙動などいろいろな点で類似している。

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ で示される新相の大气中での安定性について検討を行ったのが図9である。新相は180日を経過しても安定であるが、270日経過すると完全にHApに変化する。このHApの形状はもとの新相に比べてわずかに小さな板状結晶であった。このことから、新相は時間の経過にともない結晶水が脱離し板状結晶が崩壊していくものと考えられる。また、大气中で安定である新相は、水溶液中においても安定であり、とくに温度 20°C においては120h後まで安定に存在した。

4. むすび

リン酸カルシウムには多くの化合物が存在するが、とくにACPは微細で活性に富んだ非晶質物質で、これを出発原料として、必要に応じて多種類のリン酸カルシウム系化合物の単一

相へと容易に結晶化させることが可能である。本研究では、ACPの低温領域での結晶化について検討を行ったところ、組成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ で表される新相を発見した。この新相の結晶学データは、単斜晶系、 $a=1.312\text{ nm}$, $b=1.111\text{ nm}$, $c=1.264\text{ nm}$, $\beta=109.0^\circ$ であり、形状は板状であった。

また、ACPは 500°C に加熱することによりリン酸三カルシウム(TCP)に類似した組成の非晶質リン酸三カルシウム(ATCP)となり、これを有機酸と混練することにより直接硬化体を作製できることを著者らは報告している¹⁴⁾。このATCPは微細なため水/固体比を小さくすることはできない。しかし、新相を 500°C に加熱することにより得られたATCPは新相の形状を保持したままの大きな板状であるため、水/固体比を小さくすることが可能であり、この新相を用いることにより高強度生体材料としての利用も期待できる。

文 献

- 1) 安江 任, 間宮 晶, 高橋裕八, 築坂亮吾, 荒井康夫, 日化, 1107-13 (1984).
- 2) 安江 任, 間宮 晶, 福島 貴, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 198, 245-52 (1985).
- 3) 安江 任, 瀬高俊哉, 梅澤英之, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 216, 295-304 (1988).
- 4) 安江 任, 小嶋芳行, 荒井康夫, セラミックス論文誌, 98, 483-89 (1990).
- 5) 安江 任, 榊田順子, 吉山明裕, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 229, 387-95 (1990).
- 6) T. Yasue, A. Yoshiyama and Y. Arai, *Phos. Res. Bull.*, 1, 27-30 (1991).
- 7) T. Yasue, Y. Kojima, A. Yoshiyama and Y. Arai, *Phos. Sulf. Silicon*, 77, 290 (1993).
- 8) 安江 任, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 243, 42-50 (1993).
- 9) Y. Kojima, K. Sakama, T. Toyama, T. Yasue and Y. Arai, *Phos. Res. Bull.*, 4, 47-52 (1994).
- 10) 安江 任, 増田賢太, 小嶋芳行, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, 1122-27 (1994).
- 11) Y. Kojima, Y. Yamamoto, T. Yasue and Y. Arai, *Phos. Res. Bull.*, 5, 59-64 (1995).
- 12) 小嶋芳行, 市村高央, 安江 任, 荒井康夫, 無機マテリアル, 2, 181-86 (1995).
- 13) 小嶋芳行, 遠藤典秀, 安江 任, 荒井康夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, 103, 1282-88 (1995).
- 14) 安江 任, 小嶋芳行, 遠山岳史, 荒井康夫, 無機マテリアル学会第91回学術講演会要旨集 (1995) pp. 10-11.
- 15) F. Betts, N. C. Blumenthal and A. S. Posner, *J. Cryst. Growth*, 53, 63-73 (1981).
- 16) 嶋林三郎, 石膏と石灰, No. 243, 99-107 (1993).
- 17) 梅垣高士, 柴 繁伸, 金澤孝文, 石膏と石灰, No. 210, 282-86 (1987).
- 18) 高木義人, 谷口友彦, 堀 幸一, *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 373-76 (1993).
- 19) T. Kanazawa, T. Umegaki and M. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 3713-17 (1979).
- 20) T. F. W. Barth, *Am. Mineralogist*, 22, 325-39 (1937).
- 21) 橋本和明, 戸田善朝, 橋本甲四郎, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 238, 177-84 (1992).
- 22) 戸田善朝, 橋本和明, 橋本甲四郎, 荒井康夫, 石膏と石灰, No. 206, 10-22 (1987).
- 23) T. Yamaguti, *Proc. Phys. Math. Soc. Jpn.*, 18, 372-79 (1936).
- 24) H. Mori and T. Ito, *Acta Cryst.*, 3, 1-6 (1950).

Fig. 9. Stability of the new phase in atmosphere. Time (d): (a) 0, (b) 90, (c) 180, (d) 270. ● New phase, ▲ HAp.