(日本化学会誌, 1972, p. 339~343)

乾式法による水酸アパタイトの生成反応

(1971 年 9 月 20 日 受理)

門間 英毅・金沢 孝文*

リン酸カルシウム-酸化カルシウム-水蒸気系からの水酸アパタイトの加熱生成反応を, 原料配合比, 水蒸気圧, 加熱温度, 加熱時間などの種々の因子を変えた実験条件下で調べた。

反応生成物は X 線回折および赤外吸収スペクトルにより, 水酸アパタイトであることが同定できた。本反応系においては, オキシアパタイトの生成条件が欠けていることから, その生成は行なわれないと判断した。1000~1300°C で測定したリン酸カルシウムの変化率の経時変化曲線は, 主反応段階における神力-久保の固相反応速度式で整理可能であった。これから求めた見かけの活性化エネルギーは 45 kcal/mol であった。また初期段階での反応率曲線の接線の傾きから求めた値は 25 kcal/mol であった。シリカゲル乾燥雰囲気 (水蒸気分圧 2.4 mmHg) でも, 適当条件下であれば, 水酸アパタイトは十分生成しうることがわかった。なお本反応系における拡散成分はリン酸カルシウムではなく, 酸化カルシウムであると推定した。

1 緒 言

水酸アパタイト [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: 以下 HAp と略記する] の製造方法としては, 従来もっぱら湿式合成法¹⁾, 水熱合成法²⁾が行われてきた。

一方, HAp の乾式生成に関する研究には, リン酸一水素カルシウムと炭酸カルシウムとからの HAp の加熱生成過程を DTA, TGA で調べた Macarovici ら³⁾ の報告, ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムとからの生成を IR などを確認した Quinaux⁴⁾ の報告などがある。その他 Wallaeyes⁵⁾, Trombe ら⁶⁾, 安藤⁷⁾ も乾式生成に言及している。このように HAp の乾式生成の可能性は明らかである。しかしその生成速度やそれによぼす諸因子の影響などの生成条件の詳細はいまだ不明な点が多い。

著者らは, リン酸カルシウム (TCP), 酸化カルシウム, 水蒸気からの HAp 生成反応における配合比, 加熱温度, 水蒸気圧, 加熱時間などの諸因子の影響を調べ, あわせて生成反応機構について検討した。

HAp の生成反応は基本的には次式で示される。

本反応の平衡を支配する因子は, 水蒸気圧のみである。たとえば 1000°C における平衡水蒸気圧は, 図 1 に示した Riboud⁸⁾ の HAp の熱安定曲線によれば約 10^{-2} mmHg であり, シリカゲルによる乾燥空気中でも HAp は生成すると予想される。また反応はガス固定による負のエントロピー変化が考えられ, 発熱反応と推定される。

Fig. 1 Thermal stability of HAp

—●—: Water vapor pressure in equilibrium
 ----: Extrapolated
 ×: Conditions used in the present work

2 実 験

2.1 試 料

出発原料には, 反応を簡略化するため β -リン酸カルシウム (以下 β TCP と略記する) と炭酸カルシウムおよび水蒸気を用いた。 β TCP はリン酸一水素カルシウム, 炭酸カルシウムの各特級試薬とから, 既報⁹⁾と同様の方法で乾式合成した。 β TCP および炭酸カルシウムは, 200 メッシュ全通に微粉砕したあと, 所定の配合比に混合し, 100°C で 1 時間乾燥して反应用試料とした。水蒸気の導入は水蒸気含有空気によって行なった。

2.2 反応条件

β TCP と炭酸カルシウムの配合比は, HAp 生成の理論モル比 3:1 を基準にして, さらに 3:3, 3:5 の 3 種とした (配合試料をそれぞれ M0, M2, M4 で表わす。数字は過剰量を意味する)。加熱温度は DTA の結果 (3.2) から, 1000, 1100, 1200, 1300°C の 4 点をえらんだ。加熱雰囲気 (水蒸気分圧) は図 1 を参照にして決定した。選定水蒸気圧は図 1 中に示した。その目的のため, 実際には 25 および 0°C の各水中を通過させた湿潤空気気流と, シリカゲル乾燥空気気流 (それぞれ p_h, p_m, p_l と略す。流速は約

9) 金沢 孝文, 片山 幸士, 植田 稔, 井上 茂樹, 工化, 72, 1253(1969)。

* 東京都立大学工学部工業化学教室, 東京都世田谷区深沢

- 1) たとえば D. R. Simpson, *Amer. Mineral.*, 53, 432(1968).
- 2) たとえば E. Hayek, W. Böhler, J. Lechleitner, H. Petter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 295, 241(1958).
- 3) C. Liteanu, D. Macarovici, *Studii Cercetari Chim.*, 13, 157(1962); *Chem. Abstr.*, 61, 10304(1964).
- 4) N. Quinaux, *Arch. Intern. Physiol. Biochim.*, 72(2), 337(1964).
- 5) R. Wallaeyes, *Ann. Chim.*, 7, 808(1952).
- 6) F. Trombe, M. Foëx, *Compt. Rend.*, 236, 1167(1953).
- 7) 安藤 淳平, 工化, 60, 1497(1957).
- 8) P. V. Riboud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 1701.

100 ml/min 一定。ただし $p_h=23$, $p_m=4.7$, $p_l=2.4$ 各 mmHg) を使用した。

2.3 示差熱分析 (DTA)

標準物質は α -アルミナ、充テン圧約 1 kg/cm², 昇温速度約 10°/min で行なった。測定は試料支持棒の下部から導入した p_h 中で行なった。

2.4 X線回折・赤外吸収スペクトル

X線回折は CuK α 線による粉末法、赤外吸収スペクトル分析は KBr 錠剤法でそれぞれ行なった。

2.5 反応率測定用の検量線

反応率は HAp の X線回折ピーク強度の増減を定量して求めた。加熱温度が TCP の $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転移にまたがるので、検量線として HAp- β TCP 系, HAp- α TCP 系の二つを作成した。検量線作成用標準 HAp は, M4 を p_h において 1200°C-120 分, あるいは 1300°C-60 分の加熱後, 10% 塩化アンモニウム水溶液で残留酸化カルシウムを溶出除去して X線的に純粋なものを調製した。この両合成条件の差は, 生成 HAp の結晶性にほとんど影響を示していなかった。標準 β TCP は, ピロリン酸カルシウムと炭酸カルシウムの 1:1 モル比混合物を 1100°C で 14 時間加熱して調製した。標準 α TCP は, 標準 β TCP を 1200°C で 5 時間, さらに 1250°C で 5 時間加熱後, 空冷して調製した。

検量線の作成法は既報⁹⁾と同様である。すなわち, 比較強度-HAp 含有率の曲線をつくる場合の比較強度としては, HAp- β TCP・ α TCP の回折強度総和に対する HAp の回折強度 [HAp/(HAp+ β TCP+ α TCP)] で表現した。使用したピークは 2θ で HAp: 31.8°, β TCP: 31.0°, α TCP: 30.6° である。このようにして求めた TCP+HAp の重量和に対する HAp 含有率から, 別に計算した TCP 変化率対 HAp 含有率の換算検量線によって, TCP の反応を求めた。実際の検量線は, 比較強度-TCP 反応率関係を直接に表示した。結果を図 2 に示す。 β と α との差は大きいところで比較強度 0.03~0.04 (反応率で 3~4%) である。全体としての反応率の再現性は $\pm 4\%$ であった。

2.6 反応率測定

被検試料中に共存する CaO 分は, HAp, β および α TCP の各 X線回折強度に影響を与えられられる。しかし成分的に類

Fig. 2 Calibration curves for determining the conversion fraction of TCP

▲: HAp- α TCP, ●: HAp- β TCP

似しているこれらのリン酸カルシウム系物質に対するその影響は同程度であると推定し, 反応率測定にさいして無視することにした。すなわち未反応 CaO 共存のままでも X線の定量を行なった。また被検試料中の各化合物の結晶性は標準試料 (検量線用) のそれにくらべて, ある程度異なってくることも考えられるから, このような現象も含めたうえの反応率ということになる β と α の両 TCP が混在している場合は, その割合に応じて, 二つの検量線の中間の値を読んだ。

3 結果と考察

3.1 反応生成物の同定

いわゆるオキシアパタイト (OAp と略す) について若干考慮する必要がある。OAp に関してはたとえば Negas ら¹⁰⁾ が, Sr, Ba, Pb 各水酸アパタイトの加熱脱水による格子定数変化を追及し, $M_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\text{V}_x$ [$0 \leq x < 1$; $M=\text{Sr, Ba, Pb}$; $V=\text{空孔}$] の生成を報告している。その他 Ito¹¹⁾ の $\text{Pb}_2^{2+}\text{Pb}^{4+}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 組成の OAp の存在を結論した報告などがある。

すなわち現段階において, 本反応生成物の判定にはつぎの 3 点を考慮すればよいと考える。(1) 本反応で生成したアパタイトと HAp (データ既知) の各格子定数を比較する。(2) OAp 生成のための電気的中性をたもちうる 2 価以上のカルシウム置換陽イオン元素の共存を調べる。(3) 水酸基の存在を調べる。以上 3 点のうち, (2) については, 共存していないことは明らかである。(1) と (3) については, X線回折パターンの文献値との比較, および試料の赤外吸収スペクトルをそれぞれ表 1 と図 3 に示した。

表 1 から回折角度は完全な一致を示している。強度比は大略対応する変化を示している。すなわち X線的に検出されうる格子定数の差は認められない。

図 3-(1) のスペクトルには, 3300~3700 cm⁻¹ に水酸基関与の

Table 1 X-Ray diffraction data for HAp product
Observed data^{a)} Known data¹²⁾

d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
3.45	33	3.44	40
3.18	7	3.17	11
3.08	14	3.08	17
2.81	100	2.81	100
2.79	46	2.78	60
2.72	57	2.72	60
2.64	18	2.63	25
2.54	7	2.53	5
2.30	4	2.30	7
2.26	19	2.26	20
2.15	5	2.15	9
2.06	4	2.07	7
2.00	3	2.00	5
1.94	32	1.94	30
1.89	7	1.89	15
1.87	4	1.87	5
1.84	40	1.84	40

a) Heated M4 at 1300°C for 60 min in atmosphere p_h .

10) T. Negas, R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 72 A, 783(1968).

11) J. Ito, *Amer. Mineral.*, 55, 1435(1970).

12) ASTM X-Ray Powder Data File, 9-432.

Fig. 3 IR spectra of the products

- (1) : Heated M 4 at 1300°C for 60 min in atmosphere p_h
 (2) : Washed (1) with 10% NH_4Cl aq. solution

3本の吸収が見られる。3440, 3620 cm^{-1} はそれぞれ、吸着水、水酸化カルシウムによる吸収である。水酸化カルシウムは錠剤作成中に CaO が水和して生じたものである。3540 cm^{-1} は HAp 中の水酸基と一致しており、HApの生成を推定させる。図3-(2)は(1)の試料を 10% NH_4Cl 水溶液により洗浄した残留分であり、過剰のカルシウム分は完全に除去されていることがわかる。

さらに実験結果3.4により、反応生成物は空気中の水蒸気分圧のいちじるしい影響を受けている。

以上から、反応生成物は HAp と判断して差し支えないであろう。

3.2 DTA による反応温度の決定

所定の条件で測定した p_h -M 4 の DTA 曲線を図4に示した。大小の吸熱ピークはそれぞれ $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ と $\beta\text{TCP} \rightarrow \alpha\text{TCP}$ に相当する。冷却後の試料は TCP の反応率 100% を示し、HAp が生成していた。したがって、当条件下では HAp 生成による熱変化は明瞭でない。

以上から、実験加熱温度としては CaO の生成温度および TCP の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移点などを考慮して、1000, 1100, 1200, 1300°C の4点を採用した。

3.3 反応率に対する諸因子の影響

TCP 反応率の加熱温度による変化を M 4- p_h の場合について図5に示した。M 2, M 0 の場合も同様の傾向を示していた。TCP の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の反応性に対する影響が認められないのは表

Fig. 4 DTA curve of a mixture of raw materials
 — : Heating, - - - : Cooling

Fig. 5 Effect of temperature on the conversion fraction of TCP

Sample : M 4, atmosphere : p_h

● : 1300°C, ▲ : 1200°C, ○ : 1100°C, △ : 1000°C

面過程が律速であるのではなく、拡散律速であるためであろう。

水蒸気分圧の影響を M 4-1300°C および M 4-1200°C の場合について、それぞれ図6、図7に示した。 p_h , p_m の場合には 1300°C まで HAp の生成を見る。しかし p_l では 1300°C になると、初期に生成した HAp は、やがて分解してしまう。すなわち p_l は HAp の 1300°C における平衡水蒸気圧以下であることを示している。この初期における HAp 生成の原因としては、実験操作上試料が HAp 生成の温度領域を通過するためか、試料の加熱収縮により、粉体細孔部における微量の吸着水が一時期高い水蒸気圧を示すためかであろう。そこで予備加熱後に、同様の経時変化を調べた。結果は図6中に記してある。 p_l の反応率曲線中にみられるピークの高さは低くなったが、やはり同様の変化を示した。この場合のピークは、HAp 生成の温度領域を通過するためと考えられる。これらの事実は、HAp の熱安定性に関する Riboud の実験結果(図1)と矛盾しない。

本実験条件下では、配合比の増加にともない、初期接触面積もそれに比例して増加すると考えられる。しかし反応の進行にともなって、反応界面は連続的に減少するので、見かけ反応率も同様の変化を生じると推定される。たとえば p_h ・1200°C の場合に、

Fig. 6 Effect of partial pressure of water vapor on the conversion fraction of TCP (a)

Sample : M 4, temperature : 1300°C

● : p_h , ○ : p_m , ● : p_l
 ○ : p_l (Preheated at 500°C for 60 min)

Fig. 7 Effect of partial pressure of water vapor on the conversion fraction of TCP (b)

Sample: M 4, temperature: 1200°C

▲: p_h , △: p_m , ○: p_l

このような変化——反応率の経時変化が見かけ上平衡状態に近づく傾向——を認めることができた。しかしさらに高温になると、反応速度が増すので、変化曲線の曲率は大きくなり、見かけ上直線化した(図省略)。

3.4 反応機構の検討若干

反応は HAp 生成層における格子内あるいは粒界拡散を介して行なわれるであろう。拡散成分を検出するため 1300°C で固塊状にした TCP 試料を、エメリーパー (No. 3000) で面仕上げを行ない(平滑面積約 2 cm²)、この面を CaO 粉体 (200 メッシュ全通程度) の上に接触させて、 p_h -1300°C で 15 時間反応させた。この結果、TCP 層の表面付近の組成は X 線回折によれば、TCP, HAp (TCP の反応率 24% に相当) および微量の CaO であった。一方 CaO 層では、CaO のみが認められた。したがって TCP と CaO との両者を比較すれば、後者が拡散成分であると推定できる。H₂O の挙動については、この実験だけから解明することはむずかしいので、別の機会に論じることにした。

HAp 生成層の成長にしたがって、反応は拡散過程律速になると考えられる。このような段階での固相反応速度に対して、Jander の式¹³⁾をはじめ種々の速度式が提示されている。本反応系においては、神力-久保¹⁴⁾および Ginstling ら¹⁵⁾の誘導した拡散律速速度式の適用により速度定数を求めることができた。

一例として図 8 に M 4- p_h の場合の結果を示す。初期段階を除けば、速度式の適用性は良好であった。これから得た速度定数の Arrhenius プロットを図 9 に示した。見かけ活性化エネルギーは 45 kcal/mol であった。

別に M 4- p_h の反応率-時間曲線(図 5)の初期段階における接線の傾きから求めた速度定数より、その見かけ活性化エネルギーは 25 kcal/mol と算定された。

Fig. 8 Plots using the rate equation for solid-solid reaction by Shinriki-Kubo¹⁴⁾

●: 1300°C, □: 1200°C, ■: 1100°C, ▲: 1000°C
α: Conversion degree of TCP

Fig. 9 Arrhenius plot of the rate constants

4 結 論

リン酸カルシウム、酸化カルシウムおよび水蒸気からの水酸アパタイト乾式生成反応における、反応生成物の検討、諸因子の影響、反応機構などをしらべた。

- 1) 水酸アパタイトの生成を、X 線回折、赤外吸収スペクトルおよび既知事項の検討などによって確認できた。
- 2) 水酸アパタイトは、シリカゲル乾燥空気気流中でも加熱温度および酸化カルシウム配合量の適当な条件下であれば、十分に生成しうることがわかった。
- 3) 本反応系による水酸アパタイトの乾式生成における拡散成分はリン酸カルシウムではなく、酸化カルシウムであると推定した。
- 4) 水酸アパタイト生成の初期段階での見かけ活性化エネルギーの一例は 25 kcal/mol で、主段階での値は 45 kcal/mol であった。

(1971 年 10 月, 日本化学会第 25 秋季年会・化学関係学協会連合研究発表会・合同大会講演)

13) W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163, 1(1927).

14) 神力喜一, 久保輝一郎, 工化, 57, 619(1954).

15) A. M. Ginstling, B. I. Brounshtein, *J. Appl. Chem. (USSR)*, 23, 1327(1950); *Chem. Abst.*, 46, 9959c(1952).

Reaction Mechanism of Hydroxylapatite Formation in a Thermal Process

Hideki MONMA and Takafumi KANAZAWA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology,
Tokyo Metropolitan University; Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo, Japan

Thermal formation of hydroxylapatite (HAp) from $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) and CaO in the presence of water vapor was studied by X-ray diffractometry, IR absorption spectrometry and DTA. Conversion of TCP in the mixtures covering the mole ratios CaO/TCP in the range 1/3 to 5/3 was examined in the following conditions: 2.3~23 mmHg, 1000~1300°C and 0~150 min. Air stream containing water vapor with various vapor pressures was supplied to a mixture of CaCO_3 , which was used as a source of CaO, and TCP at the rate of 100 ml/min.

The products were identified to be HAp from the analyses by X-ray diffraction and IR spectrometry and also from deficiency in the condition for oxyapatite formation in this system. The conversion isotherms obtained were found to obey the Shinriki-Kubo's or Ginstling-Brounshtein's rate equation for solid-solid reactions. As shown in Fig. 9, apparent activation energies obtained for the initial and intermediate stages of the reaction were 25 and 45 kcal/mol, respectively. The former value agreed closely with the value which was previously determined to be 27 kcal/mol for the initial stage of fluorapatite formation by a dry process⁹⁾. HAp was observed to form even in the air-atmosphere with 2.4 mmHg water vapor pressure. Diffusion component in the above reaction was presumed to be CaO, but not TCP.

(日本化学会誌, 1972, p. 343~349)

 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (M=Y, La, Bi, In) 固溶系における酸素欠陥と構造の関係¹⁾

(1971 年 9 月 16 日 受理)

山 村 博*・桐 山 良一**

ペロブスカイト型化合物中の酸素欠陥の本質を究明するため、 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (M=Y³⁺, La³⁺, Bi³⁺, In³⁺) 固溶系について粉末X線回折、密度測定、化学分析から以下の結果が得られた。(1) 空気焼成試料において、 $x=0$ では立方ペロブスカイト相であるが、M³⁺ の固溶につれて Fe⁴⁺/Fe³⁺ 比が減少し、格子定数は増加する。さらに M³⁺ 固溶量が多くなると Fe⁴⁺/Fe³⁺ 比は一定になるが格子定数は逆に減少する。この減少は酸素欠陥の減少に起因する。一方、酸素欠陥以外に高温焼成によるA位置欠陥、さらにAおよびB位置間のイオン分布をも考慮しなければならないことが判明した。固溶限界でのトレランス・ファクターは固溶系の種類を問わず約 1.01 であることから、固溶限界は構成イオンの幾何学的条件に依存する。(2) 真空焼成試料において、 $\text{SrFeO}_{2.8}$ のブラウンミラーライト相は M³⁺ 固溶量の増加とともに、酸素量が増し立方ペロブスカイト相に変わる。さらに過剰の酸素が入ると斜方相に変わる。それゆえ、この固溶系での酸素欠陥の存在は立方ペロブスカイト構造の安定化に重要な役割を果たしているといえよう。

1 緒 言

格子欠陥の存在は固相反応におけるイオンの拡散、生成物の物性に重要な役割を果たす場合が多いにもかかわらず、その本質についてはまだ明らかにされていない。すでに桐山ら²⁾³⁾により

1) この報文を“ペロブスカイト型フェライトにおける酸素欠陥(第1報)”とする。

* 科学技術庁無機材質研究所, 東京都文京区本駒込

** 大阪大学産業科学研究所, 大阪府吹田市山田上

2) 桐山良一, 田端英世, 工化, 71, 1385(1968).

3) 桐山良一, 山村 博, 工化, 71, 1390(1968).

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系および $\text{SrFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ 系での焼結速度が酸素欠陥の存在でいちじるしく促進することが指摘されている。本研究の目的は上に述べた結果をさらに追求するため、ペロブスカイト構造における酸素欠陥について結晶化学の立場から明らかにすることである。そこで多量の酸素欠陥を含み、しかも立方ペロブスカイト構造として安定である $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の Sr を Y, La, Bi および In の 3 価イオンで置換固溶して鉄の 3 価, 4 価および酸素欠陥量の変化を調べたところ、酸素欠陥の存在がある程度立方ペロブスカイト構造を安定化するという知見を得た。また真空焼成により、鉄の 4 価の生成を抑え、固溶量と酸素欠陥量を直接関