超音波噴霧熱分解法による球状リン酸カルシウム粒子の
合成とその焼結性荻原 隆*, 柳川 昭明*
小形 信男*, 水谷 惟恭**Preparation and Sinterability of Spherical Calcium
Phosphate Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis

by

Takashi OGIHARA[†], Teruaki YANAGAWA[†], Nobuo OGATA^{††}
and Nobuyasu MIZUTANI^{††}

Spherical calcium phosphate fine particles, the ratio of Ca/P of which was 5:3 and 3:2, were prepared by ultrasonic spray pyrolysis. ICP analysis showed that as-prepared powders were stoichiometric composition. Hydroxylapatite was obtained from the solution with a Ca/P ratio of 5:3 and tricalcium phosphate was obtained from that of 3:2. The effects of concentration, pyrolysis temperature, and flow rate on particle size, size distribution, and crystal phase were investigated. The relative densities of tricalcium phosphate and hydroxylapatite sintered at 1100 °C were about 99% and 97%, respectively.

Key Words : Spray Pyrolysis, Fine Powder, Ultrasonic, Hydroxyapatite, Tricalcium Phosphate

1. 緒 言

リン酸三カルシウムおよび水酸アパタイトは、生体親和性が非常に良好であることから、骨充填材や人工歯根などの生体材料として期待されている。特に、骨充填材としては、球状粒子で分散性に優れていること、人工歯根や人工骨としては、緻密な高強度焼結体が必要とされる。また、組成は化学量論的であることが望まれる。これらの要求を満足する粉体合成法の一

つとして噴霧熱分解がある。

この方法は、金属塩水溶液のミストを高温雰囲気を送り、水の蒸発と金属塩の熱分解を同時に行い、化学量論組成の球状微粉体を迅速に合成することができるので、種々の複酸化物の合成に応用されている^{1,2)}。噴霧方式には、一般的に、2流体ノズルまたは超音波振動子が用いられている。リン酸カルシウム系化合物の合成としては、小野ら、あるいは、木下らにより、2流体ノズルを用いた噴霧熱分解法による報告がある³⁻⁶⁾。これらの報告で得られているリン酸カルシウム粉体は、2次粒子径がミクロンオーダーであり、粒子内部も中空であることから、焼結原料としてさらに改善が望まれる。

そこで、本研究は超音波噴霧熱分解法により2種類の組成の球状リン酸カルシウム粉体(水酸アパタイト、リン酸三カルシウム)を合成し、それらのキャラクターゼーションおよび合成条件が粒径、粒度分布、結晶

1995年 3月 3日受付

第32回粉体に関する討論会(1994年10月、つくば)にて発表

* 福井大学工学部材料化学科

(〒910 福井市文京 3-9-1) TEL. 0776-27-8624

** 東京工科大学無機材料工学科

(〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

TEL. 03-3726-1111内線 2519

† Fac. of Eng., Fukui Univ.,

(3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, 910)

†† Dept. of Inorganic Mater., Tokyo Institute of Tech.,

(2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

相にどのような影響を与えるかを研究した。さらに、これらの粉体の焼結性についても検討したので、ここに報告する。

2. 実験方法

2.1 粉体調製

超音波噴霧熱分解装置の模式図をFig. 1に示す。装置は、超音波振動子(1.6MHz, 500W)を組み込んだ噴霧室、石英管($\phi 38 \times 1800\text{mm}$)、乾燥炉(加熱長さ500mm)、熱分解炉(加熱長さ500mm)およびサイクロンからなる。原料溶液はフィーダーで供給し、液面を一定に維持し、発生したミスト($0.016\text{cm}^3/\text{s}$)をキャリアーガス(空気, $0.05 \sim 0.2\text{dm}^3/\text{s}$)により乾燥炉(400℃)と熱分解炉($500 \sim 900^\circ\text{C}$)を通過させ、生成粒子をサイクロンで捕集した。サイクロンの捕集効率をあげるために、同じものを連結させた。出発原料は、硝酸カルシウム($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)とリン酸を用い、モル比が3:2(以下、これをTCPと略す)および5:3(以下、これをHAPと略す)となるように混合し、水に溶解して、合計モル濃度が $0.1 \sim 1.0\text{mol}/\text{dm}^3$ の範囲で調製した。リン酸の水に対する溶解度を高めるために、原料溶液に硝酸(12N)を2wt%添加した。

2.2 焼 結

生成粉体は、800℃で2時間仮焼後、200MPaで成形し、 $\phi 10 \times 3\text{mm}$ のパレットを作製し、大気中、900~1100℃で0.5~3時間まで焼結した。成形体および焼結体の嵩密度は、試料寸法と重量から求め、それらの相対密度は、理論密度に対する嵩密度の割合を百分率で示した。理論密度には、TCPが $3.07\text{g}/\text{cm}^3$ ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、HAPが $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)を用いた。

2.3 評 価

生成した粒子の形態、微構造及び凝結状態は走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製作所 S-800)で観察した。粒子の平均粒径および幾何標準偏差はSEM写真から

Fig. 1 Schematic diagram of spray pyrolysis apparatus

200個の粒子を無作為に抽出して計測した。焼結体の見かけの結晶粒径は、SEM写真からインターセプト法により求めた⁷⁾。生成粉体および仮焼粉体の生成相の分析は粉末X線回折(XRD, マックサイエンス製MP-20)を用いた。生成粉体の吸着水および未分解硝酸塩の分析には示差熱重量分析(DTA-TG, 理学電機製PTC-10)および赤外吸収スペクトル(IR, 日本分光製A-101)により測定した。生成粉体の組成分析にはICP発光分析装置(ICP, SII, SPS-4000)を用いた。比表面積の測定には、窒素吸着によるBET法(日本ベル製BELSORP28SA)を用いた。

3. 結果および考察

$0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ 濃度で合成したTCPおよびHAP粉体のSEM写真および粒度分布をFig. 2に示す。また、TCP粒子の断面のSEM写真をFig. 3に示す。生成粒子は球状で、粒子同士の凝集もほとんど見られない。さらに、中空粒子やそれらの破片も存在しない。生成粉体の平均粒径は、HAPが $1.05\mu\text{m}$ 、TCPが $0.8\mu\text{m}$ であった。これらの粉体の粒度分布は比較的狭く、平均粒径の幾何標準偏差は、いずれも1.2であった。この結果より、2流体ノズルを用いた噴霧熱分解法から得

Fig. 2 SEM photographs and particle size distribution of calcium phosphate powders prepared by spray pyrolysis (Concentration of starting solution = $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$, pyrolysis temperature = 900°C , flow rate = $0.083\text{dm}^3/\text{s}$)

Fig. 3 Fracture surface of TCP particle prepared by spray pyrolysis
(Concentration of starting solution= 0.1mol/dm^3 , pyrolysis temperature= 900°C , flow rate= $0.083\text{dm}^3/\text{s}$)

られる粉体よりも粒度分布の狭いことがわかった。Fig. 3から、これらの球状粒子の内部は、ほぼ緻密であることがわかった。 0.1mol/dm^3 濃度から得られた粉体には、DTA-TGから水が約2wt%，硝酸イオン(NO_3^-)が約1wt%含まれていた。IRからは、HAPおよびTCPに帰属する吸収スペクトルの他に、 1400cm^{-1} 付近に NO_3^- の吸収スペクトルが見られた。 800°C で仮焼後、この吸収スペクトルは消失した。 800°C で仮焼したTCPおよびHAP粉体の比表面積は、いずれも約 $10\text{m}^2/\text{g}$ であった。これらの粉体に含まれるCaとPの原子濃度の割合をICP発光分析により求め、CaOと P_2O_5 に換算した結果をTable 1に示す。生成粉体中のCaOと P_2O_5 は化学量論組成に良く一致していることがわかった。

生成粉体および仮焼粉体の粉末X線回折図形をFig. 4およびFig. 5に示す。Fig. 4から、HAPでは生成粉体において $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ が生成していた。また、Fig. 5から、TCPでは生成粉体において $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ が生成し、いずれも、他の相は見られず単相であることがわかる。また、これらの強度は仮焼温度の増加に

Table 1 Composition of calcium phosphate powders determined by ICP analysis
(Concentration of starting solution= 0.1mol/dm^3 , pyrolysis temperature= 900°C , flow rate= $0.083\text{dm}^3/\text{s}$)

	Oxide contents(wt.%)	
	CaO	P_2O_5
HAP		
Stoichiometry	62.5	37.5
As-prepared	61.9	38.1
TCP		
Stoichiometry	60.0	40.0
As-prepared	60.7	39.3

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of HAP powders prepared by spray pyrolysis
(Concentration of starting solution= 0.1mol/dm^3 , pyrolysis temperature= 900°C , flow rate= $0.083\text{dm}^3/\text{s}$)

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of TCP powders prepared by spray pyrolysis
(Concentration of starting solution= 0.1mol/dm^3 , pyrolysis temperature= 900°C , flow rate= $0.083\text{dm}^3/\text{s}$)

伴い高くなり、結晶性が良くなっていることがわかる。また、ゾルーゲル法⁸⁾、凍結乾燥法⁹⁾、共沈法¹⁰⁾などから得られるHAP粉体と比較すると、生成粉体での結晶性や化学量論組成において優れているものと考えられる。

原料濃度と生成粉体の粒径および幾何標準偏差との関係をFig. 6に示す。どちらの粉体も原料濃度の増加に伴いミストの溶質濃度が高くなるために、粒径は増加する傾向を示す。一方、幾何標準偏差は原料濃度に対して一定であった。また、原料濃度が 2mol/dm^3 以上では、中空粒子が僅かに存在した。これは、ミスト

Fig. 6 Relation between concentration of starting solution and particle size, σ_g
(Pyrolysis temperature=900℃, flow rate=0.083dm³/s)

Fig. 8 Relation between flow rate and particle size, σ_g
(Concentration of starting solution=0.1mol/dm³, pyrolysis temperature=900℃)

Fig. 7 Relation between pyrolysis temperature and particle size, σ_g
(Concentration of starting solution=0.1mol/dm³, flow rate=0.083dm³/s)

内部の溶質濃度が高すぎるために、本実験装置の熱分解条件では十分な熱分解が行われなかったもの考えられる。

熱分解温度と生成粉体の粒径および幾何標準偏差との関係をFig. 7に示す。熱分解温度の増加に伴い、ミストの熱分解が促進され粒径は僅かに減少する傾向を示す。一方、幾何標準偏差は熱分解温度に対して一定であった。しかしながら、500℃以下で熱分解した粉体では、熱分解が不十分のために中空粒子が僅かに生成し、さらに、結晶性も低いことがわかった。したがって、700℃以上で熱分解することが必要であった。

流量と生成粉体の粒径および幾何標準偏差との関係をFig. 8に示す。流量の増加に伴い電気炉内の滞留時

間が短くなるために、熱分解が不十分となり粒径は増加する傾向を示す。さらに、流量が0.3dm³/s以上になると、中空粒子がかなり生成した。一方、幾何標準偏差は流量に対して一定であった。

以上の結果より、生成粉体の粒径および微構造は、原料濃度、熱分解温度および流量により影響を受けることが見出された。一方、幾何標準偏差は変化しないことから、粒度分布はミストの液滴径分布にのみ依存し、均一な熱履歴により熱分解されていることがわかった。しかしながら、熱分解時の熱履歴が均一でない場合、中空粒子の生成や結晶性の低下が見られた。

焼成時間と相対密度との関係をFig. 9に示す。各焼成温度におけるHAPとTCPの相対密度は、焼成時間と共に増加した。1000℃では、どちらも相対密度は低

Fig. 9 Relation between sintering time and relative density
(Concentration of starting solution=0.1mol/dm³, pyrolysis temperature=900℃, flow rate=0.083dm³/s)

Fig. 10 SEM photographs of sintered body
(Concentration of starting solution=
0.1mol/dm³, pyrolysis temperature=900℃,
flow rate=0.083dm³/s)

く、3時間後もTCPでは88%、HAPでは83%であった。それに対し、1100℃では、TCPは1時間で99%に到達し、HAPでは3時間で97%となった。この結果から、いずれも2流体ノズルによる噴霧熱分解法で合成された粉体^{11,12)}よりも高密度の焼結体を得られることが明らかとなった。これらの焼結体のSEM写真を**Fig. 10**に示す。焼結体の結晶粒径は、HAPが0.9μm、TCPが0.8μmであり、均一な結晶粒からなっているこ

とがわかる。また、焼結体の結晶粒径は、Fig. 2で求めた2次粒子の粒径とほぼ同じであることから、焼結により1次粒子が2次粒子とほぼ同じ大きさまで著しく粒成長し、さらに、それらが焼結したものと考えられる。

4. 結 論

超音波噴霧熱分解法によりリン酸三カルシウムおよび水酸アパタイト粒子を合成し、以下の結論が得られた。

- (1) 生成粒子は球状で内部は緻密であった。
- (2) 生成粉体は化学量論組成を維持しており、Ca/Pが5:3のとき、水酸アパタイトが得られ、3:2のとき、リン酸三カルシウムが得られた。
- (3) 本実験における中実球状粒子の最適生成条件は、原料濃度が0.1~1.0mol/dm³、熱分解温度が500~900℃、流量が0.05~0.2dm³/sの範囲であった。
- (4) 原料濃度および流量の増加に伴い粒径は増加し、熱分解温度の増加に伴い粒径は減少した。
- (5) 生成粉体の幾何標準偏差は、原料濃度、熱分解温度および流量に依存しないことから、ミストは均一な熱履歴で熱分解されていることがわかった。
- (6) 熱分解におけるミストの熱履歴が不均一な場合、中空粒子の生成や結晶性の低下が見られた。
- (7) 焼結温度および焼結時間の増加に伴い、相対密度は増加し、リン酸三カルシウムおよび水酸アパタイトは、1100℃でそれぞれ99%および97%となり、均一な結晶粒からなる焼結体を得られた。

Nomenclature

R : particle size	(μm)	F : flow rate	(dm ³ /s)
σ_g : geometrical standard deviation of average size	(—)	F_f : frequency	(%)
C : concentration of starting solution	(mol/dm ³)	R_d : relative density	(%)
T : pyrolysis temperature	(℃)	S_t : sintering temperature	(℃)

References

- 1) Messing, G. L., S. C. Zhang and G. V. Jayanthi : *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2707(1993)
- 2) Messing, G. L., S. Hirano and H. Hausner : "Ceramic Powder Science III", p.49, The American Ceramic Society, Inc., (1990)
- 3) Inoue, S. and A. Ou : *Yogyo-kyokai-shi*, **95**, 759 (1987)
- 4) Inoue, S., M. Kobayashi and A. Ono : *Yogyo-kyokai-shi*, **96**, 182(1988)
- 5) Itatani, K., O. Takahashi, A. Kishioka and M. Kinoshita : *Gypsum & Lime*, **217**, 77(1988)
- 6) Izawa, M., K. Itatani, Y. Miyamoto, A. Kishioka and M. Kinoshita : *Gypsum & Lime*, **237**, 92(1992)
- 7) Yamaguchi, T. : *Ceramics*, **19**, 520(1984)
- 8) Masuda, Y., K. Matsubara and S. Sakka : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **98**, 1255(1990)
- 9) Futagami, T. and T. Okamoto : *Yogyo-kyokai-shi*, **95**, 775(1987)
- 10) Hattori, T., Y. Iwade, H. Inai and K. Sato : *ibid*, **95**, 825(1987)
- 11) Takahashi, O., K. Itatani, A. Kishioka and M. Kinoshita : *Gypsum & Lime*, **225**, 82(1990)
- 12) Itatani, K., T. Nishioka, S. Seike, F. S. Howell, A. Kishioka and M. Kinoshita : *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 801(1994)