

熱処理温度の違いによるリン酸カルシウムの細孔分布変化について

無機化学科 佐藤 孝
米庄石灰工業(株) 杉原 久夫
古手川産業(株) 菅原 清

1. はじめに

リン酸カルシウムの一種類である水酸アパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (以下「HAp」と言う。)やリン酸三カルシウム $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ (以下「TCP」と言う。)は、生体親和性に優れており、人工歯骨等のバイオセラミックスとして、最近特に注目されている¹⁻³⁾。

我々は、昭和60年度からリン源として縮合リン酸化合物を使用した、HApとTCPの新しい湿式合成方法を開発してきた。この新しい湿式合成方法については、前報に報告した⁴⁻⁶⁾。

このHApとTCPの人工歯骨としての利用には、臨床試験や安全性等に多大の経費と時間を必要とする。しかし、HApとTCPの優れた生体親和性、例えば蛋白質^{7,8)}、核酸^{9,10)}、等の吸着能やイオン交換、例えば重金属イオン^{11,12)}、フッ素イオン^{13,14)}等のイオン交換能等の性質が利用でき、人工歯骨に比べると、製品開発までの時間と経費が短縮できると思われる。

そこで我々は、これらの性質を利用する目的としてリン酸カルシウムを造粒成型体とし、この造粒体の熱処理温度の違いによる、細孔体積、平均細孔径、

細孔分布や基本粒子等の変化を調べ、いくつかの所見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 原材料

本研究で使用した水酸化カルシウム、塩化カルシウム等のカルシウム源、ピロリン酸、トリポリリン酸ナトリウム等のリン源および塩酸、水酸化ナトリウムの反応調製剤等の試薬は、試薬一級あるいは特級(和光純薬工業製)をそのまま使用した。

2.2 合成方法

リン酸カルシウムは、前報の低温湿式合成方法(以下「低温法」と言う。)と高温湿式合成方法(以下「高温法」と言う。)の2方法で合成した⁴⁻⁶⁾。

2.3 熱処理および物性測定

電気炉による熱処理、X線回折による結晶型の同定、水銀圧入法による細孔分布測定と走査電子顕微鏡による観察は、前報と同じ方法で行った⁴⁻⁶⁾。

2.4 造粒方法

造粒体製造において、使用した試料粉体の原料および合成条件と熱処理した時の結晶型の変化を、表1に示した。

Table 1 Synthetic conditions of calcium phosphates.

Sample No.	Calcium compound	Condensed phosphoric compound	Ca/P (mol ration)	Reaction Temp. (°C)	X-ray	
					Non	750°C
S-1	CaCl ₂	H ₄ P ₂ O ₇	1.67	10	ACP	HAp
S-2	Ca(OH) ₂	Na ₅ P ₃ O ₁₈	1.67	100	HAP	HAP
S-3 ¹⁾	CaCl ₂	Na ₄ P ₂ O ₇	1.50	100	HAP	β-TCP
S-4	Ca(OH) ₂ +CaCl ₂	H ₄ P ₂ O ₇	1.50	10	ACP	β-TCP

1) Aging 1hr.

S-1, S-2は, Ca/Pのモル比1.67での反応生成物である。S-1は, 低温法で合成し, 無定形リン酸カルシウム (以下「ACP」と言う。) が生成し, 熱処理により HAp になったものである。S-2は, 高温法で合成したもので HAp が生成し, 熱処理しても結晶型が変化せずに, HAp そのままであったものである。

S-3, S-4は, Ca/Pのモル比1.50での反応生成物である。S-3は, 高温法で合成したもので HAp が生成し, 熱処理により β -TCP となったものである。

S-4は, 低温法で合成したもので ACP が生成し, 熱処理により β -TCP となったものである。

このように4つの結晶型の変化するものを, 造粒体の原料粉体とし, 前報と同じ方法で, 2.36~1.18 mmの球状造粒体を造り, 物性測定用の試料とした。

3. 結果および考察

3.1 細孔分布について

造粒物を, それぞれ空气中で300, 600, 900°Cで3時間熱処理したものについて, 細孔径10 μ m以下に

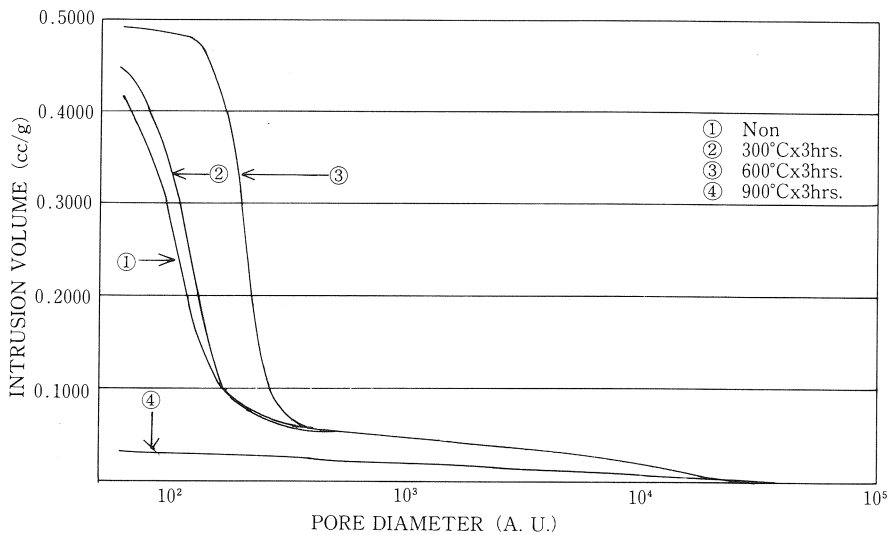


Fig.1 Distribution of micropore in non and heat-treated S-1.

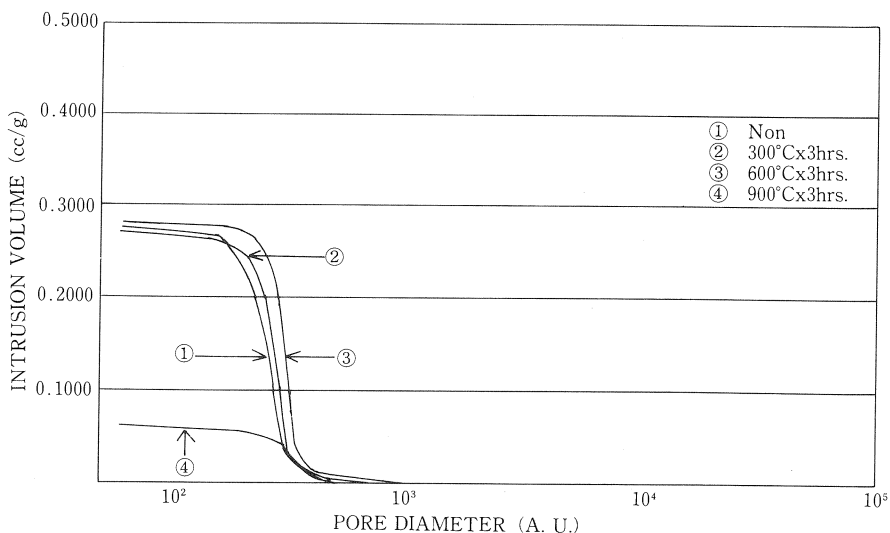


Fig.2 Distribution of micropore in non and heat-treated S-2.

ついでに細孔分布曲線を、図1～4に示した。

ここで、細孔径を $10\mu\text{m}$ 以下の細孔分布に限定したのは、前報⁴⁻⁶で示したように、いずれの場合も粉体の一次粒子径は、 900°C で3時間熱処理した焼結粒子でも、最大 $0.5\mu\text{m}$ 以下であったためである。この時、基本粒子径は、 $0.5\mu\text{m}$ の球状粒子であり、最も疎に充填した状態と仮定した場合、ダイヤモンド充填型つまり配位接点数4個¹⁵⁾となり、その空隙の大きさは基本粒子の直径となるので、これらの細孔径は、最大で $0.5\mu\text{m}$ となり、測定上限の $1/20$ 以下とな

り、測定に支障のないはずである。

S-1, S-3, S-4は、熱処理温度 300°C まではほとんど変化しないが、 600°C では細孔径が、大きくなる方向に変化していた。 900°C では細孔径が、S-1ではほとんど認められなくなると同時に、細孔体積もほとんど認められなくなった。S-3, S-4では、急激に細孔径が大きくなった。S-2は、 900°C までに細孔径の変化はほとんどないが、細孔体積が大きく減少していた。

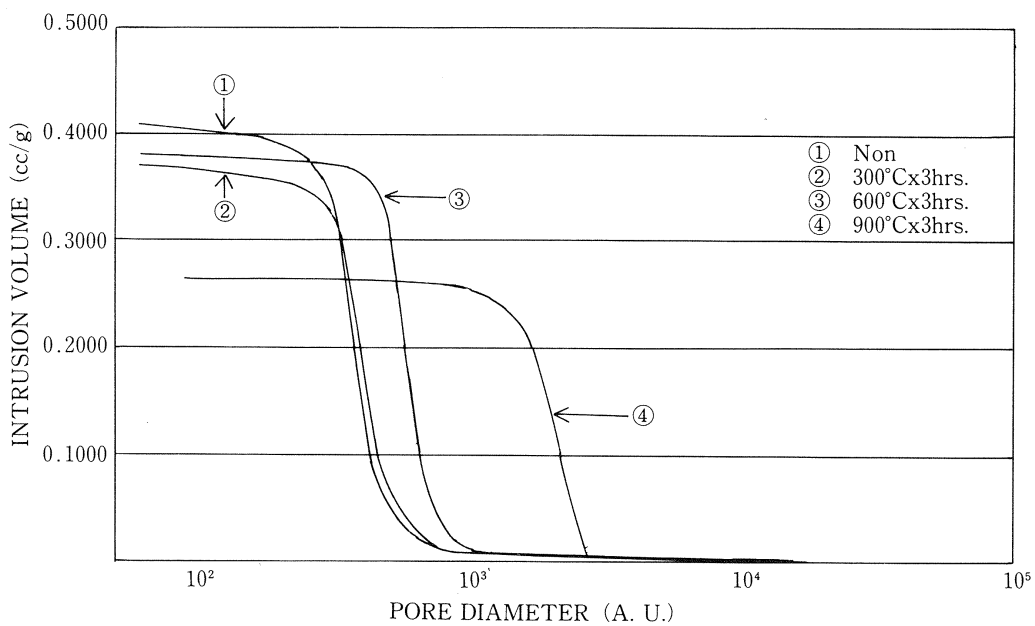


Fig. 3 Distribution of micropore in non and heat-treated S-3.

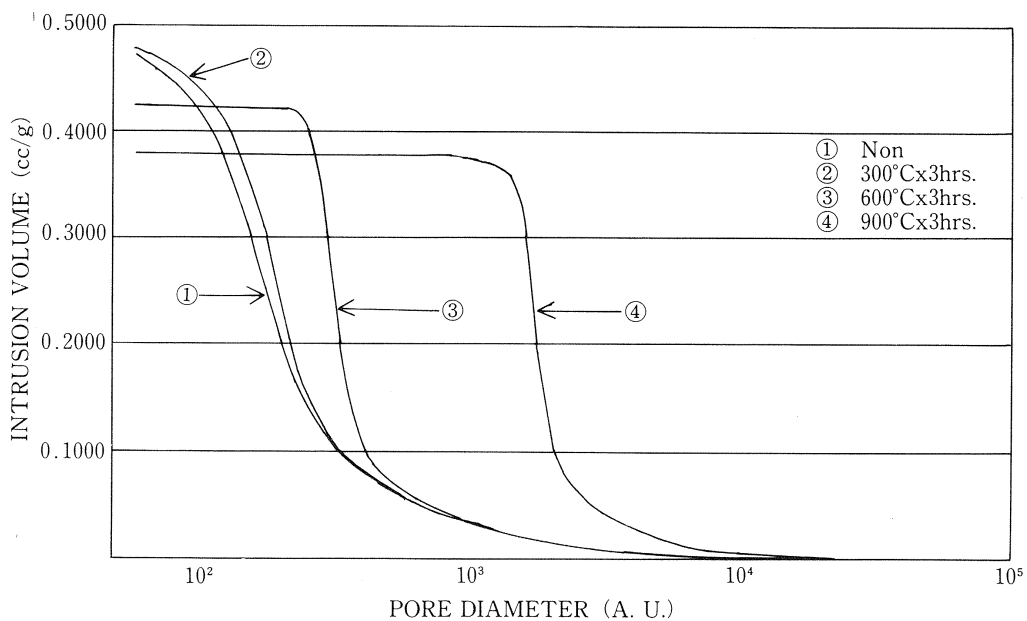


Fig. 4 Distribution of micropore in non and heat-treated S-4.

3.2 熱処理温度による平均細孔径と細孔体積の変化について

図5は、図1～4から求めたS-1～S-4の平均細孔径と細孔体積を、熱処理温度による変化で示したものである。S-1, S-3, S-4は、600°Cまでは細孔体積がほとんど変化せず、細孔体積が、0.4～0.5cm³/gであるので配位接点数6の単純立方充填型の造粒体となっているものと思われた¹⁵⁾。S-2は、S-1, S-3, S-4と同じく600°Cまでの細孔体積はほとんど変化していないが、細孔体積が、0.27cm³/gであるので配位接点数12の細密充填型の造粒体となっているものと思われた¹⁵⁾。

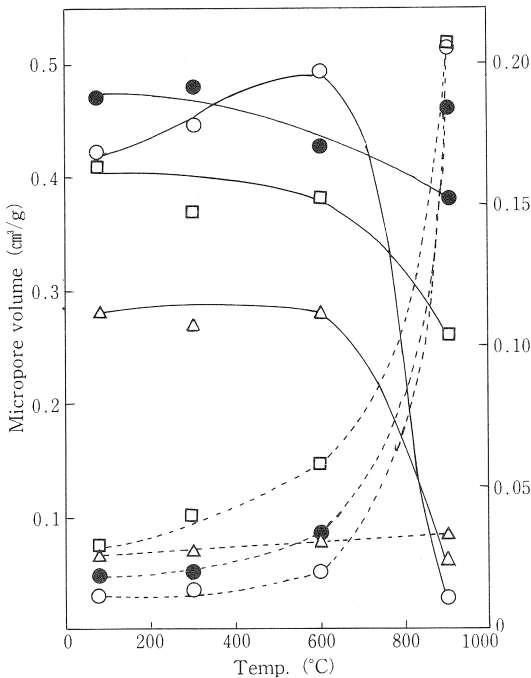


Fig. 5 Changes of micropore volume and size of S-1-4 with heat-treatment.
S-1 (○), S-2 (△), S-3 (□), S-4 (●)

また、S-3, S-4は、熱処理温度600～900°C間の細孔体積の減少量が小さいが、S-1, S-2は、この間の減少量が大きく約1/5～1/20となった。この違いの原因としては、表1や前報⁴⁻⁶⁾で示したように、700°C以上の熱処理温度により、結晶型が、ACPやHApからβ-TCPに結晶転移するものの方が、ACPからHApと結晶転移するものや、結晶転移せ

ずにHApのままであるものに比較して、700°C以上の粒成長が大きいため、熱処理により焼結が起こり、細孔体積が減少したものと思われた。この粒成長については、写真1～4からでも伺えた。

3.3 熱処理温度による比表面積の変化について

図6は、図1～4から求めた全細孔体積と平均細孔半径より、次式により求めた比表面積を熱処理温度との関係を示したものである。

$$S = 2V/r$$

S : 比表面積

V : 全細孔体積

r : 平均細孔半径

S-1, S-4のようにACPから熱処理によりβ-TCPまたはHApとなるものは、比表面積100m²/g前後のものが、熱処理温度600°Cで比表面積が約1/2に減少するが、900°Cではそれが1/10～1/100に急激に減少した。しかし、S-3, S-4のようにHApから熱処理によりβ-TCPまたはHApとなるものは、比表面積が40m²/gのものが、熱処理温度600°Cまでは比表面積の減少は少なく、900°Cで1/4となるだけであった。このことは、前報の報告のように、同じ結晶転移を起こす、粉体の熱処理温度の変化による比表面積の変化と、よく一致していた⁴⁻⁶⁾。

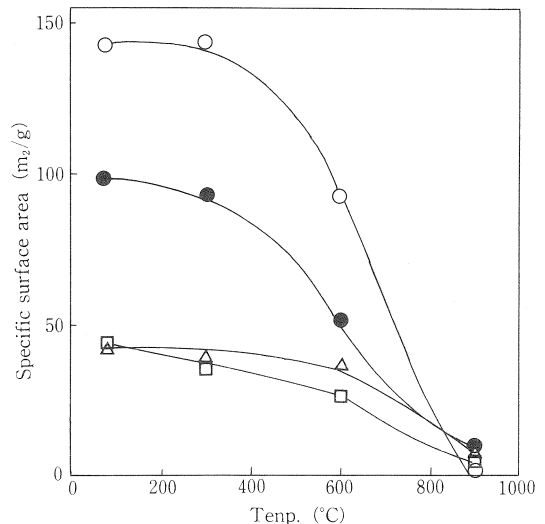


Fig. 6 Change of specific surface area of S-1-4 with heat-treatment.
S-1 (○), S-2 (△), S-3 (□), S-4 (●)

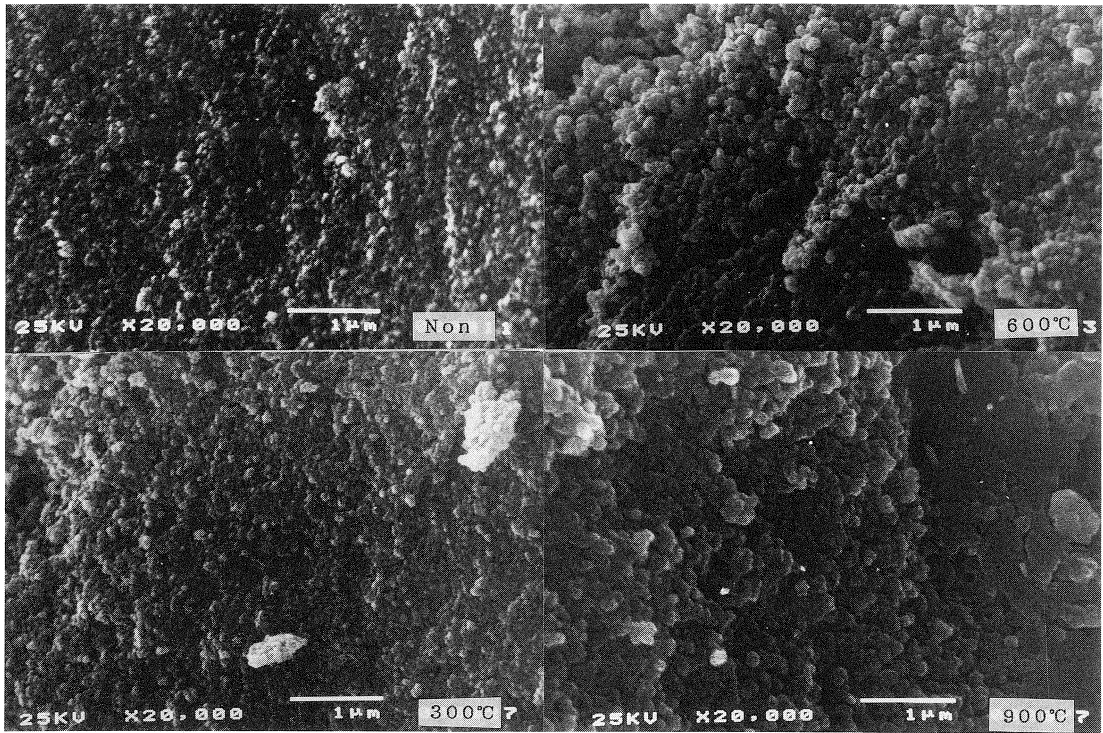


photo. 1 SEM photographs of non and heat-treated S-1 (inner).

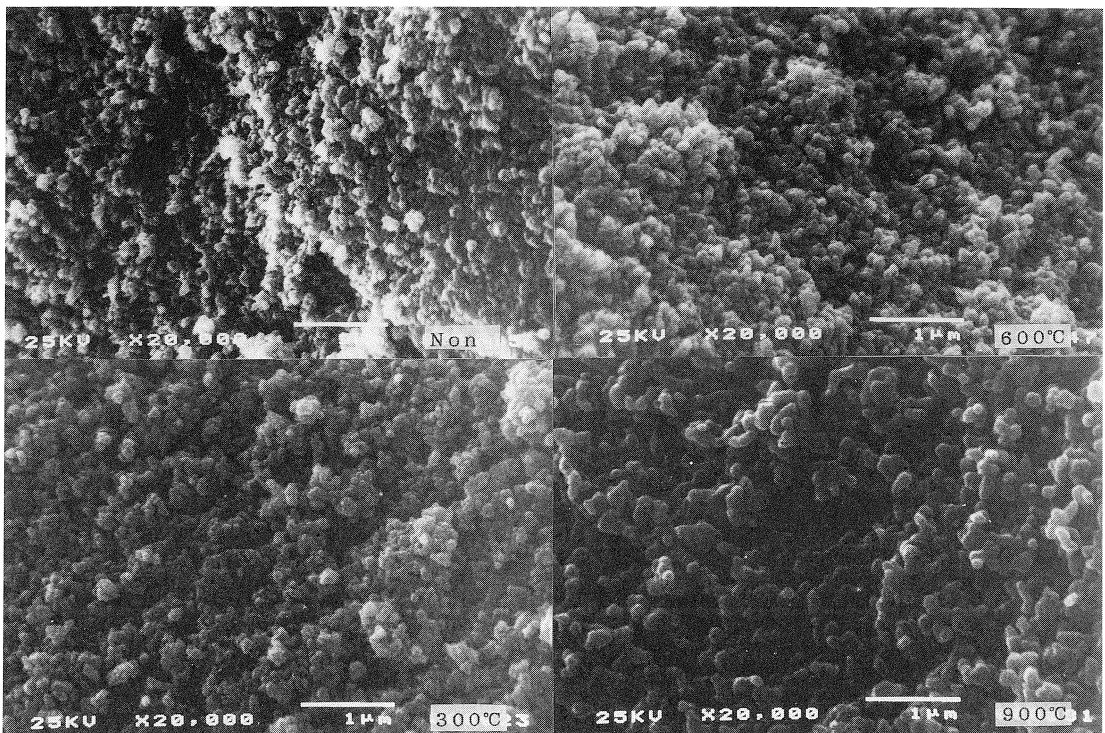


Photo. 2 SEM photographs of non and heat-treated S-2 (inner).

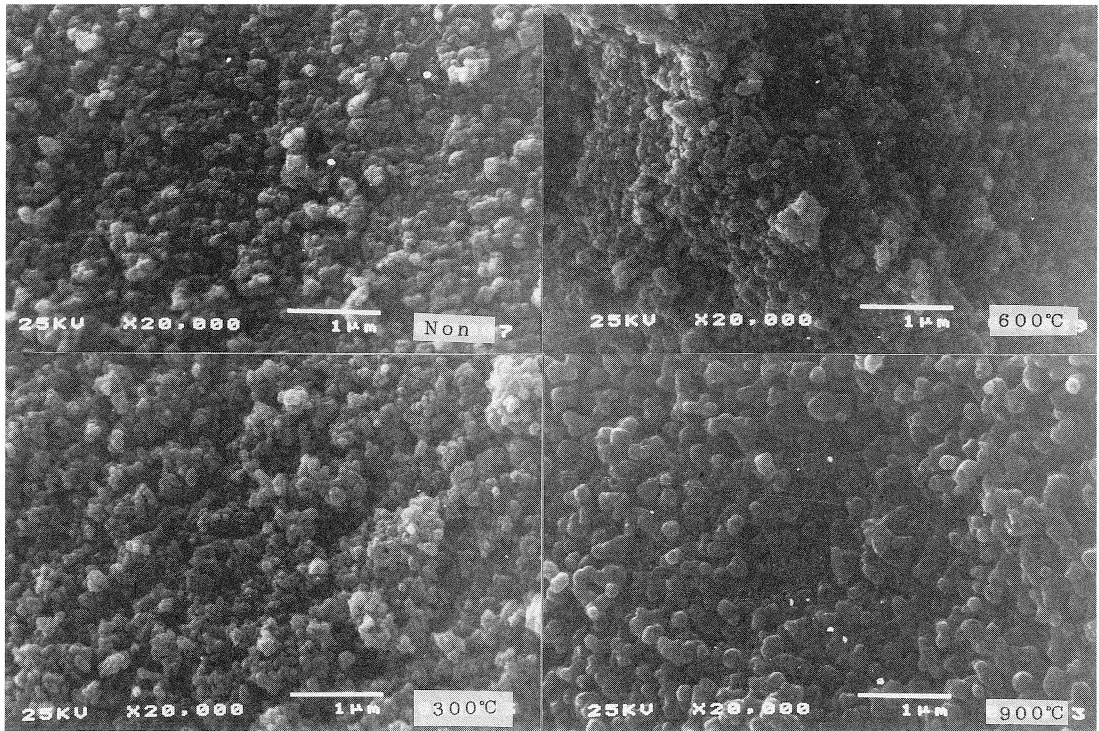


Photo. 3 SEM photographs of non and heat-treated S-3 (inner).

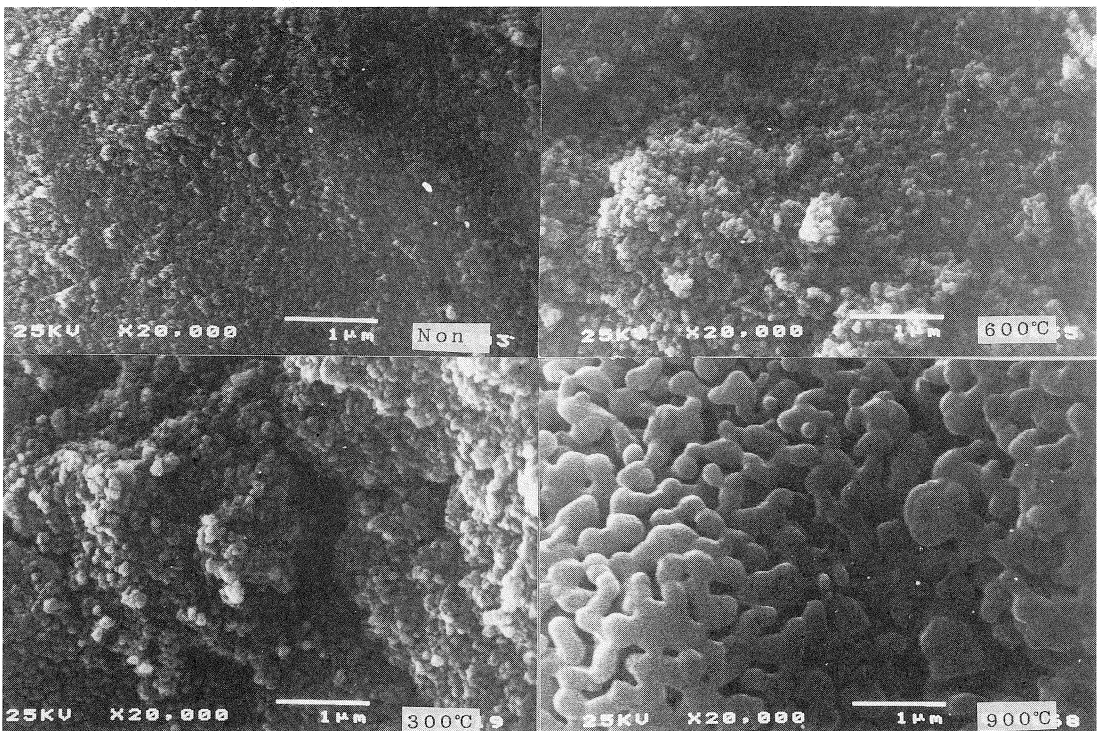


Photo. 4 SEM photographs of non and heat treated S-4 (inner).

3.4 粒成長について

写真1～4に、熱処理温度の変化による、造粒体試料内部破断面の走査電子顕微鏡写真を示した。熱処理温度300°Cまでは、いずれも0.05 μ m以下の粒子として認められた。しかし、熱処理温度600°C以上では、いずれも熱処理温度が、高くなるほど粒成長が大きくなったが、特にS-1は、写真1からもわかるように、熱処理温度900°Cで粒子間の焼結あるいは融着現象が認められた。このことは、図1の細孔分布曲線において、熱処理温度900°Cで細孔分布曲線が平坦となり、起伏が認められなかったことと一致していた。熱処理温度900°Cにおける粒成長は、S-4つまりACPから β -TCPに結晶転移したものが大きかった。このことは、前報の粉体の熱処理による、粒成長の結果とよく一致していた⁴⁻⁶。

4. まとめ

以上、リン酸カルシウム造粒成型体の細孔体積および平均細孔径の変化を、熱処理温度の違いにより調べ得られた結果は、次のごとくである。

- (1) ACPが生成し、熱処理によりHApへと結晶転移するものは、熱処理温度900°Cで細孔体積と比表面積が、1/10以下と小さくなったが、平均細孔径は、15倍以上大きくなった。
- (2) ACPが生成し、熱処理により β -TCPへと結晶転移するものは、熱処理温度900°Cで細孔体積は約2/3、比表面積は、約1/8と小さくなったが、平均細孔径は、約5倍大きくなった。
- (3) HApが生成し、熱処理しても結晶転移しないものは、熱処理温度900°Cで細孔体積と比表面積が、約1/5と小さくなったが、平均細孔径は、ほとんど変化しなかった。
- (4) HApが生成し、熱処理により β -TCPへと結晶転移するものは、熱処理温度900°Cで細孔体積は約4/5、比表面積は、1/10以下と小さくなったが、平均細孔径は、約10倍大きくなった。

5. 参考文献

- 1) 青木秀希, 加藤一男; セラミックス, Vol. 469 (1975).
- 2) 加藤一男, 青木秀希; 石膏と石灰, No. 162, 23 (1979).
- 3) 青木秀希; 工業材料, Vol. 31, 201 (1983).
- 4) 佐藤壱, 戸高章元, 池辺豊, 杉原久夫, 菅原清; 昭和60年度大分県工業試験場業務年報, p71 (1987).
- 5) 杉原久夫, 佐藤壱, 戸高章元, 池辺豊, 菅原清; 石膏と石灰, No. 210, 34 (1987).
- 6) 佐藤壱, 戸高章元, 池辺豊, 杉原久夫, 菅原清; 昭和61年度大分県工業試験場研究報告, p1 (1988).
- 7) 川崎力; セラミックス, Vol. 20, 195 (1985).
- 8) A. Tiselius, S. Hjerten, Ö. Levin; Arch. Biochem. Biophys., Vol. 65, 132 (1956).
- 9) G. Bernarbi; Nature, Vol. 206, 779 (1965).
- 10) G. Bernarbi; Methods Enzymol., Vol. 22, 95 (1971).
- 11) 鈴木喬; 石膏と石灰, No. 195, 29 (1985).
- 12) 鈴木喬; 石膏と石灰, No. 204, 58 (1986).
- 13) 阿部重喜, 船田俊祐; Bunseki Kagaku, Vol. 34, 732 (1985).
- 14) 森正枝, 渡辺修一, 若山晴男, 安藤淳平; 石膏と石灰, No. 140, 14 (1976).
- 15) 服部信, 山中昭司編; 「多孔性セラミックスの開発と応用」, (株)シーエムシー, p. 25 (1984).
- 16) 粉体工学研究会, 日本粉体工業協会編; 「粉体物性図説」, 産業技術センター, p. 115 (1975).