

生体機能性セラミックスに関する研究

(昭和60～平成元年度 無機材質特別研究)

1 9 9 0

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第65号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員および執筆分担	2
2. アパタイト緻密体複合体に関する研究	3
2.1 はじめに	3
2.2 ピストンシリンダー型ガス圧力容器の試作	4
2.3 水酸アパタイト緻密体	7
2.4 水酸アパタイト複合体の製作	13
3. アパタイト系セメント・多孔体に関する研究	21
3.1 α -リン酸三カルシウム-ブラッシャイト系の水硬特性と硬化多孔体の性状	21
3.2 ブラッシャイト-炭酸カルシウム系の水硬特性と硬化多孔体の性状	23
3.3 水和硬化法によるアパタイトセラミックスの作製(その1)	27
3.4 水和硬化法によるアパタイトセラミックスの作製(その2)	30
3.5 アパタイト- α -リン酸三カルシウム系複合セラミックスの作製	35
3.6 アパタイト系セメントによる硬化多孔体の軟組織親和性	39
4. 関連研究 I アパタイトおよび関連物質の粉体, 常圧焼結体の合成	40
4.1 水酸アパタイトの粉末合成- 2段階加水分解法-	40
4.2 炭酸アパタイトの粉末合成と加熱変化	45
4.3 リン酸四カルシウム粉末の合成	49
4.4 アパタイトの常圧焼結	53
4.5 α -リン酸三カルシウムの焼結	61
5. 関連研究 II その他の関連する化学的・物理的性質	65
5.1 アパタイト系セメントの有機酸硬化性(概要)	65

5.2	アパタイト微結晶からなる球状凝集粒子のHPLC性能（概要）	66
5.3	イオン交換樹脂による難溶性リン酸カルシウムの溶解（概要）	66
5.4	アパタイトーピロリン酸カルシウム系加熱反応	67
5.5	ピロリン酸カルシウムおよびリン酸カルシウムの $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転移挙動	70
6.	残された問題と将来の展望	75
7.	研究成果	77
7.1	発表論文	77
7.2	特許出願	79
7.3	表彰	79

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

骨ガンやリウマチ等を原因とする骨の病気、あるいは事故等により、骨、特に関節の機能が失われる事例は少なくない。その場合、患者に与える影響は重大であるため、骨の代替物として、各種金属、プラスチック、アルミナ等の成型品を体内に埋め込んで使用することが広く行われている。しかし、現状では生体親和性等の問題もあり、より良質な骨代替物を開発することが大きな社会的要請となっている。

骨や歯は、リン酸カルシウム塩の一種であるアパタイトの微結晶が硬蛋白と結合した構造を有している。このアパタイトを焼結体として成型し、骨や歯の欠損部位に埋め込んで骨組織に癒着させることにより、生体としての機能を回復させようとする試みが、動物実験を主体として、十余年続けられており、臨床実験で一部成功を収めている。このアパタイト焼結体は、生体になじみ易く、同化してゆく可能性を有することから、生体に埋め込む材料としては特に望ましいと考えられている。現在では特に初期強度を要しない生骨の欠損部には水酸アパタイトの顆粒を補い、この顆粒が生骨に同化、骨化されることによって治癒させる術式が確立されつつある。

しかしながら、強度を要する部位に水酸アパタイト焼結体を単味で用いることには困難な問題がある。アパタイト焼結体を成型して生体の骨欠損部に埋め込むと、同化融合はするが力が加わると破損してしまう事例が認められてから約十年経過し、現在まで問題は解決されていないように見受けられる。

この結果アルミナやチタンのような生体に不活性な材質を用いる研究、およびアパタイトをチタン表面に20—50 μm 被覆する方法、またはケイ酸カルシウムをアパタイトと混合溶解して得られるガラスを用い、またはこのガラスを結晶化して用いる研究が行われていて成果を挙げている。

しかし、老人で且つ病人を念頭に置く場合、あ

くまでも生体親和性を最も重視することが不可欠となる。その場合、水酸アパタイトの生体親和性を最大限に発揮させることができるよう水酸アパタイトを単味で用いたと同じ効果を残しながら、その強度上の問題は何等かの製造技術によって突破することが必要である。従って、生体親和性をより優れたものに改善し、強度を高め、骨の代替物としての信頼性を向上させて、老人を含む病弱な人にも適用可能なアパタイト系人工骨の実用化を図る為に、アパタイトの新しい製法を開発すると共に、強度に信頼がおけるためにアパタイトと各種セラミックス、金属等との複合化技術を開発することにより、生体親和性、強度、靱性に優れた新しいアパタイト素材を開発する必要がある。

1.2 研究概要

上記の見地から、本研究第2章では、表面を十分に厚く純粋で緻密な水酸アパタイトで被覆し、その内容は任意の高強度素材であるような複合体を製造する方法の開発を行った。このように、熱膨脹率が全く異なる材質を組合せて直接拡散接合を行う方法は従来知られていない。本研究では熱膨脹率の差を圧縮率の差で相殺する方法を案出し実行した。

第2章第1項では、この方法を与える可能性とその問題点について述べた。

第2章第2項では、この方法を実行するために必要な1GPaまでの圧力領域で使用できる高圧ガス容器の開発について述べた。従来この圧力領域では容器として用いる金属素材の疲労により使用可能回数が300回に満たず、且つ内容積も実験室的容量に限定されている。本研究で人工骨の製造に用いることが出来るよう使用可能回数、内容積共に大幅に改善された全く新しい型の高圧ガス容器を試作した際問題となった事項およびその使用結果について述べている。

第2章第3項では、生体中で見いだされるアパタイトが、カルシウム欠損水酸アパタイトであることに着目し、このカルシウム欠損水酸アパタイト

トの合成上の問題点と実際に用いた合成方法、およびこのカルシウム欠損水酸アパタイト粉末を緻密体とする際に要する圧力、温度条件を述べた。

第2章第4項では、複合体を製作するに適当な温度、圧力条件の算出を行い、実際に複合を実行した際に問題となった事項、および製作して得られた複合体について引っ張り破壊試験を行った結果を述べている。

第3章ではインプラント材を生骨に固定する際、あるいは複雑形状の骨欠損部への充填に適すとと思われる水酸アパタイト系セメントと水酸アパタイト系多孔体に関する研究を行った。現在使用されている骨セメントが樹脂で、生体に同化されず、その使用寿命や為害性に問題が認められ、代替品が望まれているためである。

第4章は、関連研究Iとして、上記の緻密体、セメント、多孔体の製造のための基礎である各種リン酸カルシウム粉末の合成、熱的性質および常

圧焼結性に関する研究を行った。

第5章で、関連研究IIとして、アパタイトあるいは関連リン酸カルシウムの有機酸硬化性、クロマトグラフィー性能、イオン交換樹脂による溶解機構、固相反応、相変化などに関する研究を述べた。

1.3 研究構成員および執筆分担

本報告は、各研究項目の担当者である広田と門間が分担執筆した。なお、研究協力者については発表論文の共著者として明示されている方々をはじめ多くの、本研究所内外の方々に多大のご援助、ご協力を頂いた。

執筆分担は下記の通りである。

第1章、第2章	広田
第3章、第4章、第5章	門間
第6章	広田、門間

2. アパタイト緻密体複合体に関する研究

2.1 はじめに

生体は化学反応が活発に生起している系である。また人工骨は数十年もの長時間、生体内にあってその機能を果たすことがその本来の役割である。更に、水酸アパタイトの生体親和性は、生体と化学反応を起こし、同化できるために生ずる性質である。従って、人工関節のように水酸アパタイトが生骨に置換されるように設計することが困難な箇所を想定すると、単味の水酸アパタイト成型体が直接長期間にわたる強度を生体内で保持できるとは期待できない可能性がある。

そこで以下では、強度は生体不活性な材質が負担し、その表面を水酸アパタイトで被覆した材質を得ることを目標とした。水酸アパタイトが人工骨の表面から余りにも速やかに失われてしまう場合を避けるために、すくなくとも十分な水酸アパタイト被覆を可能とするような製造技術を確立しておくことが必要であるとし、本研究の作業目標とした。

何かの複合体を得ようとする場合、その複合体構成要素の間の界面で、接合を成立させるために必要な処理温度は、その複合体を使用する温度とは異なることが多い。

このため、被接合物間に熱膨脹率の差があると、接合界面には、使用温度へと温度降下させたことに伴う応力が発生していることとなり、この応力のため複合が強い制約を受け、または接合が出来ない場合を生ずる。

水酸アパタイトと生体不活性な高強度部材との複合もこの場合に相当する。水酸アパタイトは比較的大きな熱膨脹率を有しているため、アルミナやチタン等生体不活性と考えられている材質とアパタイトを、高温下で接合界面に応力が残留していない状態で接合した場合、その温度から200—400°C降下させるとアパタイト側にアパタイトの収縮に伴う破断が発生する。アパタイト層の厚さが小さいと、この破断は単なるアパタイト層の亀裂に留まり、接合は維持される。しかし、ア

パタイト層の厚さが大きいと、アパタイト層が強度を持つことになるためこの破断はアパタイト層の剝離に発展してしまう。従ってこの方法では十分な厚さをもつアパタイト層を得ることはできない。この限界厚さはプラズマによってアパタイトを溶射する場合20—50 μm であるとされている。

接合界面に化学組成の勾配を与えることにより熱膨脹率の勾配を作り、破断を回避することは熱膨脹率の異なる材質間の接合では広く行われている。しかしながら、生体中に複合体を持ち込む場合には、化学組成を変化させた部分が存在することが与える影響を十分に検討することが必要である。このような化学組成についての操作が生体に長期にわたって無害であることを立証することは必ずしも容易ではない。同様のことは接合界面に接着剤を用いる場合についても言えることである。

上記の事情から、従来知られ行われている方法では水酸アパタイトの厚い層と生体不活性な材質とを複合して、室温近傍で強固であるような接合界面をつくることは困難であった。何等かの、従来知られていない全く新しい接合方法を考え出す必要があった。

そのような接合方法として、本研究では圧力を用い、圧縮率の差で熱膨脹率の差を相殺する方法を案出し、実行してみた。

(複合の方法)

圧力を加えると物体は収縮する。また熱を加えると物体は膨脹する。この現象だけを考えれば、圧力と温度は物体の伸び縮みに関して相補的關係にある場合もあると見なせる。物体の温度を上昇させ且つ加圧すれば、昇温に伴う伸びを加圧による収縮によって相殺でき、例えば物体の寸法を変化させずに物体の温度を変えることも可能な場合があると考えられる。この考え方を異種物質間の接合に適用する場合、異種物質間の熱膨脹の差を、圧力を加えて生ずる異種物質間の収縮の差を用いて相殺することができればよい。

このような考えを実行しようとした場合、扱い圧力が高くなる。この点で実行できるか否かが問

題となる。例えば長さで、 1×10^{-3} の収縮をさせる場合、温度を変化させるとすれば鉄では71°C、アルミナでは123°Cの温度降下で済むのに対し、同じ収縮を室温で圧力を加えて行うとすれば、鉄では51MPa、アルミナでは71MPaもの高圧が必要となる。この方法の水酸アパタイトとチタンとを複合する場合に付いて計算した結果を図2.1に示した。この図の実線で示される温度と圧力の組合せに従って温度圧力を変化させれば、水酸アパタイトとチタンとの接合界面に熱歪は全く発生しないことになる。

この接合方法を実際に実行するとすれば、図2.1に示される関係から二つの問題が存在することが判る。

① 水酸アパタイトを常圧下で焼結させるに要する温度は、最も低い記録で1050°Cである。水酸アパタイトをチタンと拡散接合させるとすればその加工温度が大幅に低くできないと所要の圧力が高過ぎて実行が困難になる。

② 等方圧を必要とすることから、用いることが出来る加圧装置は、圧力媒体が気体である種類の装置である。

気体を圧力媒体とする装置は通称HIPと呼ばれ、市販されている。この装置の常用圧力の上限はこの製造業者の製品でも200MPaである。従ってこの方法で接合を行うためには特に高い圧力領域で使用できるガス圧力容器を開発できなければならない。

1945—50年にYODER¹⁾によって1000MPaを常

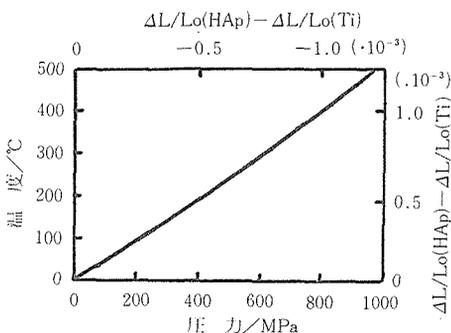


図2.1 圧縮率の差で膨脹率の差を相殺する条件水酸アパタイトHAp、チタンTiが圧力、又は温度によってその長さを変化する割合を各々、 $\Delta l/l_0$ (HAp)、 $\Delta l/l_0$ (Ti) とするとき、 $\Delta l/l_0$ (HAp) - $\Delta l/l_0$ (Ti) = 0 が成立する圧力、温度の組合せが図の実線で与えられる。

用圧力の上限とするガス圧力容器が開発された。それ以後の一時期、同種の装置が多くの研究室で使用されたことがあった。しかし、その構造から、材料疲労が不可避でそのため寿命が最大300回程度と短かった。またその当時は未だ材料疲労の概念が普及していなかったため寿命を超えて使用する事例があったのかYODERの研究室でも破裂事故を起こしたことがあったと伝えられている。このため現在ではこのような高圧領域では使用されなくなり、現在の200MPaに落ち着いた経緯がある。

この経緯はあっても、人工骨複合体の製造にはこの高い圧力領域の高圧ガスを工業生産に使用することが可能でなければならない。このためには長寿命で有効内容積が十分に大きな装置が設計できなければならない。

以下では、上述の、①および②の要求が満たされ、複合体が実際に製造可能となる事情を述べる。

2.2 ピストンシリンダー型ガス圧力容器の試作

高い圧力を発生させる場合、通常は固体または液体が圧力媒体として用いられる。ガスが用いられない理由はガスが高い圧縮率と低い粘性を有しているため、圧縮して容器中に保持するのに手数を要するからである。

しかし、ガスが圧力媒体として必要である場合がある。そのひとつに、使用温度範囲全域にわたって流動性と化学的安定性が要求される場合がある。流動性が必要である場合、液体を圧力媒体とすると高い圧力領域では固化する可能性があり、また高い温度領域では熱分解し、または水のように高圧下でイオン積が大幅に変化し、化学反応性が增大して金属を侵す可能性が発生する等使用可能な温度圧力範囲が特に高い圧力領域で限定され、目的が達成できない場合が生ずる。その点でアルゴンガスなどの不活性ガスは圧力媒体として理想的な性質を有している。

ガスを圧力媒体として使用する場合、現状では事実上200MPaが常用圧力の上限となっている。この数値は耐圧容器や配管等の内壁にかかる引っ張り応力と関係している。すなわち単純な比例関係にあって、内圧が200MPaである場合これら内壁にかかる引っ張り応力は200MPaすなわち20

kg/mm²を若干上回る値となる。数万回の繰り返し応力の発生を想定すると、十分安全であることが確認できるのは200MPa程度の圧力であることとなる。

ただし、この関係は、耐圧容器や配管部品が単肉である場合に限られる。これら内壁にかかる引っ張り応力を軽減するため多重構造とし、押し嵌めまたは焼嵌めを行うことによってこれら内壁に予め圧縮応力をかけておくことによって事情は変化する。しかし、このような多重構造を採用するには、高圧ガス装置は構造が複雑過ぎる。ポンプ、配管、接続部分等の部品が多様な形状であって、これらすべてを多重構造とするのは面倒な作業である。この事情が、従来ガスを200MPaを超える圧力領域で使用するのを難しくした理由である。

本研究では、これら難点の回避が可能な新しい装置の試作を試みた。この新しい装置をその構造から仮にピストンシリンダー型ガス圧力容器と呼ぶこととした。

2.2.1 ガス圧力容器としてのピストンシリンダー型圧力容器、その必然性と特徴

ガスは大きな圧縮率をもつ。このためこれを圧縮するには、ポンプ、配管等の複雑な構造が必要となり、このために高圧領域でガスを圧力媒体として使用するのが困難になる。しかし、ガスが大きな圧縮率をもつのは比較的低い圧力領域でのことである。200MPaを超える圧力領域では気体でもその密度は液体の密度に近く、その圧縮率も液体同様である。この事情は図2.2にアルゴンガスの場合について示した。200MPaのアルゴンガスの体積をその3分の2に圧縮すると、その圧力は約1GPaに達する。

この事情から、200MPaを超える高圧が発生する範囲を耐圧容器のみに限定し、この耐圧容器内で200MPaから1GPaまでの増圧を行うこととすれば、配管やポンプにかかる圧力は200MPa以下でよいこととなり問題は大幅に軽減される。

すなわち、アルゴンガスを液体同様にピストンシリンダー型の容器で圧縮して使用することが原理的に可能である。

ピストンシリンダー型の高圧発生装置は固体を圧力媒体として、主として実験地質学の分野で長い間使用されてきている。その常用圧上限は通常4—5GPaである。

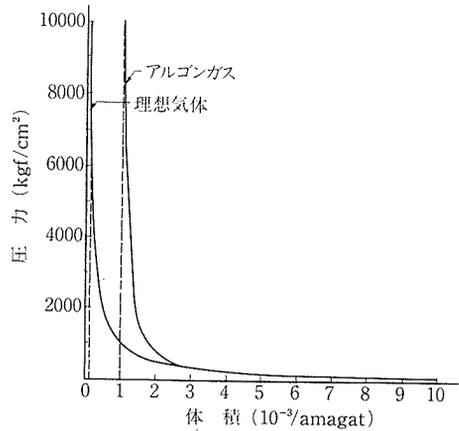


図2.2 アルゴンガスにおける圧力と体積の関係

従って、耐圧という観点からは1GPa程度までの圧力範囲でピストンシリンダー型の装置を使用することには問題がない。

しかし、ピストンシリンダー型高圧発生装置をガス圧力容器として使用することに伴う構造上の変更が必要となる。

この変更とは容器内壁に展性、延性が高い材料を用いることである。ガスが高い流動性を有していることから、仮に容器壁に亀裂が発生すると、その亀裂の先端まで高圧ガスが流入し亀裂を押し広げる力が作用する可能性がある。従って、亀裂が入りにくく、亀裂が入ってもその亀裂先端で応力緩和を起こして亀裂が進展しにくい、即ち展性に富む材質をガスが直接接する内壁に使用することによって、亀裂発生による破損を回避することが必要である。

固体を圧力媒体として用いる従来の、ピストンシリンダー型高圧発生装置の耐圧シリンダーではWC-Co系の焼結体がシリンダーコアと呼ばれるシリンダーの最内円筒に用いられている。この種の耐圧シリンダーを、ガスを圧力媒体として用いる耐圧容器として使用するためには、この、WC-Co系焼結体の内側に最内円筒として展延性のある材質で製作した薄肉円筒を一枚入れ、圧力媒体としてのガスが直接WC-Co系焼結体に接しない構造にしておく必要があることとなる。

2.2.2 主シール部の構造

ピストンシリンダー型高圧発生装置をガス圧力容器として使用するとき、その主シール部は従来用いられたことのない、新しい型の構造を採用する必要があった。その原因はガスを用いるために

導入した展延性のある最内円筒の存在である。

高圧ガスを容器内に封止する場合、ガスが漏れ出さないためシール部には通常ブリッジマンシールが用いられる。このシール方法では封止に用いるシール材に容器内のガス圧力の数割～数倍高い圧力が発生する構造となっている。このように、シール材が容器内のガス圧力よりも高い圧力で圧縮されているとガスの漏れ出しは比較的容易に防止できる。

高圧ガスを封止するために容器内壁のシール部に内圧を越す圧力を加えることは必要である。しかし、展延性に富む金属は例外なく比較的柔らかい金属である。展延性のある最内円筒は直接シール部と接するので、シール部に発生する圧力は直接最内円筒に伝えられる。もしシール部に発生する圧力が1GPaの数割から数倍高い圧力であれば、この展延性に富む金属は容易に降伏して塑性変形を起こし、シールは成立しない。

Oリングまたは、これに類するシール材を封止に用いることは200MPaまでの圧力容器では広く行われている。これを1GPaまでの封止に試用した結果では400～600MPa以上の圧力領域で使用途中でOリングが破断を起こし使用に耐えなかった。有機系のシール材はこの程度の高圧下では3割前後の体積収縮を起こすので変形の少ない金属材料に挟まれてOリングには破断に至る強い張力が発生するものと推測される。またOリングはよく知られているようにアルゴンガスをよく溶解吸収するため一旦吸収されたアルゴンガスが圧力減少の度毎にOリング内で気化し、このためOリングが大幅な体積変化を繰り返し急速に劣化するため、信頼性にも問題があった。

上記の事情から、本実験では図2.3に示した新しいシール構造を使用した。この構造を採用することによって1.25GPaまでの圧力領域では問題なく封止することができ、高圧ガス保安協会によって行われる気密試験（「漏れがあってはならない」との判定基準による。）に無事合格した。またこのシールを手入れせずに30～50回程度の繰り返し使用ができた。このガス封止の問題は、このピストンシリンダー型ガス圧力容器設計の可能性を左右し、従って、複合体製作の技術的可能性を左右する問題であったので、若干詳細な説明を試みたい。

この図2.3では、ガス封止が成立するための条件

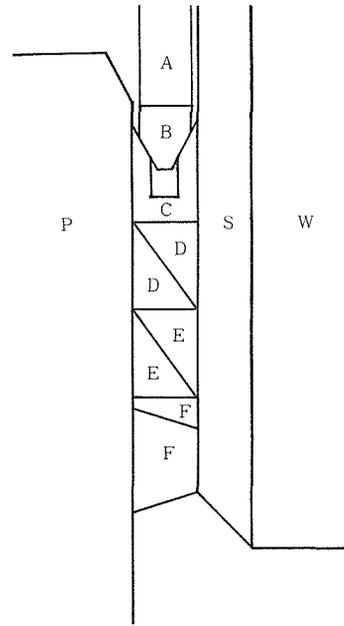


図2.3 ピストンシリンダー型ガス圧力容器におけるピストン部のシール構造
A：バネ，B：パッキン押し，C：Vパッキン（テフロン），D：主パッキン（テフロン），E：バックアップパッキン（デルリン），F：バックアップリング（バネ材），S：ステンレス系軟質材，W：WC系焼結体円筒，P：ピストン

として「間隙が無ければガスは漏れない」とする考え方に基いている。この考え方は「シール部に発生する圧が内圧よりも高ければ漏れない」とする、高圧技術の世界では基本的と認められている伝統的な考え方とは異なるものである。この伝統的な考え方で特に高い圧力領域で使用するためのピストンシリンダー型ガス圧力容器を設計することには困難が存在する。このため、この「間隙」を問題とする考え方が必要であった。

耐圧容器が円筒とピストンから構成されているとした場合、内圧を加えると円筒は膨らみ、ピストンはその径が小さくなる。従って、円筒とピストンとの間隙は増大する。伝統的な高圧技術では、ガスを封止するために円筒とピストンの間に予め内圧よりも高い固体圧が発生するような封止構造にして隙間の発生を防止していると解釈することができる。

円筒内側に展延性のある、従って軟質である材質を使用する結果、シール部に内圧よりも高い固

体圧を発生させることは許されない場合でも、隙間の発生を防止することができれば高压ガスの封止は可能であると考ええる。

円筒が膨らみ、ピストンが収縮する結果、増大する隙間をシール材で埋めるための機構が図2.3である。

シールに用いる材質は容器壁との密着が可能である必要があるために、特に軟い材質がもちいられる。一般に柔らかい材質は圧縮率がおおきく、且つ、圧縮されるに伴って強度が増大するなど物性が変化する可能性がある。このような材質を用いて内圧と共に増大する隙間を封止するには、シール材を塑性変形させるに必要な力を加えてシール部に押し付け、隙間の発生を防ぐ必要がある。

図2.3ではシール材をシール部に押し付けるのにバネを用いている。1GPaでの封止が成立するためには、径90mmの蓋に対して約600kgfの押し付け力が必要であった。この値はシール材に対する圧

力に換算すると約0.5kgf/cm²である。このシール面からのガスの僅かな漏れはシール材が接する容器壁の表面仕上げの平滑度に依存し、表面のバフ仕上げが必要であった。

2.3 水酸アパタイト緻密体

2.3.1 生物アパタイト

脊椎動物の骨や歯を構成している主成分のひとつである水酸アパタイトは「不純」な塩基性リン酸カルシウムである。その化学組成に関する研究の多くは歯のエナメル質に集中している。歯のエナメル質はその約99%が無機質で、且つ生体硬組織の中では最も結晶性が良好であるため格好な研究試料とされてきた。歯のエナメル質の化学組成と結晶構造は近似的に水酸アパタイトによって代表される。しかし、詳細にみるとその化学組成は水酸アパタイトと若干異なっている。表2.1にはR. A. YOUNG²⁾によってまとめられた化学組成を示した。

表2.1 人の歯におけるエナメル質の化学組成と水酸アパタイト

成分	人の歯におけるエナメル質			
	Weatherell & Robinson (wt%)	Little & Casciani (wt%)	Brudevold & Söremark (wt%)	化学量論比水酸アパタイト (wt%)
Ca	36.1	36.4	33.6—39.4	39.90
P	17.6	17.8	16.1—18.0	18.50
CO ₂	2.9	2.05	1.95—3.66	
H ₂ O註1	0.9—2.5	≤~4		
有機質	≤~1	0.39	0.5—2.0	
	<u>(molar ratio)</u>	<u>(molar ratio)</u>	<u>(molar ratio)</u>	<u>(molar ratio)</u>
Ca/P	1.62±0.08	1.58	1.48—1.67	1.67
Ca/(P+CO ₂)	1.42	1.46		
	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>	<u>(ppm)</u>
Na	5290—8740		2500—9000	
Mg	730—3000		2500—5600	
Cl	<1000—6500		1900—3000	
F	26—3370		33—3370	
K	<10—1000		500—3000	
Zn	190—2100		<180—2000	
Si	3—1000		5—50	
Fe	11—338		8—218	
Sr	25—600		<25—600	
Pb	<10—550		<35—550	

註1 2～7 wt% H₂Oが弱く結合した形で存在していることが報告されている。

註2 500ppm以下、4ppm以上の濃度で含まれていると報告されている元素は次の通りAg, Al, Rb, Ba, Y, La, Ti, Ta, Cr, Mo, W, Ma, Ni, Cu, Cd, Hg, B, Ga, Ge, Sn, As, Sb, S, Br.

歯のエナメル質の化学組成は試料の部分によって異なり、また試料毎に異なる⁴⁾。しかし化学量論水酸アパタイトと全く同じ組成であることはない。

歯のエナメル質に代表される生物アパタイトと水酸アパタイトとの重要な相違点の一つは、表2.1ではCa/Pで表されているカルシウム欠損の存在である。即ち水酸アパタイトでは、その組成式、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ から、カルシウム対リンのモル比は $\text{Ca}/\text{P}=10/6 \approx 1.67$ である。これに対して表1に与えられた測定値は1.48—1.67の範囲にあり、化学量論比より若干低い傾向がみられる。また炭酸根が検出されていて、この一部はリン酸根に置換した形で結晶中に存在すると見られることから、結晶構造から見たカルシウム欠損は実質的にはCa/PとCa/(C+P)の間にあると考えられる。従って生物アパタイトのカルシウム欠損は表2.1で与えられたCa/P値から算出される値よりも大である可能性がある。

生物アパタイトは生体中で細胞の外にあり、直接体液と接するため、体液中のイオンとのイオン交換反応を通じて体液中のイオン活動度を直接反映する状況にある。

生体中の体液のイオン活動度は、例えば水素イオン活動度即ちpHにみられるように正確に一定の幅以内に保たれていることから、体液中に於けるカルシウムイオンの活動度も一定の幅以内に保たれ、従って、生物アパタイトのカルシウム欠損の程度も、生理的に制御されていると考えられる。

2.3.2 カルシウム欠損水酸アパタイトの合成

骨の置換のように生体の比較的大きな部分を扱う場合、生体の化学反応系にできるだけ負担をかけないことが望ましいとの仮定を置くと、生体アパタイトに近似した水酸アパタイトを用いることによって生体中のイオン活動度への影響を最小限に保った方が良いこととなる。

生物アパタイトの化学組成と結晶構造が明確であれば、その生物アパタイトと全く同質のものを合成することは充分可能である。しかし、本研究では単に複合体が得られることを確認することが作業目標であるため、以下では簡単のために生物アパタイトへの第1近似としてカルシウム欠損水酸アパタイトを合成し試料として用いた。

(1) カルシウム欠損水酸アパタイト粉末に含まれる不純物

現在、水酸アパタイトの粉末は市販されたものを入手することができる。その代表的な粉末を成型品に加工し検査することにより、アパタイト粉末のどのような品質が問題となるかを知ることとなった。その結果、最小限の必要のためにもアパタイト粉末を自分で合成することが不可欠であった。

(有機系不純物の混入)

試薬特級のブルッシャイト ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) をアンモニアを用いて加水分解することによって得られるカルシウム欠損水酸アパタイト粉末には、水洗では除去できない有機物が吸着されていると考えられる場合がある。この有機物の存在は最初、水酸アパタイトを封管中 300°C 、 600MPa の条件下で緻密化した際に、得られた水酸アパタイト緻密体が、僅かに灰色に着色していたことから見出された。試薬製造業者の異なるブルッシャイトに替えると僅かに着色の程度が変わる。市販のカルシウム欠損水酸アパタイト数種を同条件で緻密化したところ明瞭に黄色に着色しているものから、ほとんど着色が認められないものまで多様であった。

これらの水酸アパタイト粉末を空气中で 500°C に保持してから同条件で緻密化したところ、得られた緻密体は全く無色であったので、これらの着色は有機物由来で、 500°C での仮焼で燃焼除去されたと考えた。

購入して得たカルシウム欠損水酸アパタイトのひとつで、蛍光体製造用の精製工程で得られる純度の高いモネタイト (CaHPO_4) を加水分解してアパタイトとしたと伝えられる粉末について封管を用いた緻密化のための処理を行った。その結果処理温度が 300°C では薄い黄色に着色した透明な緻密体が得られた。更に処理温度を上げ 500°C とすると、得られた緻密体はX線回析結果からは単相のカルシウム欠損水酸アパタイトであるにもかかわらず

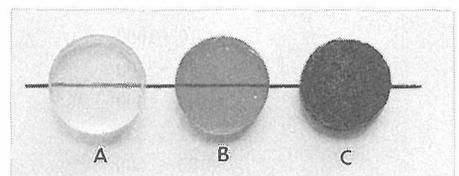


図2.4 加圧，加熱処理によって着色する高純度カルシウム欠損水酸アパタイト
A : 300°C ， 600MPa ，B : 400°C ， 600MPa ，C : 500°C ， 600MPa

らずその色は石炭のように真っ黒であった。

図2.4には、このような着色した緻密体試料の写真を示した。

カルシウム欠損水酸アパタイト緻密体で着色が認められる試料と着色が認められない試料について予備的な細胞培養実験を行った結果、無色の試料では細胞の固着が良好であったのに対しごく薄く黄色着色した試料では細胞の固着が全く認められなかった。この結果から着色の原因となる物質は生体に有害である可能性がある。

本研究では封管を用いて緻密化処理を行っている。封管を用いてアパタイト粉末を緻密化する場合には、封管が気密であるため常圧焼結と異なり有機物は酸化除去されることなく変質しながらアパタイト緻密体中に残留する。

(固体挟雑物)

透明に緻密化したアパタイト試料を顕微鏡で観察するとアパタイト緻密体中に固体の挟雑物が見られることが多い。市販の高純度カルシウム欠損水酸アパタイトを緻密化したところ濾紙の繊維と思われる形状のものが見られた。その例を図2.5に示した。この写真では、加圧処理によって透明に緻密化した試料を約300°Cに加熱した結果、この濾紙の繊維と思われるものは黒色に変色し、この繊維を中心に円盤様の亀裂が発生した様子を示している。この性質のために、この種の固体不純物を含む試料では熱膨脹の測定も信頼できないこととなる。

通常の化学処理では溶解、濾過、再結晶、蒸溜等、製造工程で混入し、または原料粉末に混在する可能性のある不純物は、微量の、細かい固体不純物でも除去する有効な方法が用いられる。しか

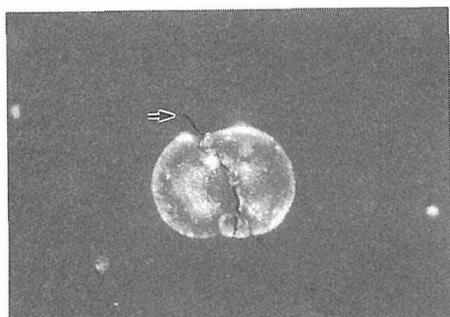


図2.5 透明な水酸アパタイト緻密体中に見出される遷移様の不純物(矢印)、加熱するとこの不純物から亀裂がひろがる

し、水酸アパタイトの製造工程では終始粉末として処理されるため、細かい固体不純物を除去するのに有効な工程が入り込まない。

化学量論比水酸アパタイトの場合には焼結の際に、または単に仮焼することによって大部分の不純物は燃焼除去できる。しかし、カルシウム欠損水酸アパタイトの場合には仮焼すると300°Cまでの温度で結晶水が失われ500°C前後ではピロイオンの生成が完結するなどの変質がおこる。このような事情から仮焼できず、これらの不純物を燃焼除去できない事情がある。また、無機化合物の合成者は、通常無機成分の不純物には注意を払うが有機物が微量混入していても通常は全く問題とならないので気にしない習慣があり、添付される分析表にも分析対象として記載されることは無い。

このような事情から、この有機系不純物および挟雑物混入の問題はカルシウム欠損水酸アパタイトの合成に固有の問題である。かつて、化学量論比水酸アパタイトとカルシウム欠損水酸アパタイトを対比させて生体への埋め込み実験を実施した結果、カルシウム欠損水酸アパタイト粉末の成績が不良であったとのことである。この種の実験では有機系不純物の混在を疑ってみる必要があるように思われる。

(2) 合成操作

上記の事情から、カルシウム欠損水酸アパタイト粉末の合成で最も注意を払わねばならないのは有機系不純物であった。出発原料を替えて合成実験を繰り返した結果得たどの試料にも有機系不純物の存在が疑われたので、出発原料の段階で有機物除去が可能であることが必要であった。このため、出発原料として炭酸カルシウムとリン酸を選んだ。炭酸カルシウムは500°C前後の温度の空气中で仮焼することによって、またリン酸は、必要な場合は微量の過塩素酸を添加し約250°Cに加熱することによって有機系不純物を除去または存在しないことの確認が可能である。また市販試薬特級のアンモニア水は充分純度が高いとし、そのまま用いた。

炭酸カルシウムは日本石灰工業(株)製CS-0、(純度99.9%、粒度7—8 μ m)を空气中450°Cに一夜保持することにより仮焼して用いた。また用いたリン酸は三井東圧化学(株)製75wt%リン酸(工業用)である。

① ブルッシャイトの合成

リン酸3.4kg (26モル) に純水約3kgを加えた溶液を容量20リットルの反応容器に入れ、室温で攪拌する。このリン酸溶液に、炭酸カルシウム1.2kg (12モル) を純水約6kgに懸濁させた液を、少しずつ加え溶解させる。全量を加え終わったら、反応で得た溶液を反応容器から取り出し、ガラス濾過器G-4を用いて濾過する。濾液は再び反応容器に戻し、室温で強く攪拌しながら、更に炭酸カルシウム1.1kg (11モル) を純水に懸濁させた液を少しずつ加え反応させる。得られた沈澱は母液と共にそのまま一夜放置した後、ガラス濾過器で濾過し、純水で洗浄し、50°C以下の温度で乾燥する。

この反応では炭酸カルシウムが純水に懸濁しやすく固結物が無いことが必要である。炭酸カルシウムがごく一部でも固結して二次粒子を作っていると、その部分で反応が進行しにくく、一部炭酸カルシウムのまま残留して生成したブルッシャイト中の不純物となる可能性が発生する。

② カルシウム欠損水酸アパタイトの合成

ブルッシャイト2kg (11.6モル) を10リットルの反応容器に入れ、純水7リットルを加え、60°Cに保ち、強く攪拌してブルッシャイトを懸濁させる。この反応容器にpH電極を装着しpHを測定しながら濃アンモニア水約500ml (8.5モル) を少しずつ加えることにより、pHを7.5—8.5の範囲に保つ。アンモニア水500mlを注入するのに約30分を要する。この注入作業の最後にpHが8.5であるようにアンモニア水の添加量を調節し、更に20分間攪拌を継続し、pHが変化していないことを確認して放冷する。

沈澱として得られた水酸アパタイトは内径50mm、長さ1m程度のガラス管で管下部にガラス濾過器を装着したものに充填し、管の上部から純水を自然流下させアンモニアが検出されなくなるまで洗浄する。この方法によって得るカルシウム欠損水酸アパタイトのCa/P比は1.51—1.53の範囲にあった。

③ カルシウム欠損水酸アパタイトのCa/P比の調節

上記②で得られるカルシウム欠損水酸アパタイトのCa/P比と異なる比の水酸アパタイトを合成するには直接水酸化カルシウムをカルシウム欠損水酸アパタイトと反応させる方法を用いた。

よく洗浄されたカルシウム欠損水酸アパタイト1-2kgの重量とCa/P比を測定する。これを所要のCa/P比にするに要するカルシウム量を算出し、これを含有する炭酸カルシウムを白金のつぼに秤取する。このつぼを空气中800°Cに一夜保った後、純水に投じて水酸化カルシウムの懸濁液をつくる。調節しようとするカルシウム欠損水酸アパタイトを10リットルの反応容器に入れ、純水7リットルを加え、60°Cに保ち、強く攪拌して懸濁させておき、この新鮮な水酸化カルシウムの懸濁液を徐々に加える。加えた後約5時間攪拌を継続しながら温度を保持した後放冷する。このようにして合成された水酸アパタイトは単相で所要のCa/P比を有していた。

2.3.3 カルシウム欠損水酸アパタイト粉末の緻密化に要する温度と結晶水

よく知られている様に、化学量論水酸アパタイトを常圧焼結した場合の焼結温度は、1050—1200°Cである。

また、この化学量論水酸アパタイトを100—200MPaの加圧下で焼結させると800—850°Cで緻密体がえられることが知られている。

カルシウム欠損水酸アパタイトについて150MPaまでの圧力を用いて行われた予備的な実験結果では、室温で減圧乾燥した粉末を緻密化するに要する最低温度は200°Cであった³⁾。また、加熱下で減圧乾燥し結晶水を失った状態のカルシウム欠損水酸アパタイトを同じ温度、圧力で処理した場合に緻密化していない。

表2.2にはそのような、結晶水を失った状態を加圧加熱した場合の実験結果を示している。

カルシウム欠損水酸アパタイトの緻密化に要する温度は、このように極端に低く、且つ乾燥度に関係がある。

このことから、このカルシウム欠損水酸アパタイトが比較的低温で緻密化する過程には結晶水の存在が関係すると推定される。従って、カルシウム欠損水酸アパタイトに含まれる結晶水量の制御は、このカルシウム欠損水酸アパタイトの緻密化では基本的に重要である。

しかし、現状ではカルシウム欠損水酸アパタイト結晶構造中の結晶水については定説がない。これは結晶粒が小さく、このためにカルシウム欠損

表2.2 良く乾燥した水酸アパタイトの加圧,加熱下での緻密化

試料番号 No	Ca/P モル比	結晶格 中に 含まれる 水分子 の数 n	処理条件			安定度 (自発破壊)	
			温度 °C	圧力 MPa	保持 時間 hrs.		
S-7	1.67	—	200	850	6	2.72	自壊
S-5	1.67	—	500	680	4.5	3.00	自壊
S-12	1.67	—	500	637	18.5	3.00	安定
S-16	1.67	—	800	600	9	3.15	安定
N1-3	1.60	—	200	800	0.2	—	自壊
N1-2	1.60	—	300	670	2	2.00	自壊
N1-5	1.60	0.69	400	600	14	3.02	安定
N1-6	1.60	0.69	400	600	9	3.02	安定
N1-1	1.60	0.58	400	580	14	3.08	安定
N2-1p	1.55	1.23	150	600	1	2.77	自壊
N2-5p	1.55	—	150	730	15	2.57	自壊
N2-3	1.55	0.90	300	600	20	3.05	安定
N2-7	1.55	0.55	300	600	20	3.07	安定
N2-1	1.55	—	300	680	5	—	自壊
N2-19	1.55	0.55	400	600	5	3.00	安定
N2-9	1.55	0.31	400	600	7	3.08	安定
N2-2	1.55	0.31	400	600	19	3.09	安定
N2-6	1.55	0.35	400	600	11	3.09	安定
N2-10	1.55	0.33	400	600	20	3.08	安定
N2-4	1.55	0.55	400	320	17	2.65	安定
N2-5	1.55	0.14	500	600	4	3.11	安定
N2-11	1.55	0.10	500	600	12	3.11	安定
N2-12	1.55	0.17	500	600	12	3.11	安定
N2-13	1.55	0.34	500	600	13	3.08	安定

水酸アパタイト中の欠陥構造や、結晶水の位置を決定する等の結晶構造解析が行われていないこと、結晶水の離脱が室温近傍でも進行するために、吸着水と結晶水を分離して定量しにくいこと、および、製法によってカルシウム欠損水酸アパタイトの性質が変化するなどの事情による。

このため、この実験に用いた結晶水量の制御方法とその測定、表記法を以下に若干詳細に述べてみたい。

(結晶水量の制御)

図2.6にはCa/P=1.55のアパタイト粉末を、液体窒素の気化によって得られる乾燥した窒素ガスの気流中で加熱昇温した際の重量減少を示した。アパタイト粉末10gを径25mm高さ125mmの白金容器に入れ、縦型管状炉中に置いて床下秤量式化学天秤で測定した。各測定点毎に温度を一定に保ち、数時間間隔で重量を測定した。温度を一定に保持

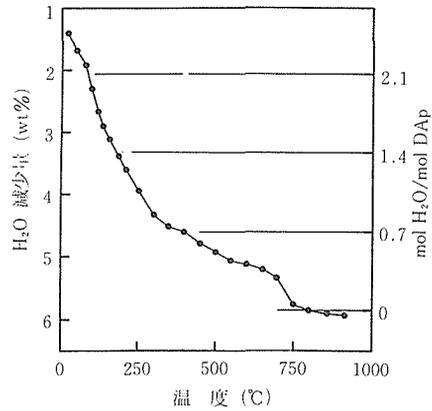
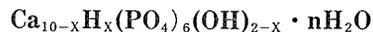


図2.6 乾燥窒素気流中におけるカルシウム欠損水酸アパタイト (Ca/P=1.55) の脱水

してから20時間程度経過すると、数時間程度の時間では1mgの測定誤差範囲内で一定の重量を示した。すなわち、このアパタイトでは、昇温し測定温度に保持すると初めの数時間は重量減少が観測されるが、以後時間経過とともに重量減少が少なくなり、数時間程度の時間経過では重量変化が検出できなくなる。この時、温度を10°C程度でも上昇させると再び数mmg/hr程度の速度で重量の変化が始まる。この、各温度ごとに見かけ上一定になる重量を図2.6に記録した。この、温度を一定に保つとアパタイト粉末中の水分含有量が見かけ上一定になる性質を、本実験では含有結晶水量の制御にもちいた。即ち、アパタイト粉末の温度を一定に保って数日間排気することによって含有水分量を所要の値に制御することができた。(ただし、この見かけ上一定となった重量は単にその減少速度が小さいだけで、更に長期間経過させると無視できない重量減少が検出される。)

(結晶水量の測定と表記)

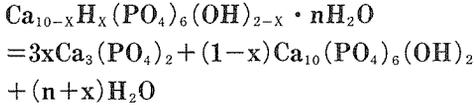
カルシウム欠損水酸アパタイトの構造については多くの研究が行われ、多数の構造モデルが提案され議論されている⁴⁾。ここでは、カルシウム欠損水酸アパタイトについて次の組成式、



を仮定することにより、nを結晶水量を表す値として用いた。

カルシウム欠損水酸アパタイトを空气中、800°Cに加熱保持すると、次の脱水、分解反応が進行することにより、リン酸三カルシウム、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、と化学量論水酸アパタイト、 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6$

(OH)₂, を生ずることが知られている。



この反応の完結はx線粉末回析によって確認できる。この反応によって生成、逃散する水分、(n+x)H₂O、の量を重量測定によって算出しnの値を得た。

図2.6の測定に用いたアパタイト粉末はCa/P=1.55であったので、x=0.7である。図2.6の右側縦軸には、アパタイト試料に対する水のモル量を、800°Cに保持した時の重量を原点とし、0.7毎の目盛りで記入してみた。この原点から0.7の整数倍の位置に屈曲点があるように見える。この結果から、このカルシウム欠損水酸アパタイトは、室温近傍で、且つよく乾燥した雰囲気中ではn=2xに近い水分を含んでいること、また350°Cから400°Cに保持するとn=0の組成式に相当する組成となることが判る。

(アパタイト緻密体中の結晶水量制御とその分析)

表2.2の実験では試料となるアパタイト粉末は外径36mm、長さ135mmの金属カプセルに金型を用いて圧入した。粉末充填後、このカプセルに蓋を溶接し、この蓋に付けた排気管を通じて排気を行った。カプセルを図2.6から読み取れる所要の温度に一定に保ちながら、数日間かけて排気を行い、排気ガス中に窒素ガス等の吸着ガスが含まれていないことを確認した後、排気管を溶接によって封止し切り放した。このような方法で得たカプセルを加圧、加熱処理することによってカルシウム欠損水酸アパタイトの緻密体を得た。得られたアパタイト緻密体は、その破片約1gを白金ルツボに秤取し、空气中800°Cに保持して恒量に達したことを確認し、その重量減が(n+x)H₂Oに相当するとしてnの値を算出した。表2.2に示したnはこのようにして得られた値である。

得られた代表的緻密体の赤外吸収スペクトルを図2.7に示した。この測定では透明に緻密化した試料を厚さ75μmに研磨した薄片を用いた。図2.7のAはn=0.90で、Bはn=0.34である。前者には水素結合をしたOH基の伸縮振動による吸収が波数3500~3000cm⁻¹に見られるが後者には見られない。この結果は前者がn>xであるのに対し後

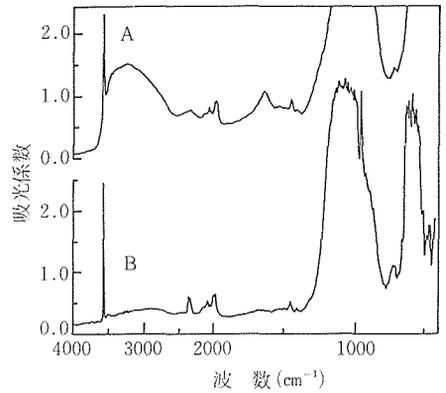


図2.7 カルシウム欠損水酸アパタイト緻密体 (Ca/P=1.55)の赤外吸収
A：試料番号N2-3、B：試料番号N2-13

者はn<xであることと関係している可能性がある。

2.3.4 アパタイト粉末の緻密化に要する温度と残留歪

アパタイト粉末を室温で加圧した場合、850MPaまでの圧力範囲では、緻密体を得ることができなかった。

比較的低温で加圧処理した試料はカプセルを外すと時間経過と共に壊れ、小さな破片になった。すなわち試料に外力を加えなくとも、空气中に放置していると十時間前後の間、時折音をたてて壊れ、破片が飛散した。この様にゆっくりと空气中で自壊している試料を室温の水にいれると激しく壊れ、数分間のうちに試料全体が小さな破片にわかれてしまう。このような挙動を示した試料を表2.2では自壊と表示した。

表2.2に示した実験結果では、Ca/P比が異なる3種のアパタイトのいずれについても加圧後に試料が自発的に壊れる現象が起きている。このような現象は従来知られていなかったもので、当初は試料内にガスが圧縮内包されているために自壊するのかもしれないと考えた。しかし、自壊する試料は例外なく緻密ではなく、空孔率が10%を超え、従って独立気孔もないと考えられる試料で最も典型的な自壊が観察された。

内部に高圧ガスが存在し微妙なバランスで徐々に壊れる場合には、試料からガスが放出されるため、重量変化を観測することができるが、この場合にはそのような重量変化は観測されなかった。

本実験では試料の自壊は再現性良く起こった。自壊を起こす試料が得られた温度、圧力、保持時間で実験を繰り返すと、自壊も繰り返された。そこで、表2.2で、N2-1Pと表示されている、自壊が進行中の試料を乾燥器にいれ、150°Cに約30分保持したところ、自壊は停止した。即ち、150°Cに加熱した後壊れなくなった。

自壊する試料は低い温度領域で加圧処理した場合に得られる。同じ温度では短時間処理した場合に得られる。また、自壊する試料は緻密化していない。すなわち、複雑な形状の空隙を試料内部に残したまま、60～80kgf/mm²の、座屈強度を超えらると思われる外圧に耐えたことになる。試料中の結晶粒子は塑性変形を受け、その結果発生した格子欠陥は、低い温度と短い時間のためにその拡散消滅が不十分なまま多量に残留している。このため、結晶粒子が「変質」した状態になっていると想定できる。150°C程度の低い温度にでも加熱されるとこの「変質」が一部解消され、残留歪も減少するのであろう。

外圧が取り除かれただけでは試料は自壊しないように見えた。空気に触れた面からゆっくりと壊れていくことから、空気中の水分が自壊と関係していると疑うことができる。また、水中に置くと急速に壊れることから、水分が自壊を促進することは明らかである。水分は「変質」した結晶粒子中の格子欠陥を除去するうえで有効であろうとも考えられるが想像の域をでない。

以上自壊についての結果に見られるように、水酸アパタイト粉体の高圧下での緻密化には温度と保持時間についての下限があり、この下限以下では800MPaもの高圧下でも緻密化は達成できなかった。換言すると、この下限以上では水酸アパタイトの緻密化は達成できる。

空隙率が無視できる程度に緻密な試料が得られる処理温度の下限は、用いた3種のアパタイト試料では大幅に異なる。表2.2に掲げた結果では、十分緻密で透光性のある試料の名称とその試料が得られた処理温度は各々、Ca/P=1.67ではS-16が800°Cで、Ca/P=1.60ではN1-1, N1-5, N1-6が400°Cで、Ca/P=1.55ではN2-3, N2-7が、300°Cである。図2.8にはN2-7の写真を示した。

図2.9には粉末x線回折の結果を、また図2.10には緻密体の破面のSEM写真を、N2-3の場合につ

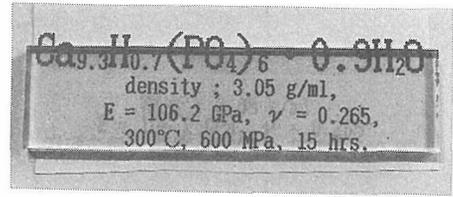


図2.8 透明に緻密化したカルシウム欠損水酸アパタイト 300°C、600MPaに15時間保持

いて示した。このN2-3はN2-7同様300°Cで緻密化している点で、典型的な試料である。この処理温度が比較的低いにも関わらず結晶性が発原原料粉末に比較して向上していることが図2.9から認められる。

この結果は一般的で、水酸アパタイト試料粉体が十分に緻密化する条件下では結晶性が向上することがみられる。しかし、表2.2に示した結果のように緻密化に必要な最低温度で処理した場合には、結晶性の向上や、結晶粒の成長は、図2.9や、図2.10に見られるように、僅かである。このため、これら緻密化した試料でも緻密化の過程で発生した歪が完全に除去されているとは断定できない。

図2.11には、表2.2に示した試料のうち、代表的な緻密体の曲げ強度の測定結果をWeibullプロットとして示した。測定で得られた曲げ強度は $\sigma_B = 60 \pm 8 \text{ MPa}$ および $\sigma_B = 66 \pm 6 \text{ MPa}$ であった。この値は、常圧焼結した化学量論水酸アパタイト緻密体についての曲げ強度の測定結果に比較して1/3を下回る低い値である。

これらの試料では緻密化の過程で発生した歪が一部残留していて、そのため曲げ強度が低くなっている可能性があるとも考えられる。

この歪の残留は、水酸アパタイトと金属材料等との複合体を製造しようとする際に特に問題となる。この除去は処理温度を、緻密化に必要な最低温度より100°C程度高くし、又は保持時間を長くすることによって行うことができる。これについては次節で述べる。

2.4 水酸アパタイト複合体の製作

2.4.1 複合の条件

本節では水酸アパタイトと生体不活性な高強度材料とを直接接合させることを作業目標とする。

従来水酸アパタイトと他材質との接合が困難な

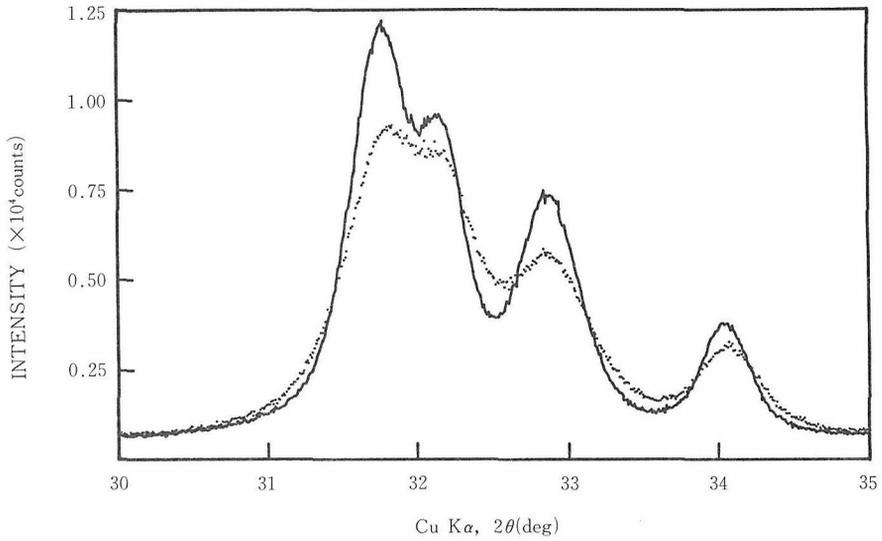


図2.9 加圧，加熱による緻密化の前後における粉末X線回折
 ……処理前の粉末 — 処理後，資料番号N2-3，300°C600MPa20時間保持

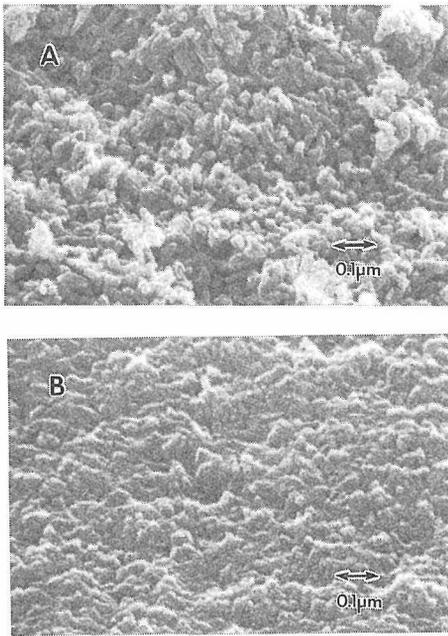


図2.10 カルシウム欠損水酸アパタイト緻密体破面 (B) と緻密化する前の粉末 (A) のSEM像

のは，接合しようとする材質と水酸アパタイトとの間に熱膨張の大きさの差があるためである。水酸アパタイトとその他の高強度材料との間に直接接合を形成させるに要する処理温度で接合を成立させ，その温度から室温までの温度を降下させると，熱膨張の差から接合部に熱膨張の差による応

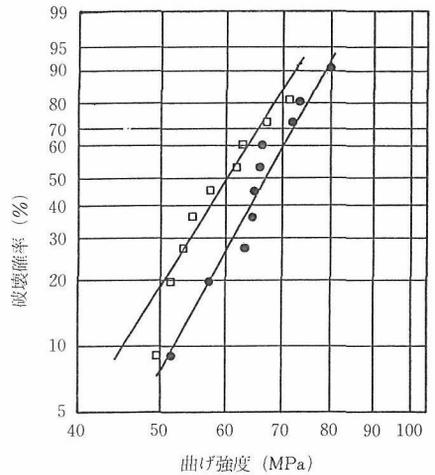


図2.11 曲げ試験のワイブルプロット
 ●資料番号N2-7，□資料番号，N2-11

力が発生して接合部で破断してしまうからである。

前記2.1ではこの種の直接接合が可能となるための条件として，①水酸アパタイトの加工温度が大幅に低くできること。②数百MPaの圧力領域で工業生産に使用可能な装置を開発できること。が必要であることを述べた。

また前記2.2及び2.3では水酸アパタイトの加工温度が300°C程度まで下げられること，及び1GPa程度の常用圧力の高圧ガス容器が使用寿命や有効内容積の点で問題なく設計可能であることを述べ

た。この結果水酸アパタイトと生体不活性化高強度材料との直接接合は原理的に可能であることとなった。

この方法では圧縮率の差で熱膨張の差を相殺しようとする。換言すると、水酸アパタイトHApと高強度材料Mが常温、常圧からの温度差 ΔT 、または圧力差 ΔP でその長さを変化させる割合を各々、 $\Delta l/l_0$ (HAp), 及び $\Delta l/l_0$ (M) とすると、

$$\Delta l/l_0(\text{HAp}) - \Delta l/l_0(\text{M}) = 0 \quad (1)$$

が成立するように ΔT 及び ΔP の組合せを選ぶことが可能であればよい。

図2.12及び図2.13には水酸アパタイトの熱膨張と圧縮率を他材質における値と比較して示した。水酸アパタイトやアルミナは室温近傍で熱膨張率が少なからず変化するため、直接 $\Delta l/l_0$ で表示した。

圧縮率は室温における音波の速度測定から算出する方法をもちいた。試料の一端に振動子を付け、超音波パルスが試料中を透過し、他端で反射して帰還するエコーによってできるエコー列のエコー間の時間差を読み取ることにより、音速の算出を行った。この音速測定から、体積弾性率 K (N/m^2)が次式で与えられる。

$$K = \rho [V_1^2 - (4/3)V_t^2] \quad (2)$$

ここで、 ρ は試料の密度(kg/m^3)。 V_1 および V_t は各固体試料中を伝搬する縦波および横波の速度(m/sec)である。圧縮率はこの体積弾性率の逆数として得られる。

測定に用いた音波の周波数は5MHzである。振動子と試料の結合の様子を図2.14に、またこの測定によって得られたヤング率、およびポアソン比等を表2.3に示した。

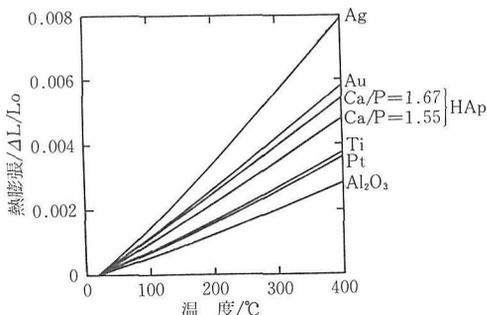


図2.12 水酸アパタイト他の熱膨張

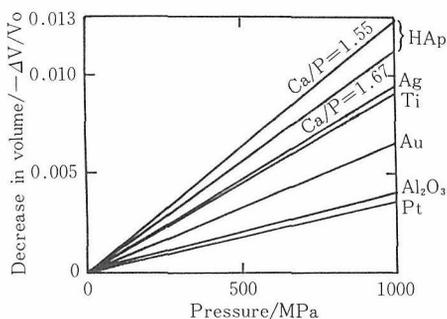


図2.13 水酸アパタイト他の加圧下での収縮

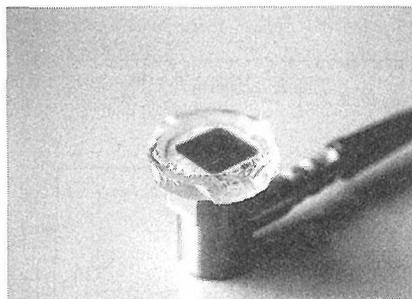


図2.14 5MHz横波発振子と試料

表2.3 水酸アパタイト緻密体のヤング率及びポアソン比

Ca/P モル比	処理条件			密度 g/cm ³	ヤング率 GPa	ポアソン比	1/K 1/GPa
	(温度) ℃	(圧力) MPa	(時間) hrs.				
1.67	800	600	9	3.15	118	0.280	0.0112
1.60	400	580	14	3.08	108	0.278	0.0123
1.55	300	600	20	3.05	104	0.280	0.0127

水酸アパタイトを他材質と接合しようとする場合の処理温度には下限があるであろうと推測することができる。即ち、接合には塑性変形や、成分の拡散が不可欠であり、これらが実験室的時間で起きるために必要な温度の下限があると推定できるからである。水酸アパタイトの粉末を緻密化する場合については緻密化の処理温度の下限は前節で述べたように約300℃であった。また、水酸アパタイト緻密体中の残留歪を除去するには、この下限温度より高い温度で処理することが望ましいと考えられる。このような理由から、図2.15及び図2.16では、常温、常圧を基準とし、系の温度を300℃または400℃に上昇させ、一定に保持し、圧力のみ関数として $\Delta l/l_0$ (HAp) - $\Delta l/l_0$ (M) の値が変化の様子を算出した。

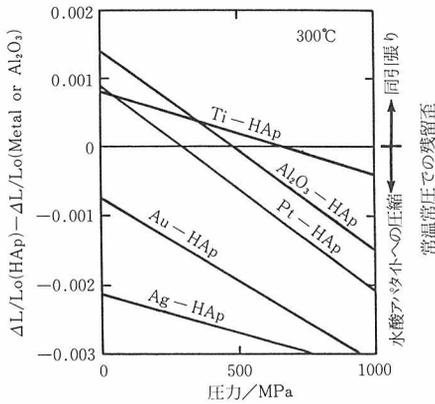


図2.15 接合部に発生する歪。常温常圧を基準とし、300°Cに保って、圧力を変化させた場合について熱膨脹と圧縮率から得られる計算値

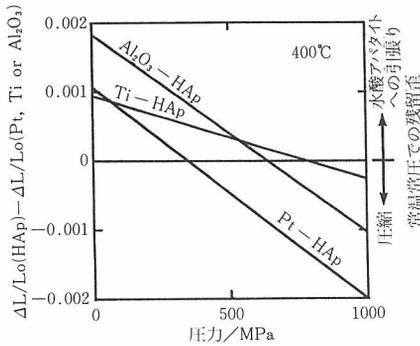


図2.16 接合部に発生する歪。常温常圧を基準とし、400°Cに保って、圧力を変化させた場合について熱膨脹と圧縮率から得られる計算値

これらの図では、この関数の値が零近傍である圧力で充分長時間保持して接合を成立させ、その接合面に歪が残留していない状態にした試料を常温常圧に戻した際には、その接合面に常温常圧でも歪が残留しない計算となることを示している。換言すると、これらの図は熱膨脹と圧縮率から得られる、単なる計算値であるために、実際の試料を接合した際にその接合条件下で接合面に発生する塑性変形に伴う応力とその緩和については何の情報も与えてはいないことを意味している。この、接合に伴う応力発生とその緩和については実験による試行錯誤によって知ることとなった。

図2.17では実験に用いたカプセルの変形の様子を示している。図のCは長さ130mm、径35mmの水酸アパタイト圧粉体の中に、長さ100mm、径10mmのチタン丸棒を入れ400°C、760MPaに90時間保持した

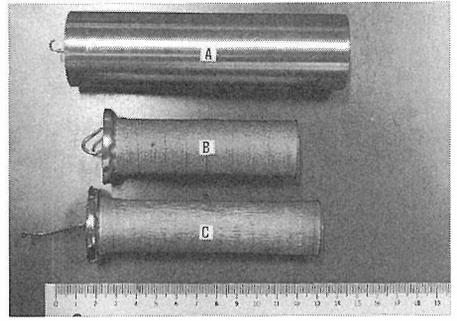


図2.17 加圧加熱処理によるカプセルの変形。上、処理前、中、処理後、カプセル内にアパタイト圧粉体のみを充てんした場合、下、処理後、チタン丸棒(径10mm、長さ100mm)をアパタイト圧粉体中に埋込んだ場合。

後の状態である。この処理によってチタン丸棒の表面に10 μ m程度の薄いチタンの酸化層を介して水酸アパタイト緻密体が強く接合していて次節に述べる強度試験にも耐える複合体を形成していた。この図のBはCと同じ寸法、密度の水酸アパタイト圧粉体をそのまま、チタン丸棒を入れずに処理し、緻密化したときの外形を示している。このBは処理前の圧粉体とほぼ相似の関係を保ちながら縮小した外形を有している。Cの外形はBに比較して細く、長い。Bの長さは約96mmであるのに対しCの長さは約115mmであった。この結果から、Cにチタン丸棒が入っていたためにCの水酸アパタイト圧粉体は非等方的に収縮して緻密化したことが判る。このことから、Cの水酸アパタイトには非等方的な圧が加わって緻密化したと推測される。この非等方的な圧が生ずる原因となった力はチタン丸棒の存在によって生じたのであるため、この処理の過程ではこのチタン丸棒に、軸方向に強い圧縮応力が発生したと推論できる。この処理の前後で水酸アパタイト内のチタン丸棒には寸法変化が全く認められなかった。従って、このチタン丸棒に加わった力はその弾性変形の範囲内であったと考えられる。

図2.18には同じく水酸アパタイト圧粉体の中にチタン丸棒を入れ、300°C、600MPaで22時間保持した例を示した。水酸アパタイト緻密体の部分にスパイラルに亀裂が入っている。この亀裂は処理後カプセルを外した時点では存在せず、空気中に約30分間放置している間に発生した。この亀裂は、300°C、600MPaでの保持の際、水酸アパタイト中

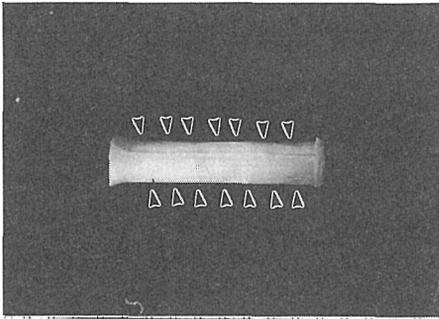


図2.18 チタン丸棒入り，水酸アパタイト (Ca/P=1.55)300°C，600MPa，22時間保持。水酸アパタイト緻密体の部分にスパイラル状の亀裂 (矢印) が入っている。

のチタン丸棒に軸方向の圧縮応力が発生し，その保持時間中に完全には緩和，解消されず，一部残留し，常温常圧に解放された際に，水酸アパタイト緻密体を軸方向に押し延ばす力となった結果発生したものと解釈できる。

この事情は，水酸アパタイト圧粉体と緻密な他材質とを合わせて加圧加熱し水酸アパタイト緻密体との接合を形成させようとする場合に一般的である。即ち，この種の水酸アパタイト部分の亀裂は，このように処理温度が低く，且つ保持時間が短い場合には処理の際の圧力温度の組合せに無関係に，必ず発生した。

図2.19には水酸アパタイト圧粉体中にアルミナの角柱を入れ処理した場合を示した。220°C，550MPaに3時間保持した結果で，半透明に緻密化した水酸アパタイト中に，輪切り方向と，放射方向に亀裂が入っている。この圧力温度の組合せでは，熱膨脹率と圧縮率からすると常温常圧でアルミナには引っ張り応力が，水酸アパタイトには

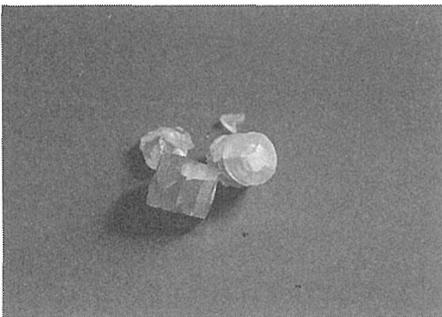


図2.19 水酸アパタイト (Ca/P=1.55)とアルミナ角柱との複合，220°C，550MPaの3時間保持，輪切り方向及び動径方向に亀裂が認められる。

圧縮応力が発生する計算結果となり，アルミナと水酸アパタイト相の間の剥離が起きる可能性があるが，水酸アパタイト相に亀裂発生はないはずとなる。この事情から，この図2.19にみられる水酸アパタイト緻密体の亀裂は加圧加熱中に発生した水酸アパタイトの非等方収縮でアルミナに加わった圧縮応力が，不十分な温度と保持時間から充分には緩和，解消されなかった結果生じたものであると解釈することができる。

図2.15からすると，銀や金については，圧力を加えても $\Delta l/l_0$ (HAp) - $\Delta l/l_0$ (M) の値が零となることはなく，むしろ圧力と共に負に増大してしまう。しかし，実際に銀について接合を試みると，容易に水酸アパタイト緻密体と銀の複合体が形成できることが判明した。

銀の場合その焼鈍温度は約150°Cであるため，この温度以上に加熱すると焼き鈍され，接合処理中に発生する塑性変形等に伴う応力は緩和，解消されてしまう。また，銀と水酸アパタイトとは300°Cでの処理で強固な拡散接合を形成した。この結果引っ張り試験に用いることができる試験片を得る

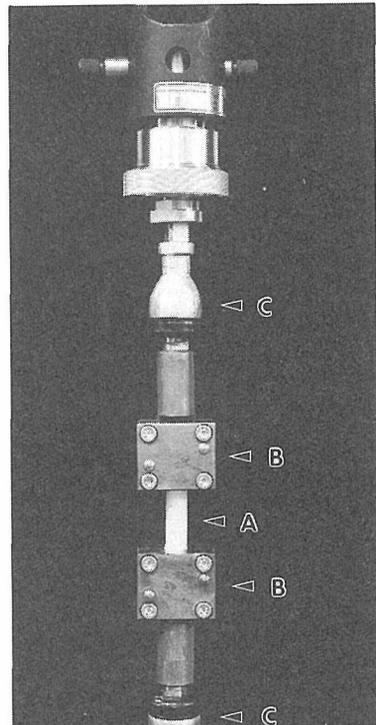


図2.20 引っ張り試験治具
A：試験片，B：テーパチャック，C：リングボール

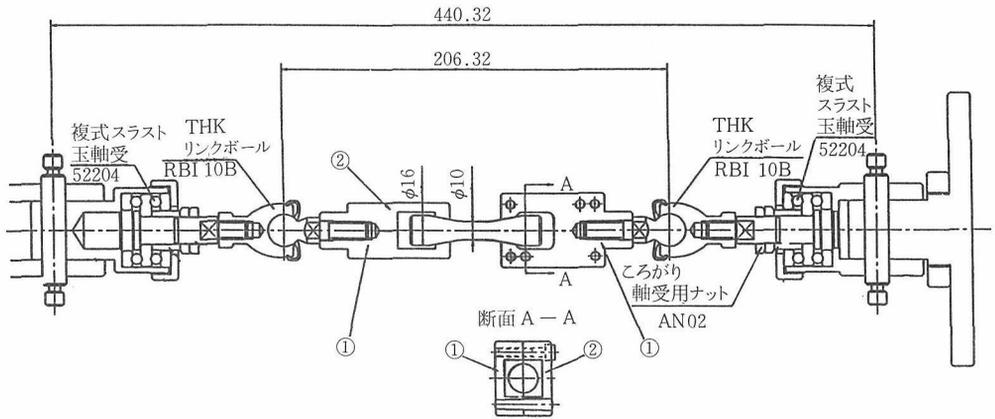


図2.21 引張り試験用治具組立図

ことができた。

2.4.2 水酸アパタイト・金属複合体の引っ張り試験

前節の方法によって得られた水酸アパタイト複合体の強度試験を行うため、複合体の引っ張り試験を試みた。強度試験としての引っ張り試験は基本的ではあるが、セラミックスの引っ張り試験については研究例がごく限られていて、直接援用できる例が探し出せなかった。このため、引っ張り治具を本研究所技術課で独自に設計作成し、引っ張り試験片の研削手段を整備することによって試験を実施することができた。

図2.20には引っ張り治具を組立て、インストロン社の万能試験器モデル1123に装着した状態を示している。また図2.21にはこの引っ張り治具の組立図を示した。この設計では上下にTHKリングボールを組み込むことにより試験片に曲げ応力が発生するのを防ぎ、テーパチャックの部品①と②をピンで位置決めし、ビスで止めることにより、

試験片の力をテーパ部で受け試験片がチャック部で破断するのを防いでいる。

図2.22, 23では試験片を削り出している様子を示している。この研削では砥粒の研削方向が試験片の軸方向に平行であるように計画した。砥石でセラミックスを研削すると研削されたセラミックスの表面に直角で、且つ砥粒が移動した方向に沿って亀裂が残されることが超音波顕微鏡による研究によってあきらかにされている。砥石で研削する際残されるこの亀裂が試験片を輪切りする方向にならないような方法で研削することが必要であった。

図2.22で砥石は静止した試料表面を薄く削りながら左から右へ移動する。この移動が終わると砥石は図の位置に復帰し、それまで静止していた試料は5°回転する。再び砥石は試料表面を薄く削り

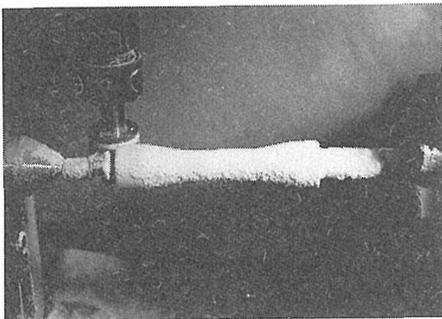


図2.22 試験片の研削



図2.23 試験片研削に用いたマシニングセンター操作部(右端)と試料駆動部(左端)

ながら右から左に移動する。この手順を繰り返すことにより、砥粒の研削方向が試験片の軸方向に平行である研削が行えた。

この研削では、1試験片の研削に数十時間を要し、且つ精度を要求されるため、数値制御による自動化が必要であった。図2.23は、この研削に用いた装置の様子を示している。

引っ張り試験は水酸アパタイト・銀パイプ複合体、水酸アパタイト・白金パイプ複合体、及び水酸アパタイト・チタン丸棒複合体の3種各1本について行った。用いた水酸アパタイトのCa/P比は1.55である。試験の結果は図2.24及び図2.25に、また引っ張り試験を終え、試験によって亀裂が入った試験片の写真を図2.26に示した。

水酸アパタイト・銀パイプ複合体、及び水酸アパタイト・白金パイプ複合体は、内径8mm肉厚0.4mmの銀または白金パイプ表面に水酸アパタイトを被覆した構造を有し、試験片中央の細い部分の外径が11.6mmである。このパイプ状の複合体は、中心部を中空とすることにより、見かけのヤング率

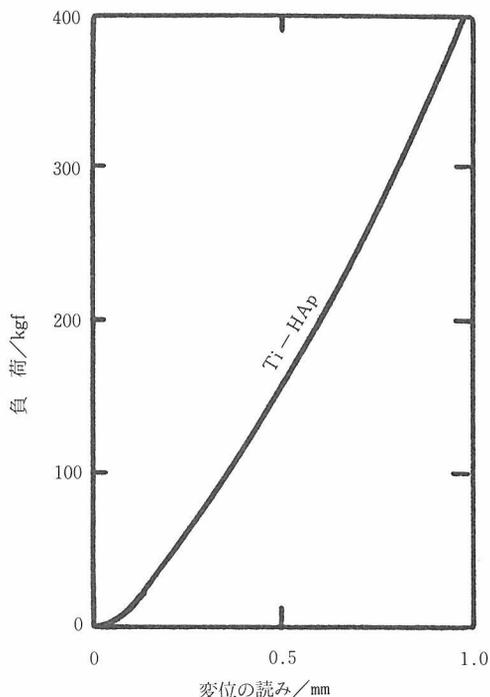


図2.25 水酸アパタイト・チタン複合体の強度試験結果

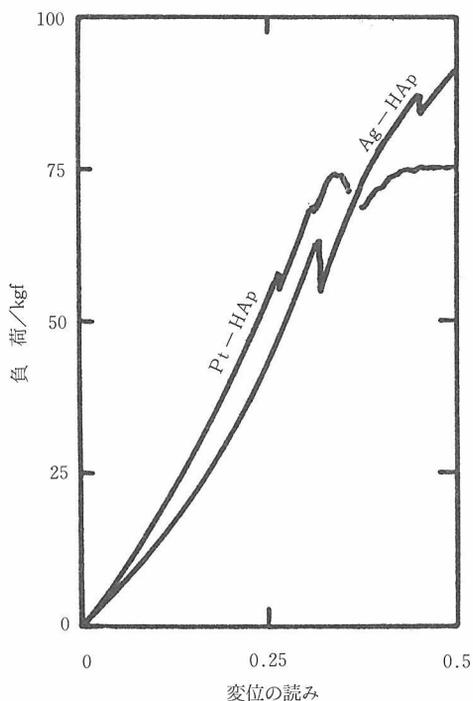


図2.24 水酸アパタイト・銀パイプ複合体、及び水酸アパタイト・白金パイプ複合体の強度試験結果

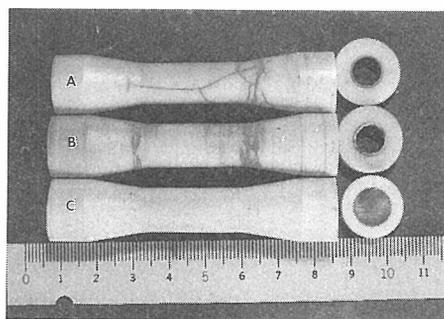


図2.26 引っ張り試験に用いた試験片。試験片上の線は、試験による亀裂を示す。

- A：水酸アパタイト・銀パイプ複合体
- B：水酸アパタイト・白金パイプ複合体
- C：水酸アパタイト・チタン丸棒複合体

を低くし、生骨に近似させようとした場合を想定し、その場合に期待できる強度のおよその値を得ることを目的として製作した。この水酸アパタイト・銀及び水酸アパタイト・白金試験片の接合条件は各々、300°C、600MPa、44時間保持、および400°C、600MPa、45時間保持である。

図2.24に見られるようにこれらパイプ状の試験

片は2本共60kg前後で負荷曲線に屈曲が現れており、水酸アパタイト部分に亀裂が入ったことが判る。表2.3に示したように、水酸アパタイト (Ca/P=1.55)のヤング率は104GPaと高いことから、複合した場合にも負荷を受持つ傾向があり、水酸アパタイト部分に亀裂が入りやすいことがうかがえる。このため、中心部を中空として見かけのヤング率を低く保つためには所要の強度についての注意深い見積が必要となると思われる。

中心部を中空としない場合には強度に関しては問題が発生しない。チタン丸棒の表面に水酸アパタイトを被覆した場合の引っ張り試験結果を図2.25に示した。この水酸アパタイト・チタン試験片の接合条件は400°C, 760MPa, 90時間保持である。

図2.25に見られるように、水酸アパタイト・チタン複合体試験片の引っ張り試験で与えた負荷の上限である400kgfまで全く異常がなく、亀裂が発

生しなかった。

水酸アパタイトとチタンの間には薄いチタン酸化層を介して良好な拡散接合が容易に形成されること、および、水酸アパタイトのヤング率がチタンのヤング率に近似していることが上記の実験で判明している。これらの結果から、水酸アパタイトとチタンとの接合によって良質の複合体が得られると推定される。図2.25はこの推定を裏付ける結果となっている。

参考文献

- 1) Yoder, H.S. Transact. Amer. Geophys. Union 31 827-835 (1950)
- 2) Young, R.A. Clinical Orthopaedics and Related Research 113 249-62 (1975)
- 3) 広田和士 科学技術庁無機材質研究所研究報告書43 85-87 (1985)
- 4) Posner, A.S. Physiokogical Reviews 49 760-792 (1969)

3. アパタイト系セメント・多孔体に関する研究

3.1 α-リン酸三カルシウム-ブラッシャイト系の水硬特性と硬化多孔体の性状

3.1.1 はじめに

リン酸三カルシウム (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)¹⁾の水硬性が見い出されて以来, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系は新しい成分系統のセメント様物質として興味もたれるようになった。これまでに, リン酸四カルシウム (TeCP; $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$)-ブラッシャイト (DCPD; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^{2),3)}, TeCP-TCP系⁴⁾およびDCPD- CaCO_3 系⁵⁾のような混合成分型の水硬性物質も開発された。これらの水硬性物質は酸水溶液によっても凝結硬化する^{3),6)-7)}。

本研究では, TCP-DCPD系組み合わせを新たに提案し, オクタカルシウムホスフェート (OCP; $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) への加水分解とその結果としての凝結硬化を期待して, 検討した。OCPの生成は, 化学量論的およびTCPとDCPDのpHに関する溶解度等温曲線が特異点と呼ばれる交差点 (OCPの等温線より上に位置する) をもつ事実から, 想像しうる^{2),8)}。

3.1.2 実験

高温相α型のTCPは, 試薬DCPDと CaCO_3 との量論比混合物を1,250°Cで加熱, つづいて空气中急冷および150メッシュパスまで粉碎, によって合成した。TCPとDCPDとはCa/P混合比で1.00から1.50の範囲でメノウ乳鉢を用いて混合した。水50mlに対して粉末試料1.0グラムの分散液のpH変化は37°Cでかきまぜながら連続的に測定した。反応生成物はX線回折とIRで同定した。硬化実験は粉/ H_2O 比1.6±0.1のペーストを用いて37°Cで行った。硬化時間はピカー針を用いるJIS T 6604によって測定した。凝結硬化体は37°Cの0.9% NaCl溶液中に浸せし, それからぬれ強度, 気孔率およびSEM組織を調べた。比較のために, TCP, TeCP, DCPDおよびその無水和物 (DCPA), そして CaCO_3 を用いた種々の水硬性物質も調製・供試した。

3.1.3 結果と考察

図3.1に異なるCa/P混合比のTCP-DCPD- H_2O 系混合物の分散状態でのpH変化を示す。TCP-DCPD系混合物からの反応生成物はOCPのみであった。TCP単一およびDCPD単一は本実験条件下での水中では検出しうる加水分解変化を示さなかった。それ故, DCPD- H_2O 系 (Ca/P=1.00) およびTCP- H_2O 系 (Ca/P=1.50) で観察されたpH降下はほとんどDCPDおよびTCPの溶解に基づくものと思われる。DCPD- H_2O 系にTCPを加えると, 分散液のpHはDCPDのOCPあるいは水酸アパタイト (HAp) への加水分解に有利な⁹⁾高めに保持された。この効果は, DCPD- H_2O 系に CaCO_3 を添加してDCPDの炭酸アパタイトへの自発的加水分解を進める効果⁵⁾と似ている。逆に, TCPのOCPへの加水分解はTCP- H_2O 系に加えられたDCPDのpH降下効果によって促進された。このような相補性がこの組み合わせの特徴であった。結局, TCPとDCPDは何らの意図的なpH調節をしないでも加水分解されうる。すなわちこの組み合わせが凝結の可能性をもつことを意味している。OCPの生成は, たとえば,

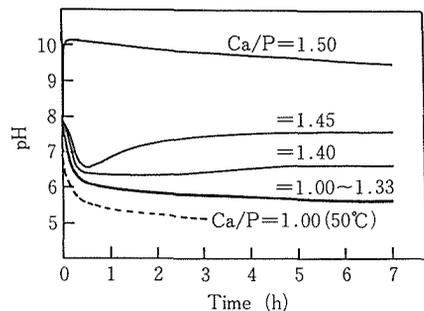
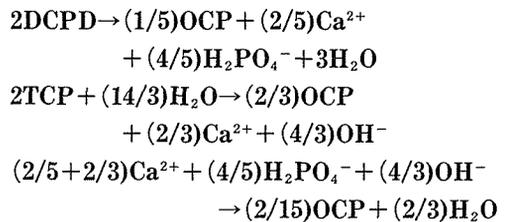


図3.1 TCP-DCPD系混合分散液の37°CにおけるpHの時間変化 (粉/ H_2O =1 g/50 ml)。TCP/DCPD混合比はCa/Pモル比で表してある。

表3.1 各種水硬性リン酸カルシウムの37°Cにおける硬化時間と関連データ。

水硬性リン酸カルシウム ^{a)}			硬化時間 (min)	反応率 ^{b)} (%) と生成物 ^{c)}
成分	Ca/P (モル比)	A		
α-TCP			DCPD	1.33
	DCPA	1.33	~100	
β-TCP	DCPD	1.33	100~120	
TeCP	DCPD	1.67	5~7	60, HAp
	DCPA	1.67	~9	
	α-TCP	1.67	~130	20 ^{d)} , HAp
DCPD	CaCO ₃	1.67	60~120	100, CO ₃ Ap

- a) α-TCP : α-Ca₃(PO₄)₂, β-TCP : β-Ca₃(PO₄)₂, DCPD : CaHPO₄·2H₂O, DCPA : CaHPO₄, TeCP : Ca₄(PO₄)₂O.
- b) 硬化物を0.9%NaCl水溶液中に一日浸漬後の成分AのX線回析強度より見積った。
- c) OCP : Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O, HAp : 水酸アパタイト, CO₃Ap : 炭酸含有HAp.

で、全体としては



に従うと推定される。このような考察のもとで、凝結実験を実行した。その結果、それぞれ単一では水硬性が低いTCPと無いDCPDとを組み合わせることで、高い水硬性が確認された。

表3.1にTCP-DCPD系混合物の硬化時間と関連データを他のリン酸カルシウム系組み合わせにおけるデータとともに示す。TCP-DCPD系混合物は、硬化時間に関する限り、TeCP-DCPD系混合物と同様³⁾にデンタル修復に应用可能であろう。硬化時間は、図3.2に示すようにOCPの比に相当するCa/P=1.33付近から遠ざかるとともに、長くなった。反応生成物はTCP/DCPD混合比(Ca/P比)で1.20から1.47においてOCPだけであった。

図3.3にTCP-DCPD系(Ca/P=1.33)、TeCP-DCPD系(Ca/P=1.67)およびDCPD-CaCO₃系(Ca/P=1.67)の各組み合わせから調製した凝結硬化体のぬれ強度を示す。TeCP-DCPD系は初期強度では最も良かったが、浸せき1日以後ではTCP-DCPD系が最も増進した強度を与えた。気孔率は1日浸せき後で、TCP-DCPD系統では49±3%、TeCP-DCPD系では52±4%そしてDCPD-CaCO₃系では66±2%であった。

SEM観察によれば(図3.4)、TCP-DCPD系は

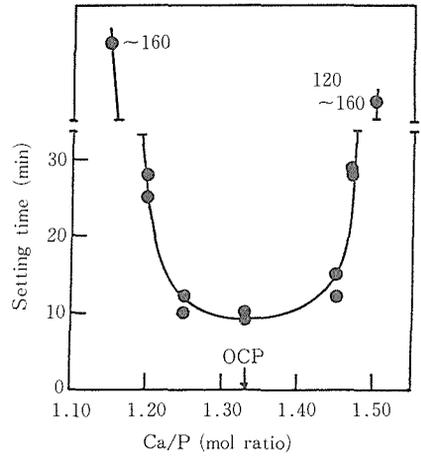


図3.2 TCP/DCPD混合比(Ca/Pモル比で表示)と硬化時間との関係(37°C, 粉/H₂O=1.6±0.1)。

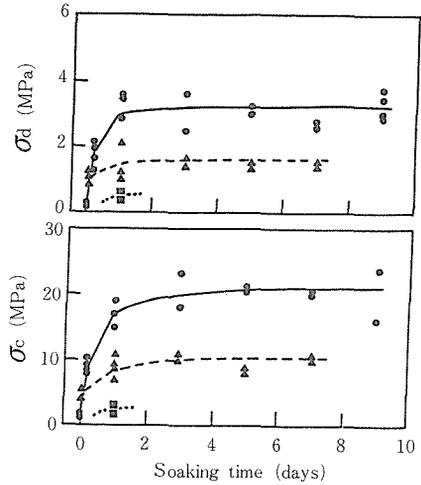


図3.3 TCP-DCPD系(Ca/P=1.33) (●), TeCP-DCPD系(Ca/P=1.67) (▲) およびDCPD-CaCO₃系(Ca/P=1.67) (■)の各組み合わせから調製した硬化体のぬれ圧縮強度(σ_c)とぬれダイアメトラル引張強度(σ_d)に対する0.9%NaCl溶液中への浸せきの効果。σ_d=2P/πDt (P:荷重, D:試料直径, t:試料高さ)。

他の2つの系に比べて均質な組織をもつ凝結硬化体を生じた。この均質性が比較的高い強度の原因になったと思われる。これらの組み合わせにおける凝結硬化はOCPあるいはHAp微結晶の生成と絡み合いによると推察された。

3.1.4 まとめ

α-Ca₃(PO₄)₂(TCP)とCaHPO₄·2H₂O(DCPD)との新組み合わせ(各単一物質では水硬性は低い

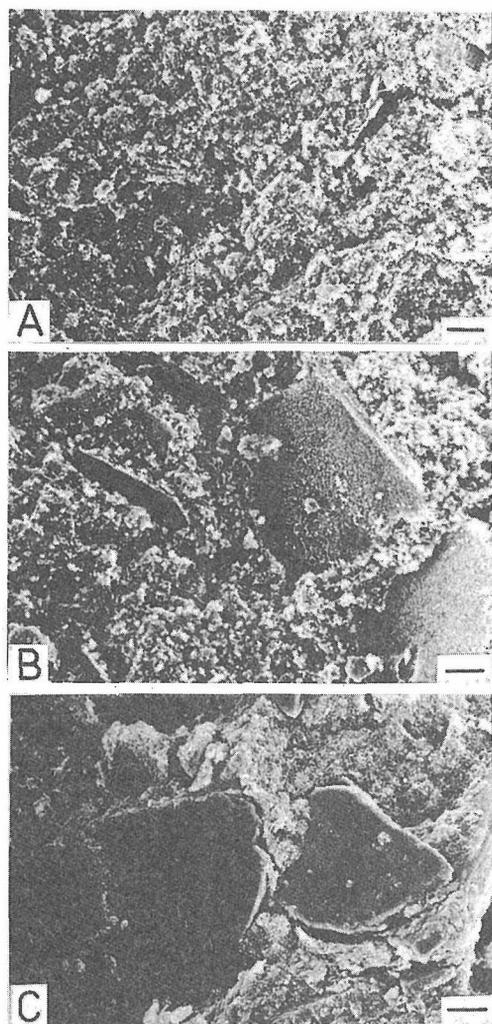


図3.4 37°Cの0.9%NaCl液中に1日浸せき後の硬化体 (A: TCP-DCPD系 (Ca/P=1.33) から, B: TeCP-DCPD系 (Ca/P=1.67) から, C: DCPD-CaCO₃系 (Ca/P=1.67) から) のSEM組織。バー: 10μm。

あるいは無い) を考え, その水和凝結特性をしらべた。この組み合わせは, おそらくTCPのオクタカルシウムホスフェート (OCP) への加水分解がDCPDの共存によって促進され, 逆にDCPDの加水分解はTCPの共存によって促進されるという相補性によって, 高い水和凝結硬化性を示した。凝結時間は9-30分であり, 反応生成物は混合Ca/Pモル比1.20-1.47の範囲でOCPのみであった。0.9%NaCl溶液に1日浸せきした凝結硬化体の気孔率とぬれ圧縮強度は, Ca₄(PO₄)₂O-DCPDの組み合わせでの52±4%と6-11MPaおよび

DCPD-CaCO₃の組み合わせでの66±2%と約2MPaに比較して, 49±3%と14-19MPaを示した。

参考文献

- 1) H. Monma and T. Kanazawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84, 209-13 (1976).
- 2) W.E. Brown and L.C. Chow, *U.S. Pat.* 4518430 (1985).
- 3) 土井 豊, 竹沢保政, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男, 後藤隆泰, 飯島まゆみ, 森脇 豊, 宇野克美, 久保文信, 生内良男, 歯材器, 6, 53-58 (1987).
- 4) 高木茂栄, 奥 隆司, 茂啓二郎, 宍倉 勉, 昭和62年窯協年会講演予稿集, 931-32 (1987).
- 5) H. Monma, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 146-47 (1987).
- 6) 中蔦 裕, 門岡英毅, 橋本弘一, 石膏と石灰, No. 210, 43-48 (1987).
- 7) 杉浦富人, 山田真弓, 赤松 伸, 嶋田真次, 豊岡京子, 岸田育恵, 万代佳宣, 大西啓靖, 生体材料, 4, 199-206 (1986).
- 8) B.O. Fowler and S. Kuroda, *Calcif. Tissue Int.*, 38, 197-208 (1986).
- 9) H. Monma and T. Kamiya, *J. Mater. Sci.*, 22, 4247-50 (1987).

3.2 ブラッシャイト-炭酸カルシウム系の水硬特性と硬化多孔体の性状

3.2.1 はじめに

一般にアパタイト以外のリン酸カルシウムは, 水溶液中においてpHを適当に調節すると, アパタイトへ転化していく傾向を示す。このような転化反応において, セッコウやポルトランドセメントのような凝結性を伴わせることができれば, 現在とくに関心の高い生体材料あるいはクロマトグラフィ-吸着体などへの利用が考えられる。これまでに第3リン酸カルシウム (Ca₃(PO₄)₂; TCP)¹⁻³⁾と第4リン酸カルシウム (Ca₄(PO₄)₂O; TeCP)^{4,5)}, そして最近, 第2リン酸カルシウム (CaHPO₄·2H₂O; DCPDおよびCaHPO₄; DCPA)⁶⁾を主材にした混合組成物に水和凝結性が見出された。TCPにおける凝結硬化は, TCP粉末粒子上に生成した水酸アパタイト (以下, 単にアパタイトと略す。化学量論組成はCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂である) あるいはオクタカルシウムホスフェート (Ca₈H₂(PO₄)₂·5H₂O; OCP) の微結晶

が粒子間を絡み合い結合させるためであった²⁾。TeCPの場合も同様であろう。DCPDおよびDCPAの場合は、これまで緩衝液や塩基性物質を逐次添加したりして系をかきまぜる必要があったところを、CaCO₃をあらかじめ混合しておくことで静置下でも反応進行が可能になり、その結果、見い出されたものである。

本報では、ひきつづき詳しくDCPDおよびDCPA—CaCO₃系混合組成物の水和凝結性と凝結硬化体の性状について調べた。

3.2.2 実験

DCPDおよびDCPAは試薬特級を用いた。これらにCa/Pモル比が1.67になるように試薬特級CaCO₃と適量のH₂Oを混合したペースト（粉材/H₂O（重量比）=1.6±0.1）を30—80°Cに加熱し、硬化の有無、反応生成物および反応率を調べた。反応生成物は熱重量分析法（TG）、赤外分光法（IR）およびX線回析法（XRD）によって同定した。反応率はDCPDおよびDCPAのXRD強度の低下から見積もった。水和凝結した場合は、80°C凝結硬化成形体およびその1250°Cで3時間の焼結強化成形体について走査型電子顕微鏡（SEM）観察、気孔率（P）と圧縮強さ（ σ_c ）およびダイアメトラル引張り強さ（ $\sigma_a = 2P/\pi Dt$ ；Pは圧縮応力、Dは円柱試料の直径、tは試料の高さ）を測定した。その他に、NH₄F添加（Ca₁₀(PO₄)₆F₂組成に必要なF量の1.35倍）の影響およびカラム充填剤としての性能についても調べた。充填カラムは、長さ10cm、内径6mmのステンレスカラム内に直接に

水和凝結硬化させて調製した。この充填層にアルブミン（ウシ血清）リゾチーム（ニワトリ卵白）およびチトクロームC（ウマ心臓）の3種混合物をリン酸カリウムバッファー（K₂HPO₄とKH₂PO₄との等モル水溶液：pH=6.8）の線形モル濃度勾配（カラム内径1cmの換算で2.5mM/ml）を用いて室温で溶出させ（流速：1.39ml/min・cm²，圧力：1—2 kgf/cm²），分離性能を参照アパタイト（高研製S，EおよびH型）の充填カラムの場合と比較した。

3.2.3 結果と考察

DCPDおよびDCPA（Ca/P=1.50）→OCP（Ca/P=1.33），アパタイト（Ca/P>1.50）のpH降下を伴う転化反応には最適pH範囲（DCPD→アパタイトの場合（40°C）：7.5—8.5²⁾）が存在する。単に水を加えただけでは、例えば50°Cの場合DCPDでpH 5.1，DCPAでpH 6.2に速やかに降下し、水和反応の進行は認められない³⁾。そこで、これまでは緩衝液を加えるなどによって必要とされるpH範囲に保持することが行われてきた。このとき、系をかきまぜは必須条件となるので生成物は粉状アパタイトまたはOCPである。緩衝液の代わりにCaCO₃をあらかじめスラリー系に分散混合しておくで凝結したのは⁴⁾，反応に伴うpH降下が生じた時に、CaCO₃の共存によってpHが反応進行に必要な範囲に維持されるためと考えられる。すなわち、水中におけるDCPDのアパタイトに対する場合の関係を考えると、まず、DCPDの溶解平衡時における液組成はアパタイトに関して過飽和

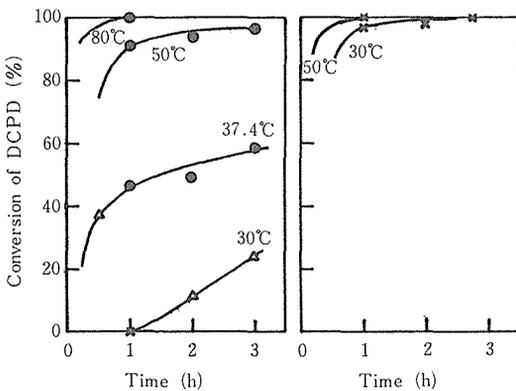


図3.5 DCPD—CaCO₃—H₂O系におけるDCPDの加水分解
（左：F-無添加，右：F-添加）
×：非硬化，△：弱く硬化，●：硬化

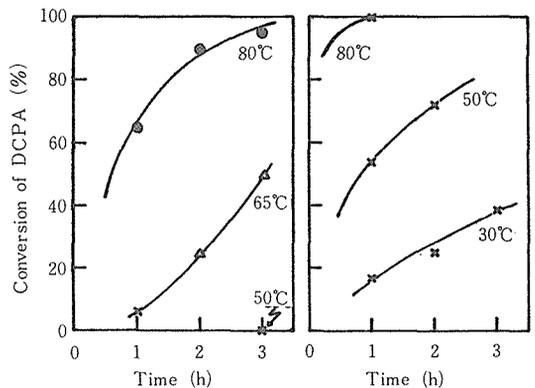


図3.6 DCPA—CaCO₃—H₂O系におけるDCPAの加水分解
（左：F-無添加，右：F-添加）
×：非硬化，△：弱く硬化，●：硬化

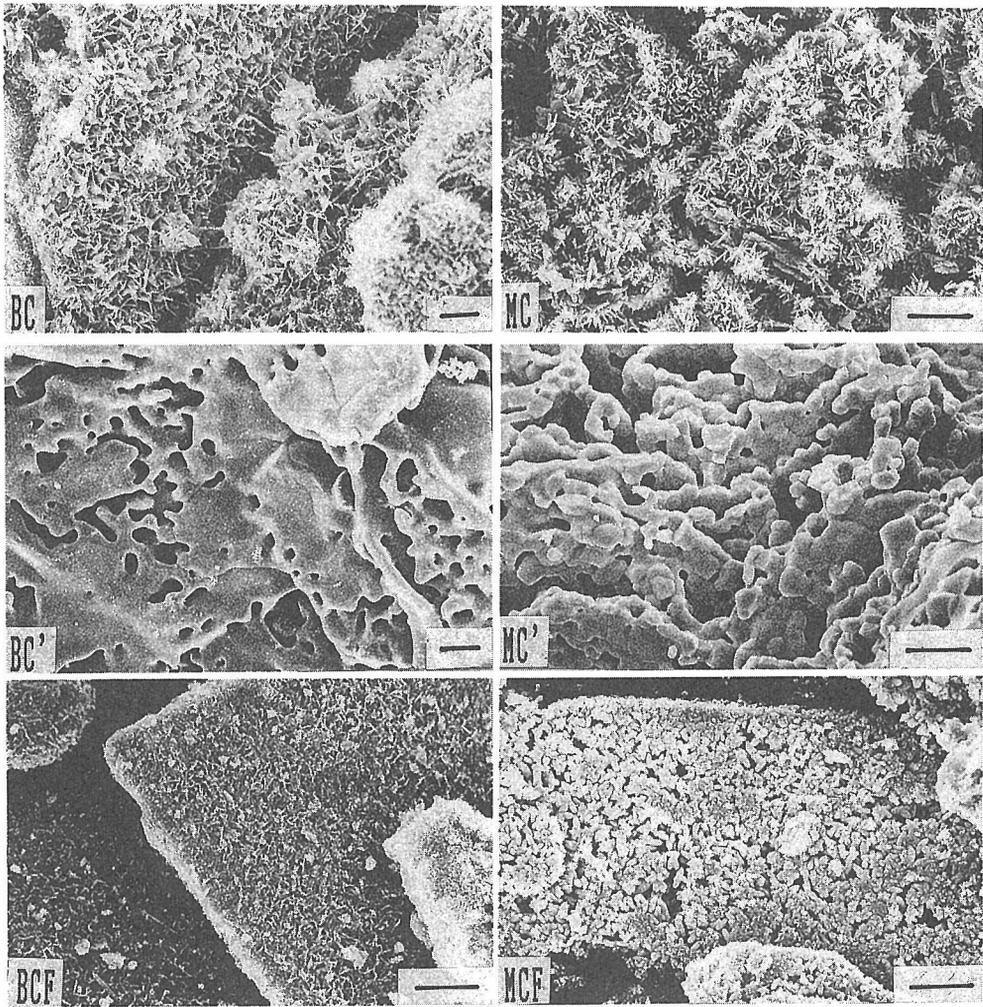
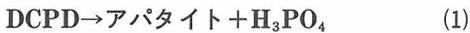
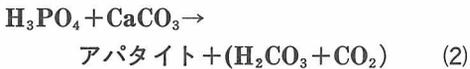


図3.7 水和硬化体 (BC, MC), 水和硬化体の焼結体 (BC', MC') および非硬化粉末生成物 (BCF, MCF) のSEM写真。—: 5 μ m。出発物質: BC: DCPD+CaCO₃, MC: DCPA+CaCO₃, BCF: DCPD+CaCO₃+NH₄F, MCF: DCPA+CaCO₃+NH₄F

であるから¹⁰⁾,



のようにpH降下して2つの固相が共存した平衡状態をとるはずである。この系にCaCO₃が添加されていると、液中に遊離してきた酸成分(H₃PO₄)は



のようにして母液から除去される。その結果、反応(1)が再び進行する。このようにしておそらくDCPD板状粒子上に折出したアパタイトが成長していき、粒子間を絡み合い結合させたものと推察される。凝結にとって反応(1)の連続的進行は必要

であるが、反応(2)は都合良く酸成分の除去とアパタイトの付加的生成ができたものである。従って、添加剤としてはCaCO₃に限定されるものではないと推定される。結局、硬化現象は、①アパタイトまたはOCP生成、②アパタイトまたはOCP微結晶が互いに絡み合い結合する、が同時に実現した場合に生じ、CaCO₃はこれらの実現に寄与したことになる。

図3.5と図3.6にCaCO₃を用いた場合のスラリーの静置下での反応率と硬化の有無を示す。一般にアパタイトの生成反応を促進するイオンとして知られるF⁻の添加の影響も併示した。F⁻は著しい反応促進効果を示したが、硬化しなかった。無

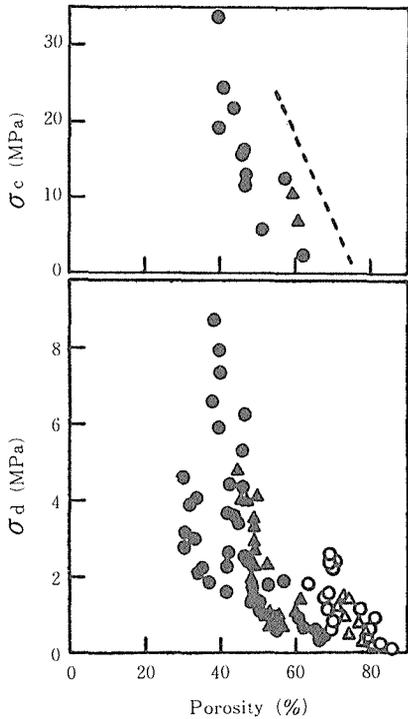
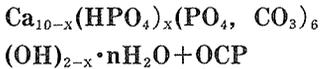


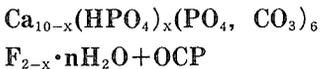
図3.8 水和硬化体 (△, ○) および水和硬化焼結体 (▲, ●) の圧縮強度 (σ_c) と間接引張強度 (σ_d)
 △, ▲ : DCPD—CaCO₃系 および DCPA—CaCO₃系からの水和硬化体とその焼結体。
 ○, ● : α -TCPからの水和硬化体とその焼結体⁹⁾
 …… : α -TCPからの水和硬化体⁹⁾

F⁻系では反応の進行とともに硬化した。F⁻を添加するとアパタイトの生成速度および核生成量が著しく、アパタイト微結晶の成長が互いに絡み合っ
 て結合するまでにいたらなかったであろう。反応生成物は、反応系によって

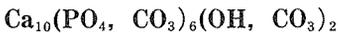
DCPD—CaCO₃系 :



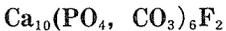
DCPD—CaCO₃—F⁻系 :



DCPA—CaCO₃系 :



DCPA—CaCO₃—F⁻系 :



のようになり⁸⁾, おもに炭酸アパタイトであった。凝結硬化は溶解度の小さいDCPAより大きい

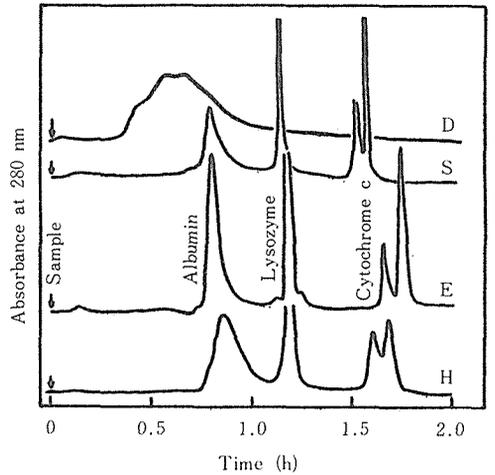


図3.9 アパタイト充填カラムを用いたアルブミン+リゾチーム+チトクロームC混合液の高速液体クロマトグラム。D : DCPA—CaCO₃系による水和硬化体 (70°C, 80h) を充填したカラム (溶出圧 = 1 ~ 2 kgf/cm²), S : 高研タイプS 充填カラム (同20kgf/cm²), E : 高研タイプE (同17kgf/cm²), H : 高研タイプH (同1 ~ 2 kgf/cm²)。

DCPDの方が速く、生成したアパタイトの結晶性はDCPDを使用するよりDCPAからの方が高かった。

水和硬化体 (BC, MC) とその焼結強化体 (BC', MC') および含F⁻系からの粉末 (BCF, MCF) のSEM組織を図3.7に示す。DCPDおよびDCPAの板状粒子同志が生成したアパタイトあるいはOCPの微細結晶によって互いに絡み合い結合する状態 (無F⁻) とそうでない状態 (含F⁻) が観察された。図3.8は σ_c , σ_d とpとの相関性をTCPを原料とした場合と比較して示した。強度は加熱焼結させることにより増大した。これは加熱収縮と絡み合いから焼結への結合の変化によるものであろう。図3.9は充填カラムとしての特徴をいくつかのアパタイト充填カラムと比較した結果である。DCPA系の水和凝結充填カラムにおける圧力 (流速1.39ml/min・cm²に対して1 ~ 2 kgf/cm²) はHPLCとしては極めて低い部類に入る。溶出モル濃度が低いことおよび3種混合物の分離性が良くなかったことは、充填層の複雑微細な組織によって有効表面積/間隙体積の値が小さくなりすぎたことおよび充填構造の不均質によりカラム間隙内における液流が不規則になっていることをそれぞれ示唆しており、改良の余地があった。

3.2.4 ま と め

CaCO₃を添加することで生じる第2リン酸カルシウム2水和物(CaHPO₄・2H₂O; DCPD)とその無水和物(CaHPO₄; DCPA)の水硬性(水和と凝結)およびそれによって得られたアパタイト多孔体の性状について検討した。凝結は反応生成物、すなわち炭酸アパタイトおよびオクタカルシウムホスフェート、の微細結晶の絡み合いによっていた。DCPDはDCPAよりも容易に水和凝結した。F⁻の添加は水和反応を著しく促進したが、凝結を生じなかった。得られたアパタイト凝結体は気孔率で70—80%, ダイアメトラル引張強度で0.3—1.5MPaを示した。凝結体を焼成して得たアパタイト焼結体は気孔率45—60%に収縮し、強度0.7—4.8MPaに強化された。この水硬性を利用して調製したHPLC(高速液体クロマトグラフィー)用のアパタイト充填カラムは大きな流速(圧力1—2 kgf/cm²で1.39ml/min・cm²)を有していたが、幅広いクロマトピークを生じ、低い分離性能を示した。これは不均一な充填構造によると思われる。

参 考 文 献

- 1) H. Monma and T. Kanazawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 209-13 (1976).
- 2) 門間英毅, 上野精一, 堤 正幸, 石膏と石灰, No. 156, 6-11 (1978).
- 3) 門間英毅, 後藤 優, 甲村 保, 石膏と石灰, No. 188, 11-16 (1984).
- 4) 門間英毅, 中嶋 裕, 橋本弘一, 後藤 優, 石膏と石灰, No. 202, 17-21 (1986).
- 5) 土井 豊, 竹沢保政, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男,

後藤隆泰, 飯島まゆみ, 森脇 豊, 宇野克己, 久保文信, 生内良男, 歯材器, **6**, 53-58 (1987).

- 6) H. Monma, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 284-85 (1987).
- 7) H. Monma and T. Kamiya, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247-50 (1987).
- 8) 門間英毅, 高橋卓二, 石膏と石灰, No. 210, 29-33 (1987).
- 9) 門間英毅, 高橋卓二, 牛尾浩樹, 添田周吾, 清沢智晴, 石膏と石灰, No. 212, 25-28 (1988).
- 10) F.C.M. Driessens, J.W.E. van Dijk and J.M.P.M. Borggreven, *Calcif. Tiss. Res.*, **26**, 127-37 (1978).

3.3 水和硬化法によるアパタイトセラミックスの作製(その1)

3.3.1 はじめに

生体歯骨を構成する生体アパタイトの類似物質である合成水酸アパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; HAp)に医用材料やその関連材料としての新しい用途が開発され、期待されている¹⁾。その形態には粉末, 微粒, 多孔体, ち密体がある。本報では骨補填などの生体修復材, 酵素などの吸着材・担体等に有用である多孔体を第3リン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂; TCP)の水和凝結性を利用して作製した場合にどのような多孔体得られるか、について検討した。アパタイトの組成は、単にTCPを水和凝結させるといわれる非化学量論組成(Ca/P<1.67)になるのので、ここでは化学量論組成(Ca/P=1.6)あるいはそれに近い組成のアパタイト多孔体の作製を意図した。

3.3.2 実 験

TCP(α型)は試薬CaHPO₄・2H₂OとCaCO₃とから常法に従って乾式合成し、150メッシュ通過と

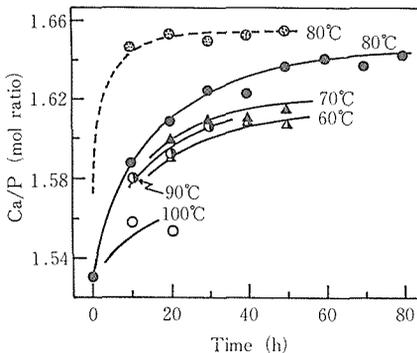


図3.10 HAp水和硬化体(Ca/P=1.53)のCa/P比の飽和Ca(OH)₂水溶液中浸漬による変化。
.....: 表層部分
——: 全体平均

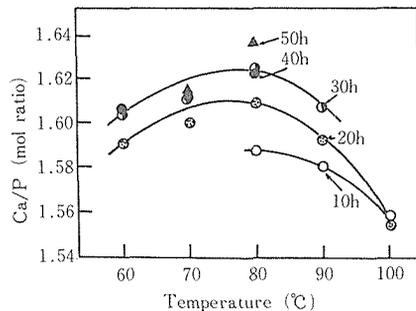


図3.11 HAp水和硬化体(Ca/P=1.53)のCa/P比の飽和Ca(OH)₂水溶液浸漬温度, 時間による変化。

表3.2 HAp水和硬化体を飽和Ca(OH)₂水溶液にくりかえし浸漬したときのCa/P比, 気孔率および間接引張強度の変化。

浸漬回数 ^{a)}	平均Ca/P比 (モル比, ±0.02)	間接引張 強度(MPa)	気孔率 (%)
0	1.53	1.2	77
1	1.57	0.9	76
2	1.60	2.6	69
3	1.60	1.5	70

a) 浸漬: 80°C, 2時間。

した。水和凝結体は

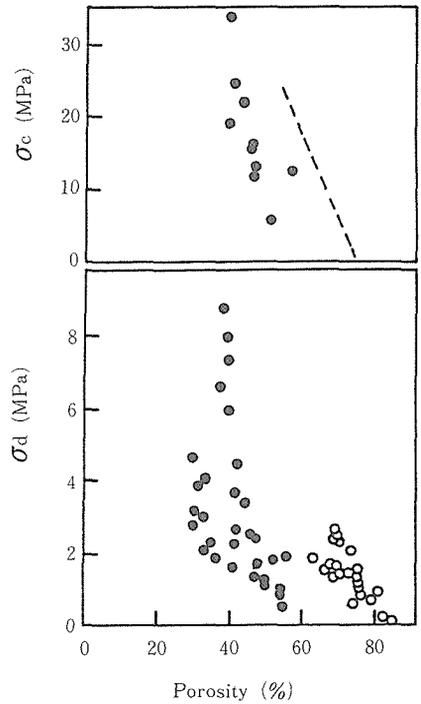
(i) TCP—H₂O系(ii) TCP—CaCO₃—H₂O系 (混合 Ca/P モル比=1.67)

の各スラリーを60—80°Cに加温して作製した。これらの系から生成するアパタイトはCa/P比が1.50に近いHAp(Ca/P<1.67)である。そこでCa/P比を向上させる目的で, スラリー(i)からのものについてはCa(OH)₂飽和水溶液中60—100°Cで加温する(浸せき反応法), スラリー(ii)からのものについては1000—1250°Cで焼結する(固相反応法), によってHAp(Ca/P=1.67)のアパタイト多孔体にするのを試みた。CaCO₃の代りに不溶性のCaC₂O₄・H₂Oその他のCa塩を用いた場合も調べた。Ca/P比は, HAp(Ca/P<1.67)を900°Cで加熱するとCa/P比に応じた割合のTCPとHAp(Ca/P=1.67)との混合相になることを利用して, X線回析法(XRD)によって求めた。強度は直径10—11mm, 高さ10—11mmの円筒形の試料について圧縮強さ(σ_c)とダイアメトラル引張強さ($\sigma_d = 2P/\pi Dt$; P:破断応力, D:試料直径, t:試料高さ)を測定した。多孔体の気孔率は乾燥重量, 水中重量, 湿潤重量から求めた。

3.3.3 結果と考察

(1) 浸せき反応法によるCa/P比の向上

TCP—H₂O系から作製したCa/P=1.53のアパタイト多孔体を60—100°CのCa(OH)₂飽和水溶液中に浸せきしたときのCa/P比と浸せき時間との関係を図3.10に示す。多孔体の表層部分のCa/P比は比較的速やかに化学量論比1.67の近くまで上昇した。一方, 内部まで含めた平均Ca/P比は浸せき時間とともに増大するが, 50—60時間後でもCa/P<1.67のままで頭うちになった。図3.11は平均Ca/P比と温度との関係である。最適処理温度は

図3.12 水和硬化体(○, …)およびその焼結体(●)の圧縮強度(σ_c)と間接引張強度(σ_d)。

80°Cにあり, 処理時間30—50時間後で平均Ca/P=1.62—1.64が限度であった。すなわち, Ca²⁺の反応は表面から内部へ進展していくが, このような方式ではCa²⁺の供給が内部まで十分に行き届かず, Ca/P=1.67まで到達しにくいことが分かった。Ca/P比が80°C付近で最も高くなったのは, 反応速度が速度定数項とCa²⁺を含む濃度項との積(すなわち, 温度上昇による速度定数の増大とCa(OH)₂の溶解度減少によるCa²⁺濃度の低下)になっているためであろう。浸せきと乾燥をくりかえす方式でも表3.2に示すように化学量論比(1.67)に達しなかった。

(2) 固相反応法によるCa/P比の向上

HAp(Ca/P=1.67)はTCP—CaO—H₂O系の固相反応でも, 3TCP+CaO+H₂O→HAp, のように生成する。反応は空气中程度の水蒸気分圧下でも約900°C以上で進行する²⁾。一方, HAp(Ca/P<1.67)は700—800°CでそのCa/P比に応じてHAp(Ca/P=1.67)+TCPの混合相に熱分解する³⁾。そこで, あらかじめTCP原料粉末にCa塩を混合しておいてから水和凝結させることができれば, それを焼成することでCa/P=1.67のアパタイト焼

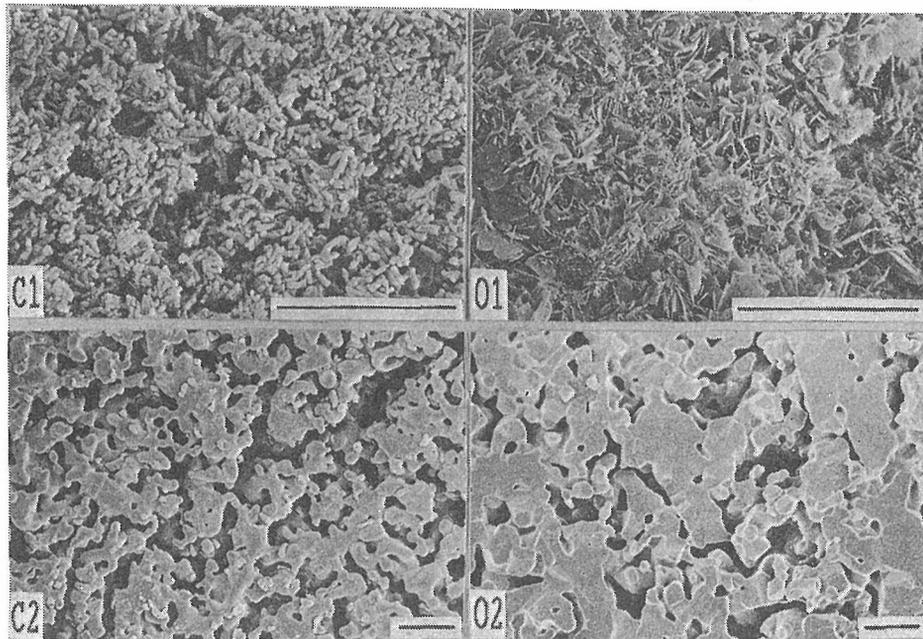


図3.13 水和硬化体 (C1, O1) およびその1,250°C焼結体 (C2, O2) のSEM写真。
 C1, C2 : TCP-CaCO₃-H₂O系使用
 O1, O2 : TCP-CaC₂O₄·H₂O-H₂O系使用
 — : 5μm

結多孔体を作製できるはずである。CaCl₂やCa(OH)₂のような水溶性あるいは高pHを示すCa塩はTCPの水和反応を阻害する⁴⁾ので凝結し難かったが、難溶性であるCaCO₃やCaC₂O₄·H₂Oは比較的良い凝結性を示した。

(3) 水和凝結体および焼結多孔体の強度

TCP-H₂O系水和凝結体のCa(OH)₂飽和水溶液浸せき物、TCP-CaCO₃およびTCP-CaC₂O₄·H₂O系のスラリーから作製した水和凝結体、およびこれらの1,250°C, 3時間焼成した焼結多孔体の強度と気孔率の関係を図3.12に示す。TCP-H₂O系水和凝結体⁵⁾に比べて若干弱いようであったが、水和凝結体で気孔率65-85%, ダイアメトラル引張強度0.1-2.6MPa, 焼結気孔体で30-60%, 0.5-8.7MPa (圧縮強度5-35MPa) の多孔質アパタイト系成形体が得られた。CaCO₃を用いるとTCPの水和反応時においてCO₂を発生し、不溶性のCaC₂O₄·H₂Oよりも高い気孔率になりやすかった。

(4) SEM観察

水和凝結体およびそれらの焼結体のSEM組織例を図3.13に示す。水和凝結はアパタイト微結晶

の絡み合い結合によることが観察される。アパタイト微結晶の形はCaCO₃を使用すると化学量論組成あるいはそれに近い特徴的外形である柱状、CaC₂O₄·H₂Oの場合は非化学量論的特徴である薄片状であった。すなわち、前者はCa分を供給してHAp (Ca/P=1.67) の生成を、後者はHAp (Ca/P<1.67) の生成を示唆している。SEM観察ではこれらの添加Ca塩自体は識別できなかったが、X線回析によればCaCO₃は減少あるいは消失し、CaC₂O₄·H₂Oはそのまま残留していた。しかし、いずれの水和凝結体でも1000°C以上に焼成することでアパタイト単一相の焼結多孔体にできたことから、HAp (Ca/P<1.67)-CaO-H₂O系固相反応は1000°C以上であれば空気中の水蒸気でも十分に進んだものといえる。焼結は2次粒子内で著しく進み、多孔質焼結体を生じた。

3.3.4 まとめ

TCPの水和凝結性を利用して化学量論組成Ca/P=1.67あるいはそれに近い組成のアパタイト多孔体の作製と得られた多孔体の性質について調べた。

TCP-H₂O系スラリーからの水和凝結体のア

パタトのCa/P比は1.53であり、この比を向上させるためにCa(OH)₂飽和水溶液中に浸せきしたところ、80°Cで最も良かったが、Ca/P=1.62—1.64が限度であった。

TCP—H₂O系にあらかじめTCPの水和凝結性を妨げないCa塩を混合しておき、得られた凝結体を焼成することでCa/P=1.67の多孔質アパタイト焼結体を作製できた。Ca塩にはCaCO₃およびCaC₂O₄・H₂Oが使用できた。凝結体の気孔率は65—85%、ダイアメトラル強さは0.1—2.6MPaであった。焼結体は同30—60%、同0.5—8.7MPaおよび圧縮強さ5—35MPaを示した。

参考文献

- 1) たとえば、牧島亮男、青木秀希、“バイオセラミックス(セラミックサイエンスシリーズ7)”技報堂(1986)；庄司 茂、石川潤一、蝦名徹哉、八巻恵子、堀内 博、日歯保誌、27、1021 (1984)；子田晃一、岩久正明、東歯医誌、34、2 (1986)。
- 2) 門間英毅、金沢孝文、日化、No. 2、339 (1972)。
- 3) H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31, 15 (1981)。
- 4) 門間英毅、後藤 優、甲村 保、石膏と石灰、No. 188、11 (1984)。
- 5) 門間英毅、上野精一、堤 正幸、石膏と石灰、No. 156、6 (1978)。

3.4 水和硬化法によるアパタイトセラミックスの作製 (その2)

3.4.1 はじめに

前項3.3では、TCPの水ペーストを用いた水和硬化とその後の焼結処理を併用して、気孔率30—85%のアパタイト多孔体を得た。本報ではひきつづき、

(1) 気孔率30%以下のアパタイト焼結体の作製のために、水硬性原料粉末をまず圧粉成形してから、これを水蒸気水和硬化・焼結処理する、

(2) 大気孔の多孔体を作製するために、水硬性原料粉末に多量のポリマービーズを混合した水ペーストを水和硬化・脱脂・焼結処理する、の2種の方式でどのようなアパタイト焼結体および多孔体が作製できるかを調べた。

3.4.2 実 験

TCP (α 型) 粉末試料は、常法に準じて、試薬

CaHPO₄・2H₂OとCaCO₃との2 : 1モル比混合物を1250°Cで焼成・急冷して150メッシュ通過とした。一部では牛骨より高純度精製したCaHPO₄・2H₂OにCaCO₃を混合し、これを1,400°Cで焼成後急冷したTCPも使用した(新田ゼラチン製)。焼結体の作製はつぎのようにした。まずCa/P混合モル比1.67にしたTCP/CaCO₃またはCaC₂O₄・H₂OまたはCa(OH)₂系混合粉末を金型成形(直形:12mm、高さ:12mm、プレス圧:20MPa)とラバープレス(150MPa)で圧粉成形体とし、これを水和硬化処理したのち、空气中、2~3°C/minの昇温速度で1,300~1,350°C、1~100時間焼成して焼結体とした。水和硬化処理では、圧粉成形体をそのまま水中に入れると崩れてしまうので、まず80°C飽和水蒸気雰囲気下で表面部分を水和硬化して形状保持させてから80°C水中で内部まで十分に水和硬化させた(気孔率=38~39%)。ポリマービーズ型の多孔体の作製はつぎのようにした。Ca/P混合モル比1.67のTCP/CaC₂O₄・H₂O系混合粉末に市販のアクリル系ポリマービーズ樹脂(直径:40~500 μ m)を混合し、これを水ペーストとしてからガラス製の型に詰め、約60°Cの飽和水蒸気雰囲気下で3~10時間硬化処理をしたのち脱型する。樹脂は90容量%でも成形可能であった。得られたアパタイト/ビーズ系複合成形体を0.1~0.2°C/minで500~600°Cまで空気気流中で加熱脱脂し、つづいて空气中で2~3°C/minの昇降温度で1000~1350°C、3時間焼成し、多孔質焼結体とした。アクリル系ビーズにはイオン交換樹脂(三菱化成製ダイアイオン)および(モリテックス製ハイパールS)を使用した。得られた円柱あるいは円盤状の緻密および多孔質焼結体について、密度、気孔率、圧縮強度および間接引張強度(ダイアメトラル強度(σ_d) = $2P/\pi Dt$; P:破断応力, D:試料直径, t:試料高さ)の測定、およびSEM観察を行った。

3.4.3 結果と考察

(1) 焼結体

Ca/P=1.67にするためにTCP (Ca/P=1.50)に加えるCa塩の違いおよび乾式圧粉体に対する水和硬化処理の有無がアパタイト焼結体の緻密化にどのように影響するかを図3.14に示した。水和硬化処理によっていずれも焼結体気孔率は減少した(破線→実線)。すなわち、焼結過程で熱分解す

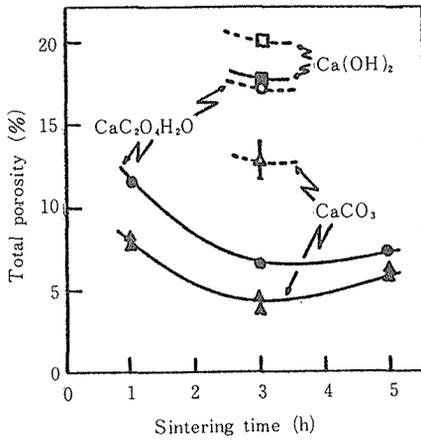


図3.14 TCP-Ca塩系圧粉体の水和硬化処理の有り (—) と無し (---) の焼結し密化に対する影響
焼結温度: 1,350°C

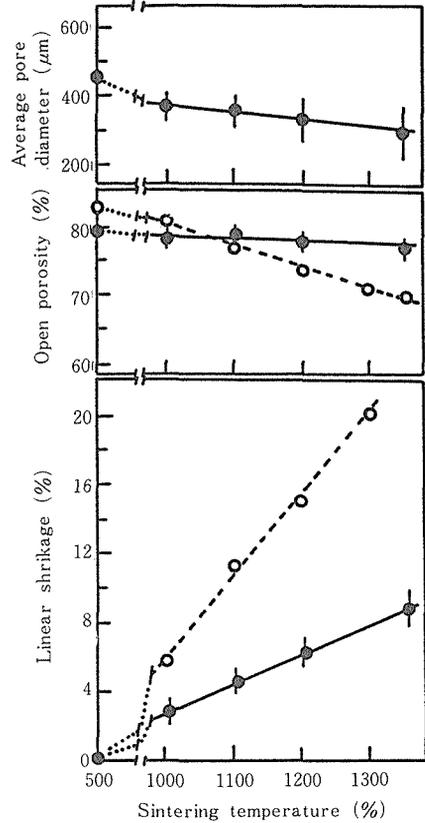


図3.17 マクロ気孔の水和硬化体の焼結に伴う気孔サイズ, 気孔率および収縮率変化。試料:
(●)TCP (1,400°C合成物) -CaC₂O₄·H₂O -50wt%ポリマービーズ (直径400~500 μm) 系水和硬化体の500°C脱脂マクロ気孔多孔体。
(○)TCP (1,250°C合成物) とポリマービーズ (直径70~400 μm) を使用して, 上と同様に作製したマクロ気孔多孔体。

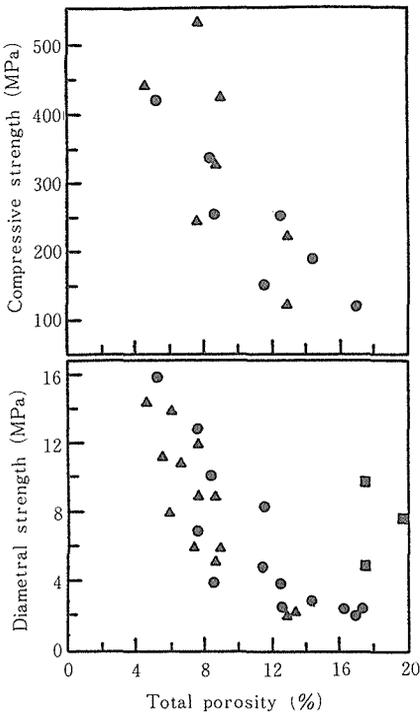


図3.15 TCP-Ca(OH)₂系 (■), -CaC₂O₄·H₂O系 (●), および-CaCO₃系 (▲) からの水和硬化焼結体の気孔率と強度 (上: 圧縮, 下: 間接引張)。

るCa塩を混在させておいても, 圧粉粒子間をあらかじめ水和硬化によって絡み合わせしておくことが焼結に有効であることがわかった。また水和硬化処理によって焼結まえに機械加工が可能な程度にまで強化できたことも特徴であった。焼結体の気孔率は, Ca(OH)₂ (□, ■) > CaC₂O₄·H₂O (○, ●) > CaCO₃ (△, ▲), の順に小となり, Ca塩の違いが緻密化に影響していた。Ca(OH)₂の場合は, 水中水和処理時にCa(OH)₂が流出して, 焼結体のCa/P比は1.63~1.64となっていた。すなわち, TCPが一部複合したアパタイト焼結体になっているはずであり, そのため緻密化しにくくなったと思われる。また, Ca(OH)₂での水和処理の効果が小さかったことは(□→■), 高塩基性のた

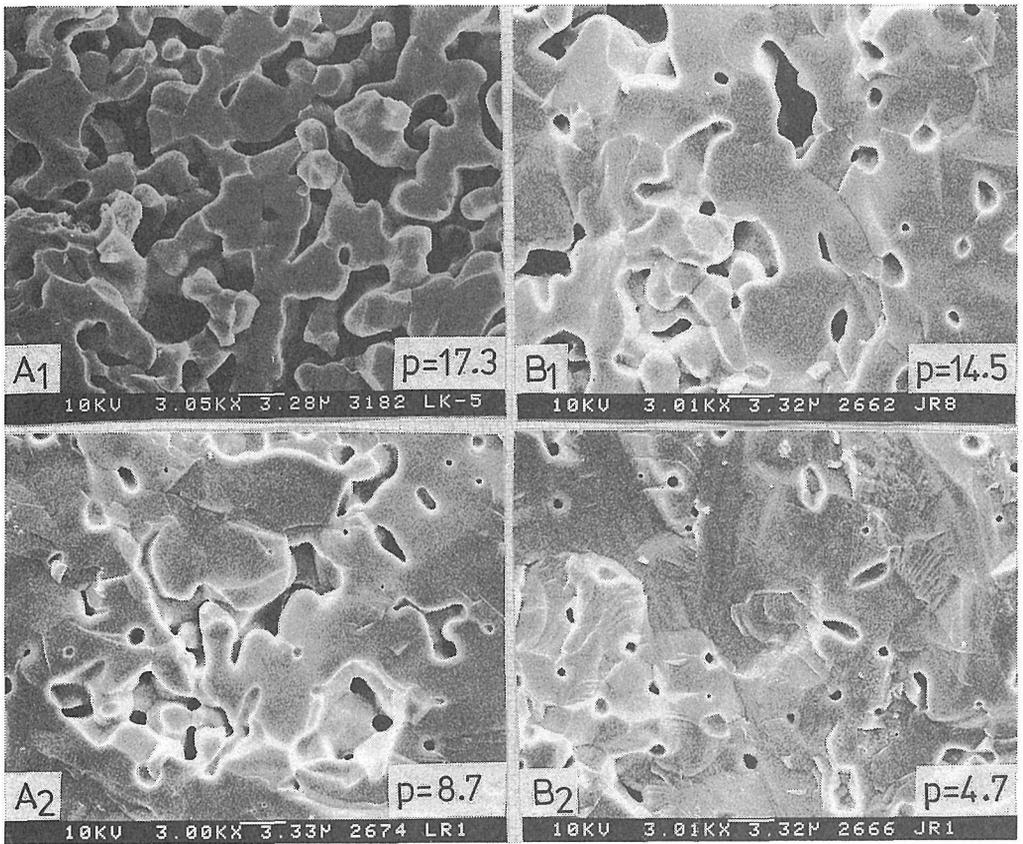


図3.16 TCP-CaC₂O₄·H₂O系 (A₁, A₂) およびTCP-CaCO₃系 (B₁, B₂) の各圧粉体の水和硬化処理の有り (A₂, B₂) と無し (A₁, B₁) による焼結微構造の変化。
 焼結条件：1,350°C, 3時間。
 p : 全気孔率 (%)

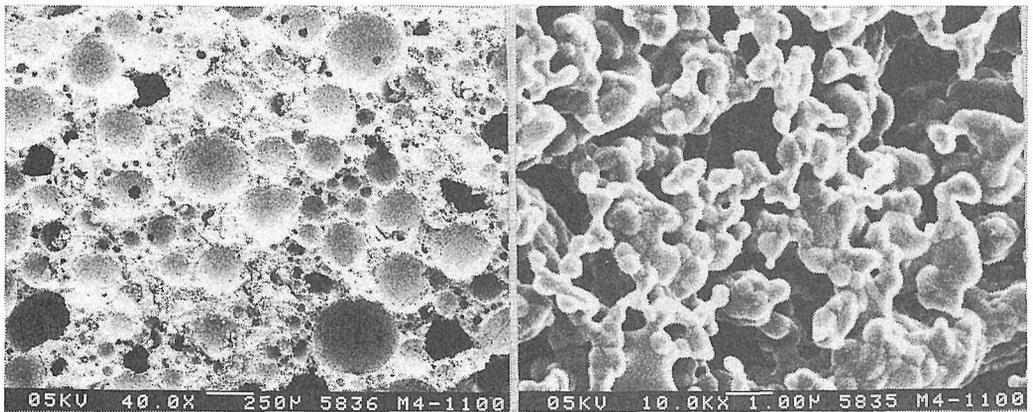


図3.18 マクロ気孔のアパタイトセラミックス (全気孔率：77%) の低倍率 (左) と高倍率 (右) のSEM写真。
 試料：TCP-CaC₂O₄·H₂O-50wt%ポリマービーズ (直径70~400μm) 系水スラリーからの水和硬化焼結体。

めに水和反応があまり進まない¹⁾ためであろう。一方、 CaCO_3 (Δ , \blacktriangle) は水和処理時に反応して $\text{Ca/P}=1.67$ の炭酸アパタイト硬化体になっていると推定され²⁾, 余分な炭酸根はこの段階で揮散し、これが最も緻密化した要因と考えられる。 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (\circ , \bullet) の場合は不溶性であるので、水和処理体はアパタイト ($\text{Ca/P}=1.50$) + $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合物からなっており、この焼結過程では多量の揮発成分とともに CaO を生成し、アパタイト ($\text{Ca/P}=1.50$) + $\text{CaO} \rightarrow$ アパタイト ($\text{Ca/P}=1.67$) の固相反応も生じることから CaCO_3 の場合より気孔率が高くなったのであろう。

このようにして得られた焼結体の強度を気孔率に対してプロットした結果を図3.15に示す。気孔率4~20%, 圧縮強度500~100MPaの焼結体が得られた。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ からは気孔率18~20%の多孔焼結体であったが、強度は気孔率に対しては高目を示し、アパタイト+TCP複合焼結体になっているためと推定された。

図3.16は焼結体のSEM像である。水和硬化処理無しでは開気孔が観察され (A_1 , B_1), 有りではほとんど閉気孔になっている (A_2 , B_2)。またCa塩の違いも上記の気孔率測定の結果と対応して観察できる。

(2) ビーズ型多孔体

図3.17は合成温度のことなる2種のTCPからのビーズ型多孔体の焼結温度1000~1350°Cでの収縮率、気孔サイズおよび気孔率を比較した結果である。高温合成TCP (\bullet , 新田ゼラチン製) では焼結収縮率は3~10%で焼結変化が比較的小さく、気孔制御だけでなく収縮変形あるいはクラック発生を避けるためには都合がよかった。TCPに対するポリマービーズの混合は90容量%でも成形ができ、TCPは多量の非硬化性粉末を結合成形するための無機バインダーとして広く利用できると思われる。この方式で、粗粒子を焼結する方法では難しい直径400~500 μm の気孔サイズの多孔体も容易に作製できた。図3.18に得られたビーズ型多孔体のSEM写真を示した。焼結体は典型的なビーズ型多孔組織であり、小穴で連結した大気孔と0.5~3 μm の開気孔構造の気孔壁およびマトリックスからなっていた。

3.4.4 まとめ

TCP ($\text{Ca/P}=1.50$) の水硬性を利用して、TCP

-Ca塩混合圧粉体 ($\text{Ca/P}=1.67$) の水和硬化方式によるアパタイト ($\text{Ca/P}=1.67$) 焼結体、およびポリマービーズ混合ペースト水和硬化方式による多孔体を作製し、以下の結果を得た。

1) 圧粉体の焼結体は水和硬化処理をすることで向上し、またCa塩を選択することで焼結体は気孔率5%以下にまで緻密化できた。たとえば、水和硬化処理の無しと有りとの、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合: 20→18%, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 17→6%, CaCO_3 : 13→4%, のようになった。

2) 焼結体 (気孔率: 18~4%) の強度は、圧縮で100~500MPa, 間接引張りで2~16MPa, であった。

3) 水和硬化処理によつて、焼結まえでも機械加工可能な成形体に強化できる利点もあった。

4) TCPの水和硬化性は多量の非硬化性ポリマービーズの成形用の無機バインダーとして応用でき、これがビーズ型アパタイト多孔体の容易な作製法になることを示した。

参考文献

- 1) 門間英毅, 後藤 優, 甲村 保, 石膏と石灰, No. 188, 11 (1984).
- 2) H. Monma, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95, 146 (1,987).

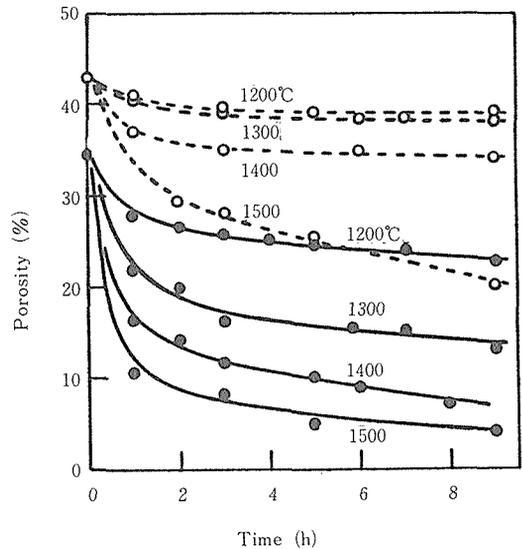


図3.19 TCP粉末A (\bullet) および粉末B (\circ) の各圧粉体の等温ち密化曲線。

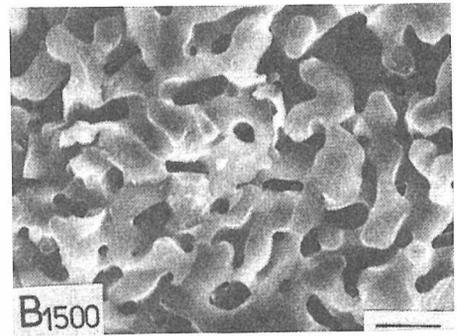
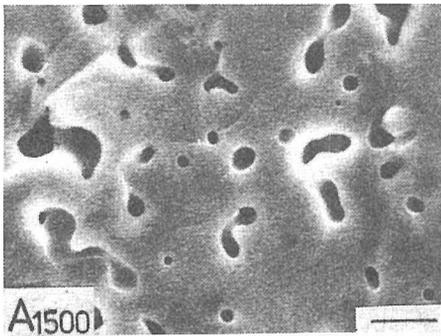
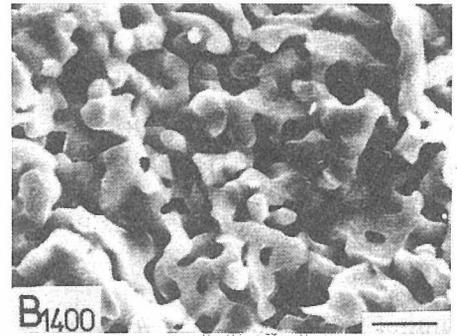
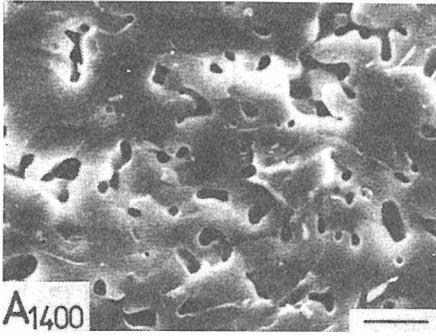
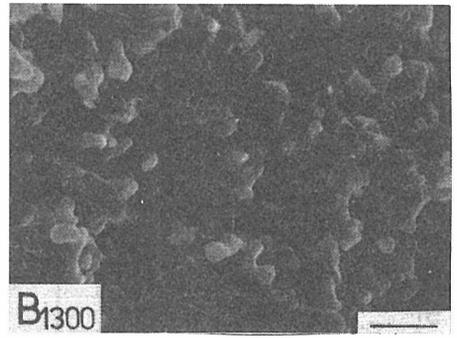
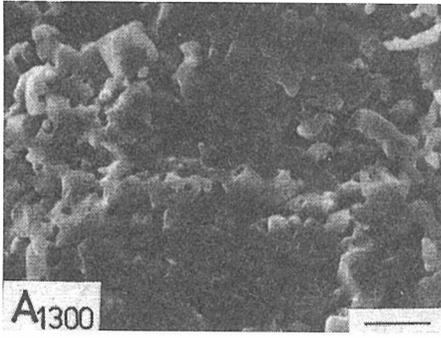


図3.20 TCP焼結体の破断面のSEM写真。
焼結条件：例えば，A₁₃₀₀は粉末Aを1,300°Cで3時間焼結を示す。
—— : 10 μ m

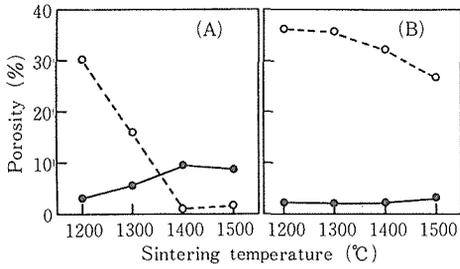


図3.21 TCP焼結体の気孔構造 (焼結時間: 3時間)
左: 粉末A使用, 右: 粉末B使用。
●: 閉気孔率, ○: 開気孔率。

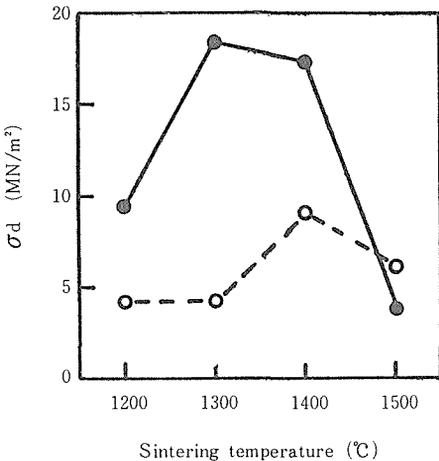


図3.22 TCP焼結体の間接引張強度 (σ_d)。
●: 粉末A使用, ○: 粉末B使用
焼結時間: 3時間。

3.5 アパタイト- α -リン酸三カルシウム系複合セラミックスの作製

3.5.1 はじめに

リン酸カルシウム, 特に水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ あるいは一般示性式では $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 以下HAp,) とリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 以下TCP), は生体硬組織の生体活性の修復素材として着目される物質である。このような応用では生体活性を保持させながら強度向上させることが重要な研究課題になっている。たとえば, HApを分散あるいは複層状に複合化した Al_2O_3 , Ti, ガラスセラミックス, ポリマーなどが固相接合, プラズマ溶射, 焼

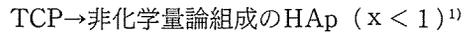
結, 化学反応などによって活発に研究されている。

ここでは, TCPの水和活性¹⁾を利用したHApおよびHAp類似物質である $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (以下OCP) とTCPとの複合セラミックスの作製と性状, 水和処理の効果などを調べた。

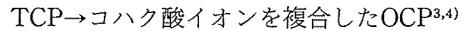
3.5.2 実験

まず, 2種類のTCP粉末を調製した。粉末Bは β -TCP粉末を150メッシュ通過まで手で乳鉢粉碎した表面平滑なテトラポット粒子から, 粉末Aは α -TCP粉末を自動乳鉢で1時間摩砕した粗雑表面になった微粒子から, それぞれなる粉末である²⁾。TCP焼結体は, TCP粉末1gを50MPaで直径13mm, 厚さ約4mmのディスクに圧粉成形し, これを1200~1500°Cで焼結した²⁾。つぎに, 焼結体の水和処理を, 80°Cの水中に3時間浸せき (H_2O 処理) と40°Cの0.25mol/dm³コハク酸アンモニウム ($\text{H}_4\text{NOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COONH}_4$) 水溶液中に15時間浸せき (コハク酸処理), の2方式で行った。すなわち,

H_2O -処理:



コハク酸-処理:



の反応の部分的進行を意図したものであり, これによってHAp/TCP系およびOCP/TCP系の各複合セラミックスが調製できることになる。ここで後者の反応生成物は新しい系統の無機/有機系包接化合物の一つである。これらについて, 走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細組織観察, 気孔率と間接引張強度 ($\sigma_d = 2P/\pi DL$; P:破壊応力, D:ディスク試料の直径, t:ディスク試料の厚さ, 載荷速度:0.5mm/min) の測定を行った。

3.5.3 結果と考察

(1) TCP焼結体の作製

粉末A, Bの焼結挙動を1200°C以上での等温ち密化曲線 (図3.19), SEM組織 (図3.20) および気孔率 (図3.21) の各測定・観察で調べた。粉末Aは焼結前の圧粉体の段階で気孔率35%まで密に圧粉でき, 焼結温度が1400°Cを越えると著しい粒成長とともに開気孔はほとんど無くなり (図3.20, A_{1400,1500}), 焼結の温度および時間によって閉気孔のみが10%~5%程度残留の焼結体となった。一方, 粉末Bでは圧粉性は気孔率で43%と低く, 焼結性も良くないのでほとんど開気孔の気孔率

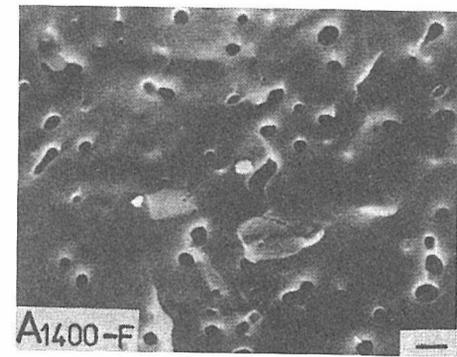
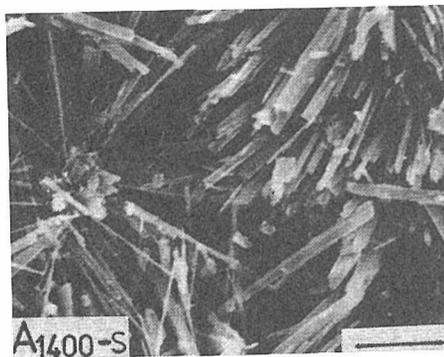
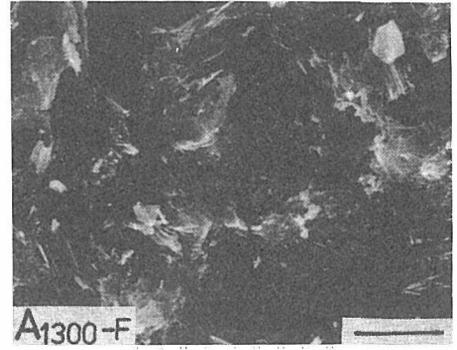
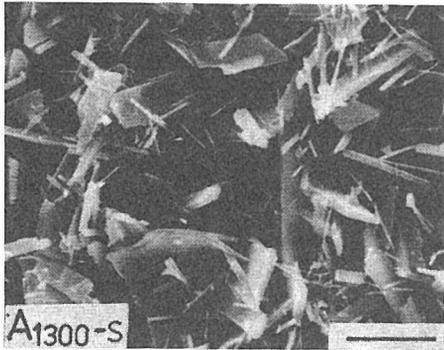
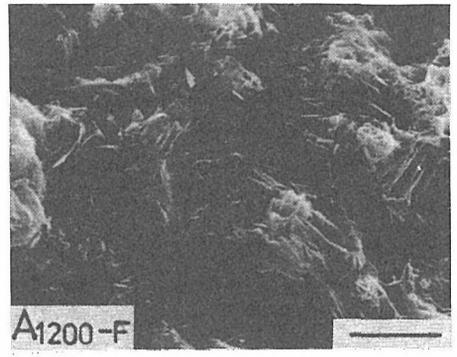
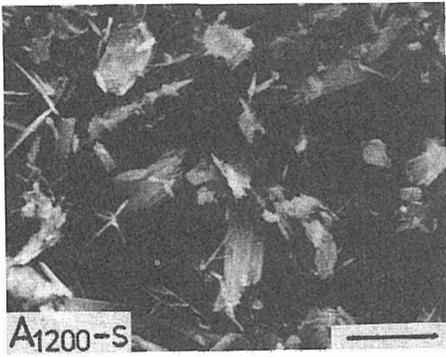


図3.23 開気孔および閉気孔からなるTCP焼結体を H_2O -処理したときの表面 (S) と破断内部 (F) のSEM写真。
— : 5 μm 。

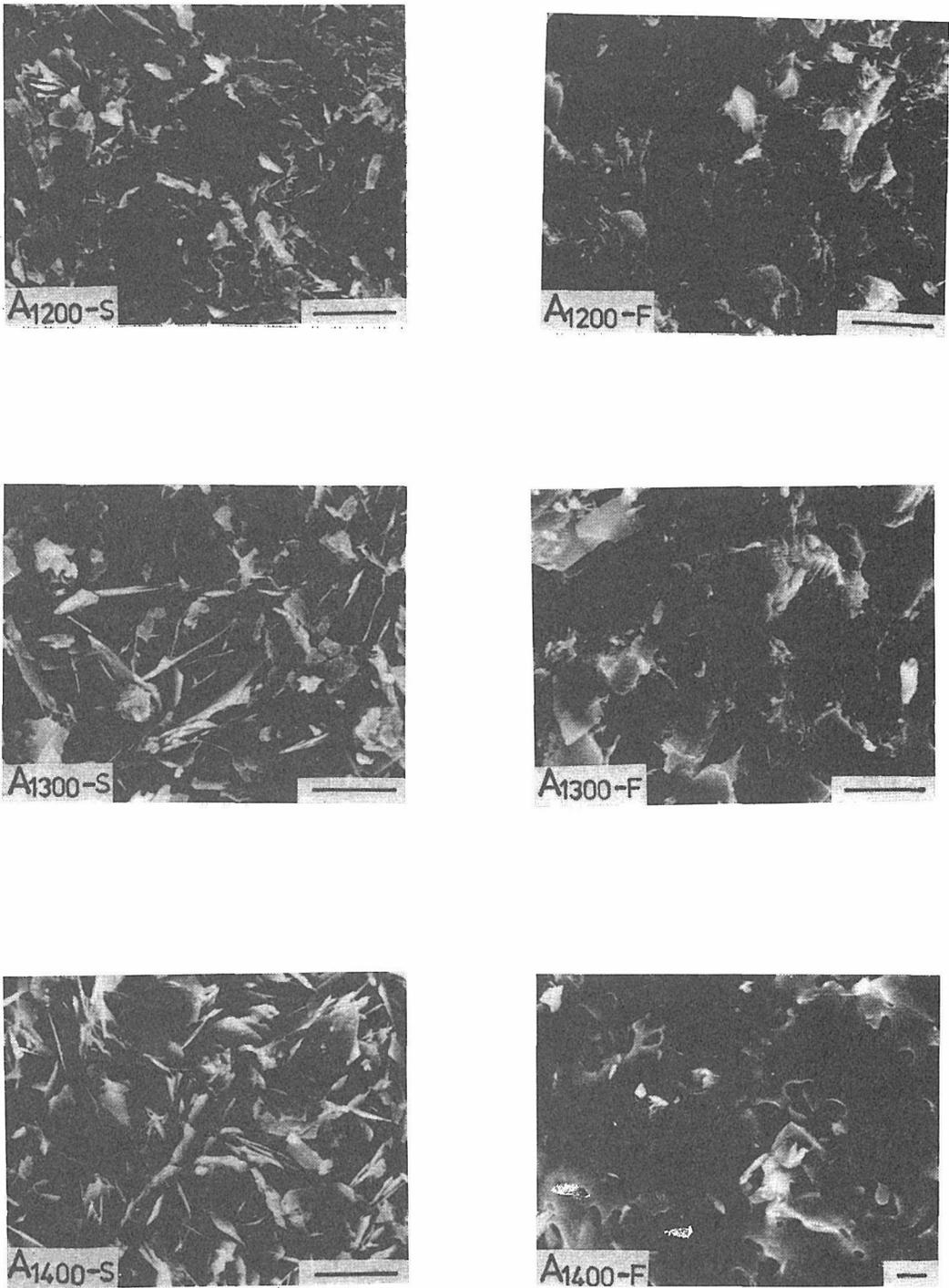


図3.24 開気孔および閉気孔からなるTCP焼結体をコハク酸一処理したときの表面（S）と破断内部（F）のSEM写真。
—：5μm。

20~40%の多孔質焼結体(図3.20, $B_{1300.1400.1500}$)となった。TCPの $\beta \leftrightarrow \alpha$ 転移は約1180°Cにあるから、両焼結体とも α -TCPからなっている。このように出発TCPの結晶相と粉砕度(粉末Aは α -TCPの微細摩砕物, 粉末Bは β -TCPの中程度の粉砕物)を加減することで、開気孔率0%から40%の α -TCP焼結体を作製できることがわかった²⁾。ここでは水和処理に必要な焼結体の調製を目的としているので、焼結の詳しい検討は省いた。得られた焼結体の間接引張強度は図3.22に示した。1400°C以上での急な強度低下には、SEM観察(図3.20)からわかるように著しい粒成長, および高温相の焼結体を室温まで冷却させるために発生したであろうマイクロクラックあるいは残留応力, が関係していると考えられる。間接引張強度は、HApち密焼結体で37.5MPa⁵⁾, β -TCPち密焼結体で38±0.5MPa⁶⁾, サンゴからのHAp多孔体で3MPa⁷⁾, およびリン酸カルシウムセラミックスに関する各種文献強度データからのだいたいの換算関係“間接引張: 曲げ: 圧縮 = 1 : ~4 : ~12”, などを参照して評価できるであろう。

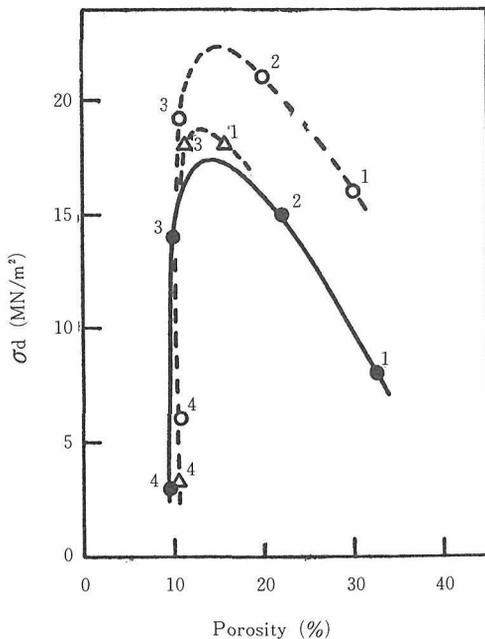


図3.25 粉末AからのTCP焼結体の水和処理による気孔率と間接引張強度(σ_d)の変化。●: 末水和処理のTCP焼結体, ○: H_2O 処理体, △: コハク酸処理体。記号の脇の数: 例えば, ●¹の焼結体が H_2O 処理で○¹に移動, を意味する。

(2) 水和処理によるTCP焼結体のSEM組織の変化

水和処理によってTCP焼結体の表面および開気孔性の場合には気孔面上にもHApあるいはOCPが析出してくることになる。この様子を, H_2O 処理については図3.23に, コハク酸処理については図3.24に, それぞれ示した。表面では自然と思われる針状のHApと薄片状のOCP微結晶が折出していた($A_{1200.1300.1400}$ -S)。内部は, 開気孔の焼結体では気孔内面が水和反応でエッチングされたような組織になり($A_{1200.1300}$ -F), 閉気孔では変わらない(A_{1400} -F)。すなわち, HApあるいはOCP/TCP系の複合セラミックスが, 開気孔の焼結体からは分散型で, 閉気孔のものからはコーティング型で, それぞれ作製できた。

(3) 水和処理によるTCP焼結体の強度変化

図3.25は気孔率10~40%のTCP焼結体(—●—)を H_2O 処理(…○…)およびコハク酸処理(…△…)したときの気孔率と強度の変化である。両処理とも強度向上に効果的であった。その要因としては, 水和反応が気孔を縮小させる“充填効果”, HApおよびOCP微結晶による絡み合い結合強化あるいは破壊応力分散といった“複合効果”が考えられる。たとえば, H_2O 処理では気孔率が処理前後であまり変わっていないから(●¹→○¹, ●²→○², ●³→○³, ●⁴→○⁴), 複合効果による強度増加と推定される。一方, コハク酸処理では H_2O 処理ほどの強化は見られなかったが, 充填効果と(●¹→△¹, ●²の処理実験データ無し)と複合効果(●³→△³, ●⁴→△⁴)があるようであった。

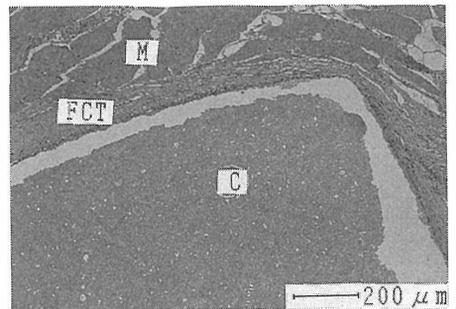


図3.26 小気孔アパタイト焼結体(気孔サイズ<30 μm, 気孔率41%)のラット腹部軟組織内埋入4週間後の薄片標本の光学顕微鏡写真(M: 筋肉組織, FCT: 繊維組織, FCT-C間: 標本作成時に生じた間隙, C: アパタイト)

3.5.4 ま と め

焼結体の異なる2種類のTCP粉末から調製した多孔質および密質TCP焼結体を水和処理することで、HApあるいはOCPの分散型およびコーティング型の各複合セラミックスを容易に作製することができた。水和処理は強度増加に効果的であり、H₂O処理では“複合効果”が、コハク酸処理では“充填効果”と“複合効果”の両方が推定された。

参 考 文 献

- 1) H. Monma, S. Ueno, and T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15 (1981).
- 2) 門間英毅, 堤 正幸, 後藤 優, 梅垣高士, 金沢孝文, 窯業協会誌, **92**, 157 (1984).
- 3) H. Monma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3843 (1983).
- 4) H. Monma and M. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 599 (1984).
- 5) M.B. Thomas, R.H. Doremus, M. Jarcho, and R.I. Salsbury, *J. Mater. Sci.*, **15**, 891 (1980).
- 6) A.A. Driessen, C.P.A.T. Klein, and K. de Groot, *Biomaterials*, **3**, 113 (1982).
- 7) D.M. Roy and S.K. Linnehan, *Nature*, **247**, 220 (1974).

3.6 アパタイト系セメントによる硬化多孔体の軟組織親和性¹⁾

3.3節で得たアパタイト水和凝結体 (Ca/P=1.57) の700°C焼成体 (気孔率65%) と1200°C焼結体 (同41%) について調べた (気孔サイズ30μm以下)。その結果, 図3.26に示した例 (1200°C焼結体) のように100μmぐらいの薄い被膜が焼結体表面を覆っていたが, 炎症反応や肥厚あるいは組織の壊死などは認められなかった。被膜が焼結体表面から剝離していたが, これは標本作成の処理過程で生じたものと推定される。剝離した生体組織側にはアパタイト粉が付着しており, 元々は直接接触して張り付いていた様子であった。すなわち, 生体軟組織親和性は良好と判断された。ただし, 気孔サイズは1-30μmであり, 小さ過ぎて気孔内への組織侵入は認められなかった。

参 考 文 献

- 1) 門間英毅, 高橋卓二, 牛尾浩樹, 添田周吾, 清沢智晴, 石膏と石灰, No.212,25(1988).

4. 関連研究 I アパタイトおよび関連物質の粉体、常圧焼結体の合成

4.1 水酸アパタイトの粉末合成 —2段階加水分解法¹⁾—

4.1.1 はじめに

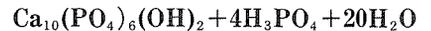
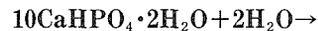
水酸アパタイト（以下、HApと略記する）には、アパタイト構造（六方晶系、 $P6_3/m$ ）を保ちつつその化学組成を、通常は、量論組成の $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ （Ca/Pモル比=1.67）からずれた $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （Ca/P<1.67）まで変動する“非化学量論性”と呼ばれる特性がある。歯のエナメル質の97—98%を占める生体アパタイトではCa/P=1.67に近く、骨および歯象牙質中の約70%を占める生体アパタイトではCa/P<1.67になっている。

合成HApは、優れた人工骨および人工歯根のような生体機能材料、生体関連高分子のクロマトグラフィー分離・精製用の吸着体、スチレン系ポリマーのビーズ状重合助材などになくはならぬ素材となっている。このような応用においては、まず種々のCa/P比および粉体特性をもつHAp粉末を再現性よく合成できる方法を各種開発しておくことが望ましい。生体機能材料としての応用のみに限っても同様である。しかし、これまでは熱分

解しにくい焼結可能なCa/P=1.67組成のHApについての研究がほとんどであった。生体材料としての生体親和性を考えるならば、Ca/P<1.67組成のHApに関する検討も必要となるが、まだ意図的に合成する方向はみられなかった。

ここでは種々のCa/P比のHApの合成法について検討した。従来のHAp粉末の合成方法には、大別して、(1)固相反応法²⁾、(2)水熱反応法³⁾、(3)水溶液沈澱反応法⁴⁾、(4)加水分解法^{5,6)}、があり、目的に応じてそれぞれ使い分けされる。筆者らはこれらの方法のなかから、ブラッシャイト（ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；以下、DCPD）を出発物質にした加水分解法の簡便さに着目し、この反応の詳細と生成HAp粉末の特性について研究し、これまでの一段階加水分解方式に対し、“2段階加水分解法”を開発した。

すなわち、DCPDからHAp（Ca/P=1.67）への反応は、全体としては



のようにかけるが、HAp（Ca/P<1.67）の中間生成を考え、

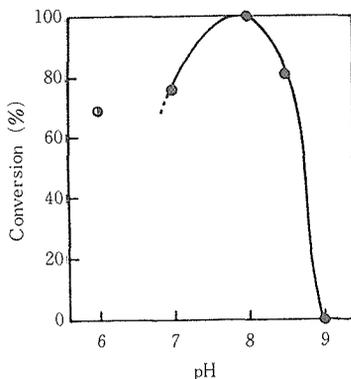


図4.1 DCPDの加水分解に対するpHの影響（縦軸：40°C、3時間後でのDCPD反応率）。●：HAp（Ca/P=1.50）生成、○：HAp（Ca/P=1.50）+ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 混合生成

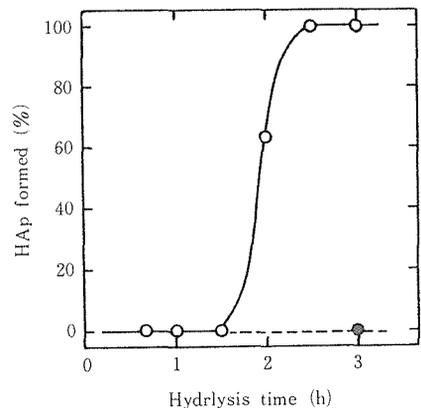


図4.2 DCPDの加水分解過程 I に対する Ca^{2+} 添加の影響有り（●）と無し（○）（40°C、pH 8）。

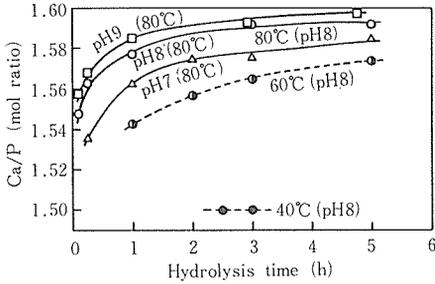


図4.3 DCPDの加水分解過程 I におけるHApのCa/P比のpH, 反応温度および時間による変化。

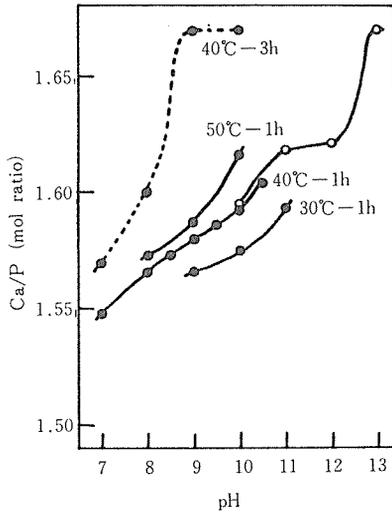
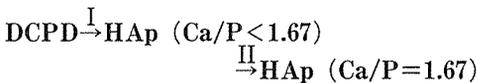


図4.4 DCPDの加水分解過程IIにおけるHAp (Ca/P=1.50) のCa/P比のCa²⁺含有水溶液中での各種pHにおける増大 (Ca²⁺添加量: 0.2g CaCl₂·2H₂O/1.0g HAp)。



の2段階の逐次反応過程を想定した。反応Iはアパタイト構造への変化過程で, IIはアパタイト構造を保ったままでの組成変化 (Ca/P比増加) の過程である。

4.1.2 実験方法

出発原料であるDCPDは試薬特級をそのまま使用した。比較試料として, これを200°Cで1時間焼成して調製したCaHPO₄, 500°Cで2時間焼成して得たγ-Ca₂P₂O₇とCaCO₃との1:1モル比混合物を1,200°Cで1時間焼成して合成したα-Ca₃(PO₄)₂, および0.24mol/dm³(NH₄)₂HPO₄水溶液

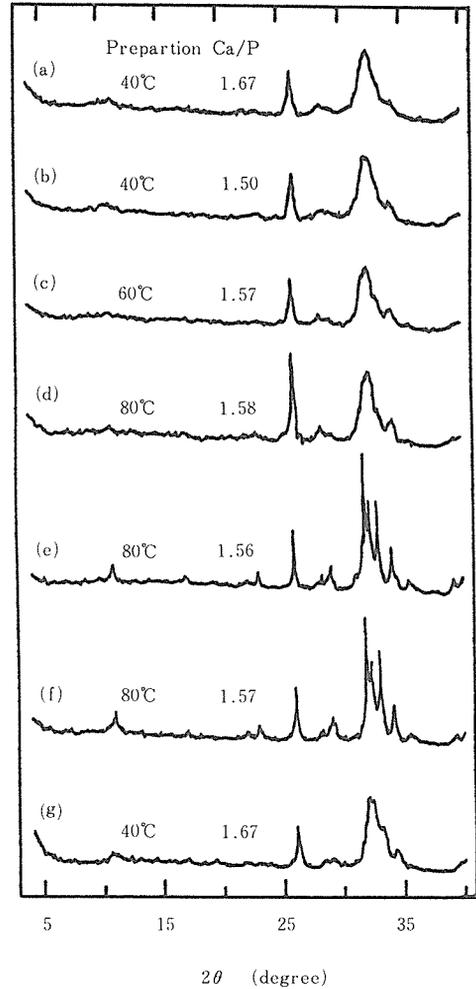


図4.5 DCPDの加水分解(a~d), α-TCPの加水分解(e), DCPAの加水分解(f)および沈殿反応(g)の各方法で合成したHAp粉末のX線回折パターン。

の0.4mol/dm³Ca(OH)₂水分散液中への滴下沈澱反応 (反応条件: 40°C, 1時間) によるHAp (Ca/P=1.6)⁷⁾, の各試料も一部の実験では供試した。

反応Iの実験では, 1.0gのDCPDを100mlの蒸留水中に分散し, マグネチックスターラとN₂ガスを液中に導入してカキマゼながら, 温度は40~80°C, pHは6~13の各範囲内の所定値に保持しつつ加水分解を行った。反応生成物は瀘過, 水洗したのち80°Cで乾燥した。反応IIでは, 反応Iを参考にして合成したHAp (Ca/P=1.50) 粉末 (50gのDCPDを250mlの蒸留水中, pH 8, 40°C, 4時間の条件で得た) を用い, この1gを100mlの0.2g CaCl₂·2H₂Oを添加した塩基性水溶液中, 30~50°Cで1

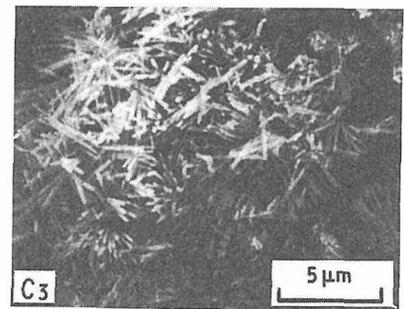
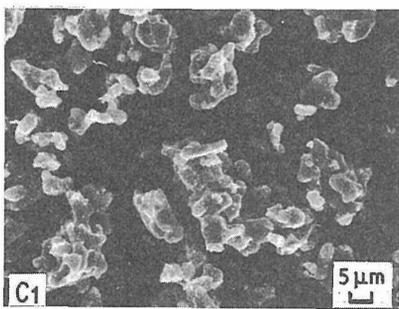
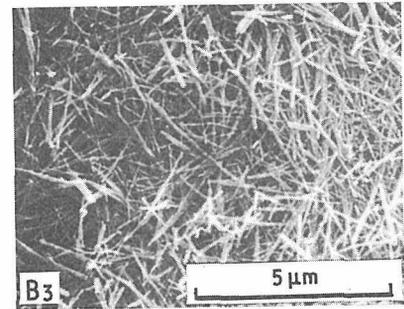
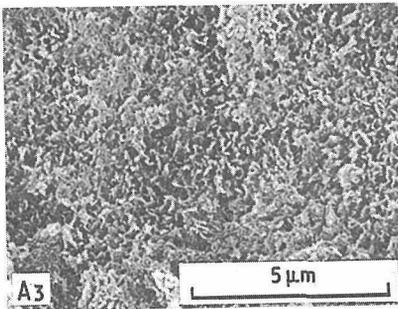
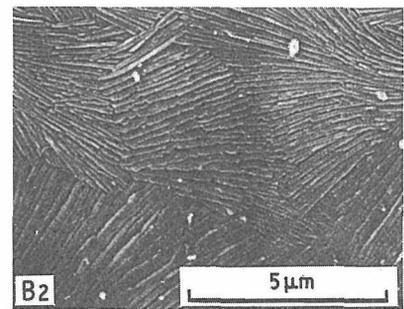
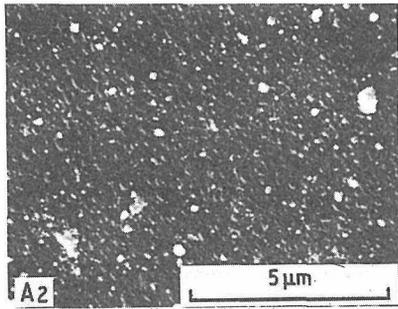
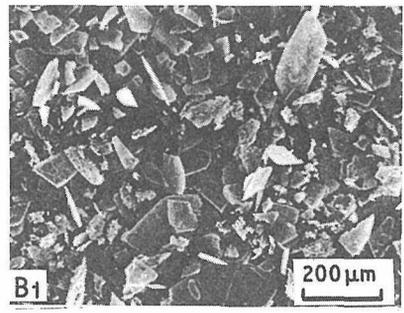
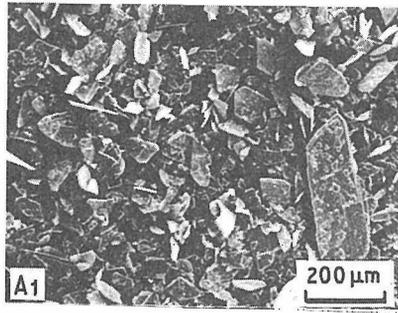


図4.6 DCPD(A₁, A₂), DCPA(B₁, B₂), α -TCP(C₁)の各粉末試料およびこれらの加水分解による合成したHAp(A₃, B₃, C₃)のSEM写真。

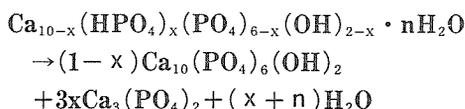
表4.1 HAp (Ca/P=1.58) の加熱途中での α -TCPの中間生成

温度(°C) ^{a)}		X線回析による生成物
室	温	アパタイト
700		アパタイト
750		アパタイト
770		アパタイト, α -TCP
800		アパタイト, α -TCP, β -TCP
850		アパタイト, α -TCP, β -TCP
900		アパタイト, β -TCP, α -TCP

a) 10°C/minで昇温加熱し, 各温度に到達後, 室温まで急冷。

時間処理した。処理生成物は上記同様に乾燥した。pH調節はアンモニア水または(CH₃)₄NOH水溶液の逐次滴下によって行った。

生成物については, HApのCa/P比の測定, 熱重量測定 (TG, 測定条件: 10°C/min, 900°Cまで, 静止空气中), 走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察, を行った。Ca/P比は, HApがそのCa/P比に対応して,



のように加熱分解することから⁸⁾, 簡便法として粉末X線回析 (CuK α 線使用) による検量線法によって見積った。

4.1.3 反応 I (HApへの構造変化過程)

40°C, 3時間後でのDCPDの加水分解は図4.1のようになり, 反応 I におけるHApへの転化速度はpH=8付近に極大をもつことがわかった。pHがこれより高くなると急速に遅くなり, pH9では反応は生じなかった。一方, 低い方ではHAp類縁化合物であるCa₈H₂(PO₄)₆·5H₂O (以下OCP) への加水分解が容易になる傾向にあった。完全に反応が進行するには, 40°Cでは2.5時間, 60°Cで1時間, 80°Cでは5分であった。60°C以上においては, pH7~9の範囲で1時間以内で反応は完結していた。生成したHApのCa/Pは1.50であった。そこでもっと積極的にCa/P比を1.67に近づけることを意図して, Ca²⁺イオンを系に添加したが, 図4.2に示したように反応 I の進行は阻害された。これは, α -Ca₃(PO₄)₂の加水分解においても観察されたように⁹⁾, DCPDの溶解が共通イオン効果によって抑制されるためであろう。

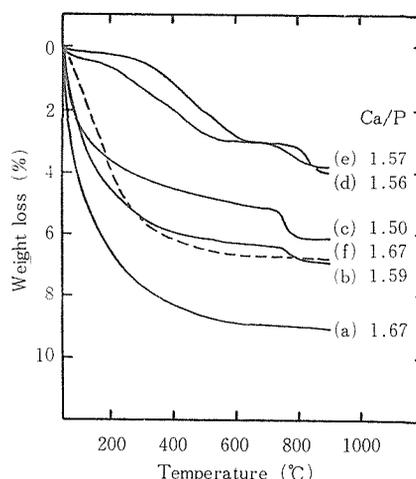


図4.7 DCPDの加水分解によるHAp (a~c), α -TCPからのHAp (d), DCPAからのHAp (e) および沈澱反応によるHAp (f) のTG曲線。

4.1.3 反応II(HApのCa/P比の上昇過程)

反応 I で直接的にHApのCa/P比を上昇させることは難しかったので, 反応IIの過程のみを分離してCa/P比の増加条件を検討した。すなわち, 反応 I で合成したHAp(Ca/P=1.50)を用いて, Ca/P比の変化に対するpH, Ca²⁺添加の有無, 温度および時間の各影響を調べた。

Ca²⁺無添加系では図4.3に示したように, Ca/P比はpHおよび温度が高くなるほど, おそらくHAp(Ca/P=1.50)からPO₄³⁻が溶出しやすくなることによって, 時間とともに増加していく。しかしこの増加は約1.60が限度であった。そこでCa/P=1.67までの到達を意図して, Ca²⁺添加系で調べ, 図4.4の結果を得た。Ca/P比の増加はCa²⁺添加によって著しく促進され, たとえば, 40°C, 3時間後と比較してみると, 無添加系ではCa/P=1.50のままであったが, 添加系ではCa/P=1.60まで上昇した。Ca/P=1.67へもCa²⁺添加系でpHを適当な値まで上げれば容易に到達させることができ, HAp(Ca/P=1.50)によるCa²⁺とOH⁻の同時吸収によるCa/P比の上昇と考えられる。

4.1.4 HApの結晶性

図4.5は反応 I およびIIで合成した各種Ca/P比のHApおよび比較のために別の条件で合成したHApのX線回析図である。DCPDの加水分解によるHAp (a~d) はCa/P比および合成温度にほとんどかわらず沈澱合成HAp (g) と同様の低結晶性であった。一方, DCPDより難水溶性である

CaHPO₄あるいは α -Ca₃(PO₄)₂の加水分解によるHAp (f, e)は高結晶性であった。HApの生成速度がゆっくりであるほど結晶性がよくなることを示唆している。

4.1.5 HAp粒子の形態

図4.6はいくつかの異なる出発物質を用いて合成したHApのSEM観察である。DCPDは板状結晶粒子であり(A₁, A₂), その板面上にHApが不規則な薄片状の微細結晶の集合として折出している(A₃)。CaHPO₄は層状の微構造をもつ板状形態の粒子であるが(B₁, B₂), これからは微細な柱状HApが板面上に折出し(B₃), 塊状の α -Ca₃(PO₄)₂粒子(C₁)からは針状HApのイガグリ状集合粒子が生成した(C₃)。このように加水分解法ではいずれも出発粒子の形態を反映した各種形態のHAp粒子が生成する特徴がみられた。

4.1.6 加熱変化

HApを加熱していったときの脱水, 組成, 構造などの変化はすでに詳しくわかっているのに¹⁰⁻¹², ここでは生成したHApの特徴2件について述べる。

HAp (Ca/P=1.58)の加熱途中での相変化を調べたところ, 表4.1に示したように, 770°CでHApがいちぶ分解しはじめ, Ca₃(PO₄)₂の熱力学的には1,180°C以上での安定相である α 相が生成した。同様の現象はすでに沈澱HAp (Ca/P<1.67)¹³および非晶質リン酸カルシウム (Ca₃(PO₄)₂·nH₂O)¹⁴⁻¹⁶においても見いだされている。 α 相がこのように転移温度以下で出現するのは, HAp (Ca/P<1.67)の熱分解過程で部分的あるいは一時的に非結晶質のエネルギー的に高い状態をへて分解するためなのかもしれない。

図4.7はDCPDの加水分解による各種Ca/P比のHAp (a-c), α -Ca₃(PO₄)₂およびCaHPO₄の加水分解によるHAp (d, e), および沈澱反応によるHAp (f), のTGカーブである。700°Cまでの減量はアパタイト構造を保持したままでのH₂O分の離脱で, 750~850°Cでの急速な減量はHAp (Ca/P<1.67) → HAp (Ca/P=1.67) + Ca₃(PO₄)₂に対応する^{12,17}。このように減量はすべてH₂O分の脱離によることがわかっているが, Ca/P比との関係は普通に低Ca/P比であるほどTG減量は多くなる。しかし, ここでの結果は, Ca/P=1.67のものでもかなりの減量を示し, 表面吸着水だけ

でなく微細なHAp粒子間での凝縮水として相当量が保有されているものと思われた。

4.1.7 まとめ

1) DCPDの加水分解によるHApの生成反応を, 反応I (構造変化)と反応II (組成変化), の2段階に分けて実施する方法で合理的に化学量論組成 (Ca/P=1.67)までのHApを合成できることを示した

2) 反応IにとってpH 8付近が最適であった。pHを高くしすぎたり, HApのCa/P比をはやく量論比1.67にもっていこうとしてCa²⁺を添加したりすると著しく反応Iは遅延した。一方, 反応IIではpHは高いほど, またCa²⁺の添加は効果的であった。

3) 生成したHApは低結晶性で多量のH₂O分を保有した不規則な薄片状の微結晶の集合粒子からなっていた。

参考文献

- 1) H. Monma and T. Kamiya, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247 (1987); 特開昭62-46908 (1987)
- 2) 門間英毅, 金沢孝文, 日化, No. 2, 339 (1972).
- 3) たとえば, E. Hayek, W. Bohler, J. Lechleiter and H. Petter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **295**, 241 (1958).
- 4) たとえば, D.R. Simpson, *Amer. Mineral.*, **53**, 432 (1958).
- 5) たとえば, 特開昭60-5009 (1985)
- 6) たとえば, 特開昭58-190807 (1983); 特開昭59-217610 (1984)
- 7) H. Monma, T. Kamiya, M. Tsutsumi and Y.T. Hasegawa, *Gypsum & Lime*, No. 208, 3 (1987)
- 8) 門間英毅, 田中順三, 上野精一, 石膏と石灰, No. 165, 16 (1980)
- 9) 門間英毅, 後藤 優, 甲村 保, 石膏と石灰, No. 188, 11 (1984).
- 10) J.A.S. Bett, L.G. Christner and W.K. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5535 (1967).
- 11) E.E. Berry, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 317 (1967).
- 12) 門間英毅, 後藤 優, 堤 正幸, 金沢孝文, 窯業協会誌, **86**, 590 (1978).
- 13) 金沢孝文, 梅垣高士, 徳永恭之, 木村陽一, 石膏と石灰, No. 153, 3 (1978).
- 14) E.D. Eanes, *Calcif. Tissue Res.*, **5**, 133 (1970).
- 15) T. Kanazawa, T. Umegaki and N. Uchiyama, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **32**, 399 (1982).
- 16) 梅垣高士, 柴 繁伸, 金沢孝文, 窯業協会誌, **92**, 612 (1984).
- 17) 門間英毅, 田中順三, 上野精一, 石膏と石灰, No. 165, 16 (1980).

表4.2 DCPD-H₂O系 (B系記号) およびDCPA-H₂O系 (M系記号) におけるCaCO₃, F⁻添加の有無と反応生成物。

実 験 試 料 号	反 応 物 質 ^{a)}	反 応 条 件			反 応 生 成 物		
		温度 (°C)	pH		X線回析による結果 ^{b)}	赤外スペクトルによる 結果 ^{c)}	
			3h後	24h後			
B7	DCPD	50	5.2	5.1	24	DCPD	—
	DCPD+NaF	50	4.7(1h)	—	1	DCPD ≧ Ap	—
B8	DCPD+CaCO ₃	50	6.3	7.7	24	Ap, OCP, CaCO ₃	CO ₃ (B), OH, HPO ₄
	DCPD+CaCO ₃	Boil	—	—	0.5	OCP, Ap ≧ CaCO ₃	—
	DCPD+CaCO ₃	Boil	—	—	3	Ap, OCP ≧ CaCO ₃	CO ₃ (B), HPO ₄ , OH
B12	DCPD+CaCO ₃ +NaF	50	6.5	8.4	3	Ap ≧ OCP, CaCO ₃	CO ₃ (B), HPO ₄
M6	DCPA	50	6.2	—	3	DCPD	—
M5	DCPA+CaCO ₃	50	7.2	7.4	3	Ap ≧ DCPA, CaCO ₃	—
M1	DCPA+CaCO ₃	80	—	—	40	Ap	CO ₃ (B, A), OH
	DCPA+CaCO ₃	Boil	—	—	0.5	Ap ≧ CaCO ₃	—
M7-3	DCPA+CaCO ₃	Boil	—	—	3	Ap ≧ CaCO ₃	CO ₃ (B, A), CO ₂
	DCPA+CaCO ₃ +NaF	50	—	—	3	Ap	CO ₃ (B)
M10	DCPA+CaCO ₃ +NH ₄ F	Boil	—	—	3	Ap ≧ CaCO ₃	CO ₃ (B), CO ₂

a) CaCO₃添加量: Ca/P=1.67 (モル比) 相当, F⁻添加量: 1/20 (モル比), F/DCPA=1/2 (モル比)

b) Ap: アパタイト, OCP: Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O

c) PO₄とH₂Oは省略, CO₃(B): アパタイト構造のPO₄サイトに置換したCO₃²⁻, CO₃(B, A): アパタイト構造のPO₄サイトとOHサイトの両方に置換したCO₃²⁻。

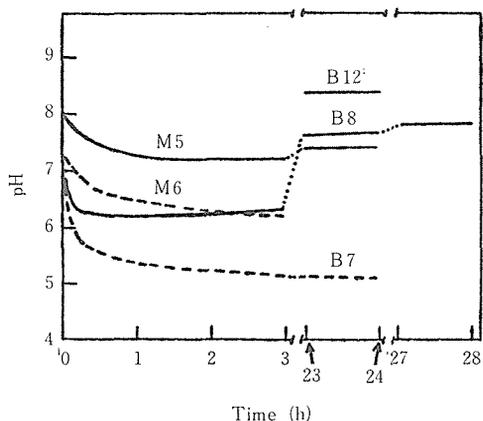


図4.8 DCPD-H₂O系 (B系記号) およびDCPA-H₂O系 (M系記号) におけるCaCO₃, F⁻添加の有無によるpH変化(記号: 表3.2を参照)。温度: 50°C。

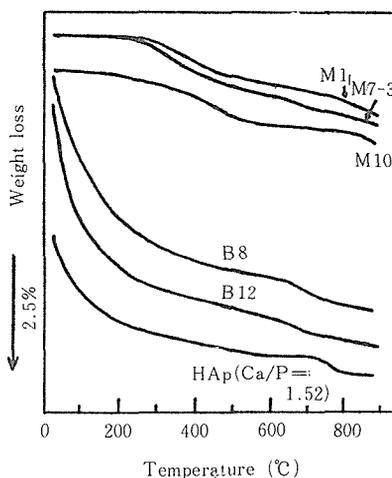


図4.9 CO₃Ap (M系およびB系試料) およびCO₃²⁻を含まないアパタイト (HAp (Ca/P=1.52)) のTG曲線。

4.2 炭酸アパタイトの粉末合成と加熱変化

4.2.1 はじめに

炭酸根を含有したアパタイト (CO₃Ap) は水酸アパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂; HAp (Ca/P=1.67))と同様に、バイオセラミックスおよび生体

高分子の分離吸着材として期待される物質である。CO₃²⁻がアパタイト構造のOHサイトに置換しているCO₃ApをタイプA, PO₄サイトに置換しているものをタイプBと呼んでいる¹⁾。CO₃Apの組成, 構造, 加熱変化は, 例えば, 合成CO₃Apの赤外吸収スペクトル²⁾, 生体アパタイト (エナメル質) の熱分解に伴う赤外吸収スペクトル変化³⁾, などで

かなり詳しく検討されている。CO₃Apの合成法についても、①リン酸塩、カルシウム塩および炭酸塩の各水溶液の混合による沈澱反応法^{2,4,5)}、②第2リン酸カルシウム (CaHPO₄·2H₂O; DCPD, CaHPO₄; DCPA) の加水分解をCaCO₃共存下でアンモニア水⁶⁾あるいは有機溶媒含有H₂O中⁷⁾で、またはCa(OH)₂とCaCO₃を逐次添加しながらH₂O中で進める方法⁸⁾、および③DCPDをCaCO₃共存下での煮沸する加水分解法⁹⁾がある。一般に、第2リン酸カルシウムの加水分解反応には最適pH範囲があるので、反応進行のためにはアパタイトへの転化に伴って生じるpH降下を補償する必要がある。pHが高すぎても反応は阻害される。そこで②の方法ではCa(OH)₂を逐次添加してpHが10以上にならないようにしている。③については詳しい記述がなされていないが、pH降下が生じた途端にCaCO₃の溶解が起こり、反応進行に必要なpHが維持され、反応が継続されるものと推察される。

本報ではCO₃Ap合成に関して簡便さで最も有利と思われる3)の方法を明確にする目的で、DCPD—CaCO₃—H₂O系反応、CaCO₃の役割および反応生成物の化学組成・加熱変化、DCPDの代わりにDCPAを用いた場合、F⁻を共存させた場合の

影響、について詳しく調べた。

4.2.2 実験

反応系のpHは、アパタイトの化学量論Ca/Pモル比である1.67に配合したDCPD (又はDCPA) —CaCO₃系混合粉末の一定量 (0.01モルHAp相当) を50°Cの蒸留水 (300ml) 中に分散させ、かきまぜながら連続的に測定した。反応促進のために、80°C加熱、煮沸およびF⁻添加の効果も調べた。反応生成物についてX線回析 (XRD)、熱重量分析 (TG)、走査型電子顕微鏡 (SEM) および拡散反射赤外吸収スペクトル (IR) などの測定・観察を行った。反応生成物の加熱変化は、900°CまではTG測定条件と同じく昇温10°C/minで所定温度まで加熱後ただちに急冷し、1,000°C以上は昇降温2°C/minで所定の温度に3時間保持して得られた各加熱物について、XRDとIRを行ない検討した。

4.2.3 結果と考察

(1) CaCO₃のpH調整作用および反応生成物

DCPDの加水分解によるアパタイトへの転化速度は、例えば、40°CではpH7.5—8.0に極大になる¹⁰⁾。従ってDCPDを単に水中に分散させただけでは、DCPDの溶解平衡pHと思われるpH 5付近 (80°Cの場合) へ降下するだけで、アパタイトへの転化は生じない¹¹⁾。DCPAの場合も類似したものであろう。

図4.8はDCPDまたはDCPA—H₂O系にCaCO₃を添加した場合のpH変化である。DCPDおよびDCPAだけではそれぞれpH5.1 (B7)、6.2 (M6) まで速やかに降下してその後はあまり変化しない。

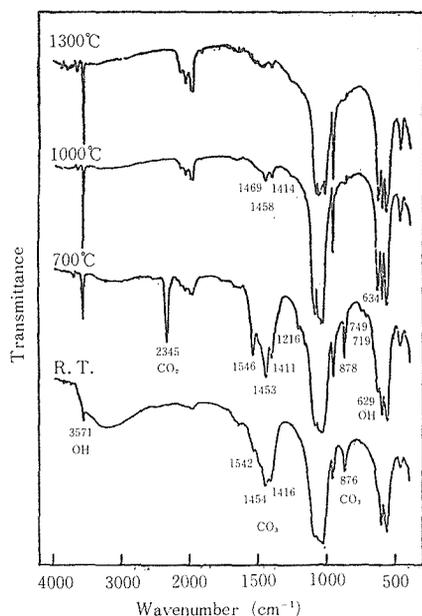


図4.10 CO₃ApのIRスペクトル (試料M1)。

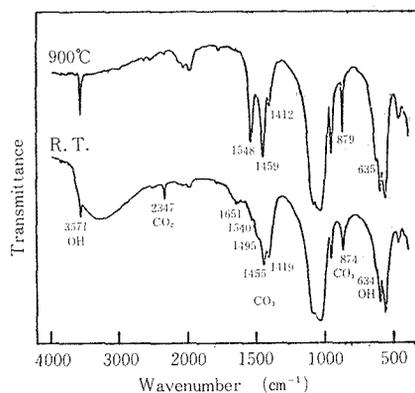


図4.11 CO₂含有CO₃ApのIRスペクトル (試料M7-3)。

CaCO₃を加えることで、pHはそれぞれ3時間後で6.3 (B8), 7.2 (M5)に、24時間後では7.7, 7.4に上昇した。DCPD→アパタイトの反応(40°C)はpH 5以下および9以上では極端に遅くなることから考えて¹⁰⁾、CaCO₃添加によってアパタイトへの転化に都合の良いpH条件が実現されたと推察できる。DCPA→アパタイトの最適pHは分かっているが、pH6.2→7.2の上昇によってアパタイトへの転化は容易になったものと考えられる。F⁻を共存させると(B12)、pH上昇効果はより強くなり(4.7→6.5 (3h後), 8.4 (24h後)), アパタイトへの転化促進およびOH⁻←→F⁻置換によるフッ素化による液中OH⁻の増加が示唆された。

表4.2は種々の反応条件で得られた生成物のXRDとIR結果である。CaCO₃無添加の系ではDCPDおよびDCPAともpHは図4.8のB7, M6のように変化したが相変化はなかった。一方、CaCO₃添加系では、pHは無添加系よりも高めに保持されるようになり、その結果、CO₃Apへの転化が進んだものと理解できる。DCPDの場合にはアパタイト生成pH範囲より少し酸性域で準安定なCa₈H₂(PO₄)₆・5H₂Oを中間生成する傾向があったが、DCPAの場合はCO₃Apを直接的に生成した。DCPDを使用すると、これはDCPAよりも反応が早すぎてCaCO₃の溶解によるpH調整作用が十分に系全体にいきわたりにくく、調整されるpHがDCPAの場合よりも低めになるためと考えられる。

また、煮沸条件になるとCO₂を含むCO₃Apを生じることが示唆された。CO₂については次節でさらに言及する。

結局、CaCO₃は、DCPDおよびDCPA-H₂O系の平衡pHにおいては速やかに溶解し、系のpHをCO₃ApあるいはCa₈H₂(PO₄)₆・5H₂Oの生成条件に合うように調整する作用を有すると考えられる。CO₃Ap単一相の合成のためにはDCPA-CaCO₃-H₂O系を用いる方が確実といえる。

(2) 反応生成物の形態とTG減量

図4.9にDCPD-H₂O系から合成した炭酸根を含まないHAp (Ca/P=1.52)¹²⁾と合成CO₃ApのTG曲線を示す。Ca/P<1.67の特徴は加熱とともに室温から脱水減量を生じ、700-800°Cにアパタイトの分解(アパタイト→Ca₃(PO₄)₂+H₂O)に対応する急な減量を示すことである¹³⁾。DCPAからの生成物(M1, M10, M7-3)は六角柱状微結晶の集合した板状粒子からなり(SEM写真省略)、約200°Cまで重量減を示さず、また700-800°Cにおける急な減少もなく、アパタイトの分解は生じていないことを示している。200-600°Cと700°C以上での緩慢な重量減は、おのおの脱水と脱CO₂によると推定される。一方、DCPDからの生成物(B8, B12)は不定形薄片微結晶の板状集合粒子になっており、HAp (Ca/P<1.67)のTG曲線に

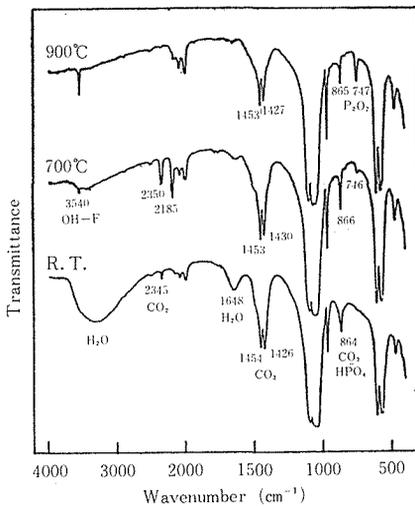


図4.12 F含有CO₃ApのIRスペクトル (試料M10)。

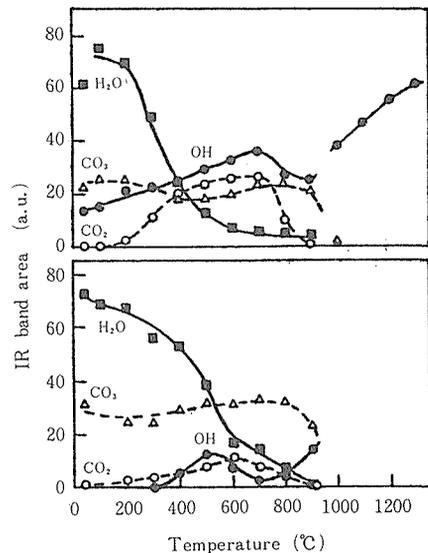


図4.13 CO₃Ap(上: M1, 下: M10)の加熱に伴うH₂O, OH⁻, CO₃²⁻およびCO₂の各含有量の変化。

類似して、Ca/P<1.67の特徴を示していた。

(3) DCPD由来CO₀30Apの組成と加熱変化
天然CO₃Apである歯エナメル質の加熱変化³⁾はすでに詳しく調べられている。ここではその結果を参照しながら、合成CO₃Apの化学組成と加熱組成・構造変化をIRによって検討した。試料には未反応物を含まず、かつ900°C(一部1300°C)までの加熱でもアパタイト構造の分解が認められなかったものを使用した。図4.10, 図4.11はDCPA—CaCO₃—H₂O系から得た80°C合成物(M1)と煮沸温度合成物(M7—3)の結果である。アパタイト構造中のCO₃²⁻イオンによる吸収は、それがPO₄サイトにある場合は(タイプBのCO₃Ap),

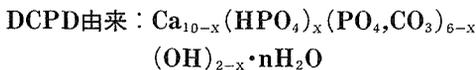
1455cm⁻¹, 1430または1415cm⁻¹, 864または872cm⁻¹

OHサイトにある場合は(タイプAのCO₃Ap),

1542または1546cm⁻¹, 1465cm⁻¹, 879または883cm⁻¹

に生じる^{3,13,14})。本実験での合成物は未焼成のもので1541±1, 1460±5, 1417±2, 870±6cm⁻¹に吸収を示し、タイプBとタイプAの固溶したCO₃Apであると判定された。煮沸温度での合成試料M7—3にはCO₂に帰属されている吸収2347cm⁻¹も認められ^{3,15)}, BO₂⁻と同様に¹⁶⁾, 直線分子O=C=OがC軸(OH軸)上に分子軸を一致させて滞留しているものと想像される。図4.12はF⁻共存下で得た煮沸温度での合成物(M10)の結果である。未焼成物にはOH吸収がないこととCO₃の吸収波数から、タイプBのF⁻含有CO₃Apと考えられる。F⁻はOH⁻やCO₃²⁻よりも優先してOHサイトを占める傾向があった。

結局、CO₃Apの化学組成は、

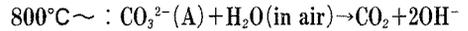
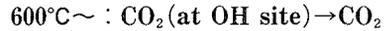
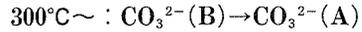
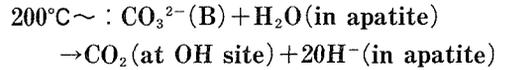


のように推定された。なお、OHサイトにCO₂が、80°Cでは入らないが、煮沸温度ではトラップされるようであった。

次に、このようなアパタイト中の構成イオンあるいはグループの性質をIR吸収バンドの加熱による面積変化で調べてみた。加熱物の典型的なIRスペクトルは図4.10—図4.12中に示した。図4.13に無F⁻のCO₃Apである試料M1と含F⁻のM10の例を示した。OH(OH—OH: 3568±1cm⁻¹, OH

—F: 3540±1cm⁻¹)およびCO₂(2345±2cm⁻¹)の増加, CO₃およびH₂Oの減少などはTG減量や上記の組成式によって次のようにたどることができる。

無F⁻系からのCO₃Ap(M1)では



ここでCO₃²⁻(B)およびCO₃²⁻(A)はCO₃²⁻がPO₄サイトおよびOHサイトにそれぞれ位置していることを意味する。含F⁻系(M10)では、CO₃²⁻(B)→CO₃²⁻(A)の移動が観察されなかったことのほかは、同じ温度付近から同じ変化を示した。

4.2.4 まとめ

炭酸含有アパタイト(CO₃Ap)の合成系として有利な第2リン酸カルシウム(CaHPO₄·2H₂O; DCPD, CaHPO₄; DCPA)—CaCO₃—H₂O系加水分解反応について以下の事項を明らかにした。

1) CaCO₃はそれ自身を溶解させることでDCPD(又はDCPA)のアパタイトへの転化に必要なpH条件を実現させる溶解型のpH調整剤になっていると考えられた。

2) CO₃Apは、DCPD→Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O→CO₃ApあるいはDCPA→CO₃Ap,の過程で生成した。DCPAからはCO₃²⁻がPO₄サイトとOHサイトの両方に置換した非化学量論組成のCO₃Apが、DCPAからはPO₄サイトに優先置換した化学量論組成に近いCO₀30Apが、それぞれ生成した。

3) DCPDからのCO₃Apは不定形薄片微結晶、DCPAからは六角柱状微結晶の、それぞれ凝集した板状粒子になっていた。

4) CO₃Apを加熱すると、200°C付近からOH⁻の増加, CO₂の生成と滞留, CO₃²⁻のPO₄サイトからOHサイトへの移動などが生じ、600°CからCO₂が揮発し始め、1,000°C以上で炭酸根をほとんど消した水酸アパタイトになった。

参考文献

- 1) J.C. Labrarthe, G. Bonel, G. Montel, *Ann. Chim.*, 8 (5), 289-301 (1973).
- 2) D.G.A. Nelson, J.D.B. Featherstone, *Calcif. Tissue Int.*, 34, S69-S81 (1982).

- 3) D.W. Holcomb, R.A. Young, *ibid.*, **31**, 189-201 (1980).
- 4) I. Mayer, U. Berger, A. Markitziu, I. Gedalia, *ibid.*, **38**, 293-295 (1986).
- 5) R.Z. LeGeros, *Nature*, **206**, 403-404 (1965).
- 6) 栗津健三, 武藤勝俊, 小峰義治, 特開昭54-116400号 (1979).
- 7) 飯野信二, 中村明彦, 丸山謙作, 萩村厚, 特開昭58-190807号 (1983).
- 8) 中曾泰次, 中原弘美, 特開昭60-5009号 (1985).
- 9) E. Hayek, H. Konetshny, E. Schnell, *Angew. Chem.*, **5**, 669-670 (1966).
- 10) H. Monma, T. Kamiya, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247 (1987).
- 11) 小沢利之, 氏家高志, 田村和利, 日化, No. 9, 1352 (1980).
- 12) 門間英毅, 上野精一, 石膏と石灰, No. 159, 7-12 (1979).
- 13) G. Bonel, G. Montel, *C.R. Acad. Sc.*, **258**, 923 (1964).
- 14) G. Montel, *Ann. Chim.*, **4**, 255-66 (1969).
- 15) S.E.P. Dowker, J.C. Elliott, *J. Solid State Chem.*, **47**, 164-173 (1983).
- 16) C. Calvo, R. Faggiani, *J. Chem. Soc. Comm.*, **1974**, 714-15 (1987).

4.3 リン酸四カルシウム粉末の合成

4.3.1 まえがき

リン酸四カルシウム ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, 鉱物名: hilgenstockite) は製鉄工業における副産物であるトーマスラグの構成物として知られ, また $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系相平衡図においてもっとも Ca/P 比の高い化合物となっている。 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ には水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 以下 HAp) やリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) のような生物化学的關係あるいは生体関連材料としての検討はまだほとんどされていない。しかし, その結晶構造には $\alpha-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と同様に $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (glaserite) 型構造に近い構造部分およびアパタイト型構造に類似した構造層があり¹⁾, 化学的には $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と同様に高温下で

表4.3 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{CaCO}_3$ 系加熱反応生成物 (空气中)^{a)}

温度 (°C)	時間 ^{b)} (h)	X線回析による生成物 ^{c)}	備	考
700	$\phi = 10$	C_2P , CaCO_3		
	27	C_3P , $\text{C}_2\text{P}(\text{tr})$		
750	27	C_3P , $\text{C}_2\text{P}(\text{tr})$		
800	24	HAp, C_3P		
900	46	HAp, C_3P		
950	$\phi = 10$	C_3P , HAp		
	25	HAp		
1150	17	HAp		
1200	$\phi = 10$	HAp, C_3P		
	25	C_4P , HAp(tr)		
1220	22	C_4P , HAp(tr)	N_2 中では C_4P のみ, H_2O 中ではHApのみ。	
1240	23	C_4P , HAp(tr)		
1250	72	C_4P		
1320	1	—	一般にHApが $\text{C}_3\text{P}+\text{C}_4\text{P}$ に分解しはじめる。	
1350	16	C_4P		
1400	1	C_4P	HApは $\text{C}_3\text{P}+\text{C}_4\text{P}$ に分解する。	
1600	1	C_4P	微量CaOがIRで検出された。	

a) 反応系: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7+2\text{CaCO}_3$ 混合物。

b) $\phi = 10$ は昇温 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で所定温度まで加熱したことを意味する。他は所定温度のところに投入した。

c) C_2P : $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, C_3P : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, C_4P : $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ 。

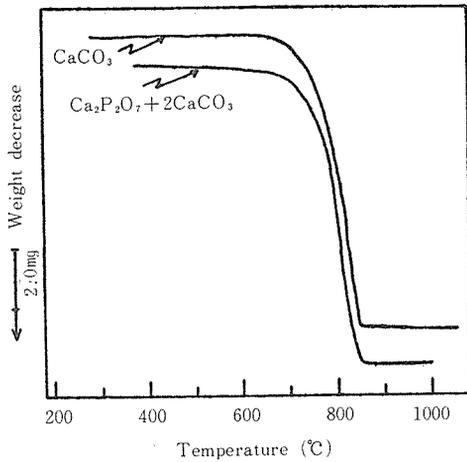


図4.14 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{CaCO}_3$ 混合物 (49.61mg) および CaCO_3 (21.84mg) のTG曲線 (空气中, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

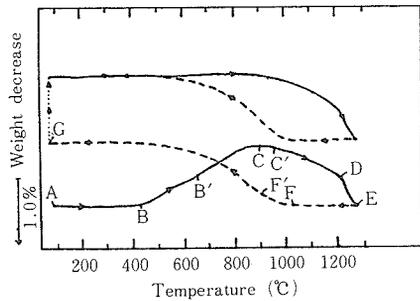


図4.15 合成 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (80mg) のくりかえし昇温TG (—)および冷却TG(⋯)曲線(空气中, $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

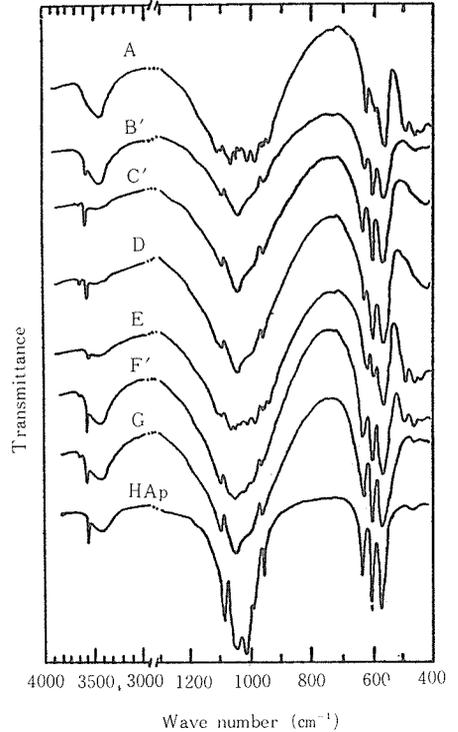


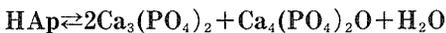
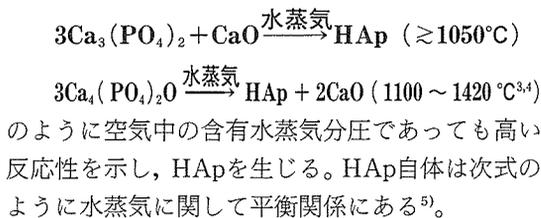
図4.16 合成 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ およびこれを空气中で種々の温度 (図4.15にマーク有) で加熱した生成物のIRスペクトル。

には構造的および化学的に深い関連性があり、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ にもHApや $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と同様の工業あるいは生体材料としての応用を期待できる。本報ではそのための基礎として $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の合成法、加熱変化、水和活性、触媒性などについて調べた。

4.3.2 実験

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の合成法は、試薬 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 500°C で焼成して得た $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ と試薬 CaCO_3 との1:2モル比混合物(自動乳鉢で1時間乾式混合)を空气中 $700\sim 1600^\circ\text{C}$ 範囲で加熱し、反応生成物をX線衍析($\text{CuK}\alpha$ 線使用)と赤外吸収スペクトル法(KBr錠剤法)で調べ、検討した。

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の加熱特性は、上記混合物を空气中、 1350°C で6時間加熱したあと急冷して得た $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ について、室温から 1250°C までの昇温熱重量測定(昇温TG)と降温TGをくりかえし、



実験的には、たとえばHApを窒素ガス中で加熱すると、 1250°C 付近以上でいちじるしい分解を生じる⁶⁾。

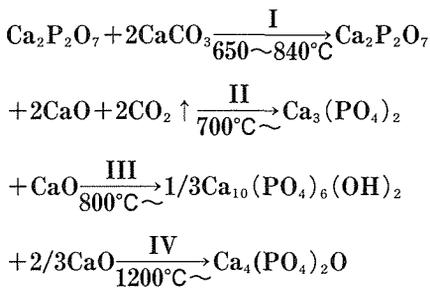
このように $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} - \text{HAp}$ 間

また等温加熱によっても $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAp}$ の可逆反応性を調べた。反応率は X線回析による HAp ($2\theta = 25.9^\circ$) と $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ($2\theta = 29.7^\circ$) の回析強度比 ($I_{\text{HAp}} / (I_{\text{HAp}} + I_{\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}}$) から求めた。水和活性は、pH6.0の H_2O あるいは $0.5\text{mol}/\text{dm}^3 \text{NH}_4\text{Cl}$ を反応液とし、固相/液相比 = 1 g/50ml, 40°C , 3時間かきまぜの条件で行い、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の場合と比較した。触媒性についても、2-プロパノールの熱分解をテスト反応として⁷⁾、各種リン酸カルシウムの場合と比較した。分解生成物の同定、定量はガスクロマトグラフィーによった。

4.3.3 結果と考察

(1) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の合成

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の化学量論比に配合した $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - CaCO_3 系混合物を空气中で加熱したときの生成物を、表4.3に示す。これよりつぎのような反応過程をみる事ができた。



反応 I は単なる CaCO_3 の熱分解であり、TGによれば (図4.14), その分解は $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の共存によって促進されることはなかった。反応 III は空气中の水蒸気を OH 源として生じる反応であり、かりに窒素ガス雰囲気にしておけば、I → II → IV の過程で $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ が生成することになる。すなわち、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の合成は、空气中であれば、 1200°C 以上で十分に固相反応させたのち、反応 IV の逆反応が生じないように急冷すればよい。

(2) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の昇温・降温 TG と加熱相変変化

表4.3の結果から $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ は 1200°C 以下、水蒸気雰囲気では HAp へ転化することが予想される。この反応は重量増加を伴う。図4.15は TG によって合成 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ をくりかえし昇温、降温し

て得た曲線である。各加熱段階での試料を X線回析と赤外吸収スペクトル (図4.16) で調べた結果、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ は空气中 420°C 以上で HAp へ転化しはじめ、結局、下記の式

のようにサイクリックな変化を示した。ここで $(\text{H}\cdot\text{O})\text{Ap}$ は水酸・酸素固溶アパタイトである。赤外吸収スペクトルによる HAp の OH 基は 3570cm^{-1} に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の OH 基は 3650cm^{-1} に認められる。 $(\text{H}\cdot\text{O})\text{Ap}$ の直接的確認はできなかったが、C → D にかけて、結晶相は変わらないのに (アパタイト + CaO)、重量減少を生じるのは $\text{HAp} \rightarrow (\text{H}\cdot\text{O})\text{Ap} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ を示唆している。 $(\text{H}\cdot\text{O})\text{Ap}$ の存在については最近二、三の報文があり、ここでもそれを支持していると考えられる。たとえば Kijima ら⁹⁾ は 900°C 以上での HAp の OH 基による赤外吸収強度の低下から、Fischer ら⁹⁾ は $800\sim 1000^\circ\text{C}$ での HAp のブロードな吸熱 (DTA) と格子定数の変化から、それぞれ $(\text{H}\cdot\text{O})\text{Ap}$ の生成を推察している。純粋な酸素アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$) は、真空中 ($10^{-1}\sim 10^{-6}\text{Torr}$) あるいは乾燥雰囲気 $850\sim 1050^\circ\text{C}$ で生成し、それ以上では分解して $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ に、 800°C 以下になると水和

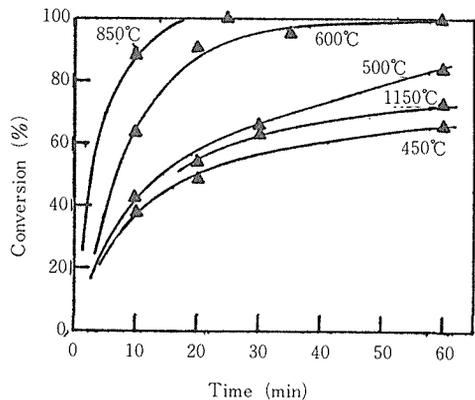
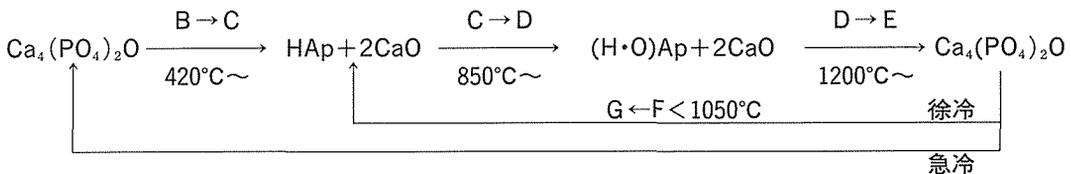


図4.17 合成 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の空气中加熱による HAp への等温転化曲線。



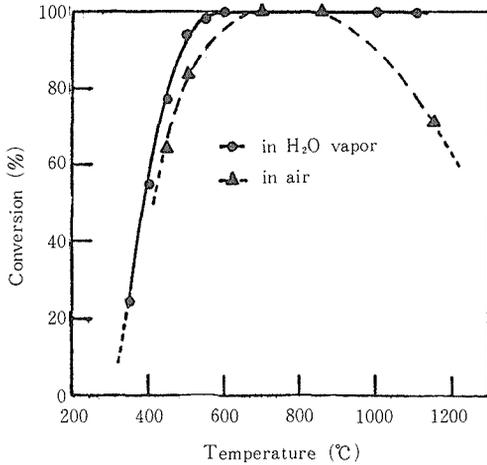


図4.18 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の加熱によるHApへの転化に対する雰囲気の影響（1h後）。 H_2O 水蒸気：12~15Torr。

表4.4 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の水和活性の比較

試 科	OCPへの転化率 ^{a)} (%)	
	水中	0.5M NH_4Cl 中
$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	30~40	55~56
$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	~0	~0
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	—	20

a) 1g/50ml, pH=6.0, N_2 中, 40°C, 3h後。
 $\text{OCP} : \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OCP} + \text{Ca}(\text{OH})_2$
 $3\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OCP} + 4\text{Ca}(\text{OH})_2$

表4.5 種々のリン酸カルシウムに比較した $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の2-プロパノールの熱分解に対する触媒活性

触 媒	Ca/P (モル比)	2-プロパノールの脱水, 脱水素率 (%) ^{a)}						脱水, 脱水素の 選択性	
		350°C		400°C		500°C			
		- H_2O	- H_2	- H_2O	- H_2	- H_2O	- H_2		
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	γ -form	1.00	46	0	88	0	100	0	- H_2O
	β -form	1.00	0	0	20	0	95	0	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	α -form	1.50	2	0	17	0	76	2	- H_2O
	β -form	1.50	0	3	1	10	19	38	- $\text{H}_2\text{O} < -\text{H}_2$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$	X=Cl	1.67	1	3	2	15	12	45	- $\text{H}_2\text{O} \ll -\text{H}_2$
	X=F	1.67	1	9	2	23	4	58	
	=OH	1.67	0	25	0	44	4	88	
$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.00	0	40	0	50	2	75	- H_2	

a) - $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, - $\text{H}_2 : \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$

しやすくなり ($\text{H} \cdot \text{O}$)Apを生じる¹⁰⁾。

(3) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} \rightarrow \text{HAp}$ 等温反応過程

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ と水蒸気との高温下での反応性は等温加熱実験によってさらにはっきりみることができた。図4.17は $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} \rightarrow \text{HAp} + 2\text{CaO}$ 反応の空気中での等温過程, 図4.18は空気中および水蒸気を導入した場合の反応の温度依存性である。反応開始温度は水蒸気分圧12~15Torrで約300°Cに外挿できた。空気中でもほぼ同じであった。前項で示したようにこの反応は可逆である。反応速度が水蒸気分圧に依存していることは空気中と水蒸気中での反応率の差から明らかである。

(4) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の水和性・触媒性

リン酸カルシウム類, とくにHApおよび $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は近年, 生体材料として注目され, それらの水溶液中での挙動が種々検討されている。表4.4は $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ について, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と同様の水和反応性を示すかどうか, を調べた結果である。反応生成物はアパタイト様の層状化合物であるリン酸八カルシウム ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; OCP)¹¹⁾であった。水和活性は

$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} < \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の順に高くなった。一方, 10% NH_4Cl 中での溶解速度は

$\text{HAp} < \beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 < \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の順に大となっている¹²⁾。すなわち, このような水和活性の差は単に溶解性だけによるのではなく, 結晶構造の違いが係るエピタキシャルな要因もあると推定される。

$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ はHApよりもさらに塩基性の高い物質と考えられる。この特徴が触媒反応において認められるかどうかを、他のリン酸カルシウムの場合⁷⁾に比較して、表4.5に示した。Ca/P比の増加とともに酸触媒の特徴である脱水反応から塩基性触媒での脱水素反応が優勢となり、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ では脱水素反応だけの高い選択性を示した。 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は酸触媒としてもっとも高活性、高選択性であった。一方、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ は塩基触媒であり、HApと同程度かそれ以上の活性と選択性を示した。ただし、 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の塩基性は、触媒テスト終了後の試料がHApへ転化していたことから、 $\text{HAp}+2\text{CaO}$ 混合触媒としての結果と考えた方が妥当と思われる。

4.3.4 まとめ

リン酸四カルシウム ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) の合成と加熱変化、水和活性、触媒性について、つぎのような結果を得た。

1) 化学量論比に配合した $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{CaCO}_3$ 系混合物を加熱すると、 CO_2 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 生成をへて、約800°C以上で空気中の水蒸気を吸収して水酸アパタイト (HAp) を生じるが、1200°C以上でHApは共存するCaOと反応して $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ となる。

2) $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ を空气中で加熱、冷却すると、

$$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} \xrightarrow{\text{I}} \text{HAp} + 2\text{CaO} \xrightleftharpoons{\text{II}} \text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O} \xrightarrow{\text{II}'}$$
 のような変化をする。Iは300~420°Cで開始し、IIは1200°C、II'は徐冷却の場合で約1050°Cである。したがって $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ の合成は、1200°C以上で固相反応させたのち、乾燥雰囲気の場合は適当に室温まで冷却することで、空气中では急冷してII'の水蒸気との反応過程を阻止することで行える。なお、HApは850°C以上でOH基からの脱水を一部生じ、水酸・酸素固溶アパタイトの生成が示唆された。

3) 水和活性は、 $\alpha-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ より低く、 $\beta-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ より高かった。

4) 触媒性は典型的な塩基性触媒の特徴を示したが、触媒反応時には $\text{HAp}+2\text{CaO}$ 混合触媒に変化していると推察された。

参考文献

1) B. Dickens, W.E. Brown, G.J. Kruger, J.M. Stewart, *Acla Cryst.*, **B29**, 2046 (1973).

2) G. Tömel, H. Möller, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **206**, 227 (1932); F. Korber, G. Trömel, *Z. Elektrochem.*, **38**, 578 (1932); 門間英毅, 金澤孝文, 日化, **1972**, 339.
 3) M.A. Bredig, H.H. Frank, H. Fuldner, *Z. Elektrochem.*, **38**, 158 (1932); **39**, 959 (1933).
 4) G. Trömel, *Z. Physik Chem.*, **158**, 422 (1932).
 5) P.V. Riboud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (Spec. No.), 1701 (1968).
 6) H. Monma, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1816 (1975).
 7) H. Monma, *J. Catal.*, **75**, 200 (1982).
 8) T. Kijima, M. Tsutsumi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, 455 (1979).
 9) G.R. Fischer, P. Bardhan, J.E. Geiger, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 577 (1983).
 10) J.C. Trombe, G. Montel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 15 (1978).
 11) H. Monma, M. Goto, *J. Inclusion Phenomena*, **2**, 127 (1984).
 12) K. Ciesla, I. Pietruch, R. Rudnicki, *Chem. Abstr.*, **102**, 97671e (1985).

4.4 アパタイトの常圧焼結

4.4.1 はじめに

歯のエナメル質の97-98%、骨の約70%を占める生体アパタイトに似た合成水酸アパタイト (以下、HAp) は優れた人工骨および人工歯根のような生体材料用の素材として注目されている。このような応用においては、まずHAp粉末を合成し、これを圧粉成形・加熱焼結して、各種形状の焼結体に調製する。この圧粉・焼結体はHAp粉末の合

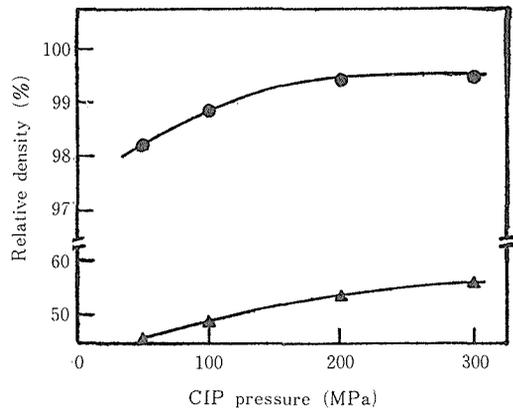
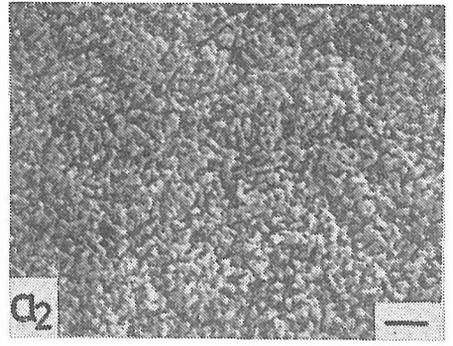
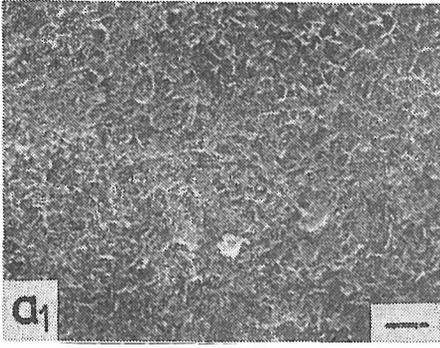
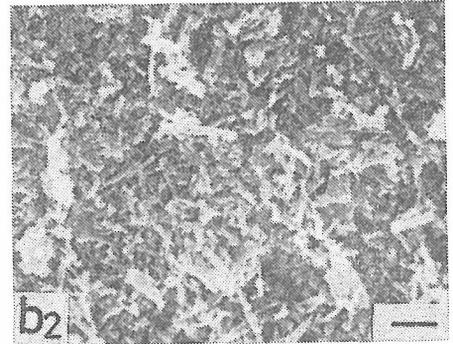
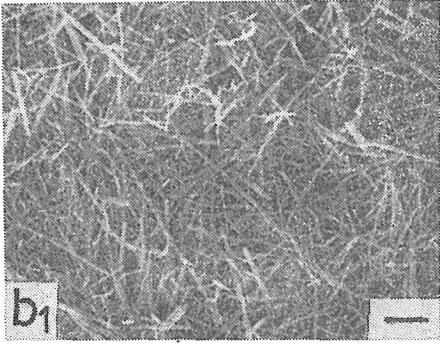


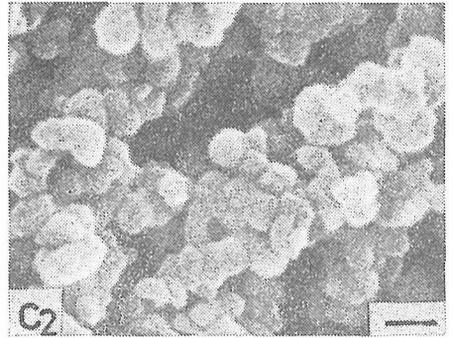
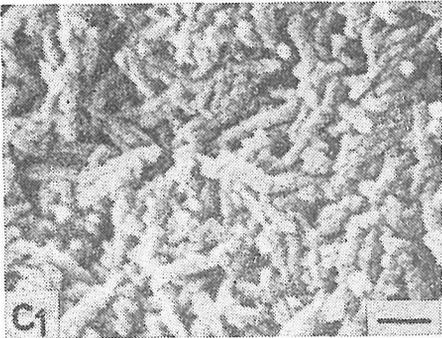
図4.19 HAp粉末 (試料P1, 800°C, 1 h仮焼物) の圧粉性および焼結性に対するラバープレス (CIP) 圧の影響 (焼結条件: 1,150°C, 2 h)。



a₁, a₂ : D3の未仮焼粉末と800°C, 1h仮焼粉末 (— : 1μm)。



b₁, b₂ : D5の未仮焼粉末と800°C, 1h仮焼粉末 (— : 1μm)。



c₁, c₂ : P1の未仮焼粉末と800°C, 1h仮焼粉末 (— : 0.1μm)。

図4.20 合成HAp粉末のSEM写真。

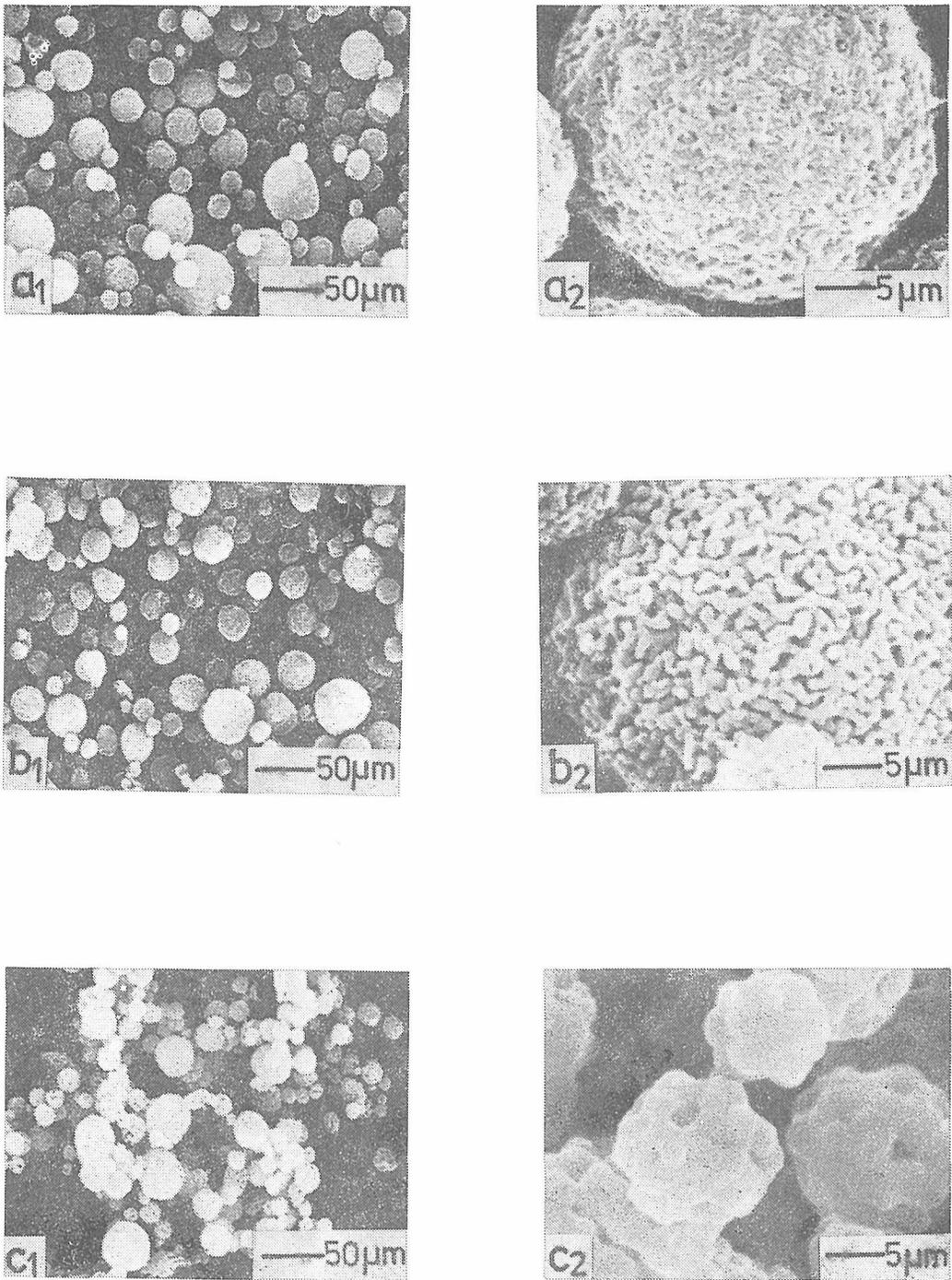


図4.21 HAp粉末P2のSEM写真

a₁, a₂ : 未仮焼粉末, b₁, b₂ : 800°C, 1h仮焼粉末,
c₁, c₂ : 1,000°C, 1h仮焼粉末。

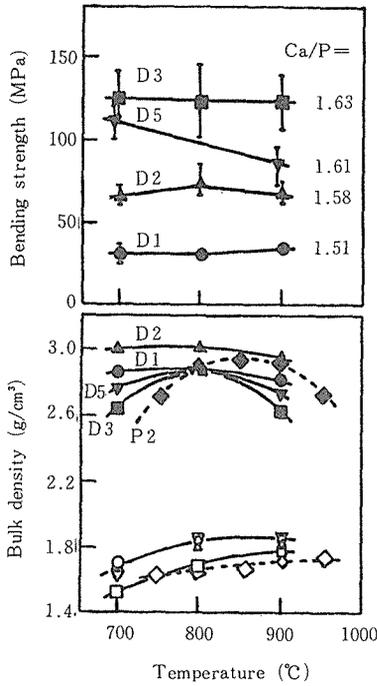


図4.22 HAp粉末 (Ca/P<1.67) の200MPa CIP圧における圧粉性(下図, 白マーク)と焼結性(下図, 黒マーク)および焼結体曲げ強度(上図)に対する仮焼温度の影響。焼結条件: 1,150°C, 2 h。

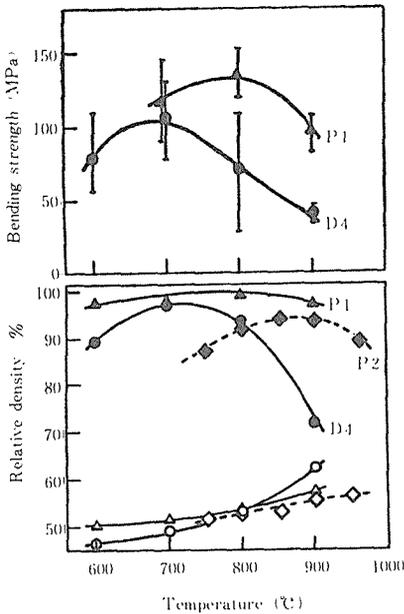


図4.23 HAp粉末 (Ca/P=1.67) の200MPa CIP圧における圧粉性(下図, 白マーク)と焼結性(下図, 黒マーク)および焼結体曲げ強度(上図)に対する仮焼温度の影響。焼結条件: 1,150°C, 2 h。

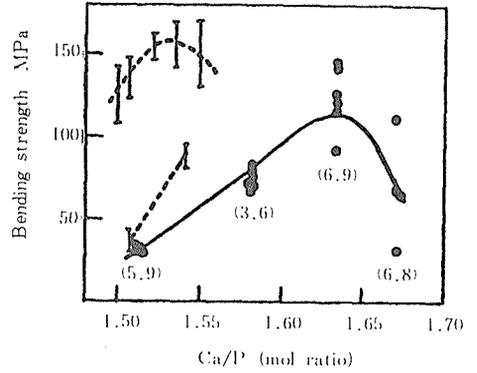


図4.24 HAp粉末 (D1~D4) のCa/P比と焼結強度との相関。
 — : 800°C, 1 h仮焼粉末を1,150°C, 2 h焼結 (数値は気孔率 (%))
 : 文献データ (上部は1,050~1,150°C焼結, 下部は1,250°C焼結)⁹⁾。

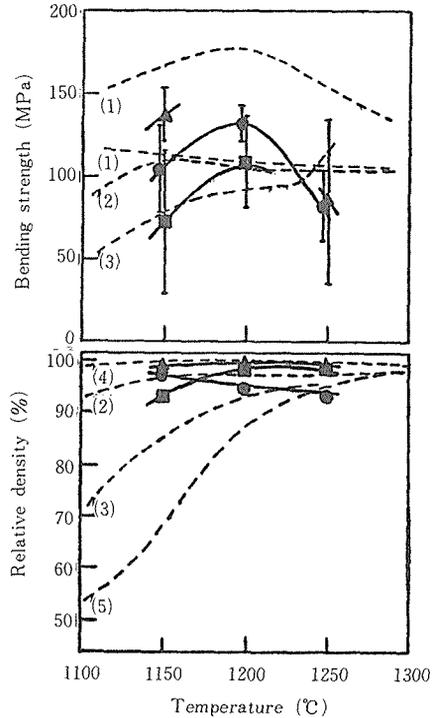


図4.25 HAp粉末 (Ca/P=1.67) の焼結密度および焼結強度に対する焼結温度の影響
 ●● : D4の800°C仮焼粉末からの焼結体,
 ●● : D4の700°C仮焼粉末からの焼結体,
 ●● : P1の800°C仮焼粉末からの焼結体。
 : 文献データ ((1)⁹⁾, (2)⁹⁾, (3)⁹⁾, (4)⁹⁾, (5)⁹⁾。

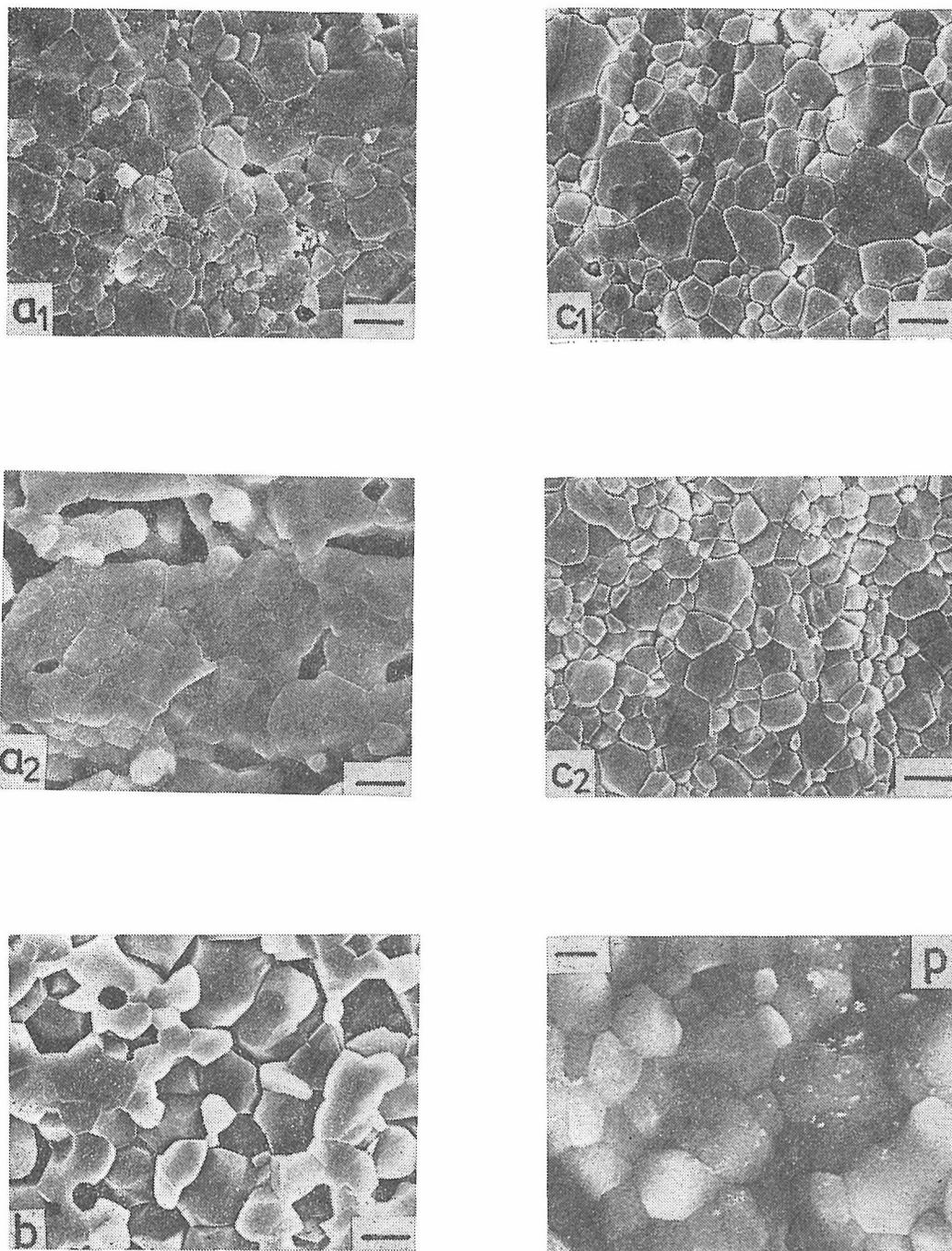


図4.26 HAp焼結体の破断面のSEM写真。

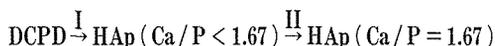
- a₁, a₂ : D4の800°C, 900°C仮焼粉末使用
- : D5の800°C仮焼粉末使用
- c₁, c₂ : P1の800°C, 900°C仮焼粉末使用
- d : P2の850°C焼粉末使用 (サーマルエッチング)
- : 1 μm。

成条件およびHAp組成の非化学量論性 ($\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 0 \sim 1$, $\text{Ca}/\text{P} = 1.50 \sim 1.67$) に敏感に影響される。種々の粉末合成法のうち易焼結性の化学量論的組成 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$) 粉末が得られる沈澱反応法は広く採用され、合成条件および粉末特性も詳しく研究されている。

もう一つの比較的新しい方法として工業的にも使用され始めた方法に $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) の加水分解法がある。この加水分解の詳細については既報¹⁾したので、ここでは、生成したHAp粉末の主に圧粉成形性と加熱焼結性について検討した。

4.4.2 実 験

各種Ca/P比のHAp粉末を、

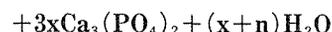
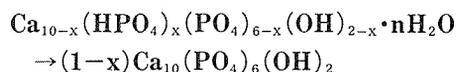


の2段階逐次反応を適宜制御して調製した(2段階加水分解法¹⁾)。出発原料であるDCPDは試薬特級をそのまま使用した。比較試料として、沈澱反応法および CaHPO_4 (DCPA) の加水分解法によるHAp粉末も調製した。表4.6に調製したHAp粉末の種類をまとめた。

HAp粉末の焼結手順はつぎのとおりである。HAp粉末を600~900°Cの各温度で1時間仮焼し、これを150メッシュ通過まで粉砕したのち30MPaの一軸金型プレスと200MPaのラバープレス(CIP)で直径50mm、厚さ約10mmに成形し、この成形体を1150~1250°Cの各温度で2時間焼結した。CIP圧を200MPaとした理由は、図4.19に示したように、CIP圧を高くするほど圧粉密度は高くなるが、焼結密度に関する効果はここまでであった

ためである。

Ca/P比は、HApがそのCa/P比に対応して、



のように加熱分解することから、簡便法として粉末X線回析(CuK α 線使用)による検量線法によって見積った¹⁾。焼結体密度はアルキメデス法あるいは重さとサイズから求めた。曲げ強度は、JIS R 1601に準じて、 $3 \times 4 \times 30\text{mm}$ に切断・ダイヤモンド研磨した試験片をインストロン製TM-SM-L型試験機を用いて0.5mm/minのクロスヘッドスピードで3点曲げ試験を行って求めた。合成HAp粉末および焼結体破断面(0.1%クエン酸エッチング)は明石製LSI-DS-130型走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。焼結体の一部については研磨の仕上がり状態を見るため、マルチー製MZ-701型超音波試験装置(15MHz, 60dB, 分解能50 μm)によって表面欠陥パターンを測定した。

4.4.3 結果と考察

(1) 仮焼HAp粉末のSEM観察

図4.20は合成HAp粉末D3, D5およびP1の仮焼前後のSEM観察である。D3, D5はそれぞれ出発原料のDCPD, DCPA板状粒子の外形を保持した薄片状(a_1), 針状(b_1)の一次粒子であるHAp微結晶($\sim 1 \mu\text{m}$ 以上)の集合した板状二次粒子($\sim 70 \times 100 \mu\text{m}$)から、P1では0.1 μm 以下のHAp微結晶(c_1)が集合した塊状二次粒子(直径1~6 μm)からなっていた。P2(図4.21)はHAp微結晶が直径 $\sim 20 \mu\text{m}$ の球状に集合した二次粒子であ

表4.6 調製したHAp試料

試料記号	出発原料	調 製 法	生成HAp	
			Ca/P (モル比)	BET面積 (m^2/g)
D1	DCPD	40°Cで加水分解	1.51	61
D2	DCPD	80°Cで加水分解	1.58	—
D3	D1	CaCl_2 水溶液中40°Cで処理	1.63	—
D4	D1	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分散液中40°Cで処理	1.67	112
D5	DCPA	80°Cで加水分解してから CaCl_2 水溶液中40°Cで処理	1.61	26
P1	脚注参照	40°Cで沈殿させ、遠心分離、80°C乾燥粉砕	1.67	117
P2	脚注参照	40°Cで沈殿させ、スプレードライ	1.67	—

a) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}$ 系使用

る(a_1, a_2)。これらを仮焼すると、600°Cではほとんど変わらず、700°Cになると一次粒子が丸みはじめ、800°Cになると楕円状に変形あるいは成長した一次粒子間の連結がはじまり(図4.20 (a_2, b_2, c_2), 図4.21 (b_2)), 1000°Cでは粒子内での一次粒子の成長・焼結による二次粒子の収縮および二次粒子間の連結がはじまった(図4.21 (c_2, c_1))。粒子内での一次粒子間の焼結性は、DCPAからのHAp<DCPDからのHAp<沈澱合成HAp, の順に良くなる傾向がみられた。

(2) 圧粉性および焼結性

一般に、プレス圧粉性および焼結性は粉末の仮焼によって著しい影響をうける。もっとも高い焼結密度(すなわち高強度)を与える最適仮焼温度がある。図4.22はCa/P<1.67のHAp粉末の(比較にCa/P=1.67のP2のデータ(…◇…, …◆…)も併示した), 図4.23はCa/P=1.67のHAp粉末の仮焼温度と圧粉性, 焼結性, および曲げ強度との相関である。圧粉密度は仮焼温度とともに高くなって行くが、1000°C以上では粗粒子まで成長してしまい圧粉成形はできなくなった。焼結密度に関しては、最適仮焼温度が700—900°Cにあり、沈澱HApのそれは加水分解HApの場合より高めにな

ることがわかった。このような違いは仮焼時における二次粒子内および間での焼結や粒子成長, 圧粉成形による充填性の差などが複雑に絡んだ結果である。

曲げ強度も焼結密度, すなわち仮焼温度, にほぼ対応して変化した。Ca/P<1.67の加水分解HAp粉末(図4.22)からは25~140MPaの, Ca/P=1.67の加水分解HAp粉末(図4.23, D4)は50~100MPaの, 沈澱HAp粉末(図4.23, P1)は100~150MPaの, 各焼結体が得られた。図4.24はCa/P比からみた強度の変化である。HApの化学量論比Ca/P=1.67から少し低いところで極大強度を示した(—●—)。これは、密度との対応はつかないことから、非化学量論HApの熱分解によって、Ca/P=1.67のHApをマトリックスとしたCa₃(PO₄)₂((TCP)²)の分散効果が考えられる。他端のTCPマトリック中でのHAp分散強化は測定点が粗で確認できなかったが、似たような極大は焼結温度1050~1150°Cにおいても観察されている(……)³⁾。

図4.25はCa/P=1.67の加水分解HAp粉末(—■—: D4の800°C仮焼物, —●—: D4の700°C仮焼物)および沈澱HAp粉末(—▲—: P1の800°C

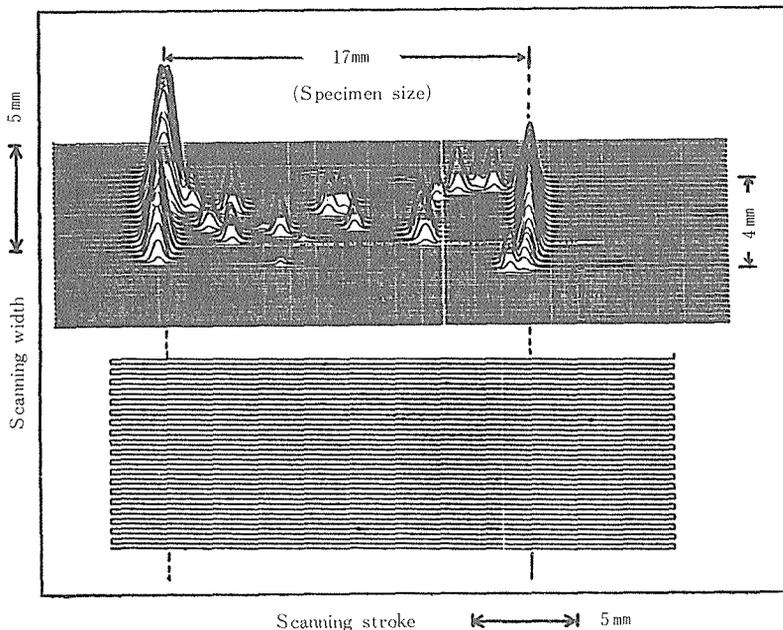


図4.27 HAp焼結体の研磨表層(上)と内部(下)の超音波欠陥検査パターン。
試料: P1粉末の800°C, 1h仮焼粉末を200MPa CIP圧で圧粉し, 1,250°Cで20h焼結。

仮焼物)の焼結性と強度を各種文献データ(……)⁴⁻⁸⁾と比較したものである。これより、加水分解HAp粉末も、その調製法の簡便さや再現性などの特徴を生かして、HAp焼結体の作製用原料粉末として使用していけると考える。

(3) 焼結体のSEM観察

図4.26にDCPD加水分解HAp(D4), DCPA加水分解HAp(D5)および沈澱HAp(P1, P2)の各粉末からの1150°C焼結体の微構造を示した。D4で最も密な焼結体を得られた仮焼温度800°C(a₁)ではグレインサイズ約1μmの気孔の少ない焼結組織になっていた。一方、900°C仮焼物(a₂)やDCPAからのHAp(b)では一次粒子間の焼結が早く、二次粒子間に空隙が多数残留して、ち密化していない様子が観察できた。焼結温度をさらに上げると、グレインサイズは1200°Cで2μm, 1250°Cで4μmといったように、急に成長しはじめた。焼結性のよかった沈澱HApのP1(c₁, c₂)およびP2(d)では、気孔のほとんど無い焼結組織になっていることが確認できた。

(4) 焼結体研磨表面の欠陥パターン

図4.27は焼結過程および焼結体を強度試験片作製のために切断・研磨したときにどの程度の弾性的不均質やキズなどの欠陥がみられるか、を調べたパターンである。ここで、両端の大きなピークは試験片の両端に対応した信号であるので、その間の点在するピークが欠陥による信号となる。これより、焼結体内部に50μm以上の欠陥は無いが、表層には研磨による残留歪(光学顕微鏡では鏡面仕上げになっており、表面にスクラッチキズは観察されない)が散在していることになる。結局、焼結技術的にはうまくいっているが、加工技術的にはもう少し注意が必要なのかもしれない。

4.4.4 結 論

種々の形態とCa/P比の水酸アパタイト(HAp)粉末の圧粉成形性と焼結性を比較検討した。ブラッシャイト(DCPD)の加水分解によるHAp粉末の仮焼後の形態は0.15—0.20μmのテトラポット形微結晶の連結凝集した、モネタイト(DCPA)の加水分解によるものはダンベル状微結晶の凝集した、それぞれ約70×100μmの板状粒子であった。沈澱HAp粉末は微細結晶の凝集した1—6μmの塊状または15—20μmの球状粒子であった。圧粉成形体の密度は仮焼温度とともに高くなるが、

焼結体の密度は仮焼温度700—900°Cに、強度は化学量Ca/P論比より若干低いCa/P比に、それぞれ極大を示した。加水分解法によるHAp粉末でも、焼結相対密度95%以上、曲げ強さで100—150MPaの焼結体を得ることができたが、沈澱HApの方がより易焼結性で高強度焼結しやすかった。焼結体グレインサイズは各HApとも差はないが(約1—4μm)、気孔は沈澱HApより加水分解HApの方で多かった。

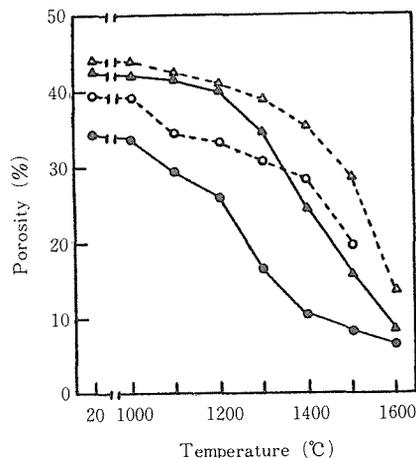


図4.28 α-TCP(—)およびβ-TCP(---)粉末からのα-TCP焼結体の気孔率(焼結時間:3h)。
▲, △:150メッシュ通過まで粉砕した粉末。
●, ○:摩砕処理粉末。

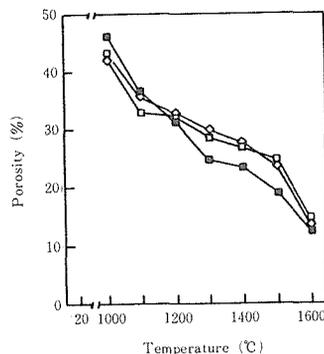


図4.29 TCP合成用原料混合物からのα-TCP焼結体の気孔率(焼結時間:3h)。
■:Ca₂P₂O₇+CaCO₃系混合物の摩砕物
□:2CaHPO₄+CaCO₃系混合物の摩砕物
◇:2CaHPO₄·2H₂O+CaCO₃系混合物の摩砕物

参考文献

- 1) H. Monma and T. Kamiya, *J. Mater. Sci.*, **22**, 4247 (1987).
- 2) H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **21**, 15 (1981).
- 3) 青木秀希, 赤尾 勝, 三浦直樹, 印南義之, 山田泰三, 窯業協会関東支部討論会講演要旨集, 12 (1985).
- 4) 玉利信幸, 近藤 功, 木下 実, 粉体と粉末冶金, 110 (1986).
- 5) 赤尾 勝, 三浦直樹, 青木秀希, 窯業協会誌, 92, 78 (1984).
- 6) G. de With, H.J.A. van Dijk, N. Hattu and K. Prijs, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1592 (1981).
- 7) T. Kijima and M. Tsutsumi, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, 455 (1979).
- 8) A.A. Driessen, C.P.A.T. Klein and K. de Groot, *Biomater.*, **3**, 1131 (1982).

4.5 α -リン酸三カルシウムの焼結¹⁾

4.5.1 はじめに

リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 以下TCP) の高温相 (α -TCP) は低温相 (β -TCP) よりも高い加水分解性と水和凝結性を示す²⁾。この特性を利用して水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $z = 0 \sim 1$, $n = 0 \sim 3$) の粉末あるいは多孔質硬化体を調製することができる^{3,4)}。近年, 水酸アパタイトは最も生体親和性に優れた生体材料として注目されている物質であるが, その成形には $z = 0$, $n = 0$ を対象とした無加圧または加圧焼結法が研究されてきた。

ここでは, このような焼結法の適用のむずかしい $z < 1$, $n > 0$ の組成物の多孔質成形体の製造に関する研究の一環として, α -TCPの焼結挙動を各種出発原料粉末を用いて比較・検討した。

4.5.2 実験

原料粉末には以下の7種を準備した。既報²⁾に準じて乾式合成した β -TCPと α -TCPを150メッシュ通過まで手で乳鉢粉碎した粉末, これらを更に自動乳鉢で1時間摩砕した粉末, および $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - CaCO_3 系, CaHPO_4 - CaCO_3 系, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCO_3 系の各TCP組成のCa/P比 (=1.50) 配合物を自動乳鉢で1時間摩砕混合した混合粉末の7種である。

圧粉成形は, 粉末試料の約1gを $500\text{kg}/\text{cm}^2$ で一軸加圧することで行った(直径13mm, 厚さ約4.3mmの錠剤)。得られた圧粉体は $1200 \sim 1600^\circ\text{C}$ で焼結し, 線収縮率 ($\Delta L/L_0$) と気孔率 (%) の測定, 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。等温ち密化曲線については一般的な収縮速度式によって取扱った。なお α -TCPの焼結体を得るために, α 相の安定温度領域 ($>1180^\circ\text{C}$) において加熱し, つぎに $\alpha \rightarrow \beta$ 転移を阻止し⁵⁾, かつ急冷によるクラックの発生のない速度で降温した。

4.5.2 結果と考察

(1) ち密化の温度依存性

原料粉末の種類によって α -TCP焼結体の気孔率は図4.28, 4.29のようになった。 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ は β 相安定温度であるから, この温度範囲での β -TCPおよび混合系原料粉末からは β 相の焼結体となるが, これ以上では $\alpha \rightarrow \beta$ 転移が遅いので α 相

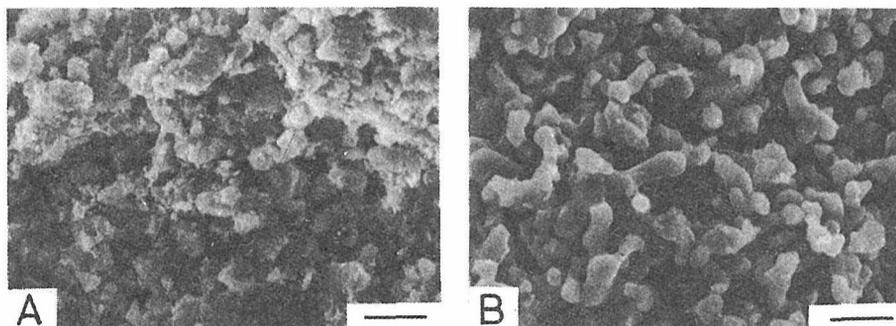
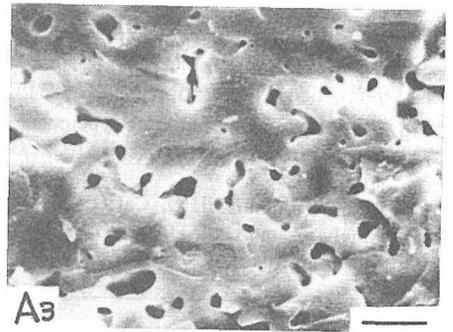
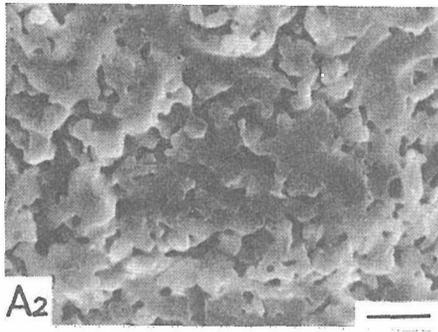
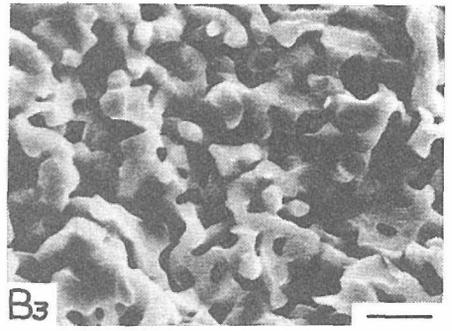
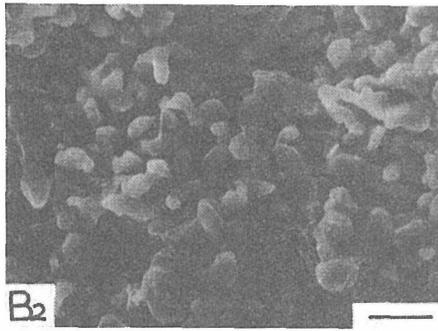


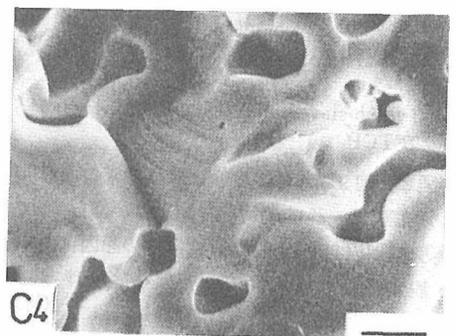
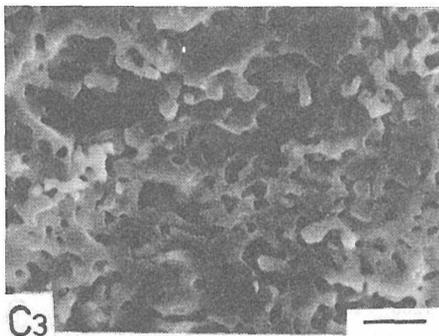
図4.30 TCP粉末の圧粉体の破断面。
 A: 摩砕処理した α -TCP (気孔率=35%)
 B: 150メッシュ通過の β -TCP (気孔率=45%)
 一: $10\mu\text{m}$



A₂, A₃: 摩砕 α -TCPの1,300°C, 3h (気孔率16%) および1,400°C, 3h (11%) 焼結体,



B₂, B₃: 150メッシュ粉碎 β -TCPの1,300°C, 3h (気孔率39%) および1,400°C, 3h (35%) 焼結体。



C₃, C₄: $2\text{CaHPO}_4 + \text{CaCO}_3$ 系混合摩砕物の1,300°C, 3h (気孔率28%) および1,400°C, 3h (27%) 焼結体。

図4.31 α -TCP焼結体の破断面のSEM写真 (一: 10 μm)。

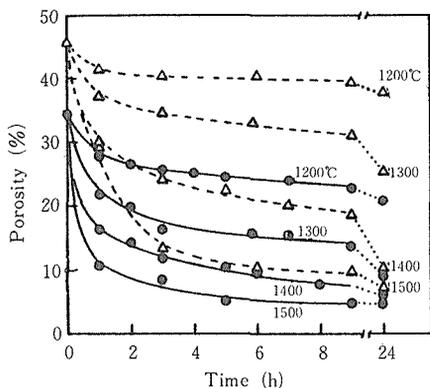


図4.32 α -TCP粉末の圧粉体の等温ち密化曲線
 : 150メッシュ通過粉末
 — : 摩砕処理粉末

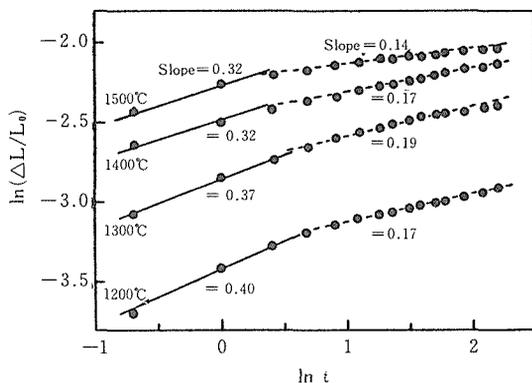


図4.33 α -TCP粉末の圧粉体の焼結による線収縮率 ($\Delta L/L_0$) と時間 (t) との関係の両対数プロット。
 試料: α -TCP粉末の摩砕物。

と β 相の複合焼結体になる。TCP系原料粉末の焼結性を α 相安定温度の1200~1400°Cで比較すると、焼結体の気孔率は

摩砕 α < 摩砕 β < 未摩砕 α < 未摩砕 β - TCP

の順に増加しており、多孔質焼結には未摩砕 β 相が、ち密質焼結には摩砕 α 相が、それぞれ適した原料粉末といえる。図4.30はこれらの原料粉末の圧粉体組織である。摩砕によって粒子表面の荒れや微細化が生じ、これによって成形密度が上昇し、焼結性も良くなると説明できる。同様にしてTCP組成の混合系原料粉末についても調べたところ、 $2CaHPO_4 \cdot 2H_2O + CaCO_3$ 、 $2CaHPO_4 + CaCO_3$ および $Ca_2P_2O_7 + CaCO_3$ 系混合物の三者とも摩砕 β -TCP原料粉末の焼結性に近いものであった。

(2) 焼結組織

図4.31は α -TCP焼結体の破断面のSEM組織例である。焼結組織からも摩砕粉末と未摩砕粉末との差異を観察できる。摩砕によって焼結性は100~200°Cの焼成温度の上昇分に相当する増大を示した。しかし、それに伴って粒成長しやすくなり、孤立気孔の残留した組織になった。十分なち密化にはさらに粉末形状や圧粉・焼結条件の検討が必要である。一方、未摩砕の β -TCPからの α -TCP焼結体は連続気孔の多孔質構造にすることが容易であり、目的によっては大変都合がよい。

(3) 等温ち密化過程

図4.32は α -TCP原料粉末の圧粉体の等温ち密化曲線、図4.33はそれらの等温収縮率変化を $\ln(\Delta$

$L/L_0)$ 対 $\ln(\text{時間})$ プロットした例である。その結果、図4.32での1.5~2時間までの前段のち密化とその後の緩慢なち密化に対応する二つの直線部分が現れた。傾きは前段で0.2~0.4、後段で0.1~0.2となった。これらの傾きは焼結機構に依存した定数であり⁶⁻⁸⁾、焼結初期(前段)は粒界あるいは体積拡散機構の値に近いものであった。一方、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移を経由する β -TCP原料粉末の場合は、傾きは0.4~1.0であり、体積あるいは流動機構を示唆していた。後段は0.1であった。焼結中期過程に相当する後段では粒子間接合部分の成長、粒成長、空孔減少などが生じているものと思われる。混合系原料粉末の場合は、脱水・脱炭酸および固相反応・転移などを伴った $\Delta L/L_0$ の大きな易焼結粉末のため、焼結体に変形やクラックが生じやすく、納得できる等温変化は得られなかった。

参考文献

- 1) 門間英毅, 堤 正幸, 後藤 優, 梅垣高士, 金澤孝文, 窯協, **92**, 157 (1984).
- 2) H. Monma, T. Kanagawa, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 209 (1976).
- 3) 門間英毅, 上野精一, 堤 正幸, 石膏と石灰, No. 156, 6 (1978).
- 4) H. Monma, S. Ueno, T. Kanagawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15 (1981).
- 5) H. Monma, M. Goto, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 473 (1983).
- 6) D.L. Johnson, I.B. Culter, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **46**, 541 (1963).

- 7) J. Frenkel, *J. Phys. (USSR)*, **9**, 385 (1945). **30**, 307 (1959).
- 8) W.D. Kingery, M.D. Narasimhan, *J. Appl. Phys.*,

5. 関連研究II その他の関連する化学的・物理的性質

5.1 アパタイト系セメントの有機酸硬化性¹⁾ (概要)

リン酸カリシウム系化合物は、骨や歯などの生体硬組織成分として不可欠な成分である。この様な観点から、リン酸カルシウム系セラミックスを生体材料として応用するための研究が進められ²⁾、とくにハイドロオキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 以下HApと略す) を中心とした生体材料は、実際に臨床の応用段階にまで進んでいる。リン酸カルシウム系セラミックスには、HAp以外にもリン酸三カルシウム、リン酸四カルシウム、リン酸八カルシウム等がありその性質・形状も多種多様である³⁾。中でも β -リン酸三カルシウム系 ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) は生体内吸収性 (biodegradable) の生体材料として応用と研究が進められている⁴⁾。最近では、 β -リン酸三カルシウムのみならず α -リン酸カルシウム ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 以下 α TCPと略す) についてもその応用に関する研究が進められてきている⁵⁻⁷⁾。

α TCPは、水溶液中で加水分解反応によりHAp等に転化し凝結硬化することが知られている⁸⁾。この性質は生体親和性の良好なHApを歯科用セメントの様に使用することにより、任意の形状で、生体内あるいは口腔内で生成させることのできる可能性を有するものであり、この様な観点から歯科材料としての応用がかなり期待されている。さらに α TCPだけでなく、リン酸四カルシウム ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$; 以下4CPと略す) についても α TCPと同様に、リン酸水溶液やある種の有機酸水溶液と混合練和すると凝結硬化することが知られている^{9,10)}。

一方、歯科領域で使用される歯科用セメントの中でポリカルボキシレートセメントあるいはグラスアイオノマーセメントの練和液として使用されているポリカルボン酸系水溶液(以下PC)は、ZnO等のセメントの粉末成分とキレート反応し硬化すると同時に歯質表面のCaイオン等と反応するといわれている¹¹⁾。

α TCPとこのポリカルボン酸系水溶液の両者の性質を利用した裏層、覆髄材が歯科臨床に使用され始めている。しかしながら、 α TCPや4CPの応用に関しては、未知な部分が数多く存在しており、本研究は新しいリン酸カルシウム系歯科材料に関する基礎的研究として、 α TCPと4CPを混合した粉末とポリカルボン酸水溶液を練和して得られる硬化体の性質を検討するために実験を行ない以下の結果を得た。

- 1) 硬化時間は、粉末中の4CP量が50wt%を超えると短縮しはじめ、100wt%4CP-PC硬化体では2.7分を示した。
- 2) 圧縮強度は、100wt% α TCP-PC硬化体では50MPaを示し、粉末中の4CP量が増加すると強度は減少し、50wt% α TCP-50wt%4CP-PC硬化体で最小値(25MPa)を示した。さらに4CP量が増加すると強度はわずかに増加する傾向を示した。
- 3) 硬化体の崩壊量は、70wt% α TCP-30wt%4CP-PC硬化体で最大値(4wt%)を示した。さらに粉末中の4CP量が増加すると崩壊量は減少し、100wt%4CP-PC硬化体で最小値(0.8wt%)を示した。
- 4) X線回折による硬化体は全般に非晶質様なパターンを示し、粉末中の4CP量の増加に伴ない、硬化体中に α TCPの残留が著明であった。100wt% α TCP-PC、90wt% α TCP-10wt%4CP-PC硬化体では、HApのピークが存在した。
- 5) 硬化体を硬化時間、圧縮試験、崩壊量試験の結果より評価すると、裏層材料、覆髄材料としての応用が考えられた。

参考文献

- 1) 中嶋 裕, 門間英毅, 橋本弘一, 石膏と石灰, No.210, 43 (1987).
- 2) たとえば, 青木秀希, 加藤一男, 小木曾誠, 齒理工誌, 18, 86 (1977). ; 加藤一男, 青木秀希, 石膏と石灰, No.162, 195 (1979). ; K. de Groot, L. Feenstra, "Bioceramics of calcium phosphate", de Groot Ed., CRC Press (1983) p. 131.
- 3) 門間英毅, 中嶋 裕, 橋本弘一, DE, No.79,

29 (1986).

- 4) たとえば, M. Levin, L. Getter, D. Cutlight, *Oral Surg.*, **38**, 344 (1974).; A. Heller, C. Koenigs, J. Brilliant, *J. Endod.*, **1**, 95 (1975).
- 5) 庄司 茂, 石川潤一, 蝦石徹哉, 日歯保誌, **27**, 1021 (1984).
- 6) 小森谷忠明, 新井秀明, 子田晃一, 日歯保誌, **29**, 774 (1986).
- 7) 杉原富人, 山田真弓, 赤松 伸, 生体材料, **4**, 151 (1986).
- 8) H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15 (1981).
- 9) 土井 豊, 竹沢保政, 柴田俊一, 歯材器, **6**, 53 (1987).
- 10) 杉原富人, 山田真弓, 赤松 伸, 生体材料, **4**, 199 (1986).
- 11) 川原春幸, 中村正明, 石崎順啓, “デンタルマテリアル”, 医歯薬出版 (1982), p. 248.

5.2 アパタイト微結晶からなる球状凝集粒子のHPLC性能¹⁾ (概要)

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 以下HAp) を吸着剤としたクロマトグラフィーが, タンパク質, 核酸, ウイルスなどの吸着分離に優れた特徴を示すことから, 注目されている²⁻⁴⁾. 最近, HApの板状凝集粒子を充填した高速液体クロマトグラフィー (HLPC) が開発され, その性能が解析されている⁵⁻⁶⁾. ここではさらにHApのHLPC分離性能を追求することを目的に, HAp粒子の形態を球状に仕上げた場合について予備的検討を行った. HAp球状粒子は, まず $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁水中に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液を適下して $\sim 0.1\mu\text{m}$ のHAp微結晶を沈殿させ, そのままスプレードライによって直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ に乾燥したものである. これを内径 6mm のSUS316ステンレスカラムに充填し, 充填カラム長 $0.5, 1, \text{および} 1\text{cm}$ のHPLCカラム3種を作製した.

これらのカラムを用いて, 各種サンプル試料についていくつかのグラジェント傾斜によって溶出実験を行った結果, 球状HAp粒子を充填したHPLCは, 板状HAp粒子の場合より^{5,6)}, カラム長を $0.3\sim 3\text{cm}$ にまで短くしたにもかかわらず(板状HApでは $13\sim 33\text{cm}$), 著しく良好な分離性能を示した. いくつかの例外はあったものの, 溶出グラジェントの傾斜を緩くし, またカラム長を長くすれば, さらに分離性能を高められるものと推察で

きた。

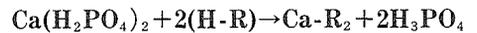
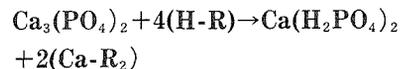
参考文献

- 1) T. Kawasaki, W. Kobayashi, K. Ikeda, S. Takahashi and H. Monma, *Eur. J. Biochem.*, **157**, 291 (1986).
- 2) G. Bernaedi, *Methods Enzymol.*, **21**, 95 (1971).
- 3) G. Bernardi, *Methods Enzymol.*, **22**, 325 (1971).
- 4) G. Bernardi, *Methods Enzymol.*, **27**, 471 (1973).
- 5) T. Kawasaki, S. Takahashi and K. Ikeda, *Eur. J. Biochem.*, **152**, 361 (1985).
- 6) T. Kawasaki, K. Ikeda, S. Takahashi and Y. Kuboki, *Eur. J. Biochem.*, **155**, 249 (1986).

5.3 イオン交換樹脂による難溶性リン酸カルシウムの溶解¹⁾ (概要)

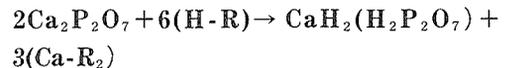
H型強酸性イオン交換樹脂(以下H-R)懸濁水による難溶性物質の溶解法が提案され²⁻⁴⁾, 注目されている. 本溶解法には, 極めて安定な BaSO_4 や AlPO_4 などを常温で溶かす, pHや比伝導度(k)の変化から溶解過程および溶解機構が容易に考察できる, といった大きな特徴がある. ここでは水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 以下HAp)を除いた5種の難溶性リン酸カルシウムの溶解挙動を検討し, 以下の結果を得た.

(1) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, AlPO_4 固溶 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ はHApの場合と同様に $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を中間生成する逐次イオン交換反応によって溶解していくことがわかった. その反応は, たとえば



のように表せる.

(2) $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の溶解においては



のようにして新可溶性化合物と判定した $\text{CaH}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ を生成して溶解していくものと結論した.

参考文献

- 1) 西野 忠, 門間英毅, セラミックス論文誌, **96**, 914 (1988).
- 2) T. Sakurai, M. Nagai and T. Nishino, *Yogyo-*

Kyokai-Shi, 94, 827 (1986).

3) 西野 忠, 桜井 正, 石膏と石灰, No.208, 134 (1987).

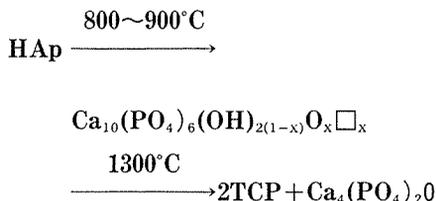
4) 西野 忠, セラミックス論文誌, 96, 825 (1988).

5.4 アパタイトーピロリン酸カルシウム系加熱反応

5.4.1 まえがき

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 略記: HAp) および非化学量論水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 略記: DAp) は歯骨の主構成物である生体アパタイトに類似した物質である。合成HAp, DApおよび $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (略記: TCP) などは, 生体親和性に優れ, 人工歯骨用インプラント材および歯骨充填材用の素材として期待されている。このような応用に際してはしばしば一旦合成した粉末を常圧焼結, 熱間加圧(ホットプレス)あるいは熱間等方圧加圧(HIP)

によって焼結することが行なわれる。焼結法においては被焼結粉体の熱安定性あるいは熱分解性について十分知っておくことが基本である。例えば, HApは



のように脱水変化をするので¹⁾, HAp焼結体を作製する場合には温度, 雰囲気注意到注意する。一方,

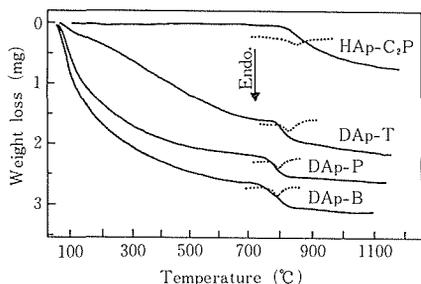


図5.1 HAp(Ca/p=1.67)+C₂P混合物およびDAp (HAp(Ca/p<1.67)を意味する)のTG-DTA曲線(試料量40mg, 昇温10°C/min, 静止空气中)。

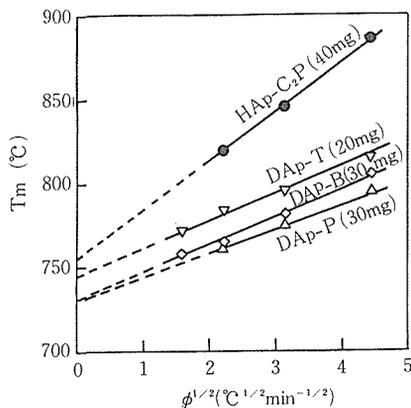


図5.2 昇温速度(ϕ)によるDTAピーク先端温度(T_m)のシフト。

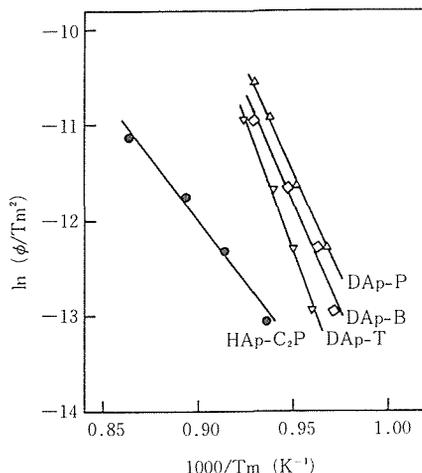


図5.3 DTAピーク先端温度(T_m)対昇温速度(ϕ)のkissingerプロット。

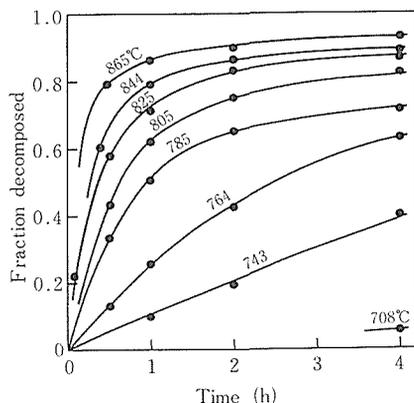
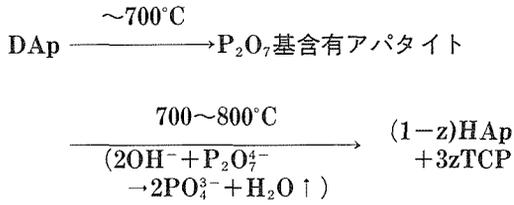
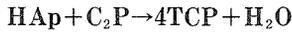


図5.4 HAp-C₂P系におけるHApの等温分解曲線。

DAP焼結体あるいはこれの熱分解によるHAp—TCP系複合焼結体の作製に関しては、



のような脱水熱分解過程に関する知識²⁾を用いる。HIP条件下(約1400kg/cm²)では、DAPは約200°CでCa₂P₂O₇(略記:C₂P)を析出しはじめ、アパタイト相—C₂P系複合焼結体を生じる³⁾。さらに温度を上げればアパタイトはC₂Pの量に相当する分だけ



のように分解され、アパタイト—TCP系複合焼結体を形成していくものと推定される。この反応が700~800°C以上で比較的容易に進行することはすでにHAp—(NH₄)₂SO₄系⁴⁾およびHAp—CaHPO₄系⁵⁾の各固相反応の研究において報告されているが、速度データは得られていない。オクタカルシウムホスフェート(Ca₈H₂(PO₄)₆·5H₂O)の熱分解の中間過程のなかに現われるHAp—C₂P系反応に関しては720~750°Cで見かけ活性化エネルギー122kcal/mol、頻度因子10¹⁸min⁻¹が

得られている⁶⁾。本報では、HAp—C₂P混合系およびDAPを試料としてさらに詳しくHApの分解に関するデータを求めた。

5.4.2 実験

HApはTCP—CaO—H₂O系固相反応により(Ca/P=1.67)⁷⁾、C₂Pは試薬CaHPO₄·2H₂Oを550°Cで6時間加熱して(γ型)、それぞれ合成した。DAPとしてつぎの3種を調製し、適宜供試した。DAP-P:希NH₄OHでpH10.5に調節した0.5mol/dm³(NH₄)₂HPO₄水溶液11中に濃NH₄OHでpH10.5に調節した0.75mol/dm³Ca(NO₃)₂水溶液11を室温でN₂ガスを通じながらすばやく滴下し、生成した沈殿物を10回ほど水洗し、40°Cで乾燥したもの(Ca/P=1.50)。DAP-B:CaHPO₄·2H₂Oを40°Cの水中でpH8.5一定下で3時間加水分解し、水洗し、40°Cで乾燥したもの(Ca/P=1.51)。DAP-T:α-TCP粉末を初期pH8.0の80°C温水中で2時間加水分解したもの(Ca/P=1.53)。

加熱分解実験は熱分析装置(真空理工製TGD-3000RH)による等速昇温加熱方式(DTA法)と急速昇温等温加熱方式(等温法)とで行なった。HAp—C₂P系試料は1:1モル比混合物、試料量は20~40mg、加熱は空気中である。反応率はHApとTCPとのX線回折強度比から求めた。

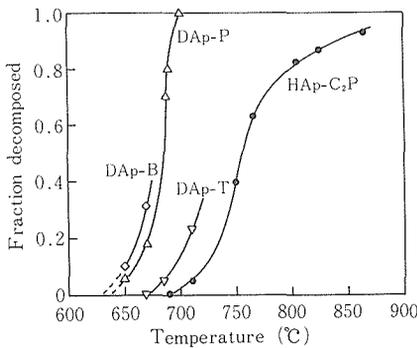


図5.5 HAp—C₂P系およびDAPにおけるアパタイトの熱分解(各温度4時間後)。

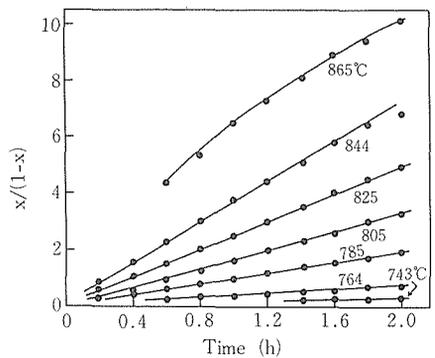


図5.6 HAp—C₂P系におけるHApの等温分解過程の2次速度式によるプロット。

表5.1 アパタイトの熱分解に関する速度データ

試料	アパタイトの熱分解温度 ^{a)} (°C)		速度データ ^{b)} (DTA法)		
	DTA法	等温法	E (kcal/mol)	A (min ⁻¹)	温度範囲(°C)
HAp-C ₂ P	755	690	50 (48 90)	10 ⁹ — —	>800 >800 ^{c)} <800 ^{c)}
DAP-T	745	670	105	10 ²¹	<800
DAP-B	730	630	92	10 ¹⁸	<800
DAP-P	730	640	87	10 ¹⁷	<800

- a) 分解開始温度。
b) E：見かけ活性化エネルギー，A：頻度因子。
c) 等温法データ。

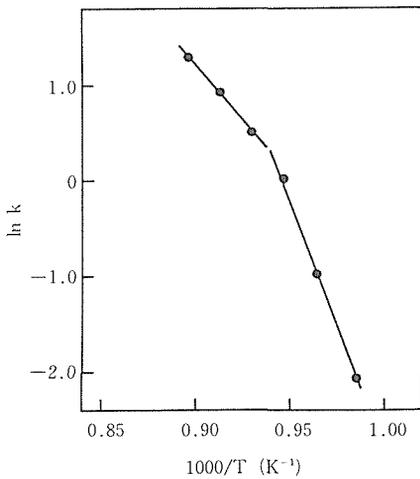
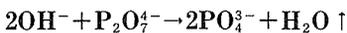


図5.7 HAp-C₂P系におけるHApの熱分解速度定数(k)のアレニウスプロット。

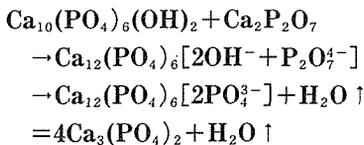
5.4.3 結果と考察

(1) 昇温加熱反応

図5.1にHAp-C₂P系混合物およびDAPのTG-DTA曲線を示す。DAP 3種の曲線において700~900°Cに生じる吸熱減量は中間生成したP₂O₇含有アパタイトが固相内イオン反応



によってアパタイト構造が分解してTCPに転化する過程で生じる²⁾。HAp-C₂P系でもほぼ近い温度で吸熱減量しており、その反応は上のイオン反応に対応させて



のように書くことができる。

つぎに種々の昇温速度(φ)での700~900°CのDTA吸熱ピーク先端温度(T_m)のシフトを測定し、

$$T_m = (E/kR)^{1/2} \cdot \phi^{1/2}$$

(E：見かけ活性化エネルギー，R：気体定数，k：T_mにおける速度定数)によるT_m-φ^{1/2}プロット⁸⁾(図5.2)をすれば、HApの分解開始温度を外挿により求めることができる。Eもこれらの直接の傾きから求められるが、別にkをT_mにおけるTG曲線の傾斜から読み取ることになるので、誤差が大きくなると思われる。そこでKissinger式⁹⁾

$$d(\ln[\phi/T_m^2])/d(1/T_m) = -E/R$$

を用いたプロット(図5.3)からEを求めた。頻度因子Aは

$$(E\phi)/(RT_m^2) \cong Ae^{-z/(RT_m)}$$

から計算できる。得られたデータを次項の等温法での結果とともに表5.1にまとめた。DTA法では採用できる温度範囲がピークを生じる範囲に限定されるので、800°C以上で求まるHAp-C₂P系でのデータと800°C以下で求まるDAPとのデータを比較評価できない。一方、等温法によれば、とにかく分解が検出されればよいので、広い温度領域からの速度データを得ることができる。

(2) 等温加熱反応

HAp-C₂P系反応でHApの等温加熱による分解率曲線を図5.4に示す。DTA法で求めたHAp分解開始温度755°C以下でもHApの分解は進んでいた。分解率(反応4時間後)の温度依存曲線(図5.5)を外挿すると690°Cとなる。同様にDAP 3種

についても求め、表1中に示した。いずれもDTA法より65から100°Cも低い。DTA法ではピーク温度が被測定試料量の減少とともに低温側にシフトするので(例えば300mgから20mgまでで20°C低下¹⁰⁾), 試料量→0への外挿を考慮すればこの差は少しは小さくなるであろう。今後の検討項目と考える。

これらの等温分解曲線から速度データを求めるために種々の既知反応速度式の適用を試みた。その結果、2次の反応速度式

$$dx/dt = k(1-x)^2 \quad (\text{積分式: } x/(1-x) = kt)$$

に850°Cまでほぼ従った(図5.6)。xはHApの反応率である。代表的な固相反応解析式であるJander, 神力—久保, Ginstling—brounshteinおよびCarterの各式には適合しなかった。得られた速度定数のArrheniusプロットから(図5.7),

$$800^\circ\text{C以下: } E = 90\text{kcal/mol}$$

$$800^\circ\text{C以上: } E = 48\text{kcal/mol}$$

が求まった。一般に温度領域によって異なるArrhenius式が成立することは2つの競争反応を考えることで説明できる。例えば、アパタイトを加熱していくと800°C付近から結晶性¹¹⁾, 熱膨張係数¹²⁾および熱分解性¹³⁾などが急に大きくなる。このことから、HAp—C₂P系反応は800°C以下では拡散律速されて高いEを示すが、以上では拡散が容易になって反応律速に移るために低いEを示すようになると思われる。表1にまとめた速度データから、アパタイトの分解は機械的混合のHAp—C₂P系でも均一混合系とみなせるDAPでも互いに類似した機構をとるものと推定される。

5.4.4 まとめ

化学量論水酸アパタイト(HAp; Ca/P=1.67)—Ca₂P₂O₇(C₂P)系固相反応および非化学量論水酸アパタイト(DAP; Ca/P=1.50~1.53)の熱分解についてDTA法および等温法で検討した。

(1) HAp—C₂P系固相反応(HAp+C₂P→4Ca₃(PO₄)₂+H₂O↑)の開始温度はDTA法では755°C, 等温法では690°Cであった。等温反応過程は2次速

度式で記述できた。活性化エネルギーは、800°C以下で90kcal/molと800°C以上での約50kcal/molの2種が得られた。

(2) DAPでの構成イオン間反応(2OH⁻+P₂O₇⁴⁻→2PO₄³⁻+H₂O↑)によるアパタイトの分解開始温度は、試料調製条件によって異なり、630~745°C範囲の値を示した。活性化エネルギーは、800°C以下の範囲において求まり、約90~100kcal/molとなった。

参考文献

- 1) 門間英毅, 触媒, **27**, 237 (1985).
- 2) H. Monma, S. Ueno and T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15 (1981).
- 3) 広田和士, 未発表データ.
- 4) M. Marraha, J.-C. Heughebaert and G. Bonel, *Ceram. Int.*, **9**, 93-96 (1983).
- 5) A. Mortier, J. Lemaitre and P. Rouxhet, *Thermochimica Acta*, **113**, 133-39 (1987).
- 6) C.W. Anderson, R.A. Beebe and J.S. Kittelberger, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1631 (1974).
- 7) 門間英毅, 金沢孝文, 日化, **1972**, 339.
- 8) J.M. Sedlak, R.A. Beebe, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 483 (1974).
- 9) H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- 10) 門間英毅, 上野精一, 石膏と石灰, No159, 7 (1979).
- 11) 金沢孝文, 柳田光一郎, 工化, **69**, 240 (1966).
- 12) G.R. Fischer, P. Bardhan and J.E. Geiger, *J. Mater. Res. Lett.*, **2**, 577 (1983).

5.5 ピロリン酸カルシウムおよびリン酸カルシウムのβ⇌α転移挙動

5.5.1 はじめに

ピロリン酸カルシウム(Ca₂P₂O₇; C₂P)は水酸アパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), リン酸三カルシウム(Ca₃(PO₄)₂; TCP)あるいはリン酸四カルシウム(Ca₄(PO₄)₂O)などリン酸カルシウム系セラミックスの合成原料としてだけでなく、アパタイト—C₂P系やTCP—C₂P系のような複合強化セラ

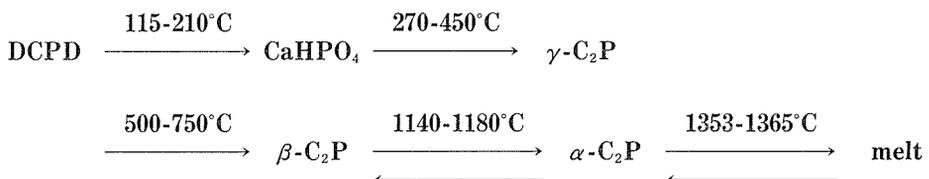


表5.2 C₂Pの等速加熱および冷却DTAにおけるβ-α転移

加熱あるいは冷却速度 (φ, °C/min)	1230°Cまで加熱後、室温まで冷却		
	β→αのDTAピーク (T _m , °C)	α→βのDTAピーク	冷却後の結晶相
5	1187	なし	α-C ₂ P
10	1191	なし	α-C ₂ P
15	1194	なし	α-C ₂ P
20	1201	なし	α-C ₂ P

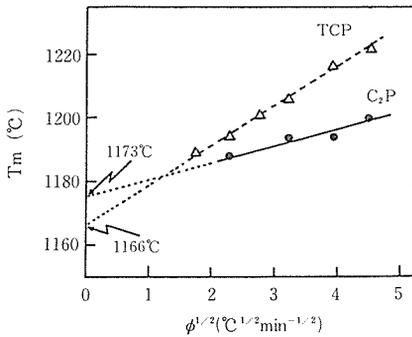


図5.8 C₂PおよびTCPのβ→α転移によるDTAピーク温度 (T_m) の昇温速度 (φ) によるシフト。

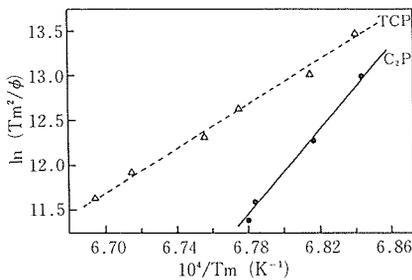


図5.9 C₂PおよびTCPのβ→α転移に関するln(T_m²/φ)対1/T_mプロット。

ミックスの構成成分としても重要である。C₂Pにはγ, β, αの3つの多形があり、単に各相の粉末を合成する場合には、CaHPO₄·2H₂O(DCPD)の加熱脱水変化とC₂Pの相変化¹⁻⁶⁾を参考にして、例えば、DCPDを500, 950, 1200°Cで加熱して適当な速度で室温まで冷却すれば、それぞれの相のC₂Pを容易に得ることができる。これらの加熱変化のうち脱水縮合過程および不可逆であるγ-β転移については詳しい研究がある¹⁻⁸⁾。一方、C₂P系セラミックスの合成条件の設定や物

表5.3 C₂PおよびTCPにおけるβ-α転移の比較

	C ₂ P		TCP ⁹⁾	
	DTA法	等温法	DTA法	等温法
T _i (°C)	1173	1165±15	1166	1135±5
E _a (β→α) (kcal/mol)	450	670±50 (n=1 ^{a)})	250	ca. 370 (n=1 ^{a)})
T _{max} (α→β) (°C)	—	1025	—	870 ^{b)}

a) Johnson-Mehl-Avrami 式, $dy/dt = k^n t^{n-1} (1-y)$; y: 反応率, t: 時間, k and n: 定数, による。
b) T_{max}=1000°Cが違った加熱条件下において, S. Inoue et al., Seramikkusu Ronbunshi, 96, 182 (1988), によって報告されている。

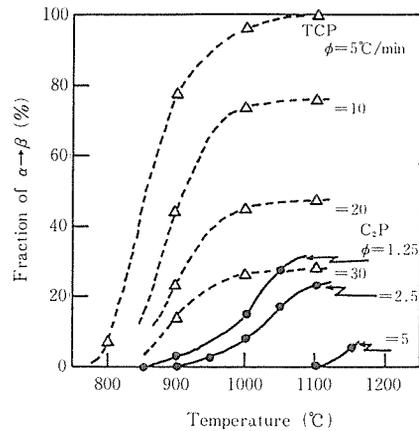


図5.10 α-C₂Pおよびα-TCPを種々の加熱速度 (φ) で所定温度まで加熱したときのα→β転移の割合。

性研究の基礎となるβ-α可逆転移(約6%の体積変化を伴う)の特に時間変化については明らかでない。そこで本報では、先に報告したTCPのβ-α転移⁹⁾と対比させながら、C₂Pのβ-α転移挙動について詳しく検討した。

5.5.2 実験

出発原料としてのβ-C₂P粉末は試薬DCPDを900°Cで1.5時間、α-C₂Pは1200°Cで1時間焼成してから空气中に急冷することでそれぞれ合成した。転移実験は等速加熱方式(DTA法, 試料量: 40mg, 雰囲気: 静止空气中)と所定の温度に保持した電気炉に投入する等温加熱方式(等温法)で行った。転移率はX線回折による回折強度(β-C₂P: 2θ=25.2° (CuKα線), α-C₂P: 2=29.5°(同))の比から、別に作成した検量線を用い

て、決定した。 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移温度(T_t)は、DTA法では転移によるDTAピーク先端温度(T_m)の昇温速度(ϕ)によるシフトを $\phi \rightarrow 0$ に外挿した温度とし、等温法では $\beta - C_2P$ を T_t 以下から順次温度上昇させて等温加熱したときの $\beta \rightarrow \alpha$ と $\alpha - C_2P$ を T_t 以上から順次温度降下させて等温加熱したときの $\alpha \rightarrow \beta$ 転移がそれぞれ観察され始める温度の中間点とした。

5.5.3 結果と考察

(1) DTA法による $\beta \rightarrow \alpha$ 転移

$\beta \rightarrow \alpha$ 転移は昇温時に1140°C付近から吸熱変化として観察される。表5.2は $\beta - C_2P$ を出発試料として異なる ϕ での昇降温DTAを実施した結果である。降温過程での $\alpha \rightarrow \beta$ 転移は、TCPの場合と同様⁹⁾、 $\phi = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ の徐冷でも阻止され、容易に $\alpha - C_2P$ を準安定相として室温で得られることが確認できた。

T_m と $\phi^{1/2}$ とは理論的に、 $T_m = (E_a/Rk_m)^{1/2} / \phi^{1/2}$ ； R ：気体定数、 k_m ； T_m における速度定数¹⁰⁾、の関係があり、これに従ってプロットすると図5.8のように直線となり、 $\phi \rightarrow 0$ への外挿によって $T_t = 1173^\circ\text{C}$ が求まった。つぎにKissinger式($d(\ln[\phi/T_m^2])/d(1/T) = -E_a/R$)¹¹⁾から $\ln(T_m^2/\phi)$ 対

$1/T_m$ プロットをし(図5.9)、 $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の見かけの活性化エネルギー(E_a)として1180—1200°C範囲で450kcal/molを得た。TCPの $\beta \rightarrow \alpha$ に対しては $E_a = 250\text{kcal/mol}$ が求まっている⁹⁾。いずれの E_a も測定方式による差や誤差を考慮したとしても多くの固相反応および相転移に関して報告されている値($E_a = 50 - 150\text{kcal/mol}$)に比べてかなり高い。似たような大きな E_a の例には、粘土鉱物であるハロイサイトおよびカオリナイトの加熱脱水後の980°C付近の γ -アルミナあるいは γ -アルミナとムライトへの再結晶化に対する $E_a = 260 - 863\text{kcal/mol}$ (核形成に対する値と推定されている)¹²⁾およびPbOの転移に対する $E_a = 306\text{kcal/mol}$ ¹³⁾などがある。このような見かけの E_a に明確な物理的意味をつけることは適当ではないが、 C_2P とTCPとの比較においては、 C_2P では縮合した $P_2O_7^-$ の変位が必要であり、 E_a が $C_2P \gg \text{TCP}$ となることは妥当であろう。これらのデータを後の等温法による結果とともに表5.3にまとめて示した。

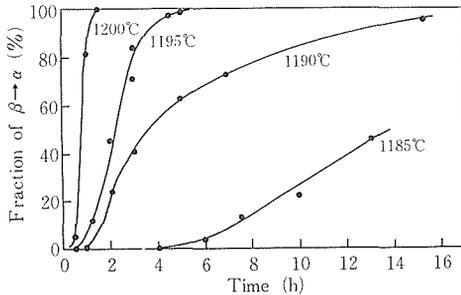


図5.11 $\beta - C_2P$ の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移等温曲線。

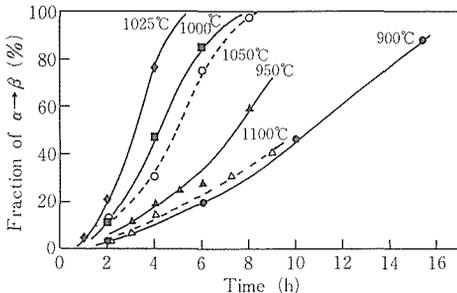


図5.12 $\alpha - C_2P$ の $\alpha \rightarrow \beta$ 転移等温曲線。

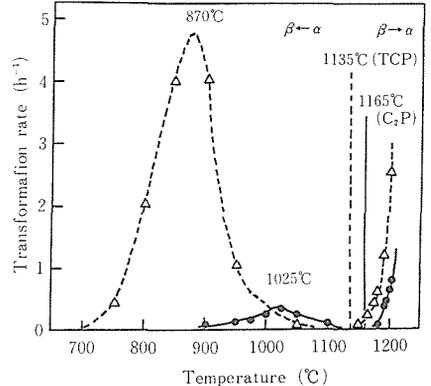


図5.13 C_2P (—) およびTCP (---) における $\beta \rightarrow \alpha$ 転移速度 (転移速度は転移率50%に達する時間の逆数で表わしてある)。

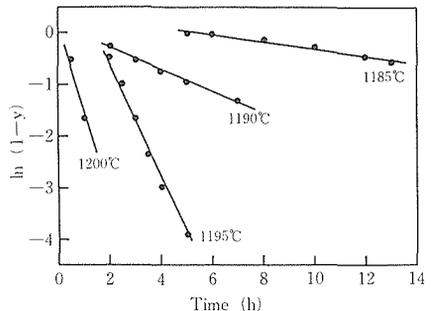


図5.14 $\beta - C_2P$ の $\beta \rightarrow \alpha$ 転移の等温データの1次反応式 ($-\ln(1-y) = kt$) に従ったプロット。

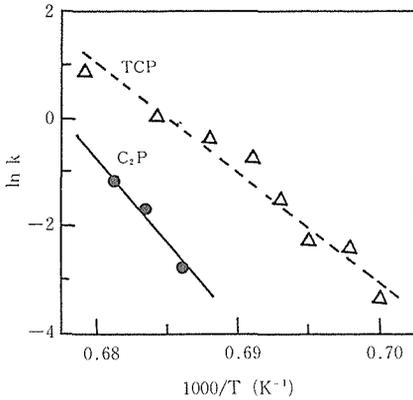


図5.15 C₂PおよびTCPのβ→α転移のアレニウスプロット。

図5.10はα-C₂Pを室温から種々のφで昇温加熱したときにどのくらいβ相へ転移するかをみた結果で、実際上から有用なデータである。α→β転移もやはりTCPに比べてC₂Pの方が進みにくいことがわかった。逆にいえば、α-C₂Pの合成ではα-TCPほど急冷にこだわる必要はない。

(2) 等温法による転移

C₂Pを等温加熱したときのβ→αおよびα→β転移の時間変化を図5.11, 5.12に示す。これらの曲線から転移率50%になる時間の逆数を転移速度として加熱温度に対してプロットすると図5.13のようになった。TCPのβ→α転移についても同じ処理をして示した。これよりT_iおよびE_aは表5.3に示したように求まった。DTA法と等温法との差は、アパタイト-C₂P系反応(DTA法: 755°C, 等温法: 690°C) およびアパタイトの熱分解(DTA法: 740±10°C, 等温法: 650±20°C)でも同様に観測されている¹⁴⁾。DTA法は簡便であるが、このように等温法からの結果に比べて高く求まる理由ははっきりしないが、留意しておく必要がある。

β→α転移はT_iから10-20°C過熱したあたりから加速度的に進行し始めた。過熱の程度は普通である。核形成-成長理論からは次のように説明される。T_iにおいては転移の自由エネルギー変化(ΔG_i)は0であるので臨界核サイズ(r_c=-2γ/ΔG_v; γ: 両相界面の界面エネルギー, ΔG_v: β相とα相との自由エネルギー変化) およびその形成のための自由エネルギー(W=(16/3π)(γ³/ΔG_v²)は無限大となるので、T_iより過熱した温度

(T)で転移することになる。ΔG_v∞(T_i-T)と仮定すると、T_iでは原子移動は容易だが、r_c=∞, W=∞となるので転移は生じない。温度差(T_i-T)が増えるとともにr_cは減少し、核形成しやすくなる。同時に温度上昇とともに原子移動もますます容易になるので加速度的にβ→α転移は進むことになる。図5.14はJohnson-Mehl-Avrami式(表5.3の脚注参照)のn=1によってプロットした結果で、これらの傾斜から求めた速度定数をアレニウスプロットし(図5.15), E_a=670±50を得た。この値そのものは異常に高く、その物理的意味はつけがたい。ここではC₂P系セラミックスの作製に有用な転移過程の実験式表示に必要なE_aを提示したことにとどめる。なお、このような一次式タイプは、TiO₂のアナターゼ→ルチル(E_a=80kcal/mol)およびブルーカイト→ルチル転移(E_a=60kcal/mol)^{15,16)}, GeO₂の六方晶→正方晶転移(E_a=100kcal/mol)¹⁷⁾など比較的多くの例がある。

α→β転移は1025°C(TCP: 870°C)で極大速度を示したが、その速度はTCPに比べて著しく遅い。このようにT_iよりいくぶん低い過冷した温度(T_{max})で極大になるのは過熱の場合とは逆に温度差(T_i-T)が増えるとともに原子の移動が困難になるためであるが、転移の遅さは上述の高いE_a値とともにC₂P中の大きなP₂O₇⁴⁻基の関わった核形成あるいは移動のしにくさを示唆していると思われる。

5.5.4 ま と め

ピロリン酸カルシウム(Ca₂P₂O₇, 以下C₂P)のβ→α転移挙動に関して以下の結果を得た。

- 1) 転移温度は1165±15°Cと求まった。
- 2) β→α転移は、DTA吸熱変化として観察され、転移温度より10-20°C過熱した温度以上で加速度的に進行した。
- 3) β→α転移等温過程は一次速度式に適合した。見かけの活性化エネルギーは異常に高かった。
- 4) α→β転移速度は1025°Cに極大を示したが、その速度は非常に遅かった。従って、α→β転移は徐冷でも容易に阻止されることが確認された。
- 5) このような高い活性化エネルギーおよび転移の遅さはC₂P中のP₂O₇⁴⁻基に関連しているものと推定した。

参考文献

- 1) E.J. Duff, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 233 (1971).
- 2) 松野精一, 工化, **70**, 269 (1967).
- 3) N.W. Wikholm, R.A. Beebe and J.S. Kittelberger, *J. Phys. Chem.*, **79**, 853 (1975).
- 4) A.O. McIntosh and W.L. Jablonski, *Anal. Chem.*, **28**, 1424 (1956).
- 5) 金沢孝文, 片山幸士, 植田 稔, 井上茂樹, 工化, **72**, 1253 (1969).
- 6) P.E. Stone, E.P. Egan and J.R. Lehr, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39**, 89 (1956).
- 7) 松野精一, 高井健一, 工化, **74**, 626 (1971).
- 8) M. Nagai, T. Nishino and T. Kanazawa, *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 991 (1988).
- 9) H. Monma and M. Goto, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**, 473 (1983).
- 10) J.M. Seldak and R.A. Beebe, *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 483 (1974).
- 11) H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
- 12) 長沢敬之助, “熱・温度測定と熱分析 1974”, 科学技術社, (1974) p. 57-68.
- 13) J. Morales, L. Herman, M. Macias and A. Ortega, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2117 (1983).
- 14) 門間英毅, 石膏と石灰, No**218**, 35 (1989).
- 15) C.N.R. Rao, S.R. Yoganarasimhan and P.A. Faeth, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 504 (1961).
- 16) C.N.R. Rao, *Canadian J. Chem.*, **39**, 498 (1961).
- 17) Y. Kodera and M. Yoneyama, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 147 (1963).

6. 残された問題と将来の展望

この特別研究で取り組んだ対象物質は結晶水としての水分子や HPO_4^{2-} イオンを構成成分として含んでいるという意味で含水、含水素アパタイトである。研究対象として見たとき、この物質は2つの重要な特徴を有していた。

その1は、生体中にみられるアパタイトが含水、含水素アパタイトであるという点で、生物学的なアパタイトとよく似た物質である点である。

その2は、従来余り研究されていなかったことである。基礎的で、その意味で重要な研究がすでに行われているが、材料としての観点からの研究としては全く開拓的で、それだけに基本的な現象を研究できる物質であった点である。

現在まで広く研究されているアパタイトセラミックスは、一般のセラミックスと同様に高温加熱焼結法で成形できる組成のものである。含水含水素アパタイトはこの高温加熱焼結法で扱うと熱分解してしまうため研究対象とされにくいという事情がある。

このような特徴を有する物質を研究対象とするには、従来とは異なる考え方や方法が必要であった。そのような方法、考え方として、この研究では水和硬化法と、圧力を用いた異種物質の接合法を開発した。この互いに全く関係のなさそうな2つの研究は共に将来医療現場で基本的な技術として役立つと信じて取り組んだのである。

水和硬化法の研究では、水硬性アパタイトの創製に成功し、これによってアパタイト多孔体、緻密体が簡単に製作できるようになった。セメントとしての物性にまだ不十分さがあり、その向上のために更に複雑化したセメント組成物の開拓が今後の重要課題であるが、基本組成について提示できたので見通しは明るい。多孔体、緻密体の機械的性質に影響する気孔の分散状態や構造の制御も、かなりできるようになった。制御の精密化のためには原料粉末の合成から成型体の製作まで、粉末形状の最適化、気孔形成剤の有無あるいは選択、成型プロセスなど、さらに詳しく検討すべき課題が多い。

異種物質接合法の研究では接合法開発に成功した。この特別研究によってチタン表面に水酸アパタイト緻密体を強固に厚く被覆することに成功した。この方法を活用して人工関節を水酸アパタイトで被覆し、直接骨に固定することによってより良い人工関節とすることは目前であるように思われる。

関節は通常強度を要するため、金属等の高強度材料と水酸アパタイトとの複合を行う必要がとくに感じられる部分である。従来は有機系の骨セメントを介して金属製人工関節と生骨とを接合しているが、手術後十年前後でこの骨セメントと生骨との結合がゆるむ傾向があり、改善されるべき課題とされてきた。このためには金属表面が直接生骨と接しないように水酸アパタイト等で被覆することが望ましい。

水酸アパタイトを金属表面へ被覆するにはプラズマ溶射による方法が用いられてきており、その結果数十ミクロンの厚さに被覆できるが、それ以上に厚くすると熱歪によって被覆層が剥落してしまう問題があった。アパタイト被覆層が薄いと生体中に用いた際、この被覆層が容易に生体に吸収、消失してしまう場合があり、必ずしも良好な結果が期待できないという事情がある。このため生体に同化、吸収されないアルミナを薄膜としてチタン表面にプラズマ溶射したものを用いることが近年行われている。この方法によれば生骨を直接、アルミナ被覆チタン金属に接合でき、従来の有機系骨セメントを用いないで済むため、使用寿命が伸びる利点が生ずる。しかし、アルミナは人体に除々にアルミニウムイオンを放出して有害である可能性が指摘されていて、これを避けるため水酸アパタイト被覆層を厚く金属表面に被覆する技術があればと考えられていた。今回のこの研究によってこのチタン表面のアルミナが水酸アパタイトに置き換えられる日がくることが期待できることとなった。

しかし、現状はこれら水和硬化法の研究、異種物質接合法の研究が共に未だ化学的、物理的評価

ができた段階にあり、今後は、生体力学、生体組織反応、細胞培養など生体側からの各種評価研究を展開してゆく必要がある。それらの結果を材質、材料、形態などの設計、合成に生かしていけば、

生体アパタイトの組成に似た含水含水素アパタイト系の生体適合性の高い材料の創製につながってゆくものと期待している。

7. 研 究 成 果

7.1 発 表 論 文

- 1) 広田和士, 諸橋毅史, 赤津 真, 発表, 1986年10月
窯業協会高温材料討論会 (静岡)
- 2) 広田和士, 赤津 真, 発表, 1986年11月
日本バイオマテリアル学会大会 (東京)
- 3) 広田和士, 長谷川安利, 金寿龍, 発表, 1989年10月
日本バイオマテリアル学会大会 (京都)
- 4) 広田和士, 発表, 1989年12月
第5回アパタイト研究会 (東京)
- 5) 広田和士, 長谷川安利, 発表, 1990年10月
第7回CIMUTEC世界セラミックス会議 (イタリア)
- 6) 岩崎安宏, 赤津 真, 広田和士, 圧力技術, **25** 36-44 (1987)
- 7) 金寿龍, 広田和士, 岡村富士夫, 長谷川安利, 朴順子, 日本セラミックス協会学術論文誌, **90** 257-63 (1990)
- 8) 門間英毅 (金沢孝文編著)
“無機リン化学” 講談社 (1985).
- 9) 門間英毅
“アパタイトの合成と化学” 触媒, **27**[4], 237 (1985).
- 10) T. Kawasaki, W. Kobayashi, K. Ikeda, S. Takahashi and H. Monma
“High-performance liquid chromatography using spherical aggregates of hydroxyapatite micro-crystals as adsorbent” *Eur.J. Biochem.*, **157**, 291 (1986).
- 11) 門間英毅
“アパタイト分散強化セラミックス” 化学と工業, **39**[2], 141 (1986).
- 12) 門間英毅
アパタイト (用語解説) 表面科学, **6**[5], 41 (1986).
- 13) 門間英毅
“石灰石の用途と特性” 石灰石鉱業協会, 306 (1986).
- 14) 門間英毅, 後藤 優
“リン酸四カルシウムの合成” 石膏と石灰, No. 202, 17 (1986).
- 15) 門間英毅
“生体材料アパタイトの研究動向” 先端技術ハイライト, 第37号, 5 (1986).
- 16) 門間英毅, 中嶌 裕, 橋本弘一
“リン酸カルシウム系セラミックスの性質” DE, No. 79, 29 (1986).
- 17) 門間英毅
“バイオテクノロジー事典” シーエムシー, **575**, 817 (1986).
- 18) H. Monma
“Hydration and Hardening of Brushite and Monetite” 窯業協会誌, **95** [2], 284 (1987).
- 19) 門間英毅
“歯骨用アパタイト素材” 昭和61年度人工の生体機能素材に関する調査研究, 41 (1987).
- 20) 門間英毅
“アパタイト多孔体” 学振第69委員会資料, 7 (1987).
- 21) H. Monma, T. Kamiya, M. Tsutsumi and Y.T. Hasegawa
“Comparative Study on Compaction and Sintering Properties of Hydroxyapatite Powders” 石膏と石灰, No. 208, 3 (1987).
- 22) 牧島亮男, 三共 護, 門間英毅, 池上隆康
“ガラスの材料設計とエキスパートシステム” 第1回人工知能学会論文集, 267 (1987).
- 23) H. Monma
“Tricalcium Phosphate Ceramics Complexed with Hydroxyapatite” 窯業協会誌, **95** [8], 814 (1987).
- 24) 門間英毅
“アパタイトのセメントと多孔体” 無機リン化学第1回基礎講座テキスト, 14 (1987).
- 25) 門間英毅, 高橋卓二

- “炭酸アパタイトの合成と加熱変化”石膏と石灰, No. 210, 29 (1987).
- 26) 中嶋 裕, 門間英毅, 橋本弘一
“ α -リン三酸カルシウム-リン酸四カルシウム-ポリカルボン酸系硬化体の性質”石膏と石灰, No. 210, 43 (1987).
- 27) 金沢孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 山下仁大
“アパタイトの材料化学”石膏と石灰, No. 210, 3 (1987).
- 28) 門間英毅
“セラミックデータブック'88”工業製品技術協会, 321 (1988).
- 29) 門間英毅, 川崎 力, 高橋昇一
“第2リン酸カルシウム-炭酸カルシウム系混合物の水硬性と生成したアパタイト多孔体の性状”セラミックス論文誌, **96** [2], 217 (1988).
- 30) 門間英毅 (山本良一編)
“新素材レビュー'88”シーエムシー, 93 (1988).
- 31) H. Monma and T. Kamiya
“Preparation of hydroxyapatite by the hydrolysis of brushite” *J. Mater. Sci.*, **22** [12], 4247 (1987).
- 32) 門間英毅
“セラミックス製生体材料の普及に関するデルファイ結果について”材料技術1988-2010, 日経ニューマテリアルズブックス・No. 1, 162 (1987).
- 33) 門間英毅, 高橋卓二, 牛尾浩樹, 添田周吾, 清沢智晴
“水和凝結法によるアパタイト多孔体の作製と性質”石膏と石灰, No. 212, 25 (1988).
- 34) 門間英毅
“シアン酸およびシアナミドアパタイト”化学と工業, **41** [2], 174 (1988).
- 35) 門間英毅
“水硬反応を利用したアパタイト多孔体”セラミックス, **23** [8], 745 (1988).
- 36) 門間英毅
“燐酸カルシウムの水和反応”第12回セメント若手の会テキスト, 5/1 (1988).
- 37) 門間英毅, 牧島亮男, 三友 護, 池上隆康
“第三リン酸カルシウム-第二リン酸カルシウム系混合物の水和凝結特性”セラミックス論文誌, **96** [8], 878 (1988).
- 38) 西野 忠, 門間英毅
“イオン交換樹脂を含む懸濁水への難溶性無機化合物の溶解 (第2報)”セラミックス論文誌, **96** [9], 914 (1988).
- “Dissolution of Sparingly Soluble Inorganic Compounds to Aqueous Suspension with Ion Exchange Resin (II)” *J. Ceram. Soc., Inter. Ed.*, **96**, 894 (1988).
- 39) 門間英毅
“バイオセラミックス設計論”第5回セラミックスセミナーテキスト, 103 (1988).
- 40) 門間英毅
“バイオセラミックスとしての水硬性アパタイト”FCレポート, **6** [12], 475 (1988).
- 41) H. Monma (Ed. T. Kanazawa)
“Inorganic Phosphate Materials” Kodansha & Elsevier, (1988).
- 42) 門間英毅
“水酸アパタイトのピロリン酸カルシウムによる加熱分解反応”石膏と石灰, No. 218, 35 (1989).
- 43) H. Monma and T. Takahashi, H. Ushio, S. Soeda and T. Kiyosawa
“APATITE POROUS CERAMICS PREPARED BY THE HYDRATION AND HARDENING METHOD” *SINTERING '87*, **2**, 1314 (1988).
- 44) 門間英毅
“医用セラミックス”医科器械学, **59** [3], 142 (1989).
- 45) 門間英毅 (福長 脩ほか編)
“機能性セラミックス”日本ファインセラミックス協会, 275 (1989).
- 46) H. Monma
“ON HYDRAULIC CALCIUM PHOSPHATES” *Proc. of Int. Adv. Mater.*, **3**, 15 (1989).
- 47) 門間英毅
“機能材料としてのアパタイト” *PHOSPHORUS LETTER*, No. 5, 38 (1989).
- 48) 門間英毅
“ピロリン酸カルシウムの $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 転移挙動”石

膏と石灰, No. 225, 17 (1990).

7.2 特許出願

国内

出願日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
60. 7 .26	60-166187	アパタイト複合体の製造法	広田和士
60. 8 .23	60-185150	水酸アパタイトの製造方法	門間英毅, 神谷貴志
61. 1 .24	61-014580	高圧型加熱装置	広田和士
61. 1 .24	61-014581	異種材質からなる物体の接合法	広田和士, 諸橋毅史
60.10.17	60-231900	アパタイト被膜を有する成形体の製造方法	門間英毅
61.10.23	61-252390	リン酸カルシウムセラミックス多孔体の製造方法	門間英毅, 高橋卓二
62. 1 .12	62-004637	アパタイト多孔体の製造方法	門間英毅
62. 2 .10	62-029210	アパタイト成形焼結体の製造方法	門間英毅, 高橋卓二
62. 3 .13	62-057987	炭酸アパタイト粉体の製造方法	門間英毅, 高橋卓二
62. 7 .31	62-193482	リン酸カルシウム水硬性セメント組成物	門間英毅
63. 9 .20	63-235452	高圧ガス容器のシール法	広田和士
1 . 7 .13	1-181399	アパタイト系セメント設計支援装置	門間英毅
1 . 7 .25	1-190540	リン酸カルシウム水硬性セメント組成物 (共同出願, 三菱鉱業セメント株式会社)	竹内啓泰, 平野昌弘, 門間英毅
1.10.16	1-266234	水硬性リン酸カルシウムセメント組成物 (共同出願, 三菱鉱業セメント株式会社)	竹内啓泰, 平野昌弘, 門間英毅
1.10.16	1-266235	水硬性リン酸カルシウムセメント組成物 (共同出願, 三菱鉱業セメント株式会社)	竹内啓泰, 平野昌弘, 門間英毅
1.10.16	1-266236	水硬性リン酸カルシウムセメント組成物 (共同出願, 三菱鉱業セメント株式会社)	竹内啓泰, 平野昌弘, 門間英毅
2 . 6 . 1	2-145047	アパタイトと金合金又は銀とからなる複合体の製造 法	広田和士

7.3 表 彰

表彰者名	表 彰 名	表 彰 の 名 称	表彰年月日
門 間 英 毅	第19回市村貢献賞	多孔質アパタイト成型体の製造に関する研究	昭和62. 4 .28
門 間 英 毅	日本セラミックス協会 学術賞	新しい水和凝結反応の基礎と応用に関する研究	昭和63. 5 .25
門 間 英 毅	科学技術庁研究功績者 表彰	アパタイト系生体用セメントの研究	平成2 . 4 .17

発行日 平成2年11月21日

無機材質研究所研究報告書第65号

生体機能性セラミックスに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
