

コーラル等を原料とするポーラス水酸アパタイトの研究開発

窯業室 花城 可英
照屋 善義

1. はじめに

沖縄県には現生さんご、コーラル（琉球石灰岩）、古生代石灰岩（本部石灰岩）等多種多様な石灰資源が賦存している。このうち本部石灰岩は本部半島を中心に賦存し、埋蔵量は1,321,339千トン¹⁾である。コーラル（琉球石灰岩）は離島を含め全県域に埋蔵し850,000千トンの量が見込まれている。これらの石灰岩は、セメント原料として使用されているほかは、建設材料（コンクリート粗・細骨材、路盤材）等付加価値の低い製品として利用されている状況にある。

そこでこれらの石灰質資源の高付加価値化と、新規の用途開発を図るためにポーラス水酸アパタイトの合成研究を行った。水酸アパタイトの合成法には、リン酸溶液とCa塩溶液の混合により沈澱させる²⁾ またはリン酸カルシウム類の加水分解による湿式法とリン酸塩とCa塩を混合し水蒸気雰囲気中で加熱する乾式法があるが、本研究では乾式法により一気にポーラス水酸アパタイトを合成した。前報³⁾においてコーラル、ハマサンゴ、本部石灰岩と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ をCa/Pモル比1.89になるように配合し、成形後水蒸気雰囲気中において1200℃で加熱することにより、見掛気孔率70%、かさ比重1.0以下のポーラス水酸アパタイトが合成できることを報告した。

本報では水酸アパタイト多孔体の微構造について、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2. 1 原料

石灰質試料は前報と同じ試料を用いた。表1に使用した石灰質試料の種類と採取地⁴⁾を示す。

表1 石灰質試料の種類と採取地

試料	名 称	採 取 地	備 考
A	コーラル	本部腸山川	琉球石灰岩。軟質、白色でポーラス
B	ハマサンゴ	恩納村海岸	現生サンゴ。石灰原料として利用されていたサンゴ
C	海 砂	西 海 岸	海底より採取された石灰質の砂。
D	本部石灰岩	名護市部間	古生代の結晶質石灰岩。セメント原料

またリン酸塩原料として関東化学社製特級リン酸水素アンモニア { $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ } を使用した。

2. 2 試料調製と水酸アパタイトの合成法

石灰質試料は振動ミルでそれぞれ微粉碎し供試体の作製に供した。供試体は石灰質微粉碎試料とリン酸水素二アンモニウムを Ca/P=1.78（配合番号1）、Ca/P=1.89（配合番号2）になるようにメノウ乳鉢を用いて混合し、金型により800kg/cm²で加圧成形し径20mmの成形体とした。

この成形体を電気炉を用い水蒸気雰囲気中1100℃、1150℃、1200℃において6時間反応させた。加熱反応後、未反応のCaOを10% NH₄Cl 溶液で洗浄して除き試験体とした。

また平均粒径の小さい石灰質試料を用いCa/P=1.89、反応条件1200℃、6時間で同様の操作を行い試験体を得、細孔分布等を測定した。

2. 3 試験法

- ①焼成性状：試験体の見掛気孔率、かさ比重をJIS R2205に準拠して測定した。
- ②鉱物組成：試験体の鉱物組成を島津製作所製X線回折装置XD-D1型を用い、粉末X線回折法により測定した。
- ③平均粒径：石灰質試料の粒径を島津製作所製遠心沈降式粒度分布測定装置SA-CP3Lにより測定した。
- ④細孔分布：試験体の細孔分布を島津製作所製水銀圧入式細孔分布測定装置ポアサイザー9310により測定した。
- ⑤電子顕微鏡観察：試験体の微構造を明石製作所製走査型電子顕微鏡ALPHA-9により観察した。

3. 結果及び考察

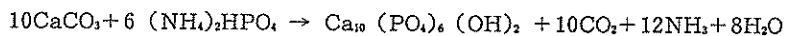
3. 1 試験体の見掛け気孔率とかさ比重及びX線回折結果

加熱反応温度の違いによる試験体の見掛気孔率とかさ比重の変化を表2に示す。また試験体のX線回折結果を表3に示す。

表2 試験体の見掛気孔率とかさ比重

試料名	配合番号	Ca/P	見掛気孔率			かさ比重		
			1100℃	1150℃	1200℃	1100℃	1150℃	1200℃
コーラル	A-1	1.78	70.0%	68.9%	66.7%	0.90	0.94	1.02
	A-2	1.89	70.4%	69.4%	67.1%	0.88	0.92	1.00
ハマサンゴ	B-1	1.78	—	69.1%	69.3%	—	0.97	0.96
	B-2	1.89	68.6%	70.4%	70.1%	0.92	0.93	0.93
海砂	C-1	1.78	71.4%	70.8%	70.3%	0.87	0.88	0.90
	C-2	1.89	71.6%	71.6%	70.8%	0.86	0.87	0.88
本部石灰岩	D-1	1.78	71.0%	69.9%	69.6%	0.84	0.88	0.90
	D-2	1.89	71.4%	71.2%	70.4%	0.83	0.86	0.89

石灰質試料とリン酸水素二アンモニウムとの反応式次のように考えられる。



つまり水酸アパタイトが生成すると共に原料中のCO₂やNH₃が高温下で分解し多孔質になると考えられる。また成形体は石灰分がアパタイト組成 (Ca/P=1.67) より過剰であるため加熱後未反応のCaOGA残存す、最終的には10% NH₄Cl 溶液で除去されることも細孔形成に関与している。

試験体の見掛気孔率は70%前後、かさ比重は一部を除いて1.0以下であり、多孔質となっている。

各試験体ともCa/Pの大きい試験体 (Ca/P=1.89) の方が気孔率は大きく、かさ比重は小さくなっている。また反応温度の上昇とともに気孔率は小さく、かさ比重は大きくなっている。

表3 試験体のX線回折結果

試料名	配合	Ca/P	1100℃	1150℃	1200℃
コーラル	A-1	1.78	Ap > β - TCP	Ap > β - TCP	Ap ≫ β - TCP
	A-2	1.89	Ap ≫ β - TCP	Ap ≫ β - TCP	Ap
ハマサンゴ	B-1	1.78	Ap > β - TCP	Ap ≫ β - TCP	Ap (β - TCP)
	B-2	1.89	Ap ≫ β - TCP	Ap (β - TCP)	Ap
海砂	C-1	1.78	Ap > β - TCP	Ap > β - TCP	Ap > β - TCP
	C-2	1.89	Ap ≫ β - TCP	Ap ≫ β - TCP	Ap ≫ β - TCP
本部石灰岩	D-1	1.78	Ap ≫ β - TCP	Ap ≫ β - TCP	Ap (β - TCP)
	D-2	1.89	Ap ≫ β - TCP	Ap ≫ β - TCP	Ap

(Ap: アパタイト β-TCP: β-Ca₃(PO₄)₂)

1100℃試験体、1150℃試験体は水酸アパタイトを主とし、β-TCP(β-Ca₃(PO₄)₂)の回折ピークも認められる。これに対し、1200℃試験体はアパタイト化が進みβ-TCPの回折ピークが減少している。またCa/Pの高い試験体 (Ca/P=1.89) の方がアパタイト化が進み、コーラル (Ca/P=1.89) 1200℃試験体、ハマサンゴ (Ca/P=1.89) 1200℃試験体、本部石灰岩 (Ca/P=1.89) 1200℃試験体でβ-TCPの回折ピークが消失し、水酸アパタイトへ移行している。これに対し海砂をCa源とした試験体は反応温度の違いによる回折ピークの変化がなく、海砂 (Ca/P=1.89) 1200℃試験体でもβ-TCPが認められ、海砂中のMgがアパタイト化反応に影響を与えているものと考えられる。

3. 2 試験体の細孔分布

コーラル (Ca/P=1.89) 1200℃試験体、ハマサンゴ (Ca/P=1.89) 1200℃試験体、海砂 (Ca/P=1.89) 1200℃試験体、本部石灰岩 (Ca/P=1.89) 1200℃試験体の細孔分布を図1から図4に示す。なお図中の太線は積分細孔分布、細線は微分細孔分布である。また表4に各1200℃試験体の細孔容積、メディアン径等の特性を示した。

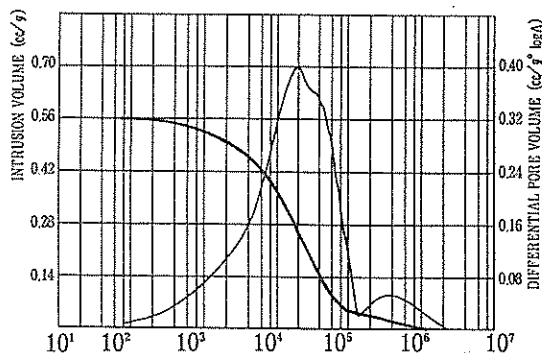


図1 A-2 1200°C試験体の細孔分布

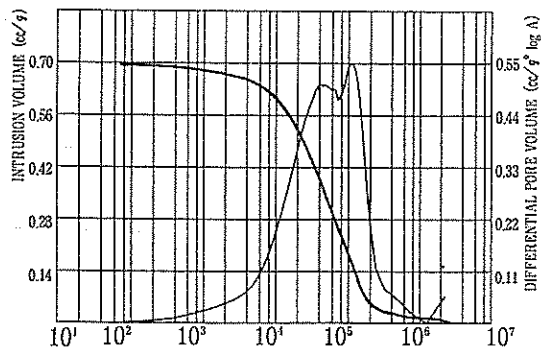


図2 B-2 1200°C試験体の細孔分布

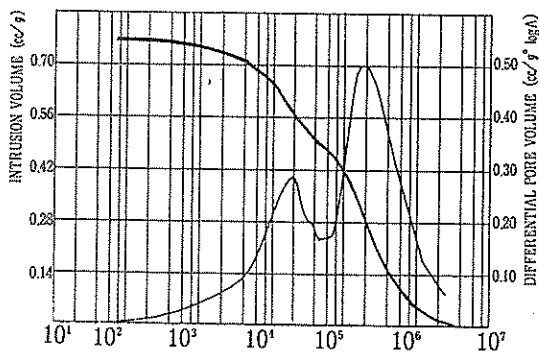


図3 C-2 1200°C試験体の細孔分布

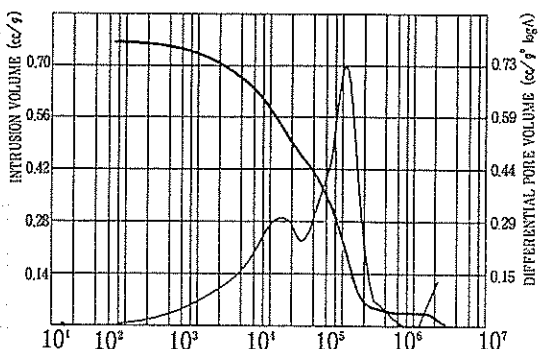


図4 D-2 1200°C試験体の細孔分布

表4 1200°C 試験体の特性

試料名	配合	Ca/P	石灰質試料 平均粒径	細孔容積	メディアン径	見掛 気孔率	かさ比重
コーラル	A-1	1.78	4.3 μm	0.57cc/g	3.0 μm	66.7%	1.02
	A-2	1.89	"	0.56 "	1.8 "	67.1 "	1.00
ハマサング	B-1	1.78	5.8 μm	0.65/g	4.9 μm	69.3%	0.96
	B-2	1.89	"	0.69 "	4.9 "	70.1 "	0.93
海砂	C-1	1.78	15.2 μm	0.75cc/g	14 μm	70.3%	0.90
	C-2	1.89	"	0.76 "	13 "	70.8%	0.88
本部石灰岩	D-1	1.78	9.9 μm	0.74cc/g	5.6 μm	69.6%	0.90
	D-2	1.89	"	0.76 "	5.1 "	70.4%	0.89

コーラル (Ca/P=1.89) 1200°C試験体は他の試験体と比較して細孔容積が小さくなっている。また、10 μm以下の細孔が大部分を占め、ブロードな細孔分布を示している。ハマサング (Ca/P=1.89) 1200°C試験体はコーラル (Ca/P=1.89) 1200°C試験体に比較して10 μm以上の細孔が多く、1 μm以下の細孔が少なくなっている。海砂 (Ca/P=1.89) 1200°C試験体は他の試験体と比較して10 μm以上の細孔多く、微細細孔分布は二つの極大値を持っている。本部石灰岩 (Ca/P=1.89) 1200°C試験体は海砂が (Ca/P=1.89) 1200°C試験体と似たパターンの細孔分布を示している。

表4に示したように細孔容積は0.56~0.76cc/gであり、見掛気孔率と高い相関を示している。またコーラルを原料とした試験体以外はCa/P=1.89試験体の方が細孔容積が大きい。細孔のメディアン径は1.8~14 μmで各試験体ともCa/P=1.78試験体の方が大きい。またメディアン径は石灰質試料の平均粒径が小さいほど小さくなっており、粒径の影響を受けていると思われる。

以下では孔径制御の可能性を探るために平均粒径の小さい試料を用いて水酸アパタイトを合成し、細孔分布等を制御した。

表5に平均粒径の違いによる試験体の細孔容積、メディアン径等の変化を示す。また平均粒径の小さい石灰質試料を用いて合成したコーラル (A'-2) 1200°C試験体、ハマサング (B'-2) 1200°C試験体、海砂 (C'-2) 1200°C試験体、本部石灰岩 (D'-2) 1200°C試験体の細孔分布を図5から図8に示す。

表5 石灰質試料の粒径の違いによる細孔容積、メディアン径等の変化

試料名	配合	石灰質試料 平均粒径	細孔容積	メディアン径	見掛 気孔率	かさ比重	収縮率
コーラル	A-2	4.3 μm	0.56cc/g	1.8 μm	67.1%	1.00	3%
	A'-2	2.5 "	0.51 "	1.4 "	61.0%	1.14	9"
ハマサング	B-2	5.8 μm	0.69cc/g	4.9 μm	70.1%	0.93	0%
	B'-1	3.6 "	0.64 "	2.1 "	69.2"	0.95	2"
海砂	C-1	15.2 μm	0.76cc/g	13 μm	70.8%	0.88	-1%
	C'-2	6.4 "	0.71 "	2.1 "	69.0"	0.91	1"
本部石灰岩	D-1	9.9 μm	0.76cc/g	5.1 μm	70.4%	0.89	0%
	D'-2	2.5 "	0.46 "	0.9. "	59.0"	1.24	11"

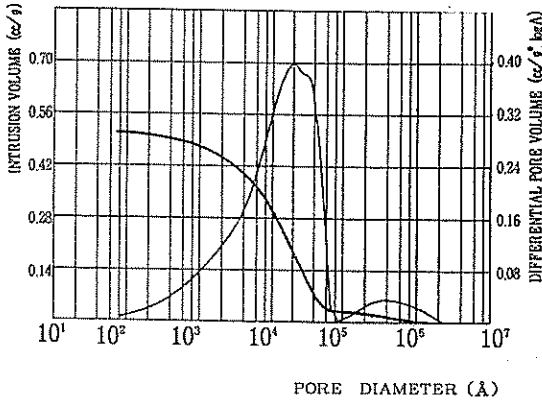


図5 A'-2 1200°C試験体の細孔分布

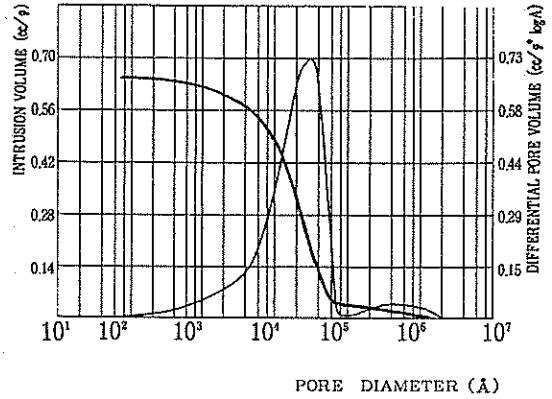


図6 B'-2 1200°C試験体の細孔分布

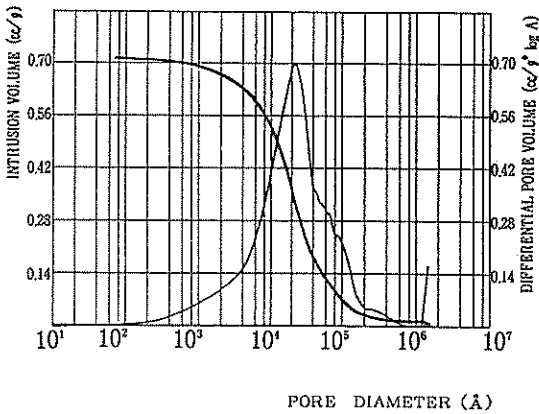


図7 C'-2 1200°C試験体の細孔分布

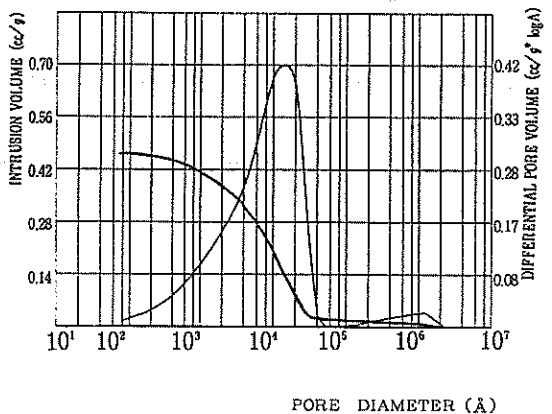


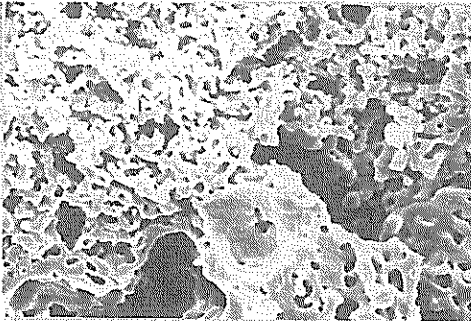
図8 D'-2 1200°C試験体の細孔分布

表5に示したように石灰質試料の平均粒径が小さくなると細孔容積が減少し、メディアン径も小さくなっており、メディアン径は明らかに石灰質試料の粒径の影響を受けている。また石灰質試料の粒径が小さくなると収縮率が大きく、見掛気孔率は小さくなるとともに、かさ比重は大きくなっている。

細孔分布を見ると石灰質試料の平均が小さくなると6 μm 以上の細孔が減少し、1 μm 以下の細孔が増加している。特に粒径の小さい石灰質試料を用いた海砂(C'-2)1200°C試験体、本部石灰岩(D'-2)1200°C試験体においては顕著に数 μm 以上の細孔が減少している。また石灰質試料の粒径の変化によって微分細孔分布も変化し、粒径の大きい石灰質試料を使用した試験体が微分細孔分布において二つの極大値を持つ特性を示しているのに対し、より粒径の小さい石灰質試料を用いた試験体においては一つの極大値を示している。このことから石灰質試料の粒径を変化させることによって孔径制御が可能であり、種々な孔径分布を持つ多孔体を合成できることを示唆している。

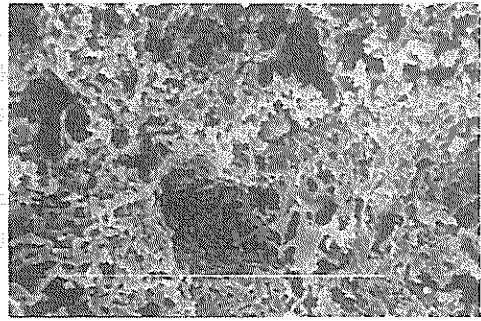
3. 3 試験体の電子顕微鏡観察

コーラル (A-2) 1200°C試験体、粒径の小さいコーラルを使用した (A'-2) 1200°C試験体、本部石灰岩 (D-2) 1200°C試験体、粒径の小さい本部石灰岩を使用した (D'-2) 1200°C試験体の電子顕微鏡写真を写真1から写真4に示す。



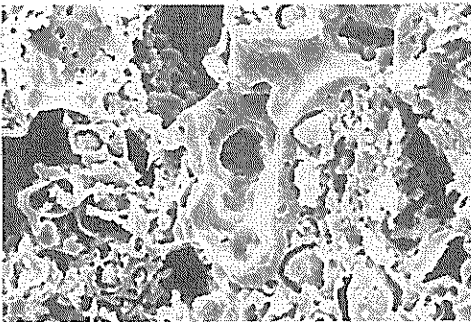
10 μm

写真1 A-2 1200°C試験体の電子顕微鏡写真



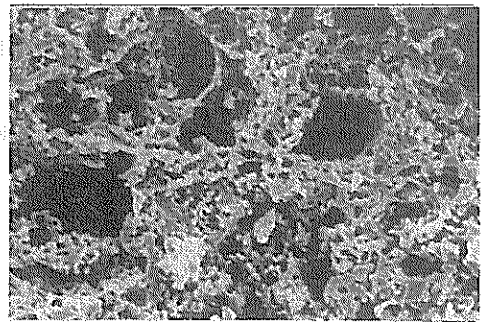
10 μm

写真2 A'-2 1200°C試験体の電子顕微鏡写真



10 μm

写真3 D-2 1200°C試験体の電子顕微鏡写真



10 μm

写真4 D'-2 1200°C試験体の電子顕微鏡写真

電子顕微鏡写真より、石灰質試料の粒径が小さいコーラルを使用した (A'-2) 1200°C試験体、粒径の小さい本部石灰岩を使用した (D'-2) 1200°C試験体では、1 μm以下の細孔が増加しているのが観察される。粒径の小さい石灰質をCa源とした試験体の細孔分布では10 μm以上の細孔はほとんど測定されていないが、電子顕微鏡写真では10 μm程度の細孔も認められ、細孔の形状がボトルネックの状態にあり、そのため細孔分布の測定法において見かけ上10 μm程度の細孔は測定されていないものと考えられる。

4. まとめ

沖縄に産する石灰質資源の高付加価値化を図るため「コーラル等を原料とするポーラス水酸アパタイトの研究開発」について検討した結果以下のことがわかった。

- 1) コーラルなど石灰質試料とリン酸水素二アンモニアを混合、加圧成形したのち、水蒸気中で加熱反応させた結果、気孔率70%前後、かさ比重1.0以下の多孔体が得られた。
- 2) 試験体の合成鉱物は、 β -TCPと水酸アパタイトであったが、コーラル、ハマサンゴ、本部石灰岩とリン酸水素二アンモニウムをCa/P=1.89で配合し、1200°C加熱反応させた結果、 β -TCPは消失し殆ど水酸アパタイトに移行した。
- 3) 試験体の細孔容積は0.56~0.76cc/gであり、見掛気孔率と高い相関を示している。また細孔分布はブロードは分布を示し、10 μ m以下の細孔が大部分を示している。
- 4) 試験体は石灰質試料の平均粒径が小さくなると6 μ m以上の細孔が減少し、1 μ m以下の細孔が増加する。また細孔容積は減少する。
- 5) 試験体のメディアン径は石灰質試料の粒径の影響を受けており、石灰質試料の粒径を変化させることによりポーラス水酸アパタイトの孔径制御可能である。

参考文献

- 1) 照屋善義、宜野座俊夫、与座範弘、花城可英：地域鉱物資源の利用技術と開発研究 14~33
沖縄県工業試験場 (1990)
- 2) 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 1987
- 3) 花城可英、与座範弘、宜野座俊夫、照屋善義：コーラルのファイン素材化技術に関する研究
沖縄県工業試験場研究報告第17号 1989
- 4) 花城可英、照屋善義：県産石灰質資源の特性 沖縄県工業試験場研究報告第14号 1986

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。