

## コーラルのファイン素材化技術に関する研究

窯業室 花 城 可 英  
与 座 範 弘  
宜野座 俊 夫  
照 屋 善 義

### 1. はじめに

沖縄県は亜熱帯地方に属し、現生さんご、コーラル（琉球石灰岩）、古生代石灰岩等多種多様な石灰岩が賦存している。これらの石灰岩は古生代石灰岩である本部石灰岩がセメント原料として利用されている他は殆ど工業原料として使用されておらず、骨材・石材・路盤材等付加価値の低い製品として使用されている。またこれら石灰岩の用途は公共工事関連の消費が主であり、今後需用の増加は見込めない状況にある。そのため、新規需用の開拓、高付加価値製品の開発が求められている。

そこで本県に賦存する石灰質資源の高付加価値化を目的に多孔質水酸アパタイトの合成を試みた。

水酸アパタイトはリン酸カルシウム系化合物で歯や骨の主成分である。生体親和性が良好であることから人工歯骨等の生体材料<sup>1)</sup>として最近注目を集めている。またタンパク質等有機化合物を吸着するところから高速液体クロマトグラフィーのカラム充填材<sup>2)</sup>、あるいは酵素の担体として使用されている。そのほかアルコール類の脱水素触媒<sup>3)</sup>、フッ素イオンや重金属イオンのイオン交換体として利用されている。

水酸アパタイトの合成法<sup>4)</sup>としては a)  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{2-}$ の各溶液を混合して、沈澱させて後、熟成して水酸アパタイトを得る。 b) リン酸カルシウム類を加水分解して水酸アパタイトへ転化させる。 c) 水熱合成 という湿式合成法と  $\text{Ca}$  塩と  $\text{PO}_4$  塩とを混合し水蒸気雰囲気中で  $1000^\circ\text{C}$  以上で加熱反応させる乾式合成法がある。また、多孔体を得るためには粉体の粉末度を選定して焼結させたり、粉体と有機物を混合し、焼結とともに有機物を分解させたりする必要がある。

本研究では石灰質試料とリン酸塩を混合、成形した後、水蒸気雰囲気中で加熱反応させることにより、一気に多孔質水酸アパタイト焼結体を得ることができたので報告する。

なお本研究は九州工業技術試験所が先導する重要地域技術開発研究事業「石灰のファイン素材化技術の研究開発」の共同研究としておこなったものである。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 原料について

実験に使用した石灰質試料の名称と採取地<sup>5)</sup>を表1に示す。

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	本部町山川	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

表1に示した石灰質試料を振動ミル（HEIKO TI-100）で粉砕し供試料とした。リン酸塩は関東化学社製特級リン酸水素二アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ）を使用した。石灰質試料はJIS M8850に準じて化学組成を求め、粉末回折X線法により鉱物組成を調べた。また供試料の粒径を島津製作所「粒度分布測定装置 SA-CP3L」により求めた。

## 2. 2 水酸アパタイトの合成方法

水酸アパタイトの乾式合製法においてCaO分を過剰に加えておく<sup>4)</sup>と反応が促進されるため、水酸アパタイトのCa/P=1.67よりCaO過剰になるように石灰質試料とリン酸水素二アンモニウムを重量比1:0.73（配合番号1）あるいは1:0.70（配合番号2）の割合で混合した。これを成形圧800 kg/cm<sup>2</sup>でプレスし12mmφの成形体とした。これを図1に示した装置を使用し水蒸気雰囲気中1100℃、1150℃、1200℃の温度において6時間加熱反応させた。加熱反応後、未反応のCaOを10% NH<sub>4</sub>Cl溶液により除き試験体とした。また水酸アパタイトのX線回折ピークだけが確認できた試験体については反応時間を3時間、1時間と変えてみた。

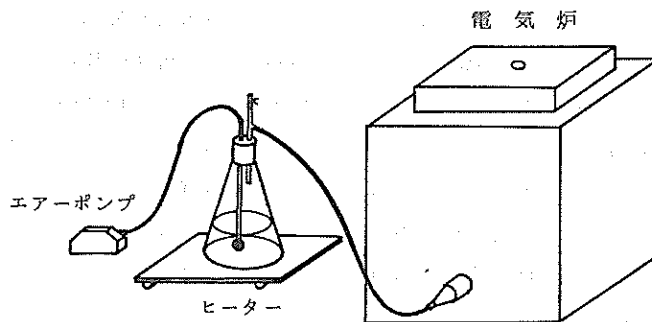


図1 加熱反応装置

## 2. 3 試験体の試験方法

### 1) 気孔率、かさ比重

水置換法により見掛け気孔率、かさ比重を求めた。

2) 電子顕微鏡観察

明石製作所製 走査電子顕微鏡 ALPHA-9 を使用して行った。

3) 鉱物組成

理学電気社製 ガイガーフレックス X線回折装置を使用し粉末 X線回折により測定した。

4) 赤外線吸収スペクトル

日本分光工業社製 FT/IR-8000 を使用し KBr 法により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 石灰質試料

石灰質試料の化学組成を表 2 に、鉱物組成、平均粒径を表 3 に示す。

表 2 石灰質試料の化学組成

	試料名	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig.Loss
A	コーラル	54.6 %	0.5 %	0.22 %	0.09 %	0.35 %	0.02 %	0.02 %	43.4 %
B	ハマサンゴ	51.8	-	0.05	0.02	0.11	0.58	0.03	44.5
C	海砂	50.6	0.3	0.06	0.02	2.6	0.48	0.03	44.5
D	本部石灰岩	55.0	0.2	0.14	0.05	0.53	0.01	0.02	43.2

表 3 石灰質試料の鉱物組成、平均粒径

	試料名	鉱物組成	平均粒径
A	コーラル	カルサイト	4.3 μm
B	ハマサンゴ	アラゴナイト	5.8 μm
C	海砂	アラゴナイト、高マグネシウムカルサイト	15.2 μm
D	本部石灰岩	カルサイト	9.9 μm

試料 A (コーラル) は琉球石灰岩としては比較的純度が高く CaO は 54.6 % である。しかし他の試料と比較すると SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が若干多くなっている。鉱物組成はカルサイトである。またポーラスで軟質であるためよく粉砕されており平均粒径が他の試料より若干小さくなっている。

試料 B (ハマサンゴ) は現生さんごでさんご骨格がそのまま残っている。CaO がやや少なく、Ig.Loss が多くなっており水分、あるいは有機物の影響が考えられる。また他の試料と比較して SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO が少なく、Na<sub>2</sub>O が多い。鉱物組成はアラゴナイトである。

試料 C (海砂) はさんご片、貝片、有孔虫等が混ざっている。他の試料と比較して CaO が低く、

MgO が非常に多いのが特徴である。また同時に Na<sub>2</sub>O、Ig. Loss が多い。鉱物組成はアラゴナイトと高マグネシウムカルサイトが混ざっている。平均粒径は試料中で最も大きい。

試料D（本部石灰岩）は結晶質の石灰岩である。CaO が 55.0 % と試料中で最も多く、コーラルより不純物が若干少ない。鉱物組成はカルサイトである。平均粒径はコーラルより大きい。

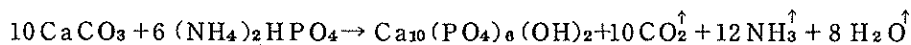
### 3. 2 試験体の見掛け気孔率とかさ比重

試験体の加熱反応温度による見掛け気孔率とかさ比重の変化を表 4 に示す。

表 4 試験体の見掛け気孔率とかさ比重

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

試験体において、水酸アパタイトが生成すると下記のような反応式になる。



つまり CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、が加熱することにより大気中へ飛んで行くため試験体は破壊されないまま多孔質になると考えられる。また成形体においては水酸アパタイトの Ca/P = 1.67 より CaO 過剰であるため加熱反応後は未反応の CaO が存在し、最終的に 10 % NH<sub>4</sub>Cl 溶液で取り除かれるためさらに多孔質になると考えられる。

気孔率は 66.7 % ~ 71.6 % の範囲にあり多孔体となっている。またかさ比重は一部の試験体を除くと 1 以下となっている。

各試験体とも Ca/P の大きい配合番号 2 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共に気孔率は小さくなり、かさ比重は大きくなっている。

コーラルを使用した A 配合は他の配合と比較して気孔率が小さく、かさ比重が大きくなっている。これは A 配合の試験体が他の試験体と異なり若干収縮しているためと、コーラル中の不純物及び粒度の影響が考えられる。

### 3.3 電子顕微鏡観察

配合番号2の1200℃加熱反応試験体の電子顕微鏡写真を写真1～写真8に示す。

各試験体とも数10μmオーダーの細孔がランダムに存在しているのが観察できる。この細孔は脱CO<sub>2</sub>、脱NH<sub>3</sub>の跡と考えられ、さらに試料を粉碎すれば数10μmオーダーの細孔は小さくなると考えられる。

写真2、写真3に示すようにA-2、B-2配合の試験体では網目状構造が広がり1μm以下の細孔が数多く観察できる。気孔率等には各試験体とも大差はなかったが、微細構造には差がみられA-2、B-2配合の試験体に網目状構造が多くみられるところから原料の粒径等の影響が考えられる。

### 3.4 X線回折

#### 3.4.1 試験体の反応温度の違いによるX線回折結果

試験体の反応温度の違いによるX線回折結果の変化を図2から図9に示す。

各試験体とも結晶性のよい水酸アパタイトを主とし、反応温度の高い一部の試験体を除くとβ-TCP ( $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)の回折ピークも認められる。また配合番号1よりCa/Pの高い配合番号2の方がβ-TCPの回折ピークが小さくなっており、CaCO<sub>3</sub>をより過剰に加えているため水酸アパタイトの生成が促進されていると考えられる。

図2、3に示したようにA配合は反応温度1100℃、1150℃の試験体ではβ-TCPの回折ピークに変化がみられず、反応温度1200℃の試験体でβ-TCPの回折ピークが減少している。A-2配合1200℃加熱反応試験体はβ-TCPの回折ピークが認められず水酸アパタイトとなっている。

図4、5に示したようにB配合は反応温度1100℃試験体では比較的β-TCPの回折ピークが大きい。反応温度の上昇と共に急激にβ-TCPの回折ピークが減少している。他の配合より反応性がよく、B-2配合1200℃加熱反応試験体で水酸アパタイトとなっているだけでなく、B-1配合1200℃、B-2配合1150℃加熱反応試験体でもβ-TCPの回折ピークは痕跡程度である。

図6、7に示したようにC配合は加熱温度による回折ピークに変化がほとんど見られない。また水酸アパタイトの回折ピークが若干高角度よりに移動している。これは海砂中にMgOが多いためであると考えられる。

図8、9に示したようにD配合はA配合と同様に1100℃、1150℃加熱反応試験体の回折ピークに変化はなく1200℃加熱反応試験体でβ-TCPの回折ピークが減少し、D-2配合1200℃加熱反応試験体で水酸アパタイトとなっている。またD配合の方がA配合よりβ-TCPの回折ピークが小さくなっている。これは試料中の化学組成の差が影響し、不純物の少ないD配合の方が反応性がよくなっていると考えられる。

以上のようにC配合を除くと加熱反応温度の上昇と共にβ-TCPが水酸アパタイトへ移行し、A-2、B-2、D-2配合1200℃加熱反応試験体において多孔質水酸アパタイト焼結体となっている。

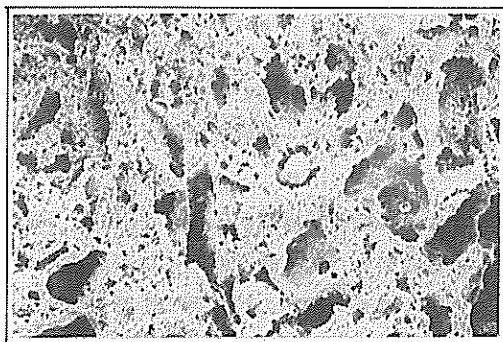


写真1 A-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 50 μm

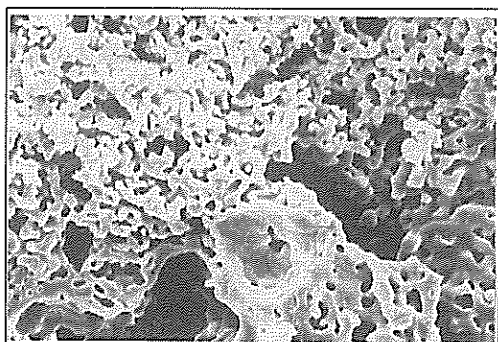


写真2 A-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 10 μm

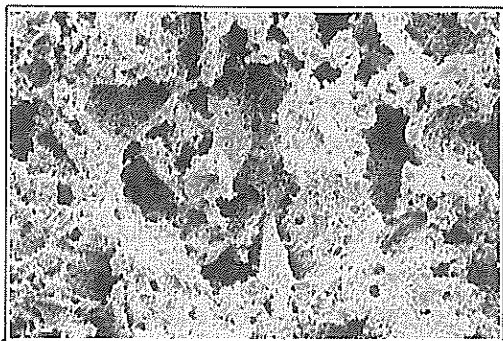


写真3 B-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 50 μm

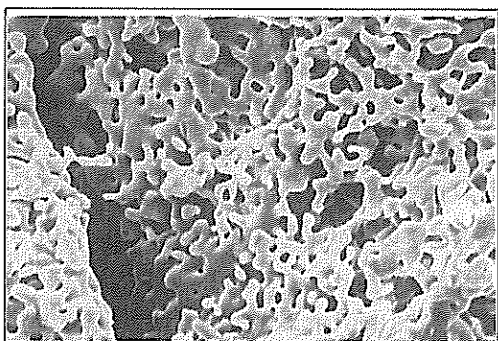


写真4 B-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 10 μm

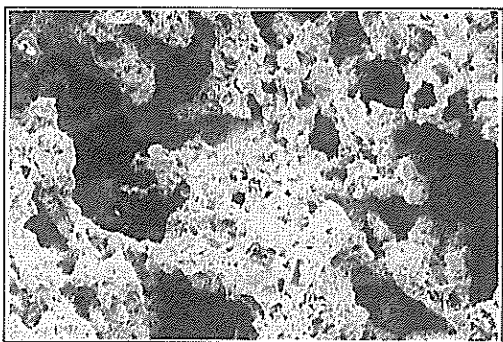


写真5 C-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 50 μm

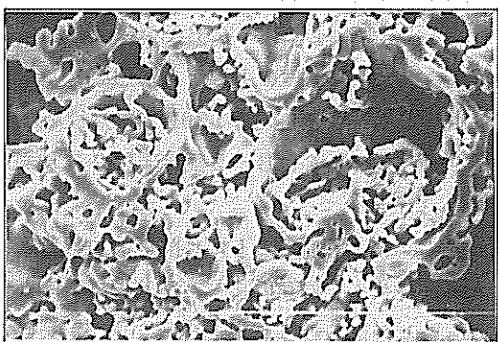


写真6 C-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 10 μm

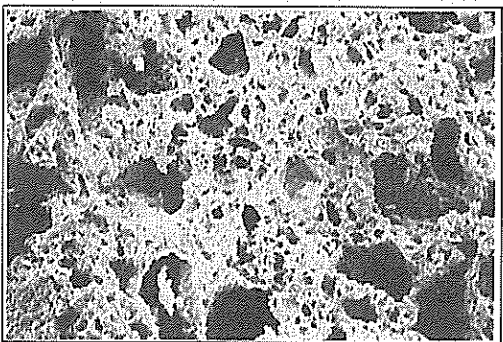


写真7 D-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 50 μm

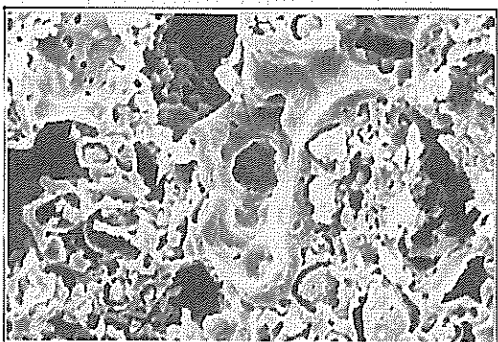


写真8 D-2 1200°C試験体の  
電子顕微鏡写真 10 μm

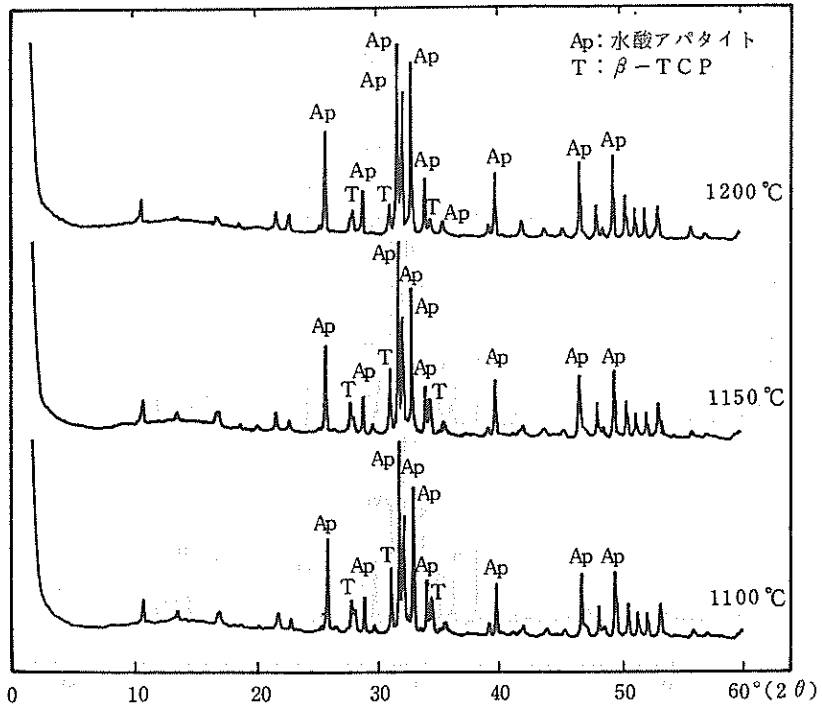


図-2 A-1配合のX線回折図

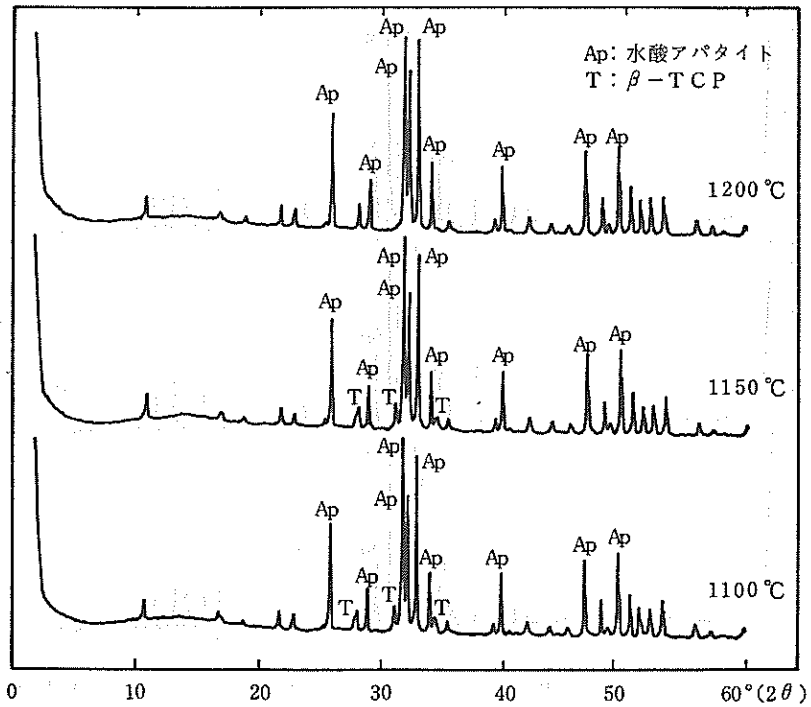


図-3 A-2配合のX線回折図

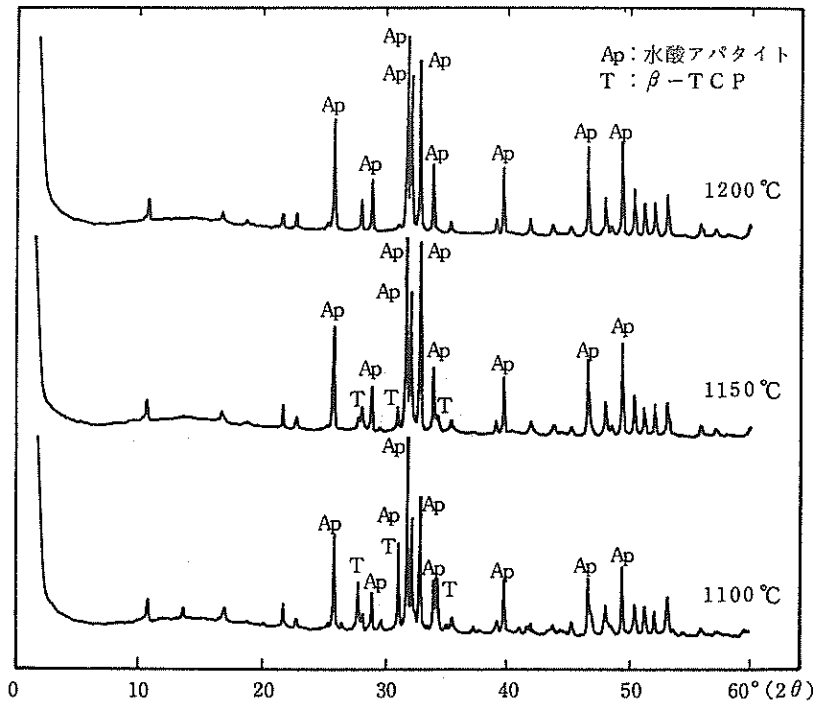


図-4 B-1 配合のX線回折図

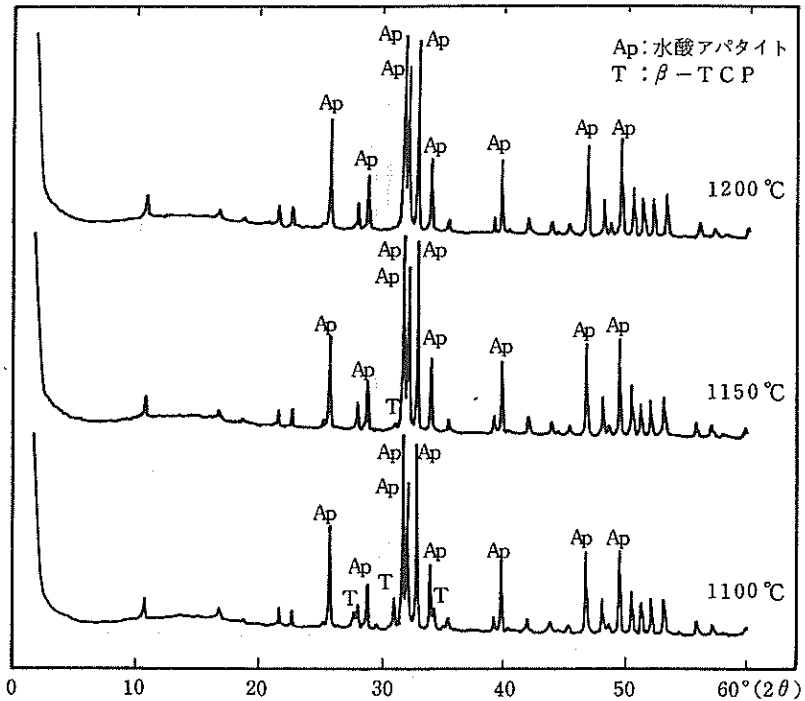


図-5 B-2 配合のX線回折図



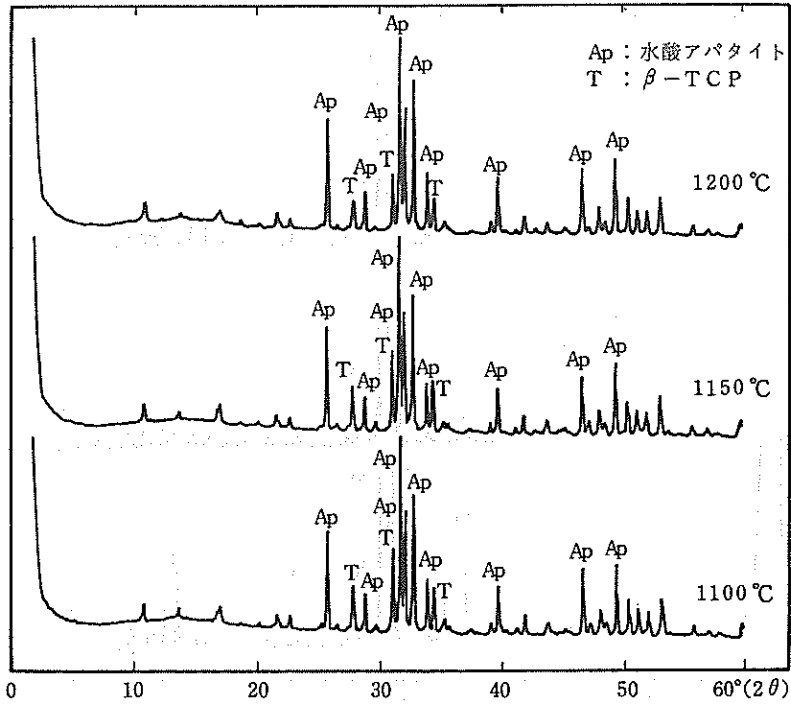


図-6 C-1 配合のX線回折図

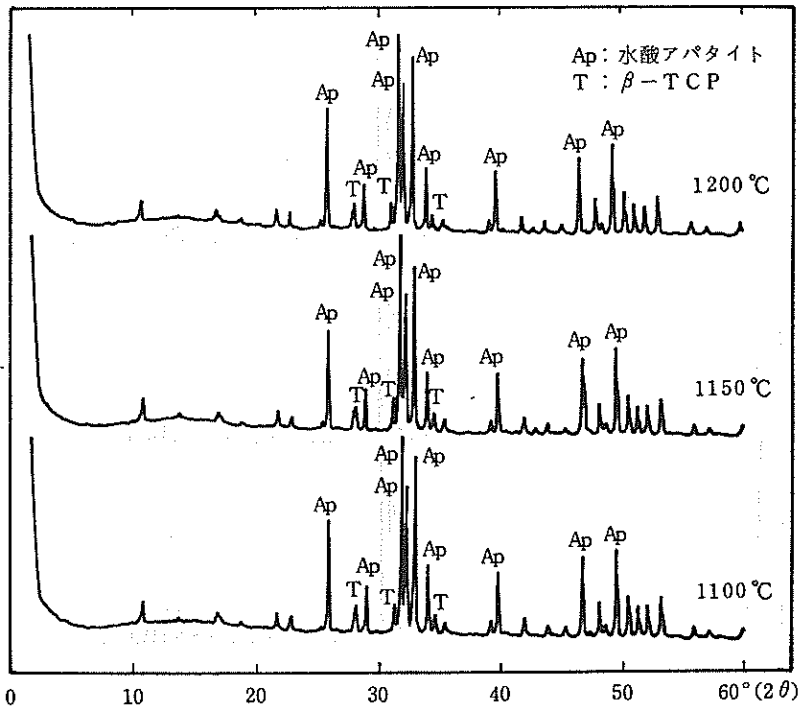


図-7 C-2 配合のX線回折図

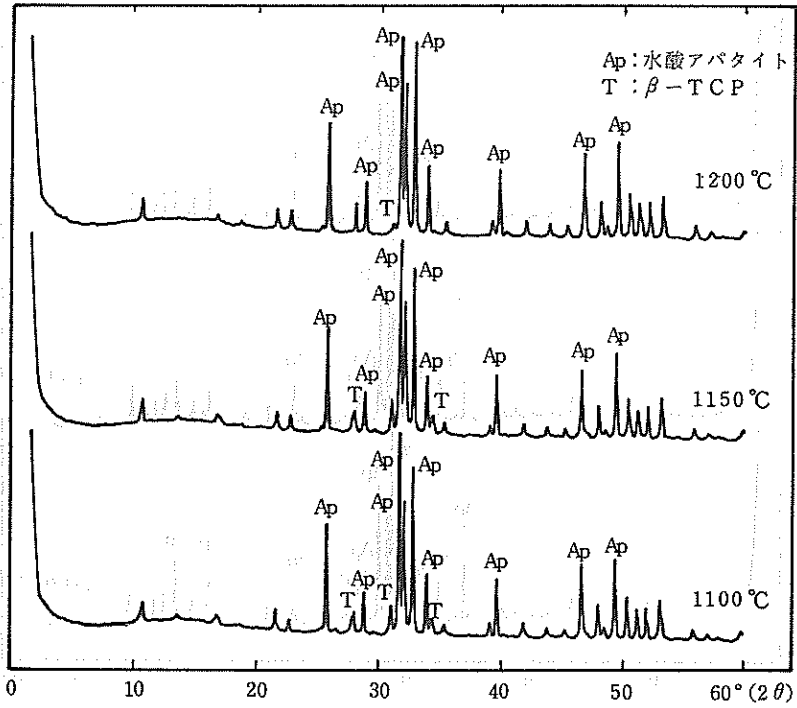


図-8 D-1配合のX線回折図

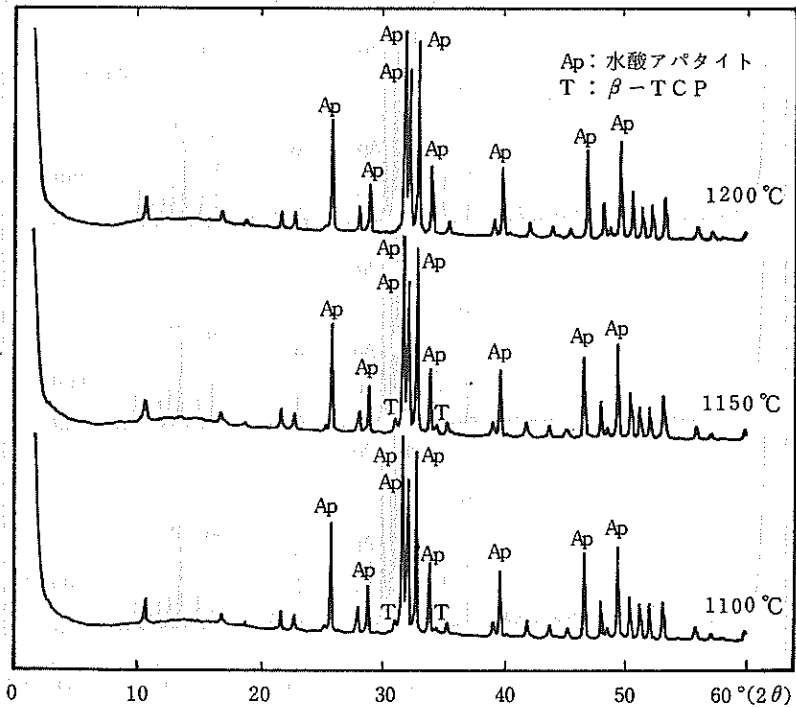


図-9 D-2配合のX線回折図

### 3.4.2 試験体の反応時間の違いによるX線回折結果

水酸アパタイトの回折ピークだけが認められるA-2、B-2、D-2配合の1200℃加熱反応試験体について反応時間による変化を調べた。

このうちA-2配合の反応時間によるX線回折結果を図10に示す。

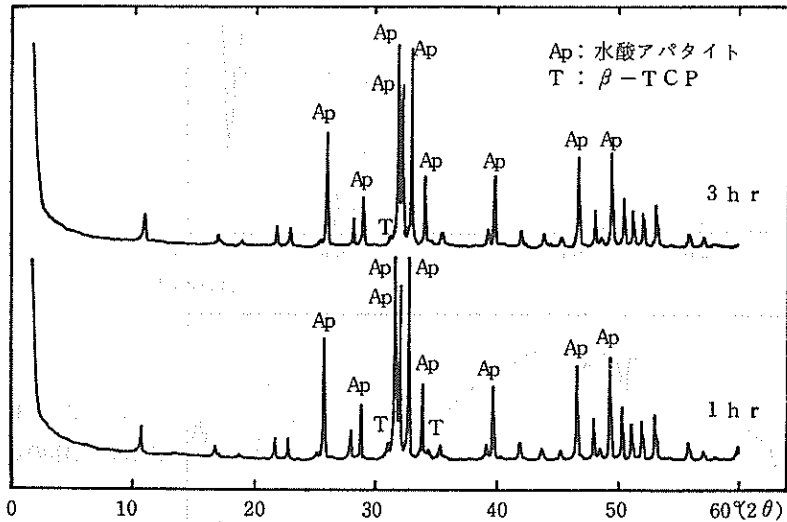


図-10 A-2配合の加熱時間の違いによるX線回折図

A-2配合は3時間反応においてもまだわずかに $\beta$ -TCPの回折ピークは認められるものの反応時間が長くなると共に $\beta$ -TCPの回折ピークは減少しており、反応時間と共に $\beta$ -TCPから水酸アパタイトへの反応が進んでいることがわかる。

### 3.5 赤外線吸収スペクトル

X線回折結果で水酸アパタイトの回折ピークのみが確認できる試験体について赤外線吸収スペクトルを測定した。

A-2、B-2、D-2配合1200℃加熱反応試験体の赤外線吸収スペクトルを図11～図13に示す。

図に示した試験体はいずれも水酸アパタイト特有の $3600\text{ cm}^{-1}$ 、 $630\text{ cm}^{-1}$ 付近のOH基のピーク、 $1100\text{ cm}^{-1}$ 、 $1040\text{ cm}^{-1}$ 、 $960\text{ cm}^{-1}$ 、 $600\text{ cm}^{-1}$ 、 $570\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{PO}_4^{2-}$ 基のピークが認められる。また $2400\text{ cm}^{-1}$ 付近には $\text{CO}_2$ のピークが認められるが、これは大気中で実験しているため、 $\text{CO}_2$ が混入していると考えられる。反応性の若干落ちるA-2配合試験体において $\text{CO}_2$ のピークが小さくなっている。

$2000\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークについては同定できなかった。

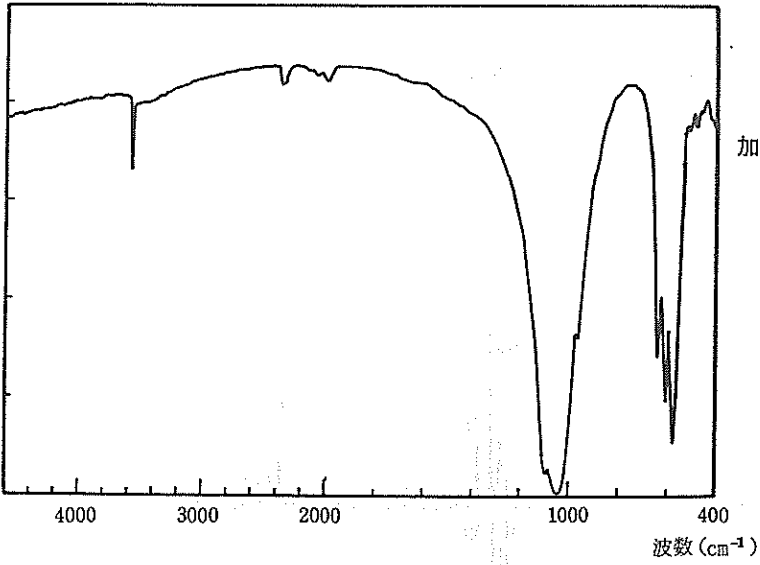


図-11 A-2配合 1200℃  
加熱試験体の赤外線吸収スペクトル

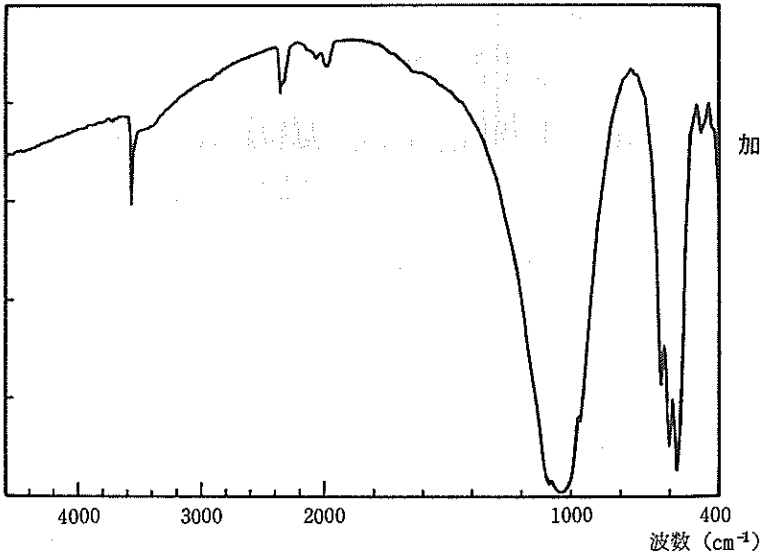


図-12 B-2配合 1200℃  
加熱試験体の赤外線吸収スペクトル

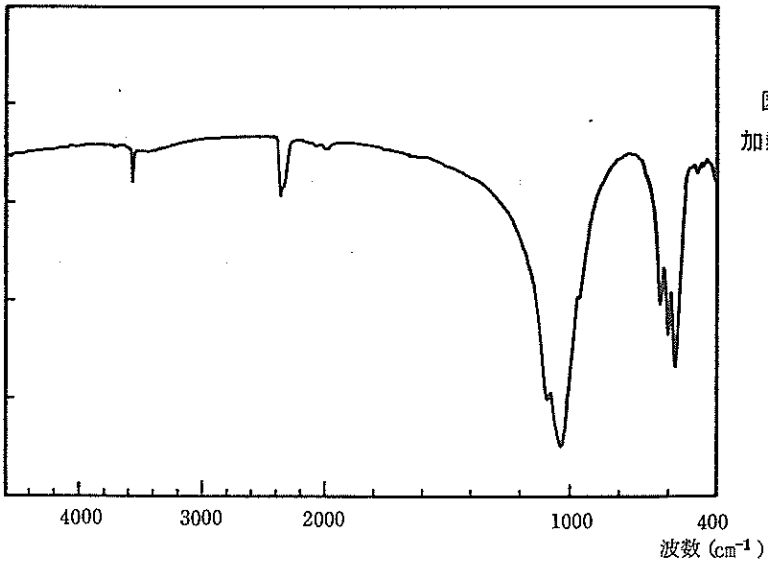


図-13 D-2配合 1200℃  
加熱試験体の赤外線吸収スペクトル

#### 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多孔質水酸アパタイトの合成について検討し以下の結果を得た。

- 1) コーラル等石灰質試料とリン酸水素二アンモニウムを混合、成形した後、水蒸気雰囲気中で加熱反応させることにより、気孔率70%前後、かさ比重1以下の多孔体を得ることができた。
- 2) 試験体には数10  $\mu\text{m}$  オーダーの細孔がランダムに存在しており多孔質である。またA-2、B-2配合の試験体では網目状の構造が見られた。
- 3) 試験体はX線回折により水酸アパタイトと $\beta$ -TCPの生成が確認できた。
- 4) 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重量比で1 : 0.70で配合し、1200°Cで加熱反応させた試験体において $\beta$ -TCPの回折ピークが認められず試験体は水酸アパタイトとなっている。
- 5) 上記試験体において赤外吸収スペクトルは水酸アパタイト特有の3600  $\text{cm}^{-1}$ 、630  $\text{cm}^{-1}$  付近のOH基のピーク、1100  $\text{cm}^{-1}$ 、1040  $\text{cm}^{-1}$ 、960  $\text{cm}^{-1}$ 、600  $\text{cm}^{-1}$ 、570  $\text{cm}^{-1}$  付近の $\text{PO}_4^{2-}$ 基のピークのほか2400  $\text{cm}^{-1}$  付近に $\text{CO}_2$ のピークが認められる。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、御指導と助言をいただいた、九州工業技術試験所 資源開発部部长 陣内和彦氏、主任研究官 鋤本峻司氏を始め資源化学課の方々に深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 赤尾 勝 : アパタイト系生体材料 セラミックス 20 1985 No.12
- 2) 川崎 力 : ハイドロキシアパタイト結晶粒子を充てん剤とする高速液体クロマトグラフィーセラミックス 20 1985 No.3
- 3) 門間英毅 : ファインセラミックスとしての水酸アパタイト 工業材料 28 巻 10 号
- 4) 金沢孝文 他 : アパタイトの材料化学 石膏と石灰 No.210 1987
- 5) 花城可英、照屋善義 : 県産石灰資源の特性 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。