

アパタイト/ジルコニア複合層焼結体フィルターの作製

小澤正邦・川越理史

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Fabrication of apatite/zirconia layer composite filter

Masakuni Ozawa, Satoshi Kawagoe

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29, Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

The solid state reaction and sintering in the composite, which was formed by powder mixture, dry-pressing compaction and tape cast process, were examined for the purpose of producing a layered hydroxyapatite/zirconia ceramic filter. The solid state reaction between hydroxyapatite and zirconia occurred in a limited region at interface in a layered composite body. After sintering of the layer composites from powder pressing and slip casting, the significant deformation of composite bodies was observed, depending on sintering temperatures. By selecting a sintering temperature, we formed a layer ceramic composite of hydroxyapatite/zirconia exhibiting flat film shape. The tape cast process was useful for making a porous sintered composite of hydroxyapatite and zirconia. The porous composite showed the removal property of aqueous lead from wastewater without deformation and dissolution in a ceramic..

[Received February 13, Accepted February 24,2005]

1 はじめに

ハイドロキシアパタイト(HA)は骨や歯の無機質の主体をなすものとして知られ、バイオセラミックスとして骨充填置換剤、人工骨などに向けた研究開発が進められ、すでに市販された製品もある。HA 焼結体は人工骨としてじかに使うにはさまざまな問題があるため、その開発には多大な努力と高い技術が必要とされる。最近、その生体適合性に優れる特性を生かして HA をバイオセラミックス以外の用途にも研究が進められている。

HA のほかの機能特性として吸着性やイオン交換特性があげられる。イオン交換は HA 中の Ca^{2+} が、常温、常圧で水溶液中の他の陽イオンと交換する現象である。 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} などの重金属イオンや、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} などの重金属イオンが置換されると報告されている。この特性を利用して、排水中からこれらの有害イオンを取り除く除去剤としての応用が研究されている。HA は純水にもわずかに溶解弱アルカリ性を呈する。アルカリ水には溶けにくい酸性水には溶解、重金属を含む排水は多くの場合酸性溶液となるため、上記のイオン交換性を活用する以前に、侵食されて、HA

本来の性質を失いやすい。また、HA の除去剤、吸着剤として粉末のまま使用されている。しかし、粉末の状態での使用は高い比表面積をえられるという利点があるものの、部材として安定性に劣り、上記のような酸性溶液中での耐食性に問題という欠点があり、長期に実際の使用に用いることが難しい。そこで HA を多孔体として成形、焼結する事により、高い比表面積を持ち、簡易性や利便性、耐食性を補ったセラミックスフィルターが望まれる。

本研究ではおもに耐腐食性に対処するための技術として、ジルコニアとの複合化を検討する。 ZrO_2 は高強度・高靱性セラミックスとして知られる。同時に酸に対する高い耐性も有している。このことから、HA と複合化することにより、高い機能特性を持ち、同時に力学的性能を補った、セラミックスフィルターを作製する事ができる可能性がある。

2 実験

2.1 原料

水酸化カルシウムとリン酸による湿式法で合成した HA: $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (Ca/P 比=1.67) の

粒状粉末を原料に用いた。乳鉢ですりつぶし 100 μm 以下にふるい分けした。ジルコニア原料には TZ-2Y (東ソー製) を用いた。

2. 2 HA-ZrO₂ 混合焼結体の作製

2 種類の原料粉末をエタノール中でボールミル混合後、乾燥させ HAp-ZrO₂ 混合粉を得た。混合粉を金型に入れ一軸加圧成形を行った。成型体を 1100~1300°C の各保持温度で 3 時間保持、焼成し、焼結体を得た。

2. 3 HA-ZrO₂ 層状焼結体

HA 粉末、つぎに ZrO₂ 粉末を金型に入れ、一軸加圧を行うことにより、HA と ZrO₂ の二層構造を持つ成型体を作製した。層の厚さは、体積比で HA: ZrO₂ が 1:2 になるように設定した。その後 1100~1300°C の各保持時間で焼成し、焼結体を得た。乾式成形を用いて、層状構造の HAp-ZrO₂ 系複合セラミックスを成型し、焼結温度や反応などの評価もおこなった。

2. 4 ドクターブレード成形

それぞれ粉末に対して適当量の水、結合剤、可塑性剤、分散剤を加え、よく混合後、さらにボールミル混合した。結合剤と可塑性剤は 2~3 回に分けて混合するなど工夫した。詳しい条件は別報で報告する。ドクターブレード装置を用いて、HA-ZrO₂ 二層膜を成形した。得られたシートは、室温乾燥または凍結乾燥した。乾燥したシートを 650°C で脱脂後 1100~1300°C で焼結した。

2. 5 分析評価

生成相の同定に粉末 X 線回折計 Rigaku RINT-2200 を用いた。焼成体の微構造観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6100 (日本電子) を使用した。破断面および断面を包埋したアクリル樹脂を切り出し SEM 観察に用いた。

2. 6 鉛除去試験

フィルターの浄化特性を調べるため、濃度 0.25 mM の硝酸鉛を溶解した酸性水溶液を用い、この溶液をフィルター面に 5 回繰り返し流通させた。フィルター通過後の水溶液の鉛濃度を ICP 分析装置に (SPS7800 セイコーインスツUMENT) によって分析した。

3 結果と考察

3. 1 HA-ZrO₂ 混合焼結体における反応

Fig. 1 に各焼結温度ごとの X 線回折結果を示す。1000°C、1100°C の焼成温度では、正方晶 ZrO₂ と HA それぞれの相を保っていると思われる。焼成温度が 1200°C を越えると、ZrO₂ と HA のピーク強

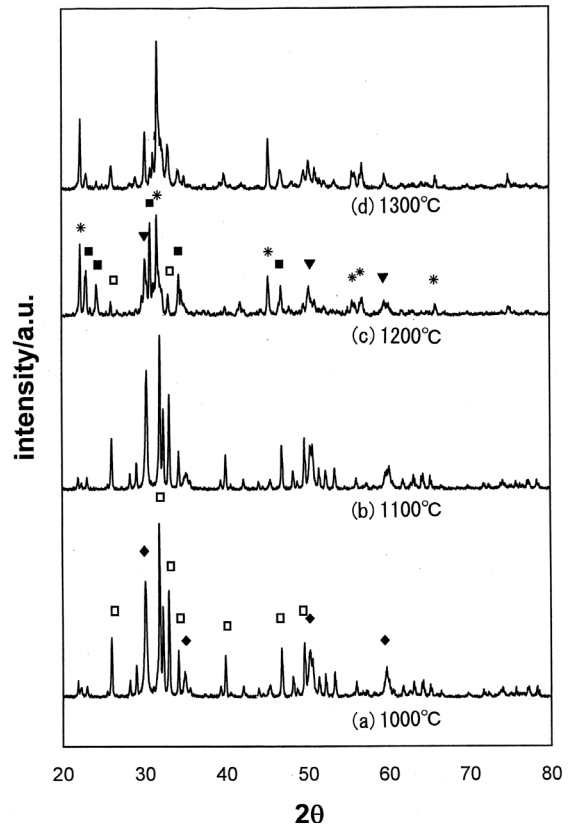
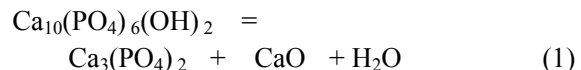


Fig. 1. X 線回折図形 ハイドロキシアパタイトとジルコニア混合焼結体の (a)1000°C, (b)1100°C, (c)1200°C, and (d)1300°C で各 1 時間熱処理後のデータ。□: hydroxyapatite, ◆: ZrO₂(tetragonal), ■: α -TCP, *: CaZrO₃, ▼: ZrO₂(cubic).

度は小さくなり、三リン酸カルシウム (TCP) と CaZrO₃ が生成した。さらに温度が 1300°C で CaZrO₃ のピーク強度が大きくなっている。使用した HA は単独では 1300°C での焼成でも TCP に変化しなかったことから、TCP への変化は ZrO₂ との反応が関与したものと考えられる。また CaZrO₃ はその組成などからも、ZrO₂ と TCP あるいは HA との反応の結果生成されたものだと考えられる。

HA-ZrO₂ 系の焼結反応では 1150°C 以上で反応 (1) により HA が分解されると報告されている。



本研究の HAp-ZrO₂ 混合粉体の加熱過程においては X 線回折による CaO が検出されず、CaZrO₃ が生成した。1200°C から 1300°C の焼成試料では、CaZrO₃ のピーク強度が増加することから HA-ZrO₂ 間の反応により、CaZrO₃ が生成し、さらに温度上昇とともに反応が進んでいることが考えられる。1300°C では HA のピーク強度の顕著な

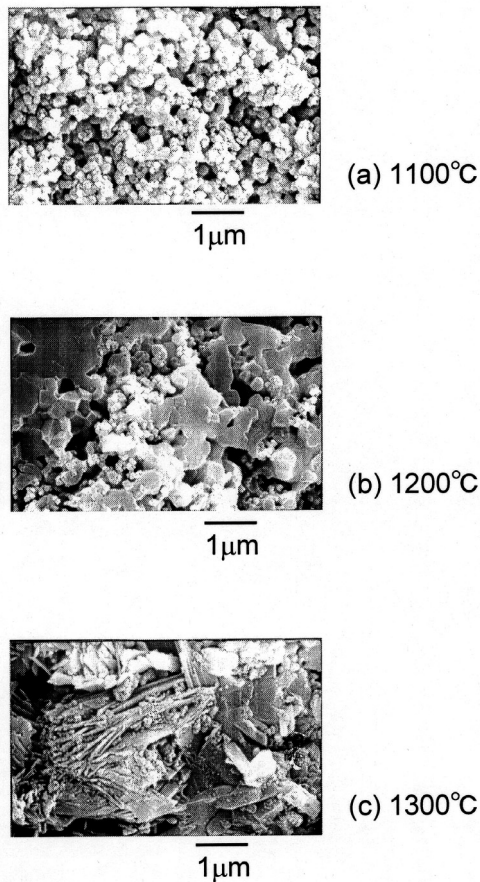


Fig. 2. ハイドロキシアパタイトとジルコニア混合焼結体の破断面の SEM 写真。焼結温度 (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°Cでそれぞれ 1 時間保持。

減少は見られず TCP のピークの減少が見られるため、 CaZrO_3 への生成においては ZrO_2 と HAp の反応に加えて ZrO_2 と TCP の反応もおきている可能性がある。

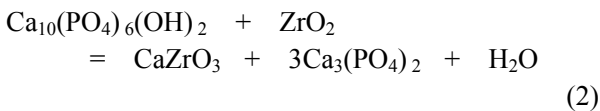


Fig.2 に各保持温度で焼成した複合焼結体の破断面の二次電子像を示す。1100°Cで十分ではないが緻密化が始まっている。1200°Cでは、形態の異なる組織の混在となっており、一部焼結しているので多孔質状体にある。1300°Cでは新たな結晶が成長するとともに緻密化が進んでいる。この結晶は XRD および SEM 中での分析等から CaZrO_3 であると推定される。

3. 2 HA-ZrO₂ 二層構造焼結体

Fig.3 に二層焼結体の 1100~1300°C焼成後の試料の写真を示す。二層構造焼結体試料の特徴は、試料全体の湾曲が見られることである。HA と ZrO_2 の焼結開始温度や熱膨張率、焼結性の違いによって、界面での歪が生ずることが予想される。1100°Cでの焼結体が HA 側、1300°Cでの焼結体では ZrO_2 側に湾曲した。焼結挙動を熱収縮率で調べると、HA の緻密化が 1100°C付近ではじまるが、 ZrO_2 の緻密化はあくれて 1200°C以上で急速に進む。また、最終到達密度は HAp 焼結体で低く、 ZrO_2 (TZ-2Y)で高い。これらの要因が焼結体の湾曲をもたらしていると考えられるが、詳細なメカニズム解明にはさらに検討が必要である。1100°Cと 1300°Cの焼結体では層同士の結合性が小さくはく離しやすかった。しかし 1200°Cの焼結体は比較的強度に優れ、ハンドリングには十分な試料が得られた。

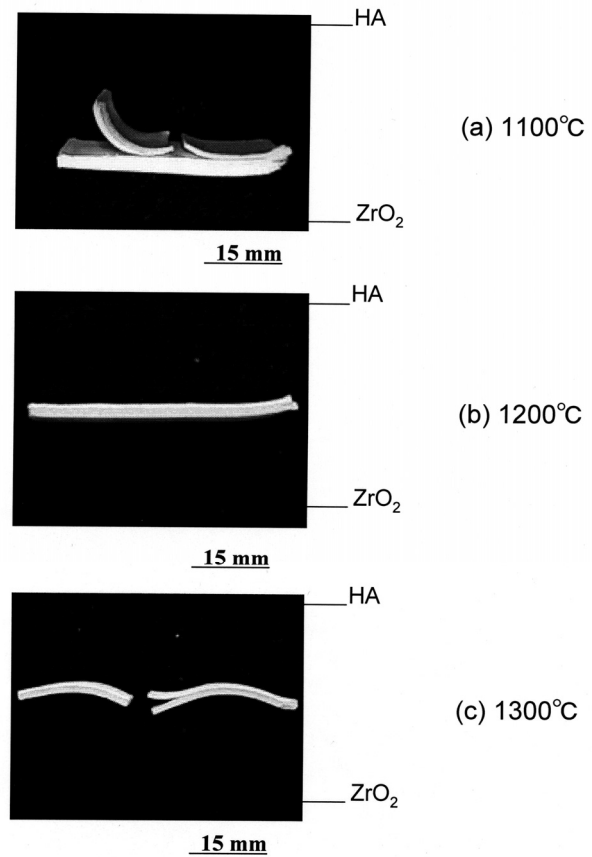


Fig. 3. ハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の全体の写真。焼結温度は (a)1100°C, (b)1200°C and (c)1300°C、保持時間 1 時間。

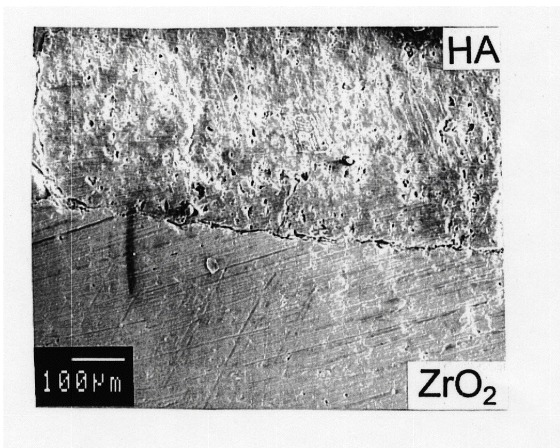


Fig. 4. ハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の断面 SEM 写真。焼結温度は 1200°C、保持時間 1 時間。

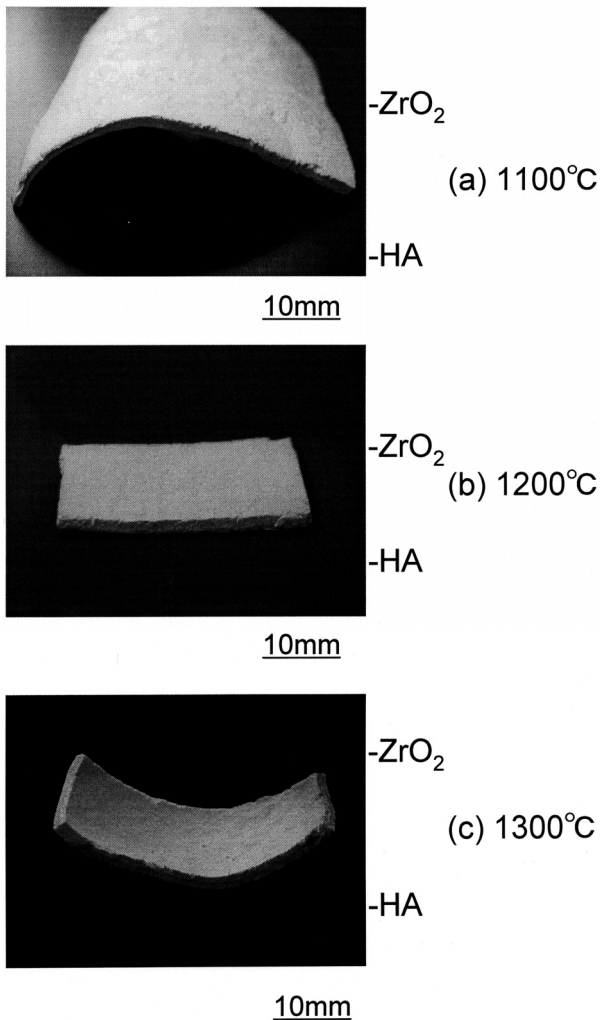


Fig.5. ドクターブレード成形により作製したハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の全体の写真。焼結温度は、(a)1100°C、(b)1200°C and (c)1300°C、保持時間 1 時間。

Fig.4 に 1200°Cでの焼結体の断面の二次電子像を示す。焼結後の HA と ZrO₂ の二層界面は明瞭で境界付近での界面反応層は薄く数十 μm 以下であると推定される。HA と ZrO₂ を層状に成型して焼成し作製条件を最適化するとそれぞれの相を保ったまま HA-ZrO₂ 複合セラミックスを作製できる可能性があることがわかった。

3. 3 ドクターブレード成形 HAp-ZrO₂ 二層構造焼結体

多孔質アパタイトセラミックスの作製をねらって、湿式成型法であるドクターブレード法を適用し HA-ZrO₂ 焼結体を作製した。一般的にドクターブレード法をおこなうにあたってスラリーの調製が重要となるがこれについては別報で報告する予定である。

Fig.5 に 1100~1300°Cで焼成した複合試料の写真を示す。ドクターブレード成形した二層構造焼結体試料の特徴は、いずれも二層間ではがれのない試料が作製できることと焼成条件に依存した試料の湾曲が見られることである。乾式成形体と同様に HA と ZrO₂ の焼結開始温度や熱膨張率、焼結性の違いによって、界面での歪が生ずることが予想される。それらの温度依存性が同様であることから界面での応力生成も基本的には同様の傾向になると考えられる。しかし、1100°Cでの焼結体では HA 側に、また 1300°Cでの焼結体では ZrO₂ 側に湾曲した試料となる。さらに 1200°Cの焼結体では平坦な二層構造体が得られ、比較的強度に優れハンドリングは良好であった。

Fig.6 に 1200°C焼成体の断面の SEM による二次電子像を示す。HA 層と ZrO₂ 層ともに空隙を多量に含む多孔質体であり、とくに ZrO₂ 層の方が空隙の大きい多孔質体になっている。

Fig.7 に 1200°C焼結体の XRD 測定結果を示す。それぞれの層は HA と ZrO₂ それぞれの相を保持していることがわかった。

以上のようにして得られた HA-ZrO₂ 二層構造の成型体は焼成後もそれぞれの相のまま二層構造を保っており、強度もハンドリングに十分なものがえられた。また微構造は、両層ともに多孔質であり、フィルターとして十分使用できる程度のものであると思われる。

3. 4 水中鉛イオン除去試験

このフィルターによる水浄化特性を調べた。上記モデル鉛溶液をフィルターに通した。同じ溶液の繰り返し回数に対する除去率を Fig.8 示す。使

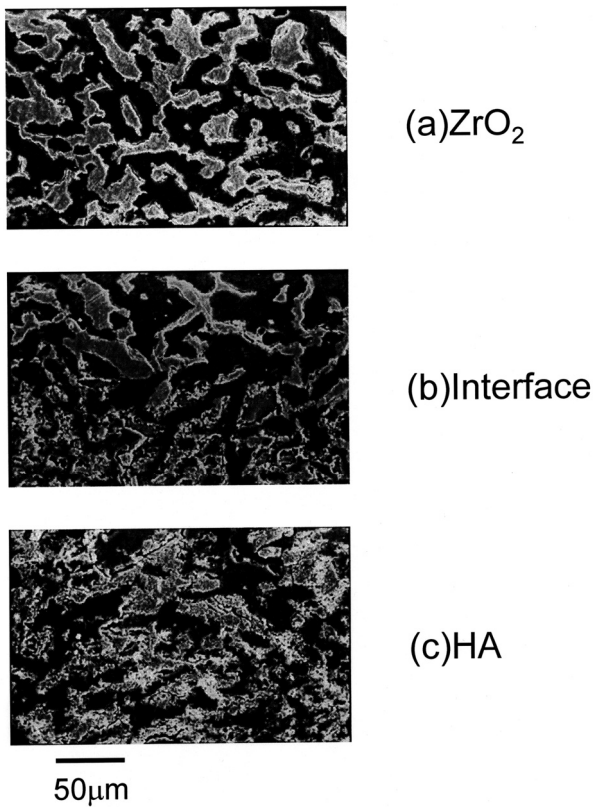


Fig.6. ドクターブレード成形により作製したハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の各層の SEM 写真。(a)ジルコニア側、(b)界面部分、(c)アパタイト部分。

用したフィルターは 20mm 角で、300ml の溶液を使用した。2 回以上の流通で 90%以上の除去率が得られた。使用後のフィルターに変化はなく安定な状態を保った。使用条件にはまだ検討が必要であるが、水質浄化フィルターなどとして有用である。

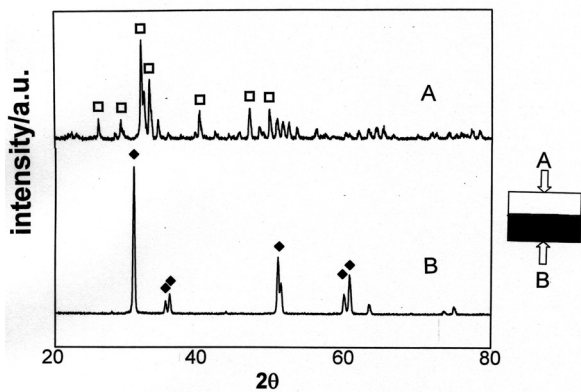


Fig.7. X 線回折図形：(A) ハイドロキシアパタイト側と (B) ジルコニア側。□: hydroxyapatite, ◆: ZrO_2 (tetragonal)。

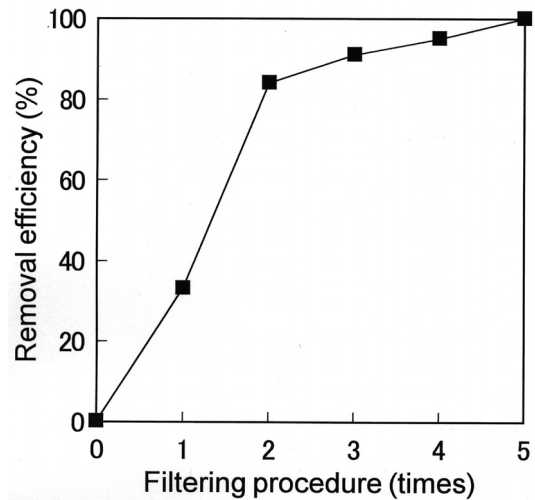


Fig.8. アパタイトフィルターによる Pb イオンの除去率

4 まとめ

フィルター材料として有望なアパタイトとジルコニアとの複合化を検討した。HA と ZrO_2 の反応において特異な現象がみられ、二層構造体においては界面の反応領域は小さいものであった。ドクターブレード成形複合体では、焼成条件等を選ぶことで、良好な複合多孔質フィルターが得られることがわかった。水中鉛除去試験を行い、アパタイトジルコニアによる鉛除去活性を確認した。さらに検討が必要であるが、HA と ZrO_2 の複合化により、高い機能特性を持ち、同時に力学的性能を補った、セラミックスフィルターを作製する事ができる可能性がある。

謝辞

一般的なドクターブレード成形技術についてご示唆いただいた鈴木傑本学名誉教授に感謝いたします。

文献

1. Q.Y.Ma, S.Traina, T.Logan, J.Ryan, Environ. Sci. Technol. 28(1994) 1219-28.
2. Y.Suzuki, Y.Takeuchi, J.Chem.Eng.Jpn. 27(1994)571-6.
3. J.Reichert, J.G.PBinner, J. Mater. Sci. 31(1996)1231-41.
4. D.N.Misra, Colloids and Surfaces, A141(1998)173-179.

5. Y.Matsumura, J.B.Moffat, S.Suglyama, H.Hayashi, N.Shigemoto, K.Saito, J.Chem.Soc.Farad.Trans. 90(1994)2133-40.
6. B.Liptakova, M.Hronec, Z.Cvengrosova, Catal. Today 61(2000)143-148.
7. K.Y.Lee, Kwan, M.Houalla, D.M.Hercules, W.K.Hall, J.Catal.145 (1994)223-31.
8. S.Suzuki, K.Itoh, M.Ohgaki, M.Ohtani, M.Ozawa, Ceram.Int. 25(1999)287
9. K.Shimizu, M.Oka, P.Kumar, Y.Kotoura, T.Yamamoto, K.Makinouchi, T.Nakamura, J.Biomed.Mater.Res.27(1993)929.
10. O.Suzuki, T.Sato, T.Osanai, Nippon-Seikeigeka-Gakkai-Zasshi 64(1990)249-259
11. M.Ozawa, H.Hasegawa, J.Mater.Sci.Lett.10(1991) 1359
12. N.Tamari, M.Mouri, I.Kondo, J.Ceram.Soc.Jpn.95(1987)806
13. J.-M.Wu, T.-S.Yeh, J.Mater.Sci 23(1988)3771
14. K.Yamashita, T.Kobayashi, M.Kitamura, T.Umegaki, T.Kanazawa, J.Ceram.Soc.Jpn. 96(1988)616
15. K.Ioku, M.Yoshimura, S.Somiya, Biomaterials, 11(1990)57-61
16. J.Li, L.Hermansson, R.Soremark, J.Am.Ceram.Soc.76(1993)2685
17. Y.-M.Kong, S.Kim, H.-E.Kim, I.-S.Lee, J.Am.Ceram.Soc.82(1999)2963
18. E.Chang, W.J.Chang, B.C.Wang, C.Y.Yang, J.Mater.Sci:Mater.Med.8(1997)193
19. K.A.Khor, L.Fu, V.J.P.Lim, P.Cheang, Mater.Sci.Eng.A276(2000)160
20. J.A.Delgado, L.Morejon, S.Martinez, M.P.Ginebra, N.Clarlsson, E.Fernandez, J.A.Planell, M.T.Clavaguera-Mora, J.Rodriguez-Viejo, J.Mater.Sci:Mater.Med.10(1999)715
21. V.S.Silva, F.S.Lameiras and R.Z.Domingues, Ceram.Int.27(2001) 615-620
22. R. Ramachandra Rao, T. S. Kannan, Mater. Sci. Eng. C 20(2002)187-193