

N-2

## 噴霧乾燥法によるリン酸カルシウム-ケイ酸カリウム系組成傾斜型球状粒子の作製とその機械的特性の検討

Preparation and mechanical properties of compositionally graded hollow spherical particles of hydroxyapatite/potassium silicate by spray drying

○菱澤和樹<sup>1</sup>・遠山岳史<sup>2</sup>・西宮伸幸<sup>2</sup>

○Kazuki SHIBOSAWA<sup>1</sup>, Takeshi TOYAMA<sup>2</sup>, Nobuyuki NISHIMIYA<sup>2</sup>

Abstract: In the spray-drying method, an aqueous solution containing dissolved materials is sprayed into a furnace so that the materials undergo instant drying to form a powder. The powder thus formed consists of hollow spherical particles. In the present study, we focused on the preparation of compositionally graded spherical hydroxyapatite (HAp)/potassium silicate particles by spray drying and investigation of their mechanical strength. The obtained particles consisted of HAp outside and potassium silicate inside and hence had improved mechanical strength. We examined the compressive strength of the obtained particles by measuring the compressive strength of a single particle. The compressive strengths of a thin-walled hollow HAp particle and a hollow HAp/potassium silicate particle were approximately 0.6 MPa and 17 MPa, respectively.

### 1. 目的

噴霧乾燥法とは液体を霧状にし、熱風中に噴出させ瞬時に乾燥させる方法であり、粉体材料の作製に適したプロセスである。また、この方法で得られる粉体は球状であり内部が空洞の中空粒子であることが知られている。一方、演者らは水酸アパタイト (HAp) 懸濁液に二酸化炭素を吹き込むだけの簡便なプロセスにより HAp を溶解させ、従来の 200 倍以上の高濃度 HAp 水溶液の調製に成功しており<sup>1)</sup>、さらに、この溶液を噴霧乾燥することで微細な HAp 球状中空粒子の作製について一連の研究を行っている。しかし、この方法で得られる HAp 球状中空粒子の膜厚は薄く、機械的強度も低いため、材料として利用するには不相当である。また、演者らは異なる溶解度をもつ二成分系の水溶液を噴霧乾燥することで粒子の外殻と内部の組成が傾斜化した球状粒子の創製にも成功している<sup>2)</sup>。一方、天然の球状中空粒子として知られているシラスバルーンはシリカを主成分とする火山噴出物であり、化学的安定性、耐薬品性、低熱伝導率を有し、機能性フィラーとして優れた特性を有する。このため、演者らは水溶性のケイ酸塩であるケイ酸カリウムに注目した。HAp 球状中空粒子の内部に組成を傾斜させながらシリカを析出することができれば、これまで課題であった球状中空粒子の強度の向上にもつながり、新たなフィラーとして利用できものと考えられる。そこで、本研究では噴霧乾燥法を用いたリン酸カルシウム-ケイ酸カリウム系水溶液による組成傾斜型球状粒子の作製と、得られた粒子の機械特性について検討を行った。

### 2. 方法

高濃度リン酸カルシウム水溶液は純水中に Ca/P 原子比 1.67 となるように炭酸カルシウムとリン酸一水素カルシウム二水和物 (DCPD) を加え、懸濁液濃度 0.1 mass% の懸濁液とし、この懸濁液に二酸化炭素を流量  $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  で 1 時間吹き込みながら溶解させ、ろ過することによって調製した。また、この溶液にケイ酸カリウム溶液を 0~0.5 mass% 添加したリン酸カルシウム-ケイ酸カリウム系混合水溶液を噴霧溶液とし、乾燥温度  $100^\circ\text{C}$ 、噴霧圧力 50~200 kPa、送液流量  $500 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、乾燥空気量  $0.75 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  の条件で噴霧乾燥を行うことで粉体試料を得た。なお、得られた試料のキャラクタリゼーションは X 線回折、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) および電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて行い、内部構造については生成物をエポキシ樹脂に包含させウルトラミクロトームで切断することで検討した。また、得られた生成物の機械特性はダイナミック超微小硬度計により粒子 1 粒の圧縮強さを測定することで検討した。

### 3. 結果

噴霧乾燥して得られた生成物の SEM 写真を Fig.1 に示す。生成物はいずれも球状中空粒子であり、ケイ酸カリウム

1: 日大理工・院・応化, 2: 日大理工・教員・応化

溶液添加量を変化させても粒径および外観にほとんど相違は見られなかった (Fig.1(a),(c)). しかし, 球状中空粒子の膜厚はケイ酸カリウム溶液無添加 (0 mass%) のときには平均 200 nm 程 (Fig.1(b)) であったが, 添加量の増大に伴い膜厚は増加する傾向が見られ, 添加量 0.5 mass% では平均 300 nm にまで増加した (Fig.1(d)). また, 得られた球状中空粒子は X 線回折から, ケイ酸カリウム溶液添加量にかかわらず, いずれの回折ピークもハローであったため同定することはできなかった. ただし, ケイ酸カリウムを添加した場合には  $2\theta=23^\circ$  付近に非晶質シリカ特有のブロードなピークが観察された. 一方, これらの生成物を  $850^\circ\text{C}$  で焼成したところ, すべての条件において HAp のピークおよび  $\text{SiO}_2$  のピークが確認できた. したがって, 得られた粒子は低結晶性 HAp とガラス状シリカ化合物との複合粒子であるといえる. つぎに, ケイ酸カリウム溶液添加量 0.3 mass% のときの球状中空粒子断面の SEM 写真および EPMA マッピングを Fig.2 に示す. 粒径約  $4\ \mu\text{m}$ , 膜厚約 500 nm の粒子に注目し (Fig.2(a)), この粒子断面の組成を Ca と Si についてマッピングを行ったところ, 球状中空粒子の中空壁は Ca および Si を含有していることが確認できた. また, 中空壁の外側には Ca (緑色) が多く含有されており, 内側には Si (赤色) が多く含有されていた. さらに, Ca および Si が連続的に変化していることから, この粒子は単純なコア-シェル構造ではなく組成傾斜粒子であることが確認できた.

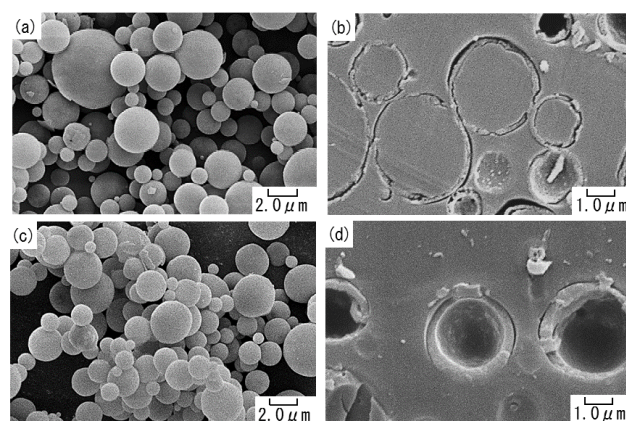
一方, この組成傾斜型球状粒子をフィラーなどの材料として利用するためには機械特性について明らかにする必要がある. そこで, 得られた組成傾斜球状粒子 1 粒の圧縮強さを測定した結果を Fig.3 に示す. 従来のケイ酸カリウム無添加の HAp 中空粒子の圧縮強さは約 0.6 MPa と比べて弱いが, ケイ酸カリウムを添加し組成傾斜粒子とすることで圧縮強さは増大し, 0.3 mass% 添加したときには約 17 MPa と無添加に比べ約 26 倍も増大していることが確認できた. 一方, HAp 粒子が内部まで充填した HAp 中実粒子の圧縮強さは約 11 MPa であり, 0.1 mass% 添加したものと同程度の圧縮強さをもつことがわかった.

#### 4. まとめ

噴霧乾燥法を用いることでリン酸カルシウム-ケイ酸カリウム系組成傾斜型球状粒子を作成できた. また, 課題であった粒子の強度はケイ酸カリウムを内部に傾斜させながら析出させることで, 中空粒子でありながら HAp 中実粒子と同等以上の強さをもたせることに成功した.

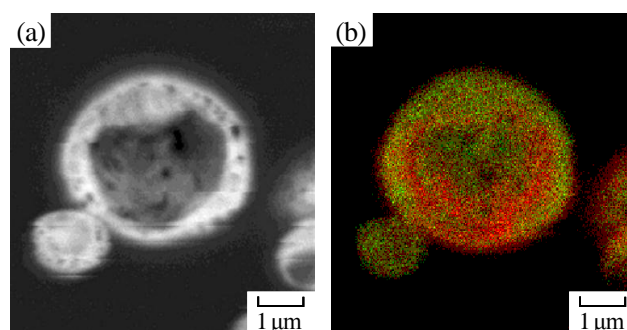
#### 文 献

- 1) T. Toyama, H. Nakajima, Y. Kojima, N. Nishimiya, *Phos. Res. Bull.*, **26**, 93-96 (2012).
- 2) T. Toyama, S. Hattori, Y. Kojima, N. Nishimiya, *J. Australian Ceram. Soc.*, **46**, 10-13 (2010).



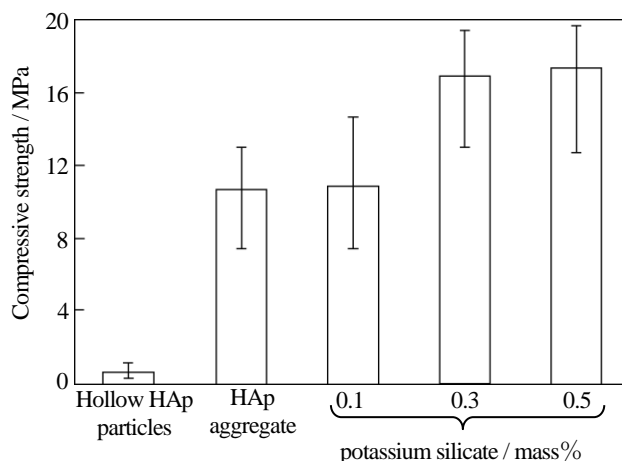
**Figure 1** Scanning electron micrograph images of the obtained products

(a): from HAp solution without potassium silicate, (b): internal structure of (a), (c): with 0.5 mass% potassium silicate, (d): internal structure of (c)



**Figure 2** SEM and EPMA mapping of the obtained hollow spherical particles

(a): SEM image, (b): EPMA mapping (Green: Ca, Red: Si)



**Figure 3** Compressive strength of a single particle in the product obtained by spray drying