

# 炭酸カルシウムの高純度化と焼結技術による新展開

Possibilities of Calcium Carbonate Brought by High-purity and Sintering Technology  
**Key-words** : Calcium carbonate, Sintering, High-purity, Biomaterials

田近 正彦・梅本 奨大

Masahiko TAJIKA<sup>\*1</sup> and Shota UMEMOTO<sup>\*1,\*2</sup>  
 (\*<sup>1</sup>Shiraishi Central Laboratories Co., Ltd., \*<sup>2</sup>Osaka University)

## 1. はじめに

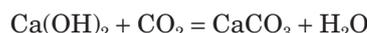
石灰石は国内で100%自給できる唯一の鉱物資源であり、セメントや製鉄分野でその多くが使用されている。一方、石灰石を原料として製造される炭酸カルシウムは、石灰石を粉砕して得られる重質炭酸カルシウムと化学的反応を経由して合成される軽質炭酸カルシウムに大きく分けられる。用途は、製紙、塗料、インキ、ゴム、プラスチック、シーラント、接着剤などの幅広い工業用途をはじめ、食品添加物や歯磨きなどの生活関連分野などであり、使用形態はほとんどがフィラー（充填剤）としての粉体が一般的である。

通常の炭酸カルシウムの純度は、おおよそ99.5%前後であり主な不純物はMg, Sr, Fe, Alなどである。今後の新たな用途として生体材料、精密電子部品などを考えた場合、その原料としては不純物の低減が必要である。また、人工骨、骨補填材や人工真珠核、人工大理石、建材などへの応用を考えると、これまでの粉体の形態から、粉体を焼き固めた固化体つまり焼結体やそれを多孔化した多孔質焼結体の形が望まれる。これらに対して、われわれは炭酸カルシウムの高純度化ならびに焼結技術の開発を進めてきた。以下に、開発した高純度化および焼結技術とその焼結体の応用評価結果を述べる。

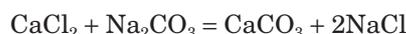
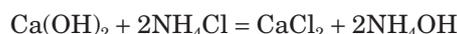
## 2. 炭酸カルシウムの高純度化

### 2.1 高純度化技術

炭酸カルシウムの製造方法としては、(a)炭酸ガス化合法、(b)ソーダプロセス法が挙げられる<sup>1)</sup>。(a)は下記に示すように一般の合成炭酸カルシウムの製造法の主流であるが、炭酸ガスと反応させる前の水酸化カルシウムを高純度化することにより高純度の炭酸カルシウムが得られる。



(b)はアンモニアソーダ法におけるアンモニア回収時に副産物として得られる塩化カルシウムを利用して炭酸カルシウムを製造する方法である。



塩化アンモニウム投入後、水酸化カルシウムが溶解し、この段階でろ過や沈殿などの操作により不純物金属を除くことができ、その後の炭酸化反応で高純度の炭酸カルシウムが得られる。

### 2.2 高純度炭酸カルシウムの製造

2.1で述べた炭酸ガス化合法において、炭酸化する前の水酸化カルシウムの高純度化プロセスを開発し、それを原料として高純度炭酸カルシウムを合成することに成功した。具体的には、石灰石を焼成し水和して得た水酸化カルシウムについて、各種金属イオンが水酸化物として析出するpHの違いを利用し、酸、アルカリを用いた溶解・析出工程を経ることにより高純度水酸化カルシウムスラリーを得る<sup>2)</sup>。この高純度水酸化カルシウムスラリーにCO<sub>2</sub>を吹き込むことにより、高純度炭酸カルシウムを得ることができる。その際、炭酸カルシウムの合成条件を制御することにより、粒子サイズや形状の調整が可能である。得られる代表的な高純度炭酸カルシウムの粉体物性を表1に示す。この高純度炭酸カルシウムにより生体材料や電子材料分野などへの応用が可能となった。

## 3. 炭酸カルシウムの焼結

### 3.1 従来の焼結技術

上述したように従来の炭酸カルシウムは、高分子材料などへのフィラーとして「粉体」という形で主に使

表1 高純度炭酸カルシウムの粉体物性

結晶相	一次粒子径 [nm]	形状	不純物含有量 [mg/kg]						
			Na	Mg	Fe	Sr	Al	Pb	Cd
カルサイト	150-200	立方体	<50	<20	<10	<10	<5	<5	<1

用されてきた。一方で、炭酸カルシウム粉体を成形、焼結させて緻密体を作製できれば、例えば、人工真珠核、人工大理石、建材などへ応用が考えられ、また炭酸カルシウムの純度が高まれば生体分野での人工骨、骨補填材などへの応用も期待できる。

一般的にセラミックスの焼結は1000℃前後かそれ以上で行われることが多く、大気中600℃以上で分解を始める炭酸カルシウムでは、焼結による緻密体の作製について、あまり検討はされてこなかった。これまでの報告では、焼結助剤無添加の系でYamasakiら<sup>3)</sup>は水熱ホットプレス法で行ったがその緻密化の程度は大きくなく、Hashimotoら<sup>4)</sup>も同様な検討で相対密度87%までであった。また、Gebauerら<sup>5)</sup>やLinら<sup>6)</sup>はパルス直流ホットプレス法や高温、高圧下での緻密化を検討しているが、方法そのものが非常に特殊なものであった。一方、焼結助剤を用いた系では、浅賀ら<sup>7)</sup>は、 $K_2CO_3-Na_2CO_3$ 系の共融混合物に $CaF_2$ を添加して $CO_2$ 雰囲気下600–740℃での焼結で最大相対密度95%のものを、都祭ら<sup>8)</sup>は $Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$ 系共融混合物を用い $CO_2$ 雰囲気下480℃での焼結で相対密度92%のものを得ている。また、Shirakamiら<sup>9)</sup>は $LiF$ を用いて $CO_2$ 雰囲気下525℃以上で相対密度82.7%のものを得ている。これらの報告のなかで、焼結助剤添加量は3 wt%程度が最適であると述べられている。

### 3.2 焼結による炭酸カルシウム緻密体の作製

焼結用原料としては、粒子径がサブミクロンで、その粒子径分布がシャープなものがよいとされている。そこで、粒子径が約150 nmで粒径の揃ったカルサイト相からなる合成炭酸カルシウムを用い、焼結助剤(KF-LiF-NaF系共融混合物)を0.6%添加し大気中450℃で焼結することで、相対密度99.0%の緻密な焼結体を得た。得られた焼結体の相対密度はこれまで報告されている中で最も高く、従来の報告に比べごく少量の助剤添加量で、低温、短時間で高密度焼結体を得られることがわかった<sup>10)</sup>。焼結体の相対密度に対する焼結温度と助剤添加量との関係を図1に示す。図2、図3には、焼結に用いた原料の炭酸カルシウムと相対密度99.0%の焼結体微構造のSEM写真を示す。その微構造からは、空孔がほとんどない十分に緻密化した焼結体組織が観察された。この結果、出発原料の炭酸カルシウムの粒子径やその分布を最適にすること、また適切な焼結助剤と添加量を選択することで、500℃以下の低温で充分緻密化が可能であることが示された。

一方、2.2で得られた高純度炭酸カルシウムを用いた焼結挙動は以下のものであった。焼結助剤無添加の

系では、図4に示される炭酸カルシウム成形体の収縮挙動から、 $CO_2$ 雰囲気中では約700℃以上で緻密化がほぼ終了しており、750℃焼成で相対密度96%に

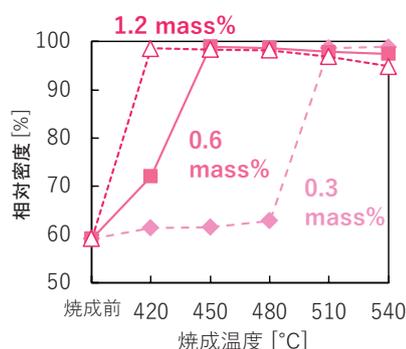


図1 焼結体の相対密度に対する焼結温度と助剤添加量の関係

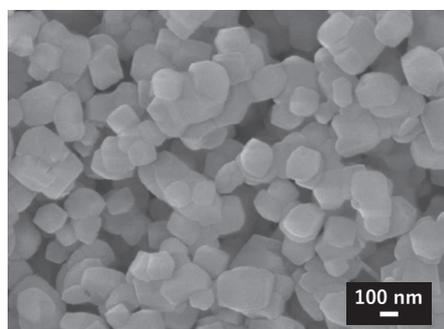


図2 焼結用炭酸カルシウムのSEM写真 (粒子径150 nm)

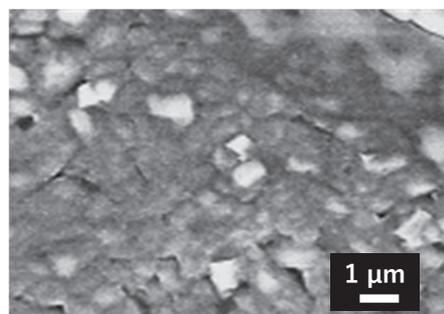


図3 焼結体微構造のSEM写真 (相対密度99.0%)

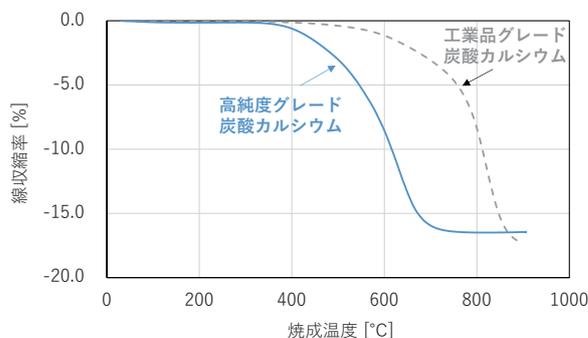


図4 炭酸カルシウム成形体の熱収縮挙動 ( $CO_2$ 雰囲気, 焼結助剤無添加)

達した。このことから、高純度炭酸カルシウムは、焼結助剤無添加でCO<sub>2</sub>雰囲気中、800℃以下で充分緻密化することがわかった。

### 3.3 炭酸カルシウム多孔質体焼結体の作製

上述したように焼結条件の適正化により、相対密度が90%以上の炭酸カルシウム焼結体を作ることが可能であることを見出した。緻密に焼結した炭酸カルシウム焼結体は人工真珠、人工大理石、建材などへの応用が期待できる。一方で、緻密な構造と適度な気孔を有した多孔質焼結体は軽量構造材、断熱材、フィルター、生体材料などさらに広い分野への応用が期待できる<sup>11)</sup>。

図5に開発した炭酸カルシウム多孔質焼結体の作製フローを示す。出発原料である炭酸カルシウムと予め水に分散させた焼結助剤、ゲル化剤、分散剤を混合し、炭酸カルシウム分散体を調製する。ここに起泡剤を添加して起泡攪拌を行うことで炭酸カルシウムフォームが得られる。このフォームを乾燥後、脱脂、焼成することで炭酸カルシウム多孔質焼結体を得られる。

SEM観察の結果、炭酸カルシウム多孔質焼結体は、図6に示すようにφ300~500μmのセル気孔とφ100μm程度の連通孔からなる構造体で、構造壁は緻密に焼結している様子が確認された。多孔質焼結体の気孔率は添加した発泡剤の添加量に依存しており、60~85%の間で操作が可能である。種々の気孔率を有する炭酸カルシウム多孔質焼結体について、その圧縮強度を測定し、市販のリン酸カルシウム系骨補填材料<sup>12)</sup>との比較をしたところ、図7に示すようにほぼ同じ強度を有することを確認した。この結果から、炭酸カルシウム多孔質焼結体の骨補填材への応用の可能性が高まった。そこで、以下に骨補填材としての応用評価について述べる。

## 4. 炭酸カルシウム多孔質焼結体の応用評価

炭酸カルシウム由来の人工骨として、天然のサンゴ骨格を用いた骨補填材であるBiocoral<sup>®</sup>やProosteon<sup>®</sup>が臨床で使用されている。これらを使用した臨床データはいくつか報告されているが<sup>13)</sup>、リン酸カルシウム系材料に劣ると結論付けられたものは無く、優れた吸収性を示した事例も報告されている。上述したように、リン酸カルシウム系骨補填材料と同様な強度を有した炭酸カルシウム多孔質焼結体の作製に成功し、同用途への応用可能性を見出したことから、動物実験にて骨形成能および吸収性の評価を行った<sup>14)</sup>。埋入試料は高純度炭酸カルシウム(99.99%)を出発原料とした顆粒体で、連通孔を有した多孔質顆粒を作製し、顆粒径1.0~2.0mmに調整した。得られた炭酸カルシウム

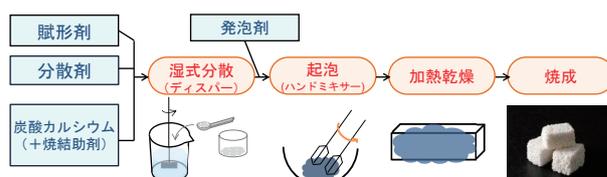


図5 炭酸カルシウム多孔質焼結体の作製フロー

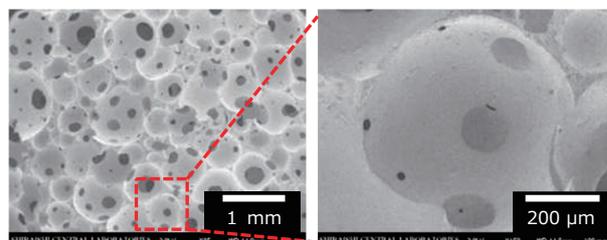


図6 炭酸カルシウム多孔質焼結体のSEM写真

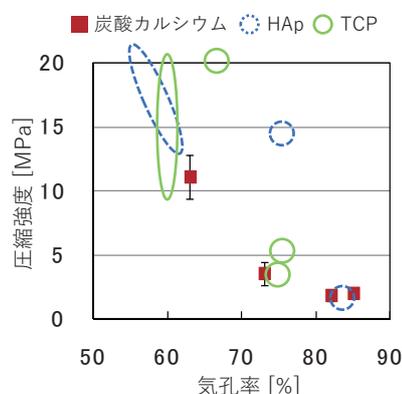
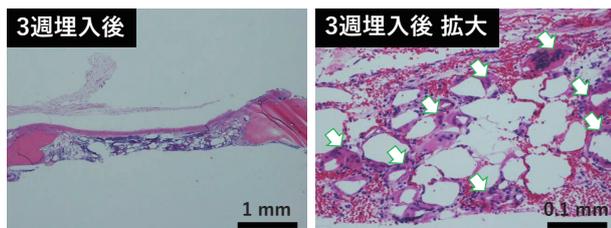


図7 炭酸カルシウム多孔質焼結体と市販人工骨の圧縮強度

多孔質顆粒体と、比較試料としてβ-TCP顆粒体(粒径1.0~2.0mm)を、あらかじめ頭蓋部に直径5mmの骨欠損を形成した雄性のSDラット(12週齢以上)の骨欠損部にそれぞれ埋入、所定の期間飼育後に、埋植部周辺の頭蓋骨を採取して脱灰へマトキシリンエオジン染色組織標本を作製した。染色標本中の新生骨、未吸収埋入材の状態を光学顕微鏡により観察した。

炭酸カルシウムを埋入した組織では、3週経過時点で埋入材の輪郭が丸みを帯びており、周辺に細胞核が多く存在していたことから、材料の吸収および新生骨の形成が推定された(図8)。この挙動は、同期間におけるβ-TCP埋入組織に比べて顕著にみられていた。一方で6週経過時点では、β-TCP埋入組織において埋入材内部から新生骨形成が進んでいる様子が観察された一方で、炭酸カルシウム顆粒では骨形成が進んでおらず、多孔質顆粒では材料がほとんど吸収されていた。

埋入において、炭酸カルシウム焼結体は骨再生およ



矢印：新生骨の形成が見られる箇所

図8 ラット頭蓋骨に埋入した炭酸カルシウム顆粒の様子

び材料吸収のいずれも  $\beta$ -TCP と比して旺盛である点から、早期に治療ができる骨補填材として期待できる。長期間の埋入結果から、理想的な炭酸カルシウム焼結体のデザインとして、早期吸収されない緻密な構造中に、骨形成を促進するための連通孔を持たせた形が必要であると考えられた。

## 5. 終わりに

本稿では炭酸カルシウムの高純度化ならびに焼結技術の開発について述べてきた。元来、工業用製品向けフィラーとして広く用いられてきた炭酸カルシウムだが、高純度化によりさらに広い応用展開が期待できるようになった。また、純度に加えて、粒子径、焼結助剤などの工夫により、炭酸カルシウム焼結体の作製手法を確立し、生体材料への応用可能性を見出すことができた。

炭酸カルシウムを主成分とした固化体自体は、石灰石、バイオミネラルなど古くから天然に多く存在しているが、粉末～焼成の諸条件の工夫により得られた炭酸カルシウム焼結体は古くて新しいセラミックスといえる。原料となる石灰石は、日本における豊富な鉱物資源であり、今後炭酸カルシウムセラミックスをより高機能化しその用途展開を進めていくことで、豊かな未来に向けたひとつの材料としての可能性を迫及していききたい。

**謝辞** 本研究開発にあたりご協力を頂いた皆様、特に山形大学 鶴沼英郎教授、古澤利武特任教授、大阪大学関野徹教授、九州大学東藤貢准教授に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) F. Okada, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **16**, 383-388 (2009).

- 2) 特許 第 5605780 号.
- 3) N. Yamasaki, T. Weiping and K. Jiajun, *J. Mater. Sci. Letters*, **11**, 934-936 (1992).
- 4) S. Hashimoto, S. Kusawake, Y. Daiko, S. Honda and Y. Iwamoto, *Construction and Building Materials*, **135**, 405-410 (2017).
- 5) D. Gebauer, X. Liu, B. Aziz, N. Hedin and Z. Zhao, *The Royal Society of Chemistry*, **15**, 1257-1263 (2013).
- 6) Y. Lin, L. Feng, J. Hao, Y. Liu and S. Hu, *J. Anal. At. Spectrum*, **29**, 1686-1691 (2014).
- 7) 浅賀喜与志, 一條健士, 早川 健, 無機マテリアル学会第 99 回学術講演会要旨集, 78 (1999).
- 8) 都祭聡子, 守吉佑介, 池上康隆, 松本泰治, 磯 文夫, 無機マテリアル学会第 103 回学術講演会要旨集, 12 (2001).
- 9) T. Shirakami, S. Hara and K. Urabe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **110**, 1053-1057 (2002).
- 10) J. Ito, Y. Matsushima, H. Unuma, N. Horiuchi, K. Yamashita and M. Tajika, *Materials Chemistry and Physics*, **192**, 304-310 (2017).
- 11) 大塚正久訳, セル構造体 多孔質材料の活用のために, 内田老鶴圃 (1993) p.12.
- 12) セラミック骨補填材データベース 2015 年度版 ニューセラミックス懇話会バイオ関連セラミックス分科会.
- 13) I. Pountos and P. V. Giannoudis, Is there a role of coral bone substitutes in bone repair? *Injury*, **47**[12], 2606-13 (2016).
- 14) S. Umemoto, T. Furusawa, H. Unuma, M. Tajika and T. Sekino, In vivo bioresorbability and bone formation ability of sintered highly pure calcium carbonate granules, *Dent Mater J.*, **40**[5], 1202-7 (2021).

## 筆者紹介



田近 正彦 (たじか まさひこ)

1979 年九州大学大学院修士課程 (応用化学専攻) 修了, 旭化成, ダウ・ケミカル, 国プロなどを経て 1999 年白石工業に入社, 2004 年 (株) 白石中央研究所取締役所長, 2015 年同社代表取締役, 2020 年同社相談役, 現在に至る。博士 (工学) (大阪大学) 専門は酸化物, 非酸化物などの高機能無機材料の合成と焼結。  
[連絡先] 〒 660-0085 兵庫県尼崎市元浜町 4-78 株式会社白石中央研究所  
E-mail: tajika\_masahiko@shiraishi.co.jp  
URL: <https://www.shiraishi.co.jp/>



梅本 奨大 (うめもと しょうた)

2012 年東北大学大学院博士前期課程 (環境化学専攻) 修了, 同年白石中央研究所入社, 高純度カルシウム, リン酸カルシウム製品の材料・プロセス開発に従事。研究開発グループ 主任研究員。2020 年より大阪大学大学院工学研究科 博士後期課程。  
[連絡先] 〒 660-0085 兵庫県尼崎市元浜町 4-78 株式会社白石中央研究所  
E-mail: umemoto\_shotaro@shiraishi.co.jp  
URL: <https://www.shiraishi.co.jp/>