酸素雰囲気下での水酸アパタイトの焼成

石川 剛†

ペンタックス(株)ニューセラミックス事業部開発部, 174-8639 東京都板橋区前野町 2-36-9

Firing of Hydroxyapatite in Oxygen Atmosphere

Tsuyoshi ISHIKAWA†

Research & Development Department, New Ceramics Division, PENTAX Corporation, 2-36-9, Maeno-cho, Itabashi-ku, Tokyo 174-8639

Oxygen adsorbed to Hydroxyapatite (HAp) after firing at 1200°C in oxygen atmosphere has been measured by Thermal Desorption Spectrometer (TDS). The quantity of adsorption oxygen has been determined by weight change of HAp at firing. HAp adsorbs oxygen in two different states. These two states correspond to HAp coloring phenomenon (HAp crystal structure). In case of the reddish-brown type HAp (Hexagonal HAp), it adsorbs oxygen as ionized molecule which weight is 0.2 mass% of HAp. As for the red type HAp (Monoclinic HAp), it adsorbs 0.4 mass% oxygen of the weight. In addition, with firing in argon atmosphere, it is measured 0.4 mass% weight change at white type HAp (Monoclinic HAp). In sintering high density HAp pellet, oxygen atmosphere accelerated densification. This pellet appeared transparent and its density was 99.69%.

[Received June 17, 2005; Accepted November 17, 2005]

Key-words : Hydroxyapatite, Firing, Coloring phenomenon, Monoclinic, Hexagonal, Gas adsorption

1. はじめに

水酸アパタイト (HAp) は生体活性に優れ, 既に人工骨として臨床応用¹⁾されている. また環境応用材料や電子材料など, 幅広い応用への期待もされている. これまで著者は, HAp の焼成時に起こる着色現象に着目してきた. 前報^{2),3)}までにより, HAp は, 焼成時の雰囲気制御により 3 種類の着色現象 (白色, 赤色, 小豆色) を起こすことが確認できた. 特に酸素雰囲気での焼成は, 着色ばかりでなく HAp 結晶に, 相転移を起こさせることが確認できた. その結果, 白色や赤色を示す焼結体は単斜晶であり, 小豆色を示す焼結体は六方晶であることが分かった. 更に, 赤色を示す焼結体の着色が, 酸素によって引き起こされる色中心であることが示唆された. これらのことから, HAp は酸素を内部に保持する可能性を見いだした. HAp への酸素の吸着や OH 基とのイオン交換については Kijima ら⁴⁾や Matsumura ら⁵⁾の報告がある. しかし, HAp の着色や結晶系と, ガスの吸着もしくはイオン交換との関係は, 単斜晶における炭酸イオンのリン酸サイトへのイオン交換の報告⁶⁾などあまり多くはない. また, HAp には触媒作用が報告されており^{7),8)}, HAp がどのような状態で, 酸素を保持しているかが確認されれば, HAp の触媒への応用などが期待される. 本研究では, 酸素雰囲気下の焼成によって着色された HAp が, 内部に酸素を保持するかの有無を, アルゴン雰囲気中で焼成した HAp を比較対照にして試みた. 測定方法は, 昇温ガス分析装置による質量分析と焼成前後の重量変化によって行った. 更に, CIP 成形した HAp を酸素雰囲気中で焼結を行い, 酸素が HAp ち密体に与える密度変化を測定した.

2. 実験方法

2.1 HAp の合成

実験に使用した HAp は, 高純度の水酸化カルシウムとリン酸を出発原料として, 以下の化学式 (1) に示すような湿式法により合成した.

得られた HAp スラリーを, 噴霧乾燥機を使い粒径 12, 18, 80 μm 程度のいずれかの顆粒に造粒乾燥させた. 数回の合成を行った試料の中から大気中 1200°C の焼成により, 赤色 (CIE 色度 (X, Y) 図上の (0.512, 0.361)) に着色した HAp を選んで実験に用いた²⁾.

2.2 着色試料の作製

2.1 節で準備した 18 μm の HAp 顆粒を顆粒 5, 純水 6 の重量比で混練を行い, 型に入れ乾燥させ成形体を作製した. この乾燥成形体を, 100 dm³ のチャンバーを持つ密閉式高温雰囲気炉を用いてアルゴン雰囲気中, 常圧, 1200°C, 2 h 保持の条件で焼結させた. 雰囲気制御は密閉炉内を一度ロータリーポンプで減圧し, その後, 各雰囲気で炉内を満たし各雰囲気を流しながら焼成を行った. 以下雰囲気焼成は, すべてこの焼成方法で行った. 得た焼結体は, ハロゲンランプ光を背面より透過させ色彩色度計で測定すると²⁾, CIE 色度座標上で (0.460, 0.401) の白色を示すので, 白色焼結体とした. その後, この焼結体を常圧酸素雰囲気中で再焼成し同様に色を観察すると, CIE 色度座標上で (0.605, 0.295) の赤色を示すので, この焼結体を赤色焼結体とした. また, 白色焼結体を焼結させた HAp 顆粒に埋入して, 酸素雰囲気中で再焼成を行うと, CIE 色度座標上で (0.603, 0.372) の小豆色に着色するので, この焼結体を小豆色焼結体とした. 再焼成温度は, いずれも 1200°C とした.

2.3 実験

2.3.1 実験 1 (昇温により焼結体から発生するガスの測定)

2.2 節で作製した 3 種類の着色 HAp 焼結体の内部に存在するガスの測定を, 昇温ガス分析装置 (TDS; 電子科学製, TDS

† 現在: ペンタックス(株)ライフケア事業本部ニューセラミックス事業部製造部, 321-4292 栃木県芳賀郡益子町大字塙 858
New with Manufacture Department, New Ceramics Division, Life Care Headquarters, PENTAX Corporation, Mashiko Factory, 858, Hanawa, Mashiko-machi, Haga-gun, Tochigi 321-4292

Table 1. Refiring Condition in the Measurements of Weight Change

1st refiring			2nd refiring		3d refiring	
	Vessel	Atmosphere	Vessel	Atmosphere	Vessel	Atmosphere
①	Alumina pot	Ar	Alumina pot	O ₂	Alumina pot	Ar
②	Alumina pot	Ar	Alumina plate	O ₂	Alumina pot	Ar
③	Alumina pot	Ar	Alumina plate	Ar	Alumina pot	Ar

1400) を用いて行った。測定試料である各着色焼結体の重さは、0.25～0.31 g であった。TDS は、チャンバー内に試料を入れ内部を真空にした後、赤外線を用いて試料を室温から昇温させ、試料から析出したガスを質量分析により測定する装置である。昇温は試料内部からのガスによりチャンバー内の圧力が上昇し、分析装置の測定限界になる温度までとした。

2.3.2 実験2 (雰囲気制御下の焼成による HAp 焼結体の重量変化)

雰囲気制御下での焼成による重量変化の測定には、2.1節で準備した顆粒のうち80 μm の顆粒を試料とした。焼成雰囲気には酸素と比較用のガスとして不活性ガスのアルゴンを用いた。顆粒は焼結による体積変化の影響を排除するために、常圧大気雰囲気中、1200°C、2 h 保持で焼結させてから、表 1 と以下に示す①～③の 3 パターンで第一焼成から第三焼成まで行った。第一焼成は全てのパターンに共通で、顆粒を深さ45 mm、 ϕ 50 mm のアルミナ製のつぼ（以下るつぼ）に入れアルゴン雰囲気1200°C、2 h 保持で再焼成した。第二、第三の各焼成は、1200°C、2 h 保持の条件で以下の①～③の 3 パターンである。

① 第二焼成は、るつぼに第一焼成で準備した顆粒を入れ酸素雰囲気中で再焼成を行い、焼成後の顆粒重量を測定した。第三焼成は、第二焼成後の顆粒をるつぼに入れアルゴン雰囲気中で再焼成を行い、焼成後の顆粒重量を測定した。

② 第二焼成は、深さ15 mm、 ϕ 70 mm のアルミナ製皿に第一焼成で準備した顆粒を入れ、酸素雰囲気中で再焼成を行い、焼成後の顆粒重量を測定した。第三焼成は、第二焼成後の顆粒をるつぼに入れアルゴン雰囲気中で再焼成を行い、焼成後の顆粒の重量を測定した。

③ 第二焼成は、深さ15 mm、 ϕ 70 mm のアルミナ製皿に第一焼成で準備した顆粒を入れ、アルゴン雰囲気中で再焼成を行い、焼成後の顆粒の重量測定をした。第三焼成は、第二焼成後の顆粒をるつぼに入れアルゴン雰囲気中で再焼成を行い、焼成後の顆粒の重量を測定した。

各焼成後の顆粒の着色変化は目視により確認した。また、①、②の焼成パターンで得られた顆粒を、再度同じ焼成パターンを繰り返し、重量変化の再現性の確認を行った。

更に、焼成による焼結体の重量変化を起こす温度域と、小豆色焼結体における六方晶から単斜晶へ相転移が起こる温度域の特定を行った。重量変化する温度域の測定には、第二焼成後の顆粒を用いた。測定方法は、3種類の着色した顆粒をるつぼに入れアルゴン雰囲気、700°C、2 h 保持で再焼成し、その後、るつぼを含めて重量を測定した。測定後再び、このるつぼをアルゴン雰囲気、800°C、2 h 保持で再焼成し重量を測定した。この操作を100°Cずつ、焼成温度を上昇させ1200°Cまで繰り返し行った。焼成による、るつぼの重量変化は予備測定で無視できる変

化であった。相転移の測定は、焼成パターン②の第二焼成で得られた小豆色焼結体の顆粒を用いた。この顆粒を、るつぼとアルミナの皿を用いて400°C～1200°Cまで100°Cずつ温度を上昇させ焼成し、試料として準備した。焼成はアルミナの皿では顆粒を薄く積層させた状態でを行い、るつぼでは顆粒を十分のつぼに入れた状態で行った。るつぼで焼成した顆粒のサンプリングは、るつぼの底にある顆粒から行った。二つ試料の粉末 X 線回折測定を行い、得られた(300)面、(002)面のデータから a 軸、 c 軸方向の格子間隔の決定と HAp の XRD パターンの $2\theta = 36.26^\circ$ に発現するピークの観察を行い、結晶相の変化⁹⁾を特定した。

2.3.3 実験3 (雰囲気制御下の焼成による HAp ち密体の密度変化)

密度測定用サンプルは、粒径12 μm の HAp 顆粒を198 MPa で静水圧プレスし成形体を作製した。この成形体をアルゴン又は酸素雰囲気中1200°C、2 h 保持で焼結させた。得た試料を目視で観察し、アルキメデス法で密度測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 昇温により焼結体から発生するガスの測定

TDS の測定結果を図 1 (a), (b), (c) に示す。白色焼結体、赤色焼結体は温度上昇とともに OH 基に対応する質量数 1, 17, 18 の脱離¹⁰⁾をとともに示した。これらの脱離は、HAp が真空中に置かれているため、HAp 中の OH 基が外れ分解が起こる現象と考えられる。また、白色焼結体と赤色焼結体では OH 基の脱離温度に違いが見られた。一方、小豆色焼結体は、温度上昇とともに白色や赤色焼結体と同様の質量数 1, 17, 18 の脱離が当初観測されるが、更に温度が上昇するとその脱離が減少し、質量数32の酸素分子と考えられる脱離が確認された。

この結果から、小豆色焼結体は、HAp 内部に酸素分子を保持していると考えられる。また、その酸素分子が HAp 結晶内で存在する位置は、HAp における OH 基の近傍と考えられる。これは図 1(c)において、温度が上昇すると最初に OH 基に由来する質量数 1, 17, 18 の脱離が観測され、その後、その脱離が収束し質量数32の酸素分子が観測されること。前報³⁾にて FT-IR により小豆色焼結体の OH 基の吸収ピーク (3572, 632 cm^{-1}) が白色や赤色焼結体の HAp に比べ吸収量が少なくなっていることからによる。更に、小豆色焼結体からは前報³⁾の ESR 測定で $g = 2.0056$ の値が得られている。これらのことから、酸素分子はイオン化しており、 O_2^- もしくは O_2^{3-} の状態で HAp 内部に存在していると考えられる。これらの結果は、Kijima らによる、HAp は、焼成温度に対応して OH 基を欠損するという結果⁴⁾と、Matsumura らの、ESR 測定において、HAp の OH 基の欠損部分に酸素が O_2^- の状態で吸着している

という結果⁵⁾に一致している。また、白色焼結体と赤色焼結体では、OH 基脱離温度に違いがある。この違いが、試料形状の違いによるものか、赤色焼結体の方が OH 基を脱離しにくい構造なのかは、判断できなかった。

3.2 雰囲気制御下の焼成による HAp 焼結体の重量変化

三通りの焼成パターンでの重量・着色変化を表 2 に示す。①の焼成パターンでは、酸素雰囲気中の再焼成により顆粒の重量は約 0.2 mass% 上昇し、アルゴン雰囲気中の再焼成により元に戻った。また、顆粒の着色は白色焼結体、小豆色焼結体、白色焼結体の順に変化した。②の焼成パターンでは、同じ焼成雰囲気でも重量変化量が異なった。その結果、酸素雰囲気中の再焼成

により、HAp 焼結体は約 0.4 mass% の重量が増えた。アルゴン雰囲気では、①と同様に元の重量に戻った。このときの着色は、白色焼結体、赤色焼結体、白色焼結体の順に変化した。これらの結果から、HAp の内部に存在する酸素には、2 種類の状態があることが分かり、これは HAp の着色に対応していた。すなわち、小豆色焼結体の HAp は自重の約 0.2 mass% 酸素を内部に保持することができ、赤色焼結体では、この約 2 倍の約 0.4 mass% 酸素を保持できることが分かった。赤色焼結体への酸素の保持は、前報³⁾にて、赤色焼結体の着色発生原因が、HAp 内部に何らかの形で存在する、酸素による色中心と示唆したことを裏付けている。更に、③の焼成パターンでも重量変化が起こり、この場合も約 0.4 mass% の重量変化が確認された。このとき顆粒の着色は、白色焼結体のまま変化しなかった。HAp の雰囲気焼成による重量変化は、酸素だけでなくアルゴンでも確認された。重量の変化率は②の焼成パターンと同様に約 0.4 mass% であった。②と③の比較を行うと、焼結体の着色は②と③で異なっているが、結晶相では赤色焼結体も白色焼結体も同じ単斜晶である。このことから、単斜晶の HAp は、自重の約 0.4 mass% の気体を保持できる能力を持つことが示唆される。着色現象としては、酸素が HAp 内部に保持された場合には、その活性により着色現象を起こし、アルゴンの場合には、不活性であるため着色現象を起こさないと考えられる。また、③の焼成パターンでは、各焼成間での違いは焼成容器の違いのみであり、アルゴンの吸脱着は、深い容器と浅い容器という容器の深さの違いだけで起こっている。この違いは、焼成時 HAp 顆粒に自重が掛かりやすいか、掛かりにくいからである。このことから、HAp はわずかな圧力変化でガスの吸脱着を起こす性質を持つと考えられる。著者は前報³⁾にて着色量が雰囲気圧力に関係していることを示した。今回の実験結果は直接その結果と対応するものではないが、HAp がわずかな圧力の違いにより、着色変化やガスの吸脱着など圧力に対応する物性を持つことを示している。

焼成パターンを繰り返した場合、HAp の重量変化量は、安定していた。①のパターンを 5 回繰り返した場合、重量増加 5 回、減少 5 回、計 10 回の増減幅の平均は 0.203%，標準偏差 0.0166% となった。②のパターンでも同様に測定を行うと増減幅の平均は 0.421%，標準偏差 0.0080% となった。このことから HAp は、酸素を吸脱着する能力があると考えられる。

次に、図 2 に各着色顆粒の各温度域での重量変化を示す。図 2 は、各温度で焼成後の顆粒の重量を 700°C での焼成前の重量と比べた増減の比率である。白色や赤色焼結体では重量の減少が、1000～1200°C の高い温度域で起こっていることが分かる。

Fig. 1. TDS patterns of HAp with (a) white type, (b) red type and (c) reddish-brown type. M/z: mass/electric charge

Table 2. HAp Weight Change by Refiring at 1200°C

2nd refiring				3d refiring		
	Weight / g & Color (Before firing)	Weight / g & Color (After firing)	Weight change rate / %	Weight / g & Color (Before firing)	Weight / g & Color (After firing)	Weight change rate / %
①	47.0853 White type	47.1868 Reddish- brown type	0.2151	46.6184 Reddish- brown type	46.5271 White type	-0.1962
②	58.0985 White type	58.8041 Red type	0.4145	57.8981 Red type	57.6483 White type	-0.4333
③	63.8802 White type	64.1456 White type	0.4138	63.5561 White type	63.2826 White type	-0.4322

Fig. 2. Weight change of White HAp, Red HAp and Reddish-brown HAp in Ar atmosphere using alumina pot in various temperatures.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of HAp firing in O_2 atmosphere using alumina pot (①) and refiring in Ar atmosphere (②~⑩) at various temperatures.

(a) HAp is refired on the alumina plate.
(b) HAp is refired at the bottom of alumina pot.
①1200°C, ②400°C, ③500°C, ④600°C, ⑤700°C, ⑥800°C, ⑦900°C, ⑧1000°C, ⑨1100°C, ⑩1200°C

この現象は、HApに保持されていたアルゴンや酸素が、脱離していることを表していると考えられる。一方、小豆色焼結体では800~900°Cで一度重量が約0.2 mass%増え、その後1000~1200°Cで重量が約0.4 mass%すなわち、元の重量からは約0.2 mass%減少している。TDSの結果とあわせて考えると、図1(c)において酸素分子の脱離が800°C付近から始まっている。これが図2における800~900°Cの重量上昇に対応しており、この温度域で酸素分子が脱離し、アルゴンが保持される現象が起きている。そして、1100~1200°Cで保持されていたアルゴンが、再び脱離していると考えられる。数値的にも重量が、総量で約0.4 mass%減少しており、白色や赤色焼結体の減少率とも一致している。

次に、小豆色焼結体が六方晶から単斜晶に相転移する温度域を調べ、重量変化に対応するか検討した結果を示す。図3は小豆色焼結体顆粒を、アルゴン雰囲気下400~1200°Cで焼成した後の $2\theta = 36.26^\circ$ 付近のXRDパターンである。また、図4はa

Fig. 4. Relation between lattice constants and refiring temperatures in Ar atmosphere.

軸、c軸の各焼成温度での面間隔の変化の推移である。図3及び図4の(a)は顆粒をアルミナの皿に薄く積層させた状態で焼成した結果である。(b)は顆粒をるつぽに入れ、るつぽの底部の顆粒をサンプリングし測定した結果である。結果を比較すると、相転移の起こり方に違いがあることが分かる。(a)では、六方相から単斜相への相転移が500~600°Cにかけて起こることが $2\theta = 36.26^\circ$ のピークの出現とa軸、c軸の面間隔の変化から分かる。しかし、(b)のるつぽ底部で焼成された顆粒は、(a)よりやや高い温度の700~900°Cでa軸、c軸の面間隔に変化は起こるが、 $2\theta = 36.26^\circ$ のピークは出現せず顆粒の焼成状態により相転移に違いがあることが分かった。また、今回の測定結果は、Sudaらが示した200~210°C⁹⁾より高い相転移温度を示した。この違いは、HApの合成及び焼成方法の違いや、測定方法の違いによるものと思われる。これらの結果より、るつぽ底部で焼成された顆粒は、単斜相に相転移しにくいことが考えられる。これは顆粒に自重の圧力が掛かっているためで、アルゴンの吸脱着や着色がわずかな圧力変化で起こること³⁾や、CIP成形し大気中で焼結したち密体が、六方晶になること³⁾と一致すると考えられる。また、るつぽ底部で焼成した場合の、面間隔による相転移温度は、小豆色焼結体の重量変化や酸素分子脱離の温度域に対応している。このことから、小豆色焼結体は、800°C前後で相転移を伴い酸素分子を脱離していると考えられる。また、小豆色焼結体では、表面と内部でガスの脱離や相転移温度が変わることが、顆粒の焼成より示唆された。これは、前報³⁾に示したように、酸素雰囲気中で焼成した焼結体が、内部だけ小豆色焼結体になることに、対応していると考えられる。

更に、HApへの酸素の保持状態を検討する。HAp内部に酸素が保持される場合、二つの可能性が考えられる。一つはHApを構成する原子などと酸素のイオン交換、もう一つは吸着現象である。吸着現象には、大きく解離吸着と非解離吸着がある。更に、解離吸着は活性吸着と非活性吸着に分けられ、非解離吸着は物理吸着と化学吸着に分けられる¹¹⁾。六方晶である小豆色焼結体の場合、先ほど議論したように酸素は O_2^- 又は O_2^{3-} の状態でも内部に保持されている。更に、②の焼成パターンを繰り返しても、顆粒は約0.2 mass%の幅の重量変化を繰り返すだけで、重量の減少は伴わない。もし、HApを構成する原子などのイオン交換であれば、焼成を繰り返せば重量減少を伴うと

Fig. 5. High density HAp pellet sintered in Ar atmosphere and O₂ atmosphere.

考えられる。これらのことから、小豆色焼結体に保持されている酸素は、HAp 結晶内の OH 基の欠損部分に、O₂⁻ の形での非解離吸着の化学吸着と考えられる。

一方、単斜晶における酸素の保持は、六方晶と違うメカニズムで起こると考えられる。しかし、重量変化は、焼成パターンを繰り返しても重量減少を起こすことはなく、約0.4 mass%の重量の増減を繰り返すだけである。このことから単斜晶に対する酸素の保持も吸着現象と考えられる。吸着している酸素の状態を検討すると、前報³⁾に示したように赤色焼結体の試料からは、ESR の信号が得られていない。このことから、HAp が吸着している酸素は、O₂、O₂²⁻、O、O²⁻ などが考えられる。O₂ であれば物理吸着、O₂²⁻ であれば化学吸着、酸素が O、O²⁻ などの原子状態であれば解離吸着となる。しかし、赤色焼結体への O₂、O₂²⁻ などの分子状態での吸着の可能性は低い。これは、実験 1 における図 1(b)の TDS の測定結果から、酸素分子はほとんど観測されていないことによる。更に、重量変化の測定では、赤色焼結体と同じ単斜晶である白色焼結体への、アルゴンの吸着が示唆されている。大ききから検討すると、アルゴンは単原子分子であり、原子半径は0.191 nm¹²⁾である。酸素の原子半径は、0.061 nm¹²⁾となりアルゴンよりかなり小さくなる。しかし、O²⁻ のイオン半径を見ると0.140 nm¹²⁾となり、O²⁻ の半径は、酸素原子の半径よりアルゴンの原子半径に近いことが分かる。また、質量数から検討すると、アルゴンに比べ酸素は原子状態であれば、2.5倍吸着していることになる。体積の比較を行うと、アルゴン原子は0.0292 nm³、O²⁻ は0.0115 nm³ となり、アルゴン原子は O²⁻ の2.54倍の大きさとなる。この値は、質量数から検討した吸着量にほぼ一致する。これらのことから、赤色焼結体の HAp における酸素の吸着は、O²⁻ での解離吸着でないかと考えられ、解離吸着であれば HAp が吸着できるガス量は、HAp に対し体積一定の可能性もある。またこれは、赤色焼結体の着色原因が、酸素による 2 価の色中心と示唆した、前報³⁾の結果とも一致している。更に、このような酸素の吸着が、TDS において赤色焼結体が、白色焼結体より高温域まで OH 基を脱離させない要因の可能性もある。

3.3 雰囲気制御焼成による HAp ち密体の密度変化

酸素雰囲気下で焼成したち密体と、アルゴン雰囲気下で焼成したち密体の写真を図 5 に示す。図に示すように酸素雰囲気下で焼成したち密体は、透光性を示し密度が上昇しているように観察できる。アルキメデス法で測定を行うと、相対密度はアルゴン雰

囲気下で焼成したものが99.46%、酸素雰囲気下で焼成したものが99.69%となった。前報³⁾にて HAp 顆粒を CIP 成形し焼結させたち密体は、大気雰囲気下で焼成しても六方晶であることを示した。この焼成雰囲気を酸素に換えると HAp ち密体は、密度の上昇が起こることが分かった。CIP のような高圧を掛けた後、焼結を行うと HAp は六方晶に成りやすいと考えられるが、酸素がさらに六方晶化を促した可能性がある。

4. 結 論

(1) 六方晶である HAp 小豆色焼結体は、焼結体重量の約0.2 mass%の酸素分子を吸着している。

(2) 単斜晶の HAp 白色及び赤色焼結体においても酸素、アルゴンの吸着が示唆された。その結果、単斜晶 HAp が持つ吸着能力は、六方晶の約二倍、焼結体重量の約0.4 mass%である。

(3) 酸素雰囲気下での焼結により HAp は、焼結体密度が上昇し CIP 成形によるち密体でも透光性のある焼結体が得られる。

以上のことが分かったが、HAp に対する酸素やアルゴンの吸着現象や密度上昇の厳密なメカニズムの解明はされていない。これらのメカニズムが解明されれば、HAp の触媒への応用や HAp ち密体のさらなる密度上昇が期待できる。そして、HIP 処理等を行わなくても透光性の高い HAp が量産工程で作製できるようになり、HAp の電子材料や生体チップの基板など、使用範囲の拡大につながると考えられる。

謝 辞 本研究を進めるに当たり助言を頂いた、法政大学・守吉佑介教授、工学院大学・門間英毅教授、ペンタックス株式会社ニューセラミックス事業部、インキュベーションセンター、日高恒夫ペンタックスフェローの皆様に感謝します。

References

- 1) Ogawa, T. and Nakajima, T., *The Tissue Culture Engineering*, Vol. 24, pp. 25–28 (1998) [in Japanese].
- 2) Ishikawa, T. and Ogawa, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 57–60 (2004) [in Japanese].
- 3) Ishikawa, T., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 112, pp. 507–510 (2004) [in Japanese].
- 4) Kijima, T. and Tsutsumi, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 62, pp. 455–460 (1979).
- 5) Matsumura, Y., Kanai, H. and Moffat, J. B., *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 115, L229–L232 (1997).
- 6) Morgan, H., Wilson, R. M., Elliot, J. C., Dowker, S. E. P. and Anderson, P., *Biomaterials*, Vol. 21, Issue 6, March, pp. 617–627 (2000).
- 7) Nishikawa, H., *J. Soc. Inorg Mater. Japan*, Vol. 11, pp. 450–453 (2004) [in Japanese].
- 8) Matsumura, Y. and Moffat, J. B., *J. Catalysis*, Vol. 148, pp. 323–333 (1994).
- 9) Suda, H., Yashima, M., Kakihana, M. and Yoshimura, M., *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, No. 17, pp. 6752–6754 (1995).
- 10) Tokitoku, S., Utida, E. and Hirashita, N., Technical Report of IEICE, SDM93–9, pp. 59–64 (1993–04) [in Japanese].
- 11) Murata, Y., “Hyomen no Kagaku,” Iwanamisyoten (2002) pp. 10–50 [in Japanese].
- 12) “Rikagaku jiten dai3han Zouhoban,” Iwanami Syoten (1981) pp. 49, 526 [in Japanese].