ガスクロマトグラフィーによるジルコニア分散ハイドロキシアパタイトの高温分解挙動の検討

山田葉子・渡辺龍三

東北大学工学部材料加工学科, 980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉

Gas Chromatographic Study of Decomposition of Hydroxyapatite in the Presence of Dispersed Zirconia at Elevated Temperature

Yoko YAMADA and Ryuzo WATANABE

Department of Materials Processing, Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai-shi 980-77

[Received June 26, 1995; Accepted September 14, 1995]

Release of water from hydroxyapatite (HAp), partially stabilized zirconia (PSZ) and mixture of HAp and PSZ powders at elevated temperature has been measured by gas chromatography. These powders were heated at a constant heating rate of 2°C/min up to 1400°C in helium and the released gas sampled every 15 min. At temperatures ranging from 160 to 190°C PSZ released weakly absorbed water and the released water diminished with increasing temperature. Both HAp powder and the mixed HAp/PSZ powder showed four water release peaks during heating in the whole temperature range. The first peak in the temperature range from 160 to 190°C was from the weakly absorbed water as in the PSZ powder. The second peak, which appeared between 200 and 1000°C for HAp and 200 and 600°C for the mixed powder, was attributed to the strongly bound water. The third one, which was found only in mixed HAp/PSZ powders, was of dehydroxylation of HAp which caused transformation into oxyhydroxyapatite (OHA). In the case of HAp powder, no peak was observed for dehydroxylation of HAp by gas chromatography, but infrared spectra showed the dehydroxylation by the existence of OH⁻ absorption and it has been confirmed that it occurred above 1000°C. The last peak indicates the decomposition of HAp into α-TCP which occurred above 1150 and 1000°C for the HAp and for the mixed powder, respectively. After this decomposition, cubic zirconia and CaZrO₃ were also detected in the mixed powder by XRD. The PSZ mixed in HAp enhanced the decomposition of HAp, as well as evolution of water, and had an effect of lowering the temperatures of HAp decomposition and releasing the strongly bound water on HAp.

Key-words: Hydroxyapatite, Partially stabilized zirconia, Bioceramics, Gas chromatography, Decomposition reaction, Dehydroxylation, Water evolution, Phase transformation

1. 緒 言

HAp (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) は優れた生体適合性を有することから人工骨や人工歯根などのインプラント材料として注目されている^{1)~3)}。しかし、単独では強度や靱性が実用材料として使用するのに十分ではない^{4)~9)}ことから、

高強度材料の複合化による高靱化が試みられている。部分安定化ジルコニア（以下 PSZ と呼ぶ）は生体不活性であり、更に高強度、高靱性かつ応力誘起変態によりマトリックスを強化することから、その分散により HAp を高靱化することができる。それゆえこの HAp/PSZ 系複合材料は生体適合性に優れると同時に高強度、高靱性である材料として期待されている^{10)~14)}。

しかし既報^{13)~16)}によれば、HAp/ZrO₂ 系を加熱すると約1150°C以上で HAp が分解することが報告されており、本系複合材料の作製の困難性が指摘されている。そして、この時の HAp の分解反応には以下のような式が提案されている^{13),15)}。

ここで、HAp/PSZ 混合粉体の加熱過程において X 線回折により CaO が検出されていない点が指摘されており、井奥ら¹⁷⁾は、加熱試料中の ZrO₂ 格子体積が800°Cでわずかに増加し、900°C以上で明らかに増加することも考慮して、HAp/PSZ 混合粉体加熱時における分解について新たな提案を行った。それによると800°C以上でまず HAp 粒子中の Ca 成分が ZrO₂ 粒子へと物質移動を起こし、その結果として HAp はアパタイト構造を保てなくなる。そのため一部脱水して β-TCP が生成し、これは約1200°C以上の加熱により高温での安定相である α-TCP に転移する。そして以上をまとめて次式を提案している。

このとき HAp は化学量論組成以下の Ca 含有量であってもアパタイト構造をとることができるため、ある一定以上の Ca 成分が HAp から脱離し ZrO₂ 粒子に移動するまでは、分解生成物である TCP を生成することはない。そのため HAp の分解反応時に CaO が生成しない訳である。

以上のように HAp と混合すると ZrO₂ が立方晶で安定化することからも応力誘起変態による強靱化機構が働かなくなり、PSZ 分散による HAp の高靱化は望めなくなる。

したがって HAp/PSZ 系複合材料を作製するには HAp の分解を生じさせないような条件下で作製する必要がある。

(2)式の反応が起こらないようにするための一つの方法は十分に低温で焼結することであるが、緻密化させるという観点からは高温焼結の方が有利である。Yamashita ら¹⁶⁾及び Wang と Chaki¹⁸⁾は、HAp が分解すると H₂O が発生する点に着目し、水蒸気雰囲気中で加熱することにより(2)式の反応を抑制した。また Yoshimura ら¹⁹⁾は HIP やホットプレスなどの加圧焼結により反応を抑制しつつ緻密な材料を得ている。更に Takagi ら¹¹⁾は HAp/PSZ スラリーを遠心力成形法 (centrifugal colloidal pressing) で成形することによって、より低温での HIP で緻密な材料を得ている。しかし、これまでの研究では昇温加熱時における H₂O の発生を伴う HAp の分解反応過程の詳細についてはまだ明らかにされていない。また、本複合材料の最適焼結条件を知るためにも、この場合の分解挙動を明確にする必要がある。そこで本研究では、著者らが構築した「ガスクロマトグラフィー in-situ 分析システム」を用い、HAp/PSZ 混合粉の昇温加熱時に発生するガスを検出して HAp の分解挙動を連続的に追跡し、それを HAp 粉単独の場合と比較することにより、PSZ の HAp 分解挙動に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

HAp 原料粉末はセントラル硝子製の化学量論組成 (Ca/P 比 1.67) のものであり、平均粒径は 2.1 μm である。また、PSZ 原料粉末は東ソー製の TZ-3Y (Y₂O₃ 含有量 3 mol%) で、一次粒子の平均粒径は 0.07 μm である。これらの粉末を蒸留水中で 24h ボールミルにより混合し、100°C の大気中で十分に乾燥後、乳鉢で解砕しガス分析供試粉とした。このとき粉末はゆるい 2 次粒子を形成しているが、強固ではないのでガス放出には影響ないものとみなされる。

2.2 ガス分析

ガス分析は HAp 粉、PSZ 粉及び HAp/PSZ 混合粉それぞれ 1 g を電気炉内で加熱し、そのときのガス放出挙動をガスクロマトグラフィー in-situ 分析システムで測定した。検出には熱伝導度型検出器 (TCD) (島津製作所製) を用いた。昇温中に発生するガスはガスサンプラーで 15 min ごとに 1 cm³ ずつ採取し、TCD により分離検出した。カラム充填材には Porapak-N (Water Associates, Inc. 製) を用いた。電気炉内の雰囲気は純ヘリウム (純度 99.9999% 以上) とし、2°C/min で 1400°C まで昇温した際に各温度で発生するガス量を検出した。また 1000°C 及び 1400°C で長時間保持する実験を行い、その温度範囲内での脱離や反応によって発生するガスを調べた。更に、それらの温度で起こる反応などを終了させた後、得られた粉末について X 線回折及び KBr 法による赤外吸収測定により相分析した。

3. 結果と考察

3.1 CO₂ の放出について

HAp 粉、PSZ 粉及び混合粉を 2°C/min で 1400°C まで加熱したときに放出されるガスには、H₂O と CO₂ が含まれていた。このうち CO₂ は、HAp 粉及び混合粉では 300~500°C と 900~1000°C に二つのピークを持つような挙動を示したが、PSZ 粉では室温から 600°C 付近までわずかにピークが認められたのみで、それ以上加熱しても CO₂ の放出はなかった。混合粉からの CO₂ 放出は、室温から 600°C の温度範囲内ではほぼ HAp 粉と PSZ 粉からの放出量の和になっており、600°C 以上では HAp 粉からの CO₂ 放出は混合粉の放出挙動と一致していた。これより、CO₂ の放出は混合粉における分解挙動には関与していないことが結論づけられる。そこで以下、混合粉からの放出ガスが HAp 粉及び PSZ 粉からの放出の加算とは異なる挙動を示した H₂O の放出について検討する。

3.2 等速昇温過程中的 H₂O 放出測定結果

図 1 に PSZ を 40 vol% 含む混合粉を 2°C/min で 1400°C まで昇温したときの H₂O の分析結果を示す。HAp 粉、PSZ 粉を同じ条件で昇温したときの結果も示したが、ここでは比較のためにそれぞれ混合粉に含まれる HAp 及び PSZ のモル当量に換算してある。つまり PSZ を 40 vol% 含む混合粉 1 g 中には HAp を 0.44 g、PSZ を 0.56 g 含むことから、HAp 粉及び PSZ 粉それぞれ 1 g からのガス放出量にそれぞれ 0.44 及び 0.56 を乗じてある。よって PSZ を混合することにより HAp の分解などによる H₂O 放出量に変化がなければ、(混合粉からの H₂O 放出量) = (HAp 粉からの H₂O 放出量) + (PSZ 粉からの H₂O 放出量) になるはずである。しかし図 1 にみられるように、温度上昇に伴う混合粉からの H₂O 放出挙動は HAp 粉と PSZ 粉からの放出量の和にはならない。特に混合粉では 600°C 付近で H₂O の放出量が減少した後 700°C から 850°C にかけて別の放出ピークができ、更に 1000°C から 1300°C かけてもう一つのピークができる。これに対し HAp 粉では、1000°C 付近まではほぼ同レベルで H₂O を放出したのち

Fig. 1. Evolved H₂O quantity detected by gas chromatography of HAp, PSZ and HAp-40 vol%PSZ powders heated up to 1400°C at a heating rate of 2°C/min in helium.

初めてこの温度で H_2O の放出が急激に減少し、約 1150°C に達したところで H_2O の放出が再び増加し始め 1400°C に達するまで増加し続けている。更に PSZ 粉からの H_2O の放出は、HAp 粉や混合粉に比べて少量で、特に 900°C 以上の高温になると H_2O の放出量は極めて少なくなっている。

3.3 昇温速度と H_2O 放出の関係

図 2 に HAp 粉及び PSZ 粉を 40 vol% 含む混合粉を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 1400°C で保持した場合の H_2O の放出挙動を示す。昇温速度が大きいと $2^\circ\text{C}/\text{min}$ での昇温でみられたようないくつかの H_2O 放出ピークはみられず、一つの大きな放出ピークとなっている。これは昇温速度が十分に小さければそれぞれの温度区域での脱離や反応が終了し次の段階に移行するが、昇温速度が大きいとその温度で終了するはずの反応などが未終了のまま次の段階に移行するため、各温度で発生するピークが重なり分離できずにピーク値も高くなったものと考えられる。

3.4 赤外吸収測定結果

ガス分析に供した粉末の KBr 法による赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。非加熱粉末からは 3400 cm^{-1} 及び 1640 cm^{-1} 付近に吸着水及び結合水に基づく吸収が見られるが、加熱によりこれらの吸収は消失した。また、非加熱及び 1000°C で保持した粉末からは 3570 cm^{-1} 及び 630 cm^{-1} 付近に OH 基による吸収が見られ 1400°C 加熱で消失している。更に、 1410 cm^{-1} 及び 1450 cm^{-1} 付近には CO_3^{2-} による吸収が見られ、加熱により消失していることから 1000°C までの CO_2 放出終了の裏付けとなっている。一方、 CO_2 は 880 cm^{-1} にも吸収が見られるが、これはカルシウム欠損 HAp に見られる HPO_4^{2-} の 875 cm^{-1} の吸収に近く、更に両者とも 1000°C 保持までに消失することから、この付近の吸収ピークを上記いずれかに同定することはできなかった。

3.5 H_2O 放出に及ぼす温度の影響

3.5.1 低温域

HAp を昇温したときに放出される H_2O と温度との関係についてはこれまでいくつかの研究があるが^{15),20)}、 800°C で焼成した HAp 粉末を再加熱すると弱く吸着した H_2O が 200°C 以下で放出し、強く吸着した H_2O は 800°C 以上で放出することが報告されている²⁰⁾。図 1 に示した H_2O 放出挙動を見ると、 $160\sim 190^\circ\text{C}$ でいずれの粉末においても小さなピークがみられた。これは粉末に弱く吸着した水分が脱離したためであると考えられる。またこの温度では、混合粉からの H_2O 放出量が HAp 粉と PSZ 粉からの H_2O 放出量の和になっていることから、分解、反応などによる H_2O の放出は起こっていないことが分かる。

200°C 以上になると PSZ 粉からの H_2O の放出は次第に減少するが、HAp 粉及び混合粉からの H_2O 放出量は増加し続け、HAp 粉では 1000°C 、混合粉では 600°C 付近で H_2O の放出がいったん減少する。そこで、これらの温度での H_2O 放出の原因を調べるため、 1000°C で等温保持し、この温度範囲内で起こる H_2O の脱離や反応をすべて

Fig. 2. Evolved H_2O quantity of HAp and HAp-40 vol%PSZ powders measured by gas chromatography heated up to 1400°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in helium and kept at 1400°C until all the H_2O gas evolved out.

Fig. 3. Infrared spectra of HAp/PSZ powders heated from room temperature to 1400°C at a heating rate of $2^\circ\text{C}/\text{min}$ in helium. (a) HAp powder, (b) mixed powder of HAp and PSZ (HAp-40 vol%PSZ).

終了させたのちに得られた粉末をX線回折で相分析した。図4にその結果を示す。これより、HAp粉ではHApピークのみが現れたことから1000°CではHApは分解していない。しかし混合粉ではHApピークと微量の α -TCPピークが認められたことからHApが(2)式のように一部分解して α -TCPが生成したことになる。この1000°CまでのHAp分解について考察すると、図5に示した1000°CまでのHAp分解について考察すると、図5に示した1000°Cで等温保持中にH₂O放出量はある時間保持後に急激に減少している。そして、そのH₂O放出減少開始時間は混合粉が等温保持開始から50 min程度であるのに対しHAp粉では約150 minであり、HAp粉では混合粉に比べてより長時間H₂Oが放出し続けている。更に、図1において600°CまでのH₂O放出量がHAp粉に比べ混合粉の方が相対的に多いことから、PSZはHApからの脱水を促進し、そのH₂O放出ピークを低温側にシフトさせる働きがあることになる。するとHApでは分解に寄与していないH₂Oが1000°Cまで放出し続けるが、混合粉ではPSZの影響

によりH₂Oの放出が促進されたため、吸着水の脱離により放出するH₂Oは600°Cまでに終了したものと考えられる。

次に、600~1000°Cの間に混合粉から放出するH₂Oの原因について考察する。まず考えられるのは、Ca/P比が1.67以下のCa欠損HApの場合、昇温時にHAp中に含まれるHPO₄²⁻が分解して発生するH₂Oがある。この反応式は

のように表され、ここで生成したP₂O₇⁴⁻は更に650~750°Cにおいて

のように脱水し、PO₄³⁻になることが知られている²¹⁾。本研究で検出された600~1000°Cの間に発生するH₂Oがこれらの反応によるものと仮定とすると、熱処理前の粉末からは赤外吸収測定においてHPO₄²⁻の吸収がみられるはずである。Zhouら²¹⁾によると、Ca欠損HApの構造に起因するHPO₄²⁻の赤外吸収は875 cm⁻¹に現れる。しかし、この吸収ピーク付近には本HAp粉末作製時に付着したCO₂に起因するCO₃²⁻の吸収があるために、HPO₄²⁻を同定することはできない。本研究で使用したHApが化学量論組成であることを考慮すると、600~1000°Cの間に発生するH₂OはHPO₄²⁻の分解によるものではないと考えるのが妥当である。

HApの昇温時にH₂Oが発生するもう一つの原因として、オキシハイドロキシアパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)_{2-2x}O_x□_x (□は空孔, x<1): 以下OHAと呼ぶ) の生成がある。これは、 α -TCPへの分解温度以下でHApがOH基を損失したときに生成し、この分解は次式のように進行しH₂Oを発生することが報告されている^{22)~24)}。

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of HAp and HAp-40 vol%PSZ kept at 1000°C in helium.

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 5. Evolved H₂O quantity of HAp and HAp-40 vol%PSZ powders measured by gas chromatography when heated up to 1000°C at a heating rate of 10°C/min and retained for 3 or 4h in helium until all the H₂O gas evolved out.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of HAp, HAp-10 vol%PSZ and HAp-40 vol%PSZ kept at 1400°C in helium.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of PSZ and HAp-40 vol%PSZ heated at 1000 and 1400°C and kept until H₂O evolution completed.

(7)式の反応は HAp 単位胞中の二つの OH 基のうち、一方が酸素原子で置換され、もう一方が空孔になったものである²¹⁾。しかしこのような OH 基の脱水反応は可逆的であるため²⁵⁾、H₂O の吸着による HAp への逆反応は容易に起こる。そしてガス分析中に HAp の脱水反応により OHA が生成しても、冷却後に粉末を大気にさらすことにより容易に H₂O を吸着して安定な HAp に戻るため、図 4 に示した X 線回折には OHA のピークは現れなかったものと考えられる。

そこで、図 3 に示した赤外吸収測定結果から OHA の存在を検討する。混合粉の場合には、非加熱粉末を 1000°C で保持することにより 630 cm⁻¹ の HAp の構造に起因する OH 基による吸収強度が減少している。これは、1000°C において既に HAp の OHA 又は α -TCP までの分解が進んでいることを示している。しかし X 線回折よりこの温度では α -TCP はわずかししか生成していない。このことから、1000°C までに混合粉から放出される H₂O のほとんどは粉末に吸着した H₂O の脱離及び HAp から OHA への分解により発生した H₂O であると考えられる。一方 HAp では、1000°C で保持することにより熱処理前には小さかった 630 cm⁻¹ と 3571 cm⁻¹ の吸収強度が増加した。これは HAp のハイドロキシ化が進んだためであり、これには H₂O の放出は伴わない。これより 1000°C までに HAp から放出された H₂O は 160~190°C での弱く吸着した H₂O と 800°C 付近で粉末に強く吸着した H₂O の脱離であることが推測される。

以上の結果から、HAp に PSZ を混合することにより H₂O の放出温度が低温側にシフトし短時間で多量の H₂O を放出することから、PSZ は HAp からの吸着水の脱離及び(7)式で示される脱水反応を促進することが分かった。

3.5.2 高温域

図 1 に見られる高温域 (HAp で 1150°C 以上、混合粉で 1000°C 以上) における H₂O 放出の原因を調べるため、1400°C で保持した粉末を X 線回折で相分析した。図 6 に結果を示す。HAp 粉の場合 (図 6 (c)) には、 α -TCP と HAp の両相の存在が認められた。これは、1000°C から 1400°C までの間に HAp が OHA を経て α -TCP に分解していることを示唆しているが、一部に HAp のピークが見られることから 1400°C では HAp の分解は進行中であることが分かる。

一方、混合粉の場合 (図 6 (a), (b)) には、HAp のピークはすべて消滅し、PSZ を 10 vol% 含む混合粉では α -TCP や CaZrO₃ のピークが現れた。これは(2)式のように HAp が α -TCP に変化したことを示しており、赤外吸収測定結果 (図 3) における OH 基の吸収消滅も、1400°C での HAp の脱ハイドロキシ化による α -TCP 生成の裏付けとなっている。また、同時に生成した CaZrO₃ は、(2)式で ZrO₂ 中に Ca が物質移動する¹⁷⁾際に過剰の CaO が固溶したために次式²⁰⁾のように生成したものと考えられる。

また CaO のジルコニアへの固溶により PSZ を高温相 (立

方晶) に安定化している可能性もある。そこで混合粉を 1000°C 及び 1400°C で等温保持したガス分析試料中に含まれるジルコニア相を、PSZ 単体の結晶相と比較した。

図 7 にこれらの X 線回折パターンを示す。PSZ 単体の場合には鋭い正方晶ジルコニアのピークのみがみられ、他の結晶相のピークはみられなかった。しかし混合粉を 1000°C で等温保持すると正方晶ジルコニアのピークは若干強度が弱まり、更に 1400°C で等温保持した場合にはこのピークはほとんど消滅し、代わりに立方晶ジルコニアのピークが出現している。このことから、HAp/PSZ 混合粉の加熱時にジルコニアへと物質移動した CaO はジルコニアに固溶し、室温でも立方晶ジルコニアを安定化していることが分かった。

以上の結果より、HAp の分解に伴う高温域における H₂O の放出についても、PSZ は HAp からの H₂O の放出ピークを低温側に移行させ、HAp の分解を促進することが分かった。

4. 結 論

PSZ が HAp の H₂O 放出に及ぼす影響を調べるために、HAp 粉、PSZ 粉及び HAp/PSZ 混合粉を純ヘリウム雰囲気中で 1400°C まで昇温し、このとき発生する H₂O をガス分析で検出した結果、以下のような結論を得た。

(1) HAp 粉で室温から 1000°C、混合粉で 600°C までに放出される H₂O のピークは、HAp 粉に吸着した H₂O と強く吸着した H₂O の脱離により発生するものである。そして HAp 粉で 1000~1150°C、PSZ 粉で 600~1000°C 付近で観察されるピークは HAp の脱水反応によるオキシハイドロキシアパタイト生成時に発生した H₂O である。更に HAp 粉の場合 1150°C 以上、混合粉の場合 1000°C 以上で多量に放出する H₂O はオキシハイドロキシアパタイトが分解して α -TCP に変化したときに発生する H₂O である。

(2) PSZ は HAp の分解を伴わない H₂O の放出及び HAp の分解により放出する H₂O を両者ともに促進し、これらの脱水温度を低温側に移行させる。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、ガス分析実験に御協力頂いた東北大学学生 (現在: 東芝セラミックス(株)) の小川秀光氏及び東北大学大学院の飯島宏康氏に感謝致します。また、赤外分光分析に御教示頂いた東北大学工学部・八田有尹教授、同門間 清技官に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. de Groot, セラミックス論文誌, **99**, 943-53 (1991).
- 2) R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, "Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment", Vol. 4, Ed. by R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, VCH Publishers, Weinheim (1992) pp. 259-83.
- 3) R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, "An Introduction to Bioceramics, Advanced Series in Ceramics", Vol. 1, Ed. by L. L. Hench and J. Wilson, World Scientific Publishing, Singapore (1993) pp. 139-80.
- 4) M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay and R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027-35 (1976).
- 5) M. Akao, H. Aoki and K. Kato, *J. Mater. Sci.*, **16**, 801-12 (1981).

- 6) G. de With, H. J. A. Vandijk, N. Hattu and K. Prijs, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1592-98 (1981).
- 7) K. Kondo, M. Okuyama, H. Ogawa and Y. Shibata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C222-23 (1984).
- 8) M. Akao, N. Miura and H. Aoki, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92**, 672-74 (1984).
- 9) M. Akao, H. Aoki and K. Kato, *Report Inst. Med. Dent. Eng. Japan*, **15**, 17-22 (1981).
- 10) J. Li, L. Hermansson and R. Semark, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **4**, 50-54 (1993).
- 11) M. Takagi, M. Mochida, N. Uchida, K. Saito and K. Uematsu, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **3**, 199-203 (1992).
- 12) K. Ioku, M. Yoshimura and S. Smiya, *Biomaterials*, **11**, 57-61 (1990).
- 13) 玉利信幸, 毛利元哉, 近藤 功, 窯協, **95**, 806-09 (1987).
- 14) J.-M. Wu and T.-S. Yeh, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3771-77 (1988).
- 15) 三浦直樹, 赤尾 勝, 青木秀希, 加藤一男, 医器材研報, **17**, 21-27 (1983).
- 16) K. Yamashita, T. Kobayashi, T. Umegaki and T. Kanazawa, "Sintering '87", Vol. 2, Ed. by S. Smiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Appl. Sci., Tokyo (1987) pp. 1320-25.
- 17) 井奥洪二, 宗宮重行, 吉村昌弘, セラミックス論文誌, **99**, 196-203 (1991).
- 18) P. E. Wang and T. K. Chaki, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **4**, 150-58 (1993).
- 19) M. Yoshimura, K. Ioku and S. Smiya, "Euro-Ceramics", Vol. 3, Ed. by G. de With, R. A. Terpstra and R. Metselaar, Elsevier Appl. Sci., London (1989) pp. 3.16-3.20.
- 20) H. F. Milhofer, V. Hlady, F. S. Baker, R. A. Beebe, N. W. Wikholm and J. S. Kittelberger, *J. Colloid Interf. Sci.*, **70**, 1-9 (1979).
- 21) J. Zhou, X. Zhang, J. Chen, S. Zeng and K. de Groot, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **4**, 83-85 (1993).
- 22) J. C. Trombe and G. Montel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 15-21 (1978).
- 23) A. Krajewski and A. Ravaglioli, *Biomaterials*, **5**, 105-08 (1984).
- 24) P. Ducheyne and G. W. Hastings, "Metal and Ceramic Biomaterials", Vol. 2, Ed. by P. Ducheyne and G. W. Hastings, CRC Press, Boca Raton (1984).
- 25) A. Royer and J. C. Viguie, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **4**, 76-82 (1993).