常圧焼結及びカプセルフリー HIP 焼結による多孔質ハイドロキシアパタイトの作製と微細組織の評価

玉井将人・三木定雄・Giuseppe PEZZOTTI・中平 敦

京都工芸繊維大学工学部物質工学科, 606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

Fabrication and Evaluation of Porous Hydroxyapatite by Pressureless Sintering and Capsule-Free HIP Sintering

Masato TAMAI, Sadao MIKI, Giuseppe PEZZOTTI and Atsushi NAKAHIRA

Kyoto Institute of Technology, Goshō-kaido-cho, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606-8585

Development of porous hydroxyapatite is important for organic/inorganic composite biomaterials. In developing new biomaterials, it is fundamental to design and control the porosity characteristics. This study attempted to control the pore characteristics of porous hydroxyapatite using different sintering processes and temperatures. Porous hydroxyapatite was fabricated by the pressureless-sintering method and the capsule-free hot isostatic press (HIP) sintering method using two kinds of starting hydroxyapatite powder, spherical, and whisker-like powder. The pore size distribution in porous hydroxyapatite prepared from starting spherical and whisker powders depended on the sintering temperature. The higher the sintering temperature, the larger the pore diameter. The pore diameter in hydroxyapatite prepared by capsule-free HIPing was larger than that by pressureless-sintering. According to this understanding, various porous hydroxyapatites could be designed and their porosity characteristics controlled.

[Received April 17, 2000; Accepted July 19, 2000]

Key-words: Biomaterials, Porous hydroxyapatite, Pressureless-sintering, Capsule-free HIP sintering, Microstructure

1. 緒 言

ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は、バイオアクティブな物質として注目され、合成方法^{1),2)}、焼結^{3)~5)}などの各種プロセスあるいは生体組織との適合性^{6),7)}など、工学的及び医学的な立場から多数の研究が行われている。近年のアパタイト系生体材料の開発は、ハイドロキシアパタイトのもつ生体適合性を損なうことなく、靱性の克服あるいは、さらなる生体適合性の向上をねらいとして、チタンなどのバイオイナートな材料との複合化^{8),9)}、あるいはコラーゲンなどの生体に似た有機物との複合化^{8),10)}などが試みられ、さまざまな研究が行われている。このようにアパタイト系生体材料において、有機-無機あるいは無機-無機の相互の特性を活かした生体複合材料の開発が現在求められている。

このような新規な生体複合材料の開発において、ハイドロキシアパタイトの形態はいくつか考えられるが、中でも多孔質体は非常に有効な形態の一つである。多孔質材料とは、固体材料中に存在する気孔の形状・径をさまざまに制御されたものであり、マトリックスである骨材料とその内部に含まれる気孔をそれぞれの目的に応じて設計することにより高度利用を計ることが可能である。このような形態は新しい生体複合材料の開発においても重要であり、ハイドロキシアパタイトの気孔を制御し設計することで新たな応用展開が可能であると考えられる。

著者らは、新規なバイオマテリアルの開発として金属やポリマーのインフィルトレーションを念頭に多孔質ハイドロキシアパタイトの設計を行ってきた¹¹⁾。特にインフィルトレーションを利用した材料開発においてはマトリックスとして骨格構造を担う多孔質体の設計は重要で、その気孔構造はすべての気孔が連結した開気孔を有し、かつその開気孔容積あるいは気孔径の異なるものが望まれる。

これまでも開気孔性多孔質材料の作製にあたってさまざまな手法が開発されており^{12),13)}、その中の一つとしてカプセル

フリー HIP 焼結がある。これは粉末成形体をカプセル封入なしに HIP 焼結し多孔質体を作製するもので、Ishizaki ら^{14),15)}はこの手法を用いることにより、高开気孔率、高ヤング率、高吸水性などの制御された多孔質体の開発に成功している。

前回の報告¹¹⁾で、多様な気孔構造を持つ多孔質ハイドロキシアパタイトを作製し、その気孔の特性には、出発粉末の異方性（アスペクト比、長軸の長さ）あるいは焼結温度が重要な因子であるという知見を得た。しかしながら、前回の常圧焼結では、異方性の強い粉末を用いることや焼結温度を低く設定することである程度、多様な多孔質体を設計できるものの、まだ検討の余地があった。そこで、本報告では、カプセルフリー HIP 焼結を用いて開気孔性の向上を図るとともに多様な多孔質ハイドロキシアパタイトの作製を試み、カプセルフリー HIP 焼結において重要な因子である焼結温度そしてガス圧力がその気孔特性あるいは微細組織に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 出発粉末

本研究では性状の異なる 2 種類のハイドロキシアパタイト粉末を使用した。これらの主な粉末特性を表 1 に示す。図 1 (a) に球状のハイドロキシアパタイト粉末の微細組織を示す。この粉末は、市販のハイドロキシアパタイト（太平化学産業製、球形 HAP）であり、サブミクロンサイズ以下の微粒子をスプレードライにより球状に造粒した粉末（粒径：約 20 μm ）であった。図 1 (b) にウイスキー状のハイドロキシアパタイトの走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。この粉末は、 α -TCP の加水分解をもちいて合成されたもので、合成方法は別報¹⁶⁾に記した。得られた粉末は、長径が約 2~5 μm 、短径が約 50~70 nm のウイスキー状の単結晶でそれらが絡み合って凝集していた。

Table 1. Characteristics of Starting Hydroxyapatite (HAp) Powders

	Particle Size		S. S. A.* (m ² /g)	Aspect Ratio -
	Diameter(μ m)	Length(μ m)		
Spherical HAp	18	-	36	1
Whisker-like HAp	0.05~0.07	2~5	11	20~30

S. S. A.*: Specific Surface Area

Fig. 1. SEM images of two kinds of starting powders. (a) Spherical hydroxyapatite powder, (b) whisker-like hydroxyapatite powder.

2.2 多孔質ハイドロキシアパタイトの作製

本研究では、開気孔性の向上した多孔質アパタイトの作製としてカプセルフリーHIP焼結を行った。また、あわせて、比較のために常圧焼結を行った。

2.2.1 カプセルフリー HIP 焼結

2種類の粉末をそれぞれ3.5 gずつ秤量後、50 MPa、保持時間60 sでプレス成形することにより成形体を作製した。得られた成形体をグラファイトのつばにいれBNで充填し焼結前処理とした。カプセルフリーHIP（神戸製鋼所製、Dr.HIP）焼結はカプセルを用いることなくアルゴンガスを媒体として800~1000°C、117.6 MPaの各焼結条件で行った。昇温昇圧プログラムは、初期圧力を39.2 MPa加えた後に昇温する過程を取った。また、冷却は炉冷とした。

2.2.2 常圧焼結

前述の条件で各粉末を成形し、800~1000°C（大気雰囲気中、2 h 保持）で常圧焼結（東洋製作所製、KM-100）を行った。また冷却は炉冷とした。

2.3 キャラクターゼーション

得られた多孔質焼結体の気孔率（ P_{total} ）及び開気孔率（ P_{open} ）は、トルエン中で、アルキメデス法を用いて決定した。そして全気孔中の開気孔の割合（ P_{open}/P_{total} ）を算出した。作製した多孔質焼結体を所定の形状に割り、その破面に金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡（SEM; 日立製作所製、S-800）により粒径、気孔形状等の観察を行った。

得られた多孔質体を80°Cのエアバス中に24 h 以上入れ、十分乾燥したものを気孔径分布測定用の試料とし、水銀圧入法（島津製作所製、ポアサイザー9310）により気孔径分布を測定した。構成相の同定として粉末X線回折（理学電機製、RINT2000, 40 kV, 50 mA）により行った。またKBr法によりFT-IR測定（日本電子製、IR-WINSPEC100）を行った。

Fig. 2. Relationship between sintering temperature and porosity of pressureless-sintered bodies.

Fig. 3. Relationship between sintering temperature and porosity of capsule-free HIP sintered bodies.

3. 結果と考察

3.1 気孔率

図2に常圧焼結体の焼結温度と気孔率及び全気孔中の開気孔の割合を示す。図2より、球状粉末の常圧焼結体の気孔率は、焼結温度が800°Cから1000°Cに高くなると、約60%から40%に徐々に減少した。また、ウィスカー状粉末を用いた場合は、検討した温度範囲において焼結温度の増加にともない減少し、1000°Cでの気孔率は約55%であった。また、同グラフ中の破線は全気孔中の開気孔の割合を示す。種々の常圧焼結体における全気孔中の開気孔の割合については、球状粒子を用いた場合には、焼結温度が高くなるにつれ、約100%から38%に減少した。一方、ウィスカー状粒子を用いた場合、800°C及び900°Cにおいて、開気孔率は100%であったが、1000°Cになる

Table 2. Characteristics of Green Bodies Prepared for Spherical and Whisker-Like Hydroxyapatite (HAp) Powders

	Porosity(%)	Pore diameter(μ m)	S. S. A.*(m^2/g)
Spherical HAp	46.95	0.03	59.55
Whisker-like HAp	63.9	0.07	22.04

S. S. A.*: Specific Surface Area

と若干低下し、96%となった。

図3にカプセルフリーHIP焼結体の焼結温度に対する気孔率及び全気孔中の開気孔の割合を示す。球状の粒子を用いたものは、かなり低い気孔率(10~30%)であり、更に焼結温度が高くなるにつれ減少し、焼結温度が900°Cを超えるとほぼ一定となり10%前後となった。一方、ウィスカー状粒子では、常圧焼結体の挙動とほぼ同様に、焼結温度の上昇に伴う気孔率の減少が確認できた。特に900°Cから1000°Cにおいてその気孔率変化が顕著で、60%から40%に減少した。また、全気孔中の開気孔の割合については、球状粒子を用いたものは、800°Cにおいて約82%であり、900°Cでは、開気孔の割合が急激に減少し、約34%となった。1000°Cまではほぼ一定の開気孔率であった。一方、ウィスカー状粒子を用いたカプセルフリーHIP焼結体では、同粒子の常圧焼結1000°Cにおいて開気孔性の低下がみられたのに対し、高い焼結温度においても開気孔率の値は100%であり、開気孔性の向上が確認された。

粒子の異方性による気孔率の変化は、前回の報告でも考察したように、その粒子の充填性の違いによるものである。カプセルフリーHIP焼結では、異方性の強い粒子を用いると、緻密化することなく常圧焼結の場合と同じような比較的高気孔率の多孔質体が得られた。カプセルフリーHIP焼結は成形体中の未充填部すなわち気孔が連続的につながっており、そこに雰囲気ガスが充填しているために焼結の際、開気孔の収縮がなく十分に緻密化する焼結温度に達しても成形体の保持している気孔を維持できるので、本結果のような気孔率の挙動をとったと考えられる。一方、表2に示すように、球状粒子の成形体は、充填性が良く、比表面積は大きい。このような成形体は、焼結が進行しやすく、ガスが成形体内部に存在していたとしても、緻密化したと考えられる。したがって、カプセルフリーHIPを用いて多孔質体を作製するうえで、成形体の気孔特性すなわち分布、形状、割合は極めて重要であり、それに応じて、その際カプセルフリーHIPの焼結温度や圧力を慎重に考慮し設定する必要がある。

図3の常圧焼結体における開気孔率の割合は、Ishizakiらの報告^{(14),(15)}によるとカプセルフリーHIPにより若干閉気孔が生成するが大部分の閉気孔は消滅する。カプセルフリーHIP焼結過程で生成した閉気孔は、閉気孔が消滅する方向に作用するガス圧力のため良く消滅し、開気孔性が向上すると述べている。本研究でもHIP圧力により閉気孔は消滅し、全く閉気孔のない多孔質体を作製できたと考えられる。彼らの報告では数%の閉気孔が生成していたが、これは彼らが難焼結性の炭化ケイ素粉末を使用しており、恐らくハイドロキシアパタイトと炭化ケイ素の焼結性の違いにより若干異なる実験結果になったと考えられる。以上の結果は高开気孔性の多孔質ハイドロキシアパタイトの作製にはカプセルフリーHIPが有効であることを示唆していると思われる。

3.2 気孔径分布と微細組織

図4に球状粒子を用いた常圧焼結体の気孔径分布を示す。図4に示されるように、800°Cではサブミクロンサイズ以下の気

Fig. 4. Pore size distribution of porous hydroxyapatite ceramics prepared from spherical powder (porous hydroxyapatite ceramics were fabricated by pressureless sintering at 800, 900 and 1000°C).

Fig. 5. SEM photographs of various porous hydroxyapatite ceramics prepared from spherical powder.

孔が多数分布し、その後、焼結温度が高くなるにつれて気孔径は増加した。図5にこの粒子の常圧焼結体とカプセルフリー

HIP 焼結体の微細組織を示す。常圧焼結体の微細組織は800°C, 900°Cではサブミクロンサイズ以下のハイドロキシアパタイトマトリックスが確認でき、出発原料の粒子が若干結合した組織を示していた。焼結温度が1000°Cになるとマトリックスの粒子はサブミクロンサイズの粒子に成長し、比較的粒径のそろった組織であり、そこから形成される気孔径は図4の気孔径分布の結果と一致した。またこの球状粒子のカプセルフリー HIP 焼結体は800°Cにおいて粒子間の焼結が若干進行していたが、900°C, 1000°Cでは、多数の球形の閉気孔が確認できる。このような組織のためカプセルフリー HIP 焼結体については気孔径分布の測定は不可能であった。

図6(a), (b)にそれぞれウイスキー状ハイドロキシアパタイトの常圧焼結体及びカプセルフリー HIP 焼結体の気孔径分布を示す。その気孔径分布は常圧焼結体、カプセルフリー HIP 焼結体ともに球状粒子の系よりも大きな気孔を有し、非常にシャープな分布が確認された。また気孔径は、カプセルフリー HIP を行うことにより常圧焼結よりも大きくなった。また、図7にこの粒子の常圧焼結体及びカプセルフリー HIP 焼結体の微細組織を示す。800°C, 900°Cにおける常圧焼結では、ウイスキー状粒子が絡み合った微構造であり、その気孔は極めて多角的である。1000°Cで焼結した場合には、ウイスキーと比べかなり太い粒子となっており非常に滑らかな気孔が分散されている。カプセルフリー HIP 焼結体の微細組織は、800°Cにおいて太いウイスキー状粒子が絡み合っており存在し、常圧の800°Cとほぼ同じような微細組織を示している。しかしながら、焼結温度が900°Cになるとウイスキー状粒子の形態はほとんど保たれ

ず、直径が約1 μ m, そして長さが1~2 μ m程度の太く短い柱状粒子が絡み合う状態で存在している。またそのネック半径は常圧焼結体と比べ大きく滑らかなものであった。更に高温の1000°Cになるとこれらの柱状粒子が2倍程度の大きさに成長し、大きな粒及び気孔が形成されていた。

常圧焼結及びカプセルフリー HIP 焼結とも焼結温度が高くなるに従って気孔径が増大している。このような焼結過程での微細構造の変化については古くから議論されており、Kondoら^{17),18)}はその無機多孔質体の焼結過程について研究報告をまとめている。彼らは、接触粒子が少なくブリッジングを起こしている部分では、粒子間距離が拡大し、そのため気孔径が増大すると報告している。本系でもこのような粒子の移動が起こりそのため気孔径は焼結温度の上昇にともなって大きくなったと考えられる。また、常圧焼結とカプセルフリー HIP 焼結を比較するとカプセルフリー HIP 焼結体中の気孔は常圧焼結に比べ5倍程度大きくなっていた。これは主に高压ガスの影響であると考える。つまりカプセルフリー HIP 焼結では、前述のように、成形体中の気孔に高压ガスが通っているため閉気孔を消滅させる方向に圧力が作用し、無加圧の常圧焼結と比較してこの閉気孔は良く消滅する。この過程において粒子は閉気孔が消滅する方向、つまり開気孔が大きくなる方向に移動し、その結果、常圧焼結よりも大きな気孔径をとったと考えられる。

ウイスキー状粒子を用いたカプセルフリー HIP 焼結体の微細構造は、滑らかな気孔形状でネック半径の大きなものであった。Nankoら^{19)~21)}は、種々の化合物を用いた粒子形状はウイスキー状ではないが、カプセルフリー HIP によるこの現象について検討した。その焼結過程において、高压ガスが表面拡散を促進させ、そのためこのような構造が得られると報告してい

Fig. 6. Pore size distribution of porous hydroxyapatite ceramics prepared from whisker-like hydroxyapatite powder. (a) Pressureless-sintered bodies, (b) capsule-free HIP sintered bodies.

8 μ m

Fig. 7. SEM photographs of various porous hydroxyapatite ceramics prepared from whisker-like powder.

る。本研究で着目したハイドロキシアパタイトをカプセルフリーHIP焼結した場合でも前述のように滑らかで成長したネックが確認された。これは、Nankoらの報告と一致しており、大きなネック半径の滑らかな気孔の生成は、高压ガスによる表面拡散の促進効果のためであると考えられる。

また、ウイスキー状の粒子をカプセルフリーHIP焼結した場合に、ウイスキー状の粒子から柱状の粒子へ形態変化が起こっていることが確認された(図7)。このような形態変化は、これまでカプセルフリーHIP焼結に関して報告されている微細構造と異なるものである。一般に、液体あるいは固体において、棒状(あるいはウイスキー状)のものは同体積の球状のものに比べ、その表面の自由エネルギーは高く不安定である。そのため何らかの物理的作用が起こると、その形状は、より安定な表面のエネルギー状態である球状や柱状に変形する²²⁾(Rayleighの不安定性)。特にウイスキー状粒子の形状熱安定性は、高温下ではRayleighの不安定性に従って表面エネルギーを下げるため、ゆらぎが生じ、波打つような構造を経て、柱状あるいは球状の粒子形態に変化する。このRayleighの不安定性に従った形状変化がこの特異な微細組織を構成する原因の一つであると考えられる。前回の報告でもこのウイスキー状粒子の変化は確認されたが、特にカプセルフリーHIPを行った系ではその傾向が強くみられ、常圧焼結では、1000°Cにおいて波打ったような組織が確認されるが、カプセルフリーHIP焼結では、800°Cで常圧の1000°Cの組織とほぼ同じ組織を構成し、更に高温の900°Cでは柱状の粒子が多数確認できる。このことは主に高压ガスが影響していると考えられ、前述の表面拡散の促進と密接に関連している可能性がある²³⁾。つまりその表面のゆらぎはカプセルフリーHIP焼結特有の表面拡散の促進によってより容易に起こり、このような形状の変化につながったと考えられる。また、本研究では多孔質焼結体の構成相を同定するためにX線回折分析を行った。その典型的な回折パターンを図8に示す。球状粒子のカプセルフリーHIP焼結体ではハイドロキシアパタイト単相であるのに対し、ウイスキー状粒子をカプセルフリーHIP焼結したものは β -リン酸三カルシウム(β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)のピークが確認された。これはハイドロキシアパタイトの熱分解によるものであると考えられ

る。既報¹⁶⁾でこの合成されたハイドロキシアパタイトウイスキーはカルシウム欠損型($\text{Ca}/\text{P}=1.58$)のハイドロキシアパタイトであった。一方、他の市販品である球状粒子は、ほぼ $\text{Ca}/\text{P}=1.67$ の化学量論比のハイドロキシアパタイト²⁴⁾であった。これらの化学量論比と非化学量論比のハイドロキシアパタイトの熱的安定性についてはいくつか報告されており^{25),26)}、主に以下のように熱分解を起こすと考えられている。

化学量論性ハイドロキシアパタイト

非化学量論性ハイドロキシアパタイト

このような熱分解は、化学量論性ハイドロキシアパタイトは使用する雰囲気などによって異なるが約1200°C付近で起こることが知られており、一方、非化学量論性ハイドロキシアパタイトは比較的低温(700~800°C)で熱分解する²⁵⁾。このため本研究で使用したハイドロキシアパタイトウイスキーのカプセルフリーHIP焼結体においても上記の熱分解が起こり、 β -リン酸三カルシウムが生成したと考えられる。そして、実験方法や使用した粉末は異なるが同様の研究を行ったSuchanekとYoshimura²⁷⁾が指摘するように、この β -リン酸三カルシウムの生成が焼結体の微構造に影響を及ぼしている可能性もある。本研究の結果から、上述のようにカプセルフリーHIP焼結の高压ガスによる表面拡散の促進により、常圧焼結よりも更にRayleighの不安定性に従う形態変化が進行したと推測される。また、そのプロセスにおいて β -リン酸三カルシウムが生成し、それが第2相として微細組織に影響を及ぼしたため、従来のカプセルフリーHIP焼結体とは異なる組織を示したと考えられる。

以上のようにカプセルフリーHIP焼結を用いて多孔質ハイドロキシアパタイトの作製を行った。現在、ハイドロキシアパタイトの生体活性などの特異な性質は、主に結晶構造内に存在する水酸基の影響であると考えられている。そのため、カプセルフリーHIP焼結を用いて得られた多孔質ハイドロキシアパタイトの水酸基の挙動を検討することは重要である。本研究では、赤外分光法によりそれらを検討した。その結果、化学量論性ハイドロキシアパタイトを用いた焼結体は、すべての作製条件において水酸基に起因する3570 cm^{-1} 及び640 cm^{-1} 付近の吸収ピークが確認された。また、非化学量論性ハイドロキシアパタイトを用いた場合、無加圧の常圧焼結では典型的なカルシウム欠損型ハイドロキシアパタイトの吸収ピークを示し、1000°Cにおいても水酸基に起因する吸収ピークが確認された。使用した雰囲気は異なるが、カプセルフリーHIP焼結では、900°Cまでは、3570 cm^{-1} 付近にシャープな吸収ピークが見られ、水酸基の存在を確認した。しかし、1000°Cになると水酸基に起因するピークは非常に弱くブロードであった。これまでに、高温高压下におけるハイドロキシアパタイトの水酸基の存在について、いくつか報告^{28),29)}されており、厳しい条件下でも水酸基は存在することが確認されている。本実験の結果は、非化学量論性ハイドロキシアパタイトをカプセルフリーHIP焼結した場合を除いて、それらの報告と一致し、高温高压化においてもハイドロキシアパタイトの水酸基は存在していることを確認した。しかし、この非化学量論性ハイドロキシアパタイトの高温高压化での挙動は、これまでの報告と異なり比較的低温域(約900°C以上)で水酸基の離脱が始まり、カプセルフリーHIP焼結の1000°Cでは水酸基が部分的に離脱してい

Fig. 8. XRD patterns of porous hydroxyapatite capsule-free HIP sintered at 1000°C (▼ the peak of β -tricalcium phosphate: β -TCP).

(a) Capsule-free HIP sintered body of spherical hydroxyapatite powder (stoichiometric hydroxyapatite; $\text{Ca}/\text{P}=1.67$).

(b) Capsule-free HIP sintered body of whisker-like hydroxyapatite powder (non-stoichiometric hydroxyapatite; $\text{Ca}/\text{P}=1.58$).

と思われる。これらの原因については現在検討中である。

本研究は、メタルやポリマーのインフィルトレーションを念頭に多様な気孔特性を有する多孔質ハイドロキシアパタイトの作製を試みた。得られた多孔質体は、サブミクロンサイズの微細な開気孔であり、このような気孔は毛細管とみなすことができる。そのためインフィルトレーションする物質の粘度あるいは濡れ性などを検討することにより、本実験で作製された多孔質体とポリマーとの複合化は可能であると考えられる。

4. 結 論

本研究では、開気孔性が向上した多様な多孔質ハイドロキシアパタイトの作製を目指し、性状の異なる2種類の粉末を用い、カプセルフリー HIP 焼結を行った。そして常圧焼結体と比較検討することで、この焼結法において重要なガス圧力が気孔特性あるいはその微細組織に及ぼす影響について検討した。以下に今回得られた知見をまとめる。

(1) 異方性がなく微細な粒子のカプセルフリー HIP 焼結体は低気孔率を示した。しかし異方性の強い粒子では、常圧焼結体とはほぼ同じ気孔率を有する多孔質焼結体になるが、更に開気孔性が向上した多孔質体となった。

(2) 常圧焼結、カプセルフリー HIP 焼結の両焼結法を用いても焼結体の気孔径は焼結温度に依存し、焼結温度が高くなると気孔径は増大する。しかし同焼結温度においてはカプセルフリー HIP 焼結の方が大きな気孔を形成しており、気孔径がより増大した多孔質体の設計が可能であった。

(3) カプセルフリー HIP 多孔質焼結体の気孔構造は、常圧焼結体とは異なり、滑らかな気孔形状であった。これは高圧ガスによる表面拡散の促進が考えられる。

(4) 異なる気孔特性あるいは微細組織を有する多孔質ハイドロキシアパタイトの作製には、粉末の異方性あるいは焼結プロセスは重要な因子であり、それらを検討することで多様な多孔質ハイドロキシアパタイトの設計が可能であった。

謝 辞 本研究の遂行に当たり、気孔径分布の測定に御協力頂いた京都市工業試験場の佐藤昌利氏に深く感謝致します。また適切なご助言を頂いた京都工芸繊維大学の塩見治久博士に感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Sakamoto, A. Nakahira, S. Yamaguchi and M. Okazaki, *Bioceramics*, **10**, 241-44 (1997).
- 2) R. R. Clemente, A. L. Macipe, J. G. Morales, J. T. Burgues and V. M. Catano, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1351-56 (1998).
- 3) M. Kobune, A. Mineshige, S. Fujii and H. Iida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 210-13 (1997).
- 4) W. Suchanek, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura, *Biomaterials*, **18**, 923-33 (1997).
- 5) H. J. Kleebe, E. F. Bres, D. B. Assollant and G. Ziegler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 37-41 (1997).
- 6) Y. Yamazaki, M. Onishi, M. Shimizu, S. Shiota, M. Kogiso and T. Tabata, *Koka-Shi*, **29**, 690-91 (1980) [in Japanese].
- 7) Y. Yamazaki, S. Shiota, N. Itijo and Y. Yamashita, *Kobyo-Shi*, **51**, 372-406 (1984) [in Japanese].
- 8) T. Kameyama, *New Ceramics & Electronic Ceramics*, **11** [11], 13-20 (1998) [in Japanese].
- 9) S. Gautier, E. Champion and D. E. Assollant, *J. Mater. Sci. Med.*, **10**, 533-40 (1999).
- 10) A. Bigi, S. Panavolta and N. Roveri, *Biomaterials*, **19**, 739-44 (1998).
- 11) A. Nakahira, M. Tamai, K. Sakamoto and S. Yamaguchi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **108**, 99-104 (2000) [in Japanese].
- 12) J. Kamisawa and M. Kaya, "Takoushitsu Handbook," IPC (1988) pp. 378-413 [in Japanese].
- 13) 神沢 淳, 架谷昌信, "多孔質ハンドブック", アイピーシー社(1988) pp. 378-413
- 14) D. M. Liu *J. Mater. Sci. Med.*, **8**, 227-32 (1997).
- 15) K. Ishizaki A. Takata and S. Okada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**, 533-40 (1990).
- 16) Y. Okumoto, A. Takata and K. Ishizaki, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **251**, 115-20 (1992).
- 17) K. Sakamoto, A. Nakahira, M. Okazaki, J. Ichihara, M. Inoue and S. Yamaguchi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **519**, 407-11 (1998).
- 18) R. Kondo and K. Asaga, "Ceramic Data Book," Kogyogijyutukyokai (1977) pp. 3-12 [in Japanese].
- 19) 近藤連一, 浅賀喜代志, "セラミックデータブック", 工業技術協会(1977) pp. 3-12 [in Japanese].
- 20) K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo and K. Hamano, *Proc. of Int. Symp. Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-Oxide Ceramics*, Ed. by S. Sōmiya and S. Sato, October 3-5, Hakone, Japan (1978) pp. 136-41.
- 21) M. Nanko, K. Ishizaki and T. Fujiwara, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 2437-42 (1994).
- 22) M. Nanko, K. Ishizaki, T. Fujiwara and Y. Kondo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1695-69 (1994).
- 23) M. Nanko and K. Ishizaki, *Phys. Rev. B*, **56**, 6968-69 (1997).
- 24) Y. M. Chiang, D. Birnie, III and W. D. Kingery, "Physical Ceramics," John Wiley & Sons, New York (1997) pp. 368-71.
- 25) F. A. Nichols and W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1826-35 (1965).
- 26) N. Matsuda, F. Kaji and M. Watanabe, *Phos. Res. Bull.*, **6**, 345-48 (1996).
- 27) H. Monma and T. Kanazawa, *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **86**, 73-76 (1978) [in Japanese].
- 28) J. Zhou, X. Zhang, J. Chan, S. Zeng and K. D. Groot, *J. Mater. Sci. Med.*, **4**, 83-85 (1993).
- 29) W. Suchanek and M. Yoshimura *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 765-67 (1998).
- 30) M. Kobune, A. Mineshige, S. Fujii and H. Iida *J. Ceram. Soc. Japan*, **150**, 210-13 (1997).
- 31) K. Uematsu, M. Tamagi, T. Honda, N. Uchida and K. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1476-78 (1989).