

# マンガンイオンを指標とした電子スピン共鳴法による ハイドロキシアパタイトの焼結機構

(第3報) 溶解実験による焼結機構の解明

足立正徳 土井 豊\* 後藤隆泰\*  
若松宣一\* 亀水秀男\* 森脇 豊\*

## ESR Study on Sintering Process of Hydroxyapatite Using Manganese Ion for Marker

Part III. Elucidation of Sintering Process by Dissolution Experimental

Masanori ADACHI, Yutaka DOI\*, Takayasu GOTO\*,  
Nobukazu WAKAMATSU\*, Hideo KAMEMIZU\* and Yutaka MORIWAKI\*

**Keyword** : Hydroxyapatite, Sintering process, Electron spin resonance (ESR), Manganese ion

This study examined in detail the effect of the sintering process on hydroxyapatite (HAp) particles. The electron spin resonance (ESR) signal intensity of  $Mn^{2+}$  was measured and were made scanning electron microscopy (SEM) observations after the partial dissolution of HAp particles by lactic acid.

The ESR signal intensity of  $Mn^{2+}$  decreased rapidly as the HAp particles fired at low temperature were dissolved with lactic acid solution, but that of the HAp fired at high temperature decreased only slightly. From these results, it was clear that the thermal reaction by firing at a low temperature took place only in the surface layer, and proceeded uniformly into the inner layer of the particles as the firing temperature increased. SEM observation of HAp particles before and after dissolution showed that the dentification of HAp particles occurred only from the surface layer and/or interface particles at lower firing temperature.

The sintering mechanism of HAp can be shown in a schematic representation, and is similar to the sintering theory of ceramics. ESR measurement is also applicable to elucidating the sintering mechanism of other ceramics as well as HAp.

**キーワード** : ハイドロキシアパタイト, 焼結機構, 電子スピン共鳴法 (ESR), マンガンイオン

アパタイト焼結体を乳酸で部分溶解した場合の  $Mn^{2+}$  の ESR シグナル強度変化および走査型電子顕微鏡観察から、ハイドロキシアパタイト (HAp) の焼結機構について検討した。

焼成後のアパタイト粒子を乳酸で溶解した場合の  $Mn^{2+}$  の ESR シグナル強度は、焼成温度が低

原稿受付 1992年10月20日, 受理 1993年1月8日

朝日大学歯学部歯科臨床研究所歯科材料研究室 (室長: 藤井輝久教授) (〒500 岐阜市都通り 5-15)

\*朝日大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 森脇 豊教授) (〒501-02 岐阜市本巣郡穂積町穂積 1851)

Material Research Laboratory, Postdoctoral Institute of Clinical Dentistry, School of Dentistry, Asahi University (Chief: Prof. Teruhisa FUJII) (5-15, Miyako-dori, Gifu 500)

\*Department of Dental Materials & Technology, School of Dentistry, Asahi University (Chief: Prof. Yutaka MORIWAKI) (1851, Hozumi-cho, Motosu-gun, Gifu 501-02)

い場合、溶解が進行すると急激に減少するが、焼成温度が高い場合には、ほとんど減少しなかった。このことから、加熱による熱反応は、焼成温度が低い場合、粒子表面層部だけで起こり、焼成温度の上昇に伴って粒子内部まで均一に進行することがわかった。また、溶解前および溶解後のアパタイト粒子の走査型電子顕微鏡観察からも、焼成温度が低い場合の焼結は、粒子表面層部あるいは隣接した粒子界面だけで起こることがわかった。この結果から、 $Mn^{2+}$  を指標にした ESR 測定によって、アパタイトの焼結機構を模式図として示すことができ、これは従来から考えられているセラミックスの焼結理論とも一致した。また、ESR 測定は、アパタイトに限らず他のセラミックスの焼結機構の解明にも応用できることが示された。

## 結 言

ハイドロキシアパタイトは、歯や骨の主成分であるため、生体との親和性が良好であるが、その焼結体は強度や靱性が低い<sup>1-4)</sup>。このため、この欠点を補うためにこれまで数多くの方法が報告<sup>5-13)</sup>されているが、いずれの場合もアパタイトの焼結機構が詳しく解明されれば、焼成温度の低下および焼成時間の短縮化に有効な手段が得られ、その応用範囲もかなり拡大されるものと思われる。アパタイトの焼成温度の低下および物性の向上には、出発材料となる原料粉末の粒子形状、結晶性、含有カーボネイト、Ca/P 比および焼結助剤などが影響されるといわれているが<sup>14-23)</sup>、これら因子の互いの関連性についての報告はなく、まして原子レベルでの焼結機構に関する報告は皆無である。

これまでに著者らは、この焼結機構の解明の一手段として、原子の挙動を直接に測定できる電子スピン共鳴装置 (ESR) を利用して、合成アパタイト粉末に不純物として含まれる  $Mn^{2+}$  を ESR 測定のマーカーに使用し、その挙動を追跡することから焼結機構の解明を試み、焼成温度および焼成時間の影響について検討してきた<sup>24,25)</sup>。

本実験では、焼成後のアパタイト (焼結助剤としての  $Li_3PO_4$  を含有するアパタイトも含む) を乳酸で部分溶解した場合の  $Mn^{2+}$  の ESR シグナル強度変化および溶解後のアパタイト粒子の表面状態を走査型電子顕微鏡で観察することによって、アパタイトの焼結機構の解明を試みた。

## 実験材料・方法

### 1. アパタイトの合成方法

実験に使用したアパタイトの合成は前報<sup>24,25)</sup>と同様に、100°C で攪拌・加熱環流液下の 1 M-水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ ) 懸濁液 4 l 中に、0.6 M-リン酸 ( $H_3PO_4$ ) 水溶液 4 l を数時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後から 2 週間 100°C で熟成させた。得られた沈澱物は、水洗、濾過、乾燥して合成アパタイト粉末 (以下 HAp と略記する) とした。一方、焼結助剤としてのリン酸リチウム ( $Li_3PO_4$ ) を添加したアパタイト (以下 Li-HAp と略記する) も前報と同様に、

合成アパタイト粉末に  $Li_3PO_4$  (1.0 wt%) を混合して作製した。これらの粉末試料は、74  $\mu m$  以下に粒度調節してから以後の各実験に供した。

### 2. 焼成後の HAp および Li-HAp 粒子の部分溶解

焼成によって結晶場に対称性を持ち、ESR シグナルとして発現する  $Mn^{2+}$  の粒子内の分布状態を測定するため、焼成後の HAp および Li-HAp 粒子は、乳酸水溶液で部分溶解した。

溶解実験の試料には、900~1,200°C の各温度で 3 時間焼成した HAp および Li-HAp を使用した。焼成後の試料は、74  $\mu m$  (200 mesh) 以下に粒度調節し、乳酸水溶液を用いて粒子表面層部の部分溶解を行った。溶解は所定の溶解量が得られるように 0.001~0.1 M の濃度範囲内の乳酸水溶液中 (37°C) で、攪拌しながら溶解時間を変化させて行った。HAp および Li-HAp 粒子の乳酸に対する溶解量は、乳酸溶液中の  $Ca^{2+}$  濃度をイオンクロマトグラフィー (島津製作所 HIC-6 A) で、 $PO_4^{3-}$  濃度をリンモリブデン酸法<sup>26)</sup>で分光光度計 (島津製作所 UV-150-02) を使用して測定し、 $Ca^{2+}$  濃度と  $PO_4^{3-}$  濃度から決定した。

### 3. 部分溶解後の $Mn^{2+}$ のシグナルの強度変化

部分溶解後の試料は、遠心分離、凍結乾燥によって粉末状態にしてから、部分溶解による粒子表面層部の  $Mn^{2+}$  のシグナル強度変化 ( $Mn^{2+}$  の対称場の発現状態) を電子スピン共鳴装置 (日本電子 JES-FE 2 XG) (ESR) で測定した。ESR でのシグナル強度測定は、試料 0.1 g を ESR 測定用パイレックス管 (内径 4 mm) に填入し、マイクロ波出力 1 mW, 周波数 9.182 GHz, 中心磁場 3514 G, 掃引幅  $\pm 5$  G の条件下で最高磁場の吸収線を使用して行った。

### 4. 部分溶解後の粒子表面の観察

HAp および Li-HAp 粒子の焼結性を調べるため、溶解前および溶解後の粒子は、遠心分離、凍結乾燥によって粉末状態にしてから、表面状態を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-35 C) で観察した。

## 実験結果

### 1. 焼成後の HAp および Li-HAp 粒子の部分溶解

#### 1) 部分溶解による $Mn^{2+}$ の ESR シグナル強度変化

各温度で3時間焼成した HAp および Li-HAp 粒子を乳酸水溶液中で部分溶解した場合の溶解量と、溶解後の HAp および Li-HAp 粒子の  $Mn^{2+}$  の ESR シグナル強度との関係を図 1, 2 に示した。

この結果を見ると、焼成温度が高い場合、つまり HAp では  $1,200^{\circ}C$ 、Li-HAp では  $1,000^{\circ}C$  以上の場合、焼結体の表層部のわずかな溶解でシグナル強度は約 10% 減少するが、溶解が進んでもシグナル強度の減少はほとんどなく、焼結体を 50% 以上溶解してもシグナル強度は初期強度の約 15% の減少に留まっていた。溶解初期の約 10% のシグナル強度の減少は、粒子表層部に  $Mn^{2+}$  がわずかながら偏析した可能性も考えられるが、対称場を持つ  $Mn^{2+}$  は焼結体の内部深くまで存在しており、加熱による原子の拡散あるいは再配列は粒子内部まで均一に起こっていることがわかった。

一方、焼成温度が低い場合、つまり HAp の  $1,000^{\circ}C$ 、Li-HAp の  $800^{\circ}C$  の焼成では、溶解が進行するに従ってシグナル強度が急激に低下し、溶解量が HAp では約 40%、Li-HAp では約 30% に達すると、 $Mn^{2+}$  シグナルはほとんど発現しなくなった。このことから加熱による熱反応は粒子表層部だけで起こり、粒子内部まで及んでいないことがわかった。しかしな

がら、 $Mn^{2+}$  シグナルが発現しなくなった溶解後の試料（低温焼成）を再度同一条件で焼成すると、 $Mn^{2+}$  シグナルが再び発現し、そのシグナル強度は溶解前と同じであった。

さらに、Li-HAp の場合には HAp に比べて約  $200^{\circ}C$  低い焼成温度で同一の現象が起きており、 $Li^{+}$  の存在によって原子の拡散あるいは再配列が容易になることがわかった。

#### 2) 走査型電子顕微鏡による観察

各種条件下で焼成した HAp および Li-HAp を乳酸で部分溶解した場合の溶解の進行状態を走査型電子顕微鏡により観察した。

各種条件下で焼成、部分溶解した場合の走査型電子顕微鏡像を図 3, 4 に示した。なお、これらの写真に示した粒子は、焼成後および部分溶解後、ほぼ同じ粒径のものを選択して観察したものである。

焼成直後の焼結状態について調べると、焼成温度が HAp では  $1,200^{\circ}C$ 、Li-HAp では  $1,000^{\circ}C$  および  $1,200^{\circ}C$  の場合には、液相焼結が起こり、個々の小さな粒子は大きな粒子になり、一体化していることがわかる。つまり、粒成長しながら、焼結はほぼ完全に起こっている状態である。この状態の焼結体を乳酸で溶解した場合、溶解は粒子表面から全体に均一に進行していることがわかる。

一方、低温での焼成（HAp の  $1,000^{\circ}C$  および Li-HAp の  $800^{\circ}C$ ）の場合には、焼結は不完全であり、溶解は粒界に沿って内部に進行し、個々の粒子への崩壊が起こっていることが示された。とくに HAp の場

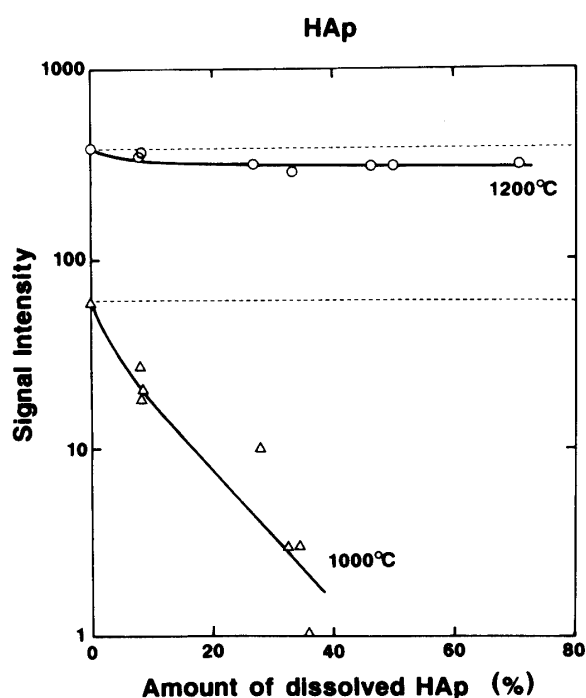


図 1 HAp 焼結体の乳酸溶解に伴う ESR シグナル強度変化

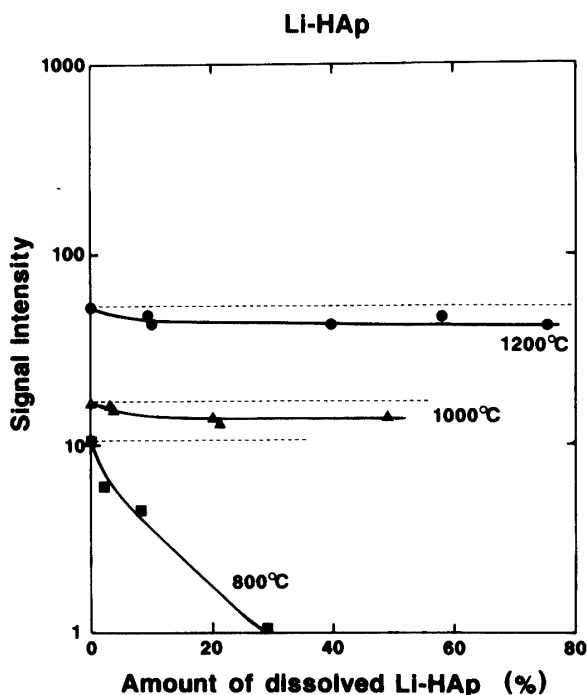


図 2 Li-HAp 焼結体の乳酸溶解に伴う ESR シグナル強度変化

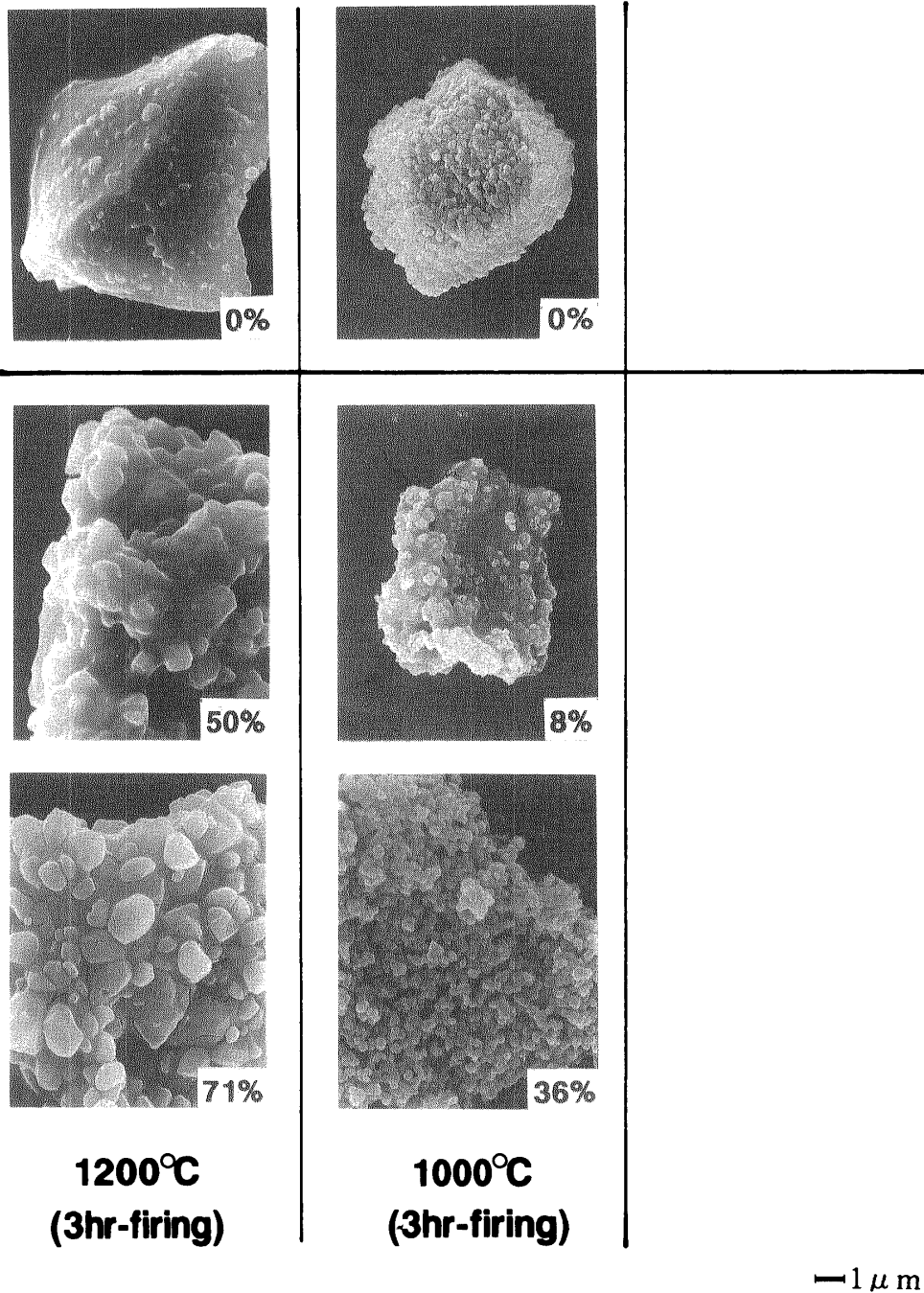


図 3 部分溶解前および溶解後の HAp 焼結体の走査型電子顕微鏡像  
 図中の%は HAp 焼結体の溶解量を示す。

合、36% の溶解量の試料では個々の粒子が分離していることが観察された。

### 考 察

焼結とは、小さい粒子を凝集せしめて固形の物質とする加熱操作を一種の熱処理とする考え<sup>27)</sup>、粉体はその融点以下の温度において焼き締まる現象<sup>28)</sup>および熱力学的立場から、系の表面積を減少させて系の自由エネルギーを減少させるように進行する過程である<sup>29)</sup>とされている。

アパタイトに限らずセラミックスの焼結挙動は、こ

れまで熱分析法などで、加熱による熱量変化あるいは寸法変化など間接的にしか測定できなかった。しかしながら、電子スピン共鳴法 (ESR) では、原子の挙動を直接に測定できる利点を有するものである。

著者らは、ESR を使用した研究のなかで、土井ら<sup>30)</sup>のエナメル質を加熱した場合に不純物であるマンガが ESR シグナルとして発現するとして報告に着目し、合成アパタイト粉末に不純物として含まれる  $Mn^{2+}$  を ESR 測定のマーカーに使用して、その挙動を追跡することから焼結機構の解明を試み、これまでにアパタイトの焼結におよぼす焼成温度および焼成時

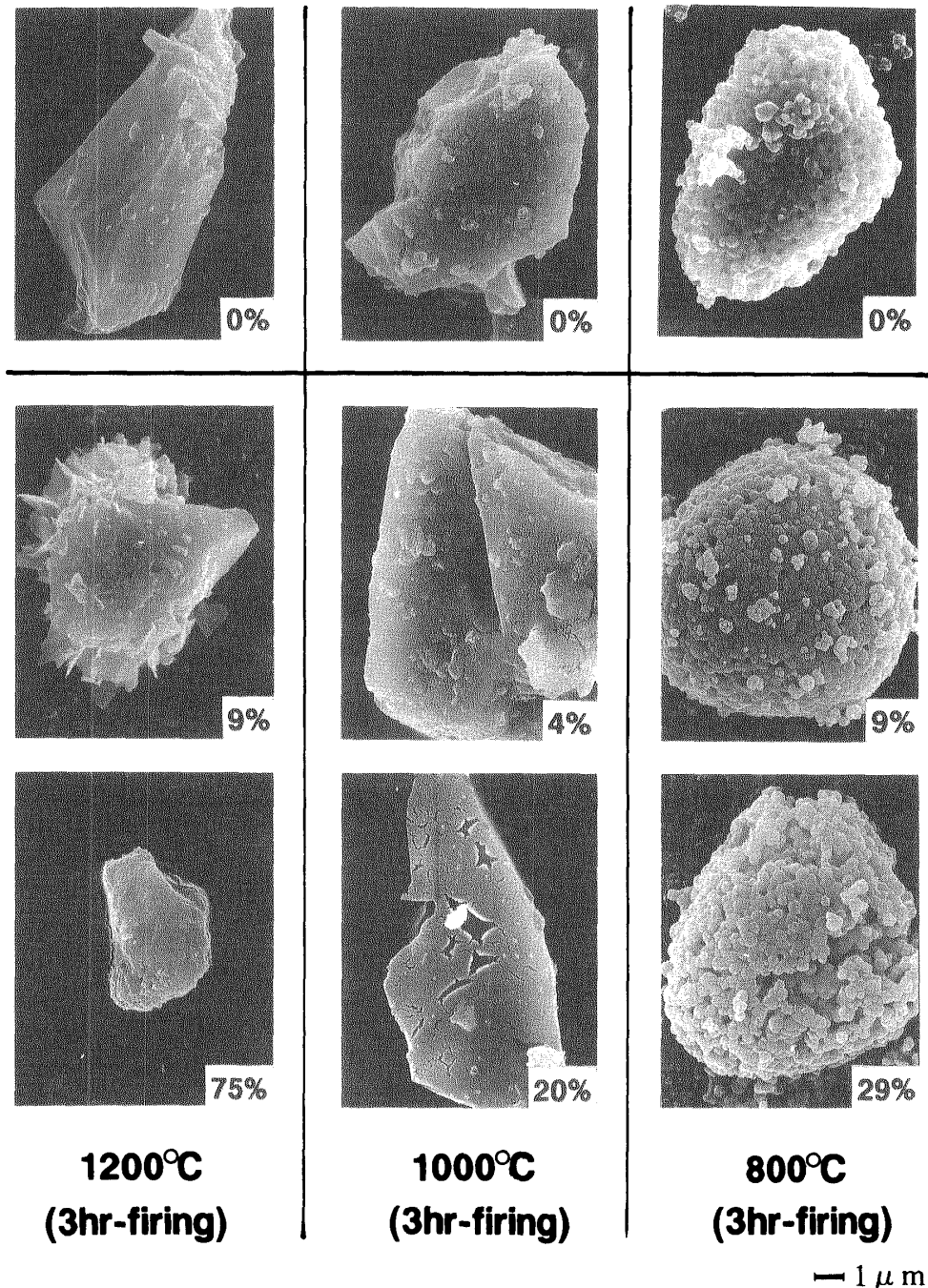


図4 部分溶解前および溶解後のLi-HAp焼結体の走査型電子顕微鏡像  
 図中の%はLi-HAp焼結体の溶解量を示す。

間の影響について検討してきた<sup>24,25)</sup>。

そこで本報では、加熱によるアパタイトの各構成原子の挙動、さらに、それにより起こる焼結はどのような過程で進行するのかについて検討するため、アパタイト焼結体の部分溶解実験および走査型電子顕微鏡観察を行った。その結果、低温での焼成の場合、溶解はアパタイト粒子表面あるいは粒界部分から進行し、それに伴ってESRシグナル強度が減少する。さらに溶解が進行すると、ESRシグナルが発現しなくなった結果から考えると、この場合の焼結は粒子表面だけで起きていることが示された。このことから、低温での

焼成の場合、 $Mn^{2+}$ を含めた原子の拡散は、粒子表面層部あるいは粒界部分だけで起こり、粒子内部での原子の動きはほとんどないものと考えられる。しかしながら、高温での焼成の場合には、ESRシグナル強度の低下は溶解が進行しても認められないことから、合成時に均一に分散している $Mn^{2+}$ は、その近傍で対称場を持ち、粒子全体に均一に存在していることが推測される。事実、走査型電子顕微鏡写真(図3, 4)から見られるように、溶解は粒子表面から均一に進行し、加熱による反応も粒子内部まで均一に及んでいることを示しており、この焼結反応は液相の出現によると考

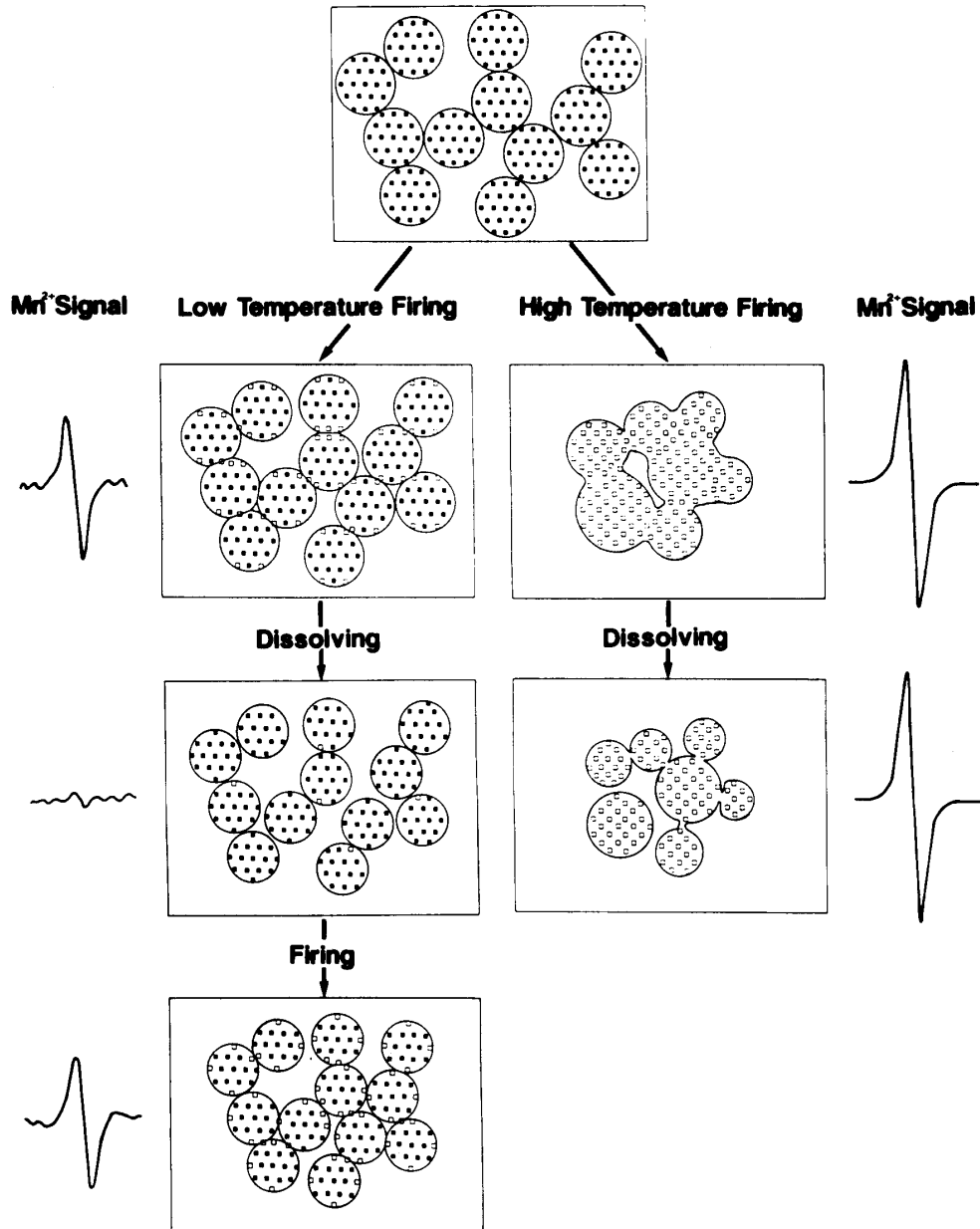


図5 ESR測定から得られたアパタイトの焼結機構の模式図

えることができる。しかし、不純物である  $Mn^{2+}$  は、粒子表面に吸着しているか、あるいは粒子内部からの熱拡散で、粒子表面あるいは粒界に析出してくるのではないかと疑問が生じる。これについては前報<sup>24)</sup>で著者らが示したように  $Mn^{2+}$  は合成後には粒子表面に吸着しているのではなく、結晶格子内に均一に分散していること、さらに乳酸溶解後に  $Mn^{2+}$  シグナルが発現しなくなった試料を再度同一条件で焼成すると、溶解前とほぼ同程度の ESR シグナル強度が得られることから、この場合には、アパタイト粒子に含まれる  $Mn^{2+}$  は粒子表面あるいは粒界に偏析していないことがわかる。

このように、合成後のアパタイトに不純物として含まれる微量の  $Mn^{2+}$  をマーカーにした ESR 測定<sup>24,25)</sup> および今回の溶解実験から得られた結果からアパタイト

の焼結機構をモデル化すると、図5に示したような模式図を考えることができる。図5の中に示される大きな円はアパタイト粒子を示し、その中に均一に分散している黒色の四角は、球対称場を持たない不純物の  $Mn^{2+}$  を示している。これを低温度で焼成すると、この焼成温度で発現する  $Mn^{2+}$  の球対称場に対応した ESR シグナルが発現する(図中の左上側)。これは、アパタイト粒子の表層部に存在する  $Mn^{2+}$  だけが球対称場(白抜き四角で示す)を持つようになるためである。この場合には、近接した粒子同士は再配列を起こし、大きな空隙を消失しながら粒子は密な方向へ移行し、全体が収縮を始める。つまり、粒子相互の接触点が成長し、焼結が始まっている状態と考えられるが、まだほとんどが連続気孔の状態である。この状態の焼結体を部分溶解すると、ESR シグナルは発現し

なくなる(図中の左中央)。これは、アパタイト焼結体の表層部あるいは粒子同士の接触点の粒界の一部が溶解され、それに伴い粒子表層部に存在していた球対称場を持つ  $Mn^{2+}$  が消失したためである。また、溶解により、粒子が多少小さくなるとともに、それぞれの粒子が分離されてくる。次にこの溶解後の粒子を再度同温度で焼成すると、最初と同じ強度を持つ ESR シグナル(図中の左下側)が観察される。これは、不純物である  $Mn^{2+}$  が粒子内に均一に分布しているため、表層部が溶解されて球対称場を持つ  $Mn^{2+}$  が消失しても、内部に存在していた球対称場を持たない  $Mn^{2+}$  がアパタイト粒子の表層部となり、この  $Mn^{2+}$  が再加熱により球対称場を持つようになるためである。同一条件で焼成されれば、同一量の球対称場ができ、ESR のシグナル強度も同じになる。

一方、高温度で焼成すると、強度の高い明確な ESR シグナルが発現する(図中の右上側)。これは、アパタイト粒子の中に含まれるほとんど全ての  $Mn^{2+}$  が球対称場を持つようになるためである。そして、液相が出現するとともに、ほとんどの気孔は閉ざされる。これは、粒成長しながら気孔が消失していく過程である。このようにして焼成されたアパタイト焼結体を部分溶解した場合の ESR シグナル強度(図中の右下側)は、溶解前と同じである。つまり、このアパタイト焼結体に含まれるほとんどの  $Mn^{2+}$  が球対称場を持っているため、溶解量が増加しても全体に含まれる球対称場を持つ  $Mn^{2+}$  の割合は同じであるためである。

このように、アパタイトに不純物として含まれる  $Mn^{2+}$  をマーカーにした ESR 測定<sup>24,25)</sup>および溶解実験から得られた結果から考えられる焼結機構は、従来から考えられている焼結理論<sup>28,29,31,32)</sup>に一致するものであり、これまでの実験で得られた考え方は、アパタイトの焼結に限らず、他のセラミックスの焼結機構の解明にも応用できる可能性が示唆された。さらに、ESR 測定法は、微量でしかも試料作製が容易である点でも優れている。また、 $Mn^{2+}$  を ESR 測定のマーカーにする方法を利用すれば、アパタイトの焼結機構の解明だけでなく、他の歯科材料(石コウ、埋没材、印象材およびセメント等)の硬化過程の解明にも応用できる可能性を示唆するものである。

## 結 論

本研究では、アパタイトの焼結機構を極微量の  $Mn^{2+}$  をマーカーとして電子スピン共鳴法(ESR)で検討した。その結果、部分溶解実験および走査型電子顕微鏡観察を併用することにより、次の結論が得られた。

1. この電子スピン共鳴法で測定した結果から推測

される焼結機構は、従来の熱分析法から考えられている焼結機構と同じであった。さらに、この方法はアパタイトの焼結過程を直接的に、しかも原子レベルで解明できるとともに、各構成原子の加熱による挙動を推測できることがわかった。

2. 電子スピン共鳴法を用いれば、アパタイトの焼結機構の解明だけでなく、他のセラミックスにも応用できる可能性が示唆された。

稿を終えるにあたり、本研究の一部は文部省科学研究費補助金(一般研究C, No. 02670881)および平成2年度宮田研究奨励金(A)および(B)の補助を受けたことを付記し、謝意を表します。

## 文 献

- 1) Jarcho, M., Bolen, C.H., Thomas, M.B., Bobick, J., Kay, J.F. et al : Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form, *J Mater Sci*, **11**, 2027-2035, 1976
- 2) Thomas, M.B., Doremus, R.H., Jarcho, M. and Salsbury, R.L. : Dense hydroxyapatite fatigue and fracture strength after various treatments from diametral test, *J Mater Sci*, **15**, 891-894, 1980
- 3) Akao, M., Aoki, H. and Kato, K. : Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications, *J Mater Sci*, **16**, 809-812, 1981
- 4) De With, G., Van Dijk, H.J.A., Hattu, N. and Prijs, K. : Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite, *J Mater Sci*, **16**, 1592-1598, 1981
- 5) 赤尾 勝, 青木秀希, 立本一志, 山本剛一 : TCP-ジルコニア複合焼結体, 窯業協会誌, **95**(8), 65-67, 1987
- 6) 青木秀希, 伊藤敦夫 : 複合セラミックスの開発と臨床, クインテッセンス出版, 1897, 104-106
- 7) Jenn-Ming, Wu. and Tung-Sheng, Yeh. : Sintering of hydroxyapatite-zirconia composite materials, *J Mater Sci*, **23**, 3771-3777, 1988
- 8) 井奥洪二, 野間竜男, 石沢伸夫, 吉村昌弘 :  $Si_3N_4$  ウィスカー-HAp 系複合粉体の水熱合成及び焼結体の作製, 日本セラミックス協会誌, **98**(12), 1337-1342, 1990
- 9) 伊藤充雄, 高橋重雄 : プラズマ溶射器を用いたアパタイトコーティングした複合インプラント材の製作について, 歯材器, **5**(6), 727-733, 1986
- 10) De Groot, K., Geesink, P., Klein, C.P.A.T. and Serekian, P. : Plasma sprayed coatings of hydroxyapatite, *J Biomed Mater Res*, **21**, 1375-1381, 1987
- 11) 若松宣一, 後藤隆泰, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 水口大幸ほか : アパタイトをコーティングしたインプラント材の研究(第7報)アパタイト層の焼成収縮について, 歯材器, **4**(special 6), 91-92, 1985
- 12) 森脇 豊, 土井 豊, 水口大幸 : 歯科における生体新素材の応用, クインテッセンス別刷, 1987, 21-41
- 13) 水口大幸 : 盛り上げ法によりアパタイトを金属にコーティングした人工歯根の研究, 岐歯学誌, **16**(1), 40-56, 1989
- 14) Rao, W.R. and Boehn, R.F. : A study of sintered apatites, *J Dent Res*, **53**(6), 1351-1354, 1974
- 15) Rootare, H.M., Powers, J.M. and Craig, R.G. : Sintered hydroxyapatite ceramic for wear studies, *J Dent Res*,

- 57(7-8), 777-783, 1978
- 16) Okazaki, M., Moriwaki, Y., Doi, Y., Takahashi, J. and Aoba, T. : Basic phenomena in sintering of hydroxyapatites with high and low crystallinity, *J Osaka Univ Dent Sch*, **20**, 75-80, 1980
- 17) Okazaki, M., Takahashi, J., Kimura, H., Aoba, T., Doi, Y. et al : Sintering characteristics of fluoridated HA<sub>p</sub> and fluoridated CO<sub>3</sub>Ap, *J Osaka Univ Dent Sch*, **21**, 67-73, 1981
- 18) 三浦直樹, 赤尾 勝, 青木秀希, 秦まゆみ, 加藤一男 : 水産アパタイト焼結体の機械的性質に及ぼす添加物の効果, *医器材研報*, **16**, 31-38, 1982
- 19) 近藤和夫, 高見昭雄, 柴田良昌, 福浦雄飛 : アパタイトセラミックスの焼結性 (リン酸カルシウムガラスの添加効果), 第4回無機リン化学討論会講演予稿集, **11**, 1983
- 20) 浅田雅之, 大神勝利, 中村征四郎, 高橋克明 : カルシウムヒドロキシアパタイト粉末の特性とその焼結性, *窯業協会誌*, **95**(7), 703-709, 1987
- 21) Monma, H., Kamiya, T., Tsutsumi, M. and Hasegawa, Y. : Comparative study on compaction and sintering properties of hydroxyapatite powders, *Gypsum & Lime*, **208**, 127-134, 1987
- 22) Uematsu, K., Takagi, M., Honda, T., Uchida, N. and Saito, K. : Transparent hydroxyapatite prepared by hot isostatic pressing of filter cake, *J Am Ceram Soc*, **72**(8), 1476-1478, 1989
- 23) 井奥洪二, 宗宮重行, 吉村昌弘 : ポストシンタリングによる緻密/多孔二層アパタイトセラミックス, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **97**(5), 566-570, 1989
- 24) 足立正徳, 土井 豊, 後藤隆泰, 若松宣一, 亀水秀男ほか : マンガンイオンを指標とした電子スピン共鳴法によるヒドロキシアパタイトの焼結機構 (第1報) 焼結温度の影響, *歯材器*, **12**(1), 59-67, 1993
- 25) 足立正徳, 土井 豊, 後藤隆泰, 若松宣一, 亀水秀男ほか : マンガンイオンを指標とした電子スピン共鳴法によるヒドロキシアパタイトの焼結機構 (第2報) 焼結時間の影響, *歯材器*, **12**(1), 68-73, 1993
- 26) Murphy, J. and Riley, J. P. : A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal Chim Acta*, **27**, 31-36, 1962
- 27) Van Vlack, L.H. : 材料科学要論, アグネ, 1972
- 28) 下平高次郎 : 焼結機構理論における最近の進歩, *セラミックス*, **12**(4), 286-296, 1977
- 29) 小松和蔵, 守吉祐介, 伊熊泰郎 : 焼結の進歩, *窯業協会誌*, **92**(6), 299-307, 1984
- 30) Doi, Y., Moriwaki, Y., Aoba, T. and Kani, M. : ESR on the hydroxyl ion vacancies in the apatites, *Calcif Tissue Int*, **34**, s 47-s 51, 1982
- 31) Goto, T., Wakamatsu, N., Kamemizu, H., Iijima, M., Doi, Y. et al : Sintering mechanism of hydroxyapatite by addition of lithium phosphate, *J Mater Sci, Mater Med*, **2**, 149-152, 1991
- 32) 小松和蔵, 下平高次郎, 守吉祐介 : 焼結, *化学総説*, **9**, 237-262, 1975