

陽極酸化と水熱処理により Ti 表面に析出する ハイドロキシアパタイト皮膜の解析

石岡 道久

岩手医科大学歯学部歯科補綴学第二講座

(指導：石橋 寛二 教授)

(受付：2001年10月29日)

(受理：2001年11月20日)

Abstract : The thin HA layer that was deposited by anode oxidation and hydrothermal treatment (SA treatment) on a titanium surface, was called by a SA film.

It was suggested that the SA film was reported exhibiting bone conduction, long term stability and high adhesion strength with a titanium substrate by a study result *in vivo* and *in vitro*.

The purpose of this study was to examine the shape and crystal structure of HA in a SA film by SEM, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

An anodic oxide film, SA film and comparison matter were measured by SEM, XRD, XPS.

From SEM and XRD, it was made clear that HA of a hexagonal system deposition on a SA film and three layers of SA film presented structure.

In the examination by XPS, the anodic oxide film moved to the low energy side and the SA film moved to the high energy side compared with HA of the comparison matter.

By XPS, it became clear that a SA film formed HA of higher crystallization than HA.

Key word : Titanium, implant, anodic oxide and hydrothermal treatment, XRD, XPS

緒 言

チタンは耐食性が高く、生体適合性も良好で骨親和性も高いことから、インプラント材料として歯科領域や整形外科領域で広く臨床応用されている¹⁾。

近年、生体適合性の向上や早期のosseointegration獲得を目的に、チタン表面の改質が行われている。その代表的な改質方法として電解研磨、酸化アルミナによるブラスト処理、そしてチタン表面にハイドロキシアパタイト (HA) をコーティングするプラズマ溶射法がある。しかし、インプラントの表面性状につ

いての実験は、期間、材料、実験動物、インプラント植立部位などが統一されていないため、単純に比較できないが、一般的に、電解研磨では表面が平滑すぎてインプラントと骨との間に軟組織が介在すること、ブラスト処理では表面に異物の混入があり、その異物が骨溶解を引き起こすこと、また溶射法によって形成されるHA皮膜はチタン基盤との接着力が低く、結晶性の低い非アパタイト性リン酸カルシウムを含むなど、問題点が残されている²⁻⁶⁾。

これらの問題を解決するために、 β -グリセロリン酸ナトリウム (β -GP) と酢酸カルシウム (CA) を蒸留水に溶かした電解質溶液で放電

Analysis of Hydroxyapatite Skin Film deposited on Ti surface by Anodic Oxidation and Hydrothermal Treatment

Michihisa ISHIOKA

(Department of Fixed Prosthodontics, School of Dentistry, Iwate Medical University, Morioka 020-8505, Japan)

岩手県盛岡市中央通1丁目3-27 (〒020-8505)

Dent. J. Iwate Med. Univ. 26 : 166-174, 2001

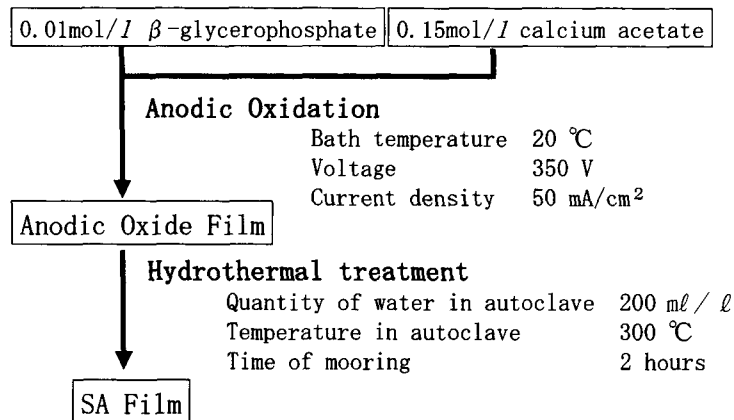


Fig. 1. Experimental procedure for forming SA film figure

陽極酸化処理し、さらに陽極酸化膜に水熱処理を施す方法 (SA 処理) が開発された⁷⁻⁹⁾。この方法によってチタン表面に皮膜 (陽極酸化膜) を形成し、その表層に HA を析出させることが可能となった。水熱処理後チタン表面に得られた皮膜 (SA 皮膜) の厚さは、酸化膜が約 $10\mu\text{m}$ で、析出した HA 皮膜は $1\sim 2\mu\text{m}$ であった⁹⁾。これまでの *in vivo*, *in vitro* における研究結果¹⁰⁻¹⁵⁾ から、SA 皮膜のすぐれた骨伝導性、長期安定性、チタン基盤との高い付着強度が認められている。しかし、SA 皮膜がこのような特性を発現するメカニズムについては十分に解明されていない。

そこで本研究では、SA 皮膜の詳細な解明を目的として、SA 皮膜の SEM 観察、X 線回折 (XRD) および X 線光電子分光分析 (XPS) により、SA 皮膜中の HA の形状と結晶構造を解析した。

材料と方法

1. 材料

実験試料には陽極酸化膜、SA 皮膜を使用した。比較物質として β -GP, CA (関東化学社製), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\alpha\text{-TCP})$, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{TTCP})$, HA (和光純薬社製) を使用した。

陽極酸化膜と SA 皮膜の形成は直径 15mm 、厚さ 1.5mm の純チタン製ディスク (JIS 2 種) を使

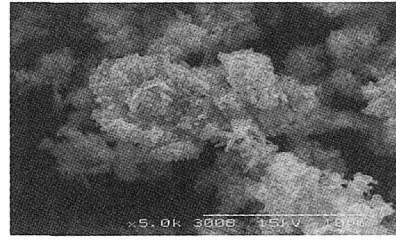
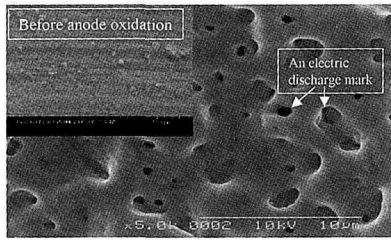
用し、ディスク表面を #600 の耐水エメリー紙にて鏡面研磨後、20% フッ化水素酸 (和光純薬社製) に 20 秒間浸漬し、トリクロロエチレン、アセトン、エタノール、蒸留水にて各 15 分超音波洗浄した。その後 20°C の 0.01mol/l β -GP と 0.15mol/l CA からなる電解質溶液中で電圧 350V 、電流密度 50mA/cm^2 にて放電陽極酸化処理し、 200ml/l の水を入れたオートクレーブ (日東高圧社製) に試料を移し入れ、 300°C で 2 時間係留し水熱処理を行った (Fig. 1)。

2. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

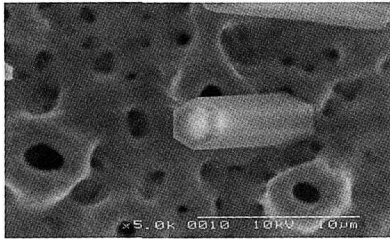
陽極酸化膜、SA 皮膜および比較物質の HA を走査型電子顕微鏡 (SEM S-2300 日立社製) にて観察した。各試料を両面カーボンテープにて SEM 試料台に付着した。比較物質の HA に関しては、オスミウムプラズマコート (MW-PC 30 NIPPON LASER & ELECTRONICS LAB.) にて帯電しないよう表面コーティングをして電圧 10kV および 15kV 、電流 $10\mu\text{A}$ にて観察した。

3. X 線回折 (XRD)

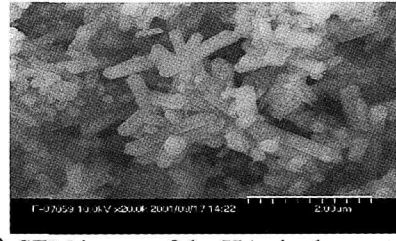
XRD 装置 (JDX-3500 日本電子社製) の薄膜測定装置を使用した。線源 $\text{CuK}\alpha$ 、電圧 30kV 、電流 100mA 、発散スリット $1/4$ 度 (0.38mm)、計数時間 2.00 秒、回折角 2θ $10.00\sim 100.00$ 度、ステップ角度 0.01 度の条件で測定を行い、結晶内の面間隔 d 値を求めた。以上の条件により、陽極酸化膜、SA 皮膜、そして比較物質の Ti, TiO_2 ,



(a) SEM image of the Anodic oxide film (c) SEM image of the HA single crystal



(b) SEM image of the SA film



(d) SEM image of the HA single crystal (20,000 times)

Fig. 2. The SEM measurement

β -GP, CA, α -TCP, TTCP, HA をそれぞれ10回繰り返し測定した。比較物質の各データと陽極酸化膜, SA 皮膜のデータを比較し物質の同定を行った。また比較物質と重ならない未知のピークに関しては, 既知物質のデータ集である ASTM (JCPDS) カードを使用して同定した。

4. X 線光電子分光分析 (XPS, ESCA)

XPS 装置 (KRATOS ANALYTICAL AXIS-HSi) を使用し, 陽極酸化膜, SA 皮膜と比較物質 HA をそれぞれ10回繰り返し測定した。測定条件は線源 AlK α_{12} 線 (エネルギー 1486.6eV), 電圧15kV, 電流 3 mA とした。各試料測定中は 5×10^{-8} Pa 以上の超高真空状態でいった。各スペクトルのチャージアップの補正は中和銃にて Filament Current 2.0 A, Filament Bias 1.5V, Charge Balance 3.5V の条件で C 1 s (285.0eV) を基準として行った¹⁶⁾。同時に, P 2 p と Ca 2 p について定量測定を行った。

XPS では目的とする全ての元素が検出できるように広い範囲を感度良くスキャンするワイドスキャンを行った。ワイドスキャンにより得

られた元素のより詳しい情報 (化学結合状態, 定量値) を知るために, 分解能をあげたナロースキャンで測定した。

結 果

1. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

SEM にて陽極酸化処理前と陽極酸化膜形成後と比較すると, チタン表面に凹凸と最大1.10 μ m, 最小0.12 μ m で平均0.63 μ m の放電痕が観察された (Fig. 2 a)。SA 皮膜を観察したところ, 陽極酸化膜形成後と同様の放電痕がみられ, 平均値で幅2.98 μ m, 高さ5.81 μ m (n=10) の六角柱状を呈した結晶物が観察された (Fig. 2 b)。比較物質の HA では平均値で幅0.24 μ m, 高さ1.22 μ m (n=10) の六角柱状の結晶物が大小の塊を形成しているのが観察された (Fig. 2 c, d)。

2. X 線回折 (XRD)

陽極酸化膜で得られた X 線回折図のピークは, Ti, TiO₂, β -GP, CA, の 2θ , d 値と一致した (Fig. 3)。さらにデータ上で判別されなかった 2θ , d 値を ASTM (JCPDS) カードを使用して物質の同定をしたところ, Ca (TiO₃), Ca₄Ti₃O₁₀, の2つと一致した。SA 皮膜

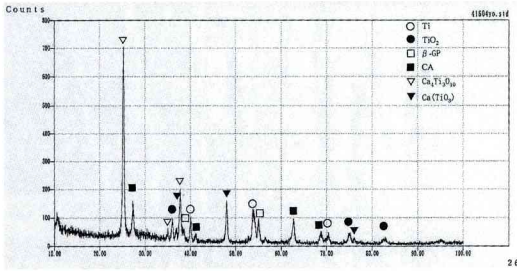


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the Anodic oxide film
The Anodic oxide film includes Ti, TiO₂, β-GP, CA, Ca₃Ti₂O₇ and Ca(TiO₃).

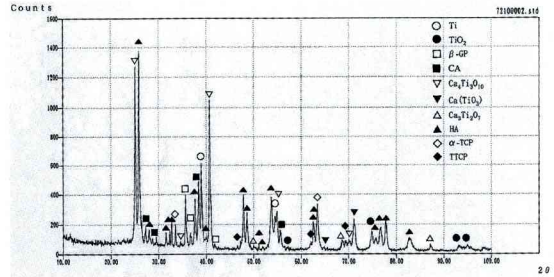


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the SA film
The SA film includes Ti, TiO₂, β-GP, CA, Ca₃Ti₂O₇, Ca(TiO₃), Ca₃Ti₂O₇, HA, α-TCP and TTCP.

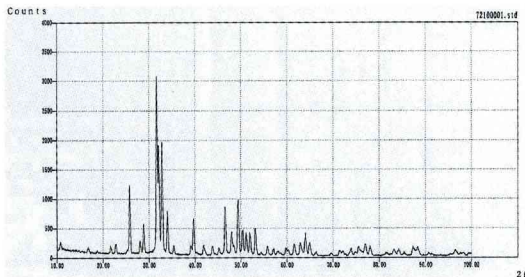


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the HA single crystal

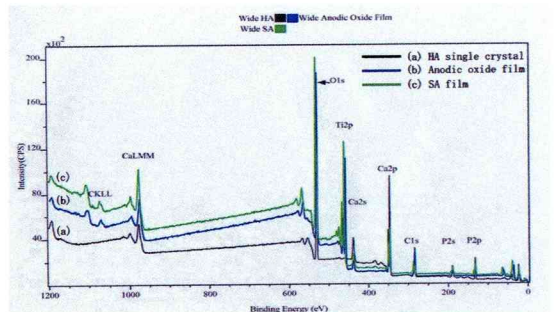


Fig. 6. XPS wide-scan spectrum from the HA single crystal, the Anodic oxide film and the SA film

で得られた X 線回折図のピークは、Ti, TiO₂, β-GP, CA, α-TCP, TTCP, HA の 2θ, d 値と一致した (Fig. 4)。特に、HA とは 18カ所でピークが一致した。さらにデータ上で判別されなかった 2θ, d 値を ASTM (JCPDS) カードを使用して物質の同定をしたところ、Ca(TiO₃), Ca₃Ti₂O₇, Ca₃Ti₂O₇ の 3つと一致した。比較物質 HA は、X 線回折図ピークから六方晶の HA であることを確認した (Fig. 5)。

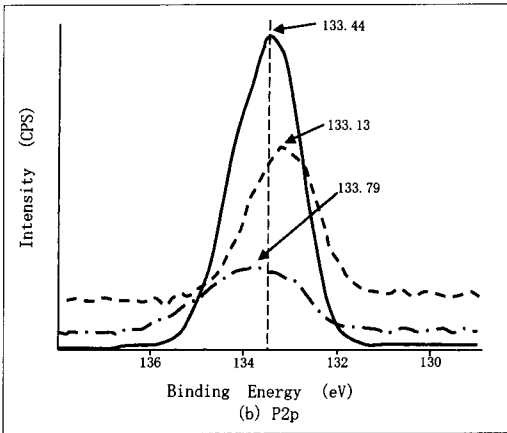
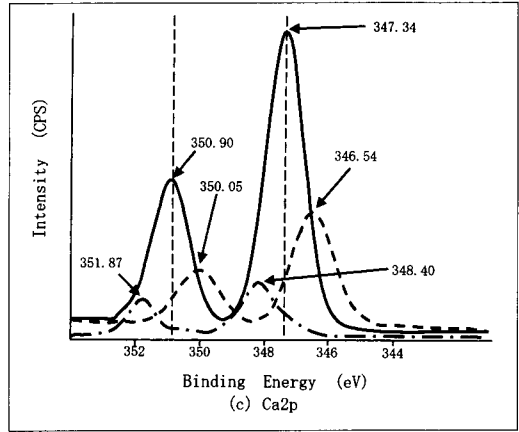
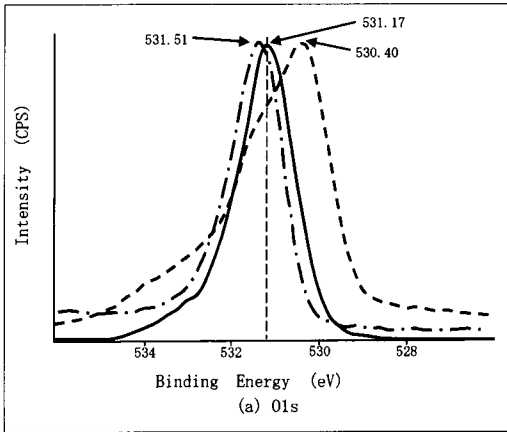
3. X 線光電子分光分析 (XPS, ESCA)

XPS では、ワイドスキャンで P 2p, P 2s, C 1s, Ca 2p, O 1s, CaLMM, CKLL が確認された。陽極酸化膜, SA 皮膜については上記以外に Ti 2p が確認された (Fig. 6)。

ナローズキャンでは、相対感度係数の高い P 2p, C 1s, Ca 2p, O 1s について測定を行った。陽極酸化膜, SA 皮膜, 比較物質の HA において C 1s の変化がみられなかった。O 1s における測定では、陽極酸化膜は 530.40eV, SA 皮

膜は 531.51eV, HA は 531.17eV という結果であった (Fig. 7 a)。比較物質の HA を基準に陽極酸化膜は 0.77eV 低エネルギー側へ, SA 皮膜は 0.34eV 高エネルギー側にみられた。P 2p では、陽極酸化膜は 133.13eV, SA 皮膜は 133.79eV, HA は 133.44eV であった (Fig. 7 b)。比較物質の HA を基準に陽極酸化膜は 0.31eV 低エネルギー側へ, SA 皮膜は 0.35eV 高エネルギー側にみられた。Ca 2p では、ダブルレットピークがみられた。陽極酸化膜は 346.54eV, 350.05eV, SA 皮膜は 348.40eV, 351.87eV, HA では 347.34eV, 350.90eV であった (Fig. 7 c)。比較物質の HA を基準に陽極酸化膜は 0.80eV, 0.85eV 低エネルギー側へ, SA 皮膜は 1.06eV, 0.97eV 高エネルギー側にみられた。

定量測定の結果、表面積 (Raw Area, CPS) では比較物質の HA が最大であったが CPS に対する元素の割合 (Atomic Concentrate%) では SA 皮膜が最大であった。さらに Ca/P 比



— HA single crystal
 - - - Anodic oxide film
 - · - SA film

Fig. 7. XPS narrow-scan spectrum
 (a) O 1s
 (b) P 2p
 (c) Ca 2p

が陽極酸化膜では1.07, SA 皮膜では1.48, 比較物質の HA では1.43であった (Table 1)。

考 察

1. 本研究の意義

陽極酸化と水熱処理によりチタン表面に析出する SA 皮膜の臨床的意義については明らかにされてきたが, SA 皮膜が骨伝導性, 長期安定性, チタン基盤との高い附着強度に及ぼすメカニズムについては十分説明できていない。そこで, SA 皮膜上の HA の構造を詳細に検討する目的で陽極酸化膜, SA 皮膜, 比較物質の HA を用いて分析を行った。今回, 比較物質として一般的に市販されている HA 単結晶を用いた。これは常に安定した性状を有することから, 測定し比較するのが妥当であると判断した。また陽極酸化膜は水熱処理による変化として HA

を析出するが, 析出する過程での皮膜の変化を調べることは技術的にも装置の仕様の点からも難しい。しかし, 水熱処理前の陽極酸化膜と比較することで水熱処理中の変化を推測することはできる。以上の理由により今回の実験では, 陽極酸化膜, SA 皮膜, 比較物質の HA を分析した。

皮膜の構造を分析する方法としては, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM), 走査型トンネル電子顕微鏡 (STM), エネルギー分散型 X 線分析 (EDAX), X 線微小分析 (EPMA), X 線回折 (XRD), 2 次イオン質量分光分析 (SIMS), オージェ電子分光分析 (AES), X 線光電子分光分析 (XPS, ESCA) などが挙げられる¹⁷⁻¹⁹⁾。今回の実験においては皮膜に形成される HA の構造に注目して観察するため, 皮膜にある化合物の同定を XRD にて, そして皮膜表面に析出する HA の化学結合状態を XPS にて行った。

XRD により未知の物質の同定や構造を知ることができる。SA 皮膜に関しては十分に解明されていない点があるため, この装置の使用は, 今後の実験に見通しをたてるうえでも必要

Table 1. Quantitative analysis at each skin film of P, Ca

		Position BE(eV)	Raw Area (CPS)	Atomic Conc %	Ca/PRatio
Anodic Oxide Film	Ca2p	350.05	3441.1	51.69	1.07
	P2p	133.13	858.8	48.31	
S A	Ca2p	351.87	1024.6	59.70	1.48
	P2p	133.79	185.7	40.30	
H A	Ca2p	350.90	8287.9	58.93	1.43
	P2p	133.44	1544.0	41.07	

であった。回折角 2θ と d 値とは、X 線管から発生した入射 X 線と格子面で反射された X 線（回折 X 線）のなす角度が回折角 2θ となる（Fig. 8）。この法則を Bragg の法則¹⁷⁾という。また Bragg の法則では、 θ から結晶内の面間隔 d 値を決定することができる。 d 値は一般に物質固有の値で、一つの物質に対する数個の d 値とそれに対応する回折 X 線の強度が測定されると物質を同定することができる。

XPS は表面の状態を広く（数10nm）、浅く（10数Å）分析する装置で、最大の利点は物質の化学状態を分析できることにある^{16,18,19)}。今回の実験に関して線源は AlK α_{12} 線を使用した。通常は MgK α_{12} 線を使用するが、制動放射線、サテライト X 線を除去でき、さらに光電子ピークのエネルギー分解能を向上させるため、今回は AlK α_{12} 線とモノクロメータにて測定した。また各試料は 5×10^{-8} Pa 以上の超高真空状態で測定したが、これは真空度が低いと光電子が残留気体に散乱させられてピーク強度が低下したり、試料表面に不純物が吸着するためである。

今回ナローズキャンでは、P 2p, Ca 2p, O 1s について測定を行った。この元素を選択した理由は HA（化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）を構成する P, Ca, O の中で各元素の最もピークが大きくでる部分であること、つまり相対感度係数の高い部分であったからである。

2. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

SEM において陽極酸化膜では HA の形成はみられなかった。SA 皮膜と比較物質の HA ではかなり大きさが違うが、どちらも六角柱状を

呈していることが明らかになった。このことは文献^{7-9,20,21)}でも報告されており今回の実験により得られた試料の再現性が良好であると考えられる。

3. X 線回折 (XRD)

XRD における回折では、実験試料と比較物質を同様の方法にて実測することにより物質の同定を試みた。その結果、陽極酸化膜には Ti, TiO_2 , β -GP, CA, $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が存在していた。陽極酸化膜はチタン基盤に対して β -GP と CA を陽極酸化することによってつくられる皮膜である。このことからチタン上に TiO_2 層があり、その TiO_2 層内に Ca が結合した $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ が認められ、また β -GP, CA の電解質溶液中からの P イオンや Ca イオンが混在していると考えられる^{20,22)}。SA 皮膜においては Ti, TiO_2 , β -GP, CA, α -TCP, TTCP, HA, $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ が存在していた。SA 皮膜は陽極酸化膜を水熱処理することで得られる皮膜であるから、陽極酸化膜と同様に、チタン上に TiO_2 層があり、その TiO_2 層内に $\text{Ca}(\text{TiO}_3)$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, β -GP, CA が存在する。さらに TiO_2 層の上に、水熱処理により作られた α -TCP, TTCP のようなリン酸カルシウムアパタイトと HA が存在すると考えられる。さらに SA 皮膜で得られたピークと比較物質 HA のピークが18カ所一致したこと、および陽極酸化膜では HA のピークが検出されなかったことから、水熱処理によって SA 皮膜に HA が析出されたと判断される。また SA 皮膜における HA の 2θ ピークは30度付近と50度において一致してお

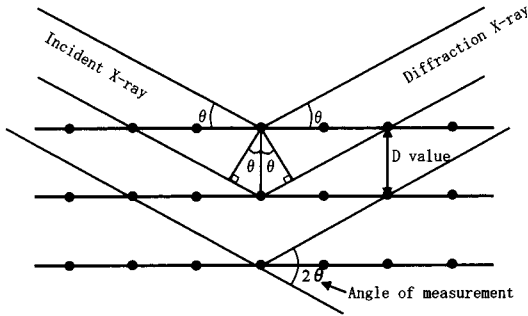


Fig. 8. The law of Bragg

り、30度と50度のd値よりSA皮膜におけるHAの構造は六方晶系構造をとっていると判断できる。このことは、SEMによって得られた像に、六角柱状の結晶物がみられることからわかる。以上のことから陽極酸化膜では2層構造を、SA皮膜では3層構造をとっていると考えられる (Fig. 9)。またプラズマ溶射におけるHA層の剥離が問題点としてあげられる。これはチタン基盤との付着強度に起因していると考えられる。プラズマ溶射の付着強度は10~20MPa、SA皮膜は約37MPaと報告されているが、現在は、SA皮膜の高い付着強度のみが報告され、その理由については言及するに至っていない。しかし、今回解明されたSA皮膜中のTiO₂層内にCaが結合したCa(TiO₃)、Ca₄Ti₃O₁₀、Ca₉Ti₂O₇の存在は、高い付着強度をもたらす原因の一端を解明する大きな手がかりとなっていると考えられる。実際の臨床においてチタン基盤との付着強度は、インプラント材料として成功する大きな要因となっているため、この点について解明が前進した意味は大きいと考えられる。

4. X線光電子分光分析 (XPS, ESCA)

XPSでは各試料をワイドスキャンしたところ、帯電性に関して三者の測定物質は、差がないことがわかる。細かく分析していくと、O1s, P2p, Ca2pに関しては同様の特徴が現れていた。O1sでの陽極酸化膜, SA皮膜, 比較物質HA

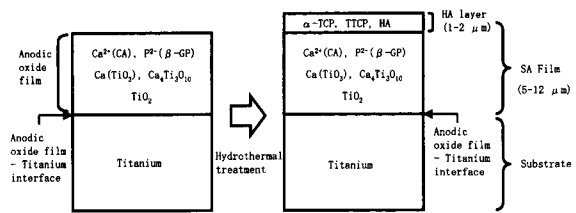


Fig. 9. Schematic illustration showing the formation process of the HA layer on the Anodic oxide film by hydrothermal treatment

が測定された範囲は530.40~531.51eVである。この測定範囲は通常の化学物質のエネルギーシフト内にあり適切な分析ができたと考えられる数値である。同様のことがP2p, Ca2pでも確認できた。

またCa 2pでは、ダブルピークがみられるが、これはCa 2p 1/2とCa 2p 3/2の二つが表れているもので、このダブルピークのsplit幅(頂点と頂点との幅)は約3.5eVであることからCa 2p 1/2とCa 2p 3/2であることが確認できる。

ナロースキャンの結果から、O1s, P2p, Ca2pでは比較物質のHAに対して、陽極酸化膜は低エネルギー側へ、SA皮膜は高エネルギー側へ移動している。低エネルギー側への移動は元素間が広がることを表し、還元されることを意味する。また高エネルギー側への移動は元素間が狭くなることを表し酸化されることを意味する^{16,19,22)}。この結果より陽極酸化膜ではイオン化の状態にあり、O, P, Caの結合状態が弱いと考えられる。一方、SA皮膜では、O, P, Caの結合状態は比較物質のHAより強く密接に結合していることが考えられる。さらに定量測定によりCa/P値は、結果に示したとおりで、SA皮膜にあるHA層のCa/P値が一番大きかった。

結晶を分類すると14種の点格子がある(Bravais格子)。完全なHAは単斜晶である

が、現実の HA は微量の元素が種々置換しているため六方晶になっている²³⁾。今回の実験系から微量元素の混入が少ないこと、さらに XPS で元素間の距離が比較物質の HA より密接になっていることから、より単斜晶に近い六方晶になっているのではないかと考えられる。つまり SA 皮膜においては HA より高い結晶性の HA を形成しているのではないかと考えられる。

また、SA 皮膜中の HA が比較物質の HA より高エネルギー側にあることは、熱力学的観点から HA をより安定状態にするエネルギーが強いことになる。HA の吸着親和性は $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, Ba^{2+} で、さらに HA を構成している元素の吸着親和性のほうが高いこと²⁴⁾、HA 格子中のイオンの約 $\frac{1}{3}$ は環境イオンと交換されること²⁵⁾が報告されている。生体内に埋入された SA 処理インプラントでは、安定化しようとする SA 皮膜中の HA 周囲に生体内のイオンが集まり、インプラント周囲組織内の活性化が起こることが予想される。さらにリン酸カルシウムセメントでは Ca/P 比が $\text{Ca/P} > 1.45$ の時、骨形成の場が弱アルカリになり賦活化され早期骨伝導能が良いと報告されている²⁶⁾。今回の実験から SA 皮膜中の HA の Ca/P 比は 1.48 であり、HA でも同様に骨形成の場が賦活化され、早期骨伝導能があると考えられる。

HA の埋入によりオステオカルシンやオステオポンチンが集まること、HA を骨芽細胞の足場にしてオッセオインテグレーションが起こること²⁷⁾、またチタンにリン酸カルシウムの皮膜を生成し疑似体液（ハックス溶液）中で急激に皮膜が成長することが報告されている²³⁾。従って SA 処理で得られた HA は、SA 処理インプラントを埋入した際に、高い結晶性を持つ HA の周囲で組織の活性化が起こり、早期に骨形成の場がつけられると考えられる。以上のことから SA 皮膜中の HA は有効な早期骨伝導能の因子の一つではないかと考察できる。

結 論

本研究では SA 皮膜の SEM 観察、X 線回折および X 線光電子分光分析により、SA 皮膜中の HA の形状と結晶構造について検討し、以下の結論を得た。

1. SEM, XRD により SA 皮膜上に六方晶系の HA が析出し、SA 皮膜が 3 層構造を呈していることが示唆された。
2. XPS による分析から、比較物質の HA の P 2p と Ca 2p の結合エネルギーと比較して陽極酸化膜は低エネルギー側へ、SA 皮膜は高エネルギー側へ移動しているのが解明された。
3. SA 皮膜では元素間の結合状態が強く、密接に結合していることから高い結晶性の HA を形成していることが示唆された。

謝辞：稿を終えるにあたり、終始ご懇篤なる指導と校閲を賜りました石橋寛二教授に深甚なる謝意を表します。また本研究を進めるにあたりご指導をいただきました本学歯学部歯科理工学講座荒木吉馬教授、口腔解剖学第二講座名和橙黄雄教授に厚くお礼申し上げます。ならびに、日頃からご助言とご協力をいただきました塩山 司助教授、伊藤創造講師、歯科補綴学第二講座の各位に厚くお礼申し上げます。

本研究の一部は文部省科学研究費（課題番号 10307047）および岩手医科大学ハイテクリサーチセンター研究費の補助を受けて行われた。

文 献

- 1) Ozawa, S., and Kasugai, S. : Evaluation of implant materials (hydroxyapatite, glass-ceramics, titanium) in rat bone marrow stromal cell culture. *Biomaterials* 17 : 23-29, 1996.
- 2) Lemons, J. E. : Hydroxyapatite coatings. *Clinical Orthopaedics & Related Research* 235 : 220-223, 1988.
- 3) Ellies, L. G., Nelson, D. G., and Featherstone, J. D. : Crystallographic changes in calcium phosphates during plasma-spraying. *Biomaterials* 13 : 313-316, 1992.

- 4) Whitehead, R. Y., Lacefield, W. R., and Lucas, L. C. : Structure and integrity of a plasma sprayed hydroxyapatite coating on titanium. *J. Biomed. Mater. Res.* 27 : 1501-1507, 1993.
- 5) Zymann, Z., Weng, J., Liu, X., Li, X., and Zhang, X. : Phase and structural changes in hydroxyapatite coatings under heat treatment. *Biomaterials.* 15 : 151-155, 1994.
- 6) Eckert, S. E., Parein, A., Myshin, H. L., and Padilla, J. L. : Validation of dental implant systems through a review of literature supplied by system manufactures. *J. Prothet. Dent.* 77 : 271-279, 1997.
- 7) Ishizawa, H., and Ogino, M. : Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J. Biomed. Mater. Res.* 29 : 65-72, 1995.
- 8) Ishizawa, H., and Ogino, M. : Characterization of thin hydroxyapatite layers formed on anodic titanium oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. *J. Biomed. Mater. Res.* 29 : 1071-1079, 1995.
- 9) Ishizawa, H., Fujino, M., and Ogino, M. : Mechanical and histological investigation of hydrothermally treated and untreated anodic titanium oxide films containing Ca and P. *J. Biomed. Mater. Res.* 29 : 1459-1468, 1995.
- 10) 梶村幸市, 塩山司, 山森徹雄, 伊藤創造, 細川貢, 島崎伸子, 有住達也, 石橋寛二, 石井均: 水熱処理した陽極酸化 Ti インプラントに関する組織学的研究, 補綴誌, 40 : 946-951, 1996.
- 11) 有住達也, 伊藤創造, 塩山司, 梶村幸市, 阿部修作, 細川貢, 石橋寛二, 山森徹雄: 水熱処理した陽極酸化 Ti インプラントの周囲に形成された骨組織の分析, 補綴誌, 41 : 416-422, 1997.
- 12) Takebe, J., Itoh, S., Ariake, T., Shioji, H., Shioyama, T., Ishibashi, K., and Ishizawa, H. : The effect on immunocytes of anodic oxide titanium after hydrothermal treatment. *J. Biomed. Mater. Res.* 42 : 272-277, 1998.
- 13) 小笠原礼久: 陽極酸化と水熱処理で形成されるチタン表面のアパタイト皮膜に対する酸化電圧の影響, 補綴誌, 44 : 1-9, 2000.
- 14) 梶村幸市: 陽極酸化と水熱処理によりハイドロキシアパタイトを析出させたチタンインプラントの骨形成能, 生体材料, 18 : 10-21, 2000.
- 15) Takebe, J., Itoh, S., Okada, J., Ishibashi, K. : Anodic oxidation and hydrothermal treatment of titanium results in a surface that causes increased attachment and altered cytoskeletal morphology of rat bone marrow stromal cells *in vitro*. *J. Biomed. Mater. Res.* 51 : 398-407, 2000.
- 16) 橋本功二, 浅見勝彦: X線光電子分光法による金属表面の分析, 防食技術, 26 : 375-387, 1977.
- 17) Cullity, B. D.; 松村源太郎訳, カリティ X線回折要論, 株式会社アグネ, 東京, 79-104ページ, 1969: Elements of X-Ray Diffraction; Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, 1956.
- 18) 大坪孝至: 表面および界面分析の展望, 合志陽一, 志水隆一監: 表面分析, 上巻, 株式会社アグネ, 東京, 1-15ページ, 1995.
- 19) 塙隆夫: 電解質溶液中においてチタン表面に生成する皮膜の解析, 歯材器, 8 : 832-844, 1989.
- 20) 鈴木利彦, 藤森伸也: リン酸電解液中でのチタンの放電陽極酸化処理に関する研究, 昭歯誌, 12 : 134-146, 1992.
- 21) 岡崎 進: 酸化チタンの表面物性と表面改質, 日接協誌, 21 : 24-31, 1985.
- 22) 塙隆夫, 大川昭治, 菅原敏, 近藤清一郎: リン酸イオンとカルシウムイオンを含む水溶液中でのチタンの表面処理, 歯材器, 11 : 777-783, 1992.
- 23) 岡崎正之: 歯と骨をつくるアパタイトの化学, 東海大学出版会, 東京, 2-12ページ, 1992.
- 24) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 山下仁大: アパタイトの材料化学, *Gypsum & Lime*, 210 : 261-273, 1987.
- 25) 早川太郎: 骨と歯の無機成分, 早川太郎, 須田立雄, 木崎治俊: 第3版口腔生化学, 医歯薬出版, 東京, 96-103ページ, 2000.
- 26) 阿部修一: 燐酸カルシウムセメントに関する実験的研究-第3報 新生骨の定量的研究-, 生体材料, 14 : 13-20, 1996.
- 27) 井上孝, 吉成正雄, 鮎川保則, 田中輝男, 下野正基: 歯科インプラントと生体骨組織との界面-表面構造の影響-, 表面技術, 49 : 682-689, 1998.