平成 18~19 年度科学研究補助金基盤研究(C)研究成果報告書

課題番号 18592116

極性交互交換低電圧電解法によるバイオマテリアルナノ粒子の創製

平成 20 年 3 月 31 日

研究代表者 大川成剛

新潟大学医歯学系 助教

#### はじめに

ナノ粒子とは、ナノを意味する 10<sup>9</sup>すなわち 10 億分の 1 の大きさの粒子を言う. つまり、微 粒子の中でも粒子の直径が 100 ナノメートル(nm)以下の粒子を超微粒子と言い、さらに直径 50 nm 以下の粒子をナノ粒子と定義されている. ナノテクノロジーの領域では、さらに小さい、直 径 10 nm 以下の粒子をナノ粒子と呼んでいる. ナノ粒子の大きさは、ウイルスや細菌と同程度で あり、一般的な固体の性質と比べ反応性が向上し、固体の持つ諸性質や特性がおおきく変わるこ とが予想される.

ところで、ナノ粒子と生体における反応についての研究は始まったばかりであり、新しい生体 材料としての新素材として期待される.ここでは、ナノ粒子という新素材を歯科材料に応用する ひとつとして以下のことに着目した.

リン酸カルシウムをコーティングした歯科用インプラントは、一般に生体親和性に優れ、骨誘 導能や骨形成能に優れていると言われている.そこで、ナノ粒子の特性を生体材料に応用するた めに、チタンなどのバルプメタルの表面にナノ粒子を創製(析出)するための新しい方法を着想 した.それは、電気化学的にナノ粒子を析出させる方法である.単に電気化学的にリン酸カルシ ウム化合物をチタンなどの金属板上に析出させる方法とは異なり、カルシウムとリンを含む酸性 の電解液中で、極性を交互に反転しながらチタンを陽極酸化するとナノ粒子のリン酸カルシウム 化合物が表面に析出させることに成功した.従来のナノ粒子の製造方法は大型の設備が必要であ るが、本研究のような簡便な方法によるナノ粒子の創製法は注目に値する.ナノ粒子はバイオマ テリアルの新素材として応用できるばかりではなく、生体との新しい反応も推測される.さらに、 陽極酸化の応用によるナノ粒子の創製法は、ナノ粒子の新素材の創製法として産官学への貢献が 期待される.

本研究では、ナノ粒子を創製する条件を検討し、チタンをはじめとするバルブメタル上にリン 酸カルシウム化合物のナノ粒子の創製とそのキャラクタリゼーションを検討した.

この研究の遂行にあたり,研究代表者・分担者の所属する分野の中野周二技術専門員,本学の 機器分析センターX線マイクロアナライザー室の小林正義技術専門職員の助力を受けた.御礼を 申し上げたい.

1

#### 研究組織

研究代表者 大川成剛

新潟大学医歯学系 助教 研究分担者 金谷 貢

新潟大学医歯学系 助教

### 交付決定額

平成 18 年度	直接経費	900,000 円	間接経費	0円
平成 19 年度	直接経費	600,000 円	間接経費	180,000 円

#### 研究発表

(1) 学会誌

なし

# (2) 口頭発表

1) Okawa S, Nakano S, Kanatani M, Watanabe K, Miyakawa O : Calcium Phos-phate Nanoparticles Deposited by Anodic Oxidation of Titanium. 84th Gen Sess of the IADR, Brisbane(Australia),2006.6.30. J Dent Res,85(Spec Iss B):CD-ROM,2006.

2) 大川成剛, 中野周二, 金谷 貢, 渡辺孝一, 宮川 修: Ca と P を含む溶液中でチタンの陽極 酸化により析出したナノ粒子の XPS 分析. 第 48 回日本歯科理工学会学術講演会, 名古屋, H18.10.29. 歯材器, 25(5): 428, 2006.

3) 大川成剛,本間喜久男,中野周二,金谷 貢,渡辺孝一,宮川 修: Nb, Ta と Ti および Zr の極性反転による陽極酸化-リン酸水溶液中で生成した酸化皮膜の XPS 分析-.第49 回日本歯 科理工学会学術講演会,札幌,H19.5.12.歯材器,26(2):154,2007.

4) Okawa S, Homma K, Kanatani M, Watanabe K, Miyakawa O: Anodic Oxidation of Titanium in Hydroxyapatite Supersaturated Phosphoric Acid Solution with Polarity Alternate Inversion and Characterization of Deposited Calcium Phosphate. The 6 th International Symposium on Titanium in Dentistry, Kyoto, June 5, 2007. チタンと臨床, 5(1):141, 2007.

5) Okawa S, Homma K, Nakano S, Kanatani M, Watanabe K: Characterization of Calcium Phosphate Compound Deposited on Valve Metals with Anodic Oxidation Process. International Dental Materials Congress 2007, Bangkok, Nov. 24, 2007. Proceedings, 312, 2007.

# (3) 出版物

なし

(4) 産官学への貢献

1) 大川成剛:表面処理したチタンは生体親和性に優れるか. H19. 11. 9. 大学発シーズプレゼン テーション in 新潟国際ビジネスメッセ 2007 要旨集 65-72, 2007. 研究代表者 大川成剛

新潟大学医歯学系 助教

#### [目 的]

生体埋入材料としての金属材料は、チタンとその合金、すなわちタンタル、ニオブ、ジルコニ ウムなどのバルブメタルなどを含むチタン合金が使用されている<sup>1)</sup>. 何故なら、それらの金属材 料は生体にとって好都合な性質をもっているからであり、一般に生体親和性に優れると言われて いる. さらに、生体親和性を向上させるために表面処理や改質処理により、骨誘導能(骨形成能) の向上やより短期間での骨の再生が報告されている<sup>2)</sup>. 表面処理の一つとして、チタンインプラ ント表面にリン酸カルシウム化合物をコーティングする処理がある<sup>3,4)</sup>. コーティングした皮膜が 数マイクロメートルと厚いので、チタンと皮膜との界面で破壊する可能性や生体内でリン酸カル シウム化合物が早期に溶解するとルーズニング(緩み)が生じることが指摘されている<sup>5)</sup>. そこ で、陽極酸化を応用して、チタンの表面にナノメートルオーダーの粒子状リン酸カルシウム化合 物を析出させる新たな方法を試みた. この方法は、リン酸カルシウム化合物を溶解させた酸性溶 液中で、陽極酸化の際の電極の極性を交互に反転させながら、チタンなどのパルブメタルを低電 圧で陽極酸化すると、パルブメタルの表面にナノメートルオーダーのリン酸カルシウム化合物が 析出する.

本研究の目的は、ナノ粒子のリン酸カルシウム化合物の析出条件と化合物の同定を X 線回折 (XRD)および高速フーリェ変換赤外分光(FTIR)にておこない、さらにその粒子特性を走査型プル ーブ顕微鏡(SPM)で、化学結合状態を X 線光電子分光(XPS)にてそれぞれ検討することである.

# [材料および方法]

実験 1 チタンへのナノ粒子リン酸カルシウム化合物の析出

1-1. 試料の作製

1-1-1. 試料

直径 16 mm, 高さ 15 mm のチタンインゴット(TALLOY M, ジーシー)を高さ 5 mm の円板に カットし, 自動研磨機(TegraPol-11, Struers)にて片面を鏡面研磨した.

1-1-2. 電解槽

50 mL のビーカーの底面に直径 20 mm の白金板を貼り,これを電解槽とした.リン酸水溶液 にハイドロキシアパタイト(HAP) (HAP-200,太平化学産業)を溶解し,これを pH 3 に調整した HAP の飽和水溶液約 10 mL を電解液とした.恒温装置(NDC-100,日伸理化)により液温を 37℃ に保った.

1-1-3. チタンの陽極酸化と電極の極性の交互交換

白金板上に同径で厚さ 0.3 mm のバフ(Selvyt, Buehler)を置き、チタンの鏡面研磨面をバフの 上に密着させた. チタンと白金箔を電極とし、電源装置(6633B, Agilent)により、電流密度 0.1 A/cm<sup>2</sup>とし、10 分間通電した. この際、電極の極性は 1 分毎に換えた(Fig. 1). 通電後、試料を自 然乾燥させた.

pH2に調整した電解液においても同様におこなった.これらの試料をそれぞれ pH3, pH2と 呼ぶ.

1-2. 試料の分析

1-2-1. EPMA

X線マイクロアナライザーにより、二次電子(SE)像と Ca, P と O の元素マッピング像を得た. 元素分布の分析条件は、加速電圧 15 kV、試料電流 0.3  $\mu$ A、スキャンステップ 1  $\mu$ m、保持時間 70 ms/step とした.得られた元素マッピング像のほぼ中央を横切る直線における強度分布も示し た.また、試料の 2 x 2 mm<sup>2</sup>の領域をアルゴンスパッターし、その領域の線分析をおこなった. 1-2-3.FTIR

高速フーリェ変換赤外分光(FTIR)により, 析出した粉末を KBr 錠剤法により測定した. 分析条件は, 分解度 4 cm<sup>-1</sup>とし, 4,600~400 cm<sup>-1</sup>まで 500 回スキャンした.

1-2-3. SPM

走査プローブ顕微鏡(SPM)により、析出した粉末の形態を観察した. 測定は AC モード、スキャン速度 1 mm/min にておこなった.

# 1-2-4. XPS による分析

チタンに析出した粉末を導電性テープに付着し, XPS の試料とした. XPS は, 15 kV, 25 W の Al Kαの単色光を用い,真空度 1.33 μPa, 直径 100 μm を分析域とし,ワイドスペクトルとナ ロースペクトル(O 1s, Ca 2p, P 2p)を求めた.

スペクトル解析ソフト MultiPak によりワイドスペクトルから Ca/P 原子比を求めた.また,ナロースペクトルの Curve Fit 処理から帰属する結合エネルギと化学状態を推測した.なお、測定の際、試料の帯電によるピークシフトを防ぐために、装置に付属している中和銃を用いた.

**実験 2 タンタル,ニオブ,ジルコニウムへのナノ粒子リン酸カルシウム化合物の析出** 2-1. 試料の作製

直径 15 mm, 厚さ 5 mm の Nb, Ta と Zr の金属円板を試料として, 片面を自動研磨機にて鏡面 研磨し, 試料の鏡面に以下のような方法で陽極酸化をおこなった. リン酸水溶液に HAP を溶解 し, リン酸にて pH 3 に調整した液を電解液として用いた. バルプメタルの陽極酸化は, 印加電 圧を 20 V とし, 10 分間通電した. 実験 1 と同様に電極の極性を 1 分毎に換えた(Fig. 2). 通電後, 試料を自然乾燥させた. 以下, それぞれの試料を元素記号で表す.

2-2. 試料の分析

2-2-1. FTIR

高速フーリェ変換赤外分光(FTIR)により, 析出した粉末を KBr 錠剤法により測定した. 分析条件は, 分解度 4 cm<sup>-1</sup>とし, 4,600~400 cm<sup>-1</sup>まで 500 回スキャンした. 2-2-2. XRD

粉末X線回折により、結晶相の同定をおこなった.測定条件は40kV、30mA、スキャン速度

1°/min とし, 無反射 Si 板を用いた.

2-2-3. XPS

XPS を用い, 15 kV, 25 W の Al Kaの単色光にて, 真空度 1.33 µPa 下でナロースペクトルを 求めた. スペクトル解析ソフト MultiPak により, Curve Fit 処理から帰属する結合エネルギと化 学状態を推測した. なお, 測定の際, 試料の帯電によるピークシフトを防ぐために, 装置に付属 している中和銃を用いた. また, Ar イオン銃により加速電圧 1 kV で試料をスパッターしながら 深さ方向の XPS スペクトル(デプスプロファイル)を求めた. スパッター速度は 1.7 nm/min (SiO<sub>2</sub> 換算)であった.

2-2-4. SPM

走査プローブ顕微鏡(SPM)により、析出した粉末の形態を観察した。 測定は AC モード、スキャン速度 1 mm/min にておこなった。

#### [結果と考察]

1. 実験1

1-1. EPMA

EPMA の分析結果と二次電子(SE)像を Figs. 3 と 4 に示す. pH 2 では, SE 像で観察された形態に対応して Ca と O の濃度が高かった. しかし, P はその対応はみられず, 全体的に高濃度であった. SE 像のほぼ中央を横断する線上において,検出されたそれぞれの元素強度に注目すると, Ca Kaの強度がバックグランドレベルのところにおいても, つまり析出していないと考えられるところでも P Kaおよび O Kaが高い強度を示した. これは下地金属のチタンの酸化被膜の O と酸化被膜上または酸化被膜中に存在する P と考えられる.

pH3では、SE像で観察された析出物の大きさはpH2と比べて大きかった.また、pH2と同様に析出形態に対応して Ca の濃度が高かった. OとPの分布は、析出物の形態と顕著な対応はみられず、全体的に高濃度であった.また、pH2に比べて強度が大きかった.以上のことから、電解液の pH によらず、チタン上の析出物は、Ca、PとOを含む化合物と考えられる.また、電 解液の pH が pH2よりも pH3のほうが析出しやすいと言える.さらに、酸化被膜上または酸化 被膜中に P が取り込まれることが分かった.析出物の形態から、析出のしやすさは下地のチタンの結晶方位と関連していると推測された.

つぎに、Pの挙動を検討するために、Arイオンスパッター後の EPMA 分析結果を Fig. 5 に示 す. pH 2 の場合、スパッター領域から非スパッター領域にかけて O Kaの強度が徐々に大きくな ると、それにともない P Kaの強度も大きくなった. このことから、P Kaは酸化被膜中から検出 されたと推測した.一方、この領域では Ca Kaの強度は一定であり、Ca Kaのバックグランドと 推測し、被膜中には Ca は取り込まれないと考えた. pH 3 の場合、O Ka、P Kaと Ca Kaのそれ ぞれの強度が相関しているので、Ar スパッターした領域には、まだ析出物の残渣があると推測さ れた.つまり、析出物が一様な分布ではなく、斑の状態であると推測した. Ca Kaの強度がバッ クグランドレベルのところでは、O Kaと P Kaの両者の強度が増加していたことから、pH 3 の場 合も pH 2 と同様に酸化被膜上または酸化被膜中に P が取り込まれていることが推則された. 1-2 FTIR

5

FTIR の結果を Fig. 6 に示す. 得られたスペクトルとリン酸カルシウム化合物のそれとを比較 すると, pH 2 ではブルシャイト(DCPD, CaHPO4·2H<sub>2</sub>O), pH 3 では HAP(Ca<sub>10</sub>(PO4)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)と よく一致した. しかし, 結晶相の同定には XRD の結果に基づくことが第一であり, FTIR のスペ クトルのみから結晶相を推定することは難しい. なぜならば, pH 2 の場合, DCPD とも, また, モネタイト CaHPO4 とも, また, その両者の結晶からなる析出物とも考えられるからである. 1·3 SPM

SPM 像を Fig. 7 に示す. pH 2 では、ナノメートルオーダーの楕円形の粒子の集合が観察された. pH 3 ではミクロンメートルオーダーの円盤状、または薄い六角柱状の粒子が積層した形態が 観察された. それぞれの析出粒子の平均粒径を Fig. 8 に示す. 粒子形態は電解液の pH に依存し ていることが分かる. pH 3 の場合は pH 2 に比べて、析出粒子が大きいことから、成長しやすい 条件であると思われる.

#### 1-4 XPS

XPS のワイドスペクトルを Fig. 9 に示す. このスペクトルから求めた Ca/P 原子比とその理論 Ca/P 原子比(pH 3 では HAP が, pH 2 では DCPD が析出していると仮定して)を Table 1 に示す. pH 2 の場合,析出したリン酸カルシウム化合物が DCPD であるとすれば,Ca/P 原子比はほぼ理論値 であった.同様に pH 3 では HAP とすると,Ca/P 原子比が理論値よりも小さいので,Ca 欠損型の HAP と推測できる.これは,FTIR の結果において 862 cm<sup>-1</sup>付近に HPO4<sup>2-</sup> に帰属するピークが確 認されたことからも推測される.

XPS による pH 2 と pH 3 および市販の DCPD と HAP の結合エネルギと化学状態を Table 2 に示 す. pH 2 と pH 3 の O 1s スペクトルを Curve Fit 処理し, それぞれのスペクトルを P-O ( $O^2$ ), HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と H<sub>2</sub>O にピーク分離した. pH 2 と pH 3 における Ca2p, P2p の結合エネルギには差が認められな かった. したがって, pH 2 と pH 3 の析出物の化学結合状態は, それぞれ DCPD と HAP に相当す ると考えられる.

### 2. 実験 2

### 2-1. FTIR

Zr, Nb と Ta の FTIR の結果を Fig. 10 に示す. 三者のスペクトルはリン酸カルシウム化合物特 有のスペクトルと確認された. すなわち, OH<sup>-</sup> イオンによる 3,600 cm<sup>-1</sup> と 630 cm<sup>-1</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>イオン の 1,100 cm<sup>-1</sup> 付近の吸収帯である. さらに, 1,450 cm<sup>-1</sup>付近の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>による吸収帯が認められた. また, 900 cm<sup>-1</sup> 付近は HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンに帰属すると考えられていて <sup>6</sup>, HAP のうちカルシウム欠 損型を特徴づけるピークである.

### 2-2. XRD

それぞれの金属上に析出した粉末の XRD の結果を Fig. 11 に示す. Ta のピークは JCPDS #84-1998 から HAP と同定された. しかし, Zr には HAP に相当するピークの他にモネタイト (CaHPO4, JCPDS #71-1759)に相当するピークが確認された. また, Nb には HAP とモネタイ トに相当するピークの他に DCPD (CaHPO42H2O, JCPDS #11-0293)の三つの結晶相が認めら れた. いずれも回折線のピーク幅はブロードであることから, 結晶性が低く, 微粒子と思われる. また, 下地金属の酸化物や陽極酸化の際の電極近傍の電気化学的環境, すなわち pH やイオン種 が析出する結晶相に影響を及ぼしていると思われる. なお, 析出機構については別の節で述べる. 2-3. XPS

6

XPS のワイドスペクトルから Ca/P 原子比を求めると、Zr、Nb と Ta ではそれぞれ 1.5、1.4 および 1.3 であった. XRD の結果から Ta は HAP のみの結晶相であったので、HAP の理論 Ca/P 原子比(1.67)と比べると、Ta のそれは小さい. Zr と Nb は二つまたは三つの結晶相からなるので、Ca/P 原子比は理論値にならない.

XPS のナロースペクトルの Curve Fit 処理から求めた結合エネルギを Table 3 に示す.この結合エネルギはリン酸カルシウムのそれと類似していた.

次に、Pの挙動を XPS で検討するために、パルブメタルの XPS デプスプロファイルを Fig. 12 に示す. いずれのパルブメタルからも最表面には、P<sup>5+</sup>、すなわち PO4<sup>3</sup>に帰属する 134 eV のピ ークが観察された. Ar スパッターすると、129.5 eV 付近に新たなピークが出現し、スパッター時 間と伴にそのピーク強度はやや増加した.新たなピークは、Zr では 5 min、Nb では 14 min、Ta では 9 min のスパッター後に消失した.したがって、P の化学結合状態は、P<sup>3+</sup>、または、リン 化物、すなわち TiP や Ti<sub>3</sub>(PO4)に帰属 つすると考えられる.これは、析出物というよりはバルブ メタルの酸化被膜中の P の化学結合状態を示唆し、P が酸化被膜中に取り込まれると推測される. この結果は実験 1 の EPMA の結果と同じであった.この P の挙動がリン酸カルシウムの析出に 影響を及ぼすと考えられる.

#### 2-4. SPM

SPM 像を Fig. 13 に示す. それぞれのバルブメタルに析出したリン酸カルシウム化合物の形態 は次のようであった. Zr は,長径約 200 nm の楕円状と約 100 nm の細長い粒子の集合体であっ た. Nb は,約 50 nm の粒状であった. Ta は約 50 nm のブロック状粒子が積層した状態であっ た. 結晶形態が異なるのは,下地金属の結晶方位と陽極酸化によって生成した酸化被膜の性状の 違いによるものと思われる. Zr は印加電圧 15 V 以上で結晶性の酸化被膜を生成し,Nb と Ta は それぞれ印加電圧 6 V と 12 V 以上では非晶質の酸化被膜を生成することが知られている <sup>®</sup>.本実 験では印加電圧が 20 V であるので,Zr は結晶性の,Nb と Ta は非晶質の酸化被膜が生成してい ると考えられる. このような酸化被膜の性状が析出粒子の結晶成長の方向を決めている.

#### 3. リン酸カルシウム化合物の析出機構

リン酸種には、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>の 4 種があり、溶液の pH に依存して、その存在 割合が異なることが知られている<sup>9)</sup>. 本実験では、pH 3 であるので、この溶液中には H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> と H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> のリン酸種が存在し、その比率は H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>=0.2/0.8 である.溶液の pH が増すと、 つまり pH 4 側になると、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> のリン酸種が多くなる.さらに、pH 5 側では HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が増加し、 中性になると H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>=0.5/0.5 となる.このリン酸種の割合が、どのような結晶相のリン 酸カルシウム化合物を析出するかに重要な役割を演じている.

極性反転による陽極酸化では、カソード電極では、水の電気分解により水素が発生する.すなわち、 $H_2O + e \rightarrow 1/2 H_2 + OH^-$ の反応がおこる.したがって、 $OH^- (T + 2 - T + 1)^2 H_2 + OH^-$ の反応がおこる.したがって、 $OH^- (T + 2 - T + 1)^2 H_2 + OH^- + OH$ 

 $H_2O + e \rightarrow 1/2 H_2 + OH^2$ 

 $H_{2}PO_{4}^{-} + OH^{-} \rightarrow HPO_{4}^{2^{-}} + H_{2}O$   $Ca^{2^{+}} + HPO_{4}^{2^{-}} + 2H_{2}O \rightarrow CaHPO_{4} 2H_{2}O$ Brushite  $Ca^{2^{+}} + HPO_{4}^{2^{-}} \rightarrow CaHPO_{4}$ Monetite  $HPO_{4}^{2^{-}} + OH^{-} \rightarrow PO_{4}^{3^{-}} + H_{2}O$   $10Ca^{2^{+}} + 6PO_{4}^{3^{-}} + 2OH^{-} \rightarrow Ca_{10}(PO_{4})_{6} (OH)_{2}$ HAP

上に提案した析出反応から OH<sup>-</sup>の濃度が, リン酸カルシウム化合物の結晶相を決めていると言 える. すなわち, OH<sup>-</sup>の濃度が高いと, HAP が生成しやすいことになる. チタンの場合, 電解液 の pH 3 では, 電極近傍の電解液付近で OH<sup>-</sup>の濃度が高く, しかも, リン酸種として HPO4<sup>2-</sup> が高 濃度に存在していたために HAP が析出したと考えられる. OH<sup>-</sup>の濃度がそれほど高くならないと, DCPD やモネタイトの結晶が析出し, 両者の結晶が混在すると思われる.

### [結論]

極性交互交換低電圧電解法によるバイオマテリアルナノ粒子の創製を検討した.この電解法を HAP-リン酸水溶液を電解液として、バルブメタルに適用した.その結果、メタル表面にナノ粒子 からなるリン酸カルシウム化合物が析出した.この結晶相と形態は、バルブメタルの種類と電解 液のpHに依存した.pH3の電解液では、TiとTaではHAPが、ZrではHAPとモネタイトが、 NbではHAPとモネタイトおよび DCPD が析出した.また、この電解法により、バルブメタル の酸化被膜中に P<sup>3+</sup>または、リン酸イオンが取り込まれ、リン酸カルシウム化合物が析出しやす い表面特性が創製された.

## [参考文献]

- 1) Balazic M, Kopac J, Jacson MJ, Ahmed W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. J Nano and Biomaterials 2007; 1(1): 3- 34.
- 2) Wheeler SL. Eight-year clinical retrospective study of titanium plasma-sprayed and hydroxyapatite-coated cylinder implants. Int J Oral Maxillofac Implants 1996; 11: 340-350.
- 3) Ishizawa H, Ogino M. Hydrothermal precipitation of hydroxyapatite on anodic titanium oxide films containing Ca and P. J Mater Science 199; 34: 5893-5898.
- 4) Lu YP, Li MS, Li ST, Wang ZG, Zhu RF. Plasma-sprayed hydroxyapatite + titania composite bond coat for hydroxyapatite coating on titanium substrate. Biomaterials 2004; 25: 4393-4403.
- 5) Johnson BW. HA-coated dental implants: long-term consequences. J Calif Dent Assoc 1992; 20: 33-41.
- 6) 青木秀希. 驚異の生体物質アパタイト. 第1版, 医歯薬出版, 1999, pp80-81.
- 7) Ferdjani S, David D, Beranger G. Anodic oxidation of titanium in phosphoric acid baths: Phosphorous incorporation into the oxide. J Alloys and Compounds 1993; 200: 191-194.
- Arora MR, Kelly R. The structure and stoichiometry of anodic films on V, Nb, Ta, Mo and W. J Mater Science 1977; 12: 1673-1684.
- 9) Day RA, Underwood AL: Quantitative Analysis, 1 ed, Baifukan, Tokyo, 1971, pp 97-99.
- 10) 門間秀毅. 電気化学的に析出させたアパタイトの形態とカルシウム欠損.Gypsum & Lime 1993; 247: 427-433.







Fig. 7 SE panys and Cr Ka, 7 Ka, mid Q Ka talenally visibles of phy-



Fig. 3 SE image and Ca K $\alpha$ , P K $\alpha$ , and O K $\alpha$  intensity variations of pH 2.



Fig. 4 SE image and Ca Ka, P Ka, and O Ka intensity variations of pH 3.



Fig. 5 Ca K $\alpha$ , P K $\alpha$ , and O K $\alpha$  intensity variations of pHs 2 (a) and 3 (b).



Fig.6 FTIRスペクトル



Fig. 7 Topographic images of pH 2 and 3 specimens.





Fig. 9 XPS スペクトル



Fig. 10 FTIR spectra of the deposits



Fig. 11 XRD diffraction patterns of the deposits

.



Fig. 12 Depth profiles of the specimens by XPS









Та

	試料	標準*	理論
рН 3	1.31	1.46	1.67
pH 2	0.92	1.05	1.00

,

Table 1 XPS から求めた Ca/P 原子比

\* HAP: HAP-200, 太平化学産業, DCPD: 和光純薬工業

	· · · · · ·	Binding energy (eV)			
Level	Chemical states	pH 3	HAP*	pH 2	DCPD**
Ca 2p3/2	Ca <sup>2+</sup>	346.9	346.4	346.9	346.7
Ca 2p1/2		350.4	349.9	350.4	350.3
P 2p3/2	PO4 <sup>3-</sup>	132.7	132.3	132.9	132.5
P 2p1/2		133.6	132.9	133.7	133.5
O 1s	P-O (O <sup>2-</sup> )	530.6	530.2	530.4	530.4
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup>	531.4	531.4	531.5	531.1
	H₂O	532.7		532.7	532.4

Table 2 XPS により求めた pH 3 と pH 2 および HAP, DCPD の結合エネルギ

.

.

\* HAP: HAP-200, 太平化学産業, \*\*DCPD: 和光純薬工業

Specimon -	Bind	y/eV	
Specimen	0 <i>1s</i>	Р <i>2р</i>	Ca <i>2p</i>
Zr	531.3	133.7	347.1
Nb	530.8	133.2	347.0
Та	531.8	133.9	347.7
*Hap	531.1	133.3	347.3
		*01	

 Table 3
 Binding energy of the deposits

\*Chemical reagent

