

原 著

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1報) 焼成温度の影響

足立正徳 土井豊* 後藤隆泰*
若松宣一* 亀水秀男* 金昇孝*
森脇豊*

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

Part I. Effect of Firing Temperature

Masanori ADACHI, Yutaka DOI*, Takayasu GOTO*,
Nobukazu WAKAMATSU*, Hideo KAMEMIZU*, Seung-Hyo KIM*
and Yutaka MORIWAKI*

Keyword : Hydroxyapatite, Sinter, Electron spin resonance (ESR), Manganese ion

This study examined the sintering process of hydroxyapatite (HAp) by measuring the electron spin resonance (ESR) signal intensity of Mn^{2+} naturally present as an impurity in synthesized HAp. For HAp, the ESR signal of Mn^{2+} appeared above $950^{\circ}C$, whereas for Li_3PO_4 -added apatite (Li-HAp) the signal appeared at $750^{\circ}C$. The intensity of ESR signal of HAp and Li-HAp increased linearly with increases in the firing temperature. This finding suggests that Mn^{2+} of HAp could diffuse to sites responsible for the spherical symmetry field shown in an ESR signal, indicating that other lattice ion species could diffuse as well. This sintering behaviour shown by ESR was the same as that measured by thermo mechanical analysis (TMA).

Thus far, the sintering process of HAp was measured only indirectly by thermo mechanical analysis (TMA), but ESR measurement can trace the behavior of the ion directly, and can elucidate the mechanism of sintering.

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

電子スピン共鳴法 (ESR) を利用して, アパタイト合成時に不純物として含まれる極微量の Mn^{2+} を指標にすることで, ハイドロキシアパタイト (HAp) の焼結機構を検討した。

Mn^{2+} の ESR シグナルは, HAp の場合には $950^{\circ}C$, リン酸リチウム (Li_3PO_4) を添加した

原稿受付 1992年10月20日, 受理 1992年11月13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 岐阜県本巣郡穂積町穂積1851-1)

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) (1851-1, Hozumi-cho, Motosu-gun, Gifu 501-02)

HAp (Li-HAp) の場合には 750°C から発現し、焼成温度の増加に伴って直線的に増加した。この Mn^{2+} の ESR シグナルの発現は、 Mn^{2+} が加熱により球対称場に近い環境に拡散あるいは再配列したためであり、HAp を構成する他のイオンも同様な現象が起きていることを示唆するものであった。この焼結挙動は、従来の熱分析法 (TMA) で測定される結果とも一致した。

この ESR 測定では、イオンの挙動を直接的に追跡することで、アパタイトの焼結機構を解明できる可能性が示された。

緒 言

従来、生体材料用セラミックスとしてアルミナ (Al_2O_3)¹⁻⁴⁾、カーボン、バイオグラス^{5,6)}、ジルコニア⁷⁻⁹⁾、第三リン酸カルシウム、ハイドロキシアパタイトなどが使用されてきた。なかでも、ハイドロキシアパタイトは、骨や歯の無機成分であるため生体内に埋入された場合、骨と直接接合するなど極めて優れた生体親和性を有する材料として、整形外科および歯科の分野において実用化されている¹⁰⁻¹⁹⁾。しかし、アパタイト焼結体の強度や靱性が低いこと²⁰⁻²³⁾から、大きな荷重がかかる部位への単独での使用や、複雑な形態を有するインプラント材への単独応用は困難であり、応用範囲が限定されてきた^{24,25)}。したがって、アパタイトに限らずセラミックスについては、この脆さを改善し、破壊靱性値 (K_{Ic}) 向上のため、セラミックスウイスキーなどの強化繊維と複合化した焼結体の開発²⁶⁻³⁴⁾、さらには金属の表面にプラズマ溶射法³⁵⁻³⁸⁾や盛り上げ法³⁹⁻⁴²⁾でアパタイトをコーティングし、金属の粘り強さとアパタイトの優れた生体親和性を兼ね備えたインプラント材の開発が検討されている。しかしながら、強化繊維との複合化は、焼成による第三リン酸カルシウム (β -TCP) の出現³⁴⁾、強化繊維の不均一な分散、強化繊維との接合部分における破壊源として作用する欠陥の導入等の問題がある。一方、プラズマ溶射法によるコーティングでは、非常に高温で処理されるためアパタイトの熱分解を防ぐことは困難であり、さらに複雑な形状の表面に均一なコーティング層を形成することも難しい⁴⁰⁾。また、盛り上げ法は、ガラスを中間層にして金属と溶着させた後、アパタイト粉末を築盛し、加圧整形してから焼成するものであるため、現在歯科領域で使用されている金属焼付け陶材の技術を応用できるものであるが、中間層のガラスの開発、焼結収縮、焼結温度および焼結時間等の問題が残されている⁴²⁾。これらの諸問題の中で、若松ら⁴³⁾は、焼結温度の低下および焼結時間の短縮には、リン酸リチウム (Li_3PO_4) が焼結助剤として効果的であることを明らかにしている。この Li_3PO_4 を添加したアパタイトの焼結機構を解明することは、成型圧の減少、焼結温度の低下、焼結時間の短縮を実現するために最も重要なことからである。焼結温度が低下すれば、複雑な形状のインプラント材も盛り上げ法

によって自由な形態および厚さでコーティングでき、陶材焼付け用コバルトクロム合金だけでなく、生体親和性、化学的安定性に優れたチタンおよびチタン合金への溶着も可能となる。しかも、この焼成には歯科で現用されている陶材焼成炉が使用できるものである。また、強固に金属と溶着すれば、アパタイト焼結体の緻密度をさほど高める必要もなくなり、さらに、セラミックス等の強化繊維との複合化も容易に行える。したがって、焼結温度の低下および焼結時間の短縮化のためには、アパタイトの焼結機構を詳しく解明する必要がある。

この解明のために利用し得る一手段として、原子の挙動を直接的に測定できる電子スピン共鳴法 (ESR: Electron Spin Resonance) がある。歯科領域での ESR の応用は、アクリルレジンフリーラジカルの測定^{44,45)}やスピンプローブ法⁴⁶⁻⁴⁸⁾による反応過程の測定などに使用されている。さらに、ハイドロキシアパタイトの結晶構造の解析にも用いられており⁴⁹⁻⁵⁴⁾、この中で土井ら⁵³⁾は人のエナメル質を 1,000°C で加熱した場合、エナメル質に不純物として含まれる極微量のマンガンイオン (Mn^{2+}) の結晶場の対称性が向上し、ESR シグナルとして観察できることを報告している。 Mn^{2+} の ESR シグナルには、6本の線幅の狭い超微細構造 (hyperfine structure, hfs) が観測されるため、ESR の磁場マーカーとして使用することも可能なものである。

本研究では、アパタイト合成時に不純物として含まれる極微量の Mn^{2+} の ESR シグナルを利用し、アパタイトの焼結機構を検討した。

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⁵⁵⁾は、100°C で攪拌・加熱還流液下の 1M-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た。さらに、滴下終了後から 2 週間 100°C で熟成させた (図 1)。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) は、合成アパタイト粉末に Li_3PO_4 (1.0 wt%) を混合し、ボ

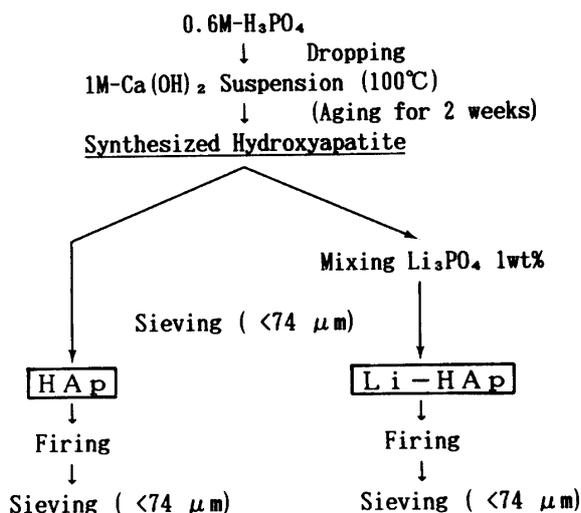


図1 湿式法によるアパタイトの合成と粉末試料の調整

ールミル（アルミナ製）を用いて、アセトン溶液中で3時間湿式混合した。その後、混合スラリーは、アセトン揮発消失させ、乾燥してからLi₃PO₄添加アパタイト（Li-HAp）粉末とした。これらの粉末試料は、74 μm以下に粒度調節してから以後の各実験に供した。また、各種条件下で焼成した粉末試料は、200 mesh（74 μm）のふるいを通してから各測定に使用した。

2. HAp粒子中のMn²⁺の測定

合成時に不純物として含まれる極微量のMn²⁺は、合成後のHAp粒子のどの部分に含有されるかについて調べるため、次の事項について検討した。なお、HApの焼成は、1,200°Cで3時間行った。

①熟成完了後のHAp粒子のESR測定。

②焼成後のHAp粒子のESR測定。

③HAp粒子表面の吸着物の除去のため、蒸留水中で24時間攪拌、洗浄し、乾燥後に焼成したHAp粒子のESR測定。

④乳酸水溶液中で部分溶解後に焼成したHAp粒子のESR測定。

また、不純物である極微量のMn²⁺の含有量の測定は、種々の既知濃度のリン酸マンガン（MnHPO₄）水溶液中での自由な場に存在するMn²⁺のESRシグナル強度と、HApの焼成後に発現するESRシグナル強度とを比較することによって行った。

3. HApおよびLi-HApの焼成

合成したHApおよびLi-HAp粉末は、Mn²⁺のESRシグナルを発現させるため、電気炉内で600°Cから1,200°Cの範囲で焼成温度を変化させて、焼成を行った。この場合の焼成時間は3時間とした。この焼成には、アルミナ製ルツボを用い、室温から所定の温度まで昇温（20°C/min）し、3時間電気炉内に保持してから炉内で室温まで冷却した。

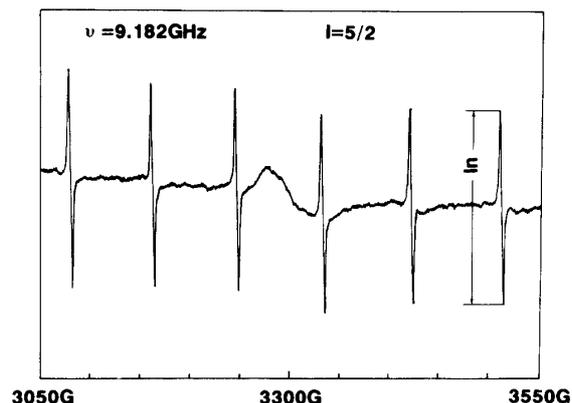


図2 1,200°Cで3時間焼成したアパタイトのESRスペクトル

これらの条件下で焼成した試料は、アルミナ製自動乳鉢で細かく粉碎し、74 μm（200 mesh）以下に粒度調整してからESR測定に供した。ESR測定には、電子スピン共鳴装置（日本電子 JES-FE 2 XG）を使用した。測定は、内径4 mm、長さ200 mmのESR測定用パイレックス管に試料0.1 gを填入して行った。なお、焼成によるMn²⁺のESRシグナルの発現を測定する条件は、マイクロ波出力1 mW、変調周波数9.182 GHz、中心磁場3300 G、掃引幅±250 Gとした。さらに、Mn²⁺（I = 5/2）のESRシグナルの強度測定は、6本のシグナル（超微細構造、hfs）のうち、他の不純物の影響を考慮し、最高磁場の吸収線のピークの高さで行った。このシグナル強度測定の場合の条件は、中心磁場を3514 Gとし、掃引幅を±5 Gの範囲に拡大した。また、測定時の積算回数は、シグナル強度が強い場合には、10回、弱い場合には80回とした。

さらに、このESR測定でのMn²⁺シグナルの発現開始温度と従来の熱分析法で測定される焼結開始温度との関連性を検討するため、HApとLi₃PO₄を添加したHApの焼結収縮を熱分析装置（島津製作所 TMA-40）で測定した。

実験結果

1. 合成HAp粒子中のMn²⁺の挙動

1) 焼成によるMn²⁺のESRシグナルの発現

合成したHApを1,200°Cで3時間焼成し、周波数9.182 GHz、中心磁場3300 G、掃引幅±250 Gで測定した場合に発現するESRシグナルスペクトルを図2に示した。図中に示される6本の特異的なシグナルは核スピンのI = 5/2であることから、Mn²⁺シグナルであることを示している。

ESR測定においてMn²⁺がESRシグナルとして発現するためには、溶液中でMnがイオンとして自由な場に存在するか、あるいは固相において球対称場を

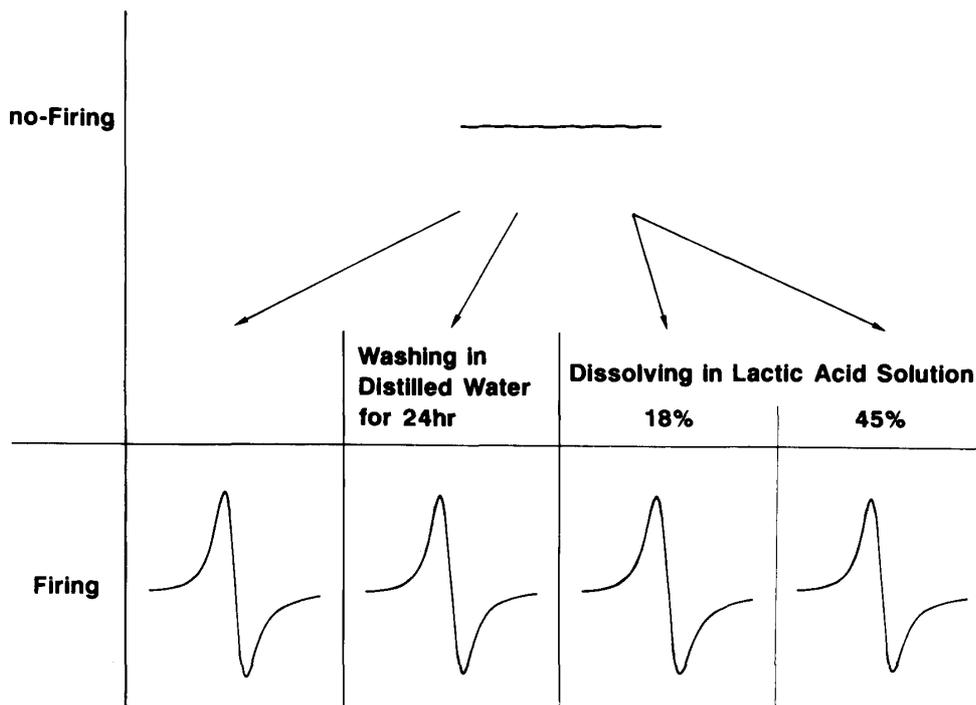


図3 合成アパタイト粒子を各種条件下で処理した場合の ESR スペクトル
 上段：熟成終了後、焼成なし
 下段：左側から熟成終了後焼成、蒸留水中で 24 時間洗浄後焼成、乳酸で部分溶解後（18% および 45%）焼成
 （焼成は 1,200°C で 3 時間）

取る場合である。このことから、HAp を加熱した場合の Mn^{2+} の ESR シグナルの発現は、加熱により Mn^{2+} が原子の拡散あるいは再配列を起こし、球対称場に近い環境になったことを意味している。

このように、加熱により Mn^{2+} が ESR シグナルとして発現することが明らかになったので、以後の実験では、このシグナルの高さを強度（図中の In）として計測し、各種条件下で焼成した場合を比較した。なお、測定には、図 2 に示した 6 本のシグナルのうち、中央部（3300 G 付近）では他の不純物の影響も考えられることから、最高磁場（3514 G 付近）の Mn^{2+} のスペクトルを使用した。

2) HAp 粒子中の Mn^{2+}

合成時に不純物として含まれる Mn^{2+} が、合成後には HAp 粒子中のどの部分に含まれているかを検討した結果を図 3 に示した。

図 3 の上段に示したように、 Mn^{2+} の ESR シグナルは合成直後の粉末粒子では発現しないが、焼成することによってかなり鮮明な Mn^{2+} の ESR シグナルが発現した（下段左端）。この場合のシグナル強度は、蒸留水中（37°C）で 24 時間洗浄してから同一条件で焼成した場合、あるいは合成後の HAp 粒子を乳酸水溶液中で 18% および 45% 溶解後に焼成した場合とほとんど同じであった。この結果から考えると、HAp 粒子に不純物として含まれる Mn^{2+} は、合成直後には

粒子の表面に吸着しているのではなく、結晶格子内にほぼ均一に分布しているものと推測することができた。さらに、このようなシグナル強度を示す Mn^{2+} の濃度を調べた結果、不純物である Mn^{2+} は多くても数 ppm オーダーであることが判明し、このように微量であっても、ESR シグナルとして発現することがわかった。

2. 焼成温度の影響

HAp および Li-HAp を各種温度で 3 時間焼成した場合に発現する Mn^{2+} の ESR シグナルの強度変化を図 4, 5 に示した。また、図 5 に示した Li-HAp の場合には、 Mn^{2+} シグナルの発現が HAp に比べてかなり低かったので、Gain を 10 倍にして示した。

HAp の場合には 950°C の焼成で Mn^{2+} シグナルが発現し、焼成温度の増加に伴ってシグナル強度が増加した。一方、Li-HAp の場合には、HAp に比べ約 200°C 低い温度（750°C）でシグナルが発現することがわかった。

このシグナル強度と焼成温度の関係を示したのが図 6 である。

この結果、 Mn^{2+} シグナルは HAp では 950°C から、Li-HAp では 750°C から発現し、焼成温度の増加に伴って直線的に増加することがわかった。このようなシグナル強度の増加は、より多くの Mn^{2+} が球対称場に近い環境になったことを意味している。また、Li-

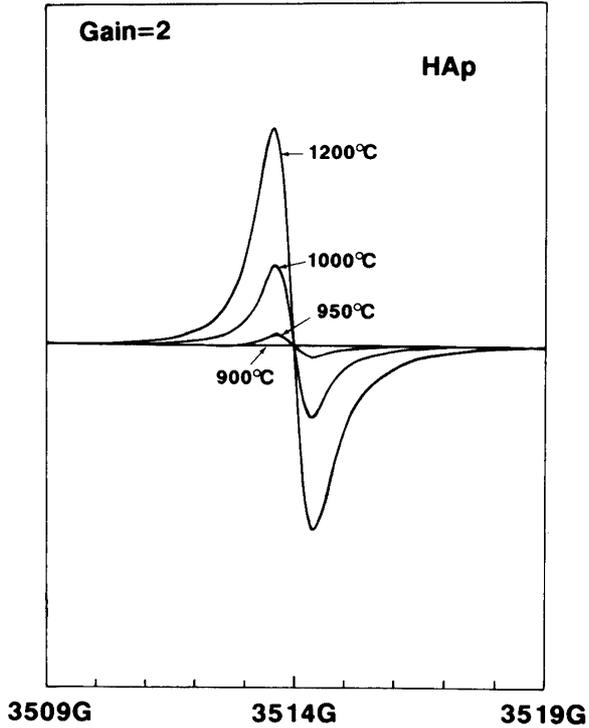


図4 アパタイトを焼成した場合に発現する ESR スペクトル

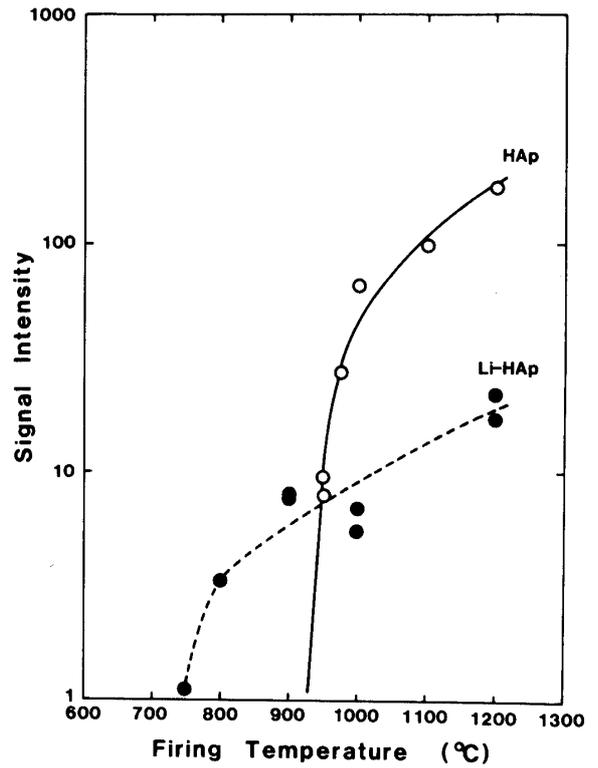


図6 焼成温度の上昇に伴う ESR シグナル強度の変化

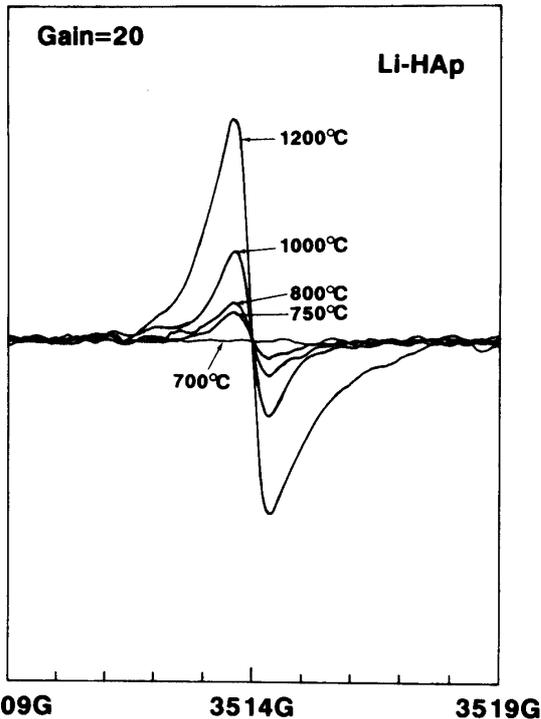


図5 Li_3PO_4 を添加したアパタイトを焼成した場合に発現する ESR スペクトル

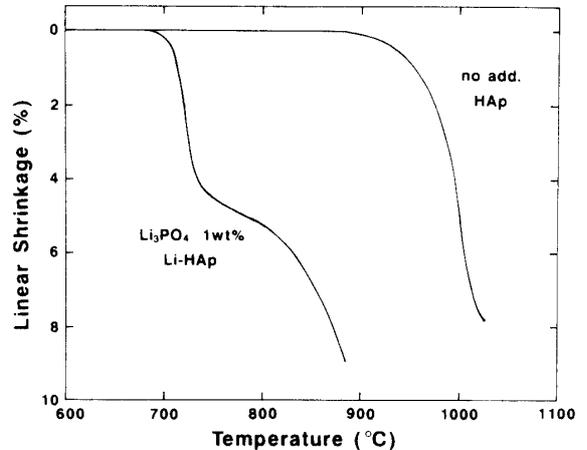


図7 焼成温度の上昇に伴う焼結収縮量の変化

HAp の場合、 Mn^{2+} シグナルは HAp に比べ、約 200°C 低い温度で発現するが、焼成温度の増加に対するシグナル強度の増加率はかなり低かった。

HAp と Li_3PO_4 を添加した HAp の焼結収縮を熱分析法で測定した結果を図7に示した。

この図に示された HAp と Li-HAp の焼結挙動か

ら、Li-HAp は 750°C 付近から、HAp では 950°C 付近の温度で焼結が起きることがわかった。この結果は、これまでに報告された HAp および焼結助剤として Li_3PO_4 を添加した HAp の焼結挙動と一致するものであった^{42,43)}。しかも、この熱分析法で測定した焼結が開始すると思われる温度は、今回の実験における Mn^{2+} の ESR シグナルが発現する温度と一致することがわかった。これにより、ESR 法で Mn^{2+} をマーカーにすれば、HAp の焼結挙動を解明できることが示唆された。

考 察

セラミックス材料はインプラント材として人工骨や人工歯根等に多く利用されているが、なかでもハイドロキシアパタイトは、生体親和性が最も優れており、将来的にも囑望される材料である。そのため、著者らはこれまでにアパタイトセメントの開発⁵⁶⁻⁶³⁾、金属にアパタイトをコーティングしたインプラント材の開発^{42,64-66)}、アパタイト-コラーゲン複合体の開発⁶⁷⁻⁶⁹⁾等を行ってきた。

現在、アパタイト焼結体の欠点である強度や靱性を補う方法として、ジルコニア繊維、 SiN_2 ウィスカー等との複合化、あるいは金属インプラント材へのコーティング等が考えられているが、いずれの場合もアパタイトの焼結温度を低下させれば、その応用範囲がかなり拡大されるものと思われる。これまでも、アパタイトの焼結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⁷⁰⁻⁷⁹⁾、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。アパタイトの焼結温度の低下には上記の方法が考えられているが、いずれにしても、焼結機構が詳しく解明されれば焼結温度低下の有効な手段が得られるはずである。この焼結機構の解明の一手段としては、原子の挙動を直接に測定できる電子スピン共鳴装置 (ESR) がある。本来、電子スピン共鳴法は、ラジカルや遷移金属イオンのように不対電子をもった常磁性物質の不対電子による吸収スペクトル法で、その電子状態やそれらが置かれている環境についての情報が得られることから、物理、化学、生物、鉱学、医学などの分野において広く利用されている⁸⁰⁻⁹²⁾。

そこで、著者らは、ESR を使用した研究のなかで、土井ら⁵³⁾のエナメル質を加熱した場合に不純物であるマンガンを 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たものである。

まず、アパタイト焼結体において Mn^{2+} が ESR シグナルとして発現するためには、Mn イオンが対称場 (あるいは配位子場) におかれ、正八面体配置 (六配位) をとることが必要である⁸³⁾。アパタイト合成直後には、 Mn^{2+} は ESR シグナルとして発現していないこと、また最初の実験において不純物である Mn^{2+} はアパタイト粒子の表面に吸着している状態ではなく、合成後にはアパタイト結晶格子内にほぼ均一に取り込まれていることから考えて、加熱焼成した場合に

ESR シグナルが発現したのは、加熱により原子の拡散あるいは再配列が起き、 Mn^{2+} に関し対称場ができたと考えられる。このことから、 Mn^{2+} に限らずアパタイトを構成する他の原子も同様な拡散、再配列などの現象が起きているものと推測され、これらの原子の動きがアパタイトの焼結につながることになる。さらに、加熱温度の上昇に伴って、シグナル強度が増加したことは、より多くの原子が移動し対称場が多く作られたことを意味するものであり、さらに、これらの対称場は粒子表層部から粒子内部に向かってできていくことも明らかになった。また、図 6 に示したように Li_3PO_4 を添加したアパタイトの場合には、焼成温度の上昇に対するシグナル強度の増加はアパタイト単独の場合に比べ、かなり低くなっている。この理由は、 Li^+ が Mn^{2+} の対称場への拡散を阻害したためか、あるいは Mn^{2+} が占めようとする対称場を Li^+ が占めてしまい、両イオンが互いに共存した形をとったためと考えられる。いずれにしても、ESR で測定される Mn^{2+} シグナルが弱いだけであり、アパタイトを構成する個々の原子はかなり熱運動し、移動しているものと推測される。また、 Li_3PO_4 を添加したアパタイトは通常のアパタイトに比べ、約 200°C 低い温度で同一の現象が起り始めた測定結果から、 Li_3PO_4 がアパタイトの焼結に対し、かなり有効的に働き原子の拡散あるいは再配列を助長しているものと考えられ、焼結助剤としての Li_3PO_4 の効果が改めて明らかになった。

今回の実験において、アパタイト単味だけでなく Li_3PO_4 を添加したアパタイトについても同様の測定を行った理由は、従来の熱分析法で測定される焼結開始温度^{42,43)}と、今回の ESR 測定による Mn^{2+} シグナルの発現開始温度が一致するかどうか、さらには焼結収縮量に対応したシグナル強度が得られるのかどうかの点であった。そのため本実験では、熱分析装置でアパタイト単味および Li_3PO_4 を添加したアパタイトを 800 MPa の静水圧下で加圧成型した試料の焼結に伴う熱収縮量を測定した。その結果、図 6, 7 に示したように、焼結による収縮開始温度と Mn^{2+} シグナルの発現開始温度およびその後の挙動が両測定法ともよく一致しており、ESR 測定でもアパタイトの焼結挙動を測定できることがわかった。しかも、この ESR 測定法の優れている点は、従来の熱分析法では、原子の移動による寸法変化あるいは熱量変化など、焼結挙動を間接的にしか測定できなかったのに対し、原子レベルで、しかも原子の動きを直接的に測定できること、また、極微量の試料でも測定可能な点であった。

結 論

1. 従来の熱分析法による焼結開始温度と、電子ス

ピン共鳴法による Mn^{2+} シグナルの発現開始温度は一
致していた。

2. 電子スピン共鳴法によってもアパタイトの焼結
助剤としての Li_3PO_4 の効果が改めて示された。

3. 電子スピン共鳴法を使用して、アパタイト合成
時に不純物として微量に含まれる Mn を指標にする
ことによって、アパタイトの焼結機構解明の可能性が
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）の補助を受
けたことを付記し、謝意を表します。

文 献

- Pedersen, K.N., Haanaes, H.R. and Lyng, S.: Tissue ingrowth into mandibular intranony porous ceramic implants, *Int J Oral Surg*, **3**, 158-165, 1974
- 川原春幸: バイオセラムインプラント, 歯界展望, **50**(5), 981-988, 1977
- 大西啓靖: アルミナ・セラミックスを用いた人工関節, 臨整外, **19**(2), 1078-1092, 1984
- 近藤幸司: 単結晶アルミナの骨適合性に関する超微形態学的研究, 生体材料, **8**(2), 2-17, 1990
- Piotrowski, G., Hench, L.L., Allen, W.C. and Miller, G. E.: Mechanical studies of the bone bioglass interfacial bond, *J Biomed Mater Res*, **6**, 47-61, 1975
- 今井喜良, 弓削 公, 松本 徹, 川瀬俊夫, 伊藤節郎ほか: SiC ウィスカー強化生体用複合石灰化ガラスの擬生体液中での性質, 生体材料, **5**(3), 9-16, 1987
- 永井教之, 関根 弘: ジルコニア・セラミックスの人工歯根への応用に関する基礎的研究, 補綴誌, **28**(1), 183, 1984
- 永井教之, 竹下信義, 丸山晴義, 白須賀直樹, 関根 弘ほか: ジルコニア・セラミックス歯科インプラントの基礎的研究—骨内インプラント周組織の病理組織学的検索—, 補綴誌, **28**(3), 106-122, 1984
- Christel, P., Meunier, A. and Heller, M.: Mechanical properties and short-term *in vivo* evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia, *J Biomed Mater Res*, **23**, 45-61, 1989
- Jarcho, M., Kay, J.F., Gumater, K.I., Doremus, R.H. and Drobeck, H.P.: Tissue, cellular and subcellular events at a bone-ceramic hydroxyapatite interface, *J Bioeng*, **1**, 79-92, 1977
- 青木秀希, 加藤一男, 小木曾誠, 田端恒雄: アパタイトの歯科材料への応用に関する研究, 第二報 人工歯根への利用, 歯理工誌, **18**(41), 86-89, 1977
- 小木曾誠: Apatite 焼結体埋入による顎骨組織の経時的推移変化, 口病誌, **45**(1), 170-221, 1978
- Kato, K., Aoki, H., Tabata, T. and Ogiso, M.: Biocompatibility of apatite ceramic in mandibles, *Biomater Med Dev Art Org*, **7**(2), 291-297, 1979
- Denissen, H.W. and De Groot, K.: Immediate dental root implants from synthetic dense calcium hydroxyapatite, *J Prosthet Dent*, **42**(5), 551-556, 1979
- Denissen, H.W., De Groot, K., Ch Makkes, P., Van den Hooff, A. and Klopper, P.J.: Tissue response to dense apatite implant in rats, *J Biomed Mater Res*, **14**, 713-721, 1980
- Ducheyne, P. and De Groot, K.: *In vivo* surface activity of hydroxyapatite alveolar bone substitute, *J Biomed Mater Res*, **15**, 441-445, 1981
- Denissen, H.W., Ch Makkes, P., Van den Hooff, A., Klopper, P.J. and De Groot, K.: Dense apatite implants, the bonding to alveolar bone, *Implantologist*, **2**, 56-64, 1981
- Klein, C.P.A.T., Driessen, A.A., De Groot, K. and Van den Hooff, A.: Biodegradation behaviour of various calcium phosphate materials in bone tissue, *J Biomed Mater Res*, **17**, 769-784, 1983
- De Putter, C., De Groot, K. and Sillevius, P.A.E.: Transmucosal implants of dense hydroxyapatite, *J Prosthet Dent*, **49**(1), 87-95, 1983
- 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
- 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
- Akao, M., Aoki, H. and Kato, K.: Mechanical properties of sintered hydroxyapatite for prosthetic applications, *J Mater Sci*, **16**, 809-812, 1981
- De With, G., Van Dijk, J.A., Hattu, N. and Prijs, K.: Preparation, microstructure and mechanical properties of dense polycrystalline hydroxyapatite, *J Mater Sci*, **16**, 1592-1598, 1981
- Denissen, H.W., Veldhuis, H.A. and Redja, B.V.: Dense apatite ceramic (DAC) implant systems, a preliminary report, *J Prosthet Dent*, **49**(2), 229-233, 1983
- De Putter, C., De Lange, G.L. and De Groot, H.: Per mucosal dental implants of dense hydroxyapatite in prosthetic dentistry, *Ceramics in clinical applications*, Elsevier Sci Pub, 1987, 275-281
- Wei, G.C. and Becher, P.E.: Development of SiC-whisker-reinforced ceramics, *J Am Ceram Soc Bull*, **64**(2), 298-304, 1985
- 井上茂夫, 内山哲夫, 新原皓一: ウィスカーによるセラミックスの強じん化, セラミックス, **21**(7), 621-629, 1986
- 玉利信幸: 繊維強化セラミックスの製法と特性, セラミックス, **22**(6), 502-507, 1987
- 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
- 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, 1987, 104-106
- Jenn-Ming, Wu: and Tung-Sheng, Yeh.: Sintering of hydroxyapatite-zirconia composite materials, *J Mater Sci*, **23**, 3771-3777, 1988
- Thouless, M.D., Sbaizero, O., Sigl, L.S. and Evans, A. G.: Effect of interface mechanical properties on pullout in a SiC-fiber-reinforced lithium aluminum silicate glass-ceramic, *J Am Ceram Soc*, **72**(4), 525-532, 1989
- Liu, H., Weisskopf, K.L. and Petzow, G.: Crack deflection process for hot-pressed whisker-reinforced ceramic composites, *J Am Ceram Soc*, **72**(4), 559-563, 1989
- 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
- 村松 力, 大口弘和, 荒木信清, 佐原紀行, 鈴木和夫ほか: ハイドロキシアパタイト溶射骨内インプラントの組織

- 学的研究, 松本歯学, 8(1), 8-14, 1982
- 36) 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
- 37) 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
- 38) Hayashi, K., Matsugichi, N., Uenoyama, K., Kanemaru, T. and Sugioka, Y.: Evaluation of metal implants coated with several types of ceramics as biomaterials, *J Biomed Mater Res*, 23, 1247-1259, 1989
- 39) 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
- 40) 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
- 41) 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
- 42) 若松宣一, 後藤隆泰, 足立正徳, 井村清一, 亀水秀男ほか: 金属表面にコーティングしたハイドロキシアパタイト層の焼成収縮, 歯材器, 11(1), 65-76, 1992
- 43) 若松宣一, 後藤隆泰, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 竹沢保政ほか: ハイドロキシアパタイトの焼成に及ぼす Li_3PO_4 の効果, 窯協誌, 95(8), 831-833, 1987
- 44) 鈴木一臣, 朝倉哲郎, 西山典宏, 堀江港三: ESR による歯牙修復用レジンのフリーラジカルについて, 歯材器, 38(4), 614-617, 1981
- 45) Lamb, D.J., Ellis, B. and Priestley, D.: The effects of process variables on levels of residual monomer in autopolymerizing dental acrylic resin, *J Dent*, 11(1), 80-88, 1983
- 46) 安藤雅康, 山内六男, 川野譲二: 電子スピン共鳴法(ESR) によるリベース用常温重合レジンの研究一活性剤および抑制剤の重合反応に及ぼす影響一, 歯材器, 6(4), 522-528, 1987
- 47) 上野郁子, 金ヶ崎士朗: ESR スピントラップ法によるフリーラジカル測定法の原理と実際, 特に酸素ラジカルの測定について, 日細菌誌, 45(3), 653-663, 1990
- 48) 奥村清和: 電子スピン共鳴法によるガラスアイオノマーセメントの硬化過程に関する研究, 歯材器, 10(4), 518-528, 1991
- 49) Peckauskas, R.A., Termine, J.D. and Pullman, I.: Electron spin resonance studies on tooth phosphoproteins using manganese ions as probes, *Arch Biochem Biophys*, 193(1), 186-190, 1979
- 50) Doi, Y., Aoba, T., Takahashi, J., Okazaki, M. and Moriwaki, Y.: Analysis of electron-excess and electron-deficient centers in X-ray-irradiated tricalcium phosphates by electron spin resonance spectroscopy, *Calcif Tissue Int*, 29, 239-244, 1979
- 51) Doi, Y., Moriwaki, Y., Aoba, T., Takahashi, J. and Joshin, K.: ESR and IR studies of carbonate-containing hydroxyapatites, *Calcif Tissue Int*, 34, 178-181, 1982
- 52) Doi, Y., Moriwaki, Y., Aoba, T., Okazaki, M., Takahashi, J. et al: Carbonate apatites from aqueous and non-aqueous media studied by ESR, IR, and X-ray diffraction: Effect of NH_4^+ ions on crystallographic parameters, *J Dent Res*, 61(2), 429-434, 1982
- 53) Doi, Y., Moriwaki, Y., Aoba, T. and Kani, M.: ESR on the hydroxyl ion vacancies in the apatites, *Calcif Tissue Int*, 34, s47-s51, 1982
- 54) Rossi, A.M. and Poupeau, G.: Radiation damage in bioapatites, The ESR spectrum of irradiated dental enamel revisited, *Nucl. Tracks Radiat Meas*, 17(4), 537-545, 1990
- 55) Tagai, H. and Aoki, H.: Preparation of synthetic hydroxyapatite and sintering of apatite ceramics, Mechanical properties of biomaterials, John Wiley & Sons, 1980, 477-488
- 56) 土井 豊, 竹沢保政, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男ほか: 自己硬化型アパタイトセメント I 試作セメントの物理化学的性状, 歯材器, 6(1), 53-58, 1987
- 57) 竹沢保政, 土井 豊, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男ほか: 自己硬化型アパタイトセメント II 硬化促進材としての HAp の検討, 歯材器, 6(4), 426-431, 1987
- 58) 土井 豊, 柴田俊一, 竹沢保政, 若松宣一, 亀水秀男ほか: 自己硬化型アパタイトセメント III 硬化反応機構, 歯材器, 7(2), 176-183, 1988
- 59) 竹沢保政, 土井 豊, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男ほか: 自己硬化型アパタイトセメント IV 歯科用セメントとしての臨床応用への可能性, 歯材器, 7(4), 641-647, 1988
- 60) 柴田俊一, 土井 豊, 竹沢保政, 若松宣一, 堀口敬司ほか: 自己硬化型アパタイトセメント V 溶解と再石灰化, 歯材器, 7(6), 853-860, 1988
- 61) 竹沢保政, 土井 豊, 柴田俊一, 宇野克美, 堀口敬司ほか: 自己硬化型アパタイトセメント VI 骨補填材としての可能性, 歯基礎誌, 31(3), 240-247, 1989
- 62) 柴田俊一, 土井 豊, 竹沢保政, 若松宣一, 堀口敬司ほか: 自己硬化型アパタイトセメント VII BaAp の造影剤としての検討, 歯材器, 8(1), 77-82, 1989
- 63) 柴田俊一, 土井 豊, 竹沢保政, 若松宣一, 堀口敬司ほか: 自己硬化型アパタイトセメント VIII ^{45}Ca -アパタイトセメントの溶解と再石灰化, 歯材器, 8(6), 814-817, 1989
- 64) 若松宣一, 後藤隆泰, 足立正徳, 井村清一, 林 憲司ほか: 金属にコーティングしたハイドロキシアパタイトセラミックスの空气中及び蒸留水中での曲げ強さのワイブル統計処理, 歯材器, 9(2), 165-177, 1990
- 65) 若松宣一, 後藤隆泰, 足立正徳, 井村清一, 林 憲司ほか: 蒸留水 (37°C) 中でのハイドロキシアパタイトコーティング層の疲労パラメータの推定と SPT 線図を用いた寿命の予測, 歯材器, 9(2), 178-188, 1990
- 66) 若松宣一, 後藤隆泰, 足立正徳, 亀水秀男, 飯島まゆみほか: 金属表面へコーティングしたアパタイト層の静疲労, 歯材器, 11(3), 527-535, 1992
- 67) 堀口敬司, 土井 豊, 金 昇考, 若松宣一, 足立正徳ほか: アパタイト-コラーゲン複合体一複合体製作の可能性一, 歯材器, 9(6), 863-870, 1990
- 68) 堀口敬司, 土井 豊, 金 昇考, 若松宣一, 足立正徳ほか: アパタイト-コラーゲン複合体 II. 石灰化溶液の検討, 歯材器, 10(6), 814-819, 1991
- 69) 堀口敬司, 土井 豊, 若松宣一, 金 昇考, 足立正徳ほか: アパタイト-コラーゲン複合体 III. 複合体の破壊挙動の検討, 歯材器, 11(3), 475-480, 1992
- 70) Rao, W.R. and Boehn, R.F.: A study of sintered apatites, *J Dent Res*, 53(6), 1351-1354, 1974
- 71) 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
- 72) 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
- 73) Okazaki, M., Takahashi, J., Kimura, H., Aoba, T., Doi, Y. et al : Sintering characteristics of fluoridated HAP and fluoridated CO_3Ap , *J Osaka Univ Dent Sch*, **21**, 67-73, 1981
- 74) 三浦直樹, 赤尾 勝, 青木秀希, 奏まゆみ, 加藤一男: 水酸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
- 75) 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
- 76) 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
- 77) 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
- 78) 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
- 79) 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
- 80) 栗田雄喜生: 電子スピン共鳴入門, 第4版, 講談社, 1975
- 81) 石津和彦: 実用 ESR 入門, 第3版, 講談社, 1981
- 82) 芝 哲夫: 機器分析のてびき(2), *化学同人*, 101-117, 1982
- 83) 伊藤公一, 桑田敬治: 電子スピン共鳴入門 [IX], *化学の領域*, **21**(12), 1021-1036, 1967