ハイドロキシアパタイト焼結時に生じる残留応力*

柴野 純一^{*1}, 但野 茂^{*1}, 東藤 正浩^{*2}
加藤 収一^{*3}, 鵜飼 隆好^{*1}

Residual Stress in Sintered Hydroxyapatite

Jun-ichi SHIBANO, Shigeru TADANO, Masahiro TODOH,
Shuichi KATOH and Takayoshi UKAI

Hydroxyapatite (HAp) is one of the most effective biomaterials used in artificial bone and dental design implant. It is important to investigate in detail the mechanical characteristics of HAp for the improvement of mechanical reliability of those. HAp implant is usually made by sintering HAp powder. In general, it has been considered that the thermal stress caused by heating and cooling processes in sintering disappears and does not remain in the material, because such sintered material does not reach an actual density of 100% which is the perfectly solid state. However, if residual stress occurs in sintering, it will exert a profound influence on the mechanical strength and biocompatibility of HAp implant in vivo. Therefore, we present a method for measuring residual stress in sintered HAp using polychromatic X-rays, and investigate the effect of preforming pressure, sintering temperature and sintering pressure on the residual stress. As a result, large tensile residual stress on the surface of implant and steep stress gradient were confirmed by this method, and the relationship between the magnitude of residual stress and several conditions of HAp sintering was clarified.

Key Words: Biomaterials, Hydroxyapatite, Residual Stress, Sintered Materials, Polychromatic X-rays, Medical Engineering

1. 緒 言

ハイドロキシアパタイト (HAp: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は、人工骨や人工歯根などに対する有効なバイオマテリアルとして、実用化されつつある。同材の使用時を含めた力学的特性の詳細な把握が、製品の信頼性設計のために非常に重要となる。HApは、通常粉末材料から焼結によって製造される。一般的には、このような焼結材では実密度が100%にはならないため、熱履歴による応力が解放され、残留しにくいと考えられている。しかしながら、それでも製造時に残留応力が生じるならば、製品の強度特性に大きな影響を与える。生体内の使用を考えると、残留応力がHApの持つ生体適合性にも影響を及ぼすかもしれない。そのため、残留応力存在の有無を十分把握することが急務である。HAp自体の残留応力を非破壊的に測定した例⁽¹⁾⁽²⁾は極めて少ない。田中ら⁽²⁾は、研削およびラッピング加工を施したHAp焼結材の残留応力を特性X線を用いて評価している。その

際、焼結によって生じる残留応力については議論されていない。しかしながら、例えばアルミナの焼結材に圧縮の残留応力が生じている例が報告されている⁽³⁾。HApについて焼結条件と残留応力の関係を明らかにした報告はまだない。

一方著者らは、連続波長からなる白色X線を利用した残留応力の非破壊評価に関する研究を行っている^{(4)~(6)}。白色X線は波長領域が広いので、HApのように結晶の格子面間隔が比較的広い材料に対しても、複数の格子面からの回折X線が得られる。したがって、一度の測定で同時に得られる複数の格子面の面間隔情報から応力の深さ分布の推定が可能である。本研究では、さまざまな焼結条件で作製したHAp焼結材の残留応力の深さ分布を、エネルギー分散法を利用した白色X線法を用いて評価した。HAp焼結材に生じた残留応力の非破壊測定における白色X線法の可能性を検討するとともに、HAp焼結材の焼結条件と残留応力分布の関係を考察した。

2. 白色X線による応力測定理論

2.1 X線の吸収を考慮した平均のひずみ 試料表面に図1に示す測定座標系を設定する。試料表面のR方向のひずみ ε_R が深さに沿って変化しているとする。こ

* 1996年9月22日 日本機械学会第74期全国大会講演会において講演、原稿受付 1996年7月25日。

*1 正員、北海道大学大学院工学研究科 (〒060 札幌市北区北13条西8丁目)。

*2 准員、北海道大学大学院。

*3 北海道大学大学院。

のとき回折X線の吸収を考慮すると、測定される格子面(hkl)の平均のひずみ $\bar{\epsilon}_R$ は式(1)で表される(4)。

$$\bar{\epsilon}_R = \frac{2\mu(E)}{\sin\theta \cos\psi} \times \int_0^\infty \exp\left[-\frac{2\mu(E)z}{\sin\theta \cos\psi}\right] \epsilon_R(z) dz \quad \cdots (1)$$

ここで、 θ は Bragg 角、 ψ は傾き角、 E は回折X線のエネルギー、 $\mu(E)$ は線吸収係数である。

図1のR方向のひずみ $\epsilon_R(z)$ の深さ分布を一次関数で仮定し、それを式(2)で表す。

$$\epsilon_R(z) = a + bz \quad \cdots (2)$$

ここで、 a 、 b は定数である。

式(1)、(2)からX線の吸収を考慮した平均のひずみは式(3)となる。

$$\bar{\epsilon}_R = a + b \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu(E)} \quad \cdots (3)$$

式(2)と式(3)から、平均のひずみに対応する侵入深さは式(4)となる。

$$z_R = \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu(E)} \quad \cdots (4)$$

白色X線によれば複数の格子面に関する平均のひずみ $\bar{\epsilon}_R$ が測定値から式(5)で得られる。

$$\bar{\epsilon}_R = \frac{E_0 - E}{E} \quad \cdots (5)$$

ここで、 E と E_0 は、それぞれ有ひずみ、無ひずみ試料の格子面(hkl)で回折するX線のピークエネルギーである。回折X線のピークエネルギーは、回折線プロファイルの最大強度の70%以上の領域をガウス曲線で近似し、その曲線のピークから求めることができる。

2.2 応力の深さ分布 試料表層では図2に示すよ

Fig. 1 Coordinate system defined on specimen and incident direction of polychromatic X-ray

うに平面応力状態にあると仮定する。このとき、測定方向角 ϕ 、試料法線に対する傾き角 ψ の R 方向のひずみ ϵ_R は式(6)となる。

$$\epsilon_R = \frac{1+\nu}{E_M} \sigma \sin^2\psi - \frac{\nu}{E_M} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \cdots (6)$$

ここで、 E_M は縦弾性係数、 ν はポアソン比、 σ_1 、 σ_2 は主応力である。式(6)で傾き角 $\psi = 0^\circ$ とすると z 方向のひずみ ϵ_z が得られ式(7)となる。

$$\epsilon_z = -\frac{\nu}{E_M} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \cdots (7)$$

式(7)を式(6)に代入して、さらに σ について整理すると式(8)が得られる。

$$\sigma(z) = \frac{E_M}{1+\nu} \frac{\epsilon_R(z) - \epsilon_z(z)}{\sin^2\psi} \quad \cdots (8)$$

したがって、 $\psi = 0^\circ$ と $\psi \neq 0^\circ$ の2方向のひずみの深さ分布を求めることによって、応力の深さ分布が得られる。

3. 実験

3.1 試料 HAp焼結試料の原料には、二段階加水分解法により生成した球状アパタイト粉末(粒径: 数 $\mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$)を用いた。この粉末を金型($\phi 45 \text{ mm}$)に30 g 入れ、油圧ポンプを用いて約20 MPaで圧縮し前成形した。前成形した試料に冷間等方圧プレス(日機装製)を用いてCIP (Cold Isostatic Press)加工を行った。CIP圧が高いほど成形品の密度が高くなる。成形品の密度によって焼結時の収縮率が異なると予想される。そのためCIP圧が、焼結後の残留応力分布に影響を及ぼすと考えられる。その影響を確認するため、CIP圧は100 MPa, 200 MPa, 250 MPaの3通りとした。

CIP加工後、各試料を雰囲気が空気の焼結炉に入れ、炉内温度を100℃/hrで上昇させ、各焼結温度で1時間保持後、再び100℃/hrで温度を下げた。焼結温度によって焼結後の結晶粒径、気孔率や密度が変化する。それに

Fig. 2 Strain and stress components of plane stress state

よって残留応力分布が決まってしまう可能性がある。この影響を確認するため、焼結温度は1150℃、1200℃、1250℃の3通りとした。

以上、CIP圧と焼結温度に関して9種類のHAp焼結試料を作製し、残留応力分布との関係を検討することとした。

3.2 相対密度 各条件で焼結した試料の相対密度 (r.d.: relative density) を水中アルキメデス法を用いて測定した。同じCIP圧、焼結温度の試料(20φ)をそれぞれ5個作製し、それらの乾燥重量、水中重量と飽水重量から焼結試料の密度の平均値を求め、HApの理論密度 (3.16 g/cm³)⁽⁹⁾ を基に相対密度を決定した。

3.3 応力測定 白色X線の発生には北海道大学共同利用施設の高エネルギー超強力X線発生装置RU-1000C2 (リガク製) を用いた。回折X線の検出には半導体検出器 (SSD: Princeton Gamma Tech 社製 IGP110) 波高分析には多重波高分析器 (MCA: Tracor Northern 社製 TN-1750) を使用した。X線測定条件を表1に示す。

X線応力測定は、CIP圧が100 MPaと250 MPa、焼結温度が1150℃と1250℃の計4種類の焼結条件で作製した試料に対して行った。無ひずみ試料は焼結試料作製の原料に用いた球状アパタイト粉末とした。測定中に生じる回折線プロファイルの統計的なゆらぎの影響を小さくするために、無ひずみ、有ひずみ試料を交互に測定した。1回900秒の測定を傾き角 $\psi = 0^\circ$ のときは2回、傾き角 $\psi = 25^\circ$ のときは4回を1セットとし、3セットの平均を測定値とした。また、エネルギー較正式は、各試料測定の間測定した放射性同位元素Am241-49 γ から出る γ 線のエネルギーおよび測定試料で回折するMo-K α 線のエネルギーとそれぞれに対応するチャンネル番号との関係から求めた。

3.4 線吸収係数 線吸収係数はVictreen⁽⁷⁾の実験式を使って求めた。HApはCa、P、OとHの4種類の元素からなっている。それぞれの質量吸収係数は次式となる。

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Ca} = \left[55.8 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^3 - 7.56 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^4 + 0.499 \sigma_{K-N} N \right] \cdots \cdots (9)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_P = \left[22.6 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^3 - 1.55 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^4 + 0.484 \sigma_{K-N} N \right] \cdots \cdots (10)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{O_2} = \left[3.18 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^3 - 0.0654 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^4 + 0.500 \sigma_{K-N} N \right] \cdots \cdots (11)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{H_2} = \left[0.0127 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^3 - 0.466 \times 10^{-5} \left(\frac{hc}{E_0}\right)^4 + 0.992 \sigma_{K-N} N \right] \cdots \cdots (12)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 σ_{K-N} はKlein-Nishinaの自由電子散乱断面積の式、 ρ はそれぞれの密度、 N はアボガドロ数である。複数の元素からなる材料の線吸収係数は式(13)となる。

$$\mu(E) = \bar{\rho} \sum_{i=1}^n g_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdots \cdots (13)$$

ここで、 $\bar{\rho}$ は材料の平均密度、 g_i は i 番目の元素が材料に占める質量割合、 $(\mu/\rho)_i$ は i 番目の元素の質量吸収係数である。HApを構成する各元素の質量割合は式(14)となる。

$$Ca : P : O_2 : H_2 = 0.399 : 0.185 : 0.414 : 0.002 \cdots (14)$$

HApを構成する各元素の質量割合を考慮すると、式(9)～(12)と式(13)および式(14)から、HApの線吸収係数は式(15)となる。

$$\mu(E_0) = \rho \times \left[27.8 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^3 - 3.33 \left(\frac{hc}{E_0}\right)^4 + 0.498 \sigma_{K-N} N \right] \cdots \cdots (15)$$

ここで、 ρ はHApの密度である。なお、Klein-Nishinaの自由電子散乱断面積の式 σ_{K-N} は次式で計算する⁽⁷⁾。

$$\sigma_{K-N} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{3}{4} \times \left\{ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right\} \cdots \cdots (16)$$

ただし、

$$\alpha = \frac{E_{hkl}}{mc^2}$$

ここで、 e は電子の電荷、 m は電子の質量である。

4. 結果と考察

4.1 相対密度 図3にCIP圧と相対密度の関係を示す。図から明らかなように、同じ焼結温度ではCIP圧が高いほど相対密度が高い。また、同じCIP圧では焼結温度が高いほど相対密度が高い。CIP圧と焼結温度がともに高い試料の相対密度がもっとも高くなっている。

Table 1 Polychromatic X-ray conditions of stress measurement

Polychromatic X-ray target		Mo
Tube voltage	kV	80
Tube current	mA	140
Divergence angle of soller slit	deg.	0.16
Bragg angle θ	deg.	5
Inclination angle ψ	deg.	0 25
Fixed time	sec.	1800 3600

4.2 ひずみの深さ分布 図4にハイドロキシアパタイトの各格子面における回折X線のカウント(強度)分布の測定例を示す。この例は、Bragg角 $\theta = 5^\circ$ 、傾き角 $\psi = 0^\circ$ の場合である。図から、白色X線によりHApの複数の格子面に関する情報が同時に得られるのがわかる。

Fig. 3 Relation between relative density and CIP pressure

Fig. 4 Distribution of diffracted X-ray profile at sintered HAp

Fig. 5 Intensity ratio of diffracted X-ray to incident X-ray

本研究では、焼結によって生じる残留ひずみの深さ分布を一次関数で仮定している。この場合、X線が侵入する深さ全域で実際のひずみが一次関数的に分布していなければ、本法によって得られるひずみ分布の誤差が大きくなる⁶⁾。ハイドロキシアパタイトは線吸収係数が小さいため、通常の鉄鋼材料などに比べX線がより深く侵入する。図5に回折X線の侵入深さによる強度変化の例を示す。図から明らかなように、例えば(222)面で回折するX線は、深さ100 μm でも50%程度しか減衰していない。そこで、X線が侵入する深さ全域でひずみが一次関数的に分布していると考えられ、かつX線の弾性定数がほぼ等しい格子面である(101),(211),(301)面を用いることとした。X線の弾性定数は、Tan⁽⁸⁾による単結晶HApの弾性スティフネスを基にVoigtモデルとReussモデルで計算される値を平均した。その結果、(101)面は縦弾性係数 $E_M = 109\text{ GPa}$ 、ポアソン比 $\nu = 0.30$ 、(211)面

Fig. 6 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 100MPa and sintering temperature = 1150°C)

Fig. 7 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 100MPa and sintering temperature = 1250°C)

Fig. 8 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 250MPa and sintering temperature = 1150°C)

Fig. 9 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 250MPa and sintering temperature = 1250°C)

Fig. 10 Residual stress distribution along the depth direction in sintered HAp

は縦弾性係数 $E_M = 109$ GPa, ポアソン比 $\nu = 0.24$, (301) 面は縦弾性係数 $E_M = 109$ GPa, ポアソン比 $\nu = 0.23$ となった。

各焼結試料から得られたひずみの深さ分布を, 図6～図9に示す。いずれの図も, ひずみの測定値と式(2)から得られた直線との誤差が小さいことから, HAp 焼結材の表層には一次関数で表すことができる急なひずみこう配があることがわかる。

4.3 残留応力の深さ分布 図6～図9に示したひずみの深さ分布から, 式(8)によって得られたHAp焼結試料の残留応力の深さ分布を図10に示す。いずれも表面で引張りの残留応力が深さ方向に減少する急なこう配を示している。

低いCIP圧(100 MPa)で作製した試料の方が高いCIP圧(250 MPa)で作製した試料に比べ, 明らかに表面の引張残留応力が大きくなっている。また, 相対密度が最も大きい焼結試料(図中D)の表面の引張残留応力が約560 MPaで最小であった。しかし, 相対密度と表面の残留応力の大きさに明らかな相関は見出せなかった。また, 焼結温度と表面の残留応力の大きさにも相関は見られなかった。これらのことから, HAp 焼結試料の表面の残留応力の大きさは, CIP圧に大きく影響されていることがわかった。一般に, 低いCIP圧で成形された試料は, 大きいCIP圧で成形された試料に比べ密度が小さい。そのため焼結による試料全体の収縮率はCIP圧の低い試料の方がより大きい。このことが残留応力の大きさに影響を及ぼしたと考えられる。また, 表層に引張残留応力が生ずるのは, 焼結後常温に復した状態で, 表層に圧縮の残留ひずみが存在するか, 内部に引張りの残留ひずみが存在する可能性を示している。しかしながら, 焼結のどの過程で, いかなる残留ひずみが発生したかは, 本実験のみでは明らかでない。これについては, 今後の検討課題とする。

応力こう配は, 低いCIP圧(100 MPa)で作製した試料の方が高いCIP圧(250 MPa)で作製した試料に比べ, 約2倍大きくなっている。また, 相対密度が最も小さい焼結試料(図中A)の応力こう配が約 -13 MPa/ μ mで最大であった。しかし, 相対密度と応力こう配の大きさに明らかな相関は見出せなかった。また, 焼結温度と応力こう配の大きさにも相関は見られなかった。これらのことから, HAp 焼結試料の残留応力の応力こう配の大きさについても, CIP圧に大きく影響されていることがわかった。

焼結によって, HApに急なこう配を有する残留応力が生ずることが確認された。HAp 焼結材を生体材料として使用することを考えると, このような残留応力分布

は生体適合性に少なからず影響を及ぼすかも知れない。今後はHAp焼結材の残留応力を定量的に把握した上で、生体材料としての有効性を評価すべきである。

5. 結 言

焼結条件を変えて作製したハイドロキシアパタイトの焼結材の残留応力を白色X線により測定した。その結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 白色X線により、HAp焼結試料の表層に分布する残留応力の深さ分布の評価が可能である。

(2) HAp焼結試料の表層には、表面で引張りの残留応力が深さ方向に減少する急なこう配が生じている。

(3) 表面の引張り残留応力値と応力こう配は、いずれもCIP圧が低い方が大きくなる。

(4) 焼結温度及び相対密度と残留応力の大きさには相関はみられない。

本研究を進めるにあたり、HAp焼結試料の作製に際し、(株)日本製鋼所室蘭研究所、脇坂裕一氏、伊藤秀明氏、坂尻正次氏にご協力いただいた。また、HAp焼結試料の相対密度測定に際しては、北海道工業試験場の赤澤敏之氏にご協力いただいた。ここに謝意を表す。

文 献

- (1) Tsutsumi, S., Wakamatsu, N. and Moriwaki, Y., *Residual Stress-III, Proc. 3rd Int. Conf. Residual Stresses*, (1992), 163, Elsevier Science.
- (2) 田中・鈴木・秋庭・堤・野浪, 材料, 43-490 (1994), 785.
- (3) 田中・松井・秋庭, 材料, 35-394 (1985), 749.
- (4) 鶴飼・柴野・石毛, 機論, 60-575, A (1994), 1610.
- (5) 柴野・鶴飼・但野・東藤, 機論, 61-591, A (1995), 2469.
- (6) 柴野・鶴飼・但野・岡崎, 非破壊検査, 45-5, (1996), 349.
- (7) Macgillavry, C. H., Rieck, G. D. and Lonsdale, K. 編, The International Union of Crystallography, *International Tables for X-ray Crystallography*, 3(1962), 157, The Kynoch Press.
- (8) Tan, S.K., *Dissertation Abstract International*, 334(1973), 2862.
- (9) Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, 9-432.