



Title	HApインプラントと生体骨組織のX線残留応力測定法に関する研究
Author(s)	東藤, 正浩
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第4780号
Issue Date	1999-03-25
DOI	10.11501/3151461
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/32679">http://hdl.handle.net/2115/32679</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	4780.pdf



[Instructions for use](#)

HA p インプラントと生体骨組織の  
X線残留応力測定法に関する研究

平成10年12月

東 藤 正 浩

## 目 次

第1章 序 論 .....	1
1.1 緒言 .....	1
1.2 ハイドロキシアパタイト .....	3
1.2.1 ハイドロキシアパタイトの構造 .....	3
1.2.2 ハイドロキシアパタイトの合成 .....	5
1.2.3 ハイドロキシアパタイト焼結体 .....	6
1.2.4 ハイドロキシアパタイトコーティング .....	9
1.3 生体骨 .....	11
1.3.1 骨構造 .....	11
1.3.2 骨の機能的適応 .....	13
1.3.3 生体ハイドロキシアパタイト .....	14
1.4 X線応力測定法 .....	16
1.4.1 X線の発生 .....	16
1.4.2 X線回折現象とBragg則 .....	19
1.4.3 X線の強度減衰特性 .....	20
1.4.4 X線回折実験装置 .....	22
1.4.5 X線の弾性定数 .....	23
1.5 本研究の背景 .....	26
1.6 研究の目的と本論文の構成 .....	28
第2章 ハイドロキシアパタイト焼結時に生じる残留応力の測定 .....	29
2.1 緒言 .....	29
2.2 白色X線による応力測定理論 .....	30
2.2.1 X線の減衰を考慮した平均格子ひずみ .....	30
2.2.2 厚さ方向への応力分布 .....	32
2.3 実験 .....	33
2.3.1 測定試料 .....	33
2.3.2 相対密度 .....	34

2.3.3	X線エネルギーの測定	35
2.4	結果と考察	36
2.4.1	相対密度	36
2.4.2	厚さ方向へのひずみ分布	38
2.4.3	厚さ方向への残留応力分布	44
2.5	結言	46
第3章	ハイドロキシアパタイトをコーティングしたチタンインプラントの残留応力測定	47
3.1	緒言	47
3.2	白色X線を利用したコーティング界面残留応力測定理論	49
3.2.1	X線の減衰を考慮した平均格子ひずみ	49
3.2.2	ひずみ分布	52
3.2.3	三次元応力の算出	54
3.2.4	境界条件の考慮	56
3.2.5	回折X線エネルギーの決定	58
3.3	白色X線による残留応力測定実験	59
3.3.1	測定試料	59
3.3.2	X線エネルギーの測定	61
3.4	結果と考察	62
3.5	結言	73
第4章	異方性を考慮した牛大腿骨内の残留応力測定	74
4.1	緒言	74
4.2	骨異方性を考慮したX線残留応力測定理論	75
4.2.1	X線エネルギーによる格子ひずみの定義	75
4.2.2	骨異方性構成式	76
4.2.3	X線エネルギーの測定	78
4.3	材料定数 $N_1, N_2, N_3$ の決定	80
4.4	白色X線測定実験	82

4.4.1 測定試料 .....	82
4.4.2 測定装置 .....	84
4.5 測定結果 .....	85
4.5.1 材料定数 $N_1, N_2, N_3$ .....	85
4.5.2 残留応力 .....	86
4.6 考察 .....	87
4.6.1 ひずみの基準状態 .....	87
4.6.2 X線ひずみ測定範囲の推定 .....	88
4.6.3 白色X線法の利点 .....	90
4.6.4 牛大腿骨の残留応力 .....	91
4.7 結言 .....	92
第5章 結 論 .....	93
参考文献 .....	96
謝 辞 .....	99

## 第 1 章 序 論

### 1.1 緒 言

交通事故による損傷や、骨腫瘍などの疾患によって骨組織に欠陥が生じた場合、ヒトの運動機能に重大な障害を与える。機能回復が見込めない場合の有力な治療法には、人工材料により生体骨組織を置換する方法がある。このような人工材料をインプラント (implant) と呼ぶ。近年、生体骨組織と結合する生体活性セラミックスが開発され、インプラント材料としての期待が大きい。しかし、この材料は骨成分のハイドロキシアパタイト (HAp: hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) から成る脆性材料であるため、金属に比べ機械的信頼性や加工性が劣る。そのため HAp は金属基材の表面改質材としての用途が広がっている [1][2]。HAp に限らず、セラミックスをコーティングしたインプラントには、コーティング層の割れやはく離が生じやすい。生体内に埋込まれたインプラントでコーティング層に欠陥が生じると、重大な事故となる。それらの欠陥の力学的原因の一つとして、コーティングに生じた、接合界面近傍の残留応力が考えられる。しかし、セラミックコーティング界面近傍のコーティング層と金属基材の両方に分布する残留応力を、非破壊的にかつ同時に評価した研究はほとんど見られない。

そこで本論文では、白色 X 線を用いて HAp コーティング層と金属基材の両者に生じた残留応力分布を非破壊的に測定する方法を提案する。広い波長分布をもつ白色 X 線は、特性 X 線に比べ強度が弱いものの、透過能が高い短波長を含んでいる。HAp コーティング材に白色 X 線を照射すれば、コーティング層とその下の基材の格子面情報を同時に測定することが可能である。まず、HAp 焼結材について測定を行い、HAp に生じた残留応力の非破壊測定における白色 X 線回折法の可能性を検討した。次に、同法によりコーティング層と金属基材の両者に生じた残留応力分布を非破壊的に同時に測定する方法を提案し、実際にチタン基材に HAp をコーティングした試料のコーティング界面近傍の三次元残留応力分布を非破壊的に評価した。

一方、生体骨の無機成分も HAp である。生体 HAp は結晶性を有しているため、人工 HAp と同様に X 線回折が可能である。そのため本論文では、白色 X 線回折を用いた骨組織の残留応力測定法もあわせて提案する。

生体骨は力学的環境に機能的に適応して、その形態や構造を変える性質をもつ[3]-[5]。例えば、骨折等の治療のため手足を装具で固定した場合や、宇宙飛行中は通常よりも骨に作用する荷重が減少するため、骨量が減少することが知られている。この現象をリモデリング (remodeling) と呼ぶ。リモデリングを誘引する力学的刺激の一つに「応力 (stress)」がある [6]。応力に対する生体骨のリモデリングを解明するために様々な研究が行われてきたが、これまでは臨床的な現象論的研究がほとんどであり、そのメカニズムには未知な点が多い。リモデリングによって骨の形態や構造変化を引き起こすには、比較的長期にわたって骨組織内に応力が分布する必要がある。この場合、リモデリング応力は骨組織内に分布する一種の「残留応力」と考えることができる。この残留応力を非破壊的に評価できれば、骨組織の応力適応メカニズムをより明らかにすることができる。

白色X線は特性X線に比べ短波長のX線を含んでいるため、より深い位置の格子面間隔まで測定される。そのため白色X線を利用すれば、骨膜などの線維性表層組織を除去することなく、深層部の皮質骨の残留応力が測定可能となる。皮質骨は、管状の骨単位が配列された構造である。その構造を材料力学的に見ると、一方向に線維強化された直交異方性材料と見ることができる。そこで白色X線回折法により、皮質骨の異方性残留応力分布を確認した結果を示す。

本章では、本研究の背景としてHApや生体骨組織、X線応力測定法について概説する。

## 1.2 ハイドロキシアパタイト

### 1.2.1 ハイドロキシアパタイトの構造 [7]

アパタイトとは $A_{10}(MO_4)_6X_2$ の組成をもつ化合物の総称である。その一つのハイドロキシアパタイト (HAp:  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) は骨や歯の無機成分であり、その組成や構造あるいは生成機構について注目されてきた。

「アパタイト (apatite)」という名は、1790年、Wernerによって与えられた名称である。それはギリシア語の「惑わす ( $\alpha\pi\alpha\tau\acute{\alpha}\nu$ )」という意味の言葉に由来する。すなわち、アパタイトとは「他の石に間違えられやすい石」と命名されているように、類似の結晶構造をもちながら、それぞれ組成の異なる化合物として数多く存在する。

HApの結晶構造は長い間不明であった。HApは非常に結晶性が低く、結晶構造の決定に必要な大きさの単結晶が得られなかったためである。一方、HAp ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) のOHをFで置き換えたフルオロアパタイト (FAp:  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) は天然のリン灰石として大きな単結晶の形で産出された。そのためFApの結晶構造は、1930年にNáray-Szaboによって明らかにされた。HApの構造決定は水熱法により合成した単結晶を使った結果、FApと基本的には同様であるとされた。しかし、その後、偶然にもフッ素の含有量の少ないHApの単結晶がアメリカのHolly Springsで発見された。R. A. Young et al. はX線回折法と中性子線回折法を使って、OH<sup>-</sup>基の位置を明らかにし、OH<sup>-</sup>とF<sup>-</sup>の位置が異なることを示した。

結晶は種々の原子や分子の特定の配置が繰り返し規則正しく並んだ構造である。この最小単位を単位胞 (unit cell) または単位格子と呼んでいる。HApの結晶構造を図1.1に示す。結晶学的には六方晶系に属し、その格子定数は、a軸が9.42 Å、c軸が6.88 Åである。



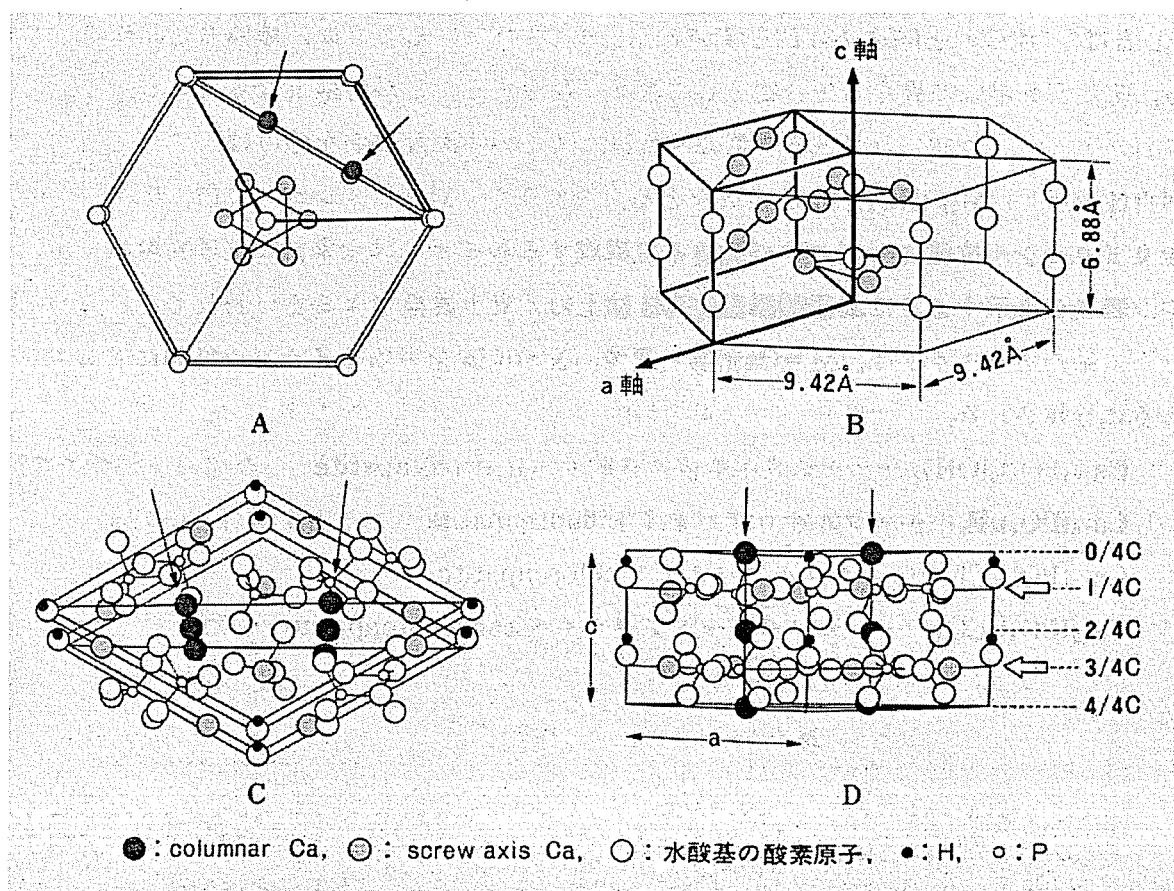
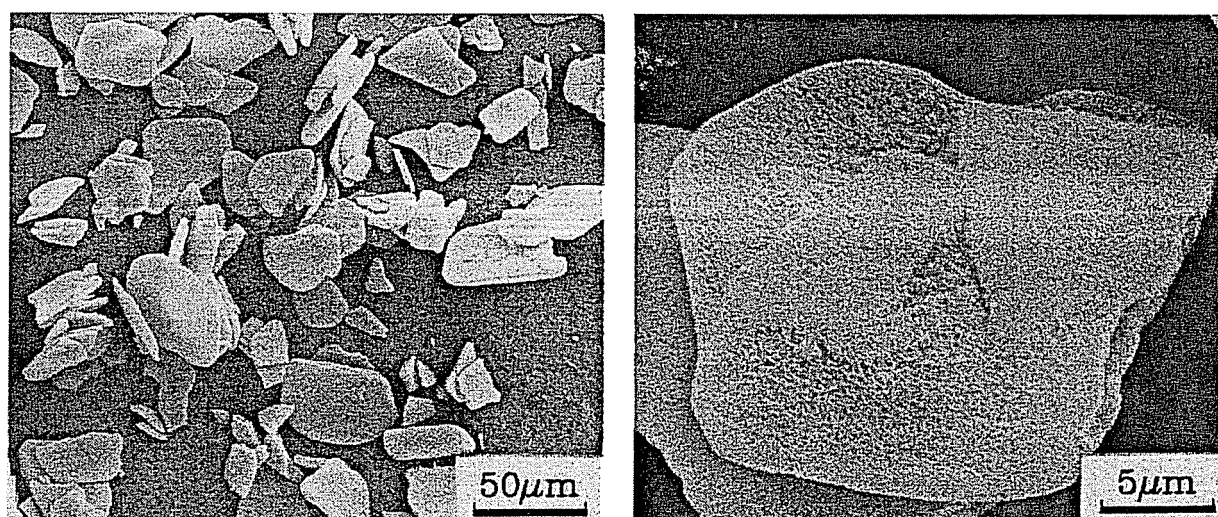


Fig. 1.1 Crystal structure of HAp[8]

## 1.2.2 ハイドロキシアパタイトの合成

HApの合成法には、水溶液反応を利用する湿式法、粉末の原料を高温での固相反応により合成する乾式法、高温高圧下で合成する水熱法などがある [6].

本研究で用いた HAp は二段階加水分解法により合成した。原料として用いたブラッシャイト (brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を pH=8 のアンモニア水溶液中で 60°C, 6 時間加水分解すると、沈殿物が得られる。この沈殿物は HAp の化学量論組成 (カルシウム Ca とリン P の比が 1.67) よりもカルシウムが不足しているため、さらに pH=11 の水酸化カルシウム懸濁液中で 70°C に 2 時間保持し、化学量論組成の HAp を得る。合成後の HAp 粉末の SEM 写真を図 1.2 に示す。原料のブラッシャイトの薄片形状がそのまま維持されている。次に合成した粉末 HAp を 800°C で 1 時間仮焼結した後、溶媒としてイソプロパノールを、結合剤としてセルナを加え、ナイロン球とともに 24 時間かき混ぜる。ナイロン球により、HAp 粒子はさらに細くなる。これを細かい液滴にし、スプレードライヤーで乾燥するため球状の HAp 粉末が得られる。この球状 HAp 粉末を用いて、焼結材およびコーティング材を作製した。



(a) outward appearance

(b) surface morphology

Fig. 1.2 SEM micrographs of synthesized HAp powder[9]

## 1.2.3 ハイドロキシアパタイト焼結体

前項の方法で得られる合成HApは粉末状態である。人工骨や人工歯として使用するには成形・加工する必要がある。その方法の一つに焼結がある。HApの焼結法には、一般のセラミックスと同様に、常圧焼結、ホットプレス焼結、熱間等方圧（HIP: hot isostatic press）焼結、冷間等方圧（CIP: cold isostatic press）焼結などがある。

本研究ではCIP焼結により試料を作製した。人工的に合成した球状HAp粉末を金型に入れ、油圧ポンプを用いて圧縮し前成形する。前成形した試料に冷間等方圧プレスを用いてCIP加工を行う。CIP加工後、試料を雰囲気は空気の焼結炉に入れ、炉内温度を100°C/hrで上昇させる。任意の焼結温度で1時間保持後、再び100°C/hrで温度を下げる。

HAp焼結材の応用分野は、臼歯部（奥歯）の人工歯根（図1.3）や経皮端子（図1.4）、人工気管（図1.5）、人工血管（図1.6）など多岐にわたる。

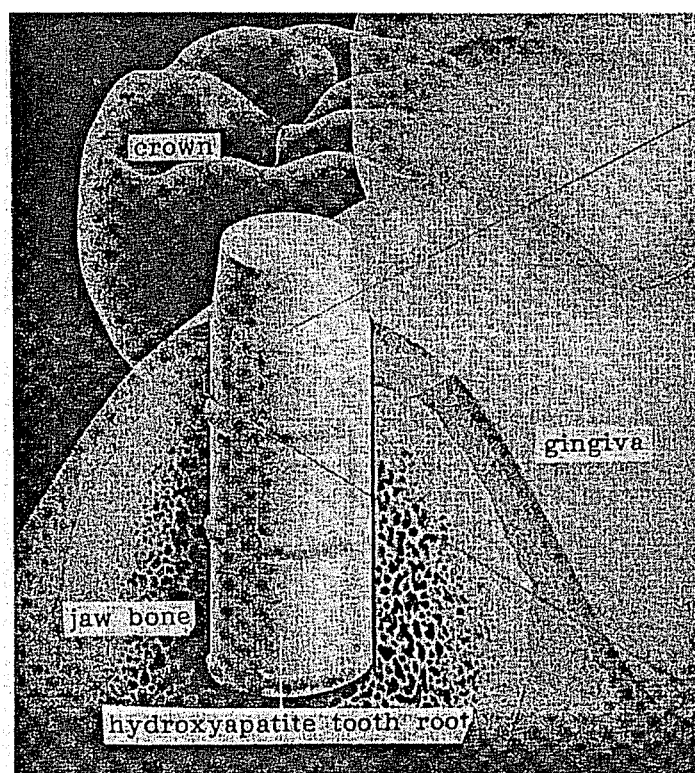


Fig. 1.3 Schema of sintered HAp tooth root[10]

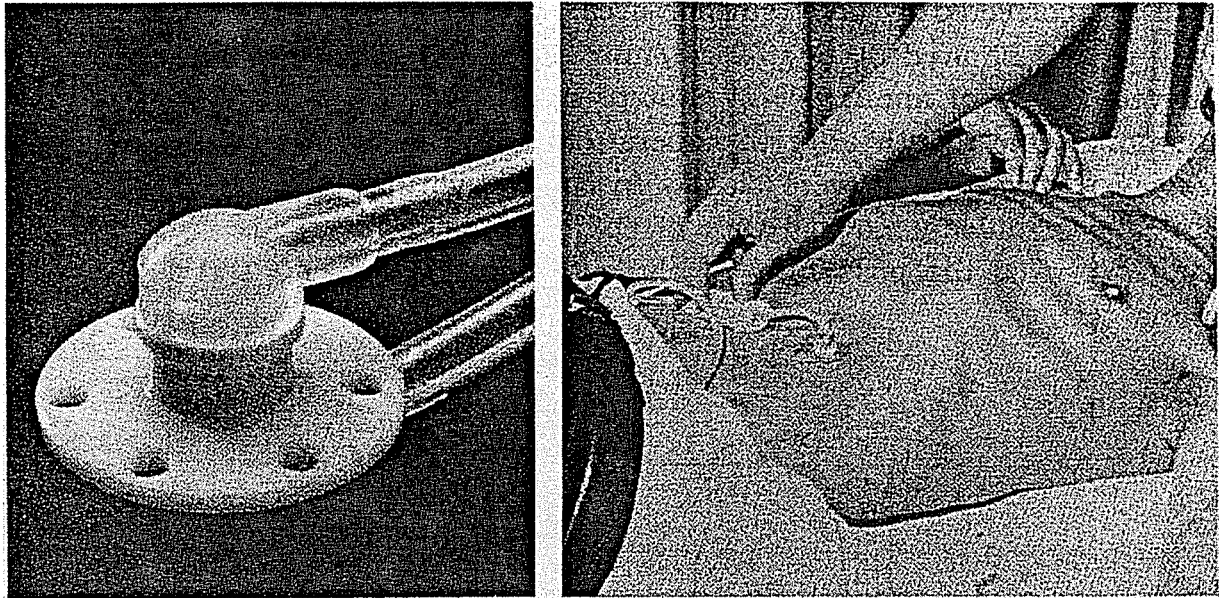


Fig. 1.4 Sintered HAp percutaneous terminal[10]

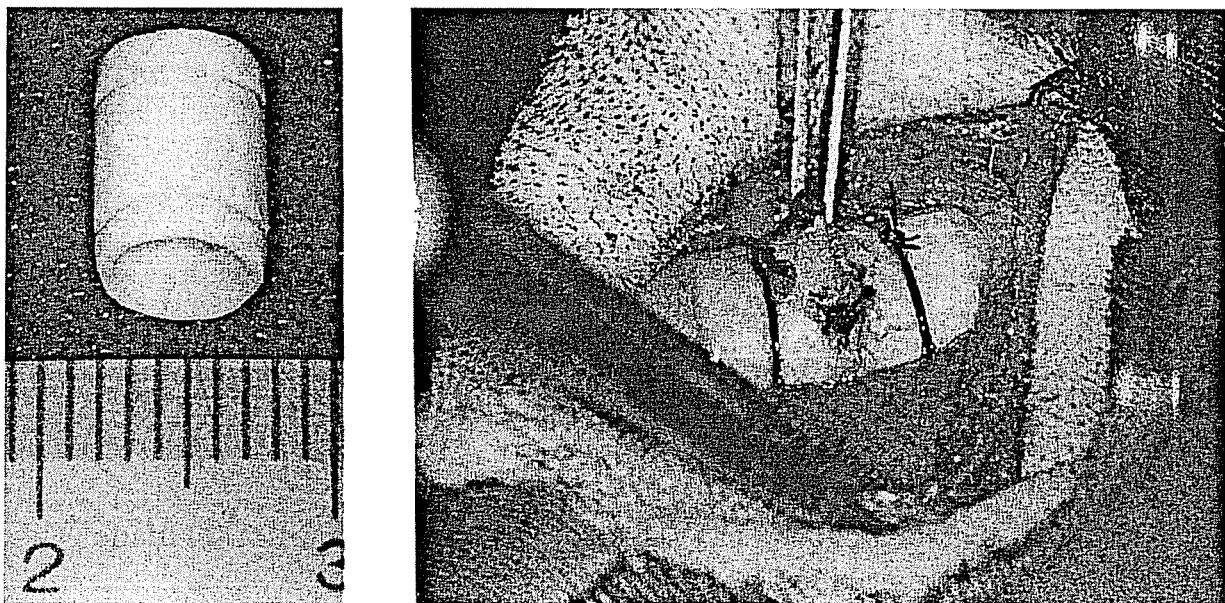


Fig. 1.5 Artificial trachea made of sintered HAp[10]

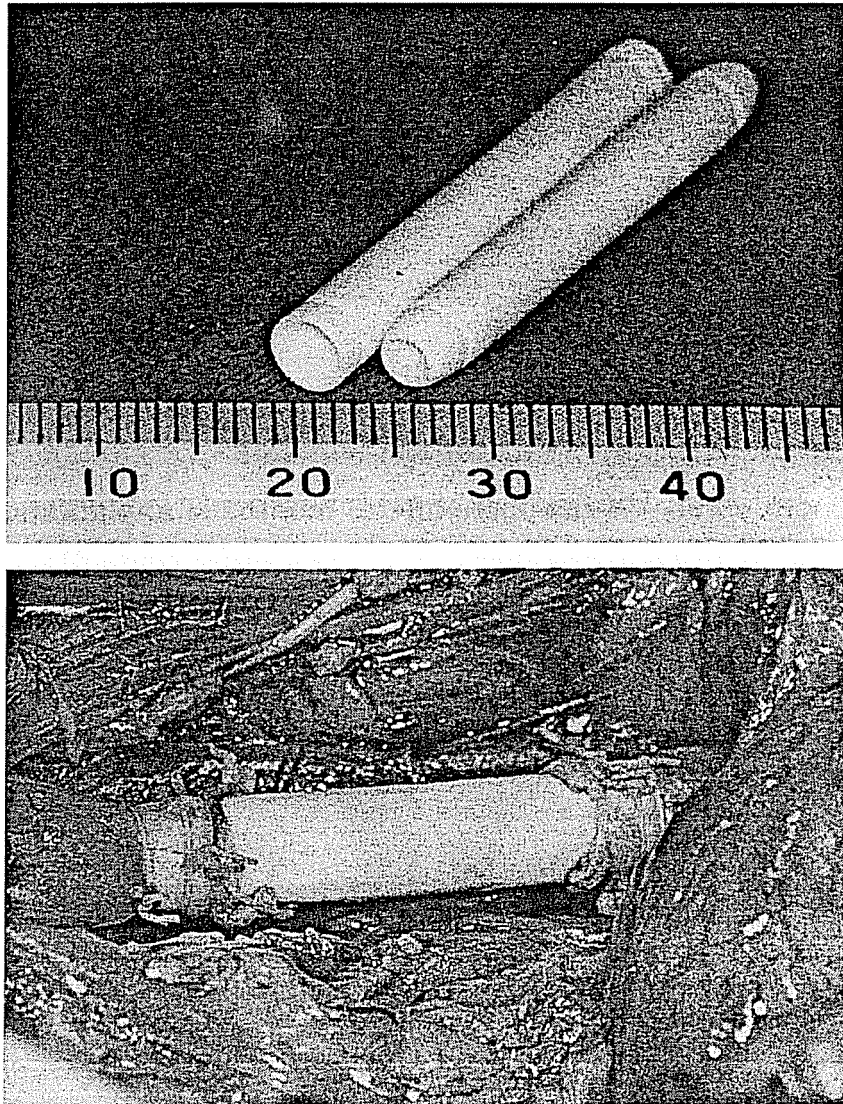


Fig. 1.6 Artificial blood vessels made of sintered HAp[10]

## 1.2.4 ハイドロキシアパタイトコーティング

HApは脆性材料であるため、金属に比べ機械的信頼性や加工性が劣る。そのためHApは表面改質材として金属基材にコーティングして用いられる。金属材料はセラミックスに比べて高い強度とじん性を有する。また比較的容易に種々の形状に成形・加工できるため、生体材料として古くから用いられてきた。しかし、塩濃度の高い生体内での金属のイオン化が、生体組織に対する毒性やアレルギー性、発ガン性などを示すこともある。また金属材料自身の腐食・溶解による破断事故などを引き起こすこともある。

そこで金属材料表面に、生体親和性に優れたHApをコーティングすることにより生体骨との接合性を高め、同時に金属基材の腐食を防ぐこともできる。コーティング方法にはCVD法（chemical vapor deposition）、PVD法（physical vapor deposition）、化学的析出法、溶射法などがある。HApに限らず、セラミックスは一般に金属に比べて高融点であり、溶射には高温が特長のプラズマ溶射法がよく用いられる。

金属材料にHApをコーティングしたインプラントの例には、人工股関節（図1.7）や人工歯根（図1.8, 1.9）などがある。

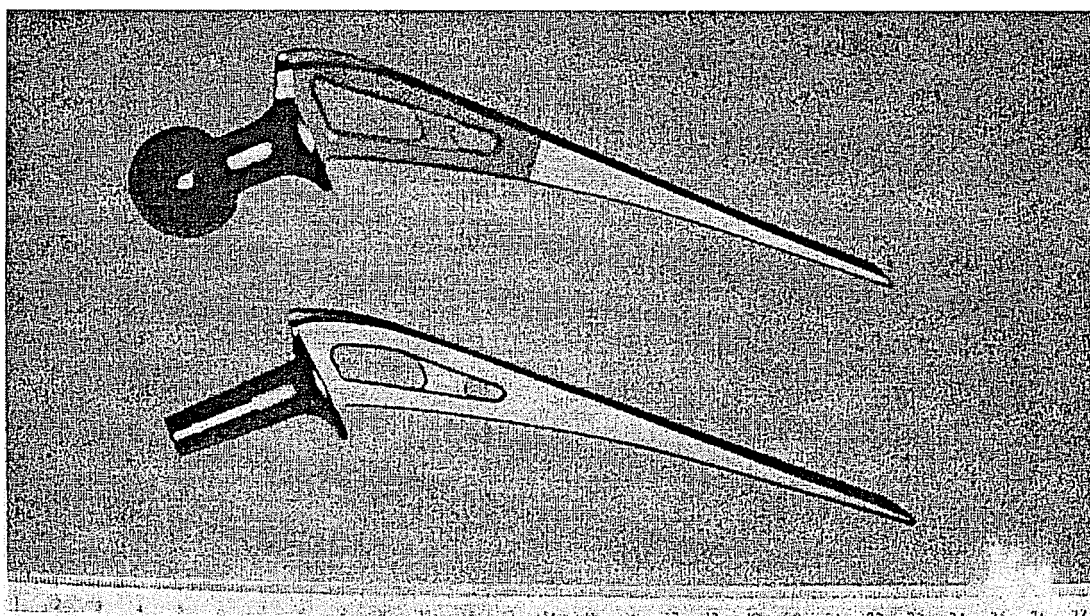


Fig. 1.7 Artificial human hip joints (endoprotheses) made of HAp-coated titanium alloy (upper) and titanium alloy (lower) [10]

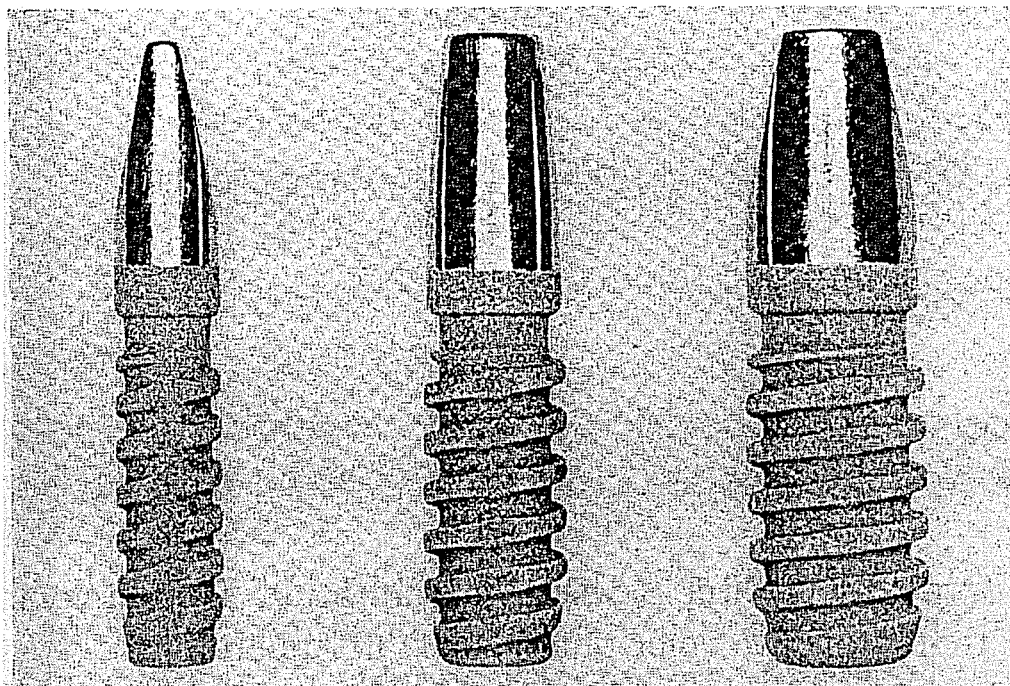


Fig. 1.8 Tooth roots of HAp-coated titanium[10]

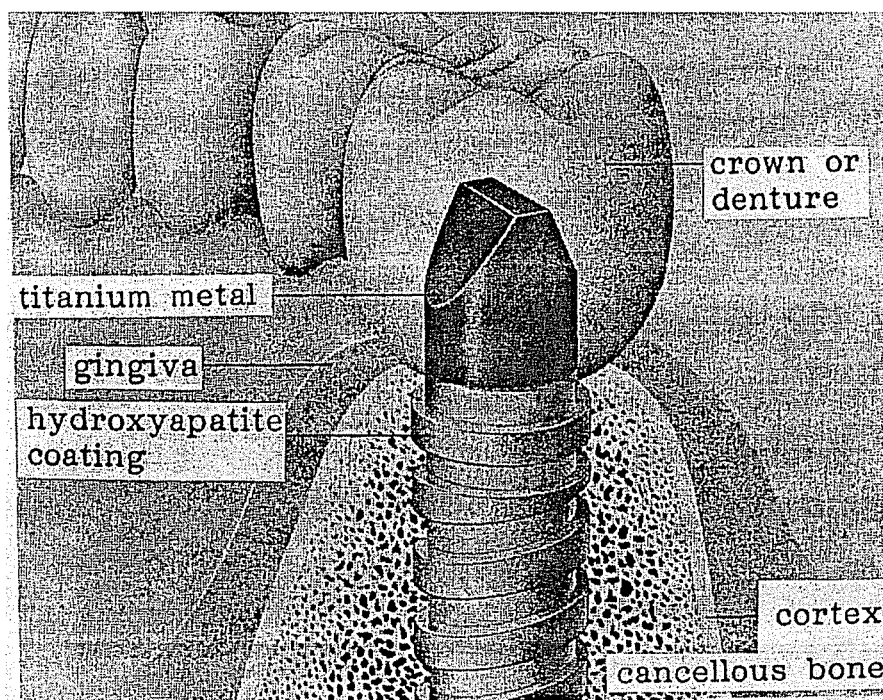


Fig. 1.9 Schema of HAp-coated tooth root[10]

## 1.3 生体骨

### 1.3.1 骨構造

骨は、活発な代謝活動を営み、単に支持組織として重要であるだけでなく、生命現象の維持にとって不可欠な組織である。実際、骨は生涯を通じて幾度もつくり替えられる。ヒトの場合、発育過程ではまったく新しい骨に置換されるのに、大腿骨でも2年はかからない。成人の場合でも、つねに全骨格の3～5%が活発にリモデリング (remodeling) されている。このような骨の機能はその構成細胞によるが、骨組織中には豊富な血管や神経が分布し、それらの働きによって骨細胞は維持されている。

骨の基本構造は骨質、関節軟骨、骨膜、骨髄の4組織からなり、これに豊富な血管や神経が加わる。

骨の骨質は、主に骨細胞とその周囲を埋めている骨基質とからなる。それらは肉眼的・顕微鏡的特徴から皮質骨 (cortical bone) と海綿骨 (cancellous bone) とに区別できる。皮質骨はつねに骨の外側に位置し、海綿骨は内側に存在する。これら2種の骨組織の量的割合は骨の機能によって異なり、同一骨でも部位によって異なる。皮質骨は非常に硬く、大動物では多数の層板構造からなる (図 1.10)。骨に栄養を与える血管や神経には、同心円状の層板の中心 (ハバース管 haversian canal) や、層板を貫く貫通管 (フォルクマン管 volkman canal) がある。海綿骨は骨内面に棘状、梁状に存在し (骨梁 trabecula)、網目を形成する。その表面積は極めて大きく、ヒトの椎骨では約  $40\text{cm}^3$  の骨梁の表面積は  $1,000\text{cm}^2$  に及ぶ。その中には血管が分布し、その周囲で造血作用が営まれる。海綿骨は一見、不規則に配列しているが、皮質骨と同様、外力に対して抵抗力の大きくなるような方向性を有している。



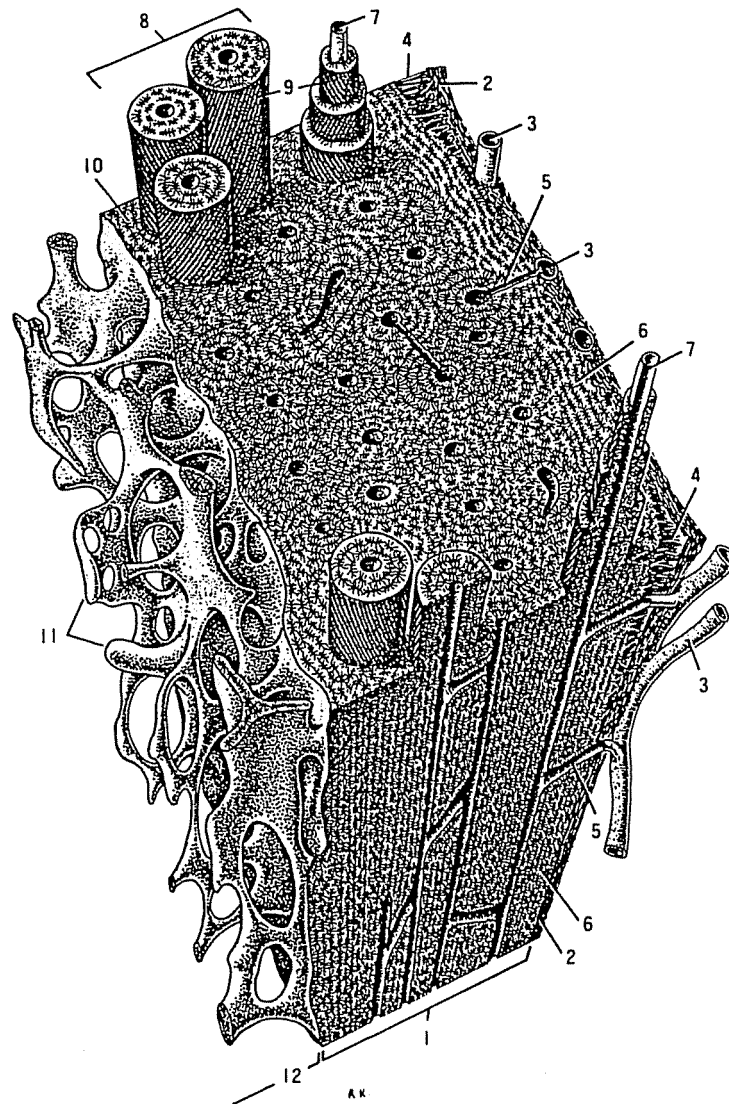


Fig. 1.10 Bone structure[8]

1: Cortical bone, 2: Periosteum, 3: Blood vessel, 4: Sharpey's fiber, 5: Volkman canal, 6: Outer circumferential basic lamellae, 7: Haversian canal, 8: Osteon, 9: Collagen fiber, 10: Inner circumferential basic lamellae, 11: Cancellous bone, 12: Trabecula

### 1.3.2 骨の機能的適応

骨は、活発な代謝活動を営み、単に支持組織として重要であるだけでなく、生命現象の維持にとって不可欠な組織である。実際、骨は生涯を通じて幾度もつくり替えられる。ヒトの場合、発育過程ではまったく新しい骨に置換されるのに、大腿骨でも2年はかからない。成人の場合でも、つねに全骨格の3～5%が活発にリモデリング (remodeling) されている。このような骨の機能はその構成細胞によるが、骨組織中には豊富な血管や神経が分布し、それらの働きによって骨細胞は維持されている。

いずれの骨組織も力学的環境に適応するように変化し、リモデリングする。このリモデリングでは、骨に作用する応力 (stress) の大きさによって骨量が増減し、同時に応力の作用方向に応じて骨の吸収や添加がなされる。このように与えられた力学的刺激に適応するように骨がリモデリングする現象を Wolff の法則 [6] と呼ぶ。

一方、リモデリングを実験的に考察するために、Goodship[4] は、生体活動を活発にすることによって荷重を支える骨の断面積が増加することを動物実験により実証した。また、手足を装具で固定した場合や宇宙飛行中は、通常よりも骨に作用する荷重が減少するため、骨量が減少することがよく知られている。

これまでの骨のリモデリングに関する実験的研究のほとんどが、臨床的な現象論的研究であった。そのためリモデリングのフィードバックメカニズムを作動させる制御システムが力学的環境の変化に対してどのように反応しているかはまだ明らかにされていない。また、現在では骨の構造を海綿骨や皮質骨という巨視的観点からとらえるだけではなく、例えば骨単位やコラーゲン線維をも含めた微視的観点からも考察する必要がある。

## 1.3.3 生体ハイドロキシアパタイト

骨は無機成分のHApと有機成分のコラーゲンからなる。骨組織でのHApの形成を石灰化と呼ぶ。HApの形成および吸収に関係するのは、骨原性細胞と呼ばれる骨芽細胞、骨細胞、破骨細胞、分化が不十分な前駆細胞および線維芽細胞である。中でも、骨芽細胞は骨組織を作る細胞であり、若い骨組織やミネラルがまだ沈着していない類骨組織の表面に一層に配列している。骨芽細胞は、コラーゲン線維と線維間基質プロテオグリカンを生成し、そこでHApを合成する機能を持っている。HApの合成は、体液中の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度で調整される(図1.11)。生体HApは直径が数百Å以下の超微粒子として存在し、粒子の質量当たりの表面積が大きい。体液との接触面積が比較的大きく、イオン交換を活発に行うことが可能である。そのため生体HApは人工HApに比べ結晶が不安定である。生体骨と人工HApによる回折X線分布を図1.12に示す。人工HApの回折X線ピークは鋭く、結晶構造が一定であることがわかる。それに比べ、生体骨の回折X線ピークはすそが広く、隣接したピークとの重なりが大きく、生体HApの結晶化度が低いことがわかる。そこで本研究では、広い波長分布を持つ白色X線を利用して、格子面間隔の異なる複数の格子面からの回折X線の合成ピークを用いて骨組織のひずみを算出する方法を提案する。

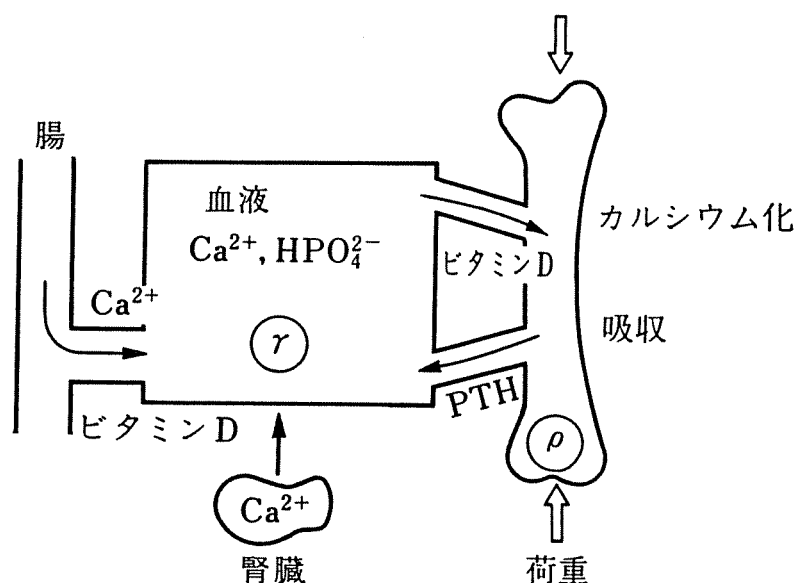


Fig. 1.11 Feedback mechanism between osteocyte and blood[11]

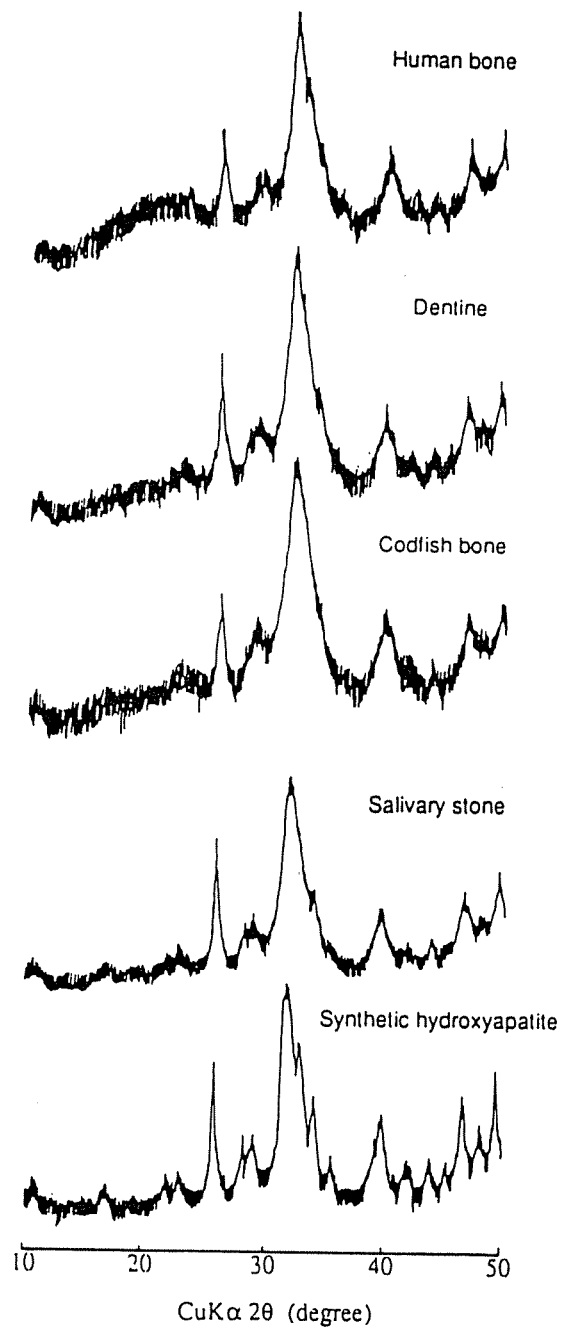


Fig. 1.12 X-Ray powder diffraction patterns of various HAp[10]

## 1.4 X線応力測定法

### 1.4.1 X線の発生

図1.13に示すように、X線は真空中で非常に高速の電子をターゲット（対陰極）金属に入射させて発生させる。

ターゲット内に侵入した電子はターゲットを構成する原子による引力によって進路方向を曲げられ、これを制動とよぶ（図1.14）。制動によって発生するX線のエネルギーは、電子と原子の距離による。そのため発生するX線のエネルギーは連続的に変化し、このX線を白色X線と呼ぶ。

また電子が原子に衝突した場合、原子内の電子が放出され、電子が失われた励起状態になる。失った電子の軌道に、外殻の軌道上の電子が落ち、よりエネルギーの低い状態となる。このエネルギー差がX線として放出される（図1.15）。このエネルギーは原子内の電子配置によるため、原子固有の値となる。このX線を特性X線と呼ぶ。

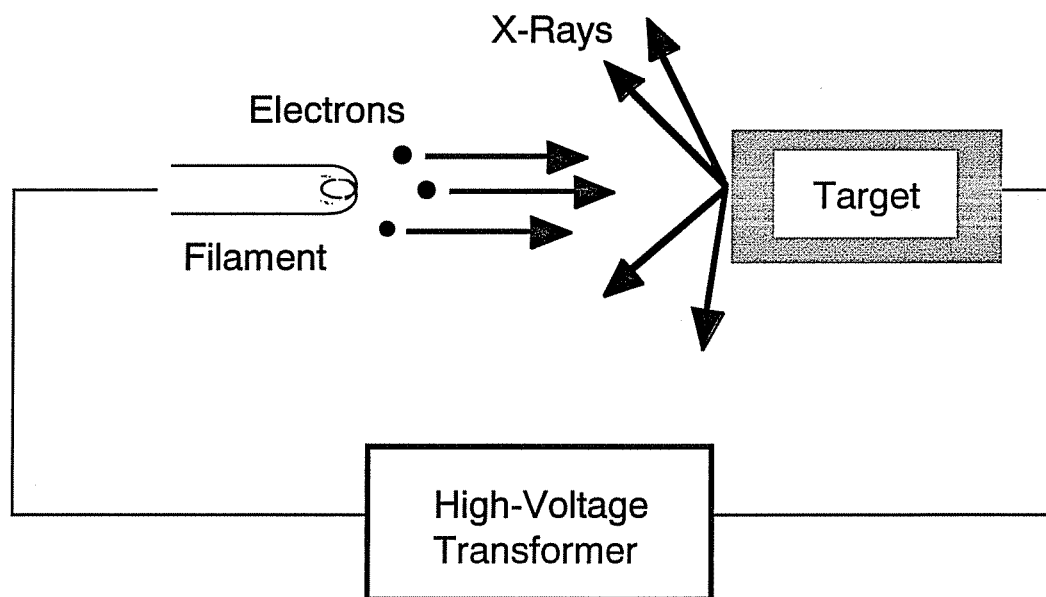


Fig. 1.13 Generation of X-rays

X線発生装置によりこれらのX線が同時に発生し，図 1.16 に示すX線分布が得られる．白色X線の強度は特性X線に比べ小さい．しかし，白色X線は広い波長分布を持つため，透過能が高い短波長を含んでいる．そのため白色X線は，試料の厚さ方向に分布した残留応力の測定や，異種材複合材料の残留応力測定に 응용されている．

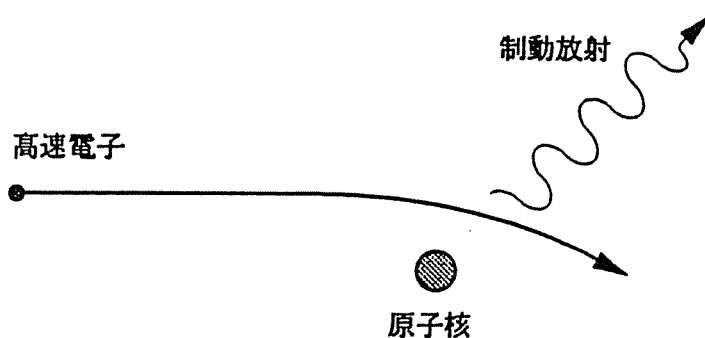


Fig. 1.14 Generation of polychromatic X-ray[12]

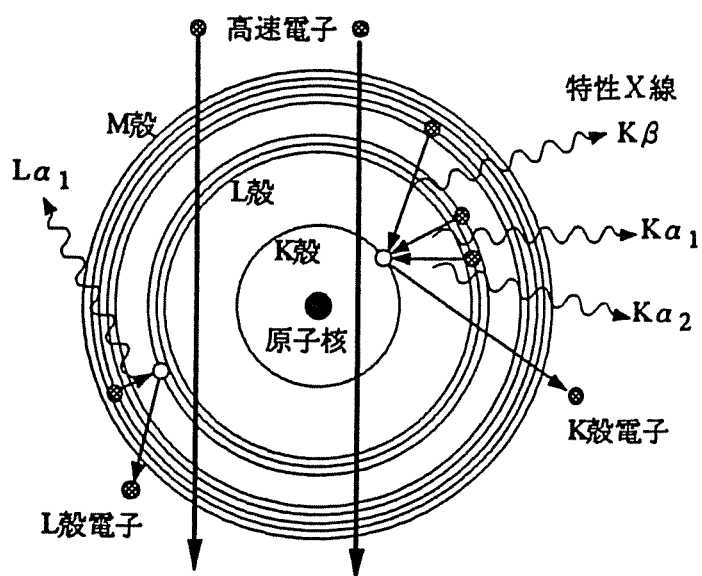


Fig. 1.15 Generation of characteristic X-ray[13]

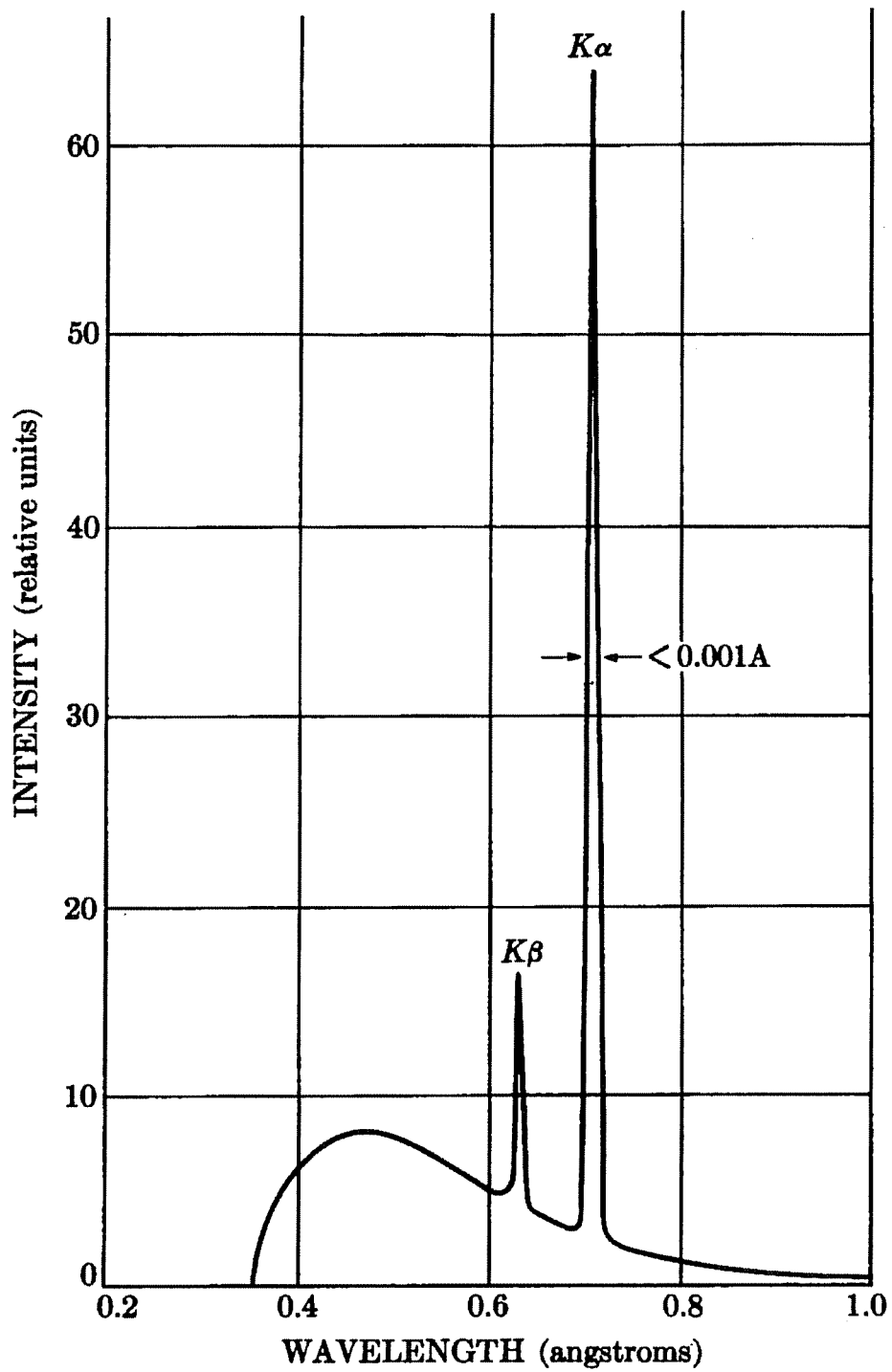


Fig. 1.16 Spectrum of Mo[14]

## 1.4.2 X線回折現象と Bragg 則

結晶は原子が立体的に規則正しく配列した格子からなっている。格子の間隔は、通常、数Åである。X線が結晶に入射すると、結晶格子が回折格子の役目をして特定方向の散乱波を強める。この干渉現象を回折と呼び、その模式図を図1.17に示す。今、第1層と第2層で散乱したX線を例にとると、その行路差は $2d\sin\theta$ である。この行路差 $2d\sin\theta$ がX線の波長の整数倍 $n\lambda$ になるとき干渉の強めあう条件となる。したがって回折条件は式(1.1)で表される。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

ここで、 $\lambda$ はX線の波長、 $d$ は格子面間隔、 $\theta$ はBragg角、 $n$ は整数である。式(1.1)はX線回折に関する「Braggの条件式」として知られている。

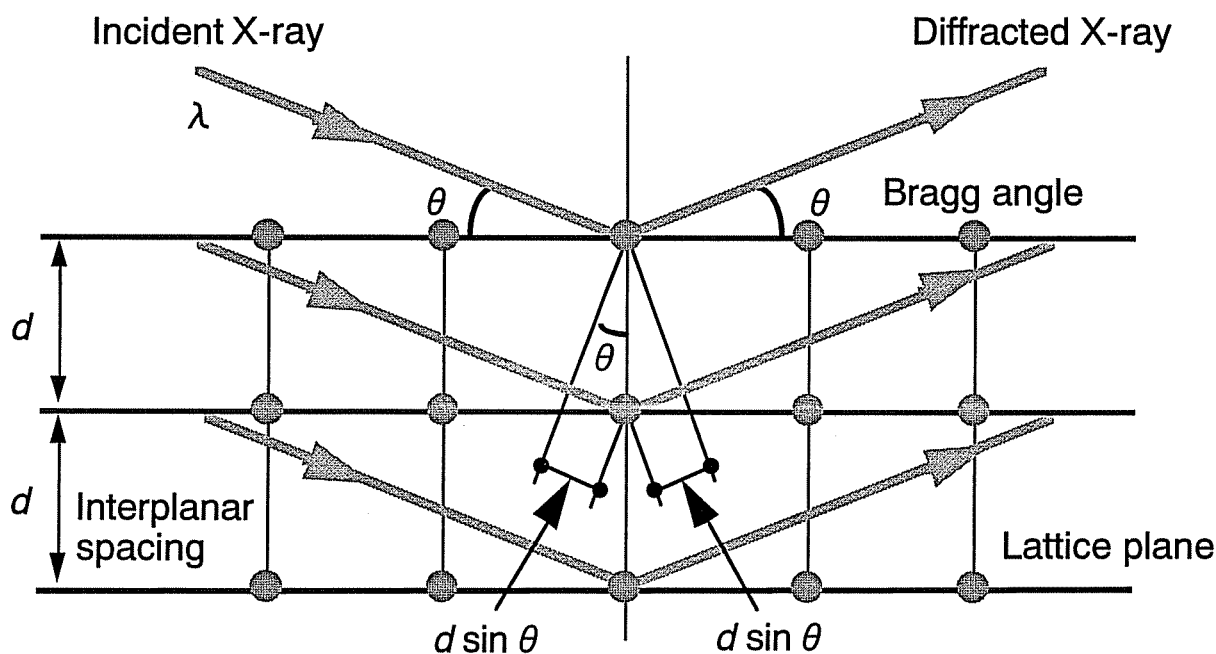


Fig. 1.17 X-Rays diffraction at a crystal structure



## 1.4.3 X線の強度減衰特性

X線は物質の中を通過するとき種々のエネルギーに変換され、その強度は徐々に減衰する。X線の強度減衰の割合は通過した距離に比例する。X線が物質中を通過する間に吸収される割合は線吸収係数 (linear absorption coefficient)  $\mu$  で表される。物質の表面から深さ  $z$  で、強度  $I_z$  のX線が  $dz$  進む間に弱められる強度  $dI_z$  は式(1.2)で表される。

$$-\frac{dI_z}{I_z} = \mu dz \quad (1.2)$$

強度  $I_0$  のX線が物質の表面から深さ  $z$  に侵入した場合の強度  $I_z$  は、式(1.2)を積分して式(1.3)で表される。

$$I_z = I_0 \exp(-\mu z) \quad (1.3)$$

線吸収係数  $\mu$  を物質の密度  $\rho$  で割った  $\mu/\rho$  は質量吸収係数とよばれ、X線のエネルギーの関数となる。

この線吸収係数の関数形はVictreen[15]が実験的に求めた。それは式(1.4)で表される。

$$\mu(W) = \rho \left[ C \left( \frac{hc}{W} \right)^3 - D \left( \frac{hc}{W} \right)^4 + \sigma_{K-N} \frac{N_A Z}{A} \right] \quad (1.4)$$

ここで  $C$ ,  $D$  は物質を構成する元素によって決まる定数,  $N_A$  はアボガドロ数,  $A$  は原子量,  $h$  はPlanck定数,  $c$  は光速,  $\sigma_{K-N}$  はKlein-Nishinaの自由電子散乱断面積の式であり式(1.5)で表される。

$$\sigma_{K-N} = \frac{8\pi}{3} \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{3}{4} \left\{ \frac{1+\omega}{\omega^2} \left[ \frac{2(1+\omega)}{1+2\omega} - \frac{1}{\omega} \ln(1+2\omega) \right] + \frac{1}{2\omega} \ln(1+2\omega) - \frac{1+3\omega}{(1+2\omega)^2} \right\} \quad (1.5)$$

$$\omega = \frac{W}{mc^2} \quad (1.6)$$

ここで,  $e$  は電子の電荷,  $m$  は電子の質量である。

複数の元素からなる試料の場合, 試料全体の線吸収係数は, 試料に占める各元素の質量比分の線吸収係数の和とすると, 式(1.7)と表される。

$$\mu = \bar{\rho} \sum_{i=1}^n g_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (1.7)$$

ここで、 $\rho$ は試料の平均密度、 $g_i$ は*i*番目の元素の質量が試料全体の質量に占める割合、 $(\mu/\rho)_i$ は*i*番目の元素の質量吸収係数である。

本研究の対象である HAp ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) は Ca, P, O, H の4元素からなる。それぞれの元素の質量吸収係数  $\mu/\rho$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) は次式で表される。

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{Ca}} = \left[ 55.8 \left(\frac{hc}{W}\right)^3 - 7.56 \left(\frac{hc}{W}\right)^4 + 0.499 \sigma_{K-N} N_A \right] \quad (1.8)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{P}} = \left[ 22.6 \left(\frac{hc}{W}\right)^3 - 1.55 \left(\frac{hc}{W}\right)^4 + 0.484 \sigma_{K-N} N_A \right] \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{O}} = \left[ 3.18 \left(\frac{hc}{W}\right)^3 - 0.0654 \left(\frac{hc}{W}\right)^4 + 0.500 \sigma_{K-N} N_A \right] \quad (1.10)$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{H}} = \left[ 0.0127 \left(\frac{hc}{W}\right)^3 - 0.466 \times 10^{-5} \left(\frac{hc}{W}\right)^4 + 0.992 \sigma_{K-N} N_A \right] \quad (1.11)$$

HAp を構成する各元素の質量割合は式 (1.12) となる。

$$\text{Ca} : \text{P} : \text{O} : \text{H} = 0.399 : 0.185 : 0.414 : 0.002 \quad (1.12)$$

HAp を構成する各元素の質量割合を考慮すると、式(1.7)と式(1.8)～(1.11)および式(1.12)から、HAp の線吸収係数  $\mu_{\text{HAp}}$  ( $1/\text{cm}$ ) は式 (1.13) となる。

$$\mu_{\text{HAp}}(W) = \rho_{\text{HAp}} \times \left[ 27.8 \left(\frac{hc}{W}\right)^3 - 3.33 \left(\frac{hc}{W}\right)^4 + 0.498 \sigma_{K-N} N_A \right] \quad (1.13)$$

ここで、 $\rho_{\text{HAp}}$  は HAp の密度 ( $3.16 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ) である。

金属材料のチタンの場合、Ti 元素だけで構成されているため、線吸収係数は式 (1.14) となる。

$$\mu_{\text{Ti}}(W) = \rho_{\text{Ti}} \times \left[ 75.6 \left(\frac{hc}{W}\right)^3 - 12.3 \left(\frac{hc}{W}\right)^4 + 0.459 \sigma_{K-N} N_A \right] \quad (1.14)$$

ここで、 $\rho_{\text{Ti}}$  はチタンの密度 ( $4.50 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ) である。

## 1.4.4 X線回折実験装置

図 1.18 に、本研究に用いた白色 X 線測定システムの概略図を示す。まず、非常に高速の電子をモリブデン (molybdenum, Mo) のターゲットに衝突させ白色 X 線を発生させる。発生した白色 X 線を発散角  $0.16^\circ$  のソーラスリット (soller slit) に通し平行ビームにして試料に照射する。試料で回折した X 線を、再びソーラスリットに通し平行ビームとし、半導体検出器 (solid-state semiconductor detector, SSD) に入射させ、その X 線エネルギーに比例した高さの電圧パルスに変換する。その後、電圧パルスの高さに応じて多重波高分析器 (multi channel analyzer, MCA) により、4096 に分割されたチャンネルにカウントされ、このカウント数が X 線強度である。

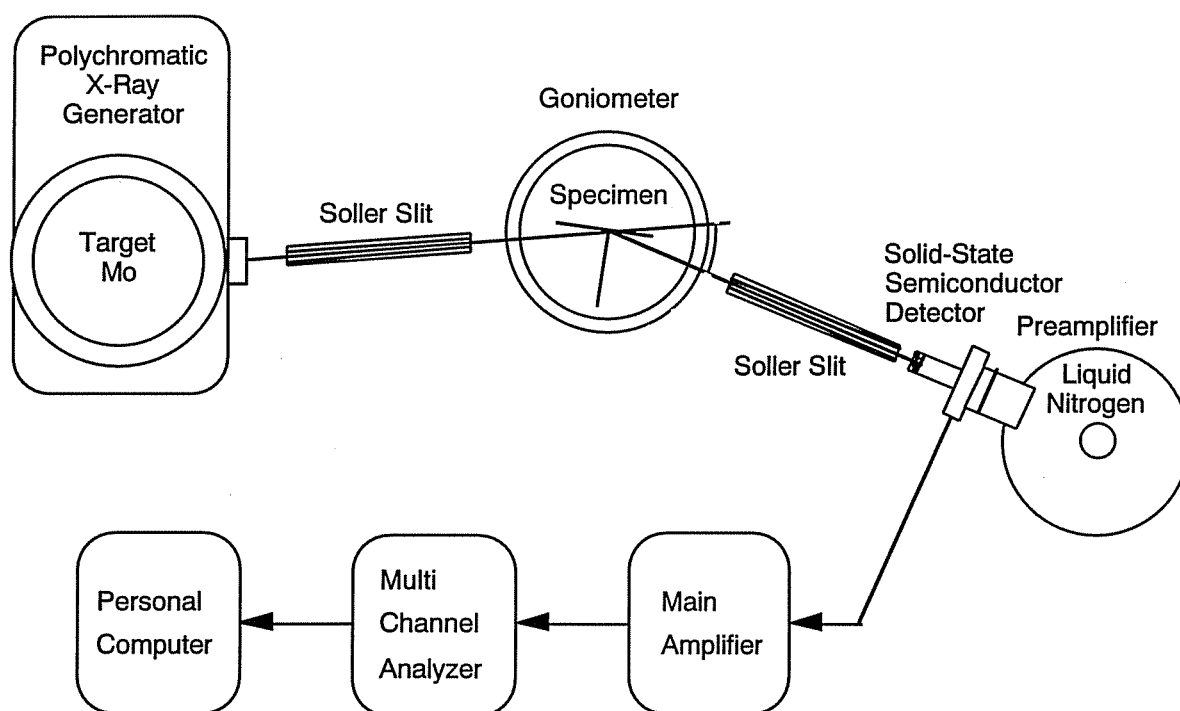


Fig. 1.18 Polychromatic X-ray system

## 1.4.5 X線の弾性定数

一般に、物質は多結晶体である。多結晶体は多くの結晶粒からなる。一つの結晶粒は単結晶である。多結晶体内があらゆる方向の結晶粒の集合体である場合、多結晶体の弾性定数は、単結晶の各方向の弾性定数を平均した値である。しかしX線応力測定の場合、多結晶体内の特定の方向の結晶格子ひずみを測定し、その値から多結晶体全体の応力を算出する。結晶粒自身が異方性を呈する場合、多結晶体と結晶格子のひずみが異なる場合がある。そのため結晶格子ひずみと多結晶体の応力の関係をX線の弾性定数で表し、一般の弾性定数と区別する。

X線の弾性定数を算出するために、結晶粒の配置条件として、VoigtモデルやReussモデルが提唱されている。Voigtモデルは各結晶粒が並列に配列し、ひずみを一定としたモデルである。Reussモデルは各結晶粒が直列に配列し、応力を一定としたモデルである。また実際の材料により近づけるために両者のモデルを混合したKrönerモデルが提唱されている。

以下に、上記の3つのモデルによるX線の弾性定数を弾性コンプライアンス定数( $s_{ij}; i, j = 1, \sim, 6$ )を用いて示す。

## (i) Voigtモデル (ひずみ一定)

$$\begin{aligned} \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{Voigt} &= \frac{1}{2}(2s_{11} - s_{12} - s_{13}) - \frac{1}{6}(5s_{11} - s_{12} - 5s_{13} + s_{33} - 3s_{44}) \\ &+ \frac{3}{10}(s_{11} - 2s_{13} + s_{33} - s_{44}) \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\nu}{E}\right)_{Voigt} &= \frac{1}{2}(s_{12} + s_{13}) + \frac{1}{6}(s_{11} - s_{12} - s_{13} + s_{33} - s_{44}) \\ &- \frac{1}{10}(s_{11} - 2s_{13} + s_{33} - s_{44}) \end{aligned} \quad (1.16)$$

(ii) Reuss モデル (応力一定)

$$\begin{aligned} \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{Reuss} &= \frac{1}{2}(2s_{11} - s_{12} - s_{13}) - \frac{1}{2}(5s_{11} - s_{12} - 5s_{13} + s_{33} - 3s_{44}) \\ &\quad + \frac{3}{2}(s_{11} - 2s_{13} + s_{33} - s_{44}) w^4 \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\nu}{E}\right)_{Reuss} &= \frac{1}{2}(s_{12} + s_{13}) + \frac{1}{2}(s_{11} - s_{12} - s_{13} + s_{33} - s_{44}) w^2 \\ &\quad - \frac{1}{2}(s_{11} - 2s_{13} + s_{33} - s_{44}) w^4 \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$(u, v, w) = \frac{2}{\sqrt{4\lambda^2(h^2 + hk + k^2) + 3l^2}} \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda h, \lambda k + \frac{\lambda h}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}l\right) \quad (1.19)$$

$$\lambda = \frac{c}{a} \quad (1.20)$$

(iii) Kröner モデル

$$\left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{Kröner} = \chi \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{Voigt} + (1-\chi) \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{Reuss} \quad (1.21)$$

$$-\left(\frac{\nu}{E}\right)_{Kröner} = -\chi \left(\frac{\nu}{E}\right)_{Voigt} - (1-\chi) \left(\frac{\nu}{E}\right)_{Reuss} \quad (1.22)$$

ここで、 $\chi$  は混合比である。

実際のハイドロキシアパタイト試料は Voigt モデルと Reuss モデルが混合したものと考えられる。X線の弾性定数は表1.1に示す単結晶の弾性スティフネスを基に  $\chi = 0.5$  とした Kröner モデルを用いて計算した。

Table 1.1 Elastic stiffness and compliance of HAp and Ti single crystal

HAp	Stiffness[16]	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$
	10 <sup>2</sup> GPa	1.399	0.129	0.690	1.795	0.362
	Compliance	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{33}$	$s_{44}$
	1/10 <sup>2</sup> GPa	0.895	0.108	-0.385	0.853	2.76
Ti	Stiffness[17]	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$
	10 <sup>2</sup> GPa	1.62	0.92	0.69	1.81	0.467
	Compliance[17]	$s_{11}$	$s_{12}$	$s_{13}$	$s_{33}$	$s_{44}$
	1/10 <sup>2</sup> GPa	0.959	-0.462	-0.190	0.699	2.14

## 1.5 本研究の背景

最近骨組織と結合する生体活性セラミックスが開発され、インプラント材料としての期待が大きい。しかし、この材料は骨成分のHApから成る脆性材料であるため、金属に比べ機械的信頼性や加工性が劣る。そのためHApは金属基材の表面改質材としての用途が広がっている[1][2]。HApに限らず、セラミックスをコーティングしたインプラントには、コーティング層の割れやはく離が生じやすい。生体内に埋込まれたインプラントでコーティング層に欠陥が生じると、重大な事故となる。それらの欠陥の力学的原因の一つとして、コーティング時に生じた、接合界面近傍の残留応力が考えられる。コーティング層を薄層除去しながら残留応力を測定した報告によると、コーティング層には急激な応力こう配が確認されている[18][19]。さらに、コーティング処理により、金属基材の接合界面近傍に生じた残留応力が、コーティング材の疲労強度に大きな影響を及ぼすことも指摘されている[18]。しかし、セラミックコーティング界面近傍のコーティング層と金属基材の両方に分布する残留応力を、非破壊的にかつ同時に評価した研究は、ほとんど見られない。

広い波長分布を持つ白色X線は、特性X線に比べ強度が弱いものの、透過能が高い短波長を含んでいる。セラミックコーティング材に白色X線を照射すれば、コーティング層とその下の基材の格子面情報を同時に測定することが可能である。また波長領域が広いため、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試料厚さ方向の応力分布の推定が可能である。そこで本論文では、白色X線を用いてHApコーティング層と金属基材の両者に生じた三次元残留応力分布を同時に測定する方法を提案する。

一方、生体骨の無機成分もHApである。生体HApは結晶性を有しているため、人工HApと同様にX線回折が可能である。そのため本論文では、白色X線回折を用いた骨組織の残留応力測定法もあわせて提案する。

生体骨は力学的環境に適応して、その形態や構造を変える性質を持つ[3]-[5]。この現象をリモデリングと呼ぶ。リモデリングを誘引する力学的刺激の一つに「応力」がある[6]。応力に対する生体骨のリモデリングを解明するために様々な研究が行われてきたが、これまでは臨床的な現象論的研究がほとんどであり、そのメカニズムには

未知な点が多い。リモデリングによって骨の形態や構造変化を引き起こすには、比較的長期にわたって骨組織内に応力が分布する必要がある。この場合、リモデリング応力は骨組織内に分布する一種の「残留応力」と考えることができる。この残留応力を非破壊的に評価できれば、骨組織の応力適応メカニズムをより明らかにすることができる。

生体組織における応力調整機能に関し、残留応力の重要性が Fung[20] によって指摘された。これまで生体軟組織である血管壁の残留応力が推定された [21][22]。硬組織、特に骨構造に関しては、田中・安達 [23][24] がひずみゲージをウサギのけい骨に貼付け、ひ骨を切断することでけい骨にひずみが発生することを示した。その結果から、けい骨とひ骨からなる不静定構造のため骨組織に残留応力が内在することを推定した。また、Tanaka et al.[25] は、特性 X 線を用いて、牛大腿骨から切り出したち密骨の残留応力を測定し、その存在を確認した。

白色 X 線は特性 X 線に比べ短波長の X 線を含んでいるため、より深い位置の格子面間隔まで測定される。そのため白色 X 線を利用すれば、骨膜などの線維性表層組織を除去することなく、深層部の皮質骨の残留応力が測定可能である。本手法によると、試料の X 線測定面を何ら加工せず intact な環境で骨組織表面の残留応力が測定される。このことは、今後の骨組織残留応力発生メカニズムを研究する上で大変重要である。



## 1.6 研究の目的と本論文の構成

本研究は、白色X線を利用したHApインプラントおよび生体骨組織の残留応力測定法の提案することを目的とする。本論文では、白色X線によるHAp焼結材の残留応力測定、HApをコーティングしたチタンインプラントの残留応力測定、異方性を考慮した牛大腿骨内の残留応力測定について述べている。

第1章では、本研究の背景としてHApや生体骨組織、X線応力測定法について概説する。

第2章では、HAp焼結材について測定を行い、HApに生じた残留応力の非破壊測定における白色X線回折法の可能性を検討する。二段階加水分解法により生成したHAp粉末を用い、冷間静水圧焼結（CIP）によりHAp焼結材を作製する。さまざまな焼結条件で作製したHAp焼結材の残留応力の試料厚さ方向分布を白色X線を用いて評価する。HAp焼結材の焼結条件と残留応力の関係を考察する。

第3章では、白色X線を用いてHApのコーティング層と金属基材の両者に生じた三次元残留応力分布を非破壊的に同時に測定する方法を提案する。金属基材にはチタンを用いる。前処理としてチタンにサンドブラスト処理を施す。そしてプラズマ溶射によりHApをコーティングして試料を作製する。試料のコーティング層と基材の両者に存在する残留応力を白色X線を用いて測定し、コーティング界面近傍の残留応力を非破壊的に評価する。

第4章では、白色X線による皮質骨の異方性残留応力測定法を示す。骨組織は、その無機成分としてHApを含む。そのためHApの結晶格子ひずみを測定し、その値から骨組織に分布する残留応力を算出することが可能である。皮質骨は、管状の骨単位が配列された構造である。その構造を材料力学的に見ると、一方向に繊維強化された直交異方性材料と見ることができる。そこで白色X線による皮質骨の異方性残留応力測定法を示す。そして、同法により牛大腿骨骨幹部の骨軸方向と円周方向の残留応力分布を確認した結果を報告する。

## 第2章 ハイドロキシアパタイト焼結時に生じる残留応力の測定

### 2.1 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重要である。HAp自体の残留応力を非破壊的に測定した例 [26][27] は極めて少ない。田中ら [27] 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していない。しかしながら、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 [28]。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、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が行われている [29] ~ [31]。白色X線は波長領域が広いため、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。本章では、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、白色X線法を用いて評価した例を示す [32]。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する。

## 2.2 白色X線による応力測定理論

## 2.2.1 X線の減衰を考慮した平均格子ひずみ

試料表面に図2.1に示す測定座標系を設定する。試料表層のR方向のひずみ $\varepsilon_R$ が深さに沿って変化しているとする。このとき回折X線の吸収を考慮すると、測定される格子面(hkl)の平均格子ひずみ $\bar{\varepsilon}_R$ は式(2.1)で表される[29].

$$\bar{\varepsilon}_R = \frac{2\mu(W)}{\sin\theta \cos\psi} \times \int_0^\infty \exp\left[-\frac{2\mu(W)z}{\sin\theta \cos\psi}\right] \varepsilon_R(z) dz \quad (2.1)$$

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

図2.1のR方向のひずみ $\varepsilon_R(z)$ の深さ分布を一次関数で仮定し、それを式(2.2)で表す。

$$\varepsilon_R(z) = a + bz \quad (2.2)$$

ここで、 $a$ 、 $b$ は定数である。

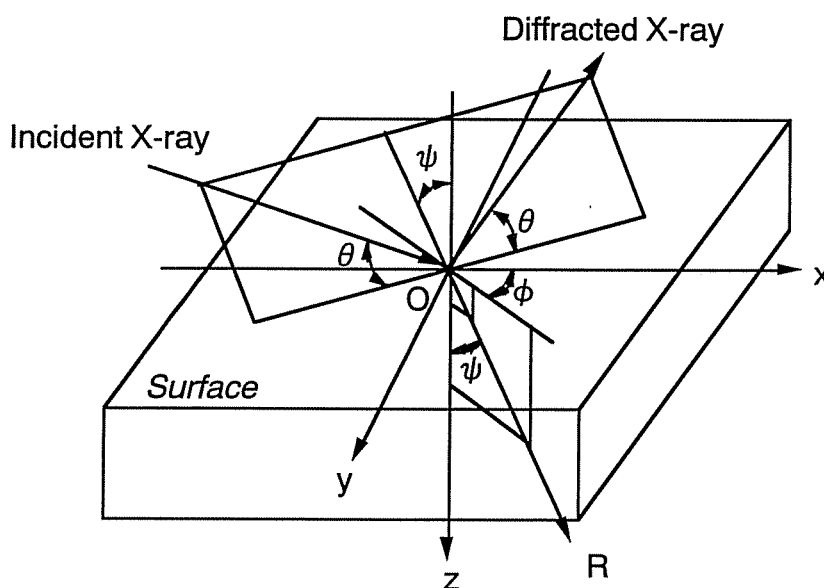


Fig. 2.1 Coordinate system defined on specimen and incident direction of polychromatic X-ray

式(2.1), (2.2)からX線の吸収を考慮した平均格子ひずみは式(2.3)となる.

$$\bar{\varepsilon}_R = a + b \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu(W)} \quad (2.3)$$

式(2.2)と式(2.3)から, 平均格子ひずみに対応する侵入深さは式(2.4)となる.

$$\bar{z}_R = \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu(W)} \quad (2.4)$$

白色X線によれば複数の格子面に関する平均格子ひずみ  $\bar{\varepsilon}_R$  が測定値から式(2.5)で得られる.

$$\bar{\varepsilon}_R = \frac{W_0 - W}{W} \quad (2.5)$$

ここで,  $W$ と $W_0$ 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.

## 2.2.2 厚さ方向への応力分布

試料表層では図2.2に示すよ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  $\phi$ 、試料法線に対する傾き角  $\psi$  の R 方向のひずみ  $\varepsilon_R$  は式(2.6)となる。

$$\varepsilon_R = \frac{1+\nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.6)$$

ここで、 $E$  は縦弾性係数、 $\nu$  はポアソン比、 $\sigma_1$ 、 $\sigma_2$  は主応力である。式(2.6)で傾き角  $\psi = 0^\circ$  とすると  $z$  方向のひずみ  $\varepsilon_z$  が得られ式(2.7)となる。

$$\varepsilon_z = -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (2.7)$$

式(2.7)を式(2.6)に代入して、さらに  $\sigma$  について整理すると式(2.8)が得られる。

$$\sigma(z) = \frac{E}{1+\nu} \frac{\varepsilon_R(z) - \varepsilon_z(z)}{\sin^2 \psi} \quad (2.8)$$

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

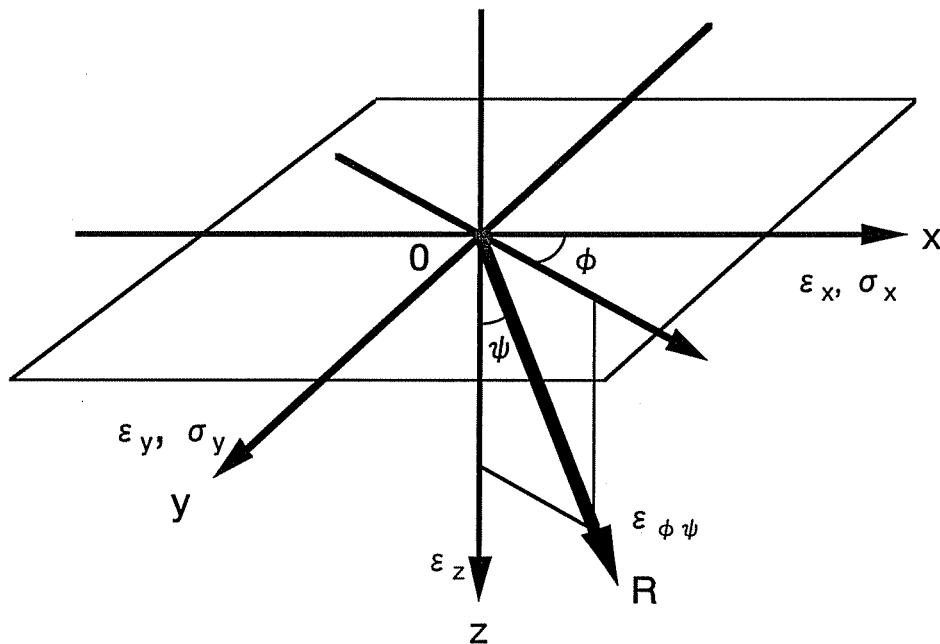


Fig. 2.2 Strain and stress components of plane stress state

## 2.3 実験

### 2.3.1 測定試料

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  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$ ）を用いた。この粉末を金型（ $\phi$  45mm）に 30g 入れ、油圧ポンプを用いて約 20MPa 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 100MPa, 200MPa, 250MPa の 3 通りとした。

CIP 加工後、各試料を雰囲気は空気の焼結炉に入れ、炉内温度を 100°C/hr で上昇させ、各焼結温度で 1 時間保持後、再び 100°C/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°C, 1200°C, 1250°C 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。

## 2.3.2 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。

まず, HAp焼結体を十分乾燥させた後, 乾燥重量を測定する。次に, 真空デシケーターに入れ, 約0.1mmHg以下の雰囲気の中に約30分間置き脱気させる。そして, 脱気した蒸留水を滴下し全体を水中に埋没させ, 約30分後大気圧に戻す。その状態で24時間放置し, 焼結体内の気孔に十分に蒸留水を浸透させた後, 水中重量を測定する。次に, 焼結体を水中から取り出し表面の付着水だけふき取り, 飽水重量を測定する。以上の測定で得られた, 乾燥重量, 水中重量, 飽水重量から, 式(2.9)を用いて相対密度を算出した。

$$\text{相対密度} = \frac{\frac{\text{乾燥重量}}{\text{飽水重量} - \text{水中重量}} \times \text{水の密度}}{\text{理論密度}} \times 100 \quad (2.9)$$

ここで, 蒸留水の密度として0.99623g/cm<sup>3</sup> (水温28℃), HApの理論密度として3.16g/cm<sup>3</sup>[33]を用いた。

同じCIP圧, 焼結条件の試料(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た。

## 2.3.3 X線エネルギーの測定

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2.1に示す。

X線応力測定は、CIP圧が100MPaと250MPa、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、 $\psi = 25^\circ$ 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 $\gamma$ から出る $\gamma$ 線のエネルギーおよび測定試料で回折するMo-K $\alpha$ 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。

Table 2.1 Polychromatic X-ray conditions of stress measurement

Target		Mo	
Tube voltage	(kV)	80	
Tube current	(mA)	140	
Bragg angle $\theta$	(deg.)	5	
Inclination angle $\psi$	(deg.)	0	25
Measurement time	(sec.)	1800	3600



## 2.4 結果と考察

### 2.4.1 相対密度

図2.3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。また各焼結温度で作製したHAp焼結材の断面写真を図2.4に示す。焼結温度が高いほど、結晶粒が大きく成長し、気孔が減少する。

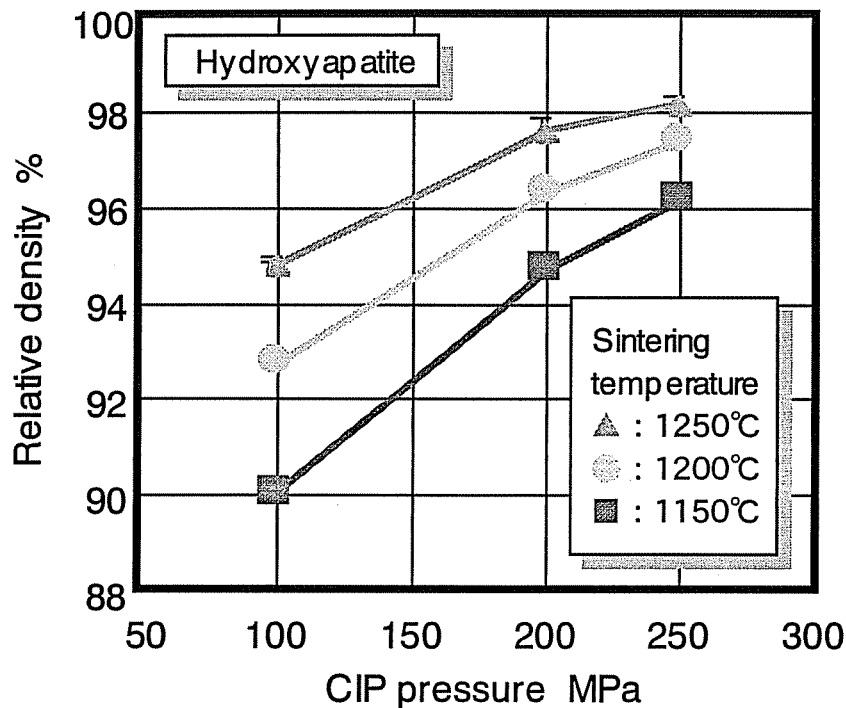
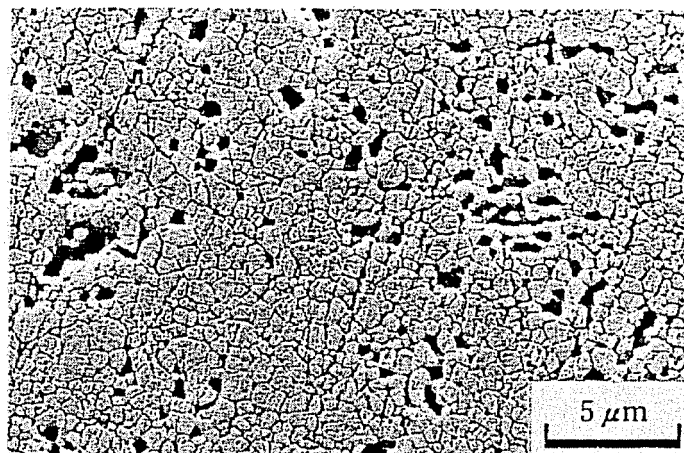
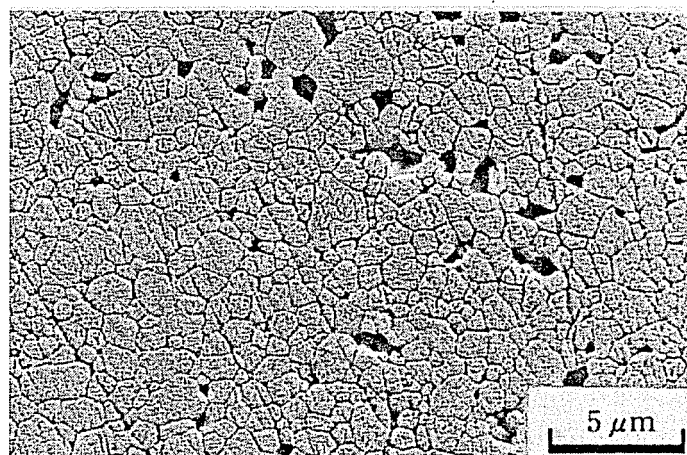


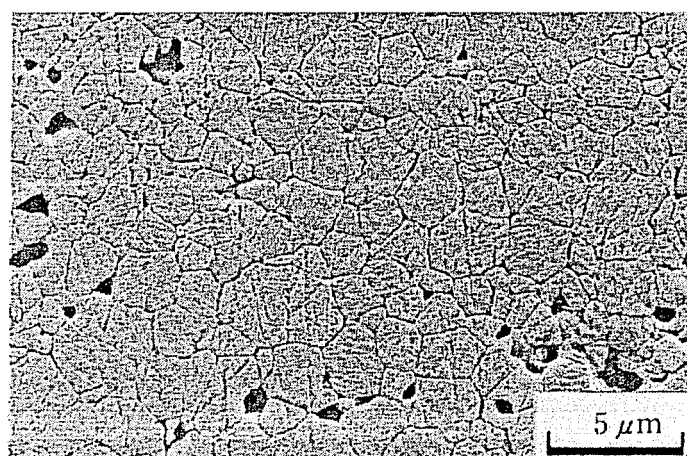
Fig. 2.3 Relation between relative density and CIP pressure



1150°C



1200°C



1250°C

Fig. 2.4 SEM micrographs of cross-section of sintered HAp[9]

## 2.4.2 厚さ方向へのひずみ分布

図2.5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。

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。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2.6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 $\mu\text{m}$ でも50%程度しか減衰していない。

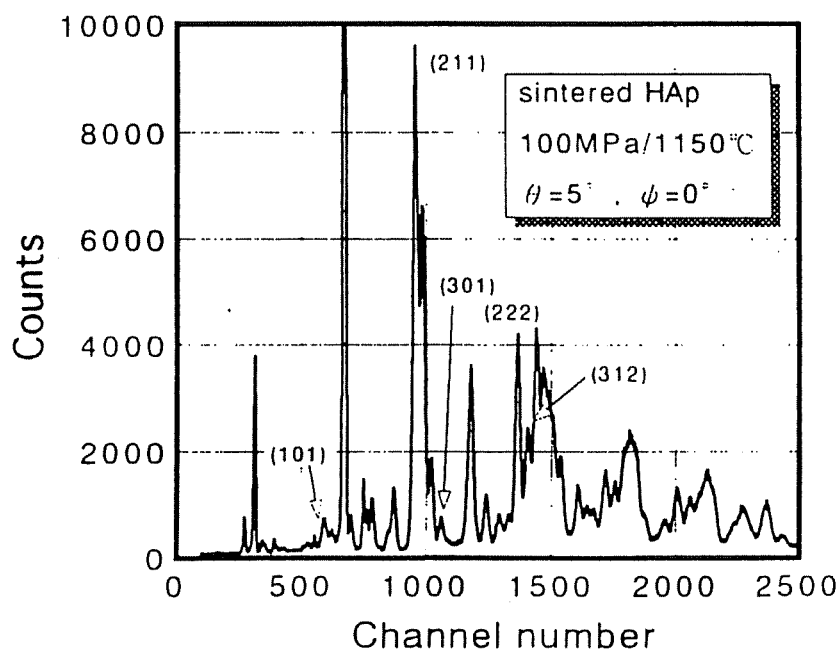


Fig. 2.5 Distribution of diffracted X-ray profile at sintered HAp

応力の算出には、X線の弾性定数がほぼ等しい格子面である(101), (211), (301)面のひずみを用いることとした。X線の弾性定数は、Tan[16]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 $E = 109\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu = 0.30$ 、(211)面は縦弾性係数 $E = 109\text{GPa}$ 、ポアソン比 $\nu = 0.24$ 、(301)面は縦弾性係数 $E = 109\text{GPa}$ 、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2.7～図2.10に示す。いずれの図も、ひずみの測定値と式(2.2)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。

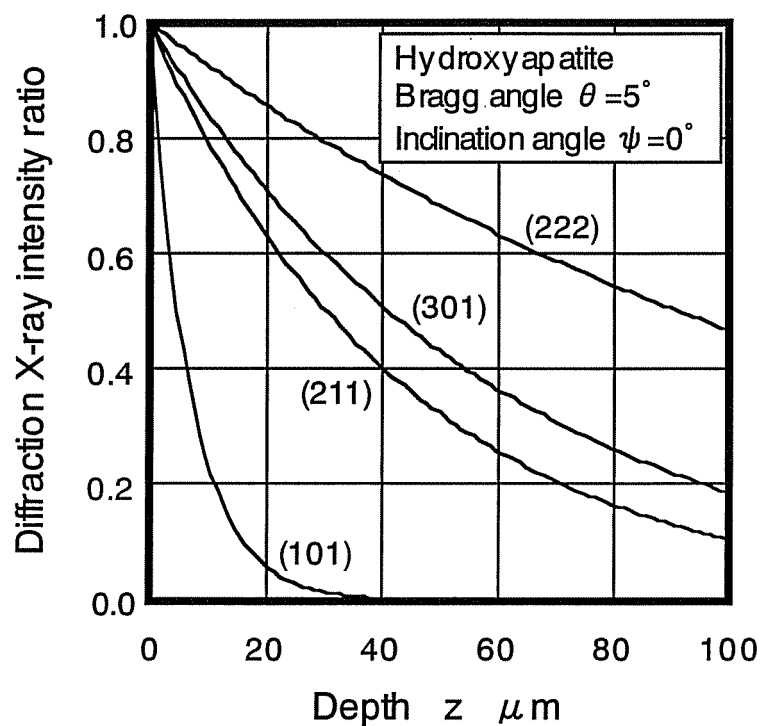


Fig. 2.6 Intensity ratio of diffracted X-ray to incident X-ray

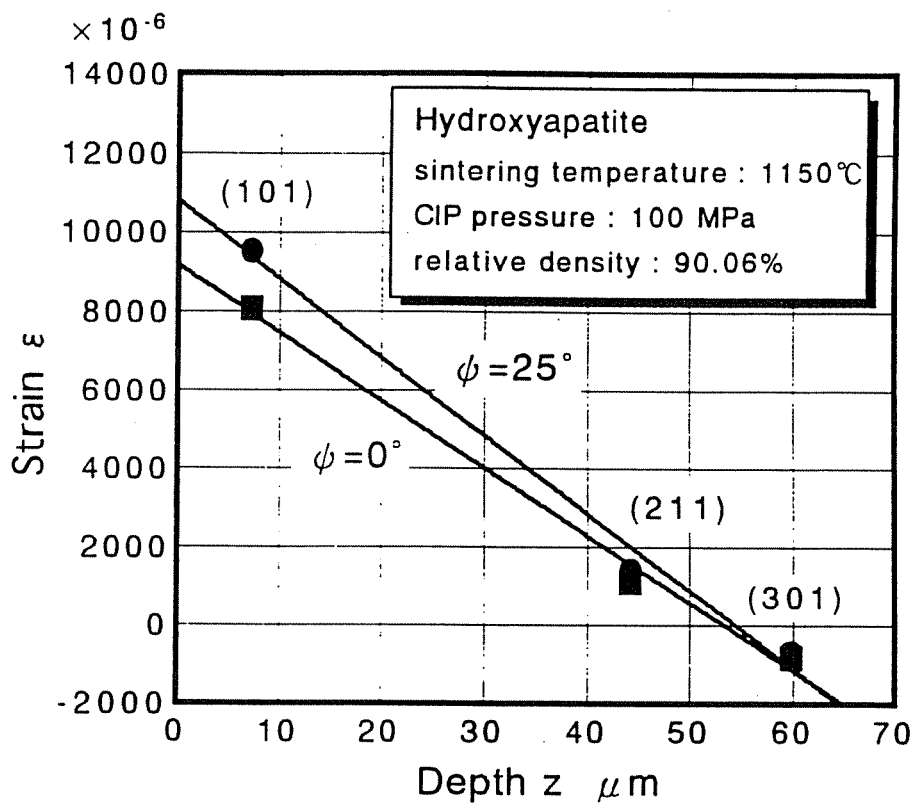


Fig. 2.7 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 100MPa and sintering temperature = 1150°C)

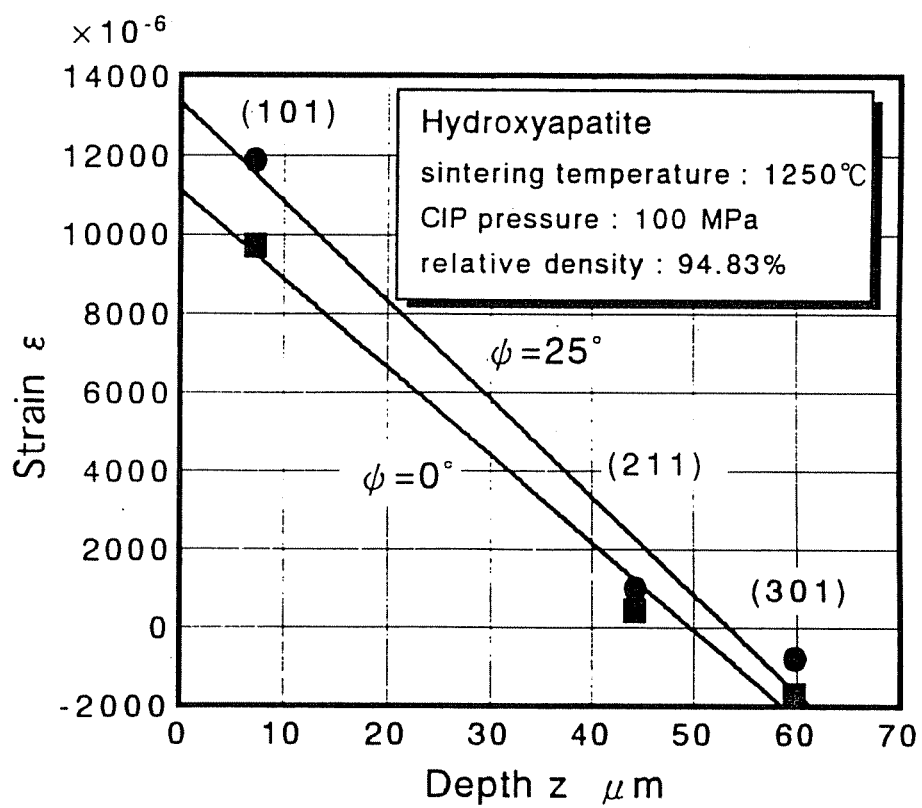


Fig. 2.8 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 100MPa and sintering temperature = 1250°C)

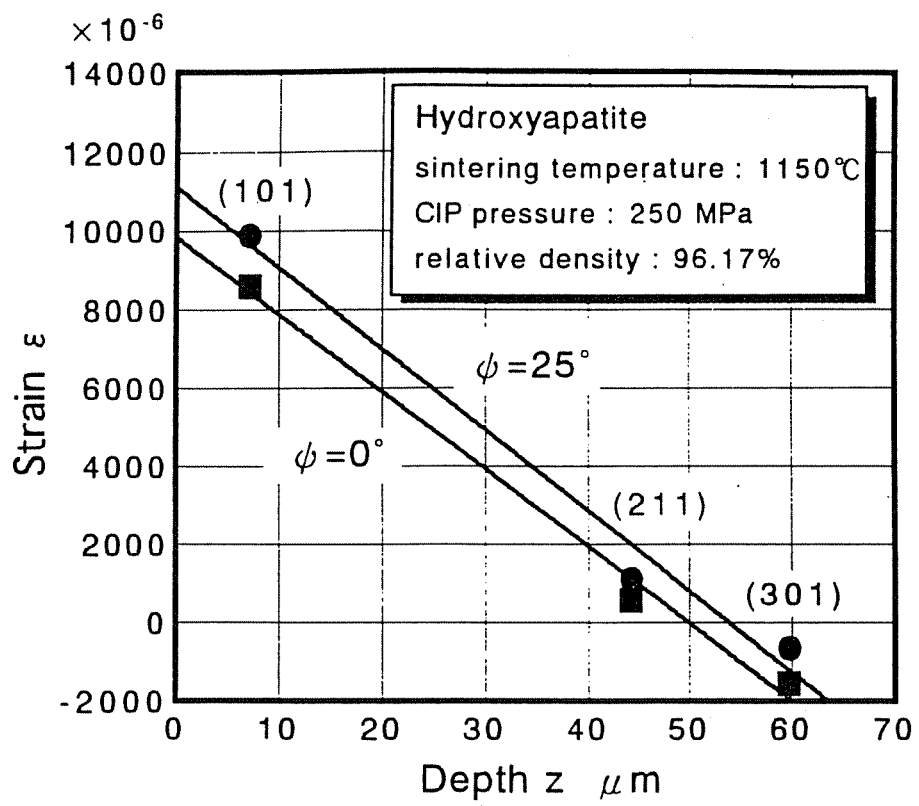


Fig. 2.9 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 250MPa and sintering temperature = 1150°C)

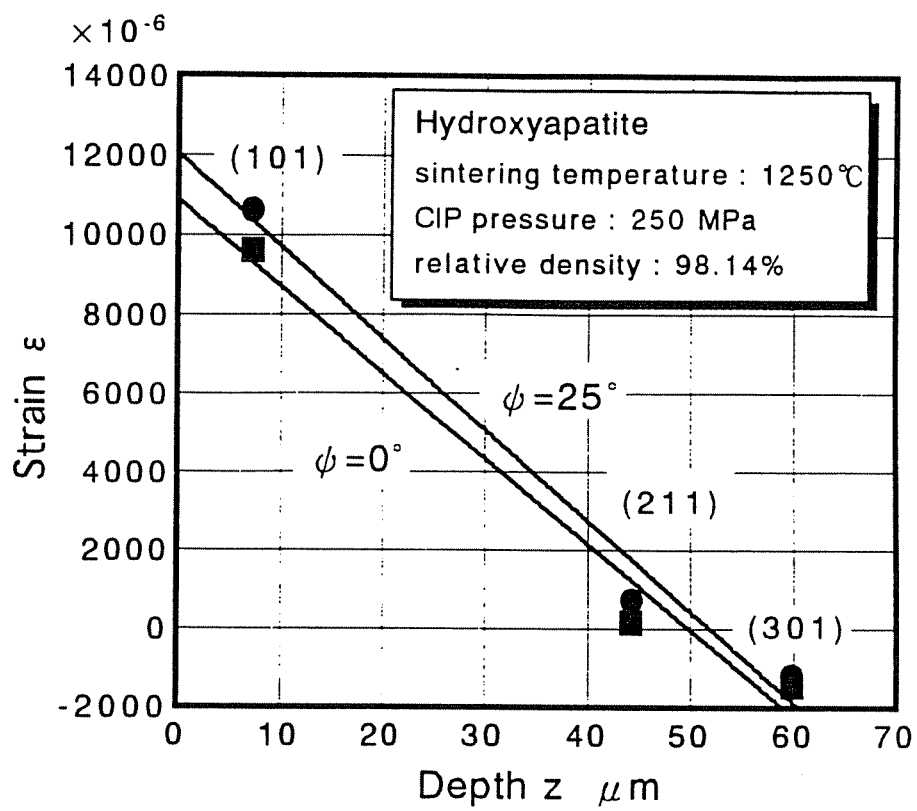


Fig. 2.10 Residual strain distribution along the depth direction in sintered HAp (when CIP pressure = 250MPa and sintering temperature = 1250°C)



## 2.4.3 厚さ方向への残留応力分布

図2.7～図2.10に示したひずみの深さ分布から、式(2.8)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2.11に示す。いずれも表面で引張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(100MPa)で作製した試料の方が高いCIP圧(250MPa)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材料(図中D)の表面の引張残留応力が約560MPa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(100MPa)で作製した試料の方が高いCIP圧(250MPa)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 $-13\text{MPa}/\mu\text{m}$ 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。

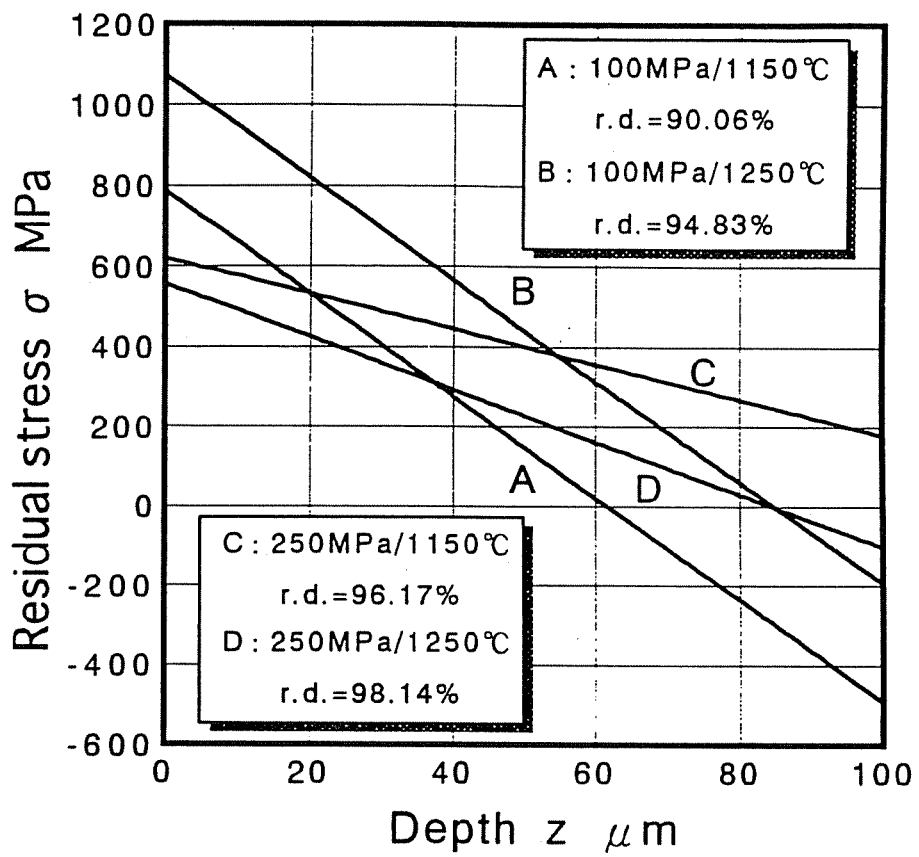


Fig. 2.11 Residual stress distribution along the depth direction in sintered HAp

## 2.5 結 言

本章では、X線回折法によるハイドロキシアパタイト焼結材の残留応力測定について述べた。焼結条件と残留応力の関係を調べるため、CIP圧は100MPa, 200MPa, 250MPaの3通り、焼結温度は1150℃, 1200℃, 1250℃の3通りとして焼結を行った。水中アルキメデス法により、相対密度を測定し、焼結条件との関連性を調べた。そして白色X線を用いて各HAp焼結材の残留応力を測定した。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) 同じ焼結温度ではCIP圧が高いほど相対密度が高く、同じCIP圧では焼結温度が高いほど相対密度が高い。
- (3) HAp焼結試料の表層には、表面で引張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。
- (4) 表面の引張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。
- (5) 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。

## 第3章 ハイドロキシアパタイトをコーティングしたチタンインプラントの残留応力測定

### 3.1 緒言

最近骨組織と結合する生体活性セラミックスが開発され、インプラント材料としての期待が大きい。しかし、この材料は骨成分のハイドロキシアパタイト (HAp) から成る脆性材料であるため、金属に比べ機械的信頼性や加工性が劣る。そのためハイドロキシアパタイトは金属基材の表面改質材としての用途が広がっている [1][2]。

ハイドロキシアパタイトに限らず、セラミックスをコーティングしたインプラントには、コーティング層の割れやはく離が生じやすい。生体内に埋込まれたインプラントでコーティング層に欠陥が生じると、重大な事故となる。それら欠陥の力学的原因の一つとして、コーティング時に生じた、接合界面近傍の残留応力が考えられる。コーティング層を薄層除去しながら残留応力を測定した報告によると、コーティング層には急激な応力こう配が確認されている [18][19]。さらに、コーティング処理により、金属基材の接合界面近傍に生じた残留応力が、コーティング材の疲労強度に大きな影響を及ぼすことも指摘されている [18]。しかしながら、セラミックコーティング界面近傍のコーティング層と金属基材の両方に分布する残留応力を、非破壊的にかつ同時に評価した研究は、ほとんど見られない。

広い波長分布をもつ白色X線は、特性X線に比べ強度が弱いものの、透過能が高い短波長を含んでいる。セラミックコーティング材に白色X線を照射すれば、コーティング層とその下の基材の格子面情報を同時に測定することが可能である。白色X線を用いて、窒化チタンをSUS316にコーティングした場合のコーティング界面近傍の残留応力測定法を報告した例がある [34]。この例では、深さ方向の残留応力分布は平面応力状態を保つ薄層が積層されているとして計算している。

本章では、白色X線を用いてハイドロキシアパタイトのコーティング層と金属基材の両者に生じた三次元残留応力を同時に測定する方法を提案する [35]。金属基材にはチタン (Ti) を用いた。まずチタンにサンドブラスト処理を施した。そしてプラズマ溶射によりハイドロキシアパタイトをコーティングして試料を作製した。試料のコー

ティング層と基材の両者に存在する残留応力を測定し,コーティング界面近傍の残留応力を非破壊的に評価した.

## 3.2 白色X線を利用したコーティング界面残留応力測定理論

## 3.2.1 X線の減衰を考慮した平均格子ひずみ

コーティング試料表面に図3.1に示す測定座標系を定義する。試料に白色X線をx軸から $\phi$ の方向にBragg角 $\theta$ ，傾き角 $\psi$ の側傾法[36]で入射する。強度 $I_0$ のX線は，指数関数的に減衰しながら試料内部に侵入し，表面に戻る。このとき，コーティング層内部で回折するX線の強度 $I_R^c$ は，X線のエネルギーを $W$ ，線吸収係数を $\mu^c(W)$ ，反射係数を $\kappa^c$ とすると，式(3.1)で表される[29].

$$I_R^c(W, z) = \kappa^c I_0 \exp \left[ -\frac{2\mu^c(W)z}{\sin\theta \cos\psi} \right] \quad (3.1)$$

また，基材内部まで侵入し，回折して表面に戻るX線の強度 $I_R^s$ は，X線のエネルギーを $W$ ，線吸収係数を $\mu^s(W)$ ，反射係数を $\kappa^s$ ，コーティング層の厚さを $t$ とすると式(3.2)で表される。

$$I_R^s(W, z) = \kappa^s I_0 \exp \left\{ -\frac{2[\mu^c(W)t + \mu^s(W)(z-t)]}{\sin\theta \cos\psi} \right\} \quad (3.2)$$

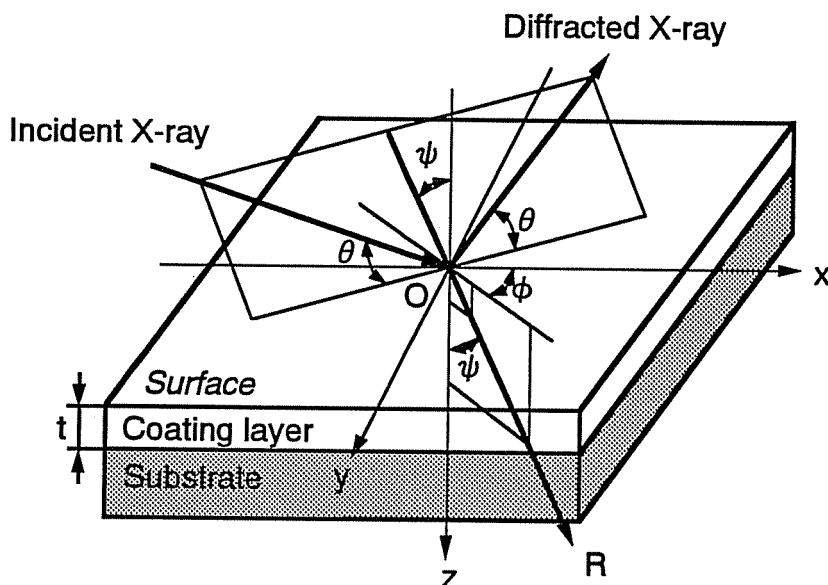


Fig. 3.1 Coordinate system defined on specimen and incident direction of polychromatic X-ray

コーティング層の格子面(hkl)で回折するX線の全強度 $I_t^c$ は式(3.1)の $I_R^c$ をコーティング層の厚さ $t$ 全体にわたって積分することにより得られる。結果として、式(3.3)となる。

$$I_t^c = \int_0^t I_R^c(W, z) dz = \kappa^c I_0 \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^c(W)} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2\mu^c(W)t}{\sin\theta \cos\psi}\right] \right\} \quad (3.3)$$

基材の格子面(hkl)で回折するX線の全強度は、X線侵入深さに対して基材が十分厚いと考え、式(3.2)の $I_R^s$ を $z = t \sim \infty$ の範囲で積分することにより得られ、式(3.4)となる。

$$I_t^c = \int_0^t I_R^c(W, z) dz = \kappa^c I_0 \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^c(W)} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2\mu^c(W)t}{\sin\theta \cos\psi}\right] \right\} \quad (3.4)$$

コーティング層の格子面(hkl)に関して、全回折X線強度 $I_t^c$ に対する回折X線強度 $I_R^c$ の割合 $f^c(z, W)$ は式(3.5)で与えられる。

$$f^c(z, W) = \frac{I_R^c}{I_t^c} = \frac{\exp\left[-\frac{2\mu^c(W)z}{\sin\theta \cos\psi}\right]}{\frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^c(W)} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{2\mu^c(W)t}{\sin\theta \cos\psi}\right] \right\}} \quad (3.5)$$

同様に、基材の格子面(hkl)に関して、全回折X線強度 $I_\infty^s$ に対する、回折X線強度 $I_R^s$ の割合 $f^s(z, W)$ は式(3.6)で与えられる。

$$f^s(z, W) = \frac{I_R^s}{I_\infty^s} = \frac{2\mu^s(W)}{\sin\theta \cos\psi} \exp\left[-\frac{2\mu^s(W)(z-t)}{\sin\theta \cos\psi}\right] \quad (3.6)$$

したがって、コーティング層において、x軸と $\phi$ の角度をなし、試料面法線から $\psi$ 傾いた方向の深さ $z$ における格子面(hkl)のひずみを $\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^c(z)$ とすると、X線の吸収を考慮した格子面(hkl)の平均ひずみ $\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^c$ は、式(3.7)で表される。

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^c = \int_0^t f^c(z, W) \varepsilon_{\phi\psi}^c(z) dz \quad (3.7)$$

同様に，基材における格子面 (hkl) の平均ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^S$  は，式 (3.8) で表される．

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^S = \int_t^\infty f^S(z, W) \varepsilon_{\phi\psi}^S(z) dz \quad (3.8)$$



## 3.2.2 ひずみ分布

X線の波長 $\lambda$ とエネルギー $W$ の間には式(3.9)の関係がある.

$$\lambda = \frac{hc}{W} \quad (3.9)$$

ここで,  $h$ はPlanck定数,  $c$ は光速度を表す.

また, X線回折の基本式として, 式(3.10)で示されるBraggの条件がある.

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.10)$$

ここで,  $d$ は結晶の格子面間隔,  $\theta$ はBragg角である. 式(3.9), (3.10)より, 格子面間隔 $d$ は式(3.11)で表される.

$$d = \frac{hc}{2 \sin\theta W} \quad (3.11)$$

コーティング処理によって応力こう配が生じた試料のコーティング層のひずみ分布を, 深さに対する一次関数で近似する. また基材のひずみ分布は指数関数で近似する. それぞれ式(3.12), (3.13)で表される.

$$\varepsilon_{\phi\psi}^C(z) = \alpha + \beta z \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_{\phi\psi}^S(z) = \xi + \zeta \exp[-\eta(z-t)] \quad (3.13)$$

ここで $\alpha$ ,  $\beta$ および $\xi$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ は定数である. コーティング層における平均ひずみは, 式(3.12)を式(3.7)に代入すると式(3.14)で得られる.

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^C = \alpha + \beta \left\{ \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(W)} + \frac{t}{1 - \exp\left[\frac{2\mu^C(W)}{\sin\theta \cos\psi} t\right]} \right\} \quad (3.14)$$

同様に, 基材における平均ひずみは, 式(3.13)を式(3.8)に代入すると式(3.15)で得られる.

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^S = \xi + \zeta \frac{\frac{2\mu^S(W)}{\sin\theta \cos\psi}}{\frac{2\mu^S(W)}{\sin\theta \cos\psi} + \eta} \quad (3.15)$$

有ひずみ，無ひずみ試料の格子面 (hkl) の格子面 (hkl) の格子面間隔をそれぞれ  $d$ ， $d_0$  とすると，平均ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}$  は式 (3.16) で表される。

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi} = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (3.16)$$

この式に式 (3.11) を代入すると平均ひずみは，式 (3.17) で計算される。

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi} = \frac{W_0 - W}{W} \quad (3.17)$$

ここで  $W_0$  は無ひずみ試料で回折する X 線エネルギーである。

コーティング層における平均ひずみに対応する侵入深さ  $\bar{z}_{\phi\psi}^C$  は，式 (3.12) と (3.14) を等しくおくことにより，式 (3.18) で表される。

$$\bar{z}_{\phi\psi}^C = \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(W)} + \frac{t}{1 - \exp\left[\frac{2\mu^C(W)}{\sin\theta \cos\psi} t\right]} \quad (3.18)$$

同様に，基材における平均ひずみに対応する侵入深さ  $\bar{z}_{\phi\psi}^S$  は，式 (3.13) と (3.15) を等しくおくことにより，式 (3.19) で表される。

$$\bar{z}_{\phi\psi}^S = \frac{1}{\eta} \ln \left[ 1 + \eta \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^S(W)} \right] + t \quad (3.19)$$

白色 X 線による測定では，同時に複数の格子面 (hkl) の平均ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}$  と線吸収係数  $\mu(W)$  が求められる。したがって，最小二乗法を用いて式 (3.12) の定数  $\alpha$ ， $\beta$  および式 (3.13) の定数  $\xi$ ， $\zeta$ ， $\eta$  を決めることができれば，コーティング層および基材のひずみの深さ分布を決定することができる。また，コーティング処理前の試料については  $t=0$  とすることで，コーティング材の基材と同様にひずみの深さ方向分布を求めることができる。

## 3.2.3 三次元応力の算出

図3.1に示した座標系において、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ の方向余弦をもつ方向のひずみを $\varepsilon$ とすれば、6個のひずみ成分との間に式(3.20)の関係が成り立つ。

$$\varepsilon = l^2\varepsilon_x + m^2\varepsilon_y + n^2\varepsilon_z + lm\gamma_{xy} + mn\gamma_{yz} + nl\gamma_{zx} \quad (3.20)$$

したがって、独立な6方向のひずみ $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 6$ )を測定すれば、ひずみの6成分が求められる。測定方向を表3.1のようにとると[37]、ひずみの6成分と各方向のひずみの関係は式(3.21)で与えられる。

$$\varepsilon_x = \frac{(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) - 2n^2\varepsilon_1}{2l^2}$$

$$\varepsilon_y = \frac{(\varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 2n^2\varepsilon_1}{2l^2}$$

$$\varepsilon_z = \varepsilon_1$$

$$\gamma_{xy} = \frac{1}{2l^2} \left\{ \sqrt{2} [(\varepsilon_3 + \varepsilon_5) - (\varepsilon_2 + \varepsilon_4)] + [4\varepsilon_6 - (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5)] \right\}$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\varepsilon_4 - \varepsilon_5}{2nl}$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{2nl} \quad (3.21)$$

Table 3.1 Measurement direction

Measurement direction $i$	$\phi_i$ deg.	$\psi_i$ deg.	$l_i$	$m_i$	$n_i$
1	0	0	0	0	1
2	0	$\psi$	$\sin \psi$	0	$\cos \psi$
3	180	$\psi$	$-\sin \psi$	0	$\cos \psi$
4	90	$\psi$	0	$\sin \psi$	$\cos \psi$
5	270	$\psi$	0	$-\sin \psi$	$\cos \psi$
6	45	$\psi$	$\sin \psi / 2^{0.5}$	$\sin \psi / 2^{0.5}$	$\cos \psi$

ただし、ここで  $l = \sin \psi$ ,  $n = \cos \psi$  である。

式(3.21)から三次元応力を算出するために、試料は均質等方弾性体と仮定する。この場合、式(3.21)を一般化フックの法則に代入すれば、6個の応力成分と6方向のひずみの関係が得られる。

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= \frac{\nu E}{2l^2(1+\nu)(1-2\nu)} [(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 4\varepsilon_1] \\
 &\quad + \frac{E}{2l^2(1+\nu)} [(\varepsilon_2 + \varepsilon_3) - 2\varepsilon_1] + \frac{E}{(1-2\nu)} \varepsilon_1 \\
 \sigma_y &= \frac{\nu E}{2l^2(1+\nu)(1-2\nu)} [(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 4\varepsilon_1] \\
 &\quad + \frac{E}{2l^2(1+\nu)} [(\varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 2\varepsilon_1] + \frac{E}{(1-2\nu)} \varepsilon_1 \\
 \sigma_z &= \frac{\nu E}{2l^2(1+\nu)(1-2\nu)} [(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5) - 4\varepsilon_1] + \frac{E}{(1-2\nu)} \varepsilon_1 \\
 \tau_{xy} &= \frac{E}{4l^2(1+\nu)} \left\{ \sqrt{2} [(\varepsilon_3 + \varepsilon_5) - (\varepsilon_2 + \varepsilon_4)] + [4\varepsilon_6 - (\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5)] \right\} \\
 \tau_{yz} &= \frac{E}{4nl(1+\nu)} (\varepsilon_4 - \varepsilon_5) \\
 \tau_{zx} &= \frac{E}{4nl(1+\nu)} (\varepsilon_2 - \varepsilon_3) \tag{3.22}
 \end{aligned}$$

式(3.22)中、 $E$ は縦弾性定数、 $\nu$ はポアソン比である。以上のことにより、6方向のひずみ  $\varepsilon_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 6$ ) を測定すれば、式(3.22)から三次元応力分布が得られる。

## 3.2.4 境界条件の考慮

試料表層部では三次元応力場を仮定しているが、表面 ( $z=0$ ) では式(3.23)の境界条件を満足していなければならない。

$$\sigma_z(0) = \tau_{yz}(0) = \tau_{zx}(0) = 0 \quad (3.23)$$

式(3.23)を式(3.22)に代入して整理すると、表面の各ひずみ成分には式(3.24a)～(3.24d)の関係が成り立つ。

$$\varepsilon_2(0) = \varepsilon_3(0) \quad (3.24a)$$

$$\varepsilon_4(0) = \varepsilon_5(0) \quad (3.24b)$$

$$\varepsilon_2(0) + \varepsilon_4(0) = \left(2 - \frac{1+\nu}{\nu} l^2\right) \varepsilon_1(0) \quad (3.24c)$$

$$\varepsilon_6(0) = \frac{1}{E} \left[ \frac{l^2}{2} - \nu \left( \frac{l^2}{2} + n^2 \right) \right] [\sigma_x(0) + \sigma_y(0)] + \frac{1+\nu}{E} l^2 \tau_{xy}(0) \quad (3.24d)$$

$\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_6$ の深さ分布を求める際にこれら表面の関係を考慮しなければならない。ただし、 $\varepsilon_6(0)$ に関する式(3.24d)は応力項を含んでおり、ひずみ分布算出に際しては使用しない。

方向[2]と方向[3]の表面のひずみは、式(3.24a)の関係から等しくなければならない。そこで、表面のひずみは方向[2]と方向[3]の平均とした。このとき、式(3.12)、(3.13)より式(3.25)、(3.26)が成り立つ。

$$\frac{1}{2} [\varepsilon_2^C(0) + \varepsilon_3^C(0)] = \alpha \quad (3.25)$$

$$\frac{1}{2} [\varepsilon_2^S(0) + \varepsilon_3^S(0)] = \xi + \zeta \quad (3.26)$$

式(3.25)、(3.26)を整理し、式(3.12)、(3.13)に代入すると、式(3.27)、(3.28)を得る。

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^C = \frac{1}{2} [\varepsilon_2^C(0) + \varepsilon_3^C(0)] + \beta \left\{ \frac{\sin\theta \cos\psi}{2\mu^C(W)} + \frac{t}{1 - \exp\left[\frac{2\mu^C(W)}{\sin\theta \cos\psi} t\right]} \right\} \quad (3.27)$$

$$\bar{\varepsilon}_{\phi\psi}^S = \frac{1}{2}[\varepsilon_2^C(0) + \varepsilon_3^C(0)] - \zeta + \zeta \frac{\frac{2\mu^S(W)}{\sin\theta \cos\psi}}{\frac{2\mu^S(W)}{\sin\theta \cos\psi} + \eta} \quad (3.28)$$

方向 [2], 方向 [3] のそれぞれの測定データを用いて, 式(3.27), (3.28)をポリトープ法によって最小二乗近似することにより, 各方向のひずみの深さ方向分布を求めた.  $\varepsilon_4, \varepsilon_5$ も同様に求めた.  $\varepsilon_1$ は, 表面の値に式(3.24c)を使う他は, 上記の方法と同じである.

## 3.2.5 回折X線エネルギーの決定

白色X線による測定では、図3.2のような複数格子の回折X線カウント分布が得られる。図の縦軸のカウントはX線の強度を示し、横軸のチャンネルはX線のエネルギーを表す。各格子面のピークチャンネル数は、それぞれの回折X線プロファイルが正規分布に従うものと仮定し、最大強度の80%以上の領域を式(3.29)で近似して求めた。

$$CI = \exp(s \cdot CN^2 + t \cdot CN + u) \quad (3.29)$$

ここで、 $CN$ はチャンネル数、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ は定数である。

回折X線のピークエネルギーはチャンネル番号をX線のエネルギーに変換するエネルギー較正式(3.30)を使って求めた。

$$W = p + q \cdot CN \quad (3.30)$$

ここで、 $p$ 、 $q$ は定数であり、ピークエネルギーが明らかな複数の単一スペクトルを測定し決定した。

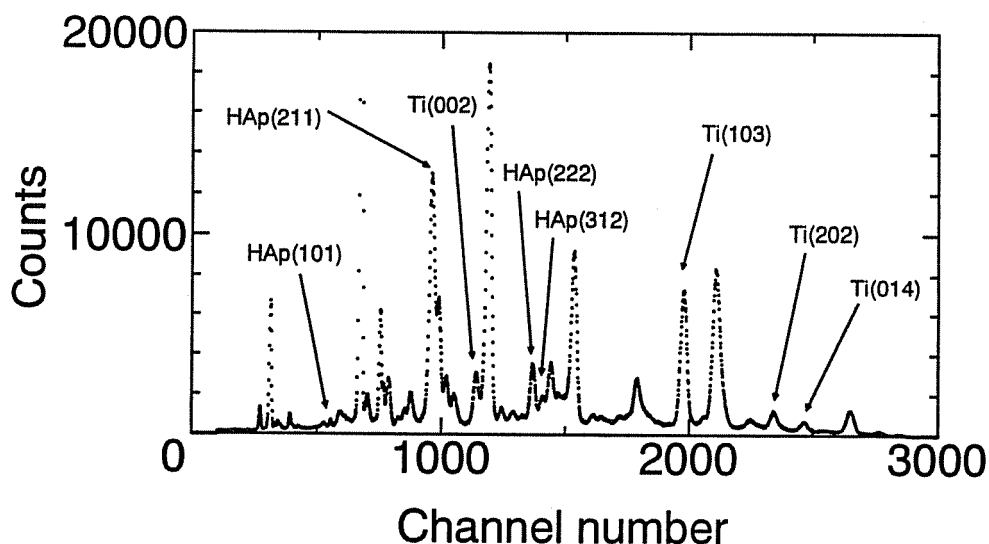


Fig. 3.2 Distribution of diffracted X-ray profile

### 3.3 白色X線による残留応力測定実験

#### 3.3.1 測定試料

基材にはチタンを用いた。チタンの購入母材をフライス盤(牧野フライス精機社製MSA40)を用いて4枚刃(三菱マテリアル社製コーティングF620)で切削した。刃をせん盤用のバイト(三菱マテリアル社製UTI20T)に交換して仕上げを行った。チタン基材の形状を図3.3に示す。チタンの無ひずみ試料は、基材を真空炉中で540℃、30分間保持後徐冷の焼なましをして作製した。なお、どの試料もフライス切削方向をx軸方向とした。

ハイドロキシアパタイトのコーティングはプラズマ溶射法によった。まず、基材とコーティング層の接合性を向上させるために、基材のコーティング表面にサンドブラスト処理を施した。ブラスト装置にニューマ・ブラスター(不二製作所製)を使用し、研削材には褐色アルミナ研削材(昭和電工製モランダムA-43, #80)を用いた。溶射するためのハイドロキシアパタイトには、二段階加水分解法により生成された球状アパタイト粉末を用いた。この球状アパタイト粉末の粒径は50~106 $\mu\text{m}$ である。

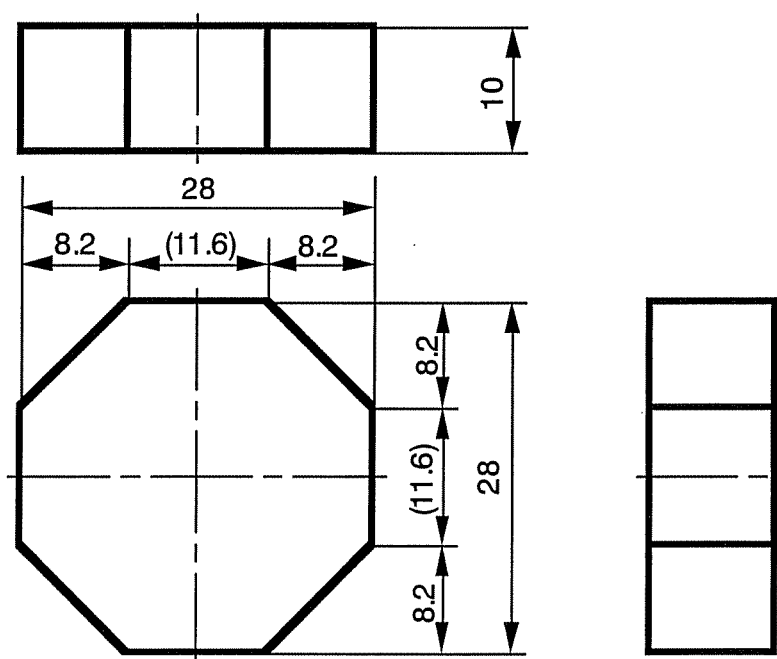


Fig. 3.3 Geometry of substrate specimen



プラズマ溶射装置には、プラズメイト（永田鉄工株式会社製 NT-30: 500A, 37V）を使用した。

プラズマ溶射法では溶融した材料を基材表面に衝突させ膜を形成する。溶射材料であるハイドロキシアパタイトの融点は1250℃以上になる。それゆえコーティング材が付着する基材の界面付近は同程度の高温になっているものと予想される。溶射後の試料は炉内徐冷した。

溶射時間を変え、膜厚の異なる2種類の試料を作製した。コーティング膜厚の測定には渦電流式膜厚計（Fischer社製, Isoscope MP3）を用い、5箇所での測定値の平均を試料のコーティング膜厚とした。測定の結果、コーティング膜厚は52.1と99.9  $\mu$ mであった。

## 3.3.2 X線エネルギーの測定

白色X線応力測定は北海道大学共同利用施設を利用した。白色X線の発生は高エネルギー超強力X線発生装置（理学電機製RU-1000C2），回折X線の検出は固体半導体検出器（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。

無ひずみ，有ひずみの試料の測定環境をできる限り等しくするために，測定は交互に行った。測定する6方向および測定時間は，表3.2に示すように設定した。さらに，各測定の間ごとにAm241-49  $\gamma$ とFe-K  $\alpha$ またはHApで回折するMo-K  $\alpha$ のピークを測定し，エネルギー較正式(3.34)を求めた。本実験では，6方向のひずみを3回測定し，それらの平均値から三次元応力分布を求めた。なお，ハイドロキシアパタイトの無ひずみ試料には溶射される前の粉末試料を用いた。

Table 3.2 Conditions of polychromatic X-rays

Target					Mo		
Tube voltage	kV				80		
Tube current	mA				140		
Measurement direction		1	2	3	4	5	6
Bragg angle $\theta$	deg.				5		
Direction angle $\phi$	deg.	0	0	180	90	270	45
Inclination angle $\psi$	deg.	0			25		
Measurement time sec.	HAp	1800			3600		
	Ti	1200			2400		

### 3.4 結果と考察

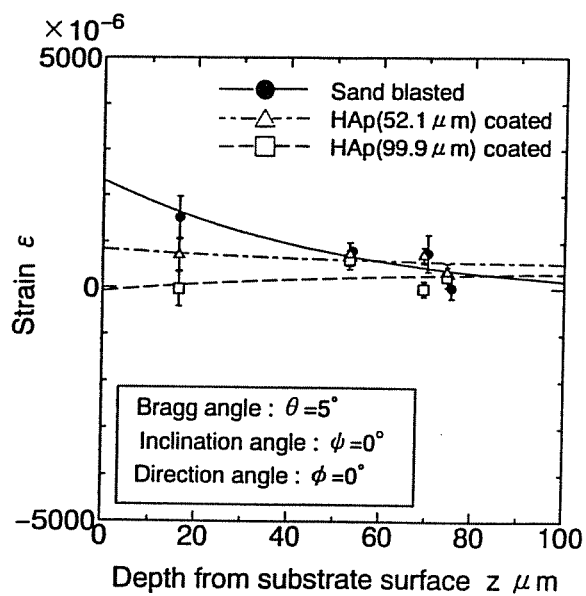
本法によって深さ方向の応力こう配を評価するためには、複数の格子面に関する回折X線データが必要となる。白色X線によるコーティング材の測定では、図3.2に示すように複数の材料の格子面に関する情報が同時に得られる。そのため、測定条件によっては、異種材料からの回折X線のエネルギーに重なりが生じ、ピークエネルギーの算出に支障をきたす。

そこで、本研究では回折X線のピークエネルギーの重なりが少ない格子面を測定に選んだ。HApについては(101), (211), (222), (312)面を、Tiでは(002), (103), (202), (014)面を用いた。

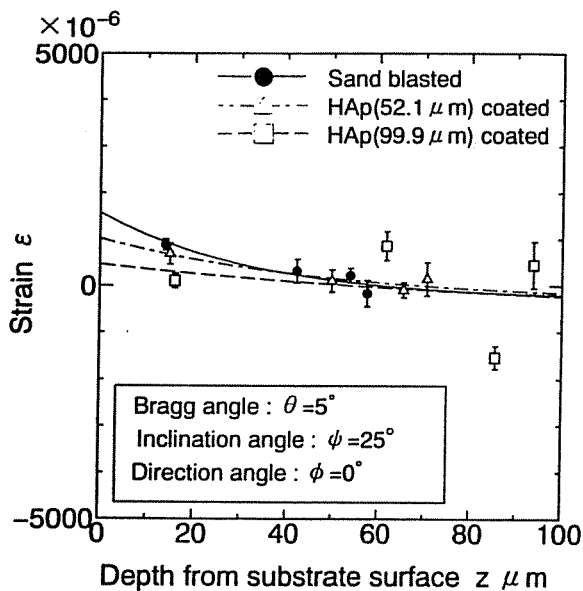
チタン基材およびハイドロキシアパタイトコーティング層のひずみ分布近似の結果を、それぞれ図3.4, 3.5に示す。図中の●, △, □, ○印は、ひずみの深さ方向分布を指数関数近似した場合の各格子面の平均ひずみとそれに対応する侵入深さを表している。サンドブラスト処理を行うことによって表面のひずみが増加していることがわかる。さらに、この基材にハイドロキシアパタイトコーティングを行うとひずみが減少していることがわかる。また、コーティング層に関しては、どちらも急激なひずみこう配の存在を示しており、コーティング表面および接合界面では非常に大きなひずみの値となっている。

各試料について6方向のひずみ分布から深さ方向の三次元的残留応力分布を求めた。コーティング層の残留応力分布を図3.6に示す。コーティング層では、表面で圧縮の残留応力がコーティング界面では引張に変わる急な応力こう配を示している。また、膜厚による応力値の変化はみられず、結果的に膜厚の小さい試料の方が応力こう配が急になっている。

チタン基材の残留応力分布を図3.7, 3.8, 3.9に示す。サンドブラスト処理は硬質粒子を高速で基材に衝突させ、基材の表面積を増大させる。その際基材表面には圧縮変形に伴う圧縮残留応力が発生する。ハイドロキシアパタイトをコーティングすると、チタン基材では、引張残留応力に変化した。また、52.1と99.9  $\mu\text{m}$ のコーティング膜厚をもつそれぞれの試料を比較すると、99.9  $\mu\text{m}$ の膜厚をもつ試料の基材には、52.1  $\mu\text{m}$ の膜厚をもつ試料の基材のおよそ2倍の引張残留応力が生じた。

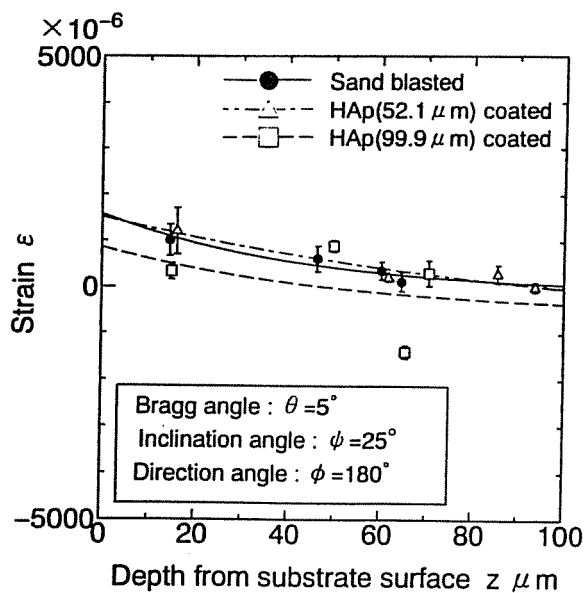


(a)  $\psi = 0^\circ$  ,  $\phi = 0^\circ$

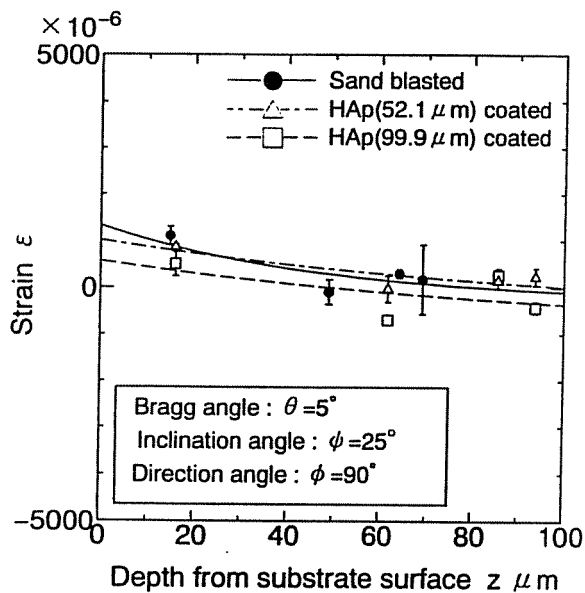


(b)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 0^\circ$

Fig. 3.4 Residual strain distribution along depth direction in substrate titanium

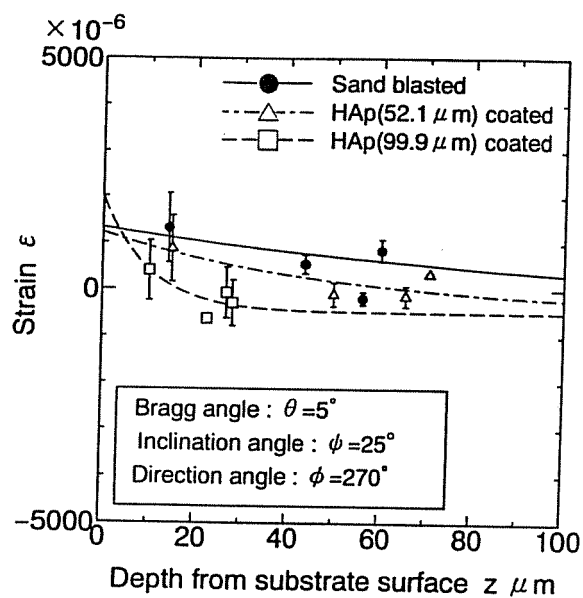


(c)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 180^\circ$

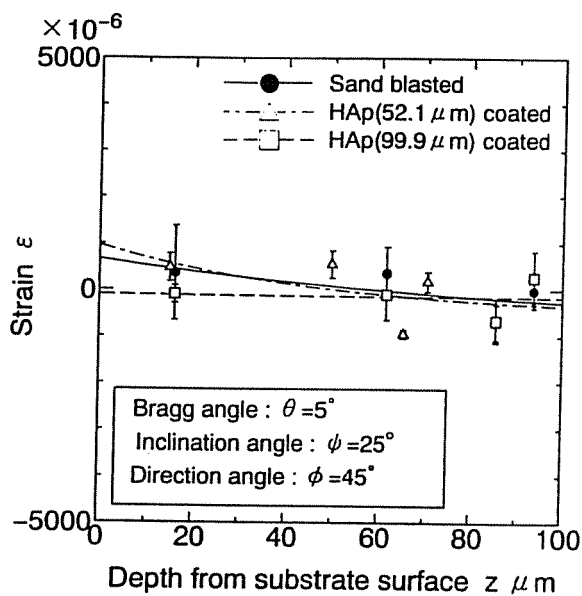


(d)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 90^\circ$

Fig. 3.4 Residual strain distribution along depth direction in substrate titanium

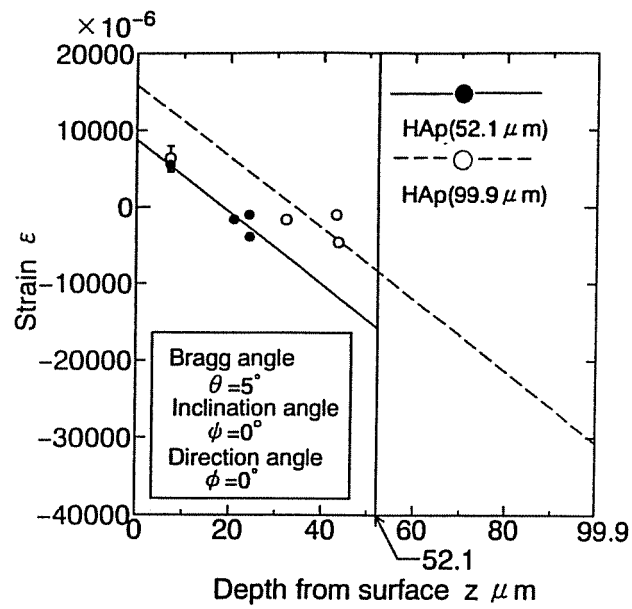


(e)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 270^\circ$

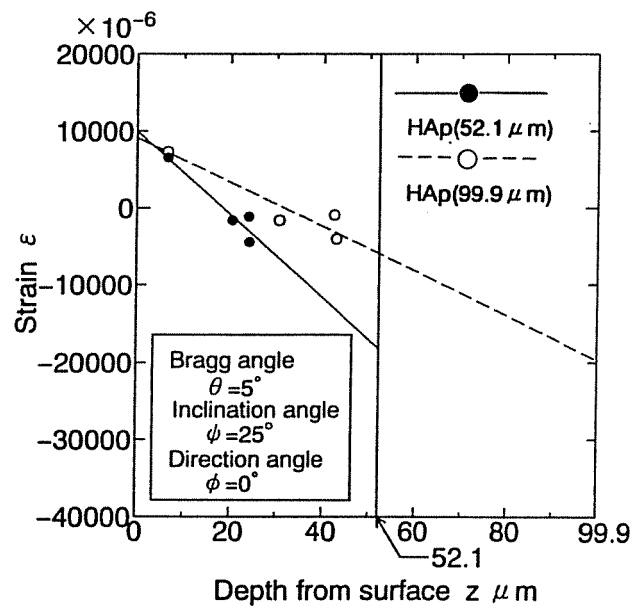


(f)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 45^\circ$

Fig. 3.4 Residual strain distribution along depth direction in substrate titanium

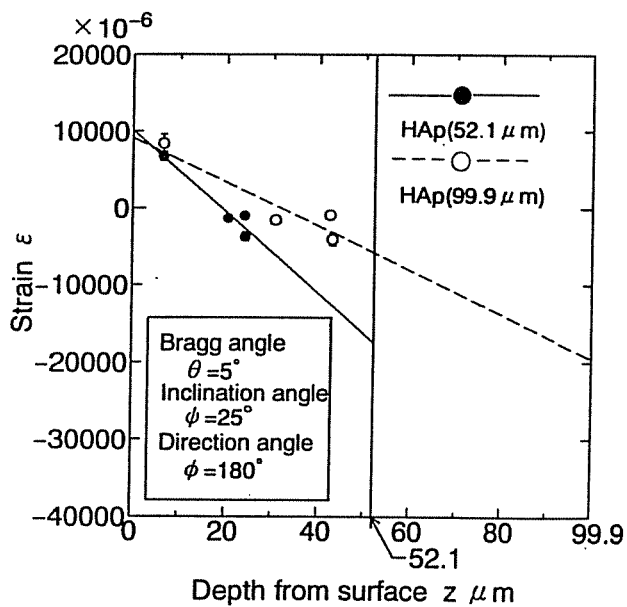


(a)  $\psi = 0^\circ$  ,  $\phi = 0^\circ$

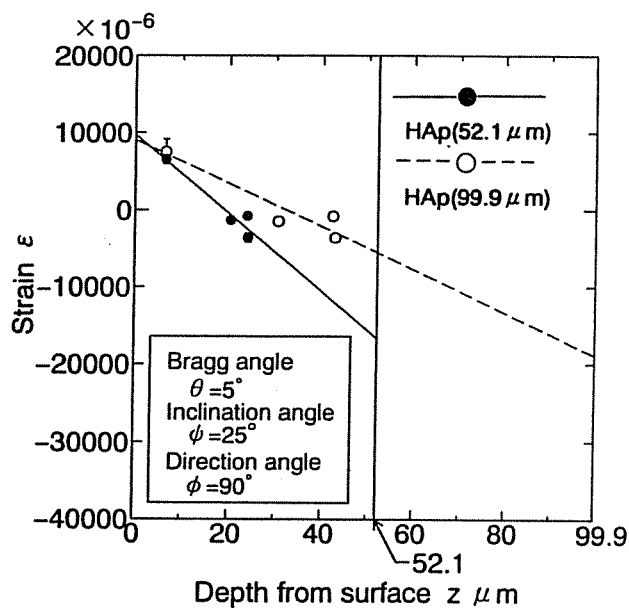


(b)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 0^\circ$

Fig. 3.5 Residual strain distribution along depth direction in coating layer of hydroxyapatite



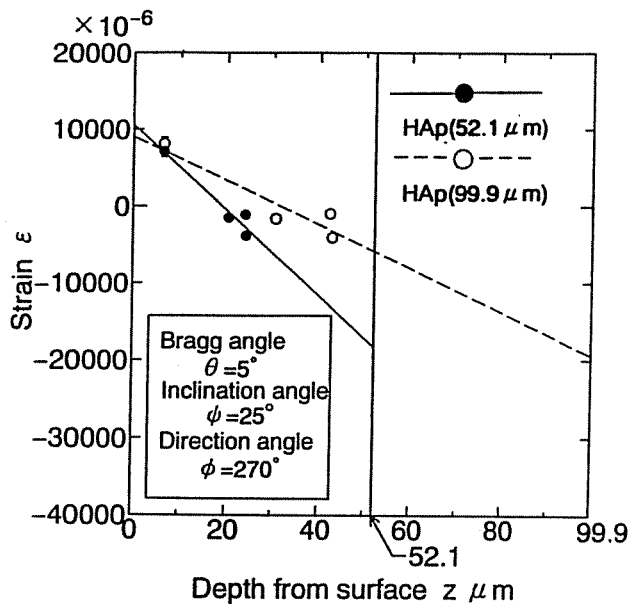
(c)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 180^\circ$



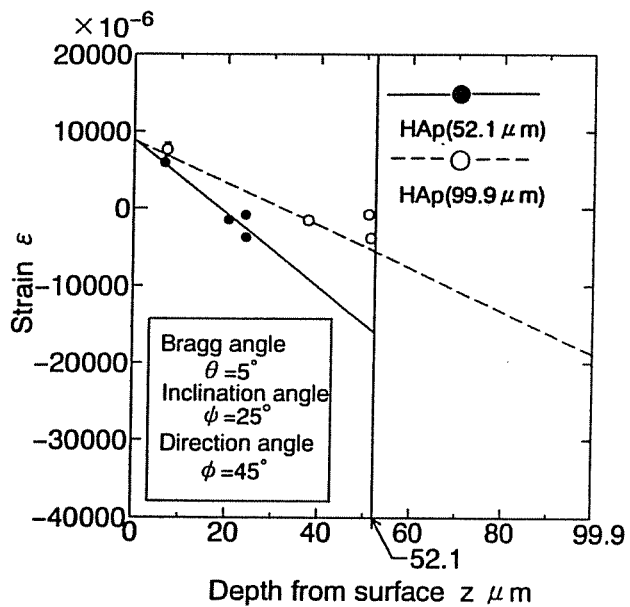
(d)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 90^\circ$

Fig. 3.5 Residual strain distribution along depth direction in coating layer of hydroxyapatite





(e)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 270^\circ$



(f)  $\psi = 25^\circ$  ,  $\phi = 45^\circ$

Fig. 3.5 Residual strain distribution along depth direction in coating layer of hydroxyapatite

この場合、コーティング層の界面にもチタン基材の界面にも引張残留応力が発生し、力の釣り合いが不自然に思われる。本研究の白色X線残留応力測定理論では、式(3.17)で示されるように、試料内部のひずみを、測定対象である試料と無ひずみ状態の試料の回折X線のエネルギー差から求めている。プラズマ溶射時に生じる残留応力を測定するためには、熔融状態の試料を無ひずみ状態とすることが理想的である。しかし、その状態の試料のX線エネルギーを測定することは困難である。そこで、本手法では、チタンの無ひずみ状態は加工し焼鈍後の試料を、ハイドロキシアパタイトの無ひずみ状態は、粉末試料と仮定した。しかし、これらの試料が完全な無ひずみ状態であるとは限らない。図3.6, 3.7, 3.8, 3.9の残留応力は、コーティング層と基材のそれぞれについて、異なったひずみ状態を基準に求めたものである。コーティング層と基材の残留応力値に溶射による相互作用は考慮されていない。

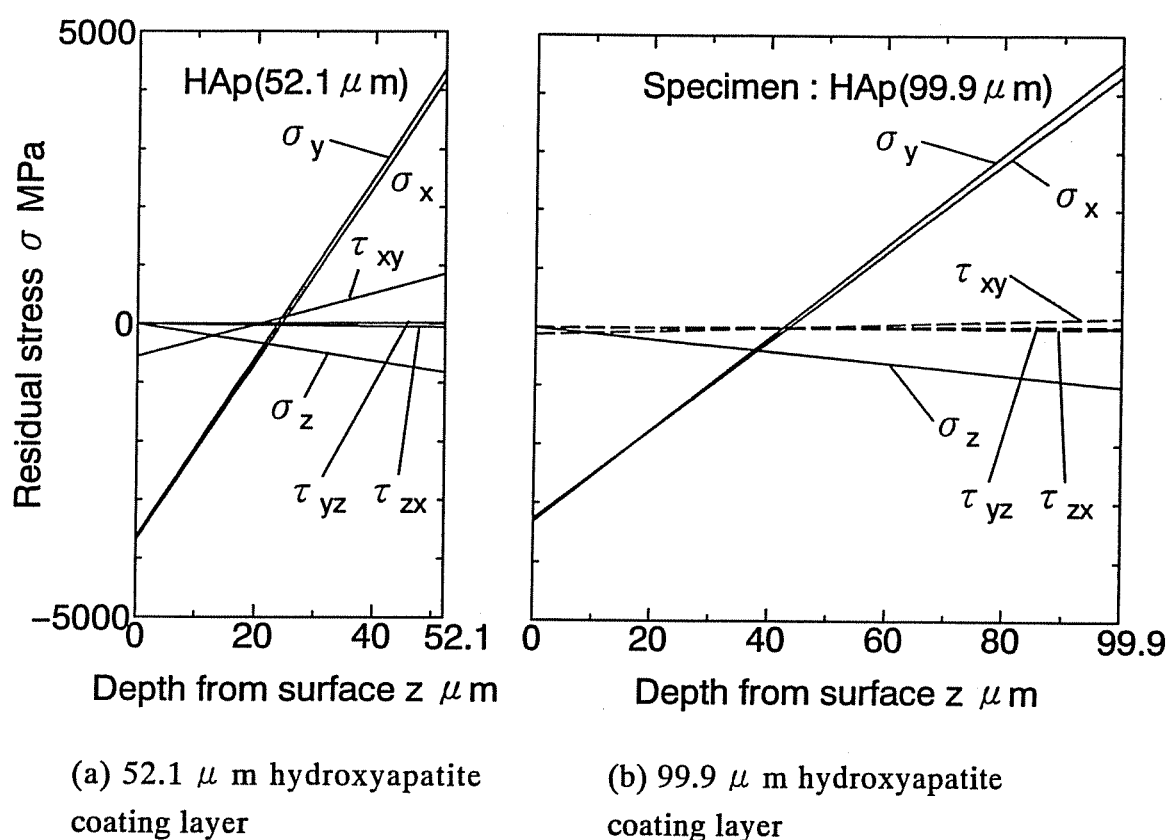


Fig. 3.6 Residual stress distribution along depth direction in coating layer

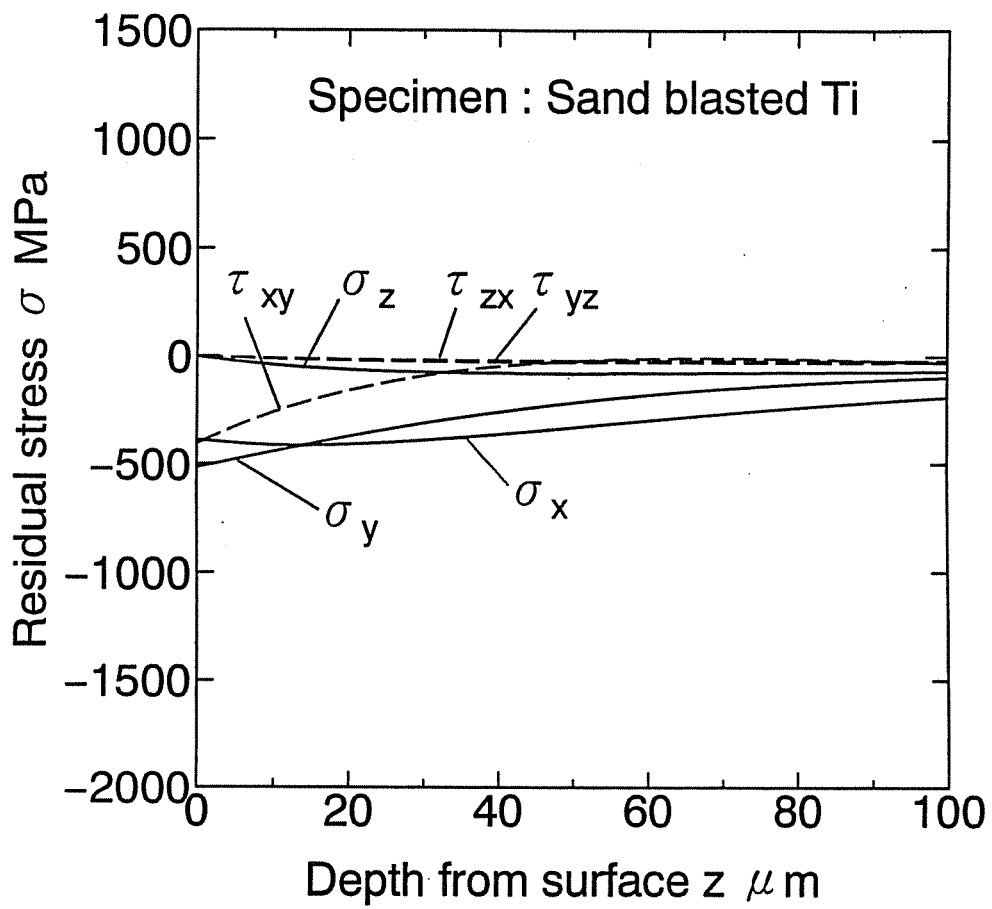


Fig. 3.7 Residual stress distribution along depth direction in sand-blasted substrate titanium

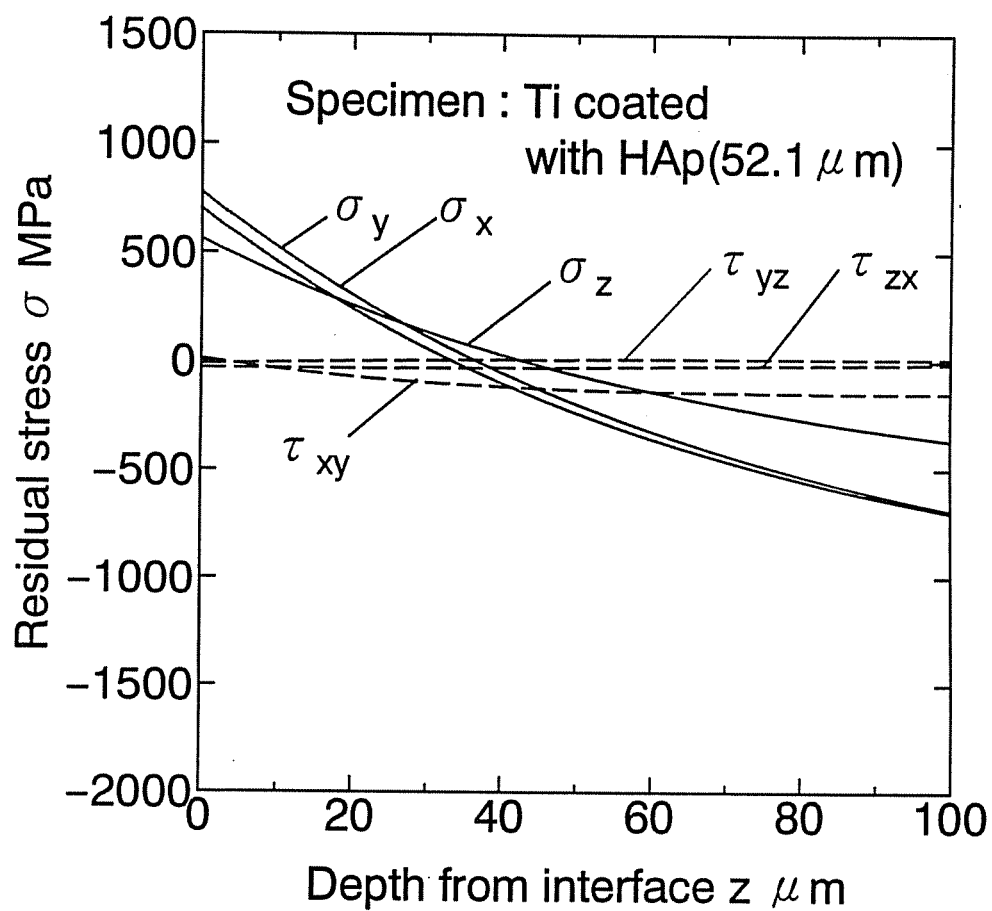


Fig. 3.8 Residual stress distribution along depth direction in substrate titanium coated with 52.1  $\mu\text{m}$  hydroxyapatite

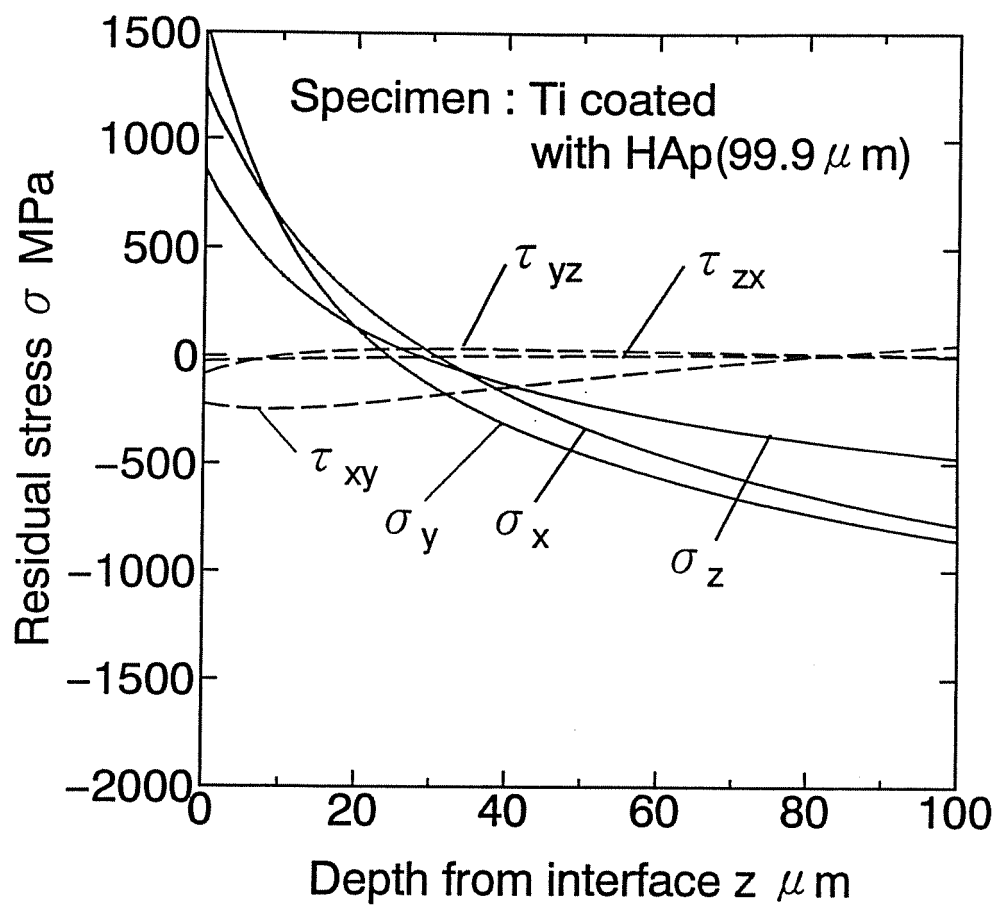


Fig. 3.9 Residual stress distribution along depth direction in substrate titanium coated with 99.9  $\mu\text{m}$  hydroxyapatite

### 3.5 結 言

白色X線を用いてバイオセラミックコーティング材のコーティング層と基材の両者に分布する残留応力の三次元分布を測定する方法を提案した. 適用例としてプラズマ溶射法を用いてチタンにHApをコーティングした試料の接合界面に分布する残留応力を測定した. 基材とコーティング層の接合性を向上させるため, コーティング前にチタン基材にサンドブラスト処理を施した. 残留応力測定試料には, サンドブラスト処理後のチタン基材と, その基材にHApを52.1  $\mu\text{m}$ と99.9  $\mu\text{m}$ の厚さにコーティングした試料の3種類について残留応力を測定した. その結果, 以下のことが明らかとなった.

- (1) チタンをサンドブラスト処理すると表層に圧縮残留応力が生じる.
- (2) ハイドロキシアパタイトをチタンにコーティングすると, コーティング層には表面では圧縮, 界面では引張の残留応力が生じる.
- (3) また, チタン基材の界面近傍で引張残留応力が生じる.
- (4) その傾向は, コーティング膜厚が大きいほど残留応力の値も大きくなる.
- (5) 本法によってバイオセラミックコーティング材の接合界面近傍の三次元残留応力評価が可能である.

## 第4章 異方性を考慮した牛大腿骨内の残留応力測定

### 4.1 緒言

生体内の骨組織が力学的環境に適応し、その構造と形状を再構築する性質を持つことはよく知られている [3]-[5]. この現象を一般的にリモデリング (remodeling) と呼ぶ. リモデリングを誘引する力学的刺激には応力がある [6]. このような応力をリモデリング応力とする. リモデリング応力は、瞬時ではなく比較的長期にわたって骨組織内に留まり、骨細胞を刺激し続ける必要がある. したがって、リモデリング応力は骨組織内に留まる残留応力の一種となることが予想される. このため生体骨内の残留応力が測定できれば、骨組織のリモデリング機能を解明する上で、非常に重要な情報となる.

生体組織における応力調整機能に関し、残留応力の重要性が Fung[20] によって指摘された. これまで生体軟組織である血管壁の残留応力が推定された [21][22]. 硬組織、特に骨構造に関しては、田中・安達 [23][24] が、ひずみゲージをウサギのけい骨に貼付け、ひ骨を切断することでけい骨にひずみが発生することを示した. その結果から、けい骨とひ骨からなる不静定構造のため骨組織に残留応力が内在することを推定した. また、Tanaka et al.[25] は、特性X線を用いて、牛大腿骨から切り出したち密骨の残留応力を測定し、その存在を確認した.

本章では、白色X線を用いた骨組織の残留応力測定法を提案する. 広い波長分布を持つ白色X線は、特性X線に比べ強度が弱いものの、透過能が高い短波長を含んでいる. したがって白色X線を利用すれば、骨膜などの表層組織を除去することなく骨表面から比較的深層部のひずみが測定可能となる. 皮質骨は、管状の骨単位が配列された構造である. その構造を材料力学的に見ると、一方向に繊維強化された直交異方性材料と見ることができる. そのため本報告では、白色X線による皮質骨の異方性残留応力測定法を示す. そして、同法により牛大腿骨骨幹部の骨軸方向と円周方向の残留応力分布を確認した結果を示す [38].

## 4.2 骨異方性を考慮したX線残留応力測定理論

### 4.2.1 X線エネルギーによる格子ひずみの定義

X線の波長 $\lambda$ とエネルギー $W$ の間には式(4.1)の関係がある。

$$\lambda = \frac{hc}{W} \quad (4.1)$$

ここで、 $h$ はPlanck定数、 $c$ は光速度を表す。また、X線回折現象の基本式として、結晶の格子面間隔 $d$ 、波長 $\lambda$ と回折角 $\theta$ （Bragg角とも呼ばれる）との間に、式(4.2)で示されるBraggの条件が成立する。

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.2)$$

式(4.1)、(4.2)より、格子面間隔 $d$ とX線エネルギー $W$ の関係が、式(4.3)で表される。

$$d = \frac{hc}{2 \sin\theta W} \quad (4.3)$$

材料内部には同一格子面が多数存在する。そこから回折するX線エネルギー値 $W$ は、表面からより深い領域までに存在する同一格子面(hkl)の格子面間隔の総和に相当した値となる。ここで、ある格子面(hkl)のひずみを、有ひずみ、無ひずみ試料の格子面間隔 $d$ 、 $d_0$ の比によって定義する。この格子ひずみ $\bar{\varepsilon}$ は式(4.4)で表され、X線測定領域の平均値となる。

$$\bar{\varepsilon} = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (4.4)$$

式(4.3)を式(4.4)に代入すると、格子ひずみとX線エネルギーの関係が、式(4.5)で得られる。

$$\bar{\varepsilon} = \frac{W_0 - W}{W} \quad (4.5)$$

ここで、 $W$ 、 $W_0$ はそれぞれ有ひずみ、無ひずみの同一格子面(hkl)のX線エネルギーである。これらを測定すれば、格子ひずみを得られる。



## 4.2.2 骨異方性構成式

図4.1(a)に示すように、骨表面上に原点をとり、骨軸方向をx軸、円周方向をy軸とする。また、骨試料はx軸方向のみに補強された直交異方性材料で、X線測定可能な表層部のx-y平面は平面応力状態にあると仮定する。

X線回折の原理から、入射X線と回折X線の経路は同一平面上にある。両経路の対称軸がひずみの測定方向となる。そのためX線回折法では、試料表面と平行な方向のひずみを直接測定できない。そこで図4.1(a)～(c)に示される3方向( $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $z$ )の格子ひずみをそれぞれ測定し、骨軸方向および円周方向の残留応力を計算する。

図4.1(a)の場合、X線経路平面とz軸のなす角を $\psi$ とすると、 $\psi_1$  ( $\sin \psi$ ,  $0$ ,  $\cos \psi$ )の方向余弦をもつ格子ひずみ $\bar{\epsilon}_{\psi_1}$ が測定される。また、図4.1(c)に示されるz軸方向の格子ひずみ $\bar{\epsilon}_z$ は、 $\psi = 0^\circ$ としたz ( $0, 0, 1$ )の方向余弦をもつ。x軸方向に配向した直交異方性を仮定しているので、骨軸方向の応力 $\sigma_x$ と $\psi_1$ , z方向のひずみの関係は式(4.6)となる。

$$\sigma_x = \frac{\bar{\epsilon}_{\psi_1} - (N_2 \sin^2 \psi + 1) \bar{\epsilon}_z}{N_1 \sin^2 \psi} \quad (4.6)$$

上式中の $N_1$ ,  $N_2$ は、式(4.7), (4.8)で示されるように、ヤング率とポアソン比で表される材料定数である。

$$N_1 = \frac{1}{E_x} \left[ 1 + \frac{\nu_{yx} \nu_{xy}}{\nu_{yz}} \right] \quad (4.7)$$

$$N_2 = \frac{\nu_{yx}}{\nu_{yz}} - 1 \quad (4.8)$$

また、図4.1(b)は $\psi_1$ の測定平面をz軸まわりに $90^\circ$ 回転させ、骨軸と直交する測定方向を示す。この場合、測定される格子ひずみは $\psi_2$  ( $0, \sin \psi, \cos \psi$ )の方向余弦をもつ。したがって円周方向の応力は、式(4.9)で示される。

$$\sigma_y = \frac{\bar{\epsilon}_{\psi_2} - \bar{\epsilon}_z}{N_3 \sin^2 \psi} \quad (4.9)$$

式(4.9)中,  $N_3$  は, 式(4.10)で示される材料定数である.

$$N_3 = \frac{1}{E_y} [1 + \nu_{yz}] \quad (4.10)$$

以上により, 図4.1で示した $\psi_1$ ,  $\psi_2$ と $z$ の3方向の格子ひずみから, 骨軸方向および円周方向の応力が算出される.

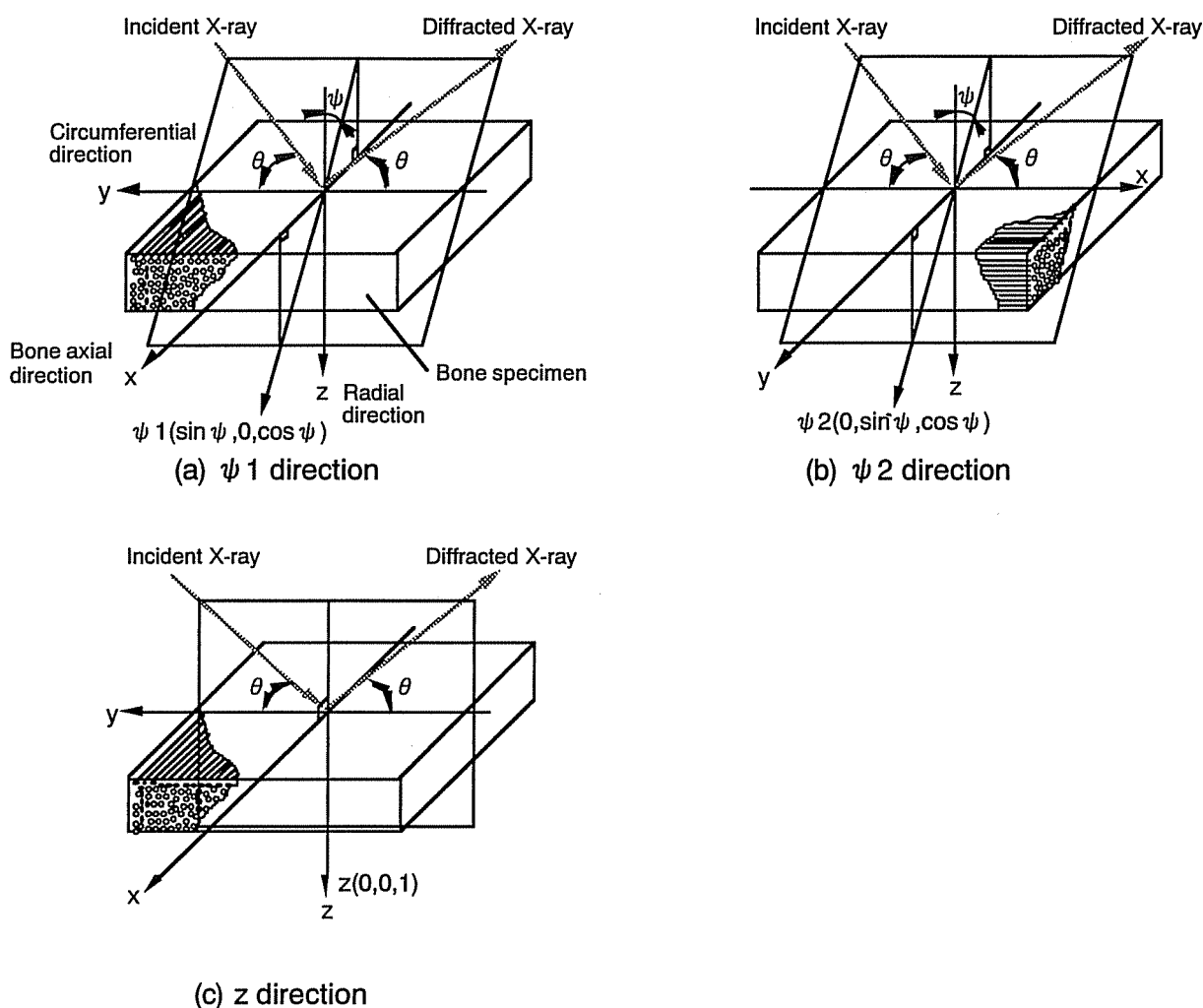


Fig. 4.1 Coordinate system and incident direction of X-ray

## 4.2.3 X線エネルギーの測定

本実験の白色X線測定では、SSD（固体半導体検出器）を用いているので、図4.2のような複数格子の回折X線分布が得られる。図の縦軸のカウント数（ $CI$ ）はX線強度に、横軸のチャンネル数（ $CN$ ）はX線エネルギーに対応する値である。ある格子面から回折したX線エネルギー値を求めることは、回折X線プロファイルのピークにおけるチャンネル数を求めることになる。X線プロファイルのピーク付近のカウント数にはばらつきがある。そのためピーク点のチャンネル数は、図4.3に示すように、最大カウント数の80%以上のピーク付近の領域を、式(4.11)のガウス曲線で近似し、その中心点として求めた。

$$CI = \exp\left(\xi \cdot CN^2 + \zeta \cdot CN + \eta\right) \quad (4.11)$$

ここで、 $\xi$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$ は定数である。ピークチャンネル数 $CN$ は、式(4.11)で示されるガウス曲線の中心点であり、式(4.12)で表される。

$$CN = -\frac{\zeta}{2\xi} \quad (4.12)$$

回折X線エネルギーとチャンネル数の関係はエネルギー較正式(4.13)から得られる。

$$W = p + q \cdot CN \quad (4.13)$$

ここで、 $p$ 、 $q$ は定数である。 $p$ 、 $q$ の値はエネルギー値が明らかな $\text{Mo-K } \alpha$ 特性X線と $\text{Am}^{241-49} \gamma$ 放射性同位元素のX線のピークチャンネル数を測定し、あらかじめ求めた。

骨試料の回折X線プロファイルは、図4.2に示されるようにすそが広く、隣接したピークとの重なりが大きい。そのため本実験では、ハイドロキシアパタイトの結晶系から $(hkl) = (211)$ 、 $(112)$ 、 $(300)$ 、 $(202)$ の4つの格子面から構成される合成ピークを用いた。このピーク位置を図4.2に示す。

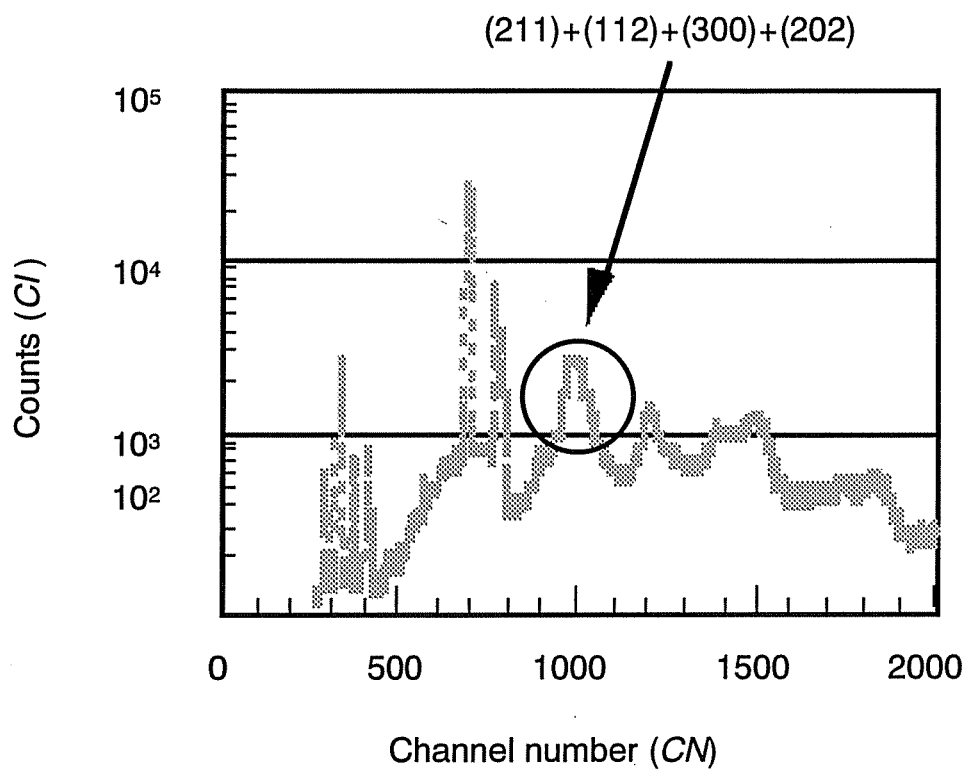


Fig. 4.2 Distribution of diffracted X-ray profile

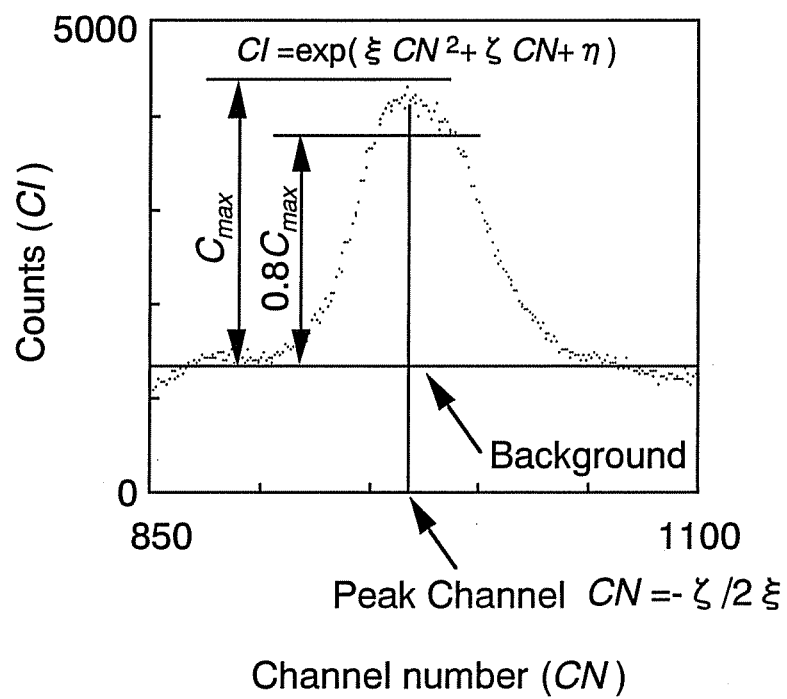


Fig. 4.3 Determination of peak channel

4.3 材料定数  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  の決定

式(4.6), (4.9)から  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  を計算するには,  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  の材料定数をあらかじめ決定しておく必要がある. そのため図4.4に示す治具を用いて4点曲げ試験を行った. この治具はX線回折装置の試料台に設置するため上下スパンが24mm, 12mmの小型に製作した. これにより, 曲げ試験を行いながら試料表面にX線を照射できる. 4点曲げに用いた試験片は, 骨幹部皮質骨の半径方向でほぼ中央部から採取した. 骨軸方向および円周方向を長軸とする  $28 \times 10 \times 2$ mm の薄板を試験片とした. それぞれの試料を室温中で自然乾燥した. 4点曲げの負荷応力を計算するため, ひずみゲージをX線照射面の裏側に貼付けた.

4点曲げ試験中にひずみゲージで測定されたひずみをそれぞれ  $\varepsilon_x^*$ ,  $\varepsilon_y^*$  とする. ここで  $\varepsilon_x^*$  は骨軸方向を長軸とした試験片,  $\varepsilon_y^*$  は円周方向を長軸とした試験片による. したがってX線照射面の応力は4点曲げ理論から式(4.14), (4.15)で表される.

$$\sigma_x = -E_x \varepsilon_x^* \quad (4.14)$$

$$\sigma_y = -E_y \varepsilon_y^* \quad (4.15)$$

ここで,  $E_x$ ,  $E_y$  は牛大腿皮質骨の骨軸方向および円周方向の弾性定数である. これらの弾性定数を求めるため, 別途材料試験機 (Instron社製 Model4411) で牛大腿皮質骨の曲げ試験を行った.  $28 \times 10 \times 2$ mm の試験片を測定し, それぞれ  $E_x = 12.4 \pm 1.26$  GPa,  $E_y = 6.11 \pm 0.496$  GPa (Mean  $\pm$  S.D.,  $n = 3$ ) であった.

式(4.6)の  $N_1$ ,  $N_2$  の決定には, 骨軸方向を長軸とした試験片を用いて, 曲げ試験中に白色X線測定を行う. このとき式(4.6)と式(4.14)の関係から, 式(4.16)が得られる.

$$\frac{\bar{\varepsilon}_{\psi 1} / \bar{\varepsilon}_z - 1}{\sin^2 \psi} = N_1 \frac{-E_x \varepsilon_x^*}{\bar{\varepsilon}_z} + N_2 \quad (4.16)$$

式(4.16)の  $\bar{\varepsilon}_{\psi 1}$ ,  $\bar{\varepsilon}_z$  はX線回折により測定される値である. 負荷を変え,  $\varepsilon_x^*$  がある値のときの  $\bar{\varepsilon}_{\psi 1}$ ,  $\bar{\varepsilon}_z$  の値を測定する. それらの値を式(4.16)に代入し最小二乗近似することで, 係数  $N_1$ ,  $N_2$  が決定される.

式(4.9)の  $N_3$  の決定には円周方向を長軸方向とした曲げ試験を行う. 式(4.9)に式

(4.15)を代入すると，式(4.17)が得られる．

$$\frac{\bar{\epsilon}_{\psi 2} - \bar{\epsilon}_z}{\sin 2\psi} = -N_3 E_y \epsilon_y^* \quad (4.17)$$

式(4.17)の  $\bar{\epsilon}_{\psi 2}$ 、 $\bar{\epsilon}_z$  はX線回折により測定される値である．負荷を変えて  $\epsilon_y^*$ 、 $\bar{\epsilon}_{\psi 2}$ 、 $\bar{\epsilon}_z$  を測定し，その結果を式(4.17)から最小二乗近似すれば係数  $N_3$  が決定できる．

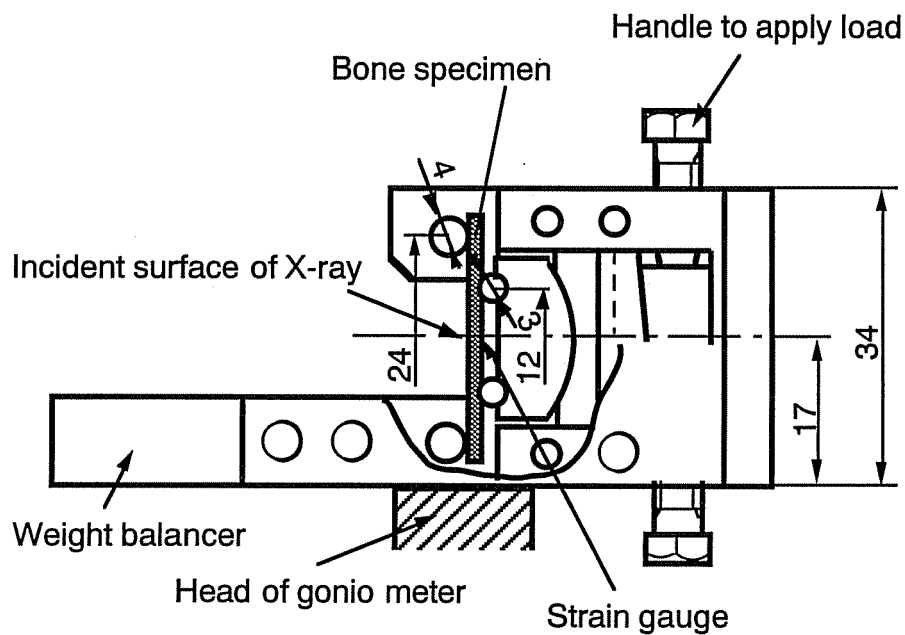


Fig. 4.4 4-Points bending device

## 4.4 白色X線測定実験

### 4.4.1 測定試料

本研究で用いた牛大腿骨は、2～3歳の雄牛のものである。残留応力測定試料は以下の手順で作製した。まず、大腿骨両端の関節部分を切除し、骨幹内の骨髄を除去した。試験片は骨幹中央部から採取した。図4.5に示す骨幹部断面を、前方、後方、内側、外側の4つの部位に分割した。X線照射領域となる試料中央部の骨表層組織に、加工による残留応力の発生を最小限にとどめる必要がある。そのため図4.6に示すように、X線照射領域に対して十分大きい $28 \times 28 \times 10\text{mm}$ の寸法に作製した。この形状により一枚の試料で骨軸方向と円周方向の両方の残留応力測定が可能である。またX線照射領域の表面は、骨膜などの表層組織を残し、intactな状態を保った。作製後、試料は生理食塩水中で保存した。また骨の無ひずみ試料として粉末骨試料を用いた。これは、コラーゲンとヒドロキシアパタイトによる巨視的な構造に起因する残留応力が開放された状態を考えたものである。

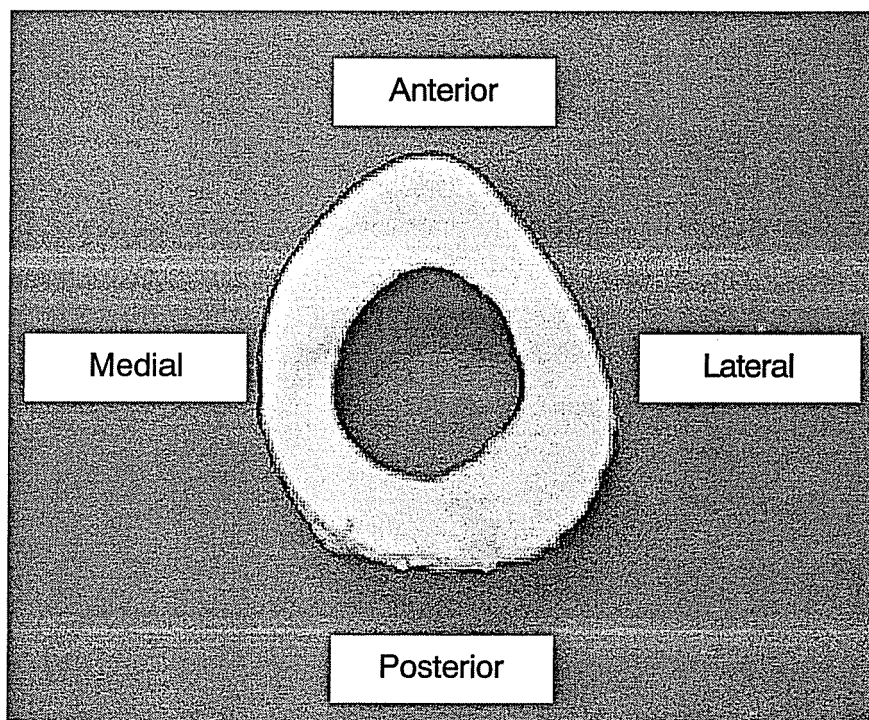


Fig. 4.5 Cross-section of bovine femoral bone

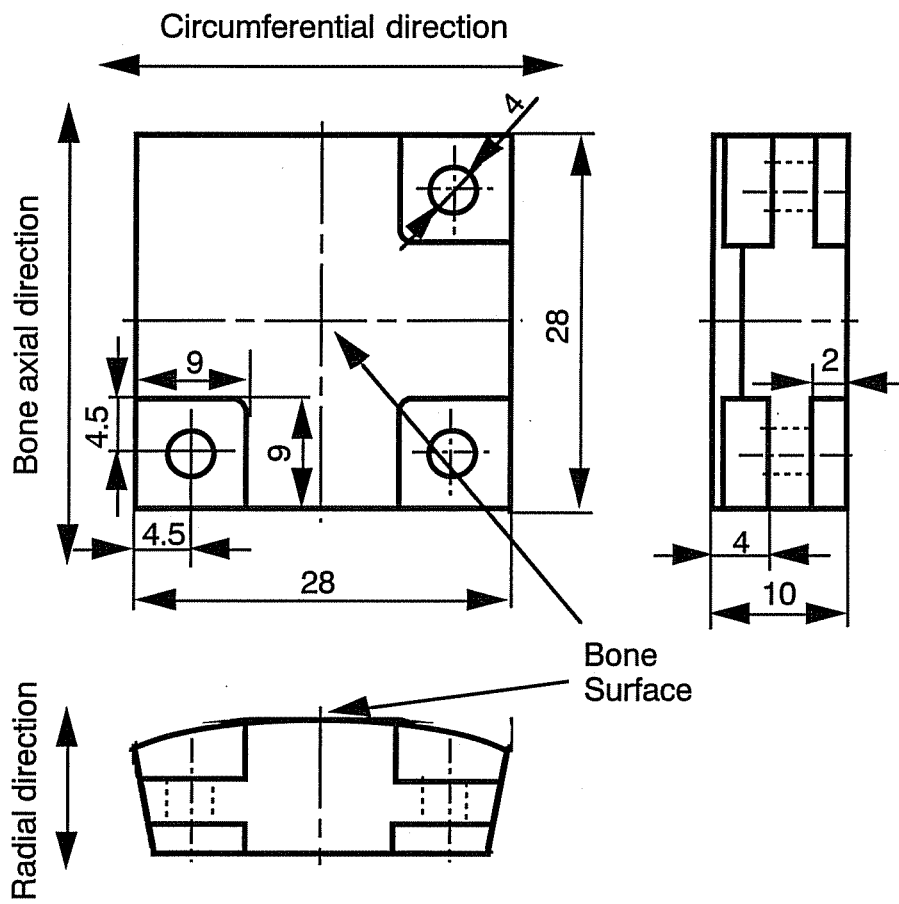


Fig. 4.6 Specimen geometry to measure residual stress by X-ray



## 4.4.2 測定装置

白色X線応力測定は北海道大学共同利用施設を利用した。白色X線の発生は高エネルギー超強力X線発生装置（理学電機製RU-1000C2），回折X線の検出は固体半導体検出器（SSD: Princeton Gamma Tech 社製 IGP-110），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。測定環境をできる限り等しくするため，無ひずみ，有ひずみの試料の測定は交互に行った。白色X線測定条件を表4.1に示す。本実験では，3方向のひずみ  $\bar{\epsilon}_{\psi_1}$ ， $\bar{\epsilon}_{\psi_2}$ ， $\bar{\epsilon}_z$  を3回測定し，それらの平均値から応力を求めた。

Table 4.1 Conditions of polychromatic X-rays

Target		Mo	
Tube voltage	(kV)	80	
Tube current	(mA)	140	
Bragg angle $\theta$	(deg.)	5	
Inclination angle $\psi$	(deg.)	0	25
Measurement time	(sec.)	1800	3600

## 4.5 測定結果

4.5.1 材料定数  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$ 

材料定数  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  は, 式 (4.16), (4.17) に 3 方向の格子ひずみ  $\bar{\varepsilon}_{\psi 1}$ ,  $\bar{\varepsilon}_{\psi 2}$ ,  $\bar{\varepsilon}_z$ , 牛大腿骨の弾性定数  $E_x$ ,  $E_y$ , ひずみゲージで測定されたひずみ  $\varepsilon_x^*$ ,  $\varepsilon_y^*$  を代入し, 最小二乗法により  $N_1$ ,  $N_2$ ,  $N_3$  を求めた. 骨軸方向および円周方向を長軸とする矩形状試験片を, それぞれ 3 つずつ測定した. 得られた測定結果を表 4.2 に示す.

Table 4.2 Material constants

$N_1$	$N_2$	$N_3$
$-0.239 \pm 0.164$	$-6.62 \pm 1.24$	$0.342 \pm 0.892$

(Mean  $\pm$  S.D., n=3)

## 4.5.2 残留応力

残留応力は、式(4.6)、(4.9)に材料定数 $N_1$ 、 $N_2$ 、 $N_3$ を代入し、3方向の格子ひずみ $\bar{\epsilon}_{\psi_1}$ 、 $\bar{\epsilon}_{\psi_2}$ 、 $\bar{\epsilon}_z$ を測定して求めた。大腿骨骨幹部の各部位（前方、後方、内側、外側）につき3つの試験片を用いた。その結果、図4.8に示す残留応力分布が得られた。どの部位についても円周方向に比べ骨軸方向の残留応力値が大きかった。また骨軸方向については、骨幹内側で圧縮となっているほかは全て引張残留応力となった。骨軸方向の最大値は後部の40MPaであった。円周方向については、骨幹後部で圧縮応力となっているほかは全て0に近かった。

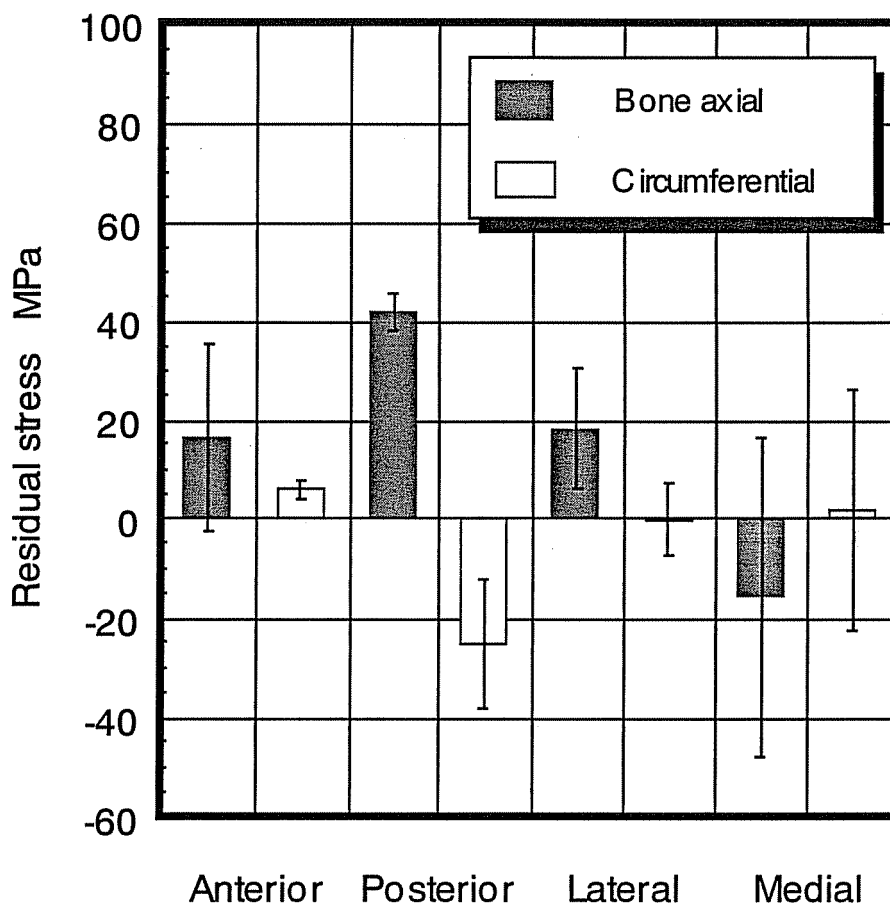


Fig. 4.8 Residual stress of bovine femoral bone

## 4.6 考 察

### 4.6.1 ひずみの基準状態

本手法の測定対象である皮質骨は、管状の骨単位が配列された構造である。その構造を材料力学的に見ると、一方向に繊維強化された直交異方性材料と見ることができると。この場合、強化繊維は骨単位である。骨単位を構成する最小物質の無機成分はハイドロキシアパタイトである。このハイドロキシアパタイトは、非常に微小な単結晶の集合組織として骨単位内に存在する[39]。この場合、骨単位はハイドロキシアパタイトの多結晶体と考えることができる。多結晶体は、互いに方位を異にした多数の単結晶が集合した構造である[40]。

X線回折法は、結晶格子面間隔とX線波長、回折角の間にBraggの法則が成立することに基いた測定理論である。本手法では、広い波長分布を持つ白色X線を回折角一定で入射した。また式(4.4)に示すように、無ひずみ試料と有ひずみ試料から検出される回折X線の波長の比率によって格子ひずみを定義した。そこで無ひずみ試料には、骨単位による複合構造の拘束をより解放した状態を想定し、粉末骨試料を用いた。粉末骨試料の場合、結晶の同一格子面がランダムな方向に向くことが予想される。前述の通り、皮質骨も互いに方位の異なる多数の単結晶ハイドロキシアパタイトが集合した多結晶体である。したがって粉末骨試料を結晶格子面の基準状態とすることができる。

## 4.6.2 X線ひずみ測定範囲の推定

本白色X線回折法における試料深さ方向のひずみ測定範囲を推定する。X線が物質内に侵入するとき、内部の電子による吸収や散乱によってX線強度は減少する。そのため深く侵入するにつれ、回折X線の強度も減少する。X線の侵入深さに対してその強度は指数関数的に減少することが知られている。強度 $I_i$ のX線を回折角 $\theta$ で試料に入射したとき、深さ $z$ にある格子面(hkl)で回折するX線の強度 $I_z$ は式(4.18)で表される

$$I_z = \kappa I_i \exp\left(-\frac{2\mu z}{\sin\theta}\right) \quad (4.18)$$

ここで $\mu$ は材料の線吸収係数、 $\kappa$ は格子面(hkl)で回折する確率である。線吸収係数 $\mu$ と密度 $\rho$ の比は、Victreenの実験式を使って求められる。

ここで本実験の回折X線強度を求める。骨の線吸収係数として、そのミネラル成分であるハイドロキシアパタイト(HAp:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )の値を使用した。その結果、今回解析に用いるピークエネルギーでは $\mu = 9.8$  (1/cm)となった。この場合の回折格子面深さと、表面( $z=0$ )からの回折X線強度 $I_0$ に対する深さ $z$ からの回折X線強度 $I_z$ の比の関係を、式(4.18)を用いて図4.9に示す。図より、表面で回折したX線強度に対し、深さ100  $\mu\text{m}$ で回折したX線強度は10%、200  $\mu\text{m}$ では1%程度であることがわかる。それ以上深い領域で回折したX線は強度が低いためSSDではほとんど検出されない。したがって骨の表面から最大深さ約200  $\mu\text{m}$ までのひずみが測定されていると予想される。ただし、骨組織はハイドロキシアパタイトとコラーゲンからなる複合構造である。そのため線吸収係数はこれより低い値となる可能性もある。この場合、もう少し深い領域まで測定されているかも知れない。

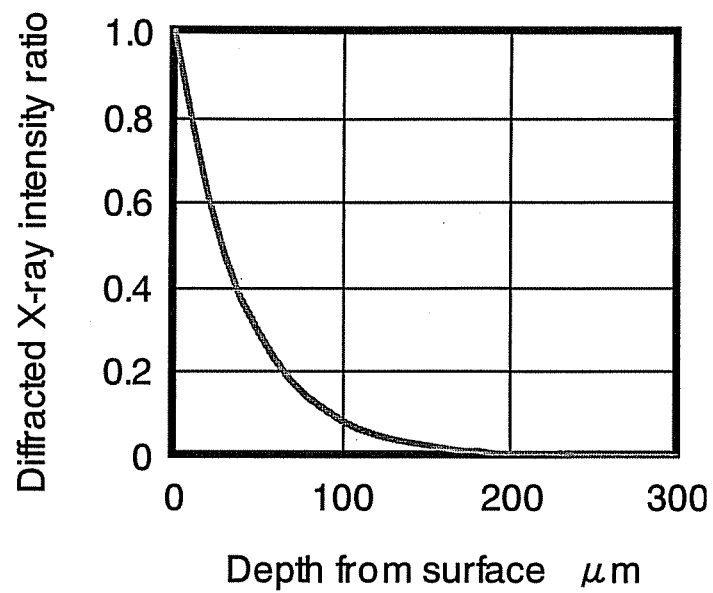


Fig. 4.9 Relationship between intensity ratio of diffracted X-ray and depth of diffraction plane

#### 4.6.3 白色X線法の利点

本研究で用いた白色X線は特性X線に比べ短波長のX線を含んでいるため、より深い位置の格子面間隔まで測定される。したがって骨の外表面上から白色X線を照射した場合でも、内部のハイドロキシアパタイト結晶の格子面間隔を測定することが可能となった。また、白色X線は広い波長分布を持つため、厚さ方向に分布した複数の格子面間隔が同時に測定される。人工材料に比べ結晶化度の低い生体骨組織に対してX線回折を行った場合、個々の格子面からの回折X線ピークは小さく、不明瞭なものが多い。そこで本研究では、白色X線を用いて格子面間隔の異なる複数の格子面からの回折X線の合成ピークを用いてひずみを算出する方法を示した。通常の特性X線回折法では、X線波長を一定とするため、 $\theta$ を変動させなくてはならない。それに対し、白色X線回折法では回折角 $\theta$ を一定にして測定を行うため、試料やX線源、検出器を固定した状態で測定できる。そのため正確かつ容易に特定の方向の格子面間隔を測定することができ、複数の方向のひずみ測定から異方性残留応力の計算をすることが可能となった。

## 4.6.4 牛大腿骨の残留応力

本研究では、牛大腿骨骨幹部骨表面の残留応力測定を行った。その結果、骨幹部骨組織に残留応力の存在が認められ、その値も部位により大きく異なることが確認された。Tanaka et al.[25]による特性X線を用いた測定では、前部で-19MPa、後部で11MPaの骨軸方向残留応力が確認された。それに対し、本測定では前部で16.3MPa、後部で41.8MPaの骨軸方向残留応力が確認された。両者の値と分布の違いは、測定精度の差よりはむしろ、試料採取位置と加工によるものと考えられる。Tanaka et al.は骨幹中央部の皮質骨を加工した試料を用いた。本測定では骨表面状態を保存した試料の骨表面部を測定した。彼等の結果は、加工することによって一部の残留応力が開放された後の測定結果とも予想される。また、骨表面には線維性組織の骨膜が覆っている。この骨膜のため、通常の特徴X線では骨表面上からの測定を困難にする場合も多い。本手法では白色X線法の特徴を活かすことで、骨膜を保存した状態で骨幹部皮質骨表面の測定が可能となった。

以上、本研究で提案した測定手法によると、試料のX線測定面を何ら加工せず intactな環境で骨組織表面の残留応力が測定される。このことは、今後の骨組織残留応力発生メカニズムを研究する上で大変重要である。



#### 4.7 結 言

本章では、X線回折法を利用した生体骨内部の残留測定法について述べた。骨の無機成分であるハイドロキシアパタイトは結晶性材料であるため、X線を照射すると金属材料などと同様に、X線回折現象が起こる。そこで、これを利用してHAp結晶の格子ひずみを測定した。また皮質骨は力学的異方性を有しているため、異方性構成式を構築した。骨内部のひずみ情報と骨異方性構成式から応力を算出した。本法の適用例として、牛大腿骨骨幹部の皮質骨内部の残留応力を白色X線により測定した。その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 本手法によって骨内部に存在する残留応力評価が可能であることが確認された。
- (2) 牛大腿骨骨幹部の部位により残留応力分布に差が認められた。
- (3) 牛大腿骨の残留応力は骨軸方向に大きく、特に後部に大きな引張残留応力が生じている。

## 第5章 結 論

本研究では、白色X線を利用したHApインプラントおよび生体骨組織の残留応力測定法を提案した。

本研究で得られた結論および成果を、以下の通りにまとめる。

第1章では、本研究の背景としてHApや生体骨組織、X線応力測定法について概説した。

第2章では、HAp焼結材について測定を行い、HApに生じた残留応力の非破壊測定における白色X線回折法の可能性を検討した。二段階加水分解法により生成したHAp粉末を用い、冷間静水圧焼結（CIP）によりHAp焼結材を作製した。さまざまな焼結条件で作製したHAp焼結材の残留応力の試料厚さ方向分布を白色X線を用いて評価した。HAp焼結材の焼結条件と残留応力の関係を考察した。その結果、本法によりHAp焼結材の残留応力測定が可能であることを確認した。また、HAp焼結材の表層には、表面で引張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た。焼結条件に関しては、CIP圧が低いほど残留応力とその応力こう配が大きかった。また焼結温度と残留応力の相関はみられなかった。

第3章は、白色X線を用いてHApのコーティング層と金属基材の両者に生じた三次元残留応力分布を非破壊的に同時に測定する方法を提案した。金属基材にはチタンを用いた。前処理としてチタンにサンドブラスト処理を施した。そしてプラズマ溶射によりHApをコーティングして試料を作製した。試料のコーティング層と基材の両者に存在する残留応力を白色X線を用いて測定し、コーティング界面近傍の残留応力を非破壊的に評価した。その結果、プラズマ溶射する前処理として行うサンドブラスト処理によって基材に圧縮の残留応力が生じていた。HApをチタンにコーティングにすると、コーティング層には表面では圧縮、界面近傍では引張の残留応力が生じていた。またチタン基材の界面近傍は引張残留応力に変化した。コーティング層の膜厚を大きくするほど残留応力の値も大きくなった。これらの結果から、本法が、バイオセラミックコーティング材の力学的材料評価法として有用であることが確認された。

第4章では、白色X線による皮質骨の異方性残留応力測定法を示した。骨組織は、その無機成分としてHApを含む。そのためHApの結晶格子ひずみを測定し、その値

から骨組織に分布する残留応力を算出した。皮質骨は、管状の骨単位が配列された構造である。その構造を材料力学的に見ると、一方向に繊維強化された直交異方性材料と見ることができる。そこで白色X線による皮質骨の異方性残留応力測定法を示した。そして、同法により牛大腿骨骨幹部の骨軸方向と円周方向の残留応力分布を確認した。その結果、本法により骨内部に存在する残留応力評価が可能であることが確認された。牛大腿骨骨幹部の部位により残留応力分布に差が認められた。また牛大腿骨の残留応力は骨軸方向に大きく、特に後部に大きな引張残留応力が生じていた。

以上、本研究では、白色X線を利用したHApインプラントおよび生体骨組織の残留応力を測定する手法を提案した。本法により、HAp焼結材とHApコーティングチタンインプラント、そして牛大腿皮質骨の残留応力を測定した。

HAp焼結材の残留応力測定では、焼結により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。本法により、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る事が可能である。

HApコーティングチタンインプラントの残留応力測定では、コーティング界面近傍に大きな残留応力が生じていることを確認した。測定の結果、コーティング層の界面にもチタン基材の界面にも引張残留応力が発生し、力の釣り合いが不自然に思われる。本研究の残留応力測定理論では、試料内部のひずみを、測定対象である試料と無ひずみ状態の試料の回折X線エネルギーの差から求めている。本論文では、チタンの無ひずみ状態は加工し焼鈍後の試料を、HApの無ひずみ状態は、溶射前の粉末試料と仮定した。しかし、これらの試料が完全な無ひずみ状態であるとは限らない。コーティング層と基材の残留応力は、それぞれ異なったひずみ状態を基準に求めたものである。コーティング層と基材の残留応力の溶射による相互作用については、今後の検討課題である。また最近では、コーティング界面近傍の残留応力低減と異種材間の接合性を向上させるため、中間層を介在する試みがなされている。本法を利用して中間層を有するコーティングインプラントの、コーティング層と基材の残留応力を非破壊的に測定することが可能である。そして、中間層の存在がコーティング層や基材の残留応力に及ぼす影響について評価することができる。

生体骨組織の残留応力測定では、牛大腿骨骨幹部に残留応力の存在が認められた。本論文で提案した手法によると、試料のX線測定面を何ら加工せず intact な環境で骨組織表面の残留応力が測定できる。このことは、今後の骨組織残留応力発生メカニズムを研究する上で大変重要である。

また本法により、HAp インプラントを骨組織に埋込んだときの、両者の残留応力を測定することも可能である。現在、生体骨内に人工材料を埋込んだ場合、人工材料と骨組織との結合性の経時変化が問題となっている。例えば、人工股関節を挿入した大腿骨のルーズニング（ゆるみ）などがある。これは、大腿骨骨組織の応力状態がインプラント挿入によって急激に減少し、その応力に適応した結果と考えられる。そのため本法により、生体骨および人工材料の生体内相互作用を残留応力という見地から検討し、相互の応力適応メカニズムを明らかにできる。この成果は、次世代の多機能複合生体材料の開発に応用できる。

## 参考文献

- [1] 宮入裕夫, 医療用コンポジット材料, 機能材料, 4, (1990), 20-28.
- [2] 青木秀希・赤尾勝・東方正章・長谷川清一郎・請川洋, 最新の人工骨用材料, セラミックス, 24, (1989), 614-617.
- [3] Yasuda, I., Noguchi, K. and Seta, T., Dynamic Callus and Electric Callus, *Journal of Bone and Joint Surgery*, 37-A (1955), 1292-1293.
- [4] Goodship, A. E., Lanyon, L. E. and McFie, H., Functional Adaptation of Bone to Increased Stress, *Journal of Bone and Joint Surgery*, 61A (1979), 539-546.
- [5] Pead, M. J., Suswillo, R., Skerry, T. M., Vedi, S. and Lanyon, L. E., Increased 3H-uridine Levels in Osteocytes Following a Single Short Period of Dynamic Bone Loading In Vivo, *Calcified Tissue International*, 43 (1988), 92-96.
- [6] Wolff, J., *The Law of Bone Remodelling* : Maquet, P., Furlong, R., (1986), 23-78, Springer-Verlag, Berlin.
- [7] 金澤孝文・梅垣高士・門間英毅, 新材料としてのアパタイトの科学, セラミックス, 10, (1975), 461-468.
- [8] 須田立雄・小澤英浩・高橋栄明, 骨の科学, (1985), 医歯薬出版.
- [9] Itoh, H., Wakisaka, Y., Ohnuma, Y. and Kuboki, Y., A New Porous Hydroxyapatite Ceramic Prepared by Cold Isotatic Pressing and Sintering Synthesized Flasky Powder, *Dental Materials Journal*, 13(1), (1994), 25-35.
- [10] Aoki, H., *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*, (1991), JAAS.
- [11] 日本機械学会編, 生体力学, (1991), オーム社.
- [12] 大槻義彦, エックス線, (1982), 大月書店.
- [13] 理学電機, X線回折の手引, (1986), 理学電機.
- [14] Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, (1956), Addison-Wesley. Massachusetts.
- [15] Macgillavry, C. H., Rieck, G. D. and Lonsdale, K. 編, *International Union of Crystallograohy, International Tables for X-ray Crystallography*, 3, (1962), 157, The Kynoch Press.
- [16] Tan, S. K., *Dissertation Abstract International*, 334, (1973), 2862.

- [17] Evenschor, P. D., Frohlich, W. and Hauk, V., *Z. Metallkde.*, 62, (1971), 38.
- [18] 橋本宗到・長嶋晋一・白鳥正樹, TiC 被覆鋼材の残留応力分布と疲労強度, 材料, 39 巻, 437 号, (1990), 150-156.
- [19] 高瀬清・遠藤隆士・吉田薫・河上護, 後熱処理した TiC 被覆鋼の X 線残留応力分布測定, 材料, 39 巻, 441 号, (1990), 632-637.
- [20] Fung, Y. C., *Biodynamics*, Circulation, (1984), 64, Springer.
- [21] Hayashi, K., Residual stress in living materials, *Residual Stress III*: Fujiwara, H., Abe, T. and Tanaka, K., 編, (1992), 121, Elsevier Applied Science.
- [22] Matsumoto, T., Hayashi, K. and Ide, K., Residual Strain and Local Strain Distributions in the Rabbit Atherosclerotic Aorta, *Journal of Biomechanics*, 28 (1994), 1207.
- [23] 田中正夫・安達泰治, 残留応力を許容する骨の力学的再構築に関する初期研究, 日本機械学会論文集 (A 編), 58 巻, 551 号, (1992), 1022-1029.
- [24] Tanaka, M. and Adachi, T., Residual Stress in Bone Structure: Experimental Observation and Model Study with Uniform Stress Hypothesis, In: Hayashi, K., Kamiya, A. and Ono, K. 編, *Biomechanics: Functional Adaptation and Remodeling*, (1996), 169, Springer.
- [25] Tanaka, K., Akiniwa, Y., Suzuki, K. and Takezono, T., Mechanical Anisotropy and Texture of Bovine Compact Bone, *Proceedings of the International Symposium on Advanced Technology in Experimental Mechanics*, (1995), 213.
- [26] Tsutsumi, S., Wakamatsu, N. and Moriwaki, Y., *Residual Stress III*: Fujiwara, H., Abe, T. and Tanaka, K., 編, (1992), 163, Elsevier Applied Science.
- [27] 田中啓介・鈴木幸治・秋庭義明・堤定美・野浪亨, ハイドロキシアパタイトの X 線応力測定と強度評価, 材料, 43 巻, 490 号, (1994), 785-791.
- [28] 田中啓介・松井英治・秋庭義明, 焼結アルミナの X 線応力測定, 材料, 35 巻, 394 号, (1986), 749-754.
- [29] 鵜飼隆好・柴野純一・石毛真, 白色 X 線による三次元応力測定, 日本機械学会論文集 (A 編), 60 巻, 575 号, (1994), 1610-1616.
- [30] 柴野純一・鵜飼隆好・但野茂・東藤正浩, 白色 X 線法による表面仕上げされたオーステナイト系ステンレス鋼の残留応力評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 61 巻, 591 号, (1995), 2469-2475.
- [31] 柴野純一・鵜飼隆好・但野茂・岡崎友博, 白色 X 線法による研削されたアルミナ

- セラミックスの残留応力測定, 非破壊検査, 45 巻, 5 号, (1996), 349-355.
- [32] 柴野純一・但野茂・東藤正浩・加藤収一・鵜飼隆好, ハイドロキシアパタイト焼結時に生じる残留応力, 日本機械学会論文集 (C 編), 63 巻, 607 号, (1997), 785-790.
- [33] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Powder Diffraction File*, 9-432.
- [34] 柴野純一・鵜飼隆好・但野茂・東藤正浩, 白色 X 線法によるセラミックコーティング界面近傍の残留応力評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 61 巻, 586 号, (1995), 1356-1362.
- [35] 但野茂・東藤正浩・柴野純一・鵜飼隆好, ハイドロキシアパタイトをコーティングしたチタンインプラントの残留応力評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 63 巻, 607 号, (1997), 542-549.
- [36] 日本材料学会, X 線応力測定法, (1990), 65, 養賢堂.
- [37] 石井勇五郎, X 線による三次元応力の測定法, 日本機械学会論文集, 13 巻, 43 号, (1947), 71-78.
- [38] 東藤正浩・但野茂・柴野純一・鵜飼隆好, 牛大腿骨内異方性残留応力の白色 X 線測定, 日本機械学会論文集 (A 編), 65 巻, 630 号, (印刷中).
- [39] Fung, Y. C., *Biomechanics - Mechanical Properties of Living Tissues*, (1981), 384-387, Springer-Verlag.
- [40] 定永両一, 結晶学序説, (1986), 3, 岩波書店.

## 謝 辞

本研究を行う機会を与えて下さり、その遂行ならびに本論文のまとめにあたり、懇切なる御教授、御指導を賜りました 北海道大学大学院工学研究科 教授 鵜飼隆好 博士 に心から感謝の意を表し厚く御礼申し上げます。また、多くの貴重な御教示と御指導を賜りました 北海道大学大学院工学研究科 教授 石川博将 博士 ならびに 北海道大学大学院工学研究科 教授 野口 徹 博士 に心より御礼申し上げます。本研究の遂行にあたり、懇篤なる御指導と御鞭撻を頂きました 北海道大学大学院工学研究科 助教授 但野 茂 博士 に心から深謝の意を表します。

本研究の遂行にあたり、多くの有益な御助言を頂きました 北海道大学大学院理学研究科助教授 佐々木直樹 博士 に心から感謝の意を表します。また、常に暖かい御指導と貴重な御助言を頂きました 北海道大学大学院工学研究科 助手 柴野純一 博士 に心から感謝の意を表します。

本研究の実験を進めるにあたり、白色X線発生装置や測定装置の調整・設定にご協力頂いた 北海道大学文部技官 藤田昌久 氏 に感謝の意を表します。また、HAp試料の作製に御協力頂き、多くの御助言を頂いた (株)日本製鋼所室蘭研究所 脇坂裕一 氏、伊藤秀明 氏、北海道工業試験場 赤澤敏之 氏 に感謝の意を表します。

北海道大学工学部在学中から、終始暖かい御指導と御激励を頂いた 北海道大学大学院工学研究科 助手 落合 宏 氏 ならびに 北海道大学文部技官 高田寿明 氏 に心から感謝いたします。

適応設計学分野の学生として、ともに実験を行い、研究に御協力頂いた 塚原徹也 氏 (現 三菱電機(株))、加藤収一 氏 (現 日本電気(株))、山下裕平 氏 (現 北海道大学大学院工学研究科修士課程)、澤田正志 氏 (現 北海道大学大学院工学研究科修士課程)、大越太郎 氏 (現 北海道大学大学院工学研究科修士課程) に感謝の意を表します。

このように、この研究は多くの方々の御指導、御鞭撻、御協力によって成就したものであり、ここにあらためて厚く御礼申し上げます。

平成10年12月

東 藤 正 浩