

## 疲労亀裂の進展を制御できるインテリジェント生体材料の開発

若 松 宣 一<sup>1,2</sup> ・ 土 井 豊<sup>2</sup>

朝日大学・歯学部・数学<sup>1</sup>

朝日大学・歯学部・口腔機能修復学講座・歯科理工学分野<sup>2</sup>

### Development of Intelligent Biomaterials that can Control Fatigue Crack Growth

Nobukazu WAKAMATSU<sup>1,2</sup> and Yutaka DOI<sup>2</sup>

*Mathematics, Asahi University School of Dentistry<sup>1</sup>*

*Department of Dental Materials Science, Division of Oral Functional Science and Rehabilitation, Asahi University School of Dentistry<sup>2</sup>*

#### 要 旨

本研究の目的は疲労亀裂の進展を制御できるハイドロキシアパタイト／リン酸4カルシウム複合焼結体を作製することである。30mol%TeCPを含むHAP圧粉体を空気中あるいは酸化カルシウム粉末中で種々の温度で焼成し、得られた複合焼結体の結晶相をX線回折から同定した。その結果、30mol%TeCPを含むHAP圧粉体をCaO粉末中で1350℃で3時間焼成すれば、焼結体の表層約300μmまではTeCPがHAP焼結体中に分散したHAP/TeCP複合焼結体が得られた。

#### Abstract

The objective of this study is to prepare Hydroxyapatite (HAP) / Tetracalcium Phosphate (TeCP) sintered composites that can control fatigue crack growth. The powder compacts consisting of 30mol% TeCP and HAP were heated at several temperature in air and/or in CaO powder, and crystal phases of the sintered composites were analyzed by X-ray diffraction. When the powder compacts were heated at 1350℃ for 3 hrs in

CaO powder, TeCP particles dispersed HAP ceramics were obtained in the surface layer from the surface to the depth of 300  $\mu\text{m}$ , and any other crystal phase such as CaO was not detected.

## 1. 緒 言

ハイドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), Hydroxyapatite, HAP) 焼結体はその優れた生体親和性から人工骨や骨再生のための足場として臨床応用されている<sup>1-8)</sup>。しかし HAP 焼結体は、破壊までのひずみが小さく脆性破壊を起こすこと、骨と比較して弾性率が大きいこと、そして破壊靱性が小さく強度が大きなバラツキを示すことなど、臨床応用するにはその機械的性質が十分であるとは言えない<sup>9)</sup>。また HAP 焼結体は、生体内や口腔内のような水が豊富に存在する環境中では、破壊応力以下の低い応力レベルで Subcritical Crack Growth (SCG) と呼ばれる亀裂の進展を起こし疲労破壊を起こすことが明らかにされている<sup>10-12)</sup>。そのため大きな荷重が負荷される部位への HAP 焼結体単独での応用は困難であり、これまでに複合化による材料の高強度化や高靱性化が試みられてきた<sup>13-24)</sup>。

破壊力学<sup>25)</sup>によれば、 $K_I$ -クライテリオンが成立する場合の破壊の条件は次式で与えられる。

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{a}} \quad (1)$$

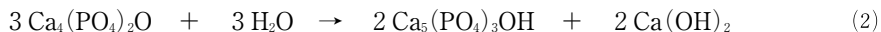
ここで、 $\sigma_f$ は破壊応力、 $K_{IC}$ は材料の破壊靱性、 $Y$ は亀裂の形状や荷重条件に依存する定数、そして $a$ は亀裂長さである。(1)式から、疲労破壊に対する安全性を向上させる方法として次に示す3つの方法が考えられる。すなわち、(1)材料内に発生する応力レベルを低下させる、(2)破壊靱性を向上させる、そして(3)疲労き裂の進展を抑制する。しかし、(1)と(2)を目的とした場合では、複合化によっても疲労破壊を完全に阻止することはできない。それはこれらの場合、疲労亀裂が一度進展を開始すると、亀裂先端の応力拡大係数 $K_I$ が亀裂の進展に伴って増加するため、亀裂はさらに進展し続けるからである。また、(3)の疲労亀裂の進展を抑制する機構として、亀裂長さの増加に伴う亀裂進展抵抗の増加、いわゆる上昇型 R-曲線挙動が報告されている<sup>26-31)</sup>。しかし、この機構を用いて亀裂進展抵抗を著しく増加させるためには、疲労亀裂を数 mm 程度進展させる必要がある。また、上記の上昇型 R-曲線挙動の測定では、材料内に人工的に導入された少なくとも数 mm 程度の亀裂が用いられているが、疲労破壊の真の原因となる材料固有の亀裂は数十～数百  $\mu\text{m}$  の大きさであり、微小な亀裂が果たして有効な上昇型 R-曲線挙動を示すかどうかは不明である<sup>32-34)</sup>。従って、疲労破壊を完全に阻止する一つの方法は、亀裂の進展を材料自身が検出し、さらにその亀裂を自己修復して停止させる機能、いわゆるイ

ンテリジェント機能を材料に持たせることである。

そこで本研究では、疲労破壊の原因となる亀裂を自己修復するためのリン酸カルシウム供給源を HAP 焼結体中に持ち、亀裂の進展を検出するセンサ機能、亀裂の進展に応答するプロセッサ機能、さらにその亀裂を自己修復するか、もしくは亀裂の進展を停止させるエフェクタ機能を併せ持つインテリジェント生体材料の開発を試みた。具体的には、HAP 焼結体中にリン酸 4 カルシウム ( $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ , Tetracalcium Phosphate, TeCP) 粒子を分散させた HAP/TeCP 複合焼結体の開発を試みる。HAP と複合化させる TeCP は、自己硬化型アパタイトセメントの粉末成分として用いられているリン酸カルシウム塩であり<sup>35-36)</sup>、HAP に対して通常過飽和<sup>37)</sup>である唾液や体液中でも溶解し HAP へ転化する<sup>35)</sup>。

## 2. インテリジェント機能

本研究では、先に述べた上昇型 R-曲線挙動とは異なる機構として、亀裂の進展を伴わずに時間の関数として亀裂進展抵抗が増大する機構を考えた。図 1 にそのアイデアを模式的に示す。すなわち(1)センサ機能：焼結体中に分散させた TeCP 粒子が焼結体表面から進展した亀裂と衝突することで亀裂の進展を検出する。(2)プロセッサ機能：亀裂と衝突した TeCP 粒子は亀裂内の唾液や体液と接触する。唾液や体液は通常 HAP に対して過飽和であるが、TeCP に対しては不飽和であり、TeCP は(2)式に従って HAP へ転化し、亀裂内で HAP が析出する<sup>35)</sup>。



なお(2)式から明らかなように、TeCP の HAP への転化は副産物として水酸化カルシウムを生成する。従って、反応の進行に伴って亀裂内の水溶液の pH は上昇し、水溶液の TeCP に対す

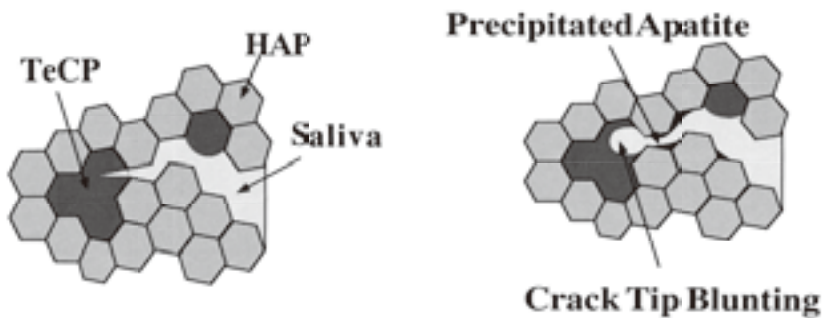


Fig.1 Schematic of the idea inhibiting the extension of a crack in the HAP/TeCP composite ceramics.

る不飽和度は減少すると同時に HAP に対する過飽和度も減少し、やがて反応は停止する<sup>35)</sup>。(2)式の反応を完結させる必要がある自己硬化型アパタイトセメントでは、HAP よりも酸性であるリン酸カルシウム塩、たとえば第三リン酸カルシウム ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , Tricalcium Phosphate, TCP) 等との共存が必要である<sup>35)</sup>。しかし、本研究で開発を試みるインテリジェント生体材料では、(2)式の反応は一部進行した後停止することが望ましい。それは、亀裂の進展のような異常に対して、材料はそれを検出し、さらに亀裂の修復やその進展の抑制という応答を行い、修復が終了するとその応答は自動的に停止する必要があるからである。さらに亀裂が進展するという新たな異常が発生すると、亀裂内の水溶液の pH が低下し(2)式の反応は再開する。また、口腔内環境下では、う蝕のような局所的な pH の低下に対しても材料は応答して(2)式の反応は再開される。これらのことを考慮すると、HAP よりも塩基性である唯一のリン酸カルシウムである TeCP は、本研究で考えるインテリジェント機能を発揮できる唯一の化合物であることが分かる。(3)エフェクタ機能：TeCP 粒子の溶解と亀裂内での HAP の析出により、亀裂先端の鈍化<sup>38-40)</sup>や亀裂の修復、そして亀裂内面に析出した HAP による無負荷時の亀裂の強制的な開口に起因する圧縮の残留応力の発生<sup>41)</sup>等により、亀裂先端の応力拡大係数を低下させ、その進展を停止させる。

図2に口腔内で機能する場合を想定したインテリジェント生体材料の構造を模式的に示す。図2に示した模式図では、緻密な HAP 焼結体中に TeCP 粒子が均一に分散している。そして、焼結体表面から進展した亀裂は分散させた TeCP 粒子と衝突し、亀裂内は唾液で満たされている。では望むインテリジェント機能を発揮させるには HAP/TeCP 複合焼結体にどのような構造を持たせる必要があるだろうか。それを考えるために、まず HAP 焼結体中の亀裂の進展挙動を調べた。

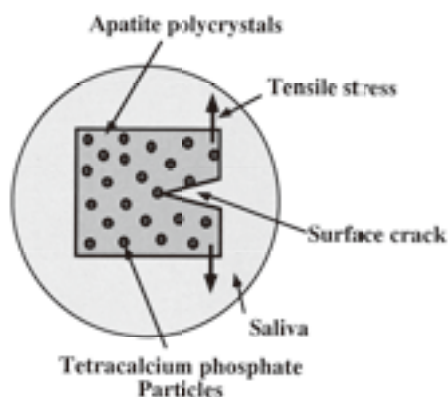


Fig.2 Schematic of the structure of a HAP/TeCP composite ceramics.

緻密な HAP 焼結体 (1200℃, 3 時間焼結) 表面を鏡面研磨し, さらに 950℃ で 10 分間熱エッチングした表面にビッカース圧子を圧入して圧痕からメジアン亀裂を発生させた。さらに, この試料を 37℃ 蒸留水中に浸漬して SCG を起こさせた。その SEM 像を図 3 (A), (B) に示す。図 3 (B) は図 3 (A) の拡大像である。なお, 図 3 (B) に示した SEM 像からも分かるように, 用いた HAP 焼結体の平均粒径はおよそ 1  $\mu\text{m}$  である。SEM 像から分かるように, ビッカース圧痕から進展した亀裂は粒界に沿って偏向している。このような条件下で亀裂と TeCP 粒子を衝突させるためには, 図 4 (A), (B) に示した構造を複合焼結体を持たせる必要がある。では, 図 4 に示した微構造を持つ HAP/TeCP 複合焼結体はいかにすれば実現可能であろうか。その方法として二つの方法が考えられる。第 1 の方法は, HAP/TeCP 混合粉末圧粉体を焼結し, TeCP 粒子を残存させる方法である。第 2 の方法は, 焼結時に HAP 焼結体中に TeCP を析出させる方法である。本研究では, 十分緻密化した HAP/TeCP 複合焼結体を得ることを目的として, HAP/TeCP 混合粉末圧粉体の緻密化挙動と複合焼結体中に存在する結晶相の分布を明らかにした。

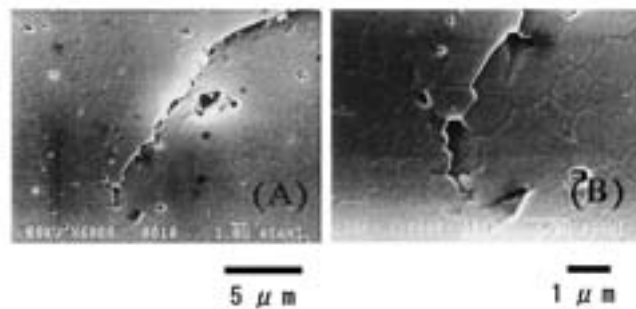


Fig.3 SEM photographs of a subcritical crack growth of a crack on the HAP ceramics.

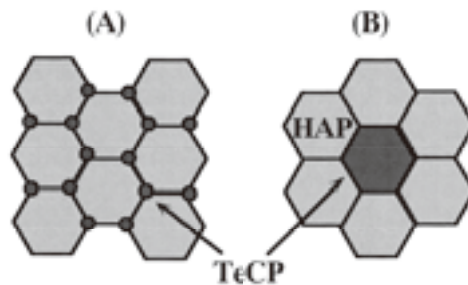


Fig.4 Schematc of the microstructure of a HAP/TeCP composite ceramics.

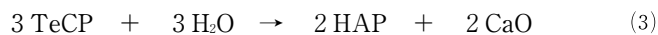
### 3. 材料と方法

合成 HAP 粉末は、0.5M 水酸化カルシウム懸濁液 4 l を攪拌加熱環流下に、0.3M リン酸水溶液 4 l を滴下し、100℃で2週間反応させて合成した<sup>42)</sup>。反応終了後、3 l の蒸留水で3回洗浄し、ろ過後乾燥(80℃, 24時間)させた。得られた合成 HAP 粉末の BET 法から求めた比表面積は $28.7\text{m}^2/\text{g}$ であり、その Ca/P モル比は1.62であった。なおカルシウムの定量はイオンクロマトグラフ(移動相に4 mM 酒石酸と2 mM エチレンジアミン)を用い、リン酸の定量はリンモリブデン酸法を用いた。この合成 HAP 粉末をアルミナるつぼ中にて800℃で3時間仮焼し、アルミナ乳鉢で粉碎後 $74\mu\text{m}$ (200メッシュ)全通として出発物質とした。TeCP 粉末は、第2リン酸カルシウム二水塩と炭酸カルシウムの等モル混合物を白金るつぼ中にて1500℃で8時間焼成し、炉内放冷後アルミナ乳鉢中で粉碎混合した。この操作を4回繰り返し、合計24時間焼成して合成した。焼成終了後、TeCP 粉末は $32\mu\text{m}$ 全通までアルミナ乳鉢中で粉碎した。なお、合成した HAP 粉末および TeCP 粉末の粉末 X 線回折から、各々の回折チャート上では他の結晶相は同定できなかった。

まず、合成した TeCP 粉末の空気中での加熱相変化を調べた。3 g の TeCP 粉末を白金るつぼ中にて、400℃から1400℃までの各温度で3時間空気中で焼成後、炉外へ取り出して急冷し、得られた焼成物の結晶相を粉末 X 線回折法を用いて同定した。次に TeCP 粉末を30mol%の割合で HAP 粉末に混合し、この混合粉末を金型(18mm×20mm)を用いて予備成形(50MPa, 10分間、一軸加压)後、CIP (Cold Isostatic Pressing, 200MPa, 10分間)処理して圧粉体を作製した。この圧粉体をアルミナるつぼ中で CaO 粉末中に完全に埋没させて加熱し、各温度で3時間保持して焼結させた。得られた焼結体の嵩密度を測定し、同時に焼結体中の結晶相を X 線回折法を用いて同定した。なお比較のために、HAP 粉末圧粉体も同様の条件で焼成した。HAP 粉末に CaO 粉末を混合する場合には、添加した CaO が全て反応した場合に生成する TeCP の mol%が30mol%となるように配合した。また焼成雰囲気は、試料を CaO 粉末中に埋没させずに空気中で焼成した場合についても調べた。焼結体中の結晶相の同定では、焼成した試料表面についてまず X 線回折パターンを測定し、さらに焼結体を表面からおよそ $50\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$  ずつ研磨除去した面について測定を行った。この時研磨は耐水研磨紙(#800)を用いてアセトン中で行った。それは、水を使用した研磨では生成した TeCP が研磨中に溶解してしまうためである。また各条件で焼結させた焼結体の嵩密度は、標準試料としてパイレックスガラスを用い、トルエン中でアルキメデス法を用いて測定した。

#### 4. 結果と考察

合成した TeCP 粉末の空気中での熱分解挙動を図 5 に示す。各温度で 3 時間焼成後、炉外へ取り出し急冷した粉末の粉末 X 線回折パターンを測定し、各結晶に帰属する最大ピークの高さを焼成温度に対してプロットした。400℃で焼成した場合、TeCP はすでに分解を始め、HAP が分解生成物として同定される。この反応は(3)式で示されるように、空気中の水分もしくは HAP および TeCP 粉末に吸着した水分と TeCP が反応し、HAP と CaO が生成する反応である。



分解生成物の CaO は、結晶性が低いためか同定できなかった。さらに温度を上昇させると、600℃では TeCP は完全に HAP と CaO へ分解する。その後1100℃までは大きな変化は認められないが、1000℃と1100℃ではわずかに  $\beta$ -TCP が同定され、分解生成物の HAP の Ca/P モル比が理論値よりも低いことが示唆された。1150℃では、(3)式の逆方向の反応が始まり、TeCP が生成することが分かった。そして温度の上昇に伴って、TeCP の割合は増加した。また、1350℃では、わずかであるが  $\alpha$ -TCP も同定された。図 5 に示した結果から、1150℃以上では HAP と TeCP が共存することが分かった。このことは、通常の HAP の焼結温度範囲においても、HAP と TeCP が共存する複合焼結体の作製が可能であることを示している。

30mol%TeCP を含む HAP/TeCP 混合粉末圧粉体の密度の変化を、HAP 単独の場合と併せて図 6 に示す。なお密度の計算においては、HAP の理論密度を3.16g/cm<sup>3</sup>、TeCP のそれを

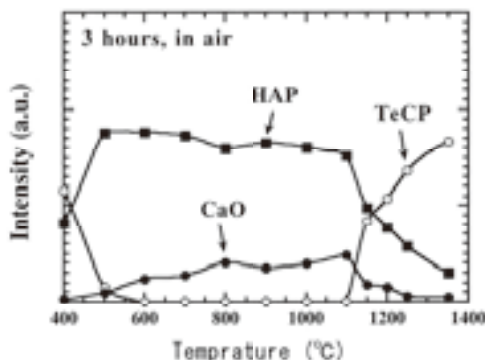


Fig.5 Thermal decomposition behaviour of TeCP powder heated at each temperature for 3 hours.

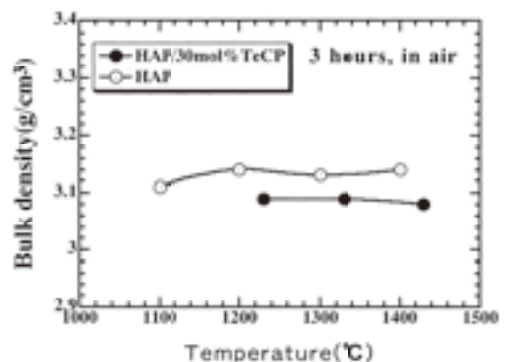


Fig.6 Change of the bulk density of the HAP/TeCP composite ceramics. The powder compacts were heated at several temperature for 3 hours.

3.06g/cm<sup>3</sup>とした。HAP/TeCP 複合焼結体では、1250℃で密度は最大値を示し、その後わずかに減少していた。たとえば、1300℃で焼結した場合、HAP 単独では99%以上の相対密度が得られるのに対して、TeCP の添加は明らかに HAP の焼結を抑制するが、それでも相対密度 96%にまで緻密化することが分かった。TeCP の添加が HAP の焼結を抑制する原因は不明であるが、その一つの理由として添加した TeCP の分解生成物である CaO の効果が考えられる。たとえば、Royer ら<sup>43)</sup>は HAP 焼結体の緻密化と強度に及ぼす HAP 粉末の Ca/P 比の影響を調べ、カルシウムが過剰に存在する場合には HAP の緻密化は抑制されることを報告している。彼らは CaO の緻密化抑制機構として、焼結体中に分散した CaO 粒子が HAP の粒成長を抑制するピン止め効果を考えている。

30mol%TeCP を含む HAP/TeCP 混合粉末圧粉体を1230℃、1330℃、そして1430℃の各温度で3時間空気中で焼成した時の、焼結体表面及び内部の結晶相を図7(A)(B)(C)に示す。まず図7(A)に示した1230℃で焼結した場合、焼結体表面から約100μm の範囲で TeCP が HAP と共存するが、CaO も存在していた。そしてそれ以上の内部では、添加した TeCP は HAP と CaO に完全に分解していることが分かった。温度を1330℃へ増加させると、TeCP が HAP と共存する領域は表面から約250μm へと拡大する。さらに1430℃で焼結させた場合では、TeCP と HAP の共存領域は表面からおおよそ400μm にまで拡大した。さらにこの条件では、表面ではわずかに CaO が同定されるものの、おおよそ250μm までの深さにおいては HAP と TeCP のみが共存する、まさに本研究で開発を目指す組成になっていることが分かる。

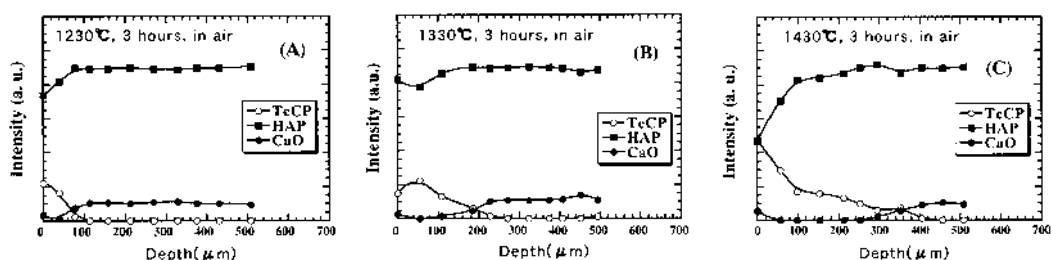


Fig.7 Changes of the intensity of X-ray diffracted from the HAP, TeCP and CaO crystals. The powder compacted composed of 30 mol% TeCP and HAP were heated in air for 3 hours.

次に焼結温度として1330℃を選択し、焼結時間を1時間、3時間、そして6時間と増加させた場合の30mol%TeCP/HAP 複合焼結体の結晶相の変化を図8(A)(B)(C)に示す。焼結時間が1時間の場合、表面からおおよそ150μm の範囲で TeCP は HAP と共存している。焼結時間を3時間、6時間と増加させると、TeCP の存在する領域は増加しているように思われるが、3時間



と6時間の違いはわずかである。結局この焼結温度では、6時間の焼結で平衡状態に近い状態になっているのかもしれない。さらに焼結時間を増加させればTeCPが存在する範囲は拡大するかもしれないが、あまり長時間焼成するとHAP結晶の異常粒成長が起こる可能性がある。先に示した焼結温度の影響と併せて考えると、焼結時間よりもむしろ焼結温度が複合焼結体の結晶相を支配する重要な因子であることが分かった。

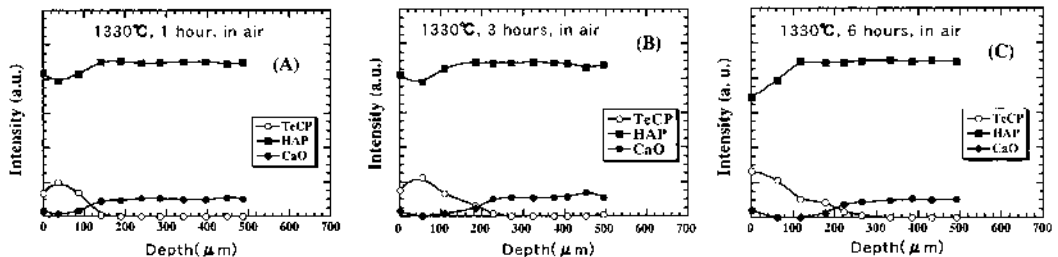


Fig.8 Changes of the intensity of X-ray diffracted from the HAP, TeCP and CaO crystals. The powder compacts composed of 30 mol% TeCP and HAP were heated in air.

図7と図8に示したように、複合焼結体表面から内部に向かって存在するTeCPが焼結中も分解せずに残存したものか、もしくは焼結中に一度分解したが、再び(3)式の逆方向の反応から再析出したものかは重要な問題である。仮に分解しないで残存しているのであれば、添加するTeCP粒子の粒径や混合方法が得られる複合焼結体の微構造を決定してしまう。しかし、図5に示したTeCP粉末の熱分解挙動から、600℃以上ではTeCP粉末は完全に分解している。また焼結温度や焼結時間を増加させるとTeCPがHAPと共存する領域が拡大することは、TeCPの残存よりも再析出を支持している。さらに、仮に残存したとすれば、複合焼結体中のTeCPはなぜ表面近傍にのみ存在し、焼結体内部では完全に分解しているのかは説明できない。以上のことから、HAP中に添加したTeCP粉末は焼結中に一度分解するが、1200℃付近から再析出すると考える方が妥当である。

そこで、30mol%TeCPを含むHAP/TeCP混合圧粉体をCaO粉末中に完全に埋没して焼結させた。この実験の目的は、焼結体を取り囲むCaO粉末が、焼結体周囲の空気中の水分を吸収して水蒸気分圧を低下させることである。また、焼結体表面と接触するCaO粒子からカルシウムが供給され、表面近傍でのTeCPの再析出を促進する可能性を明らかにするためである。1250℃、1300℃、そして1350℃で焼結させた場合の結果を図9(A)(B)(C)に示す。

まず、1200℃でCaO粉末中に埋没させて焼結した場合(図には示していない)、表面から200μmの範囲でTeCPがHAPと共存していた。温度はわずかに異なるが、空气中で1230℃で焼

結した場合 (図7(A)) と比較すると、明らかに TeCP の存在領域は拡大しており、CaO 粉末中で焼結させる効果は認められた。そして、焼結温度を1250℃, 1300℃, そして1350℃と増加させると TeCP の存在する領域は拡大し、1350℃では、表面から約500 $\mu\text{m}$  の範囲まで TeCP は HAP と共存していた。この段階では CaO の効果が、空気中の水蒸気分圧を低下させたためか、もしくは焼結体表面からのカルシウムの供給源としての効果かは不明である。そこで、同じ1350℃で焼成雰囲気のみ変化させた場合について同様の実験を行った。その結果、1350℃では、空气中で焼結した場合も、CaO 粉末中で焼結した場合でも、表面からおよそ500 $\mu\text{m}$  の範囲で TeCP は HAP と共存していた。しかし表面のごく近傍では、明らかに CaO 粉末中で焼結させた場合の方が TeCP の割合は大きくなっている。この事は、実験条件の範囲内ではあるが、焼結体表面からカルシウムを供給すれば、TeCP と HAP が共存した複合焼結体の作製が可能であることを示している。

図10に HAP/30mol%TeCP 圧粉体を1330℃で3時間空气中で焼結させて得た複合焼結体の SEM 像を示す。焼結体表面から約400 $\mu\text{m}$  までの範囲が示されている。この条件では X 線回折

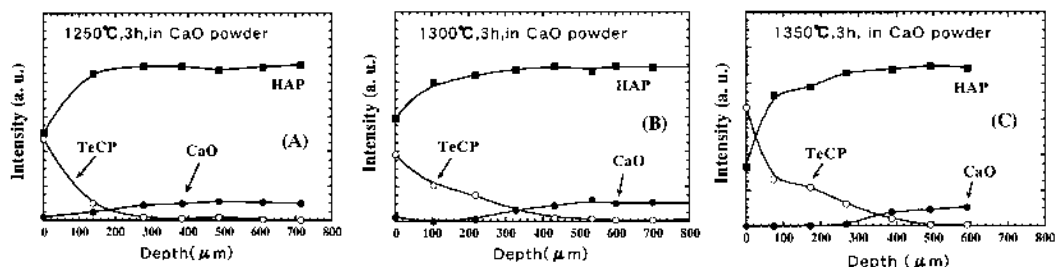


Fig.9 Changes of the intensity of X-ray diffracted from the HAP, TeCP and CaO crystals. The powder compacts composed of 30 mol% TeCP and HAP were heated in CaO powder for 3 hours.

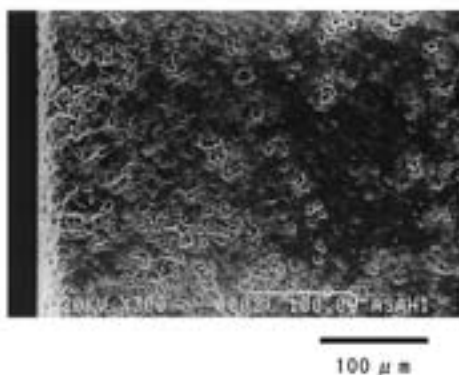


Fig.10 SEM photograph of the polished surface of the 30 mol% TeCP/HAP composite ceramics heated at 1330℃ for 3 hours in air.

の結果から、表面からおよそ300 $\mu\text{m}$ の範囲で TeCP は HAP と共存することが分かっている。SEM 像からは、焼結体内部に複雑な形状の気泡が観察される。焼結体全体の相対密度は96% 付近まで達しているが、表面近傍、特に TeCP が存在する領域ではその密度はさらに低い可能性がある。

本実験の結果から、HAP/TeCP 混合圧粉体を焼結した時に焼結体内部で起こる現象をモデル化し、図11に模式的に示す。まず、HAP 粉末中に存在する TeCP 粒子は、400 $^{\circ}\text{C}$ から500 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で雰囲気中の水分と反応して HAP と CaO へと分解する (図11(B))。温度が800 $^{\circ}\text{C}$ 付近を超えると、マトリックスである HAP 粉末が焼結し始め、焼結体全体が緻密化する (図11(C))。さらに温度が1150 $^{\circ}\text{C}$ を超えると、HAP と CaO から TeCP が生成する (図11(D))。この時、HAP の水酸基は外部へ放出される必要があるが、HAP がすでに緻密化しているために、水素イオンまたは水酸基の形で HAP 焼結体内部を拡散しなければならない。すなわち、TeCP の析出反応は、水の外部への拡散が律速段階であり、そのため焼結体内部ではその拡散が抑制されて TeCP 生成反応が進まないと考えられる。焼結体表面が多孔質であることは、結果として外部への水の放出を促進し、そのため表面近傍に TeCP が存在し得たのかもしれない。以上の結果から、表面亀裂の成長を検出し、その成長を停止させるためには、焼結体表面の少なくとも数百 $\mu\text{m}$  は HAP と TeCP が共存する必要があるが、HAP 粉末に TeCP 粉末を混合して焼結させることでその必要条件は達成できることが明らかになった。

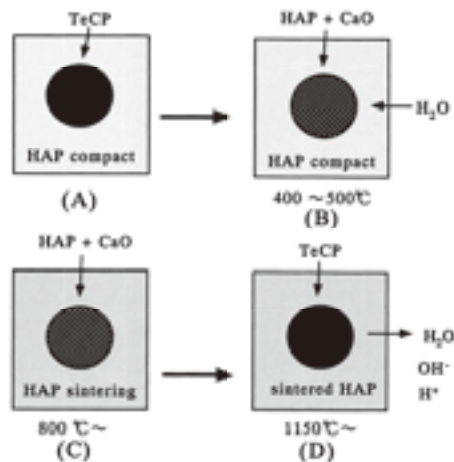


Fig.11 Schematic of the sintering process of the HAP/TeCP composite ceramics.

今後は、焼結条件や TeCP 含有率の最適化、複合焼結体中の TeCP 粒子の粒径の測定やその分布状態の解明についてまず検討する。また、得られた複合焼結体が人工唾液や人工体液中で起こす相変化の解明も重要である。さらに、複合焼結体中の疲労亀裂が予測したインテリジ

ェント機能により停止するかどうかを破壊力学的に明らかにしたいと考えている。

## 結 論

疲労破壊の原因となる亀裂の進展を自己修復できるインテリジェント生体材料として、HAP 中に TeCP が分散した HAP/TeCP 複合焼結体の製作を試みた。その結果、30mol% TeCP を含む HAP 圧粉体を CaO 粉末中で1350℃で3時間焼成すれば、焼結体の表層約300μm までは TeCP が分散した HAP 焼結体が得られ、表面から進展した疲労亀裂を検出し、自己修復できる可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) Ozgur Engin N. and Cuneyt Tas A., *J Eur Ceram Soc.*, **99**,131(1999)
- 2) Tamai N., Myoui A., Tomita T., Nakase T., Tanaka J., Ochi T., and Yoshikawa H., *J Biomed Mater Res.*, **59**,110(2001)
- 3) Li S.H., De Wijn J.R., Layrolle P. and de Groot K., *J Biomed Mater Res.*, **61**,109 (2002)
- 4) 佐藤悌介・別枝達夫・郡 寿也・畑野篤郎・玉谷純二, 材料, **51**,637 (2002)
- 5) 佐藤悌介・別枝達夫・長町拓夫・加藤達也・玉谷純二, 材料, **52**,927 (2003)
- 6) Zhang Yu., Xu H. H. K., Takagi S. and Chow L.C., *J Mater Sci: Mater Med*, **17**,437 (2006)
- 7) Detsch R. Uhl F., Deisinger U. and Ziegler G., *J Mater Sci: Mater Med*, **19**,1491 (2008)
- 8) De Putter, C., De Groot, K. and Sillevs, P. A. E., *J. Prosthet. Dent.*, **49**,87(1983)
- 9) De Groot K., “Bioceramics of Calcium Phosphate”, edited by De Groot K., CRC Press, Boca Raton Florida, p.104(1983)
- 10) De With, G., Van Dijk, H. J. K., Hattu, N. and Prijs, K., *J. Mater. Sci.*, **16**,1592(1981)
- 11) 若松宣一・後藤隆泰・足立正徳・井村清一・林 憲司・亀水秀男・飯島まゆみ・行徳智義・柴田俊一・堀口敬司・金 昇考・土井 豊・森脇 豊, 歯科材料・器械, **9**,165(1990)
- 12) 若松宣一・後藤隆泰・足立正徳・井村清一・林 憲司・亀水秀男・飯島まゆみ・行徳智義・柴田俊一・堀口敬司・金 昇考・土井 豊・森脇 豊, 歯科材料・器械, **9**,177(1990)
- 13) 井奥洪二・宗宮重行・吉村昌弘, 日本セラミックス協会誌, **99**,196 (1991)
- 14) Takagi, M., Mochida, M., Uchida, N., Saito, K. and Uematsu, K., *J. Mater. Sci., Mater. in Med.*, **3**,199(1992)
- 15) Li, J., Hermansson, R. and Soremark, R., *J. Mater. Sci., Mater. in Med.*, **4**,50(1993)

- 16) Huaxia, J.I. and Marquis, P.M., *J. Mater. Sci.*, **28**, 1941 (1993)
- 17) Knowles, L.C., *British Ceram. Transactions*, **93**, 100 (1994)
- 18) Tanner, K.E., Downes, R.N. and Bonfield, W., *British Ceram. Transactions*, **93**, 104 (1994)
- 19) Santos, J.D., Jha, L.J. and Monterio, F.J., *Biomaterials*, **16**, 521 (1995)
- 20) Li, J., Fartash, B. and Hermansson, L., *Biomaterials*, **16**, 417 (1995)
- 21) Park, K., Sundaresan, S., Vasilos, T. and Sung, C., *J. Mater., Res.*, **9**, 2476 (1994)
- 22) Wang, M., Porter, D. and Bonfield, W., *British Ceram. Transactions*, **93**, 91 (1994)
- 23) Chaki, T.K. and Wang, P.E., *J. Mater. Sci., Mater. in Med.*, **5**, 533 (1994)
- 24) Santos, J.D., Knowles, J.C., Reis, R.L., Monteiro, F.J. and Hasting, G.W., *Biomaterials*, **15**, 5 (1994)
- 25) Evans A.G., "Fracture Mechanics of Ceramics (Vol.2)", edited by R.C.Bradt et al., Plenum Press, New York, p.17 (1974)
- 26) Steinbrech, R.W., Reichl, A. and Schaarwachter, W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2009 (1990)
- 27) Swanson, P.L., Fairbanks, C.J., Lawn, B.R., Mai, Y-W. and Hockey, B.J., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 279 (1987)
- 28) Reichl, A. and Steinbrech, R.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, c-299 (1988)
- 29) Hu, X-Z., Lutz, E.H. and Swain M.V., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1828 (1991)
- 30) Belnap, J.D., Tsai, J-F. and Shetty, D.K., *J Mater. Res.*, **9**, 3183 (1994)
- 31) Rodel, J., Kelly, J.F. and Lawn, B.R., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3313 (1990)
- 32) Saadaoui, M., Orange, G., Olagnon, C. and Fantozzi, G., *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1090 (1991)
- 33) Steinbrech, R.W. and Schmenkel, O., *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, c-271 (1988)
- 34) Steinbrech, R.W., "Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.9", edited by R.C.Bradt et al., Plenum Press, New York, p.187 (1992)
- 35) Chow L.C., *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**, 954 (1991)
- 36) 土井 豊・竹沢保政・柴田俊一・若松宣一・亀水秀男・後藤隆泰・飯島まゆみ・森脇 豊・宇野克美・久保文信・生内良男, 歯科材料・器械, **6**, 53 (1987)
- 37) Hay D.I., Schluckebier S.K. and Moreno E.C., *Calcif. Tissue Int.*, **34**, 531 (1982)
- 38) Ito, S. and Tomozawa, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 368 (1982)
- 39) Bando, Y., Ito, S. and Tomozawa, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, c-36 (1984)
- 40) Ikeda, K., Igaki, H., Tanigawa, Y. and Tagashira, K., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2114 (1990)

- 41) Ritchie, R.O., *Mater. Sci. Eng.*, **A103**, 15(1988)
- 42) Takagi, H., and Aoki, H., “Mechanical Properties of Biomaterials”, John Wiley & Sons, p.477(1980)
- 43) Royer, A., Viguie, J.C., Heughebaert, M., and Heughebaert J.C., *J. Mater. Sci., Mater. in Med.*, **4**, 76(1993)