

# 生体用ジルコニアセラミックスの相安定性に及ぼす添加元素の影響

大阪府立大学 ○瀧川順庸 柴野巧 木下和香子 東健司

## Effect of Dopant on Phase Stability in Zirconia Bioceramics

Yorinobu TAKIGAWA, Takumi SHIBANO, Wakako KINOSHITA and Kenji HIGASHI

### 1 緒 言

近年高齢化社会への移行にともない、生体材料に関心が向けられている。その中で、ジルコニアセラミックスはその優れた機械的特性、生体親和性から、人工歯冠や人工股関節骨頭として使用されている。ジルコニアは、高温安定相から立方晶 (*c* 相), 正方晶 (*t* 相), 単斜晶 (*m* 相) と 3 つの固相状態をとる。中でも,  $Y^{3+}$  や  $Ce^{4+}$  などの陽イオンを添加し常温まで *t* 相を保持した正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) は, き裂先端の応力集中部において *t* 相から *m* 相へ体積膨張を伴うマルテンサイト変態が生じることにより, 高い靱性を示す。一方で, 水が存在する環境下において, *t* 相から *m* 相への体積膨張を伴う等温マルテンサイト変態による材料の劣化が生じることが知られている。生体内で長期間安心して使用するために, 等温マルテンサイト変態に関する知見を得ること, それを抑制する方法を知ることが重要である。過去の研究において, 添加元素により等温マルテンサイト変態挙動が変化することが報告されている。これまでの我々の研究において, ジルコニア中の固溶元素の等温マルテンサイト変態挙動に及ぼす影響は明らかになりつつある<sup>1,2)</sup>。しかしながら, ジルコニア中に固溶しない元素のこの相変態挙動に及ぼす影響については明らかになっていない。本研究では, 等温マルテンサイト変態挙動に及ぼす固溶しない添加元素の影響として, 第2相粒子の影響と, 微量な添加元素の影響について調査した結果を報告する。

### 2 実験方法

本研究で使用した試料は, 3mol% $Y_2O_3$  添加正方晶ジルコニア多結晶体 (3Y-TZP) を母材とし,  $Al_2O_3$ , Mullite ( $Al_6O_{13}Si_2$ ),  $SiO_2$  をそれぞれ 1, 7, 10vol%, 2, 5, 10vol%, 2, 5, 13vol% 添加したものである。以降 3Y, 1A1 のように示す。また第2相粒子による影響と比較するために, 陽イオン微量添加試料も作製した。試料は, 3Y に  $AlO_{1.5}$ ,  $Al_{3/4}O_{13/8}Si_{1/4}$ ,  $SiO_2$  の形でそれぞれ 0.1, 0.4mol% 添加したものである。原料粉末をボールミル混合し, 混合粉末を単軸成形(20MPa), CIP 成形(200MPa)をした後, 焼結することによって試料を作製した。作製した試料は, 表面均一化のために研磨を行い, アルキメデス法による密度測定, 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察, 切片法による粒径測定を行った。また生体内での長期間使用を模擬した加速暴露試験として, 140°Cでの熱水処理を行った後, X線回折ピークから単斜相率を算出し, 相変

態量を評価した。単斜相率は, 求められた正方晶(*t*)-(111)及び単斜晶(*m*)-(111), (11-1)の回折強度から算出した。

### 3 結果および考察

ジルコニアの相変態挙動が密度と粒径に依存することが報告されている<sup>3)</sup>。そこで, 焼結温度と時間を変えたときの各試料における密度と粒径の変化を調査し, 密度が96%以上, 平均結晶粒径が0.3~0.4 $\mu m$ とほぼ一定になるように焼結体を作製した。

Fig.1 に代表的な組織写真を示す。 $AlO_{1.5}$ , Mullite,  $SiO_2$  をそれぞれ 0.1 あるいは 0.4mol% 添加した試料においては, 3Y に比べ, 巨視的な変化が見られなかった。一方, それ以外の試料からは, 黒く見られる第2相粒子が観察された。

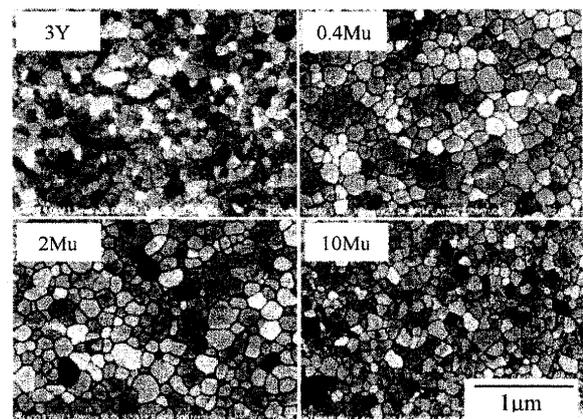


Fig.1 SEM micrographs in mullite-doped TZP

Fig.2 に熱水処理時間に対する単斜相率の変化の代表的な結果を示す。すべての試料において, 熱水処理時間が増加するにつれて単斜相率が増加していることがわかる。また, 今回用いたほとんどの添加元素, 添加量において, 相変態が促進した。また, 3Y,  $AlO_{1.5}$  添加, Mullite 添加,  $SiO_2$  添加の順に相安定性が低下することが明らかになった。

Fig.3 に 70 時間熱水処理をした試料における添加量と単斜相率の関係を示す。Mullite,  $SiO_2$  添加の試料において, 0.1mol%の微量添加により相変態が大きく促進されることがわかった。また, 0.4mol%を越えて添加した第2相が SEM により観察可能な組成においては, 添加量の増加にともなう相変態挙動の変化がほとんどみられな

かった。すなわち、相変態に及ぼす第2相粒子による影響はほとんどないことがわかった。

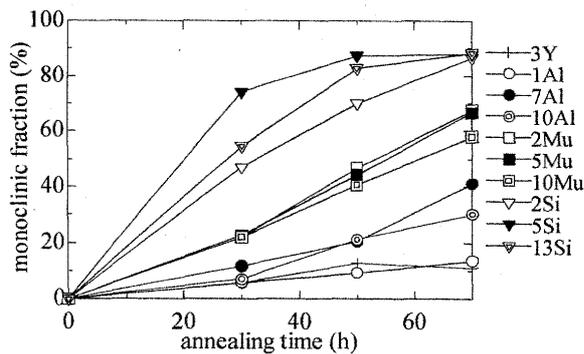


Fig.2 Relationship between annealing time and monoclinic fraction

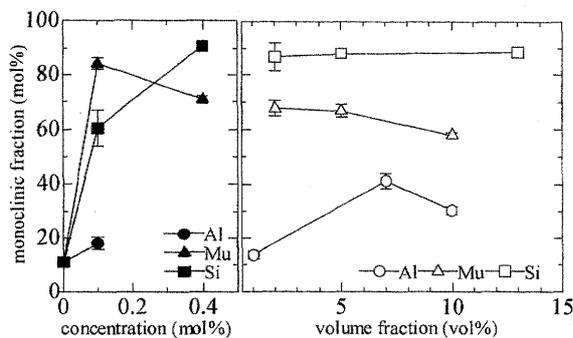


Fig.3 Relationship between concentration of dopant or volume fraction of second-phase and monoclinic fraction

これまでのジルコニアの相変態に及ぼす第2相粒子の影響として、ジルコニア粒をとりまく粒により相変態が拘束されるというモデルが提案されている<sup>4)</sup>。すなわち、 $l$ 相から $m$ 相への自由エネルギー変化の値が、第2相粒子の弾性定数や母相と第2相粒子の熱膨張差に起因する残留応力に依存するというものである。しかしながら、本研究で得られた結果においてこれらのファクターの影響は見られず、従来報告されてきたジルコニアの相変態に及ぼす第2相粒子の影響が、主に焼結時の結晶粒微細化(結晶粒成長抑制)による効果ではないかと推察される。

一方、ジルコニアに微量の元素を添加したとき、添加した元素が粒界に偏析することが報告されている<sup>5,6)</sup>。特に、Al, Siはジルコニア中にほとんど固溶しないことが知られており、本研究においても微量に添加した元素は2粒界面に偏析しているものと考えられる。このような偏析元素が相変態に及ぼす影響について考察を行う。

これまでに、水中において相変態が顕著になるメカニズムがいくつか報告されている。それらの中で、現在最も有力視されている Guo が提案しているモデルを以下に示す<sup>7)</sup>。

- 1) ジルコニア表面への水分子の化学吸着
- 2) ジルコニア表面の酸素イオンと水分子が反応することによるOHの形成
- 3) OHが粒界拡散により内部に浸透
- 4) 酸素イオン空孔をOHが埋め、プロトン欠陥が形成
- 5) 酸素イオン空孔濃度が減少による相変態の発現

これまでのジルコニア中の固溶元素の相変態挙動に及ぼす影響に関する検討結果から、酸素イオン空孔濃度あるいは酸素イオン空孔の安定性が相変態に影響を及ぼすことが明らかになっている<sup>1,2)</sup>。一方、本研究の結果では、ほとんど固溶しないAl, Siの添加により相変態挙動が変化しており、提案されているモデルから、偏析元素によりOHの粒界拡散挙動が変化している可能性が示唆される。最近の研究において、偏析元素により粒界の結合状態が変化し、陽イオンあるいは酸素イオンの拡散速度が変化するという報告がなされている<sup>6,8,9)</sup>。これらの結果から、本研究において得られた微量の添加元素による相変態挙動の変化は、粒界に偏析した元素により粒界の結合状態が変化し、OHの粒界拡散挙動が変化したことによるものと推察される。

#### 4 結言

ジルコニアの等温マルテンサイト変態に及ぼす固溶しない添加元素の影響として、第2相粒子の影響と、微量な添加元素の影響について調査した結果、以下の結論が得られた。

1. ジルコニアの相安定性において、従来提案されてきた第2相粒子分散に伴う弾性定数に依存するひずみエネルギーと残留応力の変化の影響はほとんど無いことが明らかになった。
2. ジルコニアに微量な固溶しない元素を添加したとき、その元素が粒界に偏析し、相変態挙動に影響を与えることがわかった。粒界に偏析した元素により粒界の結合状態が変化し、OHの粒界拡散挙動が変化したことによるものと推察される。

#### 参考文献

- 1) Y. Naka et al.: Key Eng. Mater. 309-311, 2006, p.1231
- 2) Y. Takigawa et al.: Mater. Trans. 48 2007, p.332
- 3) N.Ohmichi et al.: J. Ceram. Soc. Japan 107, 1999, p.128
- 4) F.F.Lange: J.Mater.Sci. 17, 1982, p.225
- 5) Y. Ikuhara et al.: Acta Metal. 45, 1997, p.5275
- 6) K. Nakatani et al.: Scr. Mater. 49, 2003, p.791
- 7) X. Guo: Chem. Mater. 16, 2004, p.3988
- 8) J.P. Buhan et al.: Science 311, 2006, p.212
- 9) T. Nakagawa et al.: Acta Mater. 55, 2007, p6627