水酸アパタイト-ジルコニア系複合体のち密化及び機械的性質に対するフッ化カルシウムの添加効果

玉利 信幸・近藤 功・毛利 元哉*・木下 実

(大阪工業技術試験所, 563 池田市緑ヶ丘 1-8-31
* 武田薬品工業 (株), 532 大阪市淀川区十三本町 2-17-85)

Effect of Calcium Fluoride Addition on Densification and Mechanical Properties of Hydroxyapatite-Zirconia Composite Ceramics

Nobuyuki TAMARI, Isao KONDO, Motoya MOURI* and Makoto KINOSHITA

(Government Industrial Research Institute, Osaka, 8-31, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)
(* Takeda Chemical Industries Ltd., 17-85, Jyuso-honmachi, Yodogawa-ku, Osaka-shi 532)

CaF₂ up to 2.5 wt% was added to a mixture of 50 vol% hydroxyapatite (HAp) and 50 vol% zirconia containing 2 mol% Y₂O₃. The mixture was hot-pressed at 1300°-1400°C and 20 MPa for 10 min. The sintered bodies obtained consisted of apatite (HAp and/or FAp) and zirconia (tetragonal and cubic phase). The addition of CaF₂ enhanced the densification, increasing the bending strength and hardness. The bending strength of sintered body containing 0.5 wt% CaF₂ obtained at 1400°C was about 450 MPa, whose value was about 12% larger than that without CaF₂. On the other hand, the fracture toughness was not improved by the addition of CaF₂. After soaking in distilled water, saline and Ringer's solution, bending strength of the composite ceramics was 12-14% lower than that in air. [Received March 14, 1988; Accepted August 17, 1988]

Key-words : Hydroxyapatite, Zirconia, Composite ceramics, Calcium fluoride, Densification, Mechanical properties

1. 緒 言

水酸アパタイト (以下 HAp と略記) やリン酸三カルシウムなどのリン酸カルシウム系焼結体は、生体適合性に優れているため人工骨や人工歯根等のインプラント材料として注目されている^{1)~4)}。しかしながら、これら単体ではインプラント材料としての実用化に対して十分な強度、靱性を持ち得ていない。そこで、著者らはこれらのリン酸カルシウム系焼結体の強度、靱性の改善を目的に種々のセラミック材料との複合化を検討してきた。その結果、HAp にジルコニアを 50 vol% 添加し、1400°C で焼成して得られた複合セラミックスは、HAp 単体に比べて強度、靱性が 2 ないし 3 倍向上することを見いだした⁵⁾。しかし、この複合セラミックスは 1400°C の焼結温度でも 96% 程度の密度しか得られなかった。一方、HAp を焼結する際にフッ化カルシウム (以下 CaF₂ と略記) を少量添加することにより、HAp のち密化温度を下げることで、強度、靱性もやや向上することが認められている⁶⁾。

本研究では、HAp とジルコニアの混合物を焼結する際に CaF₂ を添加し、得られた複合セラミックスのち密化及び機械的性質に対する CaF₂ の添加効果を調べた。また、これらの複合セラミックスの蒸留水中、生理食塩水中やリンゲル液中での強度も測定した。

2. 実験方法

HAp 粉末は、湿式法により合成されたセントラル硝子製の AN グレードのものをを用いた。この粉末は、Ca/P 比が 1.67 の化学量論組成を持ち、その 1 次粒子の大きさは数百 Å である。ジルコニア粉末は、東ソー製の TZ-2 Y (Y₂O₃ 含有量 2 mol%) をを用いた。その平均粒径は 0.3 μm である。CaF₂ 粉末としては、キシダ化学製の試薬特級を使用した。

50 vol% HAp と 50 vol% ジルコニアの混合物 100 g に対して CaF₂ を 0.25, 0.5, 0.87, 1.5, 及び 2.5 g 添加した。焼結は、1300°, 1350° 及び 1400°C, 10 分, 20 MPa の条件下、ホットプレスにより行った。粉末の処理法及び焼結法は前報と同じである⁵⁾。得られた焼結体は水中浸せき法によりかさ密度を測定した。

強度試験は、#800 のダイヤモンド研磨板で引張り面を仕上げた 3×4 mm 角の試験片を用い、スパン 20 mm, 荷重速度 0.5 mm/分の条件下、3 点曲げにより行った。また、蒸留水中、生理食塩水中及びリンゲル液中での測定ではそれぞれの液に 15 間分浸した後そのまま各液中で試験を行った。靱性は、1 μm のダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした後、49 N, 30 秒の条件下、IF 法により測定し、新原の式を用いてその値を求めた⁷⁾。また、硬度は靱性測定の際にビッカース硬度を求めた。

3. 結果と考察

図1に、HAp-ジルコニア系複合体の相対密度に対する各焼結温度における CaF_2 の添加量の影響を示す。ここでの相対密度の値は、HAp、ジルコニア (TZ-2 Y) 及び CaF_2 が単純混合しているとして求めた理論密度に対するかさ密度の比を表わしている。HAp、ジルコニア (TZ-2 Y) 及び CaF_2 の理論密度はそれぞれ 3.16 g/cm^3 , 6.07 g/cm^3 及び 3.18 g/cm^3 である。X線回折によると本複合体中のジルコニア相としてはいずれの CaF_2 添加量でも正方晶ジルコニアと立方晶ジルコニアが認められた。また、 CaF_2 を添加した際の焼結中においては次のような反応が起こっていると考えられる。

HApとフッ素アパタイト (FAp) は同じ結晶系で格子定数も近いので、1.5 wt% 添加の範囲では X 線回折では HAp と FAp の区別が困難であったが、2.5 wt% 添加の時は HAp はほとんど FAp へ変化していることが認められた。したがって、1.5 wt% までの添加の際も CaF_2 を添加した複合体中には HAp と FAp が共存していると推察される。ところで、図1に示すようにいずれの焼結温度においても本複合体のち密化に対して CaF_2 の添加効果が認められ、添加量の増加とともに相対密度は大きくなり、1 wt% 前後で最大になった。2.5 wt% 添加した場合は若干低下する傾向にあった。各焼結温度での最大密度は、1300°C で 94%，1350°C で 98.5%，1400°C で 99.5% であった。

図2に、1400°C で焼結した複合体の曲げ強度に対する CaF_2 添加量の影響を示す。曲げ強度は、無添加のときは約 400 MPa であったが、添加量の増加に伴う密度の増大に従って大きくなり、0.5 wt% 添加で最大値 450

Fig. 1. Effect of CaF_2 addition on the relative densities of HAp- ZrO_2 composite ceramics.

Fig. 2. Effect of CaF_2 addition on the bending strengths of HAp- ZrO_2 composite ceramics sintered at 1400°C.

Fig. 3. Weibull's distribution for the bending strengths of HAp- ZrO_2 composite ceramics without CaF_2 and added with 0.5 wt% CaF_2 sintered at 1400°C.

MPa になった。しかし、これ以上添加量を増やしていくとかえって強度は低下し、2.5 wt% 添加では無添加のときより低い強度値しか得られなかった。また、 CaF_2 添加による密度の改善の結果、本複合体の強度のばらつきが小さくなる傾向も認められた。図3に、1400°C 焼結体の CaF_2 無添加の場合と最大の強度値が得られた 0.5 wt% 添加の場合の各 20 本の試験片についてのワイブル分布の比較を行った結果を示す。無添加の場合のワイブル係数は約 6 であったが、0.5 wt% 添加の場合は約 16 になった。

Table 1. Bending strengths of HAp-ZrO₂ composite ceramics without CaF₂ and added with 0.5 wt% CaF₂, measuring in air, in distilled water, in saline and in Ringer's solution.

Atmosphere	Bending strength (MPa) (Number of sample)	
	CaF ₂ -free	0.5wt% CaF ₂
in air	403±69 (20)	451±30 (20)
in distilled water	351±51 (8)	400±40 (10)
in saline solution	358±39 (8)	389±42 (10)
in Ringer's solution	347±55 (8)	387±39 (10)

表1に、CaF₂無添加の場合と0.5 wt%添加した場合の各種雰囲気中（空気中、蒸留水中、生理食塩水中、及びリンゲル液中）での強度測定を行った結果を示す。本複合体は、CaF₂の添加に関係なく空気中に比べて蒸留水中、生理食塩水中及びリンゲル液中では強度低下が見られた。その低下割合はCaF₂無添加及び0.5 wt%添加の場合ともほぼ同程度で、また、蒸留水中、生理食塩水中及びリンゲル液中の間においてほとんど差異は見られず、空気中の86～88%であった。同様な現象がアルミナの強度測定でも認められており、その際の低下割合は10%程度であった⁸⁾。上記に示したように蒸留水中、

Fig. 4. Effect of CaF₂ addition on the fracture toughness and Vickers hardness of HAp-ZrO₂ composite ceramics sintered at 1400°C.

生理食塩水中、及びリンゲル液中の測定ではほぼ同程度の強度低下を示したことより、この強度低下の一因として水の影響が大きいと考えられる。一般に水の存在下でセラミックスに応力を掛けると次のような化学反応が促進され、

(3)

クラックが進展するか、もしくはクラックの先端が鋭角化され、低強度で破壊する⁹⁾。本複合体の場合にも上式のような反応が生じて蒸留水中、生理食塩水中及びリンゲル液中では強度低下を招いたと考えている。

図4に、図2と同じ試料の破壊靱性及び硬度の測定結果を示す。破壊靱性はCaF₂添加量1.5 wt%までの範囲では無添加のときと同じく約3.0 MPa·m^{1/2}の値であったが、2.5 wt%添加では強度と同様に無添加のときの値より小さくなった。このようにCaF₂の添加量が多くなると強度、靱性が低くなる原因として、(1)式及び(2)式の反応が起こる結果、得られた複合体中の正方晶ジルコニアの割合が小さくなることが考えられる。実際、X線解析によるとCaF₂添加量が多くなるに従い、正方晶ジルコニアに対する立方晶ジルコニアの割合、すなわち、 $I(400)_c/[I(400)_r+I(004)_c]$ の比が大きくなり、0.87 wt%までの範囲では0.30程度で、1.5 wt%では0.44、2.5 wt%では0.60であった。一方、硬度はCaF₂の添加によりち密化が進んだため無添加の値(約6.6 GPa)より大きくなり、1.5 wt%添加では約7.6 GPaになった。

文 献

- 1) 加藤一男, 青木秀希, セラミックス, 15, 418-26 (1980).
- 2) S.F. Hulbert, L.L. Hench, D. Forbers and L.S. Bowman, *Ceram. Inter.*, 8, 131-40 (1982).
- 3) 作花済夫, 小久保 正, セラミックス, 17, 342-47 (1982).
- 4) 青木秀希, 工業材料, 31, 201-06 (1983).
- 5) 玉利信幸, 毛利元哉, 近藤 功, 窯協, 95, 806-09 (1987).
- 6) 玉利信幸, 近藤 功, 木下 実, 粉体および粉末冶金, 34, 91-94 (1987).
- 7) “ファインセラミックスの標準化に関する調査報告書”, ファインセラミックス協会 (1984) p. 74.
- 8) B.J. Dalgleish and R.D. Rawlings, *J. Biomed. Mater. Res.*, 15, 527-42 (1981).
- 9) 伊藤節朗, 機械の研究, 40, 145-150 (1988).