ポストシンタリングによる準安定正方晶ジルコニア粒子分散 アパタイトセラミックス

井奥洪二[†]・宗宮重行^{††}・吉村昌弘

東京工業大学工業材料研究所, 227横浜市緑区長津田町4259

Hydroxyapatite Ceramics with Tetragonal Zirconia Particles Dispersion Prepared by HIP Post-Sintering

Koji IOKU[†], Shigeyuki SŌMIYA^{††} and Masahiro YOSHIMURA

Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama -shi 227

[Received July 16, 1990; Accepted December 14, 1990]

Hydroxyapatite (HAp) powders with dispersed tetragonal zirconia particles were synthesized hydrothermally at 200°C under 2 MPa for 10 h. Transmission electron microscopy (TEM) demonstrated that the homogeneous mixture of ultra-fine HAp single crystals and zirconia particles could be obtained by the hydrothermal technique. The mixture with the volume ratio of HAp : zirconia=90:10 was hot-pressed at 1050°C under 30 MPa for 1 h in Ar, then post-sintered by HIP at the same temperature under 200 MPa of Ar for 1 h. The product had almost pore free microstructures consisting of HAp matrix and tetragonal zirconia particles. Its fracture toughness was 2.5 times as large as that of the transparent pure HAp ceramics. This ceramic was toughened by the crack deflection toughening mechanism and probably by the transformation toughening mechanism due to tetragonal zirconia particles dispersed in the matrix. Furthermore, the reactivity between HAp and zirconia was examined. The decomposition of HAp to β -tricalcium phosphate (β -TCP) was accelerated by zirconia, and CaO was not detected in every temperature. Thus the decomposition was taken place by dissolution of Ca components in zirconia in the first step, then HAp decomposed to β -TCP subsequently.

Key-words : Biomaterial, Apatite, Zirconia, Hot-pressing, Post-sintering, HIP, K_{IC}

1. 緒 言

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) は生体親和性に優れていることから、歯根や骨置換材料としての利用が盛んに検討されている。HAp セラミックスの圧縮強度は人工骨材料としては十分であるが¹⁾、透光性を示すまで十分に緻密化した焼結体²⁾であっても破壊靱性値 K_{IC} は約 $1.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ にすぎず³⁾、生体材料としての応用が限定されている。したがって、HAp セラミックスの機械的性質、特に K_{IC} を向上させる必要がある。そのためには準安定

正方晶 ZrO_2 粒子等との複合化が有効と考えられ^{4)~10)}、これまでも ZrO_2 -HAp 複合系について種々の検討がなされてきた^{11)~18)}。

既報^{11)~18)}によれば、焼結過程において正方晶 ZrO_2 粒子は HAp と反応して立方晶 ZrO_2 となり、また HAp はリン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, TCP) へと分解する。このため正方晶 ZrO_2 粒子を分散した、分解生成物である TCP を含まない HAp セラミックスはいまだ作製されていない。しかも既報の多くにおいて、 ZrO_2 粒子の添加量が例えば 30~50 vol% と多いことから、生体活性は HAp 単味と比較するとかなり低下しているものと推察できる。

この系のセラミックスにおいて生体活性を低下させることなく高靱化するためには、① ZrO_2 粒子の添加量をできるかぎり少なくし、②焼結温度をより低くすることにより HAp の分解を抑制し、③なおかつ緻密な複合セラミックスとして作製する必要がある。したがって、 ZrO_2 粒子を均一にマトリックス中に分散させる必要があり、そのためには出発原料として、粉体間の機械的な混合による不均一な混合粉体を用いるのではなく、 ZrO_2 粒子と HAp 粒子とが均一に分散混合した粉体を出発原料とする必要がある。

本実験では、水熱法による HAp 微結晶の合成法¹⁹⁾を発展させ、正方晶 ZrO_2 粒子と HAp 粒子とを均一に分散混合した ZrO_2 -HAp 系複合粉体を得るプロセスを検討し、 ZrO_2 の含量が少なく、HAp の分解のない高靱化 ZrO_2 -HAp 系複合セラミックスの作製を試みた。また ZrO_2 の粒径が加熱による結晶相の変化に及ぼす影響を調べるため、粒径の異なる二種類の ZrO_2 粒子を出発原料とした。

2. 実験方法

2.1 出発原料に用いた正方晶 ZrO_2 粒子

HAp のマトリックス中に分散させるジルコニア粒子の組成としては、高靱化の期待できる 3 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2 ²⁰⁾ を選択した。粒径の小さな ZrO_2 粒子は以下の方法で水熱合成した。すなわち、過剰の NH_3 水に ZrOCl_2 と $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ との混合溶液を加え、得られた共沈ゲルを 200°C, 2 MPa, 24 時間の水熱条件で結晶化して ZrO_2 粒子

[†]現在：高知大学理学部，780高知市曙町2-5-1

Now with Kochi University

^{††}現在：西東京科学大学工学部，409-04山梨県北都留郡上野原町ハツ沢字乙越2525

Now with The Nishi Tokyo University

とした²¹⁾(以下 3YZ). また、粒径のより大きな ZrO_2 粒子としては、市販の 3 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2 (以下 TZ3Y, 東ソー製) を用いた.

2.2 ZrO_2 -HAp 系複合粉体の水熱合成

ZrO_2 粒子を HAp 微結晶に対して 10 vol% の割合となるように 0.167M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (和光純薬工業, 試薬特級) 水溶液に加えて懸濁させた後, NH_3 水で pH10 に調整し, 同じく NH_3 水で pH10 に調整した 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (和光純薬工業, 試薬特級) 水溶液を加えて ZrO_2 -HAp 系の沈殿を得た. この沈殿をオートクレーブを用いて pH10 の NH_3 水中でかくはんしながら 200°C, 2 MPa, 10 時間の水熱条件下で HAp を結晶化した (図 1). 得られた複合系粉体 (3YZ+HAp 粉体及び TZ3Y+HAp 粉体) はネスラー試薬により NH_3 水が検出されなくなるまで水洗し, 大気中 60°C で乾燥を行った.

2.3 成形及び焼結

複合系粉体をベークライト型で手押し成形し, 得られたペレットをゴム袋に入れて脱気した後, 200 MPa, 5 分間の等方圧加圧成形 (CIP) を行った. CIP 成形後のペレットは 60°C で一昼夜乾燥した後, 大気中で 800°C ~ 1300°C で所定時間焼結した. 昇温速度は 10°C/min とした. 熱間加圧成形 (HP) による焼結実験では, 試料約 1 g をグラファイト製の型 (内径 10 mm, 高さ 30 mm) に充填し, あらかじめ 30 MPa の圧力を負荷した後 Ar ガス雰囲気中で昇温速度約 5°C/min で 900°C ~ 1200°C まで昇温し, 所定の温度で 1 時間保持した. 終了後は圧力を 0 に落とし, 炉内で自然冷却した. 焼結体のより一層の緻密化のため, HP 焼結体をカプセルを用いることなく熱間等方圧加圧成形 (HIP) 処理 (神戸製鋼製 Dr. HIP) するポストシンタリング²⁾を行った. HIP 処理の条件は, 1050°C, Ar ガスにより 200 MPa, 1 時間とした.

2.4 粉体及び焼結体の特性評価

粒子の形状及び混合状態は透過型電子顕微鏡 (TEM ;

日立製作所製, H-800) を用い, 加速電圧 200 kV で観察した. 更に, TEM 写真から 250 個の粒子を粒度毎に集計して, 平均粒径を求めた. 相の同定, 格子定数及び見掛けの結晶子径の測定には粉末 X 線回折 (XRD : 理学電機製, RU-200) を用い, 印加電圧 40 kV, 管電流 80 mA でカーボンモノクロメータにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した. 格子定数及び見掛けの結晶子径の測定では, 走査速度 1/4°/min, 時定数 5 秒の条件で金属 Si (金属科学研究所, 99.99%) を内部標準とし, Si の格子定数 $a=5.4301 \text{ \AA}$ で回折線の角度を補正し, 最小二乗法で決定した. また, 見掛けの結晶子径は回折線の半値幅から Scherrer の式²²⁾により算出した. 加熱による結晶相の変化は, HAp, α -TCP, β -TCP 及び ZrO_2 の代表的な回折線, すなわち HAp: $2\theta=31.8^\circ$, α -TCP: $2\theta=30.7^\circ$, β -TCP: $2\theta=31.0^\circ$, ZrO_2 : $2\theta=30.5^\circ$ (正方晶及び立方晶) のそれぞれの回折線の積分強度から求めた. 出発試料の焼結特性は, 熱膨張計 (理学電機製高温型 TMA) を用いて, 大気中で昇温速度 10°C/min の条件で測定した.

焼結体のかさ密度は水銀を溶媒としたアルキメデス法によって測定し, 相対密度の計算は 3 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2 及び HAp の理論密度 (ZrO_2 : 6.05 g/cm³, HAp: 3.16 g/cm³) とそれぞれの体積分率 (ZrO_2 : HAp=10: 90) とから算出した値 (3.45 g/cm³) に対して求めた. 焼結体中の ZrO_2 粒子の結晶相は, アルゴンイオン (Ar^+) レーザーの励起波長 4880 Å によりラマンスペクトル (Ramanor U-1000 ラマンシステム) を測定して同定した. 焼結体の微細構造は, 走査型電子顕微鏡 (SEM ; 日本電子製, JSM-T200) を用い, 焼結体の研磨後, 焼成温度の 10°C 低温で 10 分間熱エッチングした面について観察した. 焼結体の機械的特性の評価はビッカース硬度 (H_V) 及び破壊靱性 (K_{IC}) を測定して行った. ビッカース硬度は, 鏡面研磨した焼結体の表面にビッカース圧子を荷重 2.94 N で 30 秒間圧入した後, 圧痕の大きさを測定して求めた. K_{IC} は, 微小圧子圧入破壊 (IM) 法により, 新原の式²³⁾を用いて求めた. 圧子荷重としては, メジアンクラック (mc) の生ずる 2.94 N を選択し荷重負荷時間は 30 秒間とした.

3. 結果及び考察

3.1 ZrO_2 -HAp 系複合粉体の性状

TEM 観察によれば, 3YZ 粒子は平均粒径が 7 nm の多面体状の微結晶粒子であり, 粒子間の凝集はほとんど認められなかった. 一方, TZ3Y 粒子は平均粒径が 70 nm の多面体状粒子であり, 粒子間には仮焼段階において形成されたと考えられるネックが認められた. 凝集によって形成された 2 次粒子の大きさは, 約 1 μm であった. XRD の精密測定によれば, 3YZ 及び TZ3Y の格子体積は, $134.28 \pm 0.08 \text{ \AA}^3$ 及び $134.38 \pm 0.08 \text{ \AA}^3$ であり, 格子体積から求めた Y_2O_3 濃度²⁴⁾は, それぞれ $2.9 \pm 0.3 \text{ mol\%}$ 及び $3.3 \pm 0.3 \text{ mol\%}$ であった. 3YZ+HAp 粉体及び TZ3Y+HAp 粉体の XRD によれば, ZrO_2 と HAp の回折

Fig. 1. Hydrothermal preparation of hydroxyapatite powders with zirconia particles dispersion.

Table 1. Lattice parameters and crystallite sizes of hydroxyapatite powders with dispersed zirconia particles synthesized hydrothermally at 200°C, under 2 MPa for 10 h.

	Lattice Parameters (10 ⁻¹ nm)		Crystallite Sizes from XRD (nm)		
	ZrO ₂	HAp	ZrO ₂ D ₁₁₁	HAp D ₀₀₂	D ₃₀₀
3YZ +HAp	a=5.121±0.003 (Pseudo- Cubic)	a=9.419±0.002 c=6.880±0.001 (Hexagonal)	8.6±2.0	25.3±2.5	80.9±10.0
TZ3Y +HAp	a=5.095±0.002 c=5.177±0.001 (Tetragonal)	a=9.418±0.002 c=6.879±0.001 (Hexagonal)	117.5±15.0	26.1±3.0	81.5±10.5
Pure HAp ¹⁹⁾	—	a=9.420±0.001 c=6.880±0.001 (Hexagonal)	—	—	—

Chemical formula of HAp: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂

線が認められたが、そのほかの化合物は検出されなかった。また、3YZ 単味及び HAp 単味の格子定数¹⁹⁾と 3YZ+HAp 粉体中の 3YZ 及び HAp のそれぞれの格子定数とを比較した結果、3YZ と HAp とは反応していないことが分かった。TZ3Y+HAp 粉体についても同様にして TZ3Y と HAp とは反応していないことが確認された。両粉体の諸性質は表 1 に示した。TEM 観察によれば、粒径の大小に関係なく、水熱法により作製した場合は多面体状の ZrO₂ 粒子と六角柱状の HAp 微結晶とが均一に分散混合していた (図 2 及び図 3 (a))。これに対して、めのう乳鉢でメタノールを用いて TZ3Y と HAp とを 3 時間機械的に混合した粉体の TEM 観察 (図 3 (b)) によれば、TZ3Y 粒子が明らかに凝集しており、均一な分散混合をするためにはかくはんを伴う水熱法が極めて有力な手段であることが分かった。

3.2 ZrO₂-HAp 系複合粉体の加熱による相変化

複合系粉体の焼結挙動を調べるための基礎的な知見として、加熱による結晶相の変化を調べた。一般に、純粋な HAp は約 1300°C 以上の加熱により、α-TCP と CaO 及び H₂O に分解する ((1) 式) ことが知られているが²⁵⁾,

Fig. 2. TEM observation of 3YZ+HAp powders synthesized hydrothermally at 200°C under 2.0 MPa for 10 h.

Fig. 3. TEM photographs of TZ3Y+HAp powders synthesized hydrothermally at 200°C under 2.0 MPa for 10 h (a), and TZ3Y+HAp powders prepared by solid-solid mixing (b).

3YZ+HAp 粉体では、より低温の 800°C から HAp の β-TCP への分解が始まり、加熱温度の上昇に伴って TCP の生成量も増加した (図 4 (a))。このことから、ZrO₂ によって HAp の分解が促進されたと考えられるが 3YZ+HAp 粉体の加熱過程においては XRD により CaO は検出されず、(1) 式とは異なる分解反応が起こったと考えられる。加熱試料中の ZrO₂ の格子体積は 800°C でわずかに増加し、900°C 以上の温度で明らかに増加しており (図 5), また CaO の生成がないことから、まず HAp 粒子中の Ca 成分が ZrO₂ 粒子へと物質移動を起こし、そ

Fig. 4. Phase changes of 3YZ+HAp powders (a), and TZ3Y+HAp powders (b) heated at indicated temperatures for 3 h.

○ HAp, ● ZrO₂, □ β-TCP, △ α-TCP.

Fig. 5. Unit cell volume of zirconia in 3YZ+HAp powder compacts (○) and TZ3Y+HAp powder compacts (●) heated at indicated temperatures for 3 h in air.

の結果としてHApはアパタイト構造（六方晶系， $P6_3/m$ ）²⁶⁾を保てなくなり，一部脱水分解してβ-TCP（三方晶系， $R3_c$ ）²⁷⁾が生成したと考えられる。事実，800°C以上の加熱によって正方晶ZrO₂が減少するとともに立方晶ZrO₂が増加し，更に1100°C以上の温度での加熱によりZrO₂は立方晶のみとなった。1100°Cでの立方晶ZrO₂の格子定数は $a=5.133\pm0.001\text{ Å}$ であり，この系は正しくはY₂O₃-CaO-ZrO₂であるので3 mol%のY₂O₃を考慮するとCaO量は以下に示すよりも少なくなるが，CaO安定化ZrO₂の格子定数^{28),29)}と比較すると，CaOの含量としては

7.8 mol%に相当した。HApの分解により生成したβ-TCPは1200°C，3時間の加熱により1180°~1430°Cでの安定相であるα-TCP（単斜晶系， $P2_1/a$ ）へと転移した³⁰⁾。以上のことから，3YZ+HAp粉体の加熱による分解反応及びTCPの転移は，(2)及び(3)式で表すことができる。

一方，TZ3Y+HAp粉体においてもZrO₂の格子体積は800°C以上の焼成温度で増加したため，TZ3YとHApとの反応は3YZ+HAp粉体と同じく800°Cで開始することが確認された。しかし，ZrO₂の格子体積の増加の程度は3YZ+HAp粉体中のZrO₂の格子体積の増加と比較して緩やかであり（図5），したがって反応の進行の程度も少なく，800°CではHApの分解によるβ-TCPの生成は認められなかった（図4(b)）。XRDにより3時間の加熱試料中にβ-TCPが認められたのは，ZrO₂とHApとの反応開始温度よりも約250°C高温の1050°Cであった。反応開始と同時に800°CでTCPが生成しなかったことについては，以下の説明が可能である。すなわちHApは化学量論以下のCa含有量であってもアパタイト構造をとることができるため（Ca欠損アパタイト），ある一定量以上のCa成分がHApから脱離し，ZrO₂粒子に移動しなければ分解生成物であるTCPが生ずることはない。ZrO₂粒子とHAp粒子との接触点が多いほどHApからZrO₂へのCa成分の移動量は多くなり，したがってより低温度（≥800°C）でTCPが生成する。逆に接触点が少ないほどより高温であるいはより長時間でなければTCPが生成しないと考えられる。TZ3Y+HAp粉体は3YZ+HAp粉体と同様にZrO₂粒子とHAp微結晶とが均一に分散混合した粉体であることから，TCPの生成温度の差はZrO₂粒子の大きさ，及び粒子表面の反応性の差異によるものと考えられる。すなわちHAp微結晶に対するZrO₂粒子の体積分率が同じであれば，ZrO₂の粒径が小さいほどHApとの接触点（反応開始点）は多くなり（図6(a)：3YZ+HAp粉体に相当），またZrO₂粒子表面の反応活性が高くなるためTCPの生成温度は低くなる。逆にZrO₂の粒径が大きくなるほどHApとの接触点は少なくなり（図6(b)：TZ3Y+HAp粉体に相当），またZrO₂粒子表面の反応活性が低くなるためTCPの生成温度は高くなると考えられる。したがって，TCPの生成量はCa成分の移動量に比例すると考えられるため，(4)式よりZrO₂の格子体積の増加量を見積もり，β-TCPの生成量との関係を求めた。

$$\Delta V = V_{\text{HT}} - V_{\text{RT}} \quad (4)$$

ここで， ΔV は格子体積の増加量， V_{HT} は加熱温度での格子体積， V_{RT} は反応前の室温での格子体積（3YZでは $V_{\text{RT}}=134.28\text{ Å}^3$ ，TZ3Yでは $V_{\text{RT}}=134.38\text{ Å}^3$ ）である。(4)式より求めた3YZ+HAp及びTZ3Y+HApの加熱試料中のZrO₂の格子体積の増加量 ΔV とβ-TCPの生成量と

Fig. 6. Schematic illustration of several types of ZrO_2 +HAp powders. (a) homogeneous dispersion between smaller zirconia particles and hydroxyapatite particles (corresponding to 3YZ+HAp powders prepared hydrothermally), (b) homogeneous dispersion between larger zirconia particles and hydroxyapatite particles (corresponding to TZ3Y+HAp powders prepared hydrothermally), and (c) inhomogeneous dispersion between larger zirconia particles and hydroxyapatite particles (corresponding to TZ3Y+HAp powders prepared by solid-solid mixing).

Fig. 7. Relationship between volume fraction of β -TCP and increments of cell volume for zirconia as ΔV in the reaction during sintering of ZrO_2 +HAp.

は、ほぼ線型関係にある (図 7)。すなわち、 800°C 以上の温度でなければ β -TCP は生成しないが、その生成量は温度の関数ではなく、Ca 成分の移動量によって支配されることが分かった。したがって β -TCP の生成条件は、① ZrO_2 粒子の体積分率、② ZrO_2 粒子の大きさ、③ HAp 粒子の大きさ、④ ZrO_2 粒子と HAp 粒子との混合状態等によって異なると結論できる。

既報^{11)~15)}によれば、 ZrO_2 -HAp 系の加熱による結晶相の変化は、まず HAp が TCP と CaO と H_2O とに分解し、生成物である CaO が ZrO_2 中に固溶することによって立方晶 ZrO_2 が生成する、とされてきた。しかし、分解生成物として存在するはずの CaO は、加熱試料中には一切確認されていない。したがって、この系の分解反応は先に述べたとおり、まず HAp から ZrO_2 への Ca 成分の物質移動が起こり、その結果として HAp から TCP が生成したと考える方が妥当である。既報^{11)~15)}によれば緻密には同一の温度ではないが、おおよそ 1150°C 以上の温度で初めて HAp の分解 (TCP の生成) が起こっており、この温度を反応開始温度と解釈している。しかし既往の研究にお

いても、 ZrO_2 と HAp との反応は先の反応機構に基づいて既に 800°C で始まっており、TCP の生成温度は反応開始温度の約 350°C 高温の 1150°C であったと考えるべきである。既報^{11)~15)}において、 β -TCP の生成温度が 3YZ+HAp 粉体あるいは TZ3Y+HAp 粉体で認められた β -TCP の生成温度 (それぞれ 800°C 及び 1050°C) よりも高いのは、出発原料として用いられた ZrO_2 の粒径が 3YZ よりもかなり大きいために HAp 粒子との接触点がかかなり少なく、また粒子の反応活性も低いため 3YZ+HAp 粉体あるいは TZ3Y+HAp 粉体と比較して同一温度、同一時間の条件では Ca 成分の移動量が少なかったと考えられる。そのうえ、既報^{11)~15)}の ZrO_2 -HAp 系粉体は機械的な混合によって作製されているために均一な混合がなされておらず、 ZrO_2 粒子が凝集していたと推察できる。この場合には、 ZrO_2 粒子と HAp 粒子との接触点は更に減少し (図 6 (c))、したがって TCP の生成温度は更に上昇すると考えられる。

以上のことから ZrO_2 と HAp との反応開始温度は TCP の生成温度とは区別されるべきであり、 1150°C 以上といった高温で反応が開始しているのではなく、反応は β -TCP の生成温度より低温の約 800°C から既に始まっていると結論できる。また、TCP の生成温度は ZrO_2 粒子の体積分率、 ZrO_2 粒子と HAp 粒子の大きさ、及び混合状態に依存すると解釈するのが妥当である。

3.3 ZrO_2 -HAp 系複合粉体の焼結特性及び複合系セラミックスの機械的特性

3YZ+HAp 粉体は、前節に述べたとおり、3YZ と HAp との反応性が高く、焼結過程において正方晶 ZrO_2 は立方晶となり、また HAp は一部分解して β -TCP が生成した。一方、TZ3Y+HAp 粉体は 3YZ+HAp 粉体よりも反応性が低く、HAp のマトリックス中に ZrO_2 粒子を正方晶のままで分散させることが可能であった。

熱膨張計によれば、TZ3Y+HAp は HAp 単味試料と比較して難焼結性を示した (図 8)。すなわち、収縮開始温度は HAp 単味よりも約 100°C 高く、また 1300°C での収縮率は約 10%にすぎなかった。TZ3Y は HAp よりも焼結開始温度が高いため、緻密化の程度は主に HAp 粒子と HAp 粒子との粒子間隔の減少に依存している。TZ3Y 粒子は HAp-HAp 粒子間の接触を阻害しており HAp 粒子と HAp 粒子との間での緻密化が進んでも、TZ3Y 粒子と HAp 粒子との間には大きな空孔が残されてしまう。したがって、バルクとしての緻密化は HAp 単味よりも高温で始まり、しかも昇温に伴う収縮量も少なかったと考えられる。また、3.2 節に述べた TZ3Y と HAp との反応も緻密化を阻害する一因と考えられる。実際に $900^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ 、3 時間の常圧焼結体のかさ密度を測定すると、TZ3Y+HAp は相対密度が約 70%程度までにしか緻密化しないことが分かった (図 9)。

TZ3Y+HAp 粉体は常圧焼結により最高 70%程度までにしか緻密化しなかったため、熱間加圧成形 (HP) を行い、緻密化した試料についてポストシンタリングを試みた。

Fig. 8. Densification of TZ3Y+HAp compact CIP'ed under 200 MPa (heating rate: 10°C/min).

Fig. 9. Density of hydroxyapatite ceramics with TZ3Y particles dispersion; ○ sintered by HP at indicated temperatures under 30 MPa for 1 h in Ar, and ● sintered normally at indicated temperatures for 3 h.

HPはTZ3Y+HAp粉体の緻密化に非常に有効であり(図9), 1050°Cで3.20 g/cm³ (92.8%)まで緻密化した。3時間の常圧焼結では、TZ3YとHApとの反応は1050°Cで開始したが、1時間のHPではXRDによりβ-TCPは検出されず、またZrO₂粒子は正方晶のままであった。TZ3Y+HApは1150°CのHPで最高のかさ密度を示し、密度は3.35 g/cm³ (97.1%)に達したが、この試料にはβ-TCPが認められ、また立方晶ZrO₂粒子の生成も認められた。1050°~1150°CのHP温度では焼成温度の上昇につれて緻密化に伴うビッカース硬度の向上が認められたが、逆にK_{IC}は焼成温度の上昇につれて低下した(図10)。K_{IC}の低下は立方晶ZrO₂の増加、すなわち変態強化に寄与する正方晶ZrO₂の減少に起因すると考えられる。したがって、ZrO₂とHApとの反応によって正方晶ZrO₂が立方晶化しない温度で作製した、正方晶ZrO₂粒子を分散したHApセラミックスが最も高い靱性を示すものと期待さ

Fig. 10. Mechanical properties of the hot-pressed TZ3Y+HAp ceramics at indicated temperatures under 30 MPa for 1 h in Ar. ○ Vickers hardness, and ● fracture toughness K_{IC}.

Fig. 11. SEM observation of an indent and surface crack on TZ3Y+HAp ceramics post-sintered by HIP at 1050°C under 200 MPa of Ar for 1 h, after hot-pressing at 1050°C under 30 MPa for 3 h in Ar. Crack deflection is clearly observed.

れる。

正方晶ZrO₂粒子を分散したHApセラミックスを作製するために、ポストシンタリングはZrO₂とHApとの反応が認められなかった1050°C, 30 MPa, 1時間のHP焼結体について行った。この試料にはポストシンタリングが有効に働き、1050°C, 200 MPa, 1時間のHIP処理によりかさ密度3.40 g/cm³ (98.6%)まで緻密化した。SEM観察によれば、気孔はほとんど認められず、また反射電子像を用いた観察(図11)によりZrO₂は白い粒子として認められ、その大きさは約0.5 μm及び約5 μmであった。XRDによる焼結体研磨面の測定では、このセラミックスには正方晶ZrO₂とHApのみが認められ、立方晶ZrO₂及びβ-TCPは認められなかった。この焼結体の機械的特性は、ビッカース硬度H_V=5.5 GPa、破壊靱性K_{IC}=2.8 MPa·m^{1/2}(表2)であり、HAp単味の緻密な焼結体と比較してビッカース硬度はほぼ等しく、K_{IC}は約2.5倍に向上した。破壊靱性値は測定の方法や条件によってその値が異なるので、これまでに報告されてきたHAp単味の緻

Table 2. Mechanical properties of several hydroxyapatite ceramics.

Sample Name	Treatment Conditions			Crystalline Phase	Relative Density %	H_V^* GPa	K_{IC}^* MPa·m ^{1/2}
	Normal Sintering	Hot Pressing	HIP Post-sintering				
TZ3Y+HAp	—	1050°C, 30MPa, 1h	—	T-ZrO ₂ , HAp	92.8	4.8	2.6
	—	1050°C, 30MPa, 1h	1050°C, 200MPa, 1h	T-ZrO ₂ , HAp	98.6	5.5	2.8
	—	1150°C, 30MPa, 1h	—	C-ZrO ₂ , HAp, TCP	>97.1	5.5	2.2
Pure HAp	1050°C, 3h	—	—	HAp	90.0	4.1	1.2
	1050°C, 3h	—	1000°C, 200MPa, 1h	HAp	99.9	6.3	1.1
	1100°C, 3h	—	—	HAp	97.2	5.4	1.1

* Vickers: Load 2.94 N

Fig. 12. Raman spectra of zirconia particles of the post-sintered TZ3Y+HAp ceramics. T: tetragonal and C: cubic.

密体の K_{IC} の値^{31),32)} との比較には注意を要するが、この K_{IC} の値は既報の HAp 単味の緻密体の K_{IC} ^{31),32)} と比較すると、約2.3～4 倍に相当する。SEM 観察によりビッカース圧痕からのクラックの迂回が確認された (図11) ことから、高靱化の一因としてクラック迂回強化機構が考えられる。また、レーザーラマン分光法によって正方晶 ZrO_2 が認められたことから (図12)、高靱化の機構としては ZrO_2 分散粒子によるクラック迂回強化やクラックのブランチングのみではなく、 ZrO_2 粒子の正方晶→単斜晶の変態強化も考えられる。しかし、レーザーラマン測定による610 cm^{-1} 付近のバンドの強度がやや高いことから、立方晶 ZrO_2 がわずかに含まれている可能性もある。また ZrO_2 粒子の含まれているマトリックスのラマン測定によれば、HAp の P-O 伸縮振動に相当する961 cm^{-1} のピークのほかに947 cm^{-1} の位置に小さなサブピークが認められた。このサブピークは正方晶 ZrO_2 との反応による HAp の格子の歪みによるシフトに相当すると考えられるが、 ZrO_2 を含まないマトリックスでは、HAp とほぼ同様のスペクトルを示した。XRD 及びレーザーラマン分光分析による測定結果より、XRD では検出不可能な、ごくわずかな程

度の反応が HAp と正方晶 ZrO_2 との間に起こっていたと考えられる。

玉利ら³³⁾ は、HAp に50 vol%の正方晶 ZrO_2 (2 mol% Y_2O_3 添加 ZrO_2) を混合した粉体の緻密化に CaF_2 の添加が効果的であることを見だし、HP による1300°Cの焼結で相対密度94%、同じく1400°Cで相対密度99.5%まで緻密化すると報告した。しかし、この系では HAp が CaF_2 と反応してフッ素アパタイトとなり、HAp よりも生体活性が低下してしまうことと、正方晶 ZrO_2 の立方晶化のために ZrO_2 粒子による変態強化が期待できない点に問題が残る。また出発原料が機械的混合による分散性の悪い粉体であるため焼結温度が高く、粒子の粗大化等の問題も生じてくる。事実、50 vol%という多量の ZrO_2 粒子を添加しているのにもかかわらず、最高密度を示した1400°Cの HP 焼結体でさえも K_{IC} は約 3 MPa·m^{1/2} であった。これに対して、本研究の粉体作製から焼結までの一連のプロセスによれば、1050°Cといった低温度で、正方晶 ZrO_2 の立方晶化及び HAp の分解をほとんど伴わずにこの系の複合セラミックスの作製が可能であり、しかもわずか10 vol%の強化材料の添加で HAp の破壊靱性が約2.5倍に向上した。したがって、 ZrO_2 の添加量や粒径についても更に検討し、最適条件を見つければ、この系のセラミックスの機械的特性はより向上すると考えられる。

4. 総 括

ZrO_2 粒子と HAp 微結晶とを均一に分散混合した ZrO_2 -HAp 系複合粉体を水熱合成した。 ZrO_2 粒子としては3 mol% Y_2O_3 を含有した、粒径の異なる 2 種類の ZrO_2 粒子 (大きい粒径を持つ TZ3Y, 小さい粒径を持つ 3YZ) を用いた。この系の複合粉体は、 ZrO_2 粒子の粒径の大小に関係なく、機械的な混合粉体と比較して個々の粒子は極めて均一に分散混合していた。

TZ3Y-HAp 系複合粉体を1050°C, 30 MPa, 1 時間の条件で熱間加圧成形した後、1050°C, Ar ガスにより200 MPa, 1 時間の HIP 条件でポストシンタリングすると、相対密度は約99%に達した。この焼結体には正方晶 ZrO_2 粒子が分散しており、分解生成物である TCP は認められな

かった。この焼結体の硬度は HAp 単味の緻密体とほぼ同じであり、破壊靱性値 K_{IC} は HAp 緻密体と比較して、約 2.5 倍に向上した ($2.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)。高靱化の機構としては、クラックの迂回及びブランチングによる強化機構等と併せて、 ZrO_2 粒子の正方晶 $\rightarrow$ 単斜晶の変態強化機構も考えられる。

3YZ-HAp 系複合粉体では、 ZrO_2 と HAp との反応のため ZrO_2 は立方晶となり、正方晶 ZrO_2 粒子を分散した HAp セラミックスは作製できなかった。

謝 辞 レーザーラマン分光分析において御協力頂いた(株)東レ・リサーチセンターに厚く御礼申し上げます。また、TEM 観察において御世話になった高知大学理学部附属水熱化学実験所の山崎仲道教授ならびに柳沢和道助教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) M. Akao, H. Aoki and K. Kato, *J. Mater. Sci.*, **16**, 809-12 (1981).
- 2) 井奥洪二, 吉村昌弘, 宗宮重行, セラミックス論文誌, **96**, 109-10 (1988).
- 3) K. Ioku, M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Bioceramics", Vol. 1, Ed. by H. Oonishi, H. Aoki and K. Sawai, Ishiyaku Euro-America, Tokyo and St. Louis (1989) pp. 62-67.
- 4) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 49-51 (1976).
- 5) N. Claussen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 85-86 (1978).
- 6) P. F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 37-39 (1981).
- 7) A. G. Evans, "Advances in Ceramics 12, Science and Technology of Zirconia II", The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1984) pp. 193-212.
- 8) N. Claussen, *ibid.*, pp. 325-51.
- 9) 吉村昌弘, 宗宮重行, セラミックス, **21**, 126-34 (1986).
- 10) 佐藤次雄, 島田昌彦, セラミックス, **21**, 613-20 (1986).
- 11) 三浦直樹, 赤尾 勝, 青木秀希, 加藤一男, 医器材研報, **17**, 21-27 (1983).
- 12) 玉利信幸, 毛利元哉, 近藤 功, 窯協, **95**, 806-09 (1987).
- 13) K. Yamashita, T. Kobayashi, T. Umegaki and T. Kanazawa, "Sintering'87", Vol. 2, Ed. by S. Sōmiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Applied Science, London, New York and Tokyo (1988) pp. 1320-25.
- 14) 児嶋弘直, 小松谷俊介, 田中 功, 石島 格, "日本セラミックス協会第 1 回秋季シンポジウム講演予稿集", 講演番号 4-1DO6 (1988) pp. 367-68.
- 15) J-M. Wu and T-S Yen, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3771-77 (1988).
- 16) S. Sōmiya, K. Ioku and M. Yoshimura, "Materials Science Forum", Vol. 34-36, Ed. by C. C. Sorrell and B. Ben-Nissan, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland (1988) pp. 371-78.
- 17) K. Ioku, M. Yoshimura and S. Sōmiya, "Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 110, Biomedical Materials and Devices", Ed. by J. S. Hanker and B. L. Giammara, Mater. Res. Soc., Pennsylvania (1989) pp. 445-50.
- 18) K. Ioku, M. Yoshimura and S. Sōmiya, *Biomaterials*, **11**, 57-61 (1990).
- 19) 井奥洪二, 吉村昌弘, 宗宮重行, 日化, **1988**, 1565-70.
- 20) 宗宮重行編, "アドバンスセラミックス", 講談社サイエンティフィク (1984) pp. 31-32.
- 21) S. Sōmiya, M. Yoshimura, Z. Nakai, K. Hishinuma and T. Kumaki, "Advances in Ceramics 21, Ceramic Powder Science", The Am. Ceram. Soc., Columbus, OH (1987) pp. 43-55.
- 22) H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures", John Wiley and Sons, New York, London, Sydney and Toronto (1974) pp. 618-708.
- 23) 新原皓一, セラミックス, **20**, 12-18 (1985).
- 24) 野間竜男, 吉村昌弘, 加藤雅治, 芝田めざめ, 瀬戸浩志, 宗宮重行, "ジルコニアセラミックス Vol. 6", 内田老鶴園 (1986) pp. 1-7.
- 25) 牧島亮男, 青木秀希, "バイオセラミックス", 技報堂 (1984) pp. 6-9.
- 26) JCPDS カード 9-432.
- 27) 金澤孝文編, "無機リン化学", 講談社サイエンティフィク (1985) p. 58.
- 28) JCPDS カード 26-341.
- 29) JCPDS カード 27-997.
- 30) M. Mathew, L. W. Schroeder, B. Dickens and W. E. Brown, *Acta Cryst.*, **B33**, 1325-33 (1977).
- 31) 金澤孝文, 梅垣高士, 門間英毅, 山下仁大, 石膏と石灰, [210], 261-73 (1987).
- 32) 青木秀希, 丹羽滋郎編著, "バイオセラミックスの開発と臨床", クインテッセンス出版 (1987) p. 10.
- 33) 玉利信幸, 近藤 功, 毛利元哉, 木下 実, セラミックス論文誌, **96**, 1200-02 (1988).