研 究

ハイドロキシアパタイト/ジルコニア系混合スラリーのレオロジー

山田 葉子^{☆1}, 飯島 宏康^{☆2}, 渡辺 龍三^{☆1}

^{☆1} 東北大学大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉. ^{☆2} 東北大学大学院工学研究科材料加工プロセス学専攻 [(現): 西日本旅客鉄道株式会社, 金沢総合車両所, 〒924-0015 石川県松任市新田町 289].

Rheological Behavior of Hydroxyapatite and PSZ Mixed Slurries

Yoko Yamada^{☆1}, Hiroyasu Iijima^{☆2} and Ryuzo Watanabe^{☆1}

^{☆1} Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579.

^{☆2} Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University.

[Present Address: West Japan Railway Company, 289 Shinden-machi, Matto 924-0015].

Received December 15, 1997

SYNOPSIS

The rheological behavior of hydroxyapatite and partially stabilized zirconia mixed slurries is investigated in order to study the production of hydroxyapatite / zirconia functionally graded materials by slurry dipping method. The purpose of this material is to use as a dental implant material. The rheological behavior of hydroxyapatite and zirconia, which strongly contributes to the resultant thickness of FGM layer, is different between hydroxyapatite (Newtonian fluid) and zirconia (non-Bingham plastic fluid). The mixed slurries of hydroxyapatite and zirconia slurries show the strong contribution of zirconia when the shear rate is low, but the rheology of hydroxyapatite is dominated when the shear stress is high. On the other hand, the optimum dispersant concentration changes linearly with change in the composition of hydroxyapatite and zirconia.

KEY WORDS

rheology, slurry technology, bioceramics, hydroxyapatite, partially stabilized zirconia, implant materials

1 緒 言

ハイドロキシアパタイト(以下HApと示す)は生体親和性に優れた材料として注目されているが, 単独でインプラント材料として使用するには強度が不十分である^{1,2)}. そのため部分安定化ジルコニア(以下PSZと示す)を始めとする生体不活性ではあるが無害で, かつ高強度, 高靱性な材料の複合化が試みられている³⁻¹⁰⁾. しかし, 実際の歯や骨などに要求される性質は, 強度だけでなく, 防振性など同時多面的な特性を満たす必要がある. このような材料を人工的に実現する方法の一つとしての材料の傾斜機能化についてはすでに研究が進められているが¹¹⁻¹⁴⁾, 著者らは材料内部に強度を持たせ, 生体と接触する表面には生体親和性を持たせたHAp/PSZ系傾斜機能材料を提案している^{15,16)}.

このような傾斜機能材料の作製のために, 従来の粉末積層法に代わる方法として, 複雑形状にも対応可能なスラリーディップ法を採用した. これは, 配合組成の異なるスラリー中に順次基板を浸して引き上げることで膜を付着させ, コーティング層を築いていく方法である. この成形法では, いかに粉末を安定に分散させ, 高濃度のスラリーを調整し, 各層の膜厚を制

御するかが鍵になる. さらに適切な成形助剤を用いることにより, 従来の成形法では凝集し易い各種微細セラミックス粒子を十分に解こうできれば微細で均一な複合組織を得ることが可能になる. そのためスラリーの分散性を始めとするレオロジー特性に関する研究が, HAp¹⁷⁾を始めとするセラミックス¹⁸⁻²¹⁾に対し, 数多くなされてきている.

本研究ではこれらの研究成果を踏まえ, HAp/PSZ系傾斜機能材料作製のための基礎的研究として, HApおよびPSZ単独の場合のレオロジー特性およびこれらを混合したHAp/PSZ系スラリーのレオロジー特性を調べることを目的とした.

2 試料作成および実験方法

2.1 原料

原料粉末は, セントラル硝子(株)製のHAp粉と東ソー(株)製の3mol%Y₂O₃を含む部分安定化ジルコニア粉である. HAp粉のCa/P比は1.67の化学量論組成で, 平均粒径は2.0μmである. PSZ粉の一次粒子は0.027μmであるが, 約100μmの球形に造粒されている.

2.2 スラリーの調整方法

HAp粉およびPSZ粉単体のスラリーを作製するには、純水、粉末および分散剤を同時に混合するが、HAp/PSZ 混合スラリーの場合には、まず純水にPSZ粉末を加えて造粒されたPSZ粒子を解こうするために超音波ホモジナイザで5min間攪拌した後、HAp粉末と分散剤を添加した。その後、両スラリーとも超音波ホモジナイザとスクローラで20min攪拌混合した。

2.3 レオロジー測定方法

スラリーのレオロジー測定は、共軸二重円筒型測定型の回転粘度計(METTLER RM180Rheomat)を用い、 293 ± 1 Kの温度一定下で測定した。また、スラリーのチクソトロピーの影響を防ぐために、あるせん断速度における見かけ粘度を測定する際には、せん断力を与えてから15min後の値を読み取るようにした。

過不足ない分散剤量は、分散剤の量を10~100 (mg/ml) に変化させた時のスラリー粘度の変化から求めた。ここで、分散剤量の単位は粉末1mlに対する分散剤の固形分の重量(mg/ml)として表示した。一方、結合剤には、水溶性の結合剤として広く用いられているポリビニルアルコール(PVA: $[-CH_2CH(OH)-]_n$, 関東化学(株)製, 平均重合度500, けん化度86.5~89mol%, 水溶液のpH7.0)を用いた。粒子充填率はHAp単相の場合は45vol%, PSZ単相では30 vol%, 混合スラリーでは40vol%とし、せん断速度 $400s^{-1}$ における粘度をもってスラリーの見かけ粘度とした。

3 実験結果および考察

3.1 分散剤および結合剤の影響

3.1.1 HAp 粉およびPSZ 粉単相スラリー

Fig.1 Effect of amount of dispersant concentration on viscosity of HAp and PSZ slurries. The shear rate is $400 s^{-1}$ and the solid loading of HAp is 45vol% and that of PSZ is 30vol%.

分散剤の種類については、これまでの研究によりHApではアニオン系¹⁾, PSZではアクリル酸オリゴマーなど²⁾でその有用性が認められている。そこで、その一種であるポリアクリル酸アンモニウム塩(PAA-NH₄: $[-CH_2CH(COONH_4)-]_n$)系のA-6114(東亜合成(株)製)を採用した。A-6114はアニオン系の分散剤であり、分子量は10000, 水溶液のpHは7~9である。

HAp粉またはPSZ粉のみの単相スラリーに分散剤および結合剤を添加した場合の見かけ粘度の変化をFig.1に示す。これより、HApスラリーでは5 mg/ml, PSZスラリーでは55 mg/mlで見かけ粘度が最小値を示し、この量でポリアクリル酸イオンが過不足なく粉末に吸着し、静電立体的な反発力により粒子が安定に分散していることがわかる。ここではこの過不足ない分散剤量を「最適分散剤量」と呼ぶことにする。ここで、最適分散剤量がHApスラリーとPSZスラリーで異なるのは、HAp粉とPSZ粉の分散機構が同じであると仮定すると、単位粉末あたりの分散剤が吸着する有効表面積の違いによるものと考えられる。HApの粒径が $2.0\mu m$ であることから、粒子の有効表面積が分散剤量に比例すると考えると、式(1)から、PSZの有効平均粒径は $0.13\mu m$ と求まる。

$$\frac{4\pi \cdot 2.0^2 \cdot n_{HAp}}{4\pi \cdot r_{PSZ}^2 \cdot n_{PSZ}} = \frac{c_{HAp}}{c_{PSZ}}$$

$$\frac{3\pi / 4 \cdot 2.0^3 \cdot n_{HAp}}{3\pi / 4 \cdot r_{PSZ}^3 \cdot n_{PSZ}} = \frac{V_{HAp}}{V_{PSZ}} \quad (1)$$

ここで、 n_{HAp} , n_{PSZ} はそれぞれHAp, PSZの粒子数, c_{HAp} , c_{PSZ} は最適分散剤量, V_{HAp} , V_{PSZ} は粒子充填率, r_{PSZ} はPSZ粒子の直径である。実際のPSZ粉の一次粒子が $0.027\mu m$, 凝集した二次粒子が $100\mu m$ であることを考慮すると、PSZをスラリー化することにより二次粒子の解こうが進行し、材料組織が微細化していることが予測される。Fig.2にPSZを20vol%含む組成について、スラリー法によりHApとPSZを混合した後、1573K, 200MPa, 60minの条件下で熱間等方圧成形(HIP)により焼結した試料を示す。X線回折から、HApの分解が起きて

Fig.2 SEM micrograph of HAp-20vol%PSZ composite produced by slurry technology. The sintering condition of HIP is at 1573K for 60min in 200 MPa.

いないことが確認されている¹⁵⁾。写真より、PSZ(白色部分)は0.1 μm 以下から最大でも1 μm 以下に解こうされていることから、式(1)から求めた粘度測定による粒径の予測値とほぼ一致することがわかった。このことから、従来行われてきた粉末混合法に比べ²²⁾、スラリー化による混合によって組織を微細化できることが確認された。

結合剤の影響を調べるために、30mg/mlのPVAを添加した場合の粘度変化をFig.1に白抜きで示してある。これを見ると、結合剤の添加により全体的に粘度は上昇したが、最適分散剤量には変化は見られない。また、曲線の傾きも分散剤のみを添加したときのものと一致している。このことから、分散剤と結合剤を複合添加しても、分散剤は結合剤の影響を受けずに粒子表面に吸着し分散剤としての機能を果たし、一方結合剤は、粒子表面に吸着している分散剤を脱離させることなくスラリーの粘度上昇のみに寄与することがわかった。よって、本系スラリーにおいては、PVA量を変化させることによりスラリーの粘度を自由に制御できることがわかった。

3.1.2 HAp 粉および PSZ 粉の混合スラリー

Fig.3にPSZの組成を20, 40, 60, 80vol%に変化させた各混合スラリーの、分散剤量と粘度の関係を示す。スラリー中のPSZ体積分率の増加に伴い最適分散材料と粘度は増大した。最適分散剤量が分散剤の吸着する有効表面積のみで決まるならば、各組成のスラリーの最適分散剤量は組成と線形になるはずである。そこで、PSZの体積分率と最適分散剤量の関係をプロットしてみると、Fig.4に示すように破線で示した線形則による予測値と実験値はほぼ一致し、前節の結果からも各組成の最適分散剤量は分散剤の吸着する有効表面積のみで決まると結

論づけられる。よって、他の組成のスラリーを調製する場合でも、これらの結果を用いてその最適分散剤量を決定することができる。

3.2 流動曲線

Fig.5(a)および(b)に、分散剤量を変化させた時のHApおよびPSZの流動曲線をそれぞれ示す。分散剤量は不足量、最適量、過剰量とした。HApスラリーでは、分散剤量が不足していると弱いチクソトロピーを示すが、過剰量では、全体に曲線は高せん断応力側に上昇するもののチクソトロピーを示さないことがわかった。これは分散剤量が不足していると、解こうされずに凝集したHAp粒子がスラリー中に存在するため、構造破壊に起因するチクソトロピーを示したのと考えられる。また分散剤を過剰に添加した場合には、粒子はすでに解こうされており分散剤による粘度上昇だけが起こるため、チクソトロピーを示さなかったと考えられる。同様な挙動がPSZスラリーでもみられ、分散剤が不足するとそのチクソトロピー性が増大するものの、過剰の時には曲線の形態はそれほど変化しない。

Fig.6に各混合スラリーにそれぞれ最適分散剤量を添加したときの流動曲線を示す。なおせん断速度は、単相スラリーの場合と同様の50~1100 s^{-1} の範囲で変化させた。全体的にはPSZの体積分率が大きくなるにつれ、擬塑性流体から降伏値をもつ非ビンガム塑性流体へと変化し、そのチクソトロピーの度合も次第に強くなることがわかった。しかし、例えばPSZを20vol%含んだスラリーに注目すると、高せん断速度領域ではHApによるダイラタンシーがみられ、PSZとHApのレオロジー特性が同時に現われている。

3.3 粘度

最適分散剤量を添加したときの、せん断速度と粘度の関係

Fig.3 Effect of the amount of dispersant concentration on viscosity of HAp and PSZ mixed slurries. The shear rate is 400 s^{-1} and the solid loading is 40 vol%.

Fig.4 Optimum dispersant concentration corresponding to the different volume fraction of PSZ. The shear rate is 400 s^{-1} and the dispersant is A-6114.

Fig.5 Rheogram for (A) HAp and (B) PSZ when the dispersant concentrations are in three different conditions; excess, optimum and shortage. The solid loading of the HAp slurry is 45vol% and the PSZ slurry is 30 vol%.

Fig.6 Rheogram for 20, 40, 60 and 80vol%PSZ included mixed slurries. The solid loading is 40vol%.

を Fig.7 に示す。HAp スラリーおよび PSZ スラリーの結果を (A) に、PSZ 粉を 20vol% 含むスラリーの結果を (B) に示している。これより、粒子凝集体の構造破壊が起こる PSZ スラリーでは、せん断速度つまりせん断力が増大するにつれ粘度は減少することがわかる。また、ダイラタント流体の HAp スラリーでは、逆にせん断速度の増大とともに粘度は上昇しているが、その変化は PSZ スラリーに比べればかなり小さい。一方、PSZ 粉を 20vol% 含むスラリーの場合には、せん断速度の低速度領域では粘度は減少しており、PSZ 粒の凝集破壊が起こっていると考えられる。中速領域では粘度は一定となり、あたかもニュートン流体のような挙動を示している。これは PSZ スラリーにおける凝集粒の破壊と、HAp スラリーのダイラタンシーが平衡状態になっているためと考えられる。高速領域では PSZ の凝集破壊はほぼ完了し、HAp のダイラタン

Fig.7 Viscosity of (A) HAp and PSZ, and (B) HAp-20vol%PSZ with different shear rate. The solid loading of HAp is 45vol% and PSZ is 30vol% and the optimum amount of dispersant concentration is added. The solid loading for HAp-20vol%PSZ is 40 vol% and the dispersant concentration is 15 mg/ml.

シーが現われたものと考えられる。他の組成の混合スラリーにおいてもHApとPSZのレオロジーが複雑に絡み合った挙動を示していると推察されるが、PSZのレオロジーが優勢であるためか、そのような挙動は現われなかった。

そこで、せん断速度を 400s^{-1} 一定にした場合のPSZの組成と粘度との関係(Fig.8)をみると、粘度の対数とPSZの体積分率がほぼ線形になっており、粘度に対するPSZの寄与の大きさがうかがえる。これは、HApがニュートン流体であるのに対しPSZが非ビンガム塑性流体であり、このせん断速度ではPSZ粒の構造破壊が終了していないため、混合スラリー全体としての粘度に対しては構造破壊が進行するPSZ粒の寄与が大きくなったことに起因するものと考えられる。

4 ま と め

- (1) HAp, PSZ スラリーともにそれぞれ異なる最適分散剤を持ち、この値は結合剤の影響を受けない。HAp/PSZ 混合スラリーについては、その分散性は成分間の相互作用を持つことはなく独立に作用しており、その値は粉末粒子の有効表面積に依存している。そのため、混合スラリーの最適分散剤量はPSZの体積分率に対して線形に変化する。
- (2) HAp/PSZ 混合スラリーの流動曲線は、PSZの体積分率が大きくなるにつれ、擬塑性流体から降伏値をもつ非ビンガム塑性流体へと変化する、そのチクソトロピーの度合も次第に強くなる。
- (3) HApスラリーは単独ではニュートン流体に近い性質を示し、PSZスラリーはせん断速度の増加に伴い凝集構造が破壊されるために粘度は減少する。しかしHAp/PSZ混合スラリーでは、低せん断速度域ではPSZの凝集破壊が進

Fig.8 The relationship between viscosity and the volume fraction of PSZ when the dispersant concentration is optimum. The shear rate is 400s^{-1} and the solid loading is 40vol%.

行するためPSZの性質が強く現れるが、凝集破壊が終了する高せん断速度域ではHApの性質が強く流動曲線に現れる。

文 献

- 1) 亀山哲也: "自然に学ぶバイオセラミックス", あたりあ, 33(1994)552-558.
- 2) R.Z.LeGeros and J.P.LeGeros: "An Introduction to Bioceramics", Advanced Series in Ceramics-Vol.1, ed. L.L.Hench and J.Wilson, (1993)181.
- 3) E.Chang, W.J.Chang, B.C.Wang and C.Y.Yang: "Plasma Spraying of Zirconia-Reinforced Hydroxyapatite Composite Coatings on Titanium", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 8(1997)193-200.
- 4) 松野昂士, 渡辺健一, 小野憲次, 小石眞純: "ジルコニア被覆水酸アパタイト微粒子の焼結", J. Ceram. Soc. Japan, 104(1996)945-948.
- 5) J.Li, L.Hermansson and R.Sooemark: "High-strength Biofunctional Zirconia: Mechanical Properties and Static Fatigue Behaviour of Zirconia-apatite Composites", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 4(1993)50-54.
- 6) M.Takagi, M.Mochida, N.Uchida, K.Saito and K.Uematsu: "Filter Cake Forming and Hot Isostatic Pressing for TZP-dispersed Hydroxyapatite Composite", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 3(1992)199-203.
- 7) 井奥洪二, 宗宮重行, 吉村昌弘: "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", 日本セラミックス協会学術論文誌, 99(1991)196-203.
- 8) J.C.Lee, K.N.Subramanian and Y.Kim: "The Influence in Al_2O_3 Particulate-Reinforced Aluminum Alloy Composite and its Role on the Tensile Properties", J. Mater. Sci., 29(1994)1983-1990.
- 9) P.Ducheyne, M.Marcolongo and E.Schepers: "An Introduction to Bioceramics", Advanced Series in Ceramics-Vol.1, ed. L.L.Hench and J.Wilson, (1993)281.
- 10) E.Champion, S.Gautier and D.Bernache-Assollant: "Characterization of Hot Pressed Al_2O_3 -platelet Reinforced Hydroxyapatite Composites", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 7(1996)125-130.
- 11) F.Watari, A.Yokohama, F.Saso, M.Uo and T.Kawasaki, "Functionally Gradient Dental Implant Composed of Titanium and Hydroxyapatite", Proc. 3rd Int. Symp. On Structural and Functional Gradient Materials, (Lausanne), (1995)1-6.
- 12) 亘理文夫: "傾斜機能人工歯根", セラミックス, 29(1994)191-193.
- 13) 高橋秀直: "歯科用傾斜機能材料の研究", 歯科材料・器械, 12(1993)595-612.
- 14) 荒田顕司, 武内信貴, 芳仲捷, 廣田健, 山口修: "湿式加圧成形法を用いた $\text{MoSi}_2/\text{ZrO}_2$ (2モル% Y_2O_3)系傾斜機能材料

- の作製", 粉体および粉末冶金, 44(1997)565-569.
- 15) 飯島宏康: 東北大学修士学位論文, (1997).
- 16) 飯島宏康, 山田葉子, 渡辺龍三: "ハイドロキシアパタイト/ジルコニア系スラリーのレオロジー", 粉体粉末冶金協会平成8年秋季大会講演概要集, (1996)75.
- 17) F.Lelievre, D.Bernache-Assollant and T.Chartier: "Influence of Powder Characteristics on the Rheological Behaviour of Hydroxyapatite Slurries", J. Mater. Sci.: Materials in Medicine, 7(1996)489-494.
- 18) 佐野三郎ら: "Y-PSZの泥しょう鑄込成形と焼結 (第1報) - 泥しょう調整条件の検討 -", 粉体および粉末冶金, 44 (1997)876-880.
- 19) 奥本良博, 安宅健, 近藤祥人, 石崎幸三: "アルミナ・スラリーの分散特性が顆粒とプレス成形体の組織に及ぼす影響", J. Ceram. Soc. Japan, 105(1997)771-774.
- 20) R.S.Premachandran and S.G.Malghan: "Dispersion Characteristics of Ceramic Powders in the Application of Cationic and Anionic Polyelectrolytes", Powder Technology, 79(1994)53-60.
- 21) 斎藤勝義: ファインセラミックスの成形と有機材料, (株)シーエムシー, (1985)203.
- 22) 山田葉子: 東北大学博士学位論文, (1995).