

生体材料としてのジルコニアセラミックス

瀧川 順庸

大阪府立大学 大学院工学研究科
連絡先 takigawa@mtr.osakafu-u.ac.jp

はじめに

2015年に日本の総人口に対する65歳以上の高齢者の割合は25%を越えるとともに、75歳以上の後期高齢者の割合も12%に達し、日本はこれまでに経験したことのない超高齢化社会を迎えています。このような状況において、病気や事故に加え、加齢による生体機能の低下や喪失に苦しむ患者数が増加することは避けられず、高齢者が快適な生活を維持する、あるいは生活の質を向上させるための信頼性の高い技術開発が急務であり、様々な技術分野において積極的に進められています。その中で、最近、人工関節、人工歯冠などにジルコニアセラミックスが使用されています。生体材料としてのジルコニアセラミックスについてご紹介したいと思います。

生体材料として用いられているジルコニアセラミックスは正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)です。ジルコニアは高温から立方晶、正方晶、単斜晶の三つの結晶構造を示し、純粋なジルコニアの室温での結晶構造は単斜晶です。この正方晶から単斜晶への相変態はマルテンサイト変態で、体積膨張を伴う高速度変態のため、純粋なジルコニアの焼結体は冷却過程でき裂を発生し破碎してしまい、実用的に使用できないことが知られています。このようなジルコニアにイットリアなどの高温相の安定化剤を添加し、焼結条件、結晶粒径などを慎重に選択・制御することにより、室温で正方晶のみからなる焼結体を得ることができます。これがTZPです。TZPは正方晶の安定化のために結晶粒径が0.3 μm程度と非常に微細であり、そのために焼結体中に含まれる欠陥サイズも小さくなることから、1 GPaを超える非常に高い強度を示します。また、TZPは準安定な正方晶であるため、応力によりマルテンサイト変態を生じます。例えば、き裂が発生した場合、き裂先端での応力集中により応力誘起マルテンサイト変態が生じ、マルテンサイト変態に伴う体積膨張によりき裂の進展を抑制する働きがあります。これにより、非常に高い破壊靱性値を示し、衝撃に対しても割れないセラミックスとなります。このように、これまでに人工関節や人工歯冠に主に用いられてきたアルミナセラミックスと比較して非常に優れた機械的性質を有するため、アルミナの代替材料となりつつあります。

このようなTZPですが、生体内での使用にあたり心配な点があります。それは、TZPにおいて、その表面で正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態が等温的に起こり、水の存在する環境下でそれが顕著に現れるという点です。前述したように、この変態は体積膨張を伴う変態であり、変態により表面に微小き裂を引き起こし、強度低下を引き起こす可能性があるからです。特に生体内での使用環境は厳しく、相変態による強度低下は大きな問題となり、生体内での長期使用への信頼性を確保することが必要となります。

これまでの研究で、イットリア添加正方晶ジルコニア多結晶体(Y-TZP)では熱水中での相変態加速試験の結果から外挿して、室温での等温マルテンサイト変態による劣化が50年程度は生じないことが予想されています。現状の使用期間から考えると十分な信頼性が確保されていると考えられますが、より安全に使

用するために、さらなる水中での相安定性の向上が求められます。

これまでに、水の存在する環境下における TZP のマルテンサイト変態に関する研究は数多く行われ、その中で、セリウムイオンなどの陽イオンを Y-TZP に酸化物の形でドーパントとして微量に添加することにより変態が抑制された例が報告されています[1]。そこで、Y-ZZP への様々な陽イオン微量添加によるマルテンサイト変態への体系的な検討を行い、TZP の水中での相安定性の向上のための設計指針を得ることを目的に解析を行いました[2, 3]。

図 1 に 140°C の熱水中におけるそれぞれの試料の処理時間と単斜晶率の関係を示します。添加する陽イオンによって、その相変態挙動は大きく変化していることがわかります。1.0Ta (1.0 mol% Ta₂O₅ 添加 TZP)、2.0Ta、1.0Nb、2.0Nb は 30 時間を経過すると単斜晶への相変態率はおよそ 90% に達し、飽和しています。それに対し、1.5Ca、1.5Mg は 120 時間経過しても相変態率は 10% にも達していませんでした。1.5Ti は 30 時間経過すると 80% に達し飽和しているのに対して、1.5Hf は 60 時間経過すると 60% に達し、飽和しています。また、1.5Ce は 60 時間経過しても相変態率は 10% にも達していませんでした。すなわち、5 価の元素を添加した場合、マルテンサイト変態を促進し、一方、2 価の元素を添加した場合、マルテンサイト変態を抑制する傾向にあります。また、4 価の元素を添加した場合については、相変態率は 1.5Ti、1.5Hf、1.5Ce の順番で少なくなっていることが確認されました。

図 2 に添加元素の価数とイオン半径により TZP の熱水中での相変態挙動を整理した模式図を示します。図 2 の点線より右上にある Mg、Ca、Y、Ce を添加すると変態を抑制します。また、左下にある Ti、Hf、Ta、Nb を添加すると変態を促進していることが分かりました。これらより、相変態挙動と添加陽イオンの関係を価数とイオン半径により定性的に整理できました。

このような価数とイオン半径で整理できる理由について考えてみます。純ジルコニアにおいて、Zr⁴⁺と O²⁻のイオン半径比は 0.564 であり、そのため、Zr⁴⁺は螢石構造をとるには小さすぎ、一方、ルチル構造をとるには大きすぎます。その結果、室温では、純ジルコニアは酸素 7 配位に対応する単斜晶構造をとります。(Pauling の法則より)しかし、温度が上がるにしたがい、熱振動により見かけ上のイオン半径が大きくなり、陽イオン (Zr⁴⁺) と陰イオン (O²⁻) との大小の差が相対的に縮まるために正方晶、立方晶へと相転移します。

ここで、添加陽イオンの価数に着目して考えてみます。Zr⁴⁺よりも価数が小さい陽イオンを添加すると、変態は抑制されています。価数の小さい陽イオンを添加することにより酸素イオン空孔が導入され、O²⁻の実質的なイオン半径は減少し、これがイオン半径比を大きくし、螢石構造の安定化をもたらしていると考えられます。一方、Zr⁴⁺よりも価数が大きい 5 価の陽イオンを添加することにより、酸素イオン空孔が埋められるため変態が促進されていると考えられます。

一方、4 価の陽イオンを添加した場合、酸素イオン空孔の数は増減しないにもかかわらず、相変態挙動は変化しています。相変態量は Ti、Hf、Ce 添加材の順に小さくなります。これは、イオン半径が Ce、Hf、Ti の順に小さくなることに対応していると考えられます。すなわち、Zr⁴⁺よりも大きなイオン半径を持つ陽イオンを添加することにより直接的に全体のイオン半径比の増加につながり、螢石構造の安定化に繋がっているものと考えられます。

このように、生体内という水の存在する環境下での TZP の安定性は微量の添加元素によってさらに向上する可能性がわかっています。これからジルコニアセラミックスの長期の臨床データが出てきますが、その結果次第ではさらなる特性の向上が必要になるかもしれません。その際にこのような基礎的なデータが役に立つことを願って結びの言葉としたいと思います。

参考文献

- [1] T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo and M. Shimada: J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985) C320–C322.
- [2] Y. Naka, Y. Takigawa and K. Higashi: Key Eng. Mater. 309–311 (2006) 1231–1234.
- [3] Y. Takigawa, Y. Naka and K. Higashi: Mater. Trans., 45 (2007) 332–336.

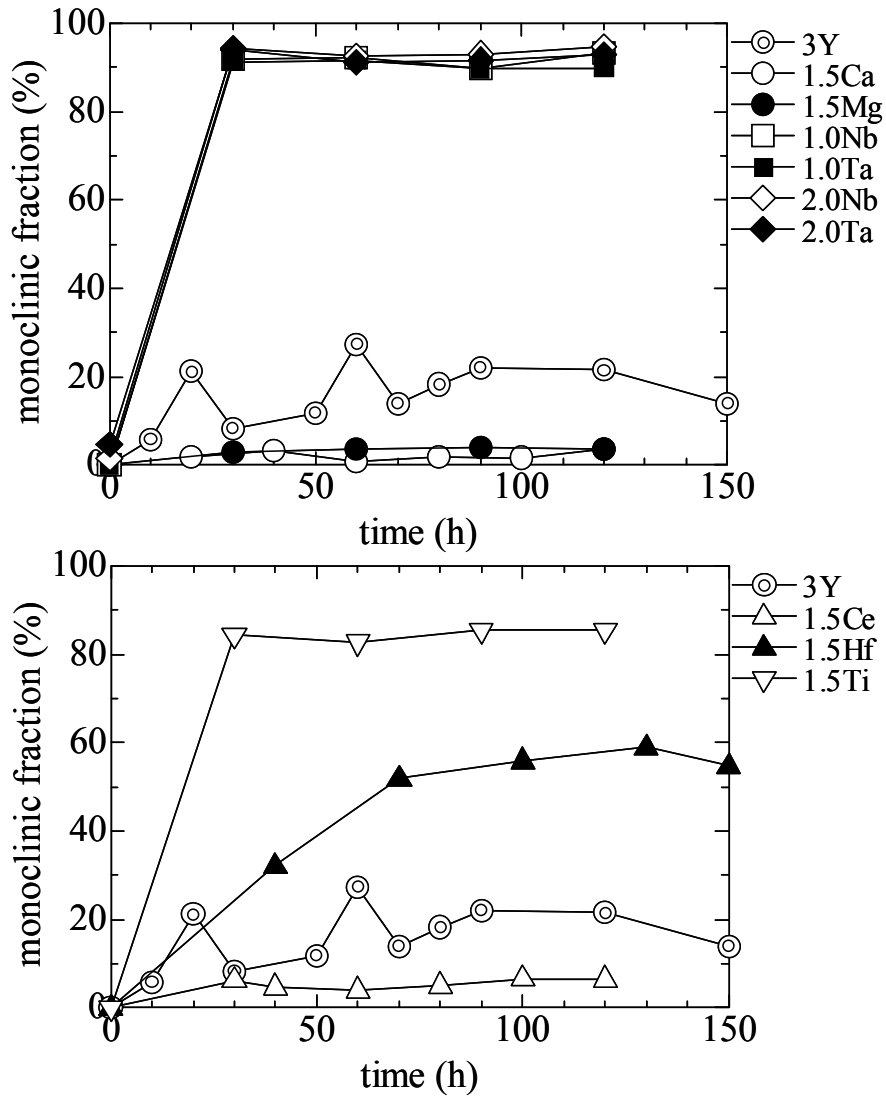


図1 陽イオン添加 TZP の 140°Cにおける熱水処理による処理時間と単斜晶率の関係

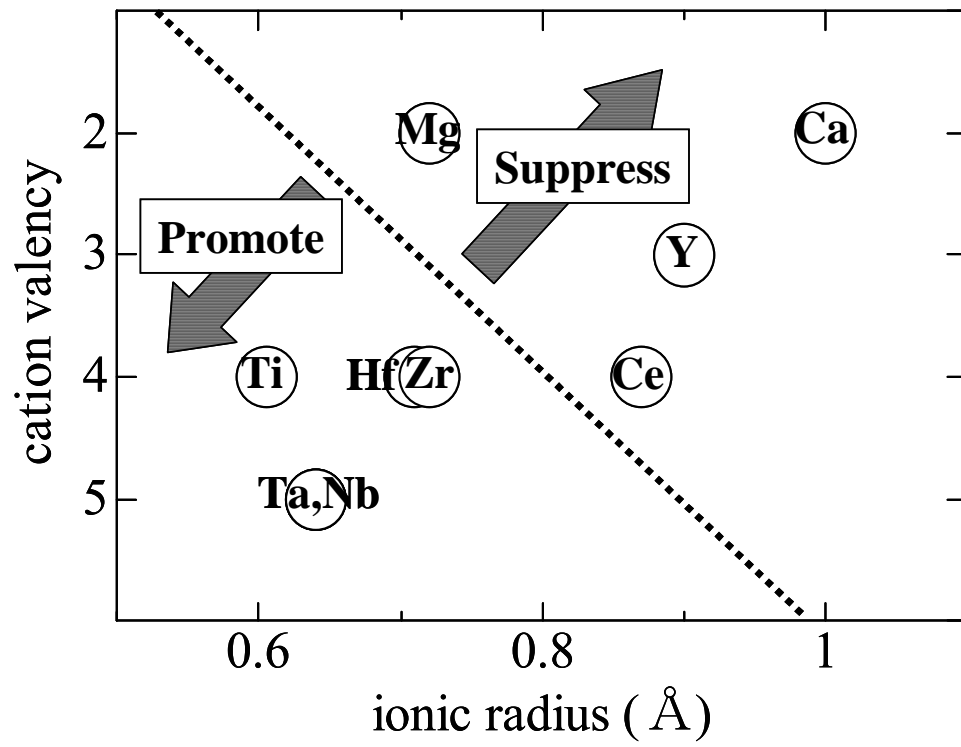


図2 添加元素の価数とイオン半径による TZP の熱水中での相変態挙動の整理