

## 硬組織代替材料としてのアルミナ-ジルコニア-イットリア複合セラミックスの

## 機械的性質

## Mechanical property of alumina zirconia-yttria composite for hard tissue replacement

丹羽 浩, 白石晃一郎, 豊福英市, 丹羽 健, 川原春幸 (臨床器材研究所)

Hiroshi NIWA, Koichiro SHIRAISHI, Eiichi TOYOFUKU, Ken NIWA, Haruyuki KAWAHARA

Institute of Clinical Materials

1-22-27, Tokocho, Moriguchi, Osaka, 570-0035 JAPAN

In 1973-1980, alumina singlecrystal (sapphire) and polycrystal (AP) had been mainly studied and developed for hard tissue replacement. In recent 10 years, 3 mol% yttria-zirconia of tetragonal zirconia polycrystal (3Y-TZP) have been highlighted in the field of dental implant and artificial bone and joint. In this paper, mechanical strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 50- $\text{ZrO}_2$ 48- $\text{Y}_2\text{O}_3$  2wt% composite ceramic (A-Z-YC) were investigated and comparing with 3Y-TZP and alumina polycrystal (AP) as a control material.

3Y-TZP demonstrated higher flexure strength 1121 MPa and fracture toughness  $8.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  than AP; 450 MPa,  $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  and it had fractionally high mechanical strength compared with A-Z-YC; 1010 MPa,  $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . However, A-Z-YC showed higher hardness HV 1400-1600 than 3Y-TZP HV 1000-1300. It is revealed that A-Z-YC may be more useful than 3Y-TZP for hard tissue replacement, because 3Y-TZP indicated decrease of fracture toughness under repeated loading in artificial mouth with thermal change of saline solution.

**Key word:** Alumina-zirconia-yttria composite, Mechanical property, Hard tissue replacement

## 1. 諸言

川原 (大歯大 理工) と平林 (京セラ研究グループ) は 1973-1983 年単結晶アルミナ (サファイア) による硬組織代替材料 (歯科インプラントを含む) の研究開発に精進していた。

他面ではアルミナ多結晶体を基礎材料とし  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  などを 5-50 wt% 添加したセラミック複合体を試作し, インプラント用材料としての可能性を成形工程, 成形精度, 強度などから検討していた 1), 2), 3)。

本研究ではこれらの試作品のなかから  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 50,  $\text{ZrO}_2$ 48,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2wt% の複合セラミック alumina-zirconia-yttria composite ceramic (A-Z-YC) を選択し, その材料力学的性質を調査し, アルミナ多結晶 alumina polycrystal (AP) を対照とし  $\text{Y}_2\text{O}_3$  3 mol% yttria-tetragonal zirconia polycrystal (3Y-TZP) と比較検討した。

## 2. 材料と方法

セラミック材料の力学的性質はテストピースの

表面性状による計測値の変動が大きいのでテストピースの研磨仕上げにはとくに留意し, 次の手順で表面仕上げした。規定寸法 ( $3 \times 3 \times 25 \text{ mm}$ ) に粗仕上げをした各テストピースの表面を自動研磨機 BUELER (Lakeblaff, IL, USA) で粒径  $3 \mu\text{m}$  のダイヤモンドサスペンション ((株)三啓, 東京) を活用して研磨したのち, コロイダルシリカ液にてバフ研磨し鏡面仕上げした。

硬さと破壊靱性: AP, A-Z-YC, 3Y-TZP それぞれのビッカース硬さは微小硬度計 HMV (島津, 京都) にて 20N, 30 秒加圧で計測した。また, 破壊靱性は Evans の数式により算定された 4)。

曲げ強度: 精密万能試験機 IS-5000 (島津, 京都) を活用して 3 点曲げテスト法 ASTM C1161-94 (Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature) 5) に準じて支点間距離 15.5mm, 荷重速度 0.5mm/min で計測した。強度テストの試験片の作成と実験結果は (故) 平林正也博士 (1986 年没) の伝言記録に準拠したものである。

## 3. 結果

A-Z-YC はビッカース硬さ 1400-1600HV を示し AP の 2000-3000HV よりもかなり劣るが, 3Y-TZP

の 1000-1300HV より 25%程度優っていた. さらに, A-Z-YC の曲げ強度 1100 MPa と破壊靱性  $8.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  は AP の曲げ強度 450 MPa, 破壊靱性  $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  に比較して曲げ強度で 55.4%, 破壊靱性で 40%程度優っており, 3Y-TZP の曲げ強度 1200MPa, 破壊靱性  $8.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  に近い値を示した (Table 1).

告している. 1989年 P.Christel et al<sup>17)</sup>による  $\text{Y}_2\text{O}_3$  による部分安定化ジルコニア, 3Y-TZP の in vivo 実験が紹介され, C.Piconi et al<sup>18), 19)</sup> は硬組織代替セラミックとしての有用性を強調した. いまや, 国内外を問わず 3Y-TZP はその優れた曲げ強さと強靱性は生体修復用金属材料にも匹敵すると言われ歯科用, 整形外科用の硬組織代替材料として時代の

試料	AP	3Y-TZP	A-Z-YC
平均粒径( $\mu\text{m}$ )	1.62	0.47	Al 1.53 Zr 0.52
密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.9	>6.05	5.7
硬度(HV)	2000-3000	1000-1300	1400-1600
曲げ強度(MPa)	450	1121	1010
ヤング率(GPa)	380	210	230
破壊靱性( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	4.8	8.3	8.0

Table 1. 硬組織代替用セラミックスの機械的強度, AP: アルミナ多結晶体, 3Y-TZP: 3 mol% イットリア-ジルコニア正方晶体, A-Z-YC: アルミナ-ジルコニア-イットリア複合体, 焼結条件: 1600°C, 2 時間

#### 4. 考察

1970-1990 年当時はセラミック工業界では硬組織代替材料としてアルミナへの関心度は大きく国内外のセラミック研究者 FF.Lange<sup>6)</sup>, S.Hori.et al<sup>7)</sup>, G.Fantozzi and G.Orange<sup>8)</sup>らはアルミナの曲げ強度と破壊靱性の弱点を改良するため  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を焼結剤としてアルミナに添加し焼結体の高密度化を図った. 彼らはアルミナへのジルコニアの添加は焼結中に固溶体形成を誘発しアルミナの強度, 特に曲げ強度と破壊靱性が向上されることを知り, これらのセラミックを J.Wang et al<sup>9)</sup>は Zirconia toughened alumina(ZTA)として総説している. 他面, 1975 年に RC Gravie and RT Hannink<sup>10)</sup>により Ceramic steel として部分安定化ジルコニアが発表され, イットリア加焼結ジルコニアが脚光を浴び, T. Albrektsson et al<sup>11)</sup>は 3Y-TZP のインプラントへの応用を 1985 年に発表し, 国内では同年に星野清興らが第 15 回日本口腔インプラント学会で 3Y-TZP 人工歯根 (呉英製作所, 広島県呉市) の臨床例を報告している. また, N.Nagai et al<sup>12)</sup>, 永井他<sup>13)</sup>, T. Minamizato<sup>14)</sup>, Y. Akagawa et al<sup>15)</sup>らは歯科インプラントの基材として活用してジルコニアの安全性を動物実験で検証した. また T.Tateishi and H. Yunoki<sup>16)</sup>は股関節代替材料としてジルコニアセラミックの力学的強度について報

寵児となっている<sup>20-24)</sup>.

本実験結果は川原と平林らが 1973-1985 年に遂行したもので, 硬組織代替材料としてのアルミナ単結晶体と多結晶体の開発研究において得られたものである. 当時, RC.Garvie and PS. Nicholson<sup>25)</sup> のレポートを参考としアルミナの曲げ強度や破壊靱性を改良するため  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 50- 90wt%に対して  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 5-50wt%を添加剤として種々な複合セラミックを実験した結果, いくつかの硬組織代替用アルミナセラミックの開発に成功した<sup>1),2),3)</sup>. 様々な処方の中から特に A-Z-YC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 50,  $\text{ZrO}_2$ 48,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  2wt%)は現在脚光を浴びているアルミナ加焼結 3Y-TZP (Yttria 3%mol- Tetragonal Zirconia Polycrystal) に近似した物性を示した.

3Y-TZP の高い破壊靱性は生体環境下での長期繰り返し荷重に対しては疑問視する報告もある. 1990 年 I.Thompson and RD. Rawlings<sup>26)</sup>は疑似体液内で繰り返し応力実験をし, 破壊靱性の急速な低下を検証して, 生体内長期使用インプラント部材としての使用に警告を発した. その後, 3Y-TZP の耐性強化アルミナ (zirconia toughened alumina) の研究が活発となり, PF.Becher et al<sup>27)</sup>, D.Basu and BK. Sarkar<sup>28)</sup>, G. Gregori et al<sup>29)</sup>, K.Kunes and J.Havrada et al<sup>30)</sup>, A. Celli et al<sup>31)</sup>, B.Basu et al<sup>32)</sup>らの研究がなされ今日に至っている. 最近入手した Mariana Andreiotelli の学位論文<sup>33)</sup>によればアル

ミナ添加のアルミナ加強 3Y-TZP で作製したインプラントを人工口腔装置にて浸漬温度変動下で繰り返し応力負荷した結果、アルミナ加強 3Y-TZP はチタン製インプラント代替として使用可能であるとし、アルミナ非添加の 3Y-TZP インプラントは人工口腔装置内で実験中に半数が破損したことから、現行の 3Y-TZP 製 single stage インプラントは長期臨床による詳細な検討が必要だと警告している。さらに、J.Zhou et al<sup>34)</sup>は 3Y-TZP に対する繰り返し応力は塑性変形を引きおこし、正方晶から単斜晶への相変形による破断助長がおこるので、繰り返し応力のかかる人工股関節や歯科インプラントの臨床応用についてはさらに解決すべき問題が残っていると警告している。

本研究で主材とした  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 50,  $\text{ZrO}_2$ 48,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2wt%(A-Z-YC) は、まさにアルミナ加強 3Y-TZP に近似した材料強度を有しており、3Y-TZP の破壊靱性  $8.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  と曲げ強度 1121MPa に対し 曲げ強度 1010MPa と破壊靱性  $8.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  を有し臨床的には問題ではなく、また、A-Z-YC の硬度は 1600HV で 3Y-TZP の 1200HV より 400HV も高い硬度を示し、繰り返し応力に対する耐力に優れていることが推測され、ワンピースセラミックインプラントの素材として有用であることが推定された。

## 5. 結論

材料強度の実験結果から、A-Z-YC は材料力学的観点から歯科インプラント、歯冠修復および人工骨関節など硬組織代替材料として臨床での長期活用が可能であることが推定できた。

## 参考文献

- 川原春幸. インプラント材料とセラミックス, セラミックス10(7), 30-48, 1975.
- 川原春幸, 平林正也, 浜野義光, 後藤純正. 骨内インプラント用焼成セラミックス組成物, 特許出願公告昭51-39654, 1976.
- Kawahara Haruyuki, Hirabayashi Masaya, Hamano Yoshiteru, Goto Yoshimasa. Burnt ceramic bone implant, United States Patent 4155124, 1979.
- Evans AG, Charles EA. Fracture Toughness Determination by Indentation, J Am Ceram Soc 59(10), 7-8, 1976.
- ASTM C1161-94(1996) Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- Lange FF. Transformation toughening: Part 4-Fabrication fracture toughness and strength of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  composites, J Mat Sci 17, 247-254, 1982.
- Hori S, Yoshimura Y, Somiya S. Strength-toughness relation in sintered and isostatically hot-pressed  $\text{ZrO}_2$  toughened  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , J Am Ceram Soc 69, 169-172, 1986.
- Fantozzi G, Orange G. Thermomechanical properties of zirconia toughened alumina materials, In eds.Moya,JS, De Aza,S,editors, Processing of advanced ceramics, Soc Esp Ceram Vidr. Arganda Del Rey Madrid Spain, 187-215, 1986.
- Wang J, Stevens. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics, J Mat Science 24, 3421-3440, 1989.
- Gravie RC, Hannink RT, Pascoe RT. Ceramic steel?. Nature258, 703-705, 1975.
- Albrektsson T, Hansson HA, Ivarsson B. Interface analysis of titanium and zirconium bone implants. Biomaterials 6, 97-101, 1985.
- Nagai Noriyuki, Takeshita Nobuyoshi, Hayashi Junji, Kuwana Yasuhiko, Shirasuga Naoki, et al. Biological reaction of zirconia ceramic as a new implant material in the dental field, 歯科基礎医学会 24(3), 759-762, 1982.
- 永井教之, 竹下信義, 丸山晴義, 白須賀直樹, 関根弘. ジルコニア・セラミックス歯科インプラントの基礎的研究-骨内インプラント周組織の病理組織学的検索, 日補綴誌 28(3), 497-514, 1984.
- Minamizato T. Slip-cast zirconia dental roots with tunnels drilled by laser process, Prosthe Dent 63(6), 77-684, 1990.
- Akagawa Y, Ichikawa Y, Nikai H, Truru H. Interface histology of unloaded and early loaded partially stabilized zirconia endosseous implant in initial bone healing, J Prosthet Dent 69, 599-604, 1993.
- Teteishi T, Yunoki H. Research and development of alumina and zirconia artificial hip joint, Clinical Materials 12, 0000-0000, 1993.
- Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia, J Biomed Mater Res 23, 46-61, 1989.
- Piconi C, Burger W, Richter HG, Cittadini A, Maccauro G, Covacci V, Bruzzese N, Ricci GA and Marmo E. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements, Biomaterials 19(16), 1489-1494, 1998.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial, Biomaterials 20, 1-25, 1999.
- Fischer H, Rentzsch W, Marx R. Elimination of low-quality ceramic posts by proof testing, Dental Materials 18(8), 570-575, 2002.
- Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure, Dental Materials 18(8), 590-595, 2002.
- Prestipion V and Ingber A. All-ceramic implant abutments: Esthetic indications, Journal of Esthetic Dentistry 8, 255-262, 1996.
- Keith O, Kusy RP, Whitey JQ. Zirconia

- brackets: an evaluation of morphology and coefficient of friction *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 106(6), 605-614, 1994.
- 24) De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses, *Biomaterials* 23, 937-945, 2002.
  - 25) Grävie RC, Nicholson PS. Structure and thermomechanical properties of partially stabilized zirconia in the CaO-ZrO<sub>2</sub> System, *J Amer Ceram Soc* 55, 152-157, 1972.
  - 26) Thompson I, Rawlings Rd. Mechanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment, *Biomaterials* 11(7), 505-508, 1990.
  - 27) Becher PF, Alexander KB, Warmick W. Influence of ZrO<sub>2</sub> grain size and content on the transformation response in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (12% mol CeO<sub>2</sub>) system, *J Am Ceram Soc* 76, 657-663, 1993.
  - 28) Basu D, Sarka BK. Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced crack, *J Mater Res* 11(12), 3057-3062, 1996.
  - 29) Gregori G, Burger W, Sergio V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation, *Materials Science and Engineering A* 271, 401-406, 1999.
  - 30) Kunes K, Havrda J, et al. Stabilization of bioceramic suspensions prepared from alumina-containing zirconia powders, *Ceramics* 44(1), 1-8, 2000.
  - 31) Celli A, Tucci A, Esposito L, et al. Fractal analysis of cracks in alumina-zirconia composites, *J Eur Ceram Soc* 23, 469-479, 2003.
  - 32) Basu B, Vlueugels J. ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with tailored toughness, *J alloys and Compounds* 365(1-2), 266-270, 2004.
  - 33) Andriotelli Marina. Survival rate and fracture resistance of zirconium dioxide implants after exposure to the artificial mouth; An in-vitro study, Inaugural-dissertation, zur Zahnmedizinischen Doktorgrades, Der Medizinischen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität, 2006.
  - 34) Zhou J, Mah J, Shrotriya P, Merce C, Soboyejo WO. Contact damage in an yttria stabilized zirconia: Implications for biomedical applications, *J Mater Sci Mater Med* 18, 71-78, 2007.