

フェムト秒レーザーによる表面修飾を施した 医療用ジルコニアセラミックスの機械特性評価

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門
主任研究員 欠端 雅之
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016207)

キーワード：フェムト秒レーザー，ジルコニアセラミックス，機械強度

1. 研究の目的と背景

イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (3mol% Ytria (Y₂O₃)-stabilized Tetragonal Zirconia (ZrO₂) Polycrystal : 3Y-TZP) は優れた機械的特性を有しインプラント材料として用いられている。これまで報告者は 3Y-TZP に対しフェムト秒 (fs) レーザー照射により誘起される表面微細周期構造 (LIPSS: Laser induced periodic surface structure) を見出し¹⁾、形成される構造の特性の評価として、パルス幅依存性²⁾、波長依存性³⁾、ダブルパルス照射実験⁴⁾を行い、形成機構解明を進めているが熱流体的効果⁵⁾の寄与も考えられる。インプラントへの応用として表面に凹凸を与えることで実効的な表面積の増大効果、凹凸による物理的なアンカー効果、また接触する生体において細胞レベルの活性の向上が期待され、周期構造を形成した表面に形成したハイドロキシアパタイト膜の高い密着を確認している⁶⁾。また動物実験としてウサギの脛骨に試験片を埋入し、4週間後に骨との固着強度などを評価したところ、フェムト秒レーザーで周期構造を形成した試験片において、骨との強固な固着が観察された⁷⁾。

このように表面をレーザーで修飾することにより、インプラントの性能向上が実現できるが、実用化においては強度や耐久性を検証する必要がある。セラミックスは金属などに比べて一般に衝撃に弱く、表面のクラックや内部の空孔 (ポア) により強度低下が生じる。本報告では、フェムト秒レーザーで表面周期構造を形成した部材が、医療用インプラントの機械的強度の条件を満たすか調査した結果について述べる。医療用インプラントにも外科用、歯科用など目的により異なる規格があるが、本研究では ISO 13356:2015 に示されている外科用のジルコニアインプラントに求められる条件⁸⁾に従って試験を行った。その中でも 4 点曲げ試験、繰り返し疲労試験、水熱劣化処理の結果について報告する。

表 1 に ISO13356:2015 で求められる条件のうち、調べた項目について示す。これまで理化学用のフェムト秒チタンサファイアレーザーを照射した 4 点曲げ強度と結晶相について報告しているが⁹⁾、本報告では実用化を視野に入れ、高出力化が可能で産業用に適した Yb 系のフェムト秒レーザーとその高調波を照射した試験片の特性について、繰り返し疲労試験の結果も加えて報告する。

表 1 外科用ジルコニアインプラントに求められる条件
ISO13356:2015 より一部抜粋⁸⁾

試験項目	必要条件 1	必要条件 2
四点曲げ試験	曲げ強度 ≥ 800 MPa	ワイブル係数 ≥ 8
水熱劣化処理後 134°C、2 atm、5 h	曲げ強度 ≥ 800 MPa 強度低下 $\leq 20\%$	単斜晶相 $\leq 25\%$
繰り返し疲労試験 320 MPa、10 ⁶ 回	5本の試験片に対して 破壊しないこと	—

2. 実験方法

2-1 試験片の作製

図 1 に 試験片の作製の概要と試験片の分類を示す⁹⁾。

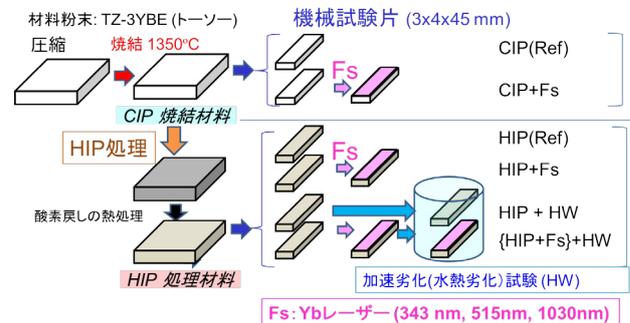


図 1 試験片の作製手順と分類

材料粉末 (TZ-3YB-E, Tosoh) を圧縮成型 (CIP: Cold Isostatic Pressing) 後に大気雰囲気中で焼結 (1350°C) した素材と、焼結後に更にアルゴン加圧雰囲気中で熱間等方加工処理 (HIP: Hot Isostatic Pressing) を施した焼結体を用いた。規格に従い 3.0 mm (t) × 4.0 mm (w) × 45 mm (L) の機械強度試験片を作製した。

それぞれの素材の密度をアルキメデス法で測定したところ、CIP 後に焼結したものは 6.00 g/cm³、HIP 処理を行ったものは 6.05 g/cm³であった。HIP 処理による緻密化を確認した¹⁰⁾。図 2 に試験片の写真を示す。CIP 後に焼結したものは白色であるが、HIP 処理を行ったものはロウソクのような質感で少し透明感を有していた。厚さ 200 μm の 10 × 10 mm の試験片を作製し、分光光度計で透過率を評価したところ、HIP 処理したも

のは CIP 後焼結した試料と比較して透過率が高く、内部のポアによる散乱が低下していることが確認できた⁹⁾。そして HIP 処理したサンプルの透過率を理論計算と比較し¹¹⁾、正方晶結晶粒(結晶粒径~200 nm)の界面における複屈折による Mie 散乱が支配的であることを確認した⁹⁾。



図2 2種類の素材から作製した試験片
CIP後に焼結(上)、HIP処理を行ったもの(下)

加速劣化試験として ISO において 134±2°C、2 気圧、5 時間の水熱処理が定められており、リファレンスサンプル及びレーザー照射後に水熱処理を行った試験片の 4 点曲げ試験を実施した。

2・2 レーザー照射による周期構造形成

図3に示した配置を用いレーザー照射を行った。Yb系レーザーの基本波(1030 nm、パルス幅~200 fs)、二倍波(515 nm)、三倍波(343 nm)を集光スポット一か所ににつき 40 ショット照射し、45 mm の辺に直交する方向に LIPSS の線を形成した。LIPSS の線の方向は波長によらず偏光方向に平行であった。照射ピークフルエンスは LIPSS 形成に適した 3~7 J/cm² 程度とした。照射位置を移動ピッチだけずらして照射を繰り返し図3に示したように、試験片の一面 4.0 mm (w) × 45 mm (L) を修飾した。レーザーエネルギーが短波長になるに従い減少したため、移動ピッチは 40 μm から 60 μm の範囲で調整した。

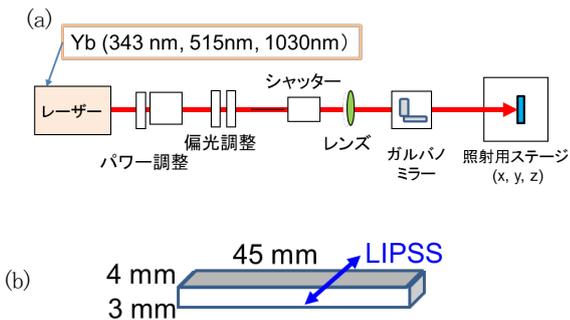


図3(a) レーザー照射実験配置
(b) 試験片サイズと LIPSS 縞の方向

2・3 4 点曲げ強度評価

支点間距離 40 mm のローラーと 20 mm のローラーの間に試験片を図 4(a) のように配置し、機械強度評価装置 (A&D 社 STB1225S) を用いてクロスヘッドスピード 2 mm/min で荷重を与え、破壊時の荷重から曲げ強度を求めた。レーザー処理の影響を評価するために、レーザーを照射した試験片は照射側を 40 mm スパンのローラー側(張力側)に向けた。

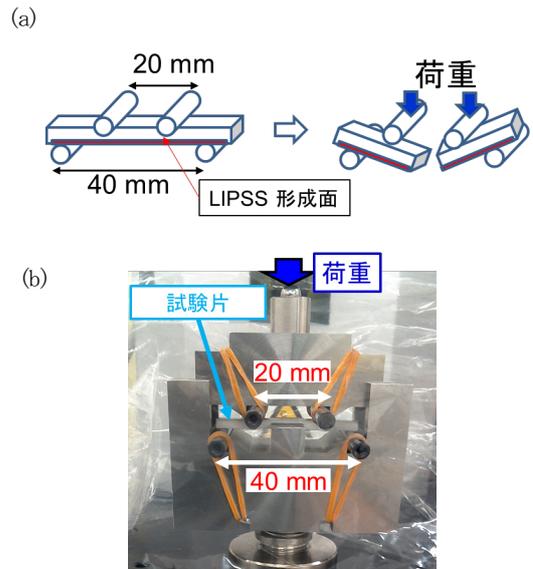


図4(a) 4点曲げ試験の概要 (b) 用いた試験治具

図 4(b) に作製した試験治具を示す。4 個のローラーは自由に回転できるようになっている。

破壊時の力を F [N] とすると、破壊時の応力 σ [MPa] は以下の式で求められる。

$$\sigma = \frac{3Fa}{bd^2} \quad (1)$$

ここで、 $a = 10$ [mm] (モーメント長)、 $b = 4$ [mm] (試験片幅)、 $d = 3$ [mm] (試験片厚さ) である。一つの試験片種類に対し原則 10 本以上の試験を行い平均値と標準偏差を求めた。

2・4 繰り返し疲労試験

疲労試験は同規格に従い、最大応力 320 MPa、最小最大応力比 $R=0.1$ 、周波数 20 Hz の条件で荷重を与え、打ち切り回数 10^6 回で破壊の有無を試験した。未照射の HIP 焼結試験片(リファレンス)、LIPSS 修飾を施した HIP 試験片(波長 1030 nm)をそれぞれ 5 本試験し、破壊の有無を調べた。図5に荷重条件の概要を示す。5 本の試験片で破壊が生じなければ、疲労限界強度 320 MPa 以上と認めるとというのが ISO の規格である。

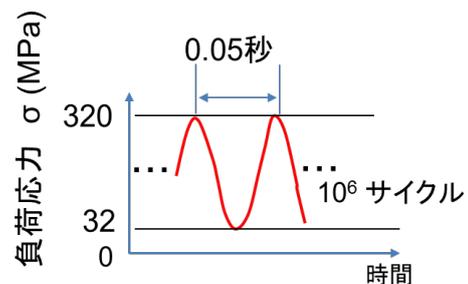


図5 繰り返し疲労試験荷重条件

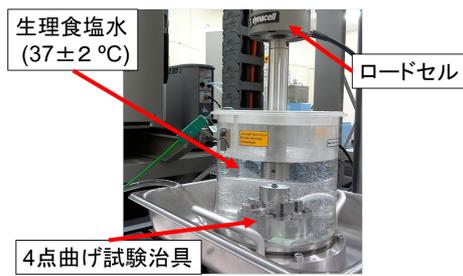


図6 用いた繰り返し疲労試験治具

図6に繰り返し疲労試験の写真を示す。温度が $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ に制御された生理食塩水中に設置した4点曲げ試験治具を用いて行った。疲労試験にはInstron社製、ElectroPlus E10000を用いた。上記条件で 10^6 回の疲労試験を実施するには約14時間/本を要した。

2・5 疲労限界強度評価

ISO 13356:2015では最大応力320 MPaでの5本の試験片への疲労試験で破壊が生じないことを確認することが定められており、疲労限界強度事象の値を求めることは必要とされていない。しかし疲労限界強度の値を知ることは、実用上重要と考えられる。そこで、未修飾のHIP試験片と波長1030 nmで修飾したHIP試験片に対して、ステアケース法の手順に従い $R=0.1$ 、20Hz、生理食塩水中において打ち切り回数 10^6 回の条件で疲労限度強度を評価した。ステアケース法は疲労限界強度の平均値と標準偏差を求める手法である^{12, 13}。与えた最大応力において疲労試験打ち切り回数内で破壊したかどうかを評価し、最大応力を以下のような規則に従って設定し、最大応力の値、各応力で壊れた本数と壊れなかった本数などの情報から平均値と標準偏差を求める。

1本目に対しては、ある最大応力 σ_1 で試験を行い、これが壊れた場合には、2本目に対する最大応力をある値 Δ だけ下げて実験を行う。もし1本目が壊れなかった場合には2本目では Δ だけ高くして実験を行う。このように試験片(i番目とする)に与えた最大応力 σ_i とその試験片が破壊したかによって、次の試験片(i+1番目)への最大応力を決める($\sigma_{i+1} = \sigma_i + \Delta$ 、または $\sigma_i - \Delta$)。この手続きを20本に対して繰り返す実験を行った。

3. 実験結果と考察

3・1 周期構造形成

図7に各波長のレーザーを照射して形成された周期構造を共焦点顕微鏡で観察した結果を示す。構造周期はいずれも波長よりもわずかに大きく、レーザーの偏光方向に平行であった。また照射痕の深さはいずれの波長においても $15\mu\text{m}$ 程度であり、照射痕(アブレーション)深さの違いが、曲げ強度に与える影響は十分小さい。

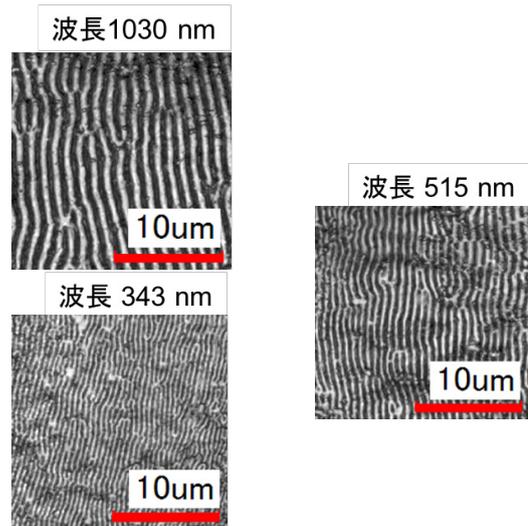


図7 異なる波長のレーザー照射で形成された周期構造

3・2 4点曲げ強度評価結果¹⁴⁾

図8に波長343 nm、515 nm、1030 nmを照射した試験片の4点曲げ強度を示す。

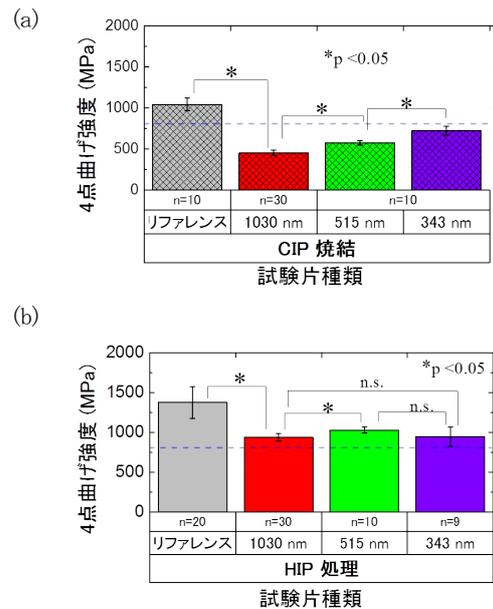


図8 4点曲げ強度の測定結果

(a) CIP 後焼結サンプル (b) HIP 処理サンプル

* : 有意差あり ($p < 0.05$)、 n. s. : 有意差なし

CIP 後焼結したものと HIP 処理したものでは未照射サンプルの強度の平均値が約30%異なる。さらにレーザー照射後においては、CIP 後焼結したものの強度低下の割合はHIP 処理したものに比べて大きかった。CIP 後焼結サンプルではレーザー波長が長くなるほど強度が有意に小さい結果となった。波長と光の侵入長の関係が関係していると推測される。HIP 処理したサンプルでは、515 nm と 1030 nm を照射したサンプルでは有意差があったが、343 nm を照射したサンプルの平均値は515 nm と同程度であり、ばらつきが大きかったため、他の波長の結

果とは有意差が認められなかった。

HIP 焼結した試験片に LIPSS 表面修飾した試験片は、未照射試験片よりも強度が低下していたが、ISO 13356 で求められる外曲げ強度 800 MPa よりも高い値が得られた。一方、CIP 後に通常焼結した試験片に fs レーザーを照射した試験片の強度は 800 MPa 未満に低下しており、波長 810 nm で LIPSS 表面修飾した試験片の結果⁹⁾と同様の傾向を示した。

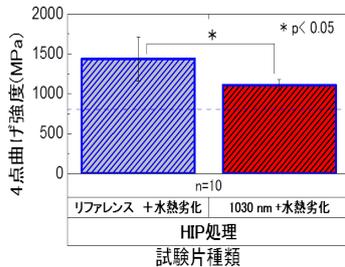


図9 水熱処理後の4点曲げ強度

HIP 処理試験片に水熱劣化処理したもの
HIP 処理試験片にレーザー照射して水熱劣化処理したもの

図9に水熱処理後の4点曲げ強度の結果を示す。HIP 処理試験片と、HIP 処理試験片に 1030 nm のレーザー照射を行い LIPSS 形成した試験片を、それぞれ水熱劣化処理を施した後の強度の値である。LIPSS 形成による強度低下がみられるが、水熱劣化処理による強度の低下は観察されず、ISO の条件を満たすことを確認した。

また、曲げ強度の信頼性の指標となるワイブル係数を試験本数が 20 本以上の HIP 処理材料 p にレーザー照射した試験片に対して求めたところ、波長 1030 nm レーザー照射後の試験片のワイブル係数は 14 程度であり ISO で求められるワイブル係数の条件 ≥ 8 を満たしていた。

次に破壊の原因を考察することを目的とし、4点曲げ試験の試験片の破断面の観察¹⁵⁾を顕微鏡を用いて行った。図10に示すように破壊の起点から放射状に破壊が進展した様子を確認した。HIP 処理を行ったものと CIP 焼結したもので強度が異なる場合、曲げ強度が高いものほど破壊起点が小さく明瞭であった。レーザー照射により LIPSS 形成したサンプルの破壊起点は起点の大きさが相対的に大きかった。CIP 焼結、HIP 処理を行ったサンプルで破壊起点はすべて表面付近にあった。図10(a)はHIP 処理リファレンス試験片で破壊応力 1136 MPa の破断面写真であり、図10(b)はHIP 処理したものに 515 nm 照射した試験片で破壊応力は 955 MPa の破断面写真である。写真の下側が 40 mm スパンのローラー側で張力を受けた側であり、試験片の横方向が試験片幅 4 mm に対応する。破壊起点は(a)が下の辺の中央から少し左の位置であり、(b)の破壊起点は下の辺の中央からやや右の位置である。ともに放射状に破壊の進行が確認される。拡大観察すると、破壊起点の大きさはレーザーを照射した(b)のほうが大きかった。レーザー照射により形成されたクラックなどが起点となっていると推測されるが、より詳細な観察が必要である。

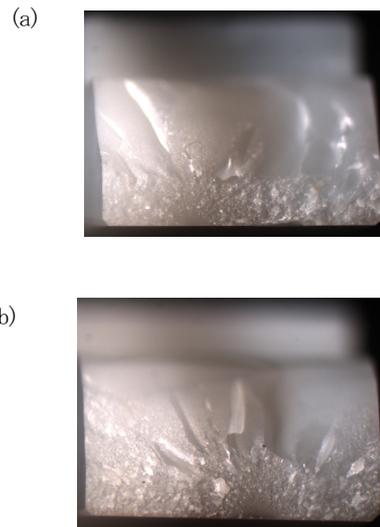


図10 破断面の観察(試験片横幅 4.0 mm)

(a) HIP 処理リファレンス(破壊応力 1136 MPa)
(b) HIP 処理に 515 nm 照射(破壊応力 955 MPa)

3・3 繰り返し疲労試験

HIP 処理リファレンスサンプル、HIP 処理後に 1030 nm を照射したサンプル各 5 本に対して、繰り返し疲労試験を実施したところ、破壊した試験片はなかった。ISO13356:2015 の繰り返し疲労試験の条件を持たすこと(疲労限界強度 ≥ 320 MPa)が確認された。

3・4 疲労限界強度評価

図11に試験片 $i = 1 \sim 20$ に対し、初期の最大応力 $\sigma_1 = 1300$ MPa 変化ステップ $\Delta = 50$ MPa の条件でステアケース法により繰り返し疲労試験を行った結果を示す。×印が破壊した場合を示し、●印が非破壊の場合を示す。これらのデータから、HIP 処理した試験片の疲労限界強度は 1068 ± 35 MPa と見積もられた。

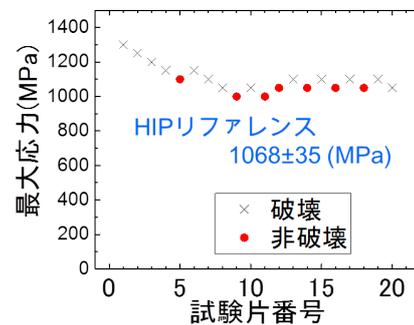


図11 ステアケース法による疲労限度評価

同じ手法で、HIP 処理試験片に 1030 nm のレーザーを照射して LIPSS 形成した試験片 20 個に対して試験を行った(初期の最大応力 $\sigma_1 = 800$ MPa, $\Delta = 50$ MPa)。疲労限界強度 663 ± 27 MPa と見積もられ、ISO 規格で求められる 320 MPa の二倍以上の疲労限界強度を有することを確認した。

4. まとめと今後の展望

医療用部材として用いられるイットリア安定化ジルコニアセラミックス表面のフェムト秒レーザーによる周期構造形成による修飾技術の実用化の可能性を調べるため、外科用ジルコニアインプラントの規格 ISO 13556:2015 に従って表面修飾を施した部材の機械強度の評価を行った。4点曲げ試験、水熱劣化処理による加速劣化後の機械強度評価、繰り返し疲労試験を実施した。修飾用のフェムト秒レーザーとして高出力化が可能で産業応用が期待される波長 1030 nm の Yb 系のレーザーとその高調波 (515 nm, 343 nm) を用いた周期構造形成を行った。形成された周期構造はレーザーの偏光に平行で周期が波長よりもわずかに大きかった。

セラミック素材として原料粉末を CIP 後焼結したものと、さらに HIP 処理を行った試験片について強度評価を行ったところ、HIP 処理した試験片は ISO で求められる四点曲げ強度の条件を満たし、水熱劣化処理後においても条件を満たした。またワイブル係数についても必要条件を満たすことを確認した。繰り返し疲労試験を行った波長 1030 nm で修飾した HIP 試験片 5 本は、最大応力 320 MPa の条件で 10^6 回の負荷を与えても一本も破壊せず、ISO の条件を満たすことを確認した。さらに、定量的に疲労限界強度を評価したところ 320 MPa の 2 倍以上の値であった。

以上のようにフェムト秒レーザーを用いた LIPSS による表面修飾を行ったジルコニア試験片は ISO の機械強度の条件を満たすことを確認でき、今後の実用化への取り組みが期待される。一方で、機械強度低下の要因を明らかにし、強度低下を生じない表面修飾方法や熱処理方法の開発への取り組みを進めることも必要である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多大なご支援を頂いた公益財団法人天田財団に心より感謝申し上げます。

本研究の一部は文部科学省「ナノテクノロジープラットフォーム」事業の支援により AIST-NPF において実施しました。また本研究の実施において、国立研究開発法人産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 屋代英彦博士、鳥塚健二博士、ナノ材料研究部門 大矢根綾子博士、健康工学研究部門 伊藤敦夫博士、岡崎義光博士、東京電機大学 西川正教授、茨城県立医療大学 六崎裕高教授のご助言・ご協力をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) M. Kakehata, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, and K. Torizuka: Proceedings of LAMP2015 (2015) A201.
- 2) M. Kakehata, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, and K. Torizuka: Proc. SPIE 9740, (2016) 9740G.
- 3) M. Kakehata, T. Takahashi, H. Yashiro, A. Oyane, A. Ito, T. Nishikawa, and K. Torizuka: Proc. LPM2016, (2016) #16-08.
- 4) M. Kakehata, H. Yashiro, K. Torizuka: Proceedings of LPM2018, (2018) #18-037.
- 5) G. D. Tsiibidis, C. Fotakis, and E. Stratakis: Phys. Rev. B92, (2015) 041405(R).
- 6) A. Oyane, M. Kakehata, I. Sakamaki, A. Pyatenko, H. Yashiro, A. Ito, and K. Torizuka: Surf. Coat. Tech., 296, (2016) 88.
- 7) H. Yashiro, M. Kakehata, A. Oyane, A. Ito, H. Mutsuzaki: "Technical digest of the 37th annual meeting of the Japan Society for Biomaterials" (2015) 2E-10. (in Japanese)
- 8) ISO 13356:2015 "Implants for surgery-Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).
- 9) M. Kakehata, A. Ito, H. Yashiro, A. Oyane, K. Torizuka: Proceedings of LPM2017, (2017) #17-76.
- 10) K. Tsukuma, Y. Kubota, T. Tsukidate: in "Advances in Ceramics 12, Science and technology of zirconia II", ed. by N. Clausen, M. Ruehle, A. H. Heuer, (The American Ceramic Society, Columbus, OH:1984) p. 382.
- 11) J. Klimke, M. Trunec, and A. Krell: J. Am. Ceram. Soc., 94, (2011) 850.
- 12) W. J. Dixon and A. M. Mood: J. Am. Stat. Assoc. 43, (1948) 109.
- 13) R. Polak: J. Mech. Mater. 38, (2006) 1170.
- 14) M. Kakehata, A. Oyane, H. Yashiro, A. Ito, Y. Okazaki, K. Torizuka: Proceedings of LAMP2019, (2019) #19-063.
- 15) G. D. Quinn: "Fractography of Ceramics and Glasses," (NIST, 2016).
<http://dx.doi.org/10.6028/NIST.SP.960-16e>