

イオンプレーティング法によるジルコニア薄膜の特性

素材開発室 石川 宏美, 吉田 浩之

Properties of ZrO₂ Films Deposited by Reactive Ion Plating

Hiromi ISHIKAWA and Hiroyuki YOSHIDA

アークイオンプレーティング装置で使用する蒸発材を作成するため、放電プラズマ焼結法を用いて ZrO₂ と CaCO₃ 粉末を原料として焼結実験を行ったところ、CaCO₃ 粉末を加えることにより結晶構造が単斜晶から立方晶へと変化することが判明した。また焼結体に割れが発生しない最適焼結条件が存在することが明らかとなった。

1. はじめに

高齢化社会となった現代社会では、加齢により機能が低下あるいは喪失した骨、関節および歯などの生体硬組織を人工骨、人工関節、人工歯根で置換する人が急激に増加すると予想されている¹⁾。

金属材料は、その強度とねばり強さがすぐれていることから、古くから生体材料として用いられてきた²⁾。しかし、金属材料は、体内で腐食・溶解し、イオン化されることから、生体組織に与える毒性やアレルギー性、発ガン性などの問題や強度・靱性劣化による破損の問題を抱えている³⁾。

一方、近年では材料の耐食性等を向上させるために、物理蒸着法(PVD)や化学蒸着法(CVD)による種々のセラミックス皮膜が利用されている。種々あるセラミックスの中でもZrO₂は化学的、熱的に安定しており、また破壊強度や破壊靱性など種々のすぐれた機械的特性を示すため、広く利用されている⁴⁾。また、酸化物セラミックスは生体との親和性にすぐれているといわれている⁵⁾。

筆者らは昨年度、アークイオンプレーティング法を用いてチタン基板表面に強度、生体親和性、耐食性、耐摩耗性にすぐれたZrO₂皮膜の形成を試みた⁶⁾。この結果、蒸発材にグラニュー状ZrO₂を用いると均一な溶解ができないため成膜ができず、蒸発材には焼結材を用いなければならないことが判明した。

そこで本年度は、蒸発材用ZrO₂を焼結法の一つである放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering:以下SPSと略)法により作成することを目的として研究を行った。

2. 実験方法

2.1 粉末原料

粉末原料として表1, 2に化学組成を示した市販品のZrO₂とCaCO₃粉末を用いた。15gのZrO₂粉末に対してCaCO₃粉末が所定の組成(0~24%)となるよう秤量し、乳鉢で混合した。

2.2 焼結方法

粉末の焼結は図1に概略を示したSPS装置(SPA-1030:住友石炭鉱業(株))を用いSPS法で行った。焼結中の温度は赤外放射温度計によりダイス表面中央部で測定している。混合粉末11gを内径20mmのグラファイトダイに充填し真空雰囲気(室温において6Pa以下)で負荷荷重は11kN、焼結温度は1273~1573Kで5分または10分保持後、パルス通電を停止して減圧雰囲気で放冷した。焼結温度の精度を上げるため、昇温速度は表3に示すように変化させた。

2.3 試料観察

粉末の粒度および形状の観察はレーザー回折式粒度分布測定装置(マスターサイザ-S:Malvern Inst.)とSEMを使用して行った。焼結した試料はSEMによる形状観察、X線回折による構造解析を行った。

表1 ZrO₂粉末の化学組成(wt%)

Ca	Mg	Ti	ZrO ₂
0.002	0.001	0.001	Rem.

表2 CaCO₃粉末の化学組成(wt%)

Fe	Mg	Sr	CaCO ₃
0.003	0.2	0.04	Rem.

表3 昇温スピード (ST: 焼結温度)

Room tem. ~ (ST-100)	(ST-100) ~ (ST-50)	(ST-50) ~ ST
100K/min	50K/min	25K/min

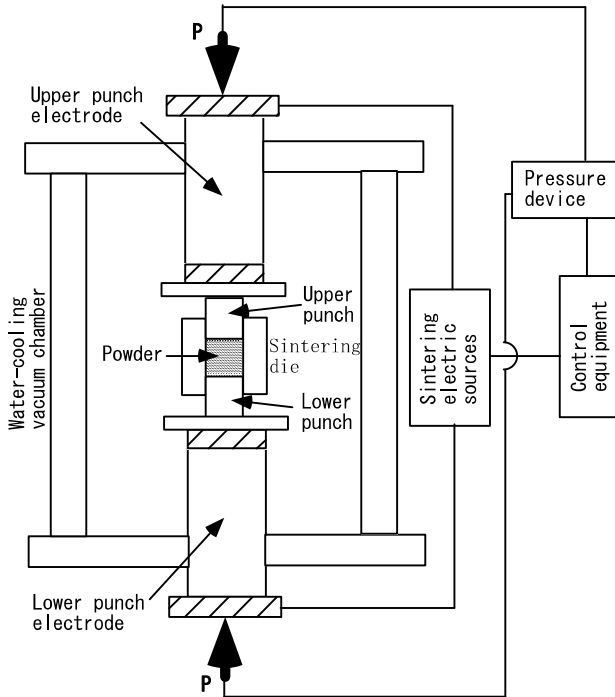


図1 SPS装置の概略図

3. 実験結果

マスターサイザーを用いて組成 100%の ZrO_2 粉末を乳鉢で混合したときの粒度変化および未混合の $CaCO_3$ 粉末の粒度を測定した結果を図2に示した。未混合の ZrO_2 および $CaCO_3$ 粉末の粒度はそれぞれ 35.4, 4.94 μm であった。 ZrO_2 粉末の粒度は乳鉢での15分の混合により急激に小さくなり、その後もわずかずつ小さくなり続け、30分程度で変化しなくなる。これらの粉末をSEMで観察した結果を図3, 4に示した。図3に示した未混合の ZrO_2 粉末は、粒度のばらつきとアスペクト比が大きい。一方、図4に示した乳鉢で30分間混合した粉末は粒度のばらつきとアスペクト比ともに小さくなっている。このことより本研究では乳鉢による粉末の混合時間を30分一定とした。

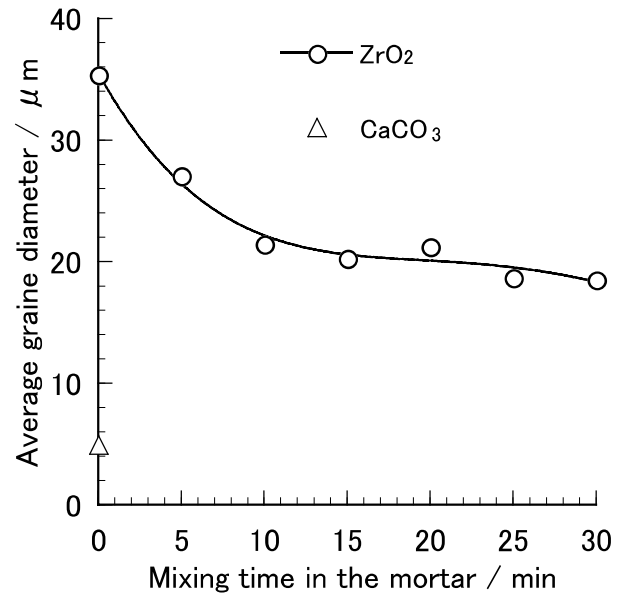


図2 粉末原料の粒度変化

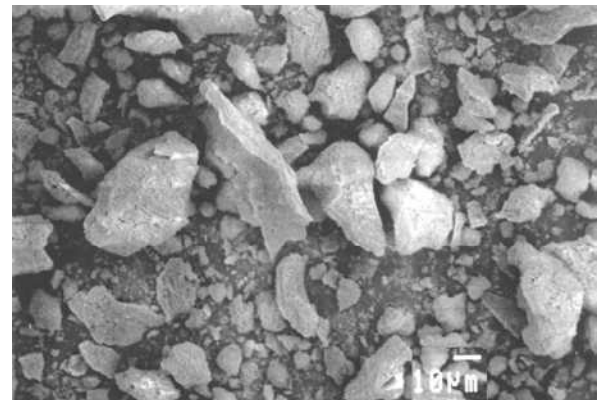


図3 未混合の ZrO_2 粉末

図5は ZrO_2 粉末に $CaCO_3$ 粉末を17%混合した粉末を1573Kで10分間保持し焼結したときのパンチの変異量を示している。なお、真空雰囲気室温で11kNの荷重を付荷したときのパンチの位置を零点としている。焼結開始10分、温度1273Kを超えると変異が急激に進み、この急激な変異は1548Kまで続いている。

図6に焼結体の外観を示したが、ダイから取り出したところ割れていた。この破面をSEMにより観察した結果を図7に示したが、粒界破壊で破壊していた。また各結晶粒は、図4の ZrO_2 粉末と比較すると大きく変形しており、塑性流動が起きていることがわかる。このことより1273Kで発生したパンチの変異は粉末が塑性流動を起こすことにより焼結体の密度が上昇したために発生したと考

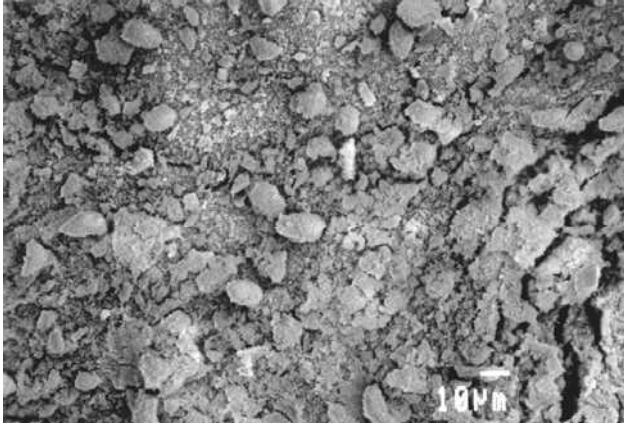


図4 乳鉢で30分間混合した ZrO_2 粉末

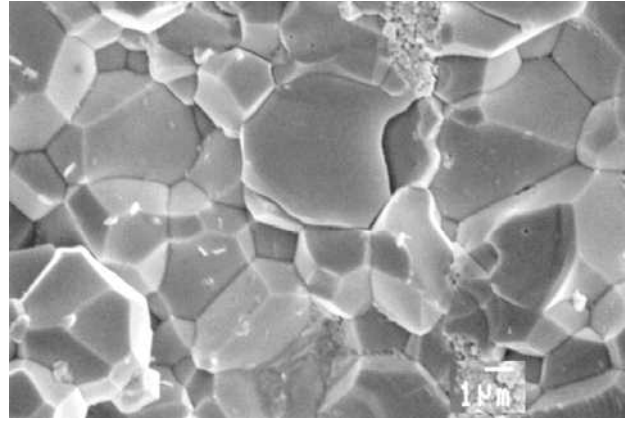


図7 焼結品の破断面

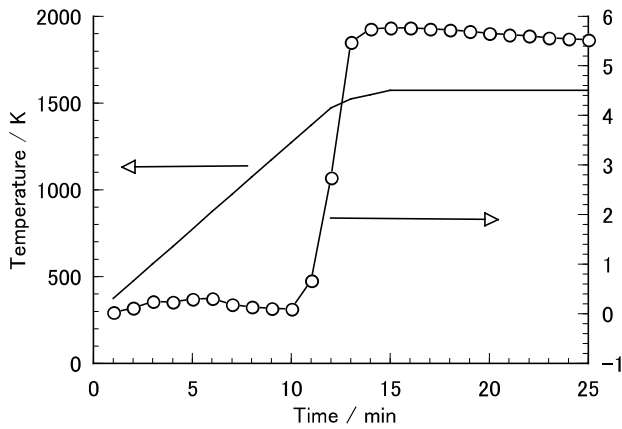


図5 焼結作業中のパンチの変異量
(焼結温度:1573K)

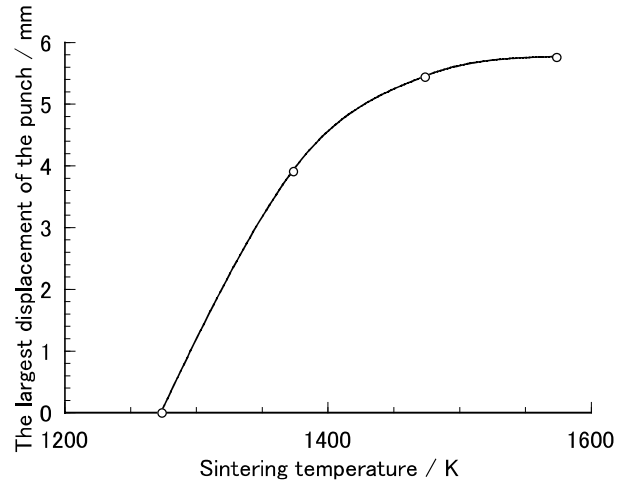


図8 焼結温度によるパンチ変異量の変化

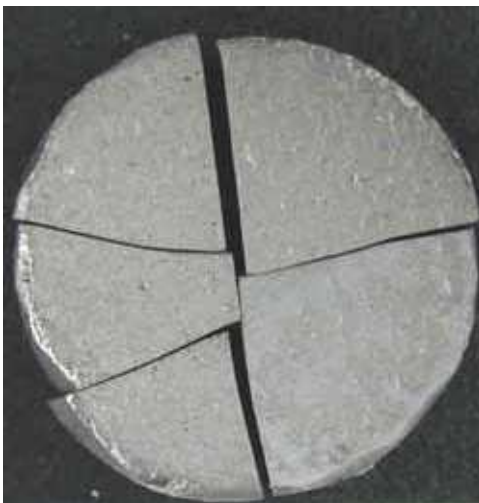


図6 1573Kで焼結した試料の概観

えられる。

図8に焼結温度保持時間を10分一定で焼結温度を変化させた時のパンチの最大変異量を示した。焼結温度が1273Kではパンチの変異は見られないが、1373Kを超えると変異が発生し1573Kではほぼ飽和している。このことより本研究での焼結温度は、焼結体の密度が最も高くなることが期待できる1573Kとした。また図5の焼結温度到達後のパンチの変異量をみると、保持時間による大きな変化は見られない。そこで本研究では焼結温度保持時間を5分とした。

$CaCO_3$ 粉末を0, 2, 5, 9, 12, 17, 24%混合した粉末を焼結温度1573Kで5分保持したところ2, 5, 9%では割れは発生しなかった。 $CaCO_3$ は加熱すると式(1)のように解離する⁷⁾。

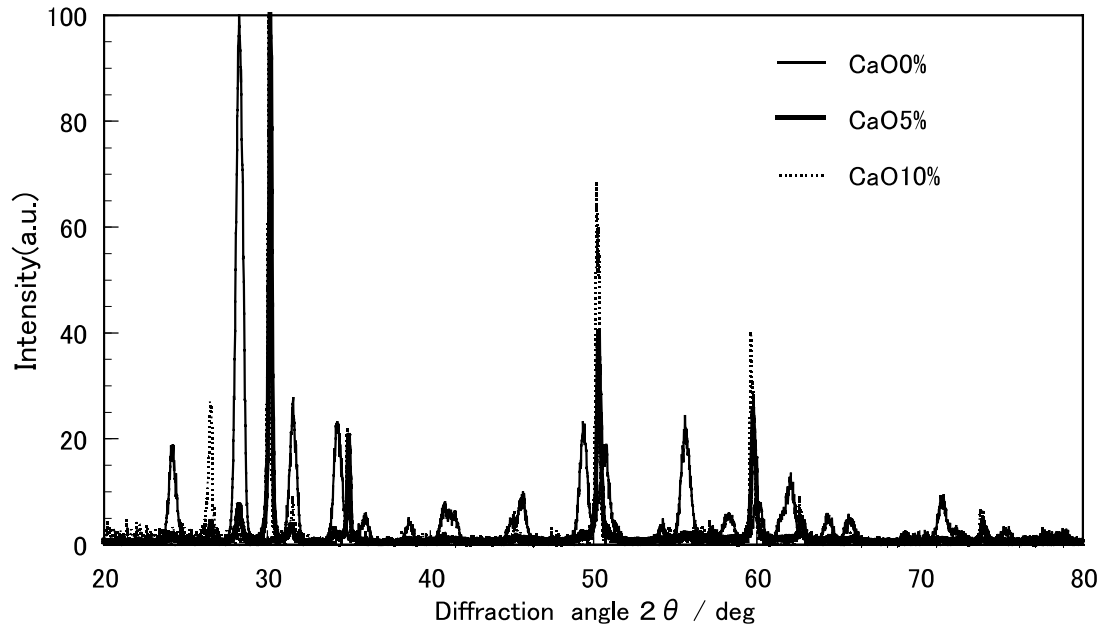
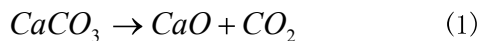


図9 焼結体のX線回折結果



このことより、CaCO₃の組成0, 2, 5, 9, 12, 17, 24%はCaOの組成0, 1, 3, 5, 7, 10, 15%に対応する。

図9に焼結体のX線回折結果を示した。CaOの組成が0%では単斜晶の構造をとっている。またCaOを添加すると立方晶へと構造が変化した。

4. おわりに

放電プラズマ焼結法にてZrO₂粉末とCaCO₃粉末を混合して焼結を試みた結果以下の結論を得た。

- ① ZrO₂粉末を放電プラズマ焼結法にて焼結する場合、焼結温度1573Kで5分間保持することにより焼結体が作成できる。
- ② ZrO₂粉末が100%では焼結体は単斜晶の構造をとるが、CaCO₃粉末を混合すると立方晶の構造へと変化する。
- ③ ZrO₂粉末にCaCO₃粉末を2, 5, 9%混合して焼結すると割れが発生しない。

参考文献

- 1) 新家光雄, 赤堀俊和, 中村誠一郎, 福井壽男, 鈴木昭弘; 鉄と鋼, **88**, 567 (2002)
- 2) 飯久保知人; 特殊鋼, **42**, 19 (1993)
- 3) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也; 日本金属学会, **57**, 332 (1993)
- 4) 竹村彰浩, 中平敦, 関野徹, 小山孝, 新原皓一; 材料, **43**, 606 (1994)
- 5) 伊藤節郎; 機械の研究, **40**, 145 (1988)
- 6) 千葉県産業支援技術研究所研究報, **1**, 43 (2003)
- 7) 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典 **5**, 共立出版, p722