京都工芸繊維大学

	ふかつ　きょうじゅ
氏　　名	**深津　杏樹**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 660 号
学位授与の日付	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　生命物質科学専攻
学位論文題目	**偏光顕微ラマン分光分析を用いた部分安定化ジルコニアの相変態メカニズムの解明**
審査委員	(主査)教授　PEZZOTTI Giuseppe 教授　森脇一郎 教授　高廣克己 准教授　一色俊之

論文内容の要旨

近年の急速な高齢化は 2007 年以降、超高齢社会と呼ばれる程、高齢者の割合が増加している。これに伴い怪我や病気が増加し、失われた生体機能の回復および補強を目的とした生体材料の研究・開発が盛んに行われるようになった。

セラミックス材料は生体材料分野において科学的に安定しており、硬さに優れた特性を持つ為、人工関節や人工歯根に広く用いられている。本来、セラミックスは脆性材料である為、生体材料として信頼性に欠ける材料であったが、組成・形状等を精密に制御する事で機械的性質に優れたファインセラミックスと呼ばれる材料が開発され、更なる改良の為の研究が続けられている。

このうち、特に汎用性が高い材料としてアルミナ(Al_2O_3)が挙げられる。アルミナは科学的に安定しており、高強度・高靭性で絶縁性にも優れた材料である。生体材料以外にも IC 回路基板やレーザー発振装置などに広く用いられている。しかしながらアルミナは前述の通り脆性材料である為、これ以上の高靭化は難しく、脆さを充分にふまえたうえで利用する事が必要とされていた。

この状況下で注目を集めたのがジルコニアである。ジルコニアは従来のセラミックス材料が持つ靭性を遙かに上回る高靭性を有している事が解り、新たな材料として期待されている。

純粋なジルコニアは常温では結晶構造が単斜晶で安定しており、これは強度、脆性ともに優れた性質は示さず、むしろアルミナと比較しても機械的性質において劣っていると言える。しかし、CeO_2,Y_2O_3,MgO,CaO などの安定化剤と呼ばれる材料を数%添加することによりジルコニアの結晶構造を正方晶、あるいは立方晶に留めることが可能となる。このうち正方晶を主とする部分安定化ジルコニアは従来のアルミナなどのセラミックス材料などに比べて高強度かつ高靭性をも有する材料となる。この部分安定化ジルコニアは、破壊に際してクラック先端で生じる引張り応力によって、正方晶から単斜晶へと応力誘起相変態を起こす為、クラックの進展を妨げる効果を持ち、その影響で靭性値が飛躍的に向上することが確認されている。

しかし単斜晶への相変態は水熱環境下においても生じることがあり、その場合は表面粗さの増加や機械的強度低下などの材料劣化につながるとされている。そのためジルコニアの相変態メカニズムの詳細を解明することが期待されている。

これまで、スペクトルが応力に依存して一次関数的にシフトする現象（ピエゾスペクトロスコピ

ー）を用いて、目的の材料にレーザーを照射した時に得られるラマンスペクトルの解析を行い、マイクロスケールレベルでの非破壊 2 次元応力解析法を確立してきた。ここで、レーザーでの空間分解能は光学的に 1 μm スケールまで絞ることが可能であり、顕微ラマン分光法によりジルコニアの正方晶系から単斜晶系へと体積変化に伴う高靭化機構を定量的に評価することができる。このようにジルコニアなどの生体材料を非破壊かつ局所領域で応力測定することは、材料強度の劣化メカニズムを解明する上で非常に重要である。しかしながら応力と相変態量の可視化のみで相変態のメカニズムを完全に解明するには至らなかった。

本研究では従来の相変態量および残留応力測定に加え、新たにラマンテンソルの概念と偏光を用いた顕微ラマン分光分析を用いることで相変態時の結晶構造の変化に着目し粒子方向から相変態のメカニズムについて解明を試みるものである。

ラマンテンソルとは分極率をテンソルの形であらわしたものであり、結晶構造によりテンソルの形が決定され材料固有のエレメントを持つ。顕微ラマン分光分析装置に偏光板を用いることで Cross モードおよび Parallel モードにおけるスペクトルの角度依存性を実験的に得ることが出来る。このとき試料に単結晶や結晶面が判明しているものを用いることで未知のラマンテンソルエレメントを決定することが可能となる。そしてラマンテンソルエレメントが決定されることによって逆計算を行い測定した試料の表面の粒子角度の算出を試みる。

論文審査の結果の要旨

本学位論文では、部分安定化ジルコニアについて偏光顕微ラマン分光分析、SEM および CL 測定を用いた相変態メカニズムの研究を行っている。

本研究内容の選択に関して、急速な高齢化が進む昨今、医療分野における工学的知識および医療機器技術の需要が増加し、これらの向上を目的とした生体材料の研究・開発が盛んに行われており、生体材料をテーマとした本研究は将来性が高く、また意義のあるデータも数多く紹介している。

前半部分ではラマン分光分析による部分安定化ジルコニア(TZP)の応力誘起相変態を中心とした研究報告を行った。TZP において亀裂周辺でラマン測定を行った結果、粒子の配向性を測定する事が可能となり、圧痕を加えた周辺領域の粒子配向性は応力分布に依存している事が確認された。面内においても、粒子配向の偏りは顕著であり応力方向によって配向性が全く異なるという結果が出された。以上の実験結果より、応力および相変態によって生じる配向性のモデルについての考察と提案を行い、相変態メカニズムについての考察を行った。さらに、偏光の影響による強度変化にも注目しており、測定領域の粒子配向を求める事で偏光の影響を受けない相変態量算出の計算式を確立している。これは従来の偏光板を用いない測定において、懸念されていたレーザー自身が持つ偏光の影響を取り除き、相変態量を算出する事が可能であり、精度も高い。

後半部分では、ラマン分光分析に加え SEM と CL を用いた水熱環境下における相変態の進行と材料評価についての研究報告を行った。加速加齢試験を行う前後の試料に COD 実験を行い、表面の硬さが上昇するという結果をもとに圧縮応力が表面に作用している点、また既に相変態している領域において応力誘起相変態がより促進され高靭化機構が強く働く点、この２点が原因として挙げられた。

結論として、材料評価の観点では、表面強度は向上しており、亀裂の伸展を抑制する能力は高

くなっているものの、正方晶が受ける応力状態は強い引っ張り応力が残留しており、亀裂が発生し易い状態であると結論づけられ、生体材料として考えた場合、劣化していると報告された。

研究に関して、様々なアプローチにより実験・考察を行う事で総合的な評価が得られるよう努めており、生体材料の分析を行う事で、学術のみならず今後の産業的にも生かせる研究内容であり、非常に高く評価する事が出来る。

本論文作成の基礎となった学術論文は、4 編全てレフェリー制度の確立している著名な学術雑誌に掲載されており、全編において筆頭著者である。更に大学院在籍中には、本論文作成の基礎となった論文を含め合計 7 編の論文全てを筆頭著者で作成し、大変活発な研究活動を行っている。

(学位論文の基礎リスト)

1. K. Fukatsu, K. Yamada, G. Pezzotti. “Raman Spectroscopic Study of Phase Transformation Toughening in Polycrystalline Zirconia” Proceedings of SAMPE meeting JISSE10 –Tokyo, November 27 – 30. (2007)
2. K. Fukatsu, G. Pezzotti, Y. Hayaishi, N. Sugano. “Evaluation of Phase Stability in Zirconia Femoral Heads From Different Manufacturers After In Vitro Testing or In Vivo Retrieval” *J. Arthroplasty* 24(8), 1225-30. (2009)
3. K. Fukatsu, G. Pezzotti, N. Nakamura, N. Sugano. “In-vitro stability evaluation of commercially available zirconia femoral heads by Raman microprobe spectroscopy” *Hip joint 35*, 205-209, (2009)
4. K. Fukatsu, N. Sugano, W. Zhu, G. Pezzotti. “Phase transformation and polarized Raman tensor analyses of 3Y-TZP for biomedical applications” *Bioceramics* 22, 321-324, (2009)
5. K. Fukatsu, W. Zhu, G. Pezzotti. “Raman tensor analysis of baddeleyite single-crystal and its application to define crystallographic domains in polycrystalline zirconia” *Physica Status Solidi B* 247(2), 278-287 (2010)
6. K. Fukatsu, A. Leto, G. Pezzotti. N. Sugano “Stability assessment of zirconia bioceramics by means of cathode luminescence in the SEM and by means of Raman microprobe spectroscopy” *Hip joint 37*, 438-441, (2011)
7. K. Fukatsu, A. Leto, W. Zhu, N. Sugano, G. Pezzotti. “Kinetics and the role of off-stoichiometry in the environmentally driven phase transformation of commercially available zirconia femoral heads” *Acta Biomater.* 8(4), 1639-47. (2012)