

## 論 文 要 旨

## Surface damages of zirconia by Nd:YAG

## dental laser irradiation

〔 歯科用 Nd:YAG レーザー照射による  
ジルコニア表面の損傷 〕

野 田 誠

## 【序論および目的】

近年、歯科領域においてクラウンやブリッジの用途にイットリア安定型ジルコニア(Y-TZP)およびセリア安定型ジルコニア(Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite)の応用が広まりつつあり、これらのジルコニアの加工はコンピュータを利用したデザイン・機械加工(CAD/CAM)により行われる。しかし、CAD/CAMで加工した後 Y-TZP は最終焼成が必要であり、その際に生じる収縮が大きいため、ジルコニアによる大きな補綴物の作製は困難である。通常、大きな補綴物ではその精度を確保するために、個別に作製した各部の修復物をろう付けや溶接などの方法により接合する。現在、ジルコニアの接合に利用可能な方法として、チタンのような非貴金属系合金製の補綴物作製に用いられる歯科用 Nd:YAG レーザーの応用が考えられる。

しかしながら、我々は以前の研究の中で、歯科用 Nd:YAG レーザーのジルコニアへの照射はその表面の黒化と多くの亀裂発生を惹起することを報告した。また、Stübinger らは、インプラント周囲の病変の治療に用いる Er:YAG レーザーや CO<sub>2</sub> レーザーの照射が、ジルコニア製骨内インプラント体の表面に融解と亀裂を引き起こす悪影響を示した。そこで、歯科用ジルコニアに及ぼすレーザー照射の影響について材料学的に詳細な検討を行うことは、臨床応用上きわめて有意義であり、かつ重要な情報を提供できると考えられる。

本研究の目的は、Nd:YAG レーザー照射によって Y-TZP と Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite の両者に生じる表面損傷に伴う微細構造の変化を検討し、ジルコニア製修復物の新しい製作技法に対する情報提供をすることである。

## 【材料および方法】

- ・ 試料作製：円板状試料を各 10 枚準備した。  
Y-TZP ブロック(Cercon)；ダイヤモンドカッターにより円板状(φ14 mm×1 mm厚)に切り出した後 1,350℃で 6 時間焼成した。  
Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite (NANOZR)；粉末を冷間等方圧(CIP 法)により円筒状に加圧し 1,450℃で 2 時間焼成した後、ダイヤモンドカッターを用いて円板状(φ14 mm×1 mm厚)に切り出した。
- ・ 各試料への Nd:YAG レーザー(Desktop Laser, Dentaurum J.P.社)照射：波長 1.064 μm の Nd:YAG レーザーを用いて印加電圧 230 または 350 V、パルス幅 5 ms、焦点距離 5 mm に設定し、アルゴンガス雰囲気下にて照射した。
- ・ レーザー照射後の微細構造の検討  
走査型電子顕微鏡(SEM)：試料の表面と断面を観察した。

波長分散型 X 線分析装置(WDX)：レーザー照射前後の試料表面の元素組成を同定した。

X 線回折装置(XRD)：レーザー照射前後の試料表面の結晶相を同定した。

### 【結果】

- ・外観所見：レーザー照射後、Y-TZP と Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite の両者の照射面にはレーザー照射毎に円状の黒い痕跡が生成された。各々の痕跡は中心が窪んで周囲が盛り上がった縁で形成されていた。この黒い痕跡の形成については、アルゴンガス雰囲気下におけるレーザー照射によりジルコニアの酸素欠乏が起こったと考えられたため、通常ジルコニアに用いられる熱処理の方法を用い試料の一部を電気炉にて空気中で加熱(1,000℃、5分)したところ、照射された黒い痕跡は生来の色に白色化した。窪みと隆起した縁は残っていた。
- ・SEM 像：レーザー照射後の試料の照射面と断面の黒い痕跡部分の中に多くの亀裂が形成されていた。
- ・元素分析(WDX)：レーザー照射後の試料表面の元素分布は、Y-TZP では照射部分の酸素濃度が明らかに減少し、ジルコニウムとハフニウムの濃度がわずかに増加した。一方、Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite では、Y-TZP に比べ構成元素の濃度変化がより顕著であり、照射点の酸素、アルミニウム、セリウムの濃度が顕著に低くなり、ジルコニウムの濃度は高くなった。特に、アルミニウムの濃度は 1/3 以下に低くなった。一方、照射部分を取り囲む堤状の縁ではアルミニウム濃度が高くなり、ジルコニウム濃度が低くなった。
- ・結晶構造解析(XRD)：照射前の Y-TZP は主に正方晶ジルコニアといくらかの単斜晶ジルコニアのピークを示した。レーザー照射後、XRD パターンのピークは単斜晶ジルコニアの消失と正方晶ジルコニアの減少を示した。一方、Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite では、照射前の結晶相は主に正方晶ジルコニアであり、そこにいくらかの単斜晶ジルコニアとわずかなアルミナが認められた。照射後、正方晶ジルコニアが減少しアルミナは消失した。

### 【結論及び考察】

本研究では、レーザー照射により試料表面に円形の黒い痕跡が形成され、SEM 観察では同部分の中に多くの亀裂が形成されていることが明らかになった。この黒化領域の色は空気中で加熱した後、元の色に戻ったが、亀裂は残った。亀裂の形成は照射域内で融解したジルコニアが凝固して固体に変化する際に体積収縮が生じるためであると考えられる。元素分析では、Y-TZP と Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite とともに照射前の表面組成と比較して、円状の黒い痕跡部分では酸素が顕著に減少していたことと同部が加熱により白色になったことから、照射後の試料表面の黒化は酸素含有量の減少に起因すると考えられる。

結晶構造解析では Y-TZP と Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite とともに照射域において正方晶の減少が認められ、この変化より正方晶ジルコニアの結晶格子に歪みが生じ、クラック進展抑制機構の機能が低下し、機械的強さの減少を招くと考えられる。さらに Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite については、元素分析においてアルミニウム濃度が照射域では減少して周囲では増加した。結晶構造解析において照射域でのアルミナの消失が認められた。このことは、レーザー照射による融解の際にアルミナが照射域から周囲に移動、蓄積したと推測され、Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite のナノ構造と微細構造(アルミナとセリア安定型正方晶ジルコニア多結晶体により形成)が変化することを示していると考えられる。

Nd:YAG レーザー照射によって融解時に Y-TZP と Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite とともに酸素含有量と正方晶ジルコニアの減少を生じ、凝固時におけるジルコニアの体積収縮による亀裂を引き起こし、Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite についてはナノ構造および微細構造変化の影響を受ける。以上のことより、レーザー照射により引き起こされる構造変化が正方晶ジルコニア材料の機械的強さを損なう可能性が高い。従って、正方晶ジルコニアの溶接に歯科用 Nd:YAG レーザーを応用することは難しいと思われる。

## 論文審査の要旨

報告番号	総研第 134 号		学位申請者	野田 誠
審査委員	主査	田中 卓男	学位	博士 (医学・ <u>歯学</u> ・学術)
	副査	鳥居 光男	副査	山崎 要一
	副査	西 恭宏	副査	藤井 孝一

### Surface damages of zirconia by Nd:YAG dental laser irradiation

(歯科用 Nd:YAG レーザー照射によるジルコニア表面の損傷)

近年歯科臨床において、オールセラミック歯科修復に対する期待が高まっており、3 mol%イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP) とセリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体/アルミナナノ複合体 (NANOZR) は、その機械的強度、化学的安定性および審美性の高さからセラミック材料の中心となっており、コンピュータを利用したデザイン・機械加工 (CAD/CAM) が行われている。しかし、CAD/CAM で加工した後ジルコニアは最終焼成を行う必要があり、その際に生じる収縮が大きいため、ジルコニアによる大きな補綴物の作製は困難である。通常、大きな補綴物ではその精度を確保するために、個別に作製した各部の修復物をろう付けや溶接などの方法により接合するが、ジルコニアの接合に利用可能な方法として、チタンのような非貴金属系合金製の補綴物作製に用いられる歯科用 Nd:YAG レーザーの応用が考えられる。しかしながら、我々の以前の研究において、歯科用 Nd:YAG レーザーのジルコニアへの照射はその表面の黒化と多くの亀裂発生を惹起することが示され、Er:YAG レーザーや CO<sub>2</sub> レーザーの照射が同様の現象を引き起こすという報告がある。しかしながら、このようなレーザー照射に起因する微細構造の変化について分析した報告はない。そこで、本研究では歯科用ジルコニア (Y-TZP と NANOZR) に歯科技工用レーザーを照射した際のジルコニアの微細構造の変化について、走査型電子顕微鏡 (SEM)、波長分散型 X 線分析装置 (WDX)、X 線回折装置 (XRD) により詳細に分析した。その結果、本研究では以下の知見を得た。

- 1) 外観所見：レーザー照射部は黒化し、空气中で熱処理を行うと白色化した。このことから、黒化は光熱効果による酸素欠乏が原因と考えられた。
- 2) SEM 像所見：レーザー照射部に多数の亀裂を生じたが、その原因はレーザー照射により、融解したジルコニアが凝固後、温度低下に伴い立方晶から正方晶に相変態する際に生じる体積収縮にあると考えられた。
- 3) WDX および XRD 所見：Y-TZP と NANOZR とともに、レーザー照射部では酸素の濃度の減少、正方晶ジルコニアのピークの低下が見られたことから、結晶格子に歪みが生じクラック進展抑制機能が低下し機械的強さが減少すると考えられた。NANOZR ではアルミニウムの濃度の減少およびアルミナのピークの消失が見られたが、このことはセリア安定型正方晶ジルコニア多結晶体/アルミナナノ複合体の構造変化を意味し、Y-TZP よりも機械的強さの低下が大きくなると考えられた。

本研究は、歯科用ジルコニアにレーザー照射することによって亀裂と微細構造の変化が生じることを示し、今後の歯科用ジルコニア材料のさらなる改良に寄与する有意義な情報を提供している。よって、本研究は学位論文として十分な価値を有するものと判定した。

## 最終試験の結果の要旨

報告番号	総研第 134 号	学位申請者	野田 誠
審査委員	主査	田中 卓男	学位 博士 (医学・ <u>歯学</u> ・学術)
	副査	鳥居 光男	副査 山崎 要一
	副査	西 恭宏	副査 藤井 孝一

主査および副査の5名は、平成23年8月22日、学位申請者 野田 誠 君に面接し、学位申請論文の内容について説明を求めると共に、関連事項について試問を行った。具体的には、以下のような質疑応答がなされ、いずれについても満足すべき回答を得ることができた。

質問1) 今回、Nd:YAG レーザーを用いたのはなぜか？

(回答) Nd:YAG レーザーは歯科技工でレーザー溶接に用いられるためである。

質問2) 波長が異なると光熱効果は違ってくるのか？

(回答) 他の Er:YAG、CO<sub>2</sub> レーザー等においても Nd:YAG レーザー同様の現象が生じるという報告があるため、レーザーの波長による光熱効果の違いはないと考えられる。

質問3) レーザーの印加電圧を WDX(230V)と SEM,XRD(350V)で変えたのは何故か？

(回答) 当初 WDX 分析でも SEM,XRD 同様 350V の照射痕を用いたが、照射点の変形による大きなアーティファクトが生じ元素の解析には不適だと判断した。

質問4) ジルコニアは酸素欠乏になるとすべて黒化するのか？

(回答) ジルコニアは光熱効果が起きる温度まで上昇すると酸素欠乏に起因して色調の変化を生じるが、必ずしも黒化するわけではない。

質問5) Y-TZP と NANOZR で照射点の光沢や色調に違いが見られるが何故か？

(回答) Y-TZP が単一の粒子で構成されているのに対して、NANOZR は Ce-TZP とアルミナ粒子から構成されているというジルコニアの構造の違いによると考えられる。

質問6) スライドで見ると熱処理後の NANOZR 試料が着色しているように見えるが何故か？

(回答) レーザー照射により融解したアルミナの一部がアルミニウムとなったためだと考えられる。

質問7) 焦点距離を 5 mm、照射距離を 20 mm に設定した理由は何か？

(回答) 照射距離を 5 - 30 mm に設定し予備実験を行い、その結果レーザー照射装置のレーザー溶接の照射条件に合わせても問題がないことを確認した。

質問8) 熱処理を行うと、色以外に変化は起きるのか？

(回答) 熱処理後の試料の XRD 分析ではピークに変化がなかったため、熱処理による色以外の変化はないと考えられる。

質問9) 1 mm 程度の照射痕で 100 μm 程度の深さというのは実際の溶接を考慮すると浅すぎるのでは？実際のレーザー溶接を行ってそれを分析しなかったのはなぜか？

(回答) 今回の照射条件はジルコニアの微細構造の変化について分析するために適していると考えて設定した。臨床に適切な照射条件については今後の実験課題としたい。

質問10) ろうを使う方法はどうか？ろうを使用した方が母材を傷めず、良いのではないか？

(回答) 長石系のガラスでジルコニアをろう着する材料が市販されているが、ジルコニアより機械的強度が弱いため、応力集中によりろう着部位で破断する可能性が高いことが考えられる。

質問11) ディスクを 10 枚用いた理由は何か？

(回答) レーザー照射痕の数を増やし、データの精度を高めるため。

質問12) 焦点距離を変えるとエネルギーが変わると考えられるが、この点を利用して良い結果を得ることが考えられるのではないか？

(回答) 今回用いたレーザー照射装置は焦点距離を調整する機構はないため、この点については今後の研究課題としたい。

質問 1 3) SEM 像における破断面の上下の粒形状の大きさの違いはどうして起きるのか?

(回答) 破断面の表面から凝固が開始し、内部へ進行するため凝固組織の違いが生じたものと考えられる。

質問 1 4) 断面の SEM 像の試料はどのように作製したのか?

(回答) 別な試料を用意し、一面にレーザー照射を行ってから破折させ、その試料片を観察した。

質問 1 5) SEM 像で水平的な亀裂が見られるが、その亀裂の上と下では何か違いがあるのか?

(回答) 亀裂の上は融解したジルコニアが凝固したもので、下は融解していないジルコニアであると考えられる。

質問 1 6) 黒化部の厚みはどのくらいなのか?

(回答) 測定を行っていないが、SEM の断面像より約  $100\ \mu\text{m}$  の深さまでが非照射部と異なる破断面形態になっており、光熱効果により黒化している部分に相当するのではないかと考えられる。

質問 1 7) 照射していない部分の破断面はどうなっているのか?

(回答) 今回観察を行っていないが、別の破壊試験後の破断面の SEM 観察では本実験で観察された様な破断面形状は認められなかった。

質問 1 8) 亀裂ができる理由はなにか?

(回答) レーザー照射によって正方晶ジルコニアが融解し、照射後の凝固過程で立方晶から正方晶へ再び相変態するが、その際に体積収縮が起きることにより亀裂が生じると考えられる。

質問 1 9) Y-TZP と NANOZR の破断面の違いはどうして起きるのか?

(回答) NANOZR が Ce-TZP とアルミナで構成されているため、それらの熱膨張率の違いにより単相の Y-TZP と比較して破断面の粒形状が小さくなったと考えられる。

質問 2 0) 元素分析結果をみると酸素、アルミニウムの濃度が低下しているが、照射点の中央部分は疎になっているのか?

(回答) 酸素濃度の低下はジルコニアの光熱効果によって  $\text{ZrO}_2$  から  $\text{ZrO}_{2-x}$  になったことによる酸素原子量の減少による。また、NANOZR でのアルミニウムの濃度低下はアルミナの結晶およびナノ粒子が融解し周囲に押し出された結果である。したがって、照射点の結晶構造は未照射部とは多少異なると考えられるが疎にはなっていない。

質問 2 1) 黒化部が加熱により白くなるのは酸素が結合したことを意味するのか? そうだとしたら、酸素の供給源は何か?

(回答) 吉岡らは光熱効果により失われた酸素は大気中で  $700\sim 1,200^\circ\text{C}$  に加熱すると酸素が結合し色が元に戻ると報告している。酸素の供給は電気炉内の空気から行われる。

質問 2 2) 光熱効果に示されている  $\text{ZrO}_{2-x}$  の X が増えると黒化度に違いは生じるのか?

(回答) 酸素の欠乏量と黒化度の違いについての報告はないが、酸素欠乏量の違いによりジルコニアの黒化度に変化が生じる可能性はある。

質問 2 3) レーザー溶接では深いところまで溶接する必要があり、そのためにエネルギーを上げると亀裂を生じると考えられるが、この点を解決すべき課題として具体的に考えていることがあるか?

(回答) 工業用ジルコニアでは  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  などの添加によりレーザー照射によるマイクロクラックの発生が抑えられるという報告があるので、歯科用ジルコニアでも同様な収縮応力の緩和効果のある物質を検討していきたい。

質問 2 4) 立方晶ジルコニアが分析の結果には出ていないのに考察で出ているのはなぜか?

(回答) レーザー照射後の凝固過程で、液相から立方晶ジルコニアが生じ冷却とともに正方晶に相変態するため XRD には立方晶のピークが認められない。

質問 2 5) 酸素量の調節により黒化を防止できるのではないか?

(回答) 酸素量の調節により黒化を防止するという報告はないが、工業用ジルコニアに  $1,200^\circ\text{C}$  で予備加熱を行いレーザー照射すると黒化が防止できるという報告がある。

質問 2 6) アルゴン雰囲気ではなく空気中で行えばどうなるか?

(回答) 予備実験にて空気中で同条件のレーザー照射を行ったところ同様の現象が観察された。

以上の結果から、5名の審査委員は申請者が大学院博士課程修了者としての学力・識見を有しているものと認め、博士(歯学)の学位を与えるに足る資格を有するものと認定した。