

論 文 要 旨

Mechanical Properties Changing with Sandblasting and Heat treatment of Dental Zirconia Ceramics

歯科用ジルコニアセラミックスの
サンドブラストおよび熱処理による物性変化

佐 藤 秀 夫

【序論および目的】

高い審美性への要求および金属過敏症の増加などの問題を背景として、歯科臨床において金属を用いない修復、いわゆるメタルフリーレストレーションへの要求が増大している。ジルコニアはこれらの課題に応えうる材料であり、正方晶ジルコニア多結晶体 (TZP) とくに、3mol%イットリア安定型ジルコニア (Y-TZP) は医科および歯科において臨床応用が拡大している。他方で、セリア安定型ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料 (CZA) は Y-TZP と比較して高強度かつ高靱性材料であると報告されており、歯科補綴におけるクラウン・ブリッジのコア材料としての応用が期待される。これらの材料は歯科用 CAD/CAM によりコアフレームとして成形され、表面処理後に前装用陶材が焼き付けられる。表面処理としては、表面を粗造化し陶材との機械的結合を得るためにサンドブラスト処理が施されている。さらに、サンドブラスト後には熱処理の実施が推奨されている。一方、サンドブラスト粒子の衝突という応力負荷によりジルコニア表面は正方晶 ZrO_2 から単斜晶 ZrO_2 へ相変態し、二次的に圧縮応力を発生することが知られている。さらに、熱処理により、単斜晶 ZrO_2 から正方晶 ZrO_2 に結晶相が回復することも報告されている。

本研究では、歯科技工処理過程でのサンドブラストおよび熱処理が歯科用ジルコニアセラミックスの機械的特性に与える影響を比較検討した。

【材料および方法】

1. 実験試料の調製

2種類のジルコニア CZA および Y-TZP の各粉末を成形、焼成し、ダイヤモンドカッターにて円板状の試料を作成した。

2. サンドブラストおよび熱処理

円板状試料をダイヤモンド研磨紙にて研削後、1200°Cで10分間熱処理し、粒径70 μ mのアルミナまたは125 μ mのSiC粒子を試料円板両面にブラストした。サンドブラスト処理後の一部の試料に対して熱処理(500°Cから1200°Cの各温度で5分間)を施した。

3. 状態分析

サンドブラストおよび熱処理後の試料を走査型電子顕微鏡、X線回折装置、ラマン分光分析装置および表面粗さ計を用いて状態分析を行った。ジルコニア表層の単斜晶 ZrO_2 含有量は X線回折図形およびTorayaの式を用いて定量した。

4. 二軸曲げ試験

サンドブラストおよび熱処理後の試料および万能試験機を用いて、ISO 6872: 1995 に従って二軸曲げ試験を行い、二軸曲げ強さを測定した。

【結果】

1. サンドブラストおよび熱処理後の結晶相の変化

2種のジルコニアともサンドブラストによりの単斜晶 ZrO_2 含有量が増加し、正方晶 ZrO_2 含有量が減少していた。さらに、アルミナよりも SiC でサンドブラストした場合の方が、単斜晶の増加量は多く、サンドブラスト処理時間による違いはなかった。また、両ジルコニア間で比較した場合、Y-TZP よりも CZA の方がサンドブラスト後の単斜晶含有量が多かった。

一方、サンドブラスト後に熱処理した試料では単斜晶 ZrO_2 含有量が減少し、正方晶 ZrO_2 含有量が増加していた。さらに、500°Cから1200°Cまで100°C毎に熱処理温度を増加させるに従い、単斜晶含有量は減少し、1100°Cで両ジルコニアとも単斜晶はほぼ消失していた。

また、ラマン分光分析により CZA の単斜晶 ZrO_2 含有量および平衡応力を測定したところ、表層付近の単斜晶 ZrO_2 含有量が多く、かつ平衡応力も最大値を示した。さらに、深層に向うに従って、単斜晶 ZrO_2 含有量および平衡応力ともに減少した。

2. サンドブラストおよび熱処理後の二軸曲げ強さの変化

サンドブラスト処理のみの試料の二軸曲げ強さはサンドブラスト後に熱処理を施した試料よりも高い値を示した。さらに、両ジルコニア間の二軸曲げ強さを比較すると CZA は Y-TZP よりも高い値であった。

【考察】

X線回折法およびラマン分光分析法による単斜晶 ZrO_2 含有量の測定結果および二軸曲げ試験の結果より、ジルコニアの物性は表面における単斜晶 ZrO_2 含有量に強く依存することが明らかとなった。すなわち正方晶から単斜晶へ相変態する際に約4%の体積膨張を伴い、結果的にジルコニア表層に圧縮応力が発生することが知られており、本研究においてもそれを裏付ける結果が示されている。ラマン分光分析の結果ではジルコニア最表層から約10 μ m以内で正方晶から単斜晶への相変態領域が形成され、平衡応力発生領域もほぼ一致していた。一方、アルミナよりも SiC でサンドブラストした方が単斜晶含有量は多いにもかかわらず、二軸曲げ強さに違いは認められなかった。また、サンドブラスト時間は単斜晶含有量に影響を与えなかったことから、アルミナと SiC の粒径および密度の違いがサンドブラストによる応力誘起変態量の違いになっていると考えられる。さらに、ジルコニア表層の単斜晶含有量が過度に増加すると、ジルコニアの機械的特性は低下することが明白となった。

次に、CZA および Y-TZP でサンドブラスト後の単斜晶含有量および二軸曲げ強度の違いは微細構造の違いによるものと考えられた。Y-TZP は Y_2O_3 - ZrO_2 の単相からなる直径約0.3 μ mの均一な結晶構造で構成されている。一方、CZA は CeO_2 - ZrO_2 が第一相そして Al_2O_3 が第二相として体積比で約30%分散されている。さらに、二つの相が相互に数十~数百ナノオーダーで結晶粒内および粒間に分散されていることにより、仮想粒界が形成されていると考えられ、結果的にサンドブラストおよび二軸曲げ試験における集中応力に対して Y-TZP よりも応力誘起変態の感受性が高くなっているものと考えられた。

【結論】

CZA および Y-TZP の単斜晶 ZrO_2 含有量と二軸曲げ強さの相関は高く、サンドブラストにより両者ともに増加し、熱処理により減少した。また、CZA は Y-TZP と比較して応力誘起変態に対する感受性が高く、二軸曲げ強さもより高い値を示した。これは、その微細構造の差に起因するものと考えられた。

論文審査の要旨

報告番号	総研第 36 号	学位申請者	佐藤 秀夫
審査委員	主査	長岡 英一	学位 博士 (医学・ <u>歯学</u> ・学術)
	副査	鳥居 光男	副査 藤井 孝一
	副査	中村 典史	副査 齊藤 一誠

Mechanical Properties Changing with Sandblasting and Heat treatment of Dental Zirconia Ceramics

(歯科用ジルコニアセラミックスのサンドブラストおよび熱処理による物性変化)

審美性への要求および金属過敏症の増加を背景としてセラミック修復に対する期待が高まっている。ジルコニアはこれらの課題に応える材料であり、3mol%イットリア安定型ジルコニア (Y-TZP) の臨床応用が欧米を中心に拡大している。一方、約 10 年前に日本で開発されたセリア安定型ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料 (CZA) は Y-TZP と比較し、より高強度かつ高靱性材料であると報告されており、歯科補綴物材料としての応用が進行しつつある。本研究ではこれらのジルコニアに対して歯科補綴物作製過程で常用されているサンドブラストおよび熱処理を行った際の物性変化を調べた。その結果、以下の知見が明らかとなった。

1) 両ジルコニアともサンドブラストにより、単斜晶 ZrO_2 含有量が増加し、正方晶 ZrO_2 含有量が減少していた。また、両ジルコニア間で比較した場合、Y-TZP よりも CZA の方がサンドブラスト後の単斜晶含有量が多かった。一方、サンドブラスト後に熱処理した試料では単斜晶 ZrO_2 含有量が減少し、正方晶 ZrO_2 含有量が増加していた。

2) 両ジルコニアともサンドブラスト処理後の二軸曲げ強さはサンドブラスト後に熱処理を施したものよりも高い値を示した。さらに、両ジルコニア間の二軸曲げ強さを比較すると CZA は Y-TZP よりも高い値であった。

3) ジルコニアの二軸曲げ強さは表面における単斜晶 ZrO_2 含有量に強く依存することが明らかとなった。すなわちサンドブラストという応力誘起により正方晶から単斜晶へ相変態する際に約 4% の体積膨張を伴い、結果的にジルコニア表層に圧縮応力が発生したため、二軸曲げ強さが増加したものと推察された。さらに、熱処理により単斜晶 ZrO_2 から正方晶 ZrO_2 へ結晶相が回復したため圧縮残留応力が解消され、二軸曲げ強さが低下したものと考えられた。

4) CZA は Y-TZP よりもサンドブラスト前後の単斜晶含有量および二軸曲げ強度の変化が大きかった。これは微細構造の違いによるものであり、CZA は Y-TZP よりも応力誘起変態の感受性が高いためと考えられた。

本研究は、歯科用ジルコニアセラミックスのサンドブラストおよび熱処理による物性変化を調べたものであり、単斜晶 ZrO_2 含有量および二軸曲げ強さの変化と両ジルコニア間での物性の違いが明らかとなったことは歯科臨床応用上、きわめて興味深い。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 36 号		学位申請者	佐藤 秀夫
審査委員	主査	長岡 英一	学位	博士 (医学・ <u>歯学</u> ・学術)
	副査	鳥居 光男	副査	藤井 孝一
	副査	中村 典史	副査	齊藤 一誠

主査および副査の5名は、平成20年2月21日、学位申請者 佐藤 秀夫君に面接し、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) サンドブラストは円板試料中央付近のみに処理されたのか。

(回答) 試料全面に均一に処理した。サンドブラストの噴射口は約2mmで、処理前後で試料表面の光沢が著明に変化するため、容易に制御可能であり均一に処理できたと判断している。

質問2) 正方晶ジルコニア多結晶体と部分安定化ジルコニアの違いは何か。

(回答) 部分安定化ジルコニアは正方晶 ZrO_2 と単斜晶 ZrO_2 が混在した状態で存在する。一方で正方晶ジルコニア多結晶体(TZP)は正方晶 ZrO_2 が100%の状態が存在し、部分安定化ジルコニアと比較して高強度かつ高靱性である。

質問3) 本研究の円板試料は調製時には単斜晶 ZrO_2 が何%存在しているのか。

(回答) 製造工程において焼成後にダイヤモンドカッターにて切削する際の応力誘起よりジルコニア表層に単斜晶 ZrO_2 がCZAは5-7%、Y-TZPは1-2%形成されているが、実験前は一度熱処理することにより単斜晶を完全に消失させている。

質問4) ジルコニア表層に単斜晶 ZrO_2 が残留するとどのような影響が考えられるか。

(回答) ジルコニア表層に単斜晶 ZrO_2 が残留していると、強度変化だけでなく表層の熱膨張係数が変化する。焼き付け陶材との結合力が低下すると考えられる。

質問5) X線回折および二軸曲げ試験で用いた試料数は。

(回答) X線回折は各条件につき3枚、二軸曲げ試験は各条件で6枚使用した。

質問6) サンドブラスト処理の偏りによりジルコニアの物性に影響を及ぼす可能性はあるか。

(回答) サンドブラストによるジルコニア表層での応力誘起転移はマルテンサイト変態であり、ごく短時間に転移が起きており、サンドブラストは表層に一瞬だけでも噴射されれば十分な転移が起きていると考えられる。したがって、強度に影響をあたえるほどの、サンドブラストの不均一は生じていないものと判断している。

質問7) マルテンサイト変態により単斜晶の結晶構造にひずみが生じるのか。

(回答) X線回折図形よりサンドブラスト後では正方晶 ZrO_2 のピーク強度が減少するとともに、幅広くなっている。この結果より、正方晶の結晶構造にひずみが生じていると判断している。

質問8) アルミナおよびSiCサンドブラストでジルコニアの物性に及ぼす影響が異なるが、その原因は何か。

(回答) アルミナは $70\mu\text{m}$ と SiC は $125\mu\text{m}$ と、粒径に違いがあり、噴射速度が同じでも、衝突の際の運動エネルギーには違いが生じる。さらに硬さの違いも影響し、表面の粗さおよび単斜晶 ZrO_2 含有量が変わったものと考えられる。

質問 9) Y-TZP および CZA は歯科臨床で応用されているか。

(回答) Y-TZP は既に数年前より世界中で臨床応用されている。CZA も一昨年、医療用具として認可され、日本での臨床応用が始まっている。

質問 10) Y-TZP および CZA の焼成温度の違いは物性にどのような影響があるのか。

(回答) 強度や結晶粒径に大きな影響があり、各ジルコニアの焼成条件は組成に応じて、最も強度的に最適な条件により選択されている。

質問 11) SiC サンドブラストはアルミナサンドブラストよりも単斜晶含有量が多いにも関わらず、二軸曲げ強さが同等なのはなぜか。

(回答) サンドブラストによる相転移とそれに伴う圧縮応力が過度になると、ジルコニア表層に微細な亀裂が生じ、結果的に物性を低下させる可能性があるため表層の単斜晶含有量が多いほど強度が向上するというわけではない。

質問 12) 熱処理温度が 900°C 付近では単斜晶 ZrO_2 が残留しているが、それが意味するところは何か。

(回答) ジルコニア表層に熱膨張係数 ($7 \times 10^{-6}/\text{K}$) の小さい単斜晶 ZrO_2 が残留していると、表層の熱膨張係数が低下する可能性があり、焼き付け陶材の熱膨張係数の違いにより、結合力が低下すると考えられる。また、陶材焼き付け温度は $800 \sim 940^\circ\text{C}$ 付近で、焼成時間も約 1 分間と短時間であり、大きい熱膨張係数 ($10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$) の正方晶 ZrO_2 の回復ためには、より高温で長時間の条件設定が必要である。

質問 13) 本研究の結論としては、サンドブラスト後の熱処理が必要であるということか。

(回答) 先の質問の回答にもあるように、陶材との良好な結合および長期的な耐久性を考慮するとサンドブラスト後の熱処理は不可欠である。

質問 14) 実際の歯科臨床でのコアフレームとしての厚みは二軸曲げ試験に用いた 0.5mm の厚さか。

(回答) $0.5\text{-}1.0\text{mm}$ 程度の厚みが推奨されるが、設計部位により変化する。

質問 15) CZA と Y-TZP の物性の違いの原因はなにか。

(回答) Y-TZP は $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ の単相からなる直径約 $0.3\text{-}0.5\mu\text{m}$ の均一な結晶構造で構成されている。一方、CZA は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ が第一相、そして Al_2O_3 が第二相として体積比で約 30% 分散されている。さらに、二つの相が相互に数十～数百ナノオーダーで結晶粒内に分散されていることにより、仮想粒界が形成されると考えられ、結果的にサンドブラストおよび二軸曲げ試験における集中応力に対して Y-TZP よりも応力誘起転移の感受性が高くなっているものと考えられる。

質問 16) ラマン分光分析の結果はどのように考察すればよいのか

(回答) サンドブラストにより、表層より最大約 $10\mu\text{m}$ の凹凸が生じていること、さらに散乱光の検出限界により、実際の応力誘起変態層は最表層より数 μm であると考えられる。

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。