

氏名	宇野 聡一郎		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	歯学		
学位授与番号	博甲第5948号		
学位授与の日付	平成31年3月25日		
学位授与の要件	医歯薬学総合研究科社会環境生命科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	単斜晶 ZrO_2 と SiO_2 ナノ粒子を用いた高透光性ジルコニアの表面処理による 機械的強さ向上		
論文審査委員	吉山 昌宏 教授	皆木 省吾 教授	前川 賢治 准教授

学位論文内容の要旨

論文内容の要旨（2000字程度）

【背景】

近年、セラミック修復はその高い審美性と金属アレルギーリスクのない高い生体親和性から、歯科領域において需要が高まっている。ジルコニアはセラミックス材料のなかでも特に高い機械的強度を持つため注目度が高い材料であるが、審美性に優れる高透光性部分安定化ジルコニア（PSZ）の場合には機械的性質の改善が求められている。本研究では、高透光性 PSZ の機械的性質を改善することを目的とし、単斜晶 ZrO_2 ($mZrO_2$) / SiO_2 分散液を調製し PSZ のコーティング材料として適用した。このコーティング材組成および熱処理条件が高透光性 PSZ の機械的性質に及ぼす影響について検討した。

【実験方法】

高透光性 PSZ のディスク状試料を両面研磨後、片面をサンドブラストし試料とした。この試料に異なる組成の $mZrO_2$ / SiO_2 {10/1, 8/3, and 6/5 (w/w)} 分散液を塗布後、異なる温度(1000, 1300, 1500°C)で熱処理を行った。機械的性質の評価には二軸曲げ試験を行い、表面処理層の分析・評価には走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散型 X 線分光 (EDS)、X 線回折 (XRD) を行った。さらに、画像処理ソフトによって透光性を評価した。

【結果】

I. 熱処理温度の影響

$mZrO_2$ / SiO_2 の組成を重量比 10/1 で固定し熱処理温度を変化させた場合、非処理群と比較して、温度 1000°C あるいは 1300°C で熱処理したものは機械的強度に有意な差が認められなかった。一方、1500°C で熱処理したものは機械的強度に有意な差が認められた。1000°C で熱処理した試料は平均 440 MPa の強度を示し、1500°C で熱処理した試料は平均 725 MPa の強度を示した。

XRDによる結晶相解析では、熱処理した試料には、コーティング層由来の単斜晶およびPSZ基材由来の立方晶が確認された。また、熱処理温度が高くなるにつれて単斜晶ピークが鋭くなり、試料表面での $mZrO_2$ 結晶成長および焼結が推測された。

II. 分散液組成の影響

熱処理温度を $1500^{\circ}C$ で固定し、分散液の重量比($mZrO_2/SiO_2$)を変化させて二軸曲げ強さを測定したところ、重量比が最大(20/1)あるいは最小(6/5)の場合には非処理試料と比較して有意な差は認められなかった。一方、重量比10/1と8/3の時に有意な差が確認でき、重量比10/1の時に最大値である $725MPa$ を示した。さらにXRDによる解析の結果、分散液中の SiO_2 割合が増加するにつれて単斜晶相のピークが小さくなり、一方で立方晶相あるいは正方晶相のピークが大きくなっていった。

III. 表面観察および元素分析

$mZrO_2/SiO_2$ 分散液をコーティングして $1000^{\circ}C$ で熱処理した試料表面には、分散液の乾燥時にコーティング層に発生した小さなクラックが残存した。 $1300^{\circ}C$ で熱処理した試料表面には顆粒状結晶が新たに形成され、クラックも非晶相によって覆われていた。さらに熱処理温度 $1500^{\circ}C$ の試料表面では小さな顆粒状結晶同士が融合し結晶サイズが大きくなっていることが確認できた。

分散液組成の違いによるコーティング層の表面特性の変化に関してさらに理解するため、SEM-EDSを用いた元素分析および元素マッピングを行った。その結果、試料表面には海島状構造が認められた。ここで、Zr元素は主に島に相当する部位に確認され、島に相当する部位では緻密に存在する顆粒状結晶が存在した。一方、 $mZrO_2/SiO_2$ 重量比が最大(20/1)で SiO_2 割合が小さい場合、海に相当する部分にSi元素は観測されず、PSZ基材が露出していたものと考えられる。分散液中の SiO_2 含有量が増加するにしたがって、 SiO_2 は島を囲む海に相当する部位に確認され、さらに、緻密であった顆粒状結晶が疎な状態に変化していくことが確認できた。

IV. 透光性への影響

画像処理ソフトによる透光性の測定を行ったところ、表面処理した試料と非処理試料の間に有意差は認められなかった。

【考察】

今回のコーティング材を用いることで透光性は変化せず、二軸曲げ強さは未処理の試料と比べて1.7倍も高い値を示した。このことから、 $mZrO_2$ の量が機械的性質向上の重要因子であると考えられ、コーティング層中の $mZrO_2$ の温度変化による結晶相変化を利用することで、PSZ表面に圧縮応力層を形成する試みが成功したと考えられる。

機械的強さは $mZrO_2/SiO_2$ 重量比が10/1まで上昇し、 SiO_2 含有量のさらなる増加に伴って減少した。この現象のメカニズムを解明するため、SEMとEDSによる表層状態を観察・評価したところ、 $mZrO_2/SiO_2$ 処理によって基質表層に顆粒状結晶が形成されることを確認した。この顆粒状結晶は緻密に集合し、海島状構造を材料最表層で形成していた。顆粒状結晶は重量比10/1までは緻密であったが、 SiO_2 含有量が増えた8/3、6/5においては徐々に疎になっていることも確認でき、 ZrO_2 と SiO_2 を混合する際の理想的な比率が示唆された。

SiO_2 含有量の増加に伴って試料表面の単斜晶相の割合が低下しており、これは、冷却時における正方晶から単斜晶への転移が SiO_2 によって抑制されること、基材表層に存在する

Y^{3+} が高温環境下においてコーティング層まで移動することが考えられた。

【結論】

mZrO₂/SiO₂分散液コーティング後熱処理をすることで高透光性を保ったまま、高透光性 PSZ の機械的強度が最大 170%まで向上した。今回の手法は高透光性 PSZ の機械的性質の向上に有効な方法であることが示された。

論文審査結果の要旨

近年、セラミック修復はその高い審美性と金属アレルギーリスクのない高い生体親和性から、歯科領域において需要が高まっている。ジルコニアはセラミックス材料のなかでも特に高い機械的強度を持つため注目度が高い材料であるが、審美性に優れる部分安定化ジルコニア (PSZ) の場合には機械的性質の改善が求められている。

高透光性 PSZ の機械的強度を向上させるため、異なる添加物を使用する手法、あるいはジルコニア表層にガラス浸漬する手法等がこれまでに報告されている。しかし、これらの手法によって得られる高透光性 PSZ の機械的強度は不十分である。

本研究では、表面圧縮応力層を付与して高透光性 PSZ の機械的性質を改善する新規手法の開発を目的とし、単斜晶 ZrO_2 (mZrO_2) / SiO_2 分散液を高透光性 PSZ 表面にコーティングした後に熱処理を行った。この際、コーティング材組成および熱処理温度を変化させ、これらの処理条件が高透光性 PSZ の機械的性質および表面処理層に及ぼす影響について検討した。

高透光性 PSZ ディスクの両面を両面研磨後、片面をサンドブラスト処理して試料とした。この試料に異なる組成のコーティング材を塗布後、異なる温度で熱処理した。機械的性質の評価には二軸曲げ試験を行い、表面処理層の分析には走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光 (EDS)、X 線回折 (XRD) を用いた。さらに、画像処理ソフトによって透光性を評価し、未処理群と比較した。

その結果、 $\text{mZrO}_2/\text{SiO}_2$ コーティング処理によって PSZ の機械的強度は向上し、最適条件では非処理群と比較して約 1.7 倍の強度を示した。この際、透光性の低下は確認されなかった。ここで、処理温度が高いほど強度は増加し、一方でコーティング材の組成には最適値が存在した。これらの結果を考察するために、各条件で処理した PSZ の表面層の分析を行った。熱処理温度を高くした場合、SEM 観察からは顆粒状結晶の成長が認められ、XRD 解析からは mZrO_2 ピーク幅の減少が認められた。コーティング材組成を変化させた場合、ある一定値以上に SiO_2 を増加させると顆粒状結晶の成長が抑制され、さらに mZrO_2 の消失が確認され、立方晶 ZrO_2 あるいは正方晶 ZrO_2 の生成が確認された。これらの結果から、結晶成長した mZrO_2 をコーティングすることで高透光性 PSZ の機械的強度を向上させることができ、母材である PSZ とコーティング層の熱膨張係数の差を利用して表面圧縮応力層を付与させることが機械的強度向上に重要であることが示された。

以上のように、本論文は審美性に優れるジルコニアの機械的強度を向上させるための新しい知見を示すものであり、審査委員会は本論文に博士 (歯学) の学位論文としての価値を認める。