

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

宇野聡一郎

Toughening of highly translucent zirconia by
monoclinic ZrO_2 and SiO_2 particle coating

Soichiro UNO

表題脚注

緒言

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^{1,2)}。

ジルコニアは、単斜晶、正方晶、立方晶の3種類の結晶相があり、温度によって安定な結晶相に転移する。純粋なジルコニアは室温では単斜晶がもっとも安定な結晶相であり、1200 °C 付近で正方晶へ、2370 °C で立方晶へと転移する。例えば、純粋なジルコニアを1500 °C で焼成すると、室温への冷却過程において結晶相は正方晶から単斜晶へと変化する。この結晶相変化に伴って約4%の体積膨張が起り、純粋なジルコニア焼結体は破壊に至る。イットリア (Y_2O_3) が添加されたイットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (Y-TZP) は、イットリウムイオンによって常温で正方晶や立方晶が熱力学的に安定あるいは準安定な結晶相となる³⁾。約3 mol%の Y_2O_3 で安定化された従来型 Y-TZP は、破壊の起点となるクラックが表面に発生した際、クラック周辺の結晶が正方晶から単斜晶へと変化して体積膨張することで、クラック先端に対して部分的に圧縮応力が発生し、クラック進展・伝播を防ぐ。このような応力誘起相変態強化機構のため、従来型 Y-TZP は高い機械的強度を示す^{3,4)}。しかし、正方晶ジルコニア ($tZrO_2$) の光学的特性と焼結助剤として添加されるアルミナ (Al_2O_3) の存在によって光散乱が生じやすくなり、このため従来型 Y-TZP は透光性が低いという問題がある⁵⁾。

この問題を解消するため、 Y_2O_3 含有量を大幅 (およそ 5 mol%) に増やして結晶相組成を変化させた部分安定化ジルコニア (PSZ) が高透光性ジルコニアとして開発された^{6,7)}。PSZ は光学的等軸晶である立方晶ジルコニア ($cZrO_2$) 相を多く含み、光散乱の原因となる $tZrO_2$ 、単斜晶ジルコニア ($mZrO_2$)、 Al_2O_3 含有量を低下させることで、透光性が向上している。

しかし、 $c\text{ZrO}_2$ 含有量が多い高透光性 PSZ は従来型 Y-TZP のような応力誘起相変態強化機構を示さないため、機械的強度に劣る問題がある⁷⁾。

高透光性 PSZ の機械的強度を向上させる工夫として、これまでにイットリア以外の金属酸化物を添加する方法が報告されている^{8,9)}。また、ジルコニア表層にガラスを浸漬させる手法なども報告されている¹⁰⁾。しかし、これらの手法による高透光性 PSZ の機械的強度向上は不十分であり、より簡便かつ経済的な方法の開発が求められている。

本研究では強化ガラスの強化機構である表面圧縮応力層から着想を得て、ジルコニア表面をコーティングすることで表面圧縮応力層を形成させ、高透光性を保ったまま機械的強度向上させる方法の開発を目指した。コーティング材として、 $m\text{ZrO}_2$ と二酸化ケイ素(SiO_2)の二種のナノ粒子を混合させた分散液を用いた。 $m\text{ZrO}_2$ の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ことを狙いとし、 SiO_2 は無機結合材として添加した。さらに $m\text{ZrO}_2$ および SiO_2 はともに PSZ 基材よりも小さい熱膨張係数を持つため^{11,12)}、本研究の狙いである表面圧縮応力層の形成に有利であると考えられる。

材料ならびに方法

I. 材料

高透光性 PSZ 半焼結体 (Katana UTML) はクラレノリタケデンタル社 (東京) から提供されたものを用いた。サンドブラストには粒径 $50\ \mu\text{m}$ のアルミナ粒子 (Hi-Aluminas ; 松風、京都) を用いた。Katana UTML の結晶組成は $c\text{ZrO}_2$ 70.6 wt%、 $t\text{ZrO}_2$ 28.9 wt%、 $m\text{ZrO}_2$ 0.2 wt%、 $\text{rhombohedral zirconia (rZrO}_2)$ 0.3 wt% であることが報告されている⁷⁾。コーティング材として用いた $m\text{ZrO}_2$ ナノ粒子 (粒径 $13\ \text{nm}$) は、 $4\ \text{mol/L ZrOCl}_2$ (和光純薬株式会社、大阪、日本) 水溶液を $200\ ^\circ\text{C}$ で水熱処理^{13,14)}して合成し、超純水で遠心洗浄・乾燥させたものを超純水で再分散して使用した (固形分濃度 50 wt%)。また、 SiO_2 ナノ粒子 (固形分濃度 50 wt%、粒径 約 $36\ \text{nm}$) は Na_2O で分散安定化された市販品 (LUDOX® TM-50, Sigma-Aldrich, MO, USA) を使用した。これら二種のナノ粒子の比率を変化させ、固形分濃度が 25 wt% になるよう超純水で希釈し、その後超音波装置 (ASU-2D; アズワン株式会社、大阪) を用いて 23 kHz で 10 分間処理をおこなってナノ粒子を分散させた。これらの希釈および分散には抵抗値 $18.2 \times 10^6\ \Omega\text{-cm}$ の超純水 (Millipore Corp., Bedford, MA) を使用した。

II. 試料作製

PSZ 半焼結体を注水下で低速回転切断機を用いてディスク状に成形し、 $1500\ ^\circ\text{C}$ で 2 時間焼成 (室温から $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ で $1500\ ^\circ\text{C}$ まで昇温、 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下で室温まで冷却) した。得られた PSZ 焼結体ディスク (直径 $14\ \text{mm}$ 、厚さ $1.2\ \text{mm}$) に対して、次の処理を行った (図 1)。

1. サンドブラスト: ディスク両面をダイヤモンド研磨ディスク (Apex CGD $125\ \mu\text{m}$; Buehler, Illinois Tool Works Inc., IL, USA)、P600、P1000 のシリコンカーバイド研磨紙 (日本研

図 1

紙株式会社、広島) の順で研磨した後、サンドブラスター (Hi-Blaster III ; 松風) で片面を粒子径 50 μm のアルミナ粒子を 0.2 MPa にて 10 秒間サンドブラスト処理した。サンドブラストを行ったディスクは 23 kHz にて 1 分間の超音波洗浄を 3 回行った。

2. 表面コーティング: サンドブラストした面に $\text{mZrO}_2/\text{SiO}_2$ (重量比: 20/1, 10/1, 8/3, or 6/5) 分散液 10 μL を塗布し、エアブローを弱圧で 5 秒間行い、乾燥した。
3. 熱処理: $\text{mZrO}_2/\text{SiO}_2$ をコートしたサンプルを焼成炉 (KBF314 ; 光洋サーモシステム株式会社、奈良) で異なる温度 (1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1300 $^{\circ}\text{C}$ もしくは 1500 $^{\circ}\text{C}$) で室温から 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 1500 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、2 時間焼成後に 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下で室温まで冷却を行った。

III. 機械的強度の測定

機械的強度試験として万能試験機 (Autograph AG-X ; 島津製作所、京都) を使用し、二軸曲げ試験を行った (N=5) ¹⁵⁾。この際、直径 3.2 mm のステンレス球 3 つを直径 10 mm の同心円状に等間隔に配置し、ディスクと 3 つの球の中心を一致させ、コーティング面を球がある側にして置いた。非コーティング面から直径 1.2 mm の圧子を用いて 1.0 mm/min の速さで荷重し、コーティング面に引っ張り応力を発生させた。各試料の破壊荷重から次の数式をもとに二軸曲げ強さを計算した。

$$S = \frac{-0.2387 P (X - Y)}{d^2}$$

ここで、 S は二軸曲げ強さ (MPa)、 P は破壊荷重 (N)、 d は試料ディスクの厚さ (mm) を示し、 X と Y は下記のように求めた。

$$X = (1 + u) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\frac{1 - u}{2} \right] \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2$$

$$Y = (1 + u) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - u) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2$$

ここで、 u はポアソン比 (0.25)、 r_1 は支持円の半径、 r_2 は荷重圧子の半径、 r_3 は試料の半径を示す。

IV. 表面観察及び解析

試料の表面形態は、アルミニウム台に導電性両面テープで固定した試料をオスミウムコーティング (Neoc-Pro ; メイワフォーシス株式会社、東京) した後、走査型電子顕微鏡 (SEM: JSM-6701F ; 日本電子株式会社、東京) を使用して加速電圧 5 kV にて観察した。

元素分析として、上記のオスミウムコーティングした試料を元に H4800 マイクロスコープ (株式会社日立ハイテクノロジーズ、東京) を使用して加速電圧 15 kV でエネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDS) を行った。

試料表面の結晶相は X 線回折 (XRD) パターンの測定により確認した。XRD には、 $\theta/2\theta$ 回折計 (RINT2500HF ; 株式会社リガク、東京) を使用して、Cu-K α (1.54 \AA) を 40 kV、200 mA で照射し、スキャン速度 2 $^{\circ}/\text{min}$ 、データ範囲 25 $^{\circ}$ から 37 $^{\circ}$ まで解析を行った。

V. 透光性の測定

非処理試料とコーティング処理試料の透光性を画像処理ソフトウェア(Image J; NIH, MD, USA)を用いて各画像から 10 点の透過性を測定し比較した。

VI. 統計分析

熱処理温度に違いによる影響、分散液重量比の違いによる影響について、ノンパラメトリック検定である Steel-Dwass 法を用いて統計分析を行った。統計処理には統計ソフト R ver 3.3.2 (R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria) を用い、有意水準は 5%とした。

結果

I. 二軸曲げ強さおよび結晶相：熱処理温度の影響

mZrO₂/SiO₂ コートした PSZ に対する熱処理温度の影響を調べるため、mZrO₂/SiO₂ の組成を重量比 10/1 で固定し二軸曲げ強さを測定した。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有意な差が認められなかったが、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 (図 2a)。

図 2

XRD により試料表面の結晶相を解析した。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 基材由来の立方晶ピークが観察された。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 mZrO₂ 結晶成長および焼結が推測された。(図 2b)

図 2

II. 二軸曲げ強さおよび結晶相：分散液組成の影響

次に mZrO₂/SiO₂ コートした PSZ に対する分散液組成の影響を確認するために、熱処理温度を 1500 °C で固定し、分散液の重量比 (mZrO₂/SiO₂) を変化させて二軸曲げ強さを測定した。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が、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 725 MPa を示した (図 3a)。さらに XRD による分析の結果、分散液中の SiO₂ 割合が増加するにつれて単斜晶相のピークが弱く、一方、立方晶相あるいは正方晶相のピークが強くなっていた (図 3b)。本実験において ZrO₂ と SiO₂ の反応物であるケイ酸ジルコニウム (ZrSiO_x) 結晶由来の XRD パターンは検出されなかった。

図 3

III. 表面観察：熱処理温度の影響

表面処理による表面特性の変化を調べるため、SEM 観察を行った。焼成直後、研磨後、あるいはサンドブラスト後の表面にはクラックを認めなかった。しかし、mZrO₂/SiO₂ 分散液をコーティングして 1000 °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 °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 °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

図 4

た (図 4)。

IV. 表面観察：分散液組成の影響

これまでの結果から、 $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ コーティングした試料は熱処理温度 1500°C で機械的強さが向上し、 $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 組成によっても影響があることがわかった。分散液組成の違いによるコーティング層の表面特性の更なる理解のため、SEM-EDS を用いた元素分析および元素マッピングを行った (図 5)。その結果、試料表面には海島状構造が認められ、Zr 元素は主に島に相当する部位に確認された。 $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2=20/1$ (w/w) の場合、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、海に相当する部分に Si 元素は観測されず、PSZ 基材が露出しているものと考えられる。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。

図 5

V. 表面処理後試料の透光性

表面処理によるジルコニアの透光性への影響を画像解析によって評価した。非処理の試料と比較して、表面処理を行った試料の透光性に有意差は認められなかった (図 6)。

図 6

考察

高透光性 PSZ は機械的強さの改善が必要であるが、改善によってその透光性が失われてしまうことがしばしばあった。歯科臨床での応用に際し、ジルコニアは 1000°C 程度の温度で陶材を用いてグレージングされるが¹⁶⁾、この処理中の加熱がジルコニア表層の再結晶化に寄与していることが報告されている^{17,18)}。本実験ではジルコニアのグレージングを行う際、補助的にコーティング材を使用することで PSZ の機械的性質向上を目的とした。

この目的達成のためのコーティング材主成分として、我々は $m\text{ZrO}_2$ を使用することを考えた。 $m\text{ZrO}_2$ は基材の機械的強さ向上に大きく貢献するが、基材への結合力自体は弱く単体での使用は難しい。上記の理由から基材との結合力を高めるため、コーティング材に SiO_2 を結合材として添加した。そこで本研究では、 $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 分散液の組成の影響を確認するために、高透光性 PSZ 表面に $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 分散液をコートした後熱処理し、表面形態の観察、結晶相の解析、機械的性質の評価を行った。これまでに Venkatesh らは、ナノサイズの ZrO_2 をグレージング材に添加することを報告したが¹⁹⁾、実際に使われたナノサイズの ZrO_2 の結晶相は不明であり、またその含有量は少量 (最大でも 13.4 wt%) であり、さらに塗布後の機械的性質の評価は報告されていない。今回、主成分を $m\text{ZrO}_2$ として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、 $m\text{ZrO}_2$ の量が機械的性質向上の重要因子であると考えられる。つまり、コーティング層中の $m\text{ZrO}_2$ 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。

また、機械的強さは $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 重量比が 10/1 まで上昇し、 SiO_2 含有量の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 による表層の状態を観察・評価した。これらの観察から $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 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。

また、 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、(1) 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、(2) 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る。

(1) について、コーティング層に存在する $m\text{ZrO}_2$ は、正方晶相転移温度である 1200°C ^{20,21)} 以下の熱処理 (1000°C) では相転移は起きず、機械的強さの向上には至らなかったと考えられる。一方、正方晶相転移温度以上の熱処理 (1300°C あるいは 1500°C) でコーティング層の $m\text{ZrO}_2$ は正方晶相に変化するが、冷却過程 (927°C 付近²²⁾) で単斜晶相に戻り、その際に起こる体積膨張が表面圧縮応力を発生させ、機械的強さの向上に繋がったものと考えられる。しかし、正方晶結晶サイズが十分に小さい場合には、 Y^{3+} などの安定材が存在しなくても正方晶-単斜晶転移が起こらず安定であるという報告がされている^{23,24)}。つまり、分散液中の SiO_2 の割合が高いものほどコーティング相中の ZrO_2 結晶のサイズが小さくなっていったことから、結合材である SiO_2 によって $m\text{ZrO}_2$ の結晶成長が抑制され、その結果表面圧縮応力相が形成しにくくなることが考えられた。(2) について、 Y_2O_3 と SiO_2 の反応は 1000°C 以上で起こると報告されており²⁵⁾、熱処理中に PSZ から遊離した Y_2O_3 が SiO_2 の作用によってコーティング層に移行して $m\text{ZrO}_2$ に取り込まれた結果、 SiO_2 含有量の増加によってコーティング相中の ZrO_2 が正方晶の状態での安定化されてしまった可能性が考えられる。

近年、PSZ の機械的強度向上を目的とした研究報告は増加している⁸⁻¹⁰⁾。今回行った手法によって有意に機械的強度を向上させることに成功したが、現在歯科臨床の現場で臼歯部修復に用いられるジルコニアと比較すると機械的強度では依然十分ではなく、さらなる強度向上のため今後の改善が重要である。

結論

$m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 分散液コーティング後熱処理をすることで高透光性 PSZ の機械的強度が最大 1.7 倍まで向上した。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。

謝辞

稿を終えるにあたり、本研究を行う貴重な機会と終始御懇篤なる御指導、御校閲を賜りました岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 総合歯科学分野 鳥井康弘教授に謹んで感謝の意を表します。また本研究を進めるにあたりご指導、御教授を頂きました岡山大学生体材料学分野 松本卓也教授と岡田正弘准教授に深く感謝致します。最後に本研究を行うにあたり、多大な御援助と御協力をいただきました岡山大学大学院医歯薬学総合研究科 生体材料学分野の諸先生方に心より御礼申し上げます。

文献

- 1) Luthardt RG, Holzhüter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, Walter M.: Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J Dent Res.*, **81**, 487–91, 2002.
- 2) Jeong SM, Ludwig K, Kern M.: Investigation of the fracture resistance of three types of zirconia posts in all-ceramic post-and-core restorations. *Int J Prosthodont.*, **15**, 154-8, 2002.
- 3) Chevalier J, Grenmillard L, Virkar AV, Clarke DR.: The tetragonal- monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc.*, **92**, 1901-20, 2009.
- 4) Pereira GK, Silvestri T, Camargo R, Rippe MP, Amaral M, Kleverlaan CJ, Valandro LF.: Mechanical behavior of a Y-TZP ceramic for monolithic restorations: effect of grinding and low-temperature aging. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.*, **63**, 70-7, 2016.
- 5) Matsui K, Yamakawa T, Uehara M, Enomoto N, Hojo J.: Mechanism of Alumina-Enhanced Sintering of Fine Zirconia Powder: Influence of Alumina Concentration on the Initial Stage Sintering. *J Am Ceram Soc.*, **91**, 1888-97, 2008.
- 6) Mao L, Kaizer MR, Zhao M, Guo B, Song YF, Zhang Y.: Graded Ultra-Translucent Zirconia (5Y-PSZ) for Strength and Functionalities. *J Dent Res.*, **97**, 1222-8, 2018.
- 7) Inokoshi M, Shimizu H, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Nagaoka N, Zhang F, Vleugels J, Van Meerbeek B, Minakuchi S.: Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia. *Dent Mater.*, **34**, 508-18, 2018.
- 8) Zhang F, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Naert I, Van Meerbeek B, Vleugels J.: Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. *Dent Mater.*, **32**, e327-37, 2016.
- 9) Nakamura T, Nakano Y, Usami H, Wakabayashi K, Ohnishi H, Sekino T, Yatani H.: Translucency and low-temperature degradation of silica-doped zirconia: A pilot study. *Dent Mater J.*, **35**, 571-7, 2016.
- 10) Toyama DY, Alves LMM, Ramos GF, Campos TMB, de Vasconcelos G, Borges ALS, de Melo RM.: Bioinspired silica-infiltrated zirconia bilayers: Strength and interfacial bonding. *J Mech Behav Biomed Mater.*, **89**, 143-9, 2019.
- 11) Promakhov V, Kulkov N.: Thermal expansion of oxide systems on the basis of ZrO₂. *J Silic Based*

- Compos Mater.*, **66**, 81-3, 2014.
- 12) Hayashi H, Saitou T, Maruyama N, Inaba H.: Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents. *Solid State Ionics.*, **176**, 613-9, 2005.
 - 13) Ezo M, Murase Y, Daimon K, Kato E.: Formation and Thermal Change of Monoclinic Zirconia Polycrystalline Thin Films by Sol–Gel Process. *J Ceram Soc Japan.*, **94**, 823-6, 1986.
 - 14) Murase Y, Kato E.: Preparation of Zirconia Whiskers from Zirconium Hydroxide in Sulfuric Acid Solutions under Hydrothermal Conditions at 200°C. *J Am Ceram Soc.*, **84**, 2705-6, 2001.
 - 15) Börger A, Supancic P, Danzer R.: The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc. *J Eur Ceram Soc.*, **22**, 1425-1436, 2002.
 - 16) Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T.: Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res.*, **57**, 236-61, 2013.
 - 17) Hoydalsvik K, Barnardo T, Winter R, Haas S, Tatchev D, Hoell A.: Yttria-zirconia coatings studied by grazing-incidence small-angle X-ray scattering during in situ heating. *Phys Chem Chem Phys.*, **12**, 14492-500, 2010.
 - 18) E. Ryan DPO, Fais LMG, Antonio SG, Hatanaka GR, Candido LM, Pinelli LAP.: Y-TZP zirconia regeneration firing: Microstructural and crystallographic changes after grinding. *Dent Mater J.*, **36**, 447-53, 2017.
 - 19) Venkatesh G, Thenmuhil D, Vidyavathy SM, Vinothan R.: Effect of addition of nano zirconia in ceramic glazes. *Adv Mater Res.*, **984-985**, 488-94, 2014.
 - 20) Kuwabara A, Tohei T, Yamamoto T, Tanaka I.: Ab initio lattice dynamics and phase transformations of ZrO₂. *Phys Rev B.*, **71**, 064301, 2005.
 - 21) Patil RN, Subbarao EC.: Axial Thermal Expansion of ZrO₂ and HfO₂ in the Range Room Temperature to 1400°C. *J Appl Crystallogr.*, **2**, 281-8, 1969.
 - 22) Subbarao EC, Maiti HS, Srivastava KK.: Martensitic transformation in zirconia. *Phys Status Solidi.*, **21**, 9-40, 1974.
 - 23) Wu NL, Wu TF.: Thermodynamic stability of tetragonal zirconia nanocrystallites. *J Mater Res.*, **16**, 666-9, 2001.
 - 24) Shukla S, Seal S, Vij R, Bandyopadhyay S, Rahman Z.: Effect of Nanocrystallite Morphology on the Metastable Tetragonal Phase Stabilization in Zirconia. *Nano Lett.*, **2**, 989-93, 2002.
 - 25) Ahlawat R, Aghamkar P.: Influence of Annealing Temperature on Y₂O₃:SiO₂ Nanocomposite Prepared by Sol Gel Process. *Acta Phys Pol A.*, **126**, 736-9, 2014.

脚注

表題脚注

図の説明

図 1. ジルコニア試料への表面処理手順

図 2. 熱処理温度の差による機械的強さと結晶相の変化

PSZ 試料表面を $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10/1, w/w) でコーティング後、熱処理温度を変化(1000, 1300, 1500 °C)させた時の(a)機械的強度と(b)結晶相への影響をみたグラフ。

(a)バー上の異なるイタリック体は Steel-Dwass 検定による有意差があることを示す。

図 3. $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 分散液組成の差による機械的強さと結晶相の変化

PSZ 試料表面のコーティング時の $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 組成を変化{10/1, 8/3, and 6/5 (w/w)}させ、1500 °C で熱処理 おこなった時の(a)機械的強度と(b)結晶相への影響をみたグラフ。

(a)バー上の異なるイタリック体は Steel-Dwass 検定による有意差があることを示す。

図 4. ジルコニア試料表面の SEM 写真

(a)焼成のみ、(b)焼成後研磨、(c)研磨後サンドブラスト、(d-f) $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10/1, w/w) でコーティング後各温度{(d)1000 °C, (e)1300 °C, (f)1500 °C}で熱処理した PSZ 試料表面。

図 5. $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 分散液組成を変化させた時の SEM 写真と EDS による元素分析

$m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 分散液各組成(20/1, 10/1, 8/3, 6/5)でコーティング後、1500 °C で熱処理を行った PSZ 試料表面の SEM 写真(a-d)と同部位の Zr 元素と Si 元素のマッピング(e-h)及び ESD スペクトラム(i-l)。

図 6. 非処理試料と処理試料の写真と透光性

(a)非処理ジルコニア試料と(b) $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (10/1, w/w)でコーティング後、1500 °C 熱処理を行った PSZ 試料表面のデジタル写真

(c)画像処理ソフトウェア(Image J)による透光性の測定結果。NSは t 検定による有意差がないことを示す。test ($p > 0.05$; $N=30$)。