

学位論文題名

Microstructure evaluation of the interface between zirconia ceramics and veneering porcelain and hydrothermal stability

(歯科用ジルコニアセラミックスの陶材界面との微細構造評価および生体内安定性)

学位論文内容の要旨

【目的】

ジルコニアは高い機械的強度、審美性、生体親和性を有することから、歯科領域においてジルコニアフレームを用いたインプラント上部構造やブリッジなど臨床応用が進んでいる。一方、前装用陶材のチッピングや口腔内長期使用における相変態による物性の低下が危惧されている。本研究では、ジルコニア表面に各種条件で焼き付けた陶材との界面近傍の融着状態や結晶相の変化をSEM-EDS, Micro-XRD を用いて評価を行った。また、ジルコニアおよびアルミナ添加型ジルコニアに対して水熱処理を行い、微小角入射法および2 θ - θ 法のXRDを用いた表面の結晶相分析およびTEM, EBSPを用いてこれらの結晶構造の解析を行い劣化の評価を行った。

【材料と方法】

部分安定化ジルコニア(東ソー; TZ-3YB-E)の粉末 0.6g を円筒形の金型プレスにて成型、圧粉体を電気炉にて完全焼結(1350°C, 2h)、直径 8mm, 高さ 2mm, 密度 6.01g/cm³ のジルコニア試験片を作製した。ジルコニアの表面処理は耐水研磨紙(#2000)にて研磨し、ジルコニア用陶材(松風; VINTAGE ZR)のオペークライナー(A3O)およびボディー陶材(A3B)を厚さ 1mm となるように築盛し、メーカー指示条件(940°C, 1分)で焼成を行った。一部試料についてはさらに 940°C で 24~384 時間の追加焼成を行った。試料は樹脂包埋、切断、研磨を行った後、ジルコニア/陶材の界面をエネルギー分散型 X 線分光分析(SEM-EDS; EDAX Genesis)による元素分布測定および微小領域 X 線回折装置(Micro-XRD; JEOLJDX-3500, コリメーター径 30 μ m)による結晶相分析を行った。

また、部分安定化ジルコニア(HSY-3FSD)および 20%アルミナ添加型ジルコニア(ATZ-80SD) (共に第一稀元素化学工業)の粉末 0.6g を成型、圧粉体を各種温度(1350°C, 1400°C, 1450°C; 2h)で焼結したジルコニア試験片を作製した。一部試料については蒸留水、Hanks 液、乳酸中で 140°C、2atm で 3、7、14 日間水熱処理を行った。試料は樹脂包埋、切断、コロイダルシリカにて研磨を行った後、表面を X 線回折装置(XRD; Rigaku Multi flex)による微小角入射法(1°, 2°)および 2 θ - θ 法にて結晶相分析を行った。また、試料表面の結晶粒径を透

過型電子顕微鏡(JEM-2010; JEOL)および電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM; JEOL JSM 6500F)中の EBSP(電子後方散乱回折像) system(OIM; EDAX-TSL Solutions)を用いた結晶構造解析を行った。

【結果と考察】

ジルコニア/陶材界面の SEM-EDS による SEM 像、元素分布像(Zr, Si)および界面での線分析結果より、メーカー指示条件では界面での成分元素の相互拡散は見られないが、追加焼成後は僅かに拡散層の形成が見られた。拡散層の厚みは焼成時間を増加させても大きな変化は見られなかった。界面の Micro-XRD の結果より界面近傍での単斜晶ジルコニアに相当する位置に僅かなピークが認められ正方晶から単斜晶への相変化が示唆され、これが界面での剥離につながることを推察された。

水熱処理を行ったジルコニア試料表面の XRD において通常の 2 θ - θ 法では単斜晶のピークは殆ど見られないが、微小角入射法(1°, 2°)では水熱劣化に起因すると思われる単斜晶の形成が見られ、微小角入射では約 1~2 μ m の表層を測定していることから、相変化が試料のごく表層で生じていることが確認された。また処理時間の増加とともにジルコニアでは単斜晶が増加し、14 日で単斜晶含有率 67%に対し、アルミナ添加型ジルコニアでは 14 日経過後も 37%にとどまっており、アルミナ添加が水熱劣化を有意に抑制することが分かった。溶液を変化させた場合には単斜晶含有率の大きな違いは認められず、溶液種の水熱劣化に及ぼす影響は少ないと考えられた。また、焼成温度の増加に伴い水熱処理による単斜晶含有率も増加しており、7 日間処理を行った試料ではジルコニア(焼成温度; 1350°C)で単斜晶含有率 18%、(1450°C)で 78%、アルミナ添加型ジルコニア(1350°C)で 6%、(1450°C)で 67%の含有率となった。TEM と EBSP の結果から焼成温度の増加による結晶の粒成長が認められ、焼成温度上昇による水熱劣化促進は粒成長による結晶粒粗大化が原因であることが示唆された。さらに、Arrhenius の反応速度式より、140°C \times 7 日間の水熱処理は口腔内(37°C)で約 200 年となり通常の臨床使用における水熱劣化の影響は少ないと考えられた。

【結論】

ジルコニア/陶材界面の微細構造評価から、通常の焼成条件では相互の拡散層は認められず主に機械的嵌合による結合と考えられるが、焼成時間の増加により両者の融着性はやや改善することが分かった。また、ジルコニア/陶材界面においてジルコニア表面の単斜相への相変化の可能性が示唆され、これが界面での剥離につながることを推測された。

ジルコニアおよびアルミナ添加型ジルコニアの水熱劣化の評価において、微小角入射 XRD を用いることで表面での水熱劣化に起因する相変化が明瞭に観察され、相変化の深度の測定が可能となった。また、アルミナ添加型ジルコニアの方が劣化を起こしにくく、アルミナ添加が水熱劣化の抑制に効果的であることが判明した。また、歯科用ジルコニアの組織評価に EBSP 法が適用可能であり結晶粒径や形態の評価に有効であることが明らかとなり、EBSP および TEM による結晶粒径の評価から、焼成温度の増加による結晶の粒成長が認められ、高温焼結による粒成長が水熱劣化を促進する可能性が示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 亘 理 文 夫
副 査 教 授 大 畑 昇
副 査 教 授 横 山 敦 郎

学 位 論 文 題 名

Microstructure evaluation of the interface between zirconia ceramics and veneering porcelain and hydrothermal stability

(歯科用ジルコニアセラミックスの陶材界面との微細構造評価および
生体内安定性)

審査は、審査担当者全員の出席の下に行われた。まず申請者に提出論文の概要の説明を求め、次いでその内容および関連分野について試問を行った。審査論文の概要は以下の通りである。

ジルコニアは高い機械的強度、審美性、生体親和性を有することから臨床応用が進んでいる。一方、前装陶材のチッピングや長期使用における相変化による劣化が危惧されている。本研究では、ジルコニア表面に各種条件で焼成した陶材との融着状態や相変化の評価を行い、また水熱処理を行ったジルコニア及びアルミナ添加型ジルコニア表面の結晶相分析、構造解析を行った。

ジルコニア粉末を成型焼結した表面に陶材をメーカー指示温度で時間を変化させて焼成し、ジルコニア/陶材の界面をSEM-EDSによる元素分布測定、Micro-XRDによる結晶相分析を行った。またジルコニア及びアルミナ添加型ジルコニア粉末を1350~1450℃で焼結研磨後、140℃、2atm、3~14日間、水熱処理を行った。表面を微小角入射XRD(入射角1°, 2°)による相分析、TEM、EBSPを用いた結晶構造解析を行った。

SEM-EDSによる界面の元素分析よりメーカー指示条件では界面で成分元素の相互拡散は見られないが、追加焼成後は僅かに拡散層の形成が見られた。XRDより界面で単斜晶に相当する位置に僅かなピークが認められ正方晶から単斜晶への相変化が示唆され、これが界面剥離の一因となることが推測された。水熱処理を行ったジルコニア表面のXRDにおいて、表層約1~2μmの分析が可能な微小角入射法では劣化による単斜晶の形成が見られ、相変化がごく表層で生じていることが確認された。また処理時間の増加に伴いジルコニアでは単斜晶含有率が増加し14日後で67%に対しアルミナ添加型では37%に留まり、アルミナ添加が水熱劣化を有意に抑制することが分かった。また、焼結温度の上昇に伴い水熱処理による単斜晶

含有率も増加し、ジルコニアでは 1350℃、7 日後で 18%、1450℃で 78%、アルミナ添加型では 1350℃で 6%、1450℃で 67%となり TEM と EBSP の結果からも焼結温度の上昇による結晶の粒成長が認められ、これが劣化を進行させる原因となる可能性が示唆された。

口頭試問では、本論文の内容とそれに関連した学問分野について質疑応答がなされた。
主な質問事項は、

- 1) ジルコニアを歯科臨床応用する利点について。
- 2) サンドブラストなどの表面処理後に再度、単斜晶→正方晶に戻す熱処理が必要とあるが物性に影響はないのか。
- 3) EDSマッピングを2000倍で行っているが、より高倍率にした方が拡散層の幅の違いが認識しやすいのではないのか。
- 4) オペーク陶材の必要性について。
- 5) ジルコニアの撤去の困難さについて。

などであり、以上の質問に対して、

- 1) 特に歯頸部付近の審美性と透明感が極めて優れている。また、4 歯ブリッジ以上のロングスパンのオールセラミックを可能にする材料はジルコニア以外に無い。
- 2) 熱処理に伴う相変化の際に体積変化を生じ物性が低下する可能性はあるが、単斜晶に相変化したままではジルコニア本来の物性を十分発現できないので熱処理は必要。
- 3) EDSの特性X線の発生域は電子線照射点の周囲に拡散するので空間分解能は約1 μ mと低い。よって必要以上に高倍率にしても効果的ではないと考えられる。
- 4) オペーク陶材は主に色調再現の目的で使用される。またボディ陶材より焼成温度がやや高いためジルコニアとの結合がより強固になることが期待される。
- 5) ジルコニアのピッカース硬さは1160~1300と高いが、アルミナの1900より低くダイヤモンドは10200なのでダイヤモンド砥粒で被覆した工具であれば十分削れる。最近は従来より大きな砥粒を強固に固着させ研削性を向上させた専用のバーも市販されている。

などの回答があった。

いずれの質問についても、申請者から適切かつ明快な回答・説明がなされた。審査担当者との質疑応答を通して、申請者が本研究ならびに関連分野に対する十分な理解と幅広い知識を有していることが明らかとなり、本研究のさらなる発展と関連分野に対して大きく貢献することが期待された。以上から、審査担当者全員が、本研究が学位論文に十分に値し、申請者は博士（歯学）の学位を授与する十分な学識・資質を有しているものと認めた。