

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℃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℃から1200℃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 μm 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 μm 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。