

氏名	藤井 恵朗
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6371号
学位授与の日付	令和3年3月25日
学位授与の要件	医歯薬学総合研究科機能再生・再建科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Coating method for smooth and reinforced surface layer of highly translucent zirconia (コーティング法による高透光性ジルコニアの強化に関する研究)
論文審査委員	吉山 昌宏 教授 皆木 省吾 教授 鳥井 康弘 教授

学位論文内容の要旨

【緒言】

近年、歯科領域においてセラミックス材料は審美歯冠修復材料としての使用頻度が高まり、その中でもジルコニアセラミックスはその優れた機械的特性、金属材料と比較した価格の安定性から用いられる割合が増加している。

ジルコニアはセラミックス材料の中では審美性に劣ることから主に臼歯部での使用が多かった。しかし、近年、前歯部での使用の要望が高まり、ジルコニアの透光性向上に向けた取り組みが進められている。その一つとして Y₂O₃ 含有量を 5 mol% に増やして結晶相組成を変化させた高透光性ジルコニアが注目を集めている。ジルコニアは単斜晶・正方晶・立方晶の結晶相を持っており、高透光性ジルコニアは特に立方晶を多く含んでいる。立方晶はどの方向に光が進行しても光屈折率が同じ光学的立方体であり、光の散乱の原因となる単斜晶・正方晶の割合を低下させることで透光性が向上している。しかし、立方晶の含有量が高くなると、従来型ジルコニアと比較して機械的強度が低下する問題がある。

そこで、本研究では高透光性ジルコニアの高い透光性を維持したまま、機械的強度を上げることを可能にする、新たなコーティング方法の開発を目的とした。

【材料・方法】

ディスク状 (φ=10 mm) に成形した高透光性部分安定化ジルコニア (PSZ, Katana Zirconia ML、クラレノリタケデンタル) を研磨し、滑沢な表面を得た。その研磨面に 1 wt% ポリアクリル酸 (PAA) 水溶液を塗布後、10 wt% 単斜晶ジルコニア (mZrO₂) ナノ粒子分散液を 0-5 回塗布、乾燥して表面へのコーティングを行った。その後、焼成炉にて 1550°C、2 時間焼成し、サンプルを得た。得られたサンプルについて、走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6701F, JEOL、東京) により表面観察を行った。また表面へのコーティングによる性状変化について表面粗さの計測を行った (HandySurf E-35B, Mitsutoyo、神奈川)。結晶相の理解のため、X 線回折装置 (XRD, Rigaku、東京) による解析を行った。

機械的強度はメカニカルテスター (Autograph AG-X; Shimadzu、京都) を用いて二軸曲げ試験にて行った。硬さについてはビッカース硬度計 (FM-700, Future-Tech、神奈川) により測定した。透光性については、分光測色計 (CM-3600d, Konica Minolta、東京) を用いて行った。それぞれの対象は未処理サンプル、研磨後サンプル、研磨後に焼成したサンプル、研磨後に mZrO₂ ナノ粒子を塗布し焼成したサンプルの 4 群である。

【結果と考察】

SEM 観察の結果、mZrO₂ 分散液を 5 回塗布した場合に、表面が粒子吸着層で均一に覆われている像が観察できた。一方で、mZrO₂ 分散液塗布 1~4 回の塗布では粒子吸着層により完全に覆われず、表面の凹凸

が残っている像が観察された。

XRD の結果から透光性ジルコニア研磨後では圧縮応力下においてのみ存在する菱面体晶構造の形成が確認されるが、加熱処理によって焼失した。mZrO₂をコーティングし焼成した場合、単斜晶が残留していることを確認した。コーティングを行うことによる表面粗さの変化は認められなかった。二軸曲げ試験ではコーティングを行う前と比較して均一な mZrO₂ 粒子吸着層の焼結により高い機械的強度の獲得に成功した。また、コーティングを施した表面のビッカース硬さならびに透光性に大きな変化は認められなかった。今回の手法は高透光性 PSZ の高透光性を維持したままで機械的強度を高める新たなコーティング方法として有効であることがわかった。

一方で、今回のコーティング法で使用した mZrO₂ は 1 つの粒子サイズならびに 1 つの混合濃度での結果である。異なる粒子サイズを別濃度で混在させたコーティング剤を使用することで、塗布回数をさらに減らすことも可能かもしれない。これらについては、今後の検討課題である。

【結論】

mZrO₂ ナノ粒子の 5 回の塗布後、焼成することにより、表面の滑沢な単斜晶ジルコニア層が構築されることが示された。この単斜晶ジルコニア層を構築した高透光性ジルコニアは透光性を維持したまま、曲げ強さが向上した。本コーティング法は高透光性ジルコニアの強化方法の 1 つとして有効である。

論文審査結果の要旨

【緒言】

近年、セラミックスは歯科領域において使用頻度が高まっており、その中でも特に高い強度を持つジルコニアは、注目度が高い材料である。その使用部位の拡大を目指し、最近では高透光性ジルコニアが開発されている。そこで、高透光性を維持したまま機械的強度を上げる方法を開発することを目的として、本研究を行った。

【方法と結果】

高透光性ジルコニア半焼結体をディスク状に成形し、 1550°C で2時間焼成した。焼結後、ディスクの両面に炭化ケイ素研磨紙を用いて研磨し、平坦均一な表面を得た。その高透光性ジルコニア焼結体ディスク研磨面に1 wt%ポリアクリル酸 (PAA) 水溶液 10 μL を塗布、洗浄、乾燥することでPAAをサンプル表面に吸着させた。その後マイクロピペットを使用して10 wt% mZrO_2 分散液 10 μL を塗布、洗浄、乾燥して mZrO_2 ナノ粒子を吸着させた。この PPA- mZrO_2 コーティングを0-5回繰り返した。 mZrO_2 をコートしたサンプルを焼成炉で 1550°C 、2時間焼成を行った。得られたサンプルを万能試験機を使用して二軸曲げ試験を行った (N=5)。試料の表面形態は、走査型電子顕微鏡を使用して観察した。試料表面の結晶相は、X線回折 (XRD) 測定によって行った。透明度パラメーターは、処理されていないコントロール群 (N=5) と比較した。ビッカース硬度 (HV) は微小硬度計を使用し、各群の5つの別々のポイントで計測した。SEM観察の結果、 mZrO_2 分散液を5回塗布することで均一な粒子吸着層が形成されることを確認した。XRDの結果から表面コーティング層は単斜晶が残ることが分かった。 mZrO_2 コートをすることで曲げ強さは有意に向上したが、同じ表面でもビッカース硬さは変化しなかった。さらに、透光性に有意な変化は認められなかった。

【結論】

今回の研究により、高透光性ジルコニア表面に対して薄く均一に mZrO_2 ナノ粒子を吸着させた後に熱処理を行うことで、より滑沢で強度の高いコーティング層を形成することが可能であることがわかった。

本研究によって得られた知見は、高透光性ジルコニアの強化方法の1つとして新規性があり、有効なものであった。また、本論文はすでに *Dental Materials Journal* に掲載されており、国際的にも評価されている。よって、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。