

令和 2 年 4 月 22 日現在

機関番号：15301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K17098

研究課題名（和文）ジルコニアナノ粒子を用いた新規表面処理方法によるジルコニア強度の向上

研究課題名（英文）Improvement of mechanical strength for zirconia by the new surface treatment method using zirconia nanoparticles

研究代表者

武田 宏明 (taketa, hiroaki)

岡山大学・大学病院・助教

研究者番号：20746044

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では高透光性歯科用ジルコニアの機械的強度向上を目的とし、新規ジルコニア表面処理方法の開発を行った。具体的には、水熱法により作製したジルコニアナノ粒子とシリカを含有する表面処理溶液を調整した。その後、高透光性ジルコニアに塗布後、焼成することで、表面にジルコニアナノ粒子による薄膜を形成させた。これにより、高透光性を維持した状態で機械的強度の向上を実現した。表面処理によりレジジン接着性の低下が認められたが、セラミックプライマーを用いることで接着性の改善が認められることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の歯科医療は、従来の歯科用金属を使用した歯科治療から、メタルフリーの歯科治療へとシフトしてきている。ジルコニアは機械的強度が高く、大臼歯部でも単体での利用が可能であるが、審美的には従来のセラミックスには劣るため、審美性を備えたジルコニアが求められている。現在、高透光性を持つ審美性の高い歯科用ジルコニアも存在するが、強度的な問題から前歯部のみでの使用に制限されている。本研究結果により、高透光性ジルコニアの機械的強度向上に寄与する知見と臨床応用における基礎的な情報が得られ、さらなる応用への第一歩へとつながった。

研究成果の概要（英文）：The new zirconia surface treatment method was developed for mechanical strength improvement of high translucent dental zirconia in this study. Specifically, The surface treatment solution was adjusted by zirconia nanoparticles which made by the water heat method and the silica. The zirconia nanoparticles film was formed on the high translucent dental zirconia surface by burning after the application of the surface treatment solution. In this way, the mechanical strength improvement was realized in the state that maintained high translucency. A decrease of the resin adhesive property was accepted by surface treatment, but it was revealed that adhesive improvement was accepted by using a ceramic primer.

研究分野：生体材料学

キーワード：高透光性ジルコニア 表面処理 ジルコニアナノ粒子 二軸曲げ試験 セン断接着強さ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の歯科治療において、審美欲求の高まりや金属アレルギーなどの問題解決のために、ハイブリッドレジンや歯科用陶材を用いた修復物や補綴物が数多く作製、使用され、メタルフリーの歯科治療はますます注目されている。一方で、これらレジンや陶材を用いた修復では機械的強度の問題から歯質切削量を多くする必要があるため、より機械的強度の高いジルコニアを用いたメタルフリーの歯科治療の重要性が増している。

従来型の歯科用ジルコニアは透光性が不十分であるため、陶材築盛によりクラウンの審美性を補ってきた。しかし、これには陶材自体の強度の問題や、陶材とジルコニアの界面でのチッピングを起こしてしまうという問題があった。この問題解決のため、ジルコニア単体でも審美的な要求に応えうる材料が渴望されていた。

近年、日本でも複数の会社からジルコニア単体でも審美性に優れた高透光性ジルコニアの販売が始まっている。しかし、これら高透光性ジルコニアは立方晶のジルコニアの割合を増加させることで透光性を増加させているため、正方晶から単斜晶への相変態による応力誘起相変態強化機構の働きが弱まり、機械的強度の低下が生じてしまう。そのため、高透光性ジルコニアは前歯部の修復物に利用できるだけの強度を持っている一方、臼歯部や多数歯欠損症例への使用は制限されており、更なる利用範囲の拡大が期待される。

そこで、この高透光性ジルコニアの機械的強度をより高めることができれば、歯質切削量が少ない審美的な治療につながり、臼歯部や多数歯欠損症例などの多くの症例への応用にもつながると着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高透光性歯科用ジルコニアに簡便な表面処理を行うことで高透光性を維持したまま機械的強度を向上させることである。具体的にはジルコニアナノ粒子を含有する表面処理溶液を歯科用ジルコニアに塗布したのち、焼成することで、ジルコニア表面にジルコニアナノ粒子による薄膜を形成し、機械的強度の向上を図ることである。

3. 研究の方法

本研究において、高透光性部分安定化ジルコニア (PSZ) 半焼結体 (Katana UTML) を用い、注水下でディスク上に成形し、1500 で2時間焼成し、得られたPSZ焼結体を使用した。

(1) ジルコニアナノ粒子を含む溶液の作製

塩化水酸化ジルコニウムを原料とし、水熱法を利用してジルコニアナノ粒子を作製した。得られた異なる結晶相を有するジルコニアナノ粒子を用いて、水やアルコール、高分子化合物等とともに表面処理溶液を作製した。この際、できるだけ均一に分散させることを意図し、評価した。

(2) 作製した溶液の至適配合割合の検討

上記方法で表面処理溶液を作製する際、その原料の配合割合によって、物性が変化する。ジルコニアナノ粒子溶液及びSiO₂ナノ粒子溶液の比率を変化させ、検討を行った。

(3) 作製した溶液の最適な表面処理方法の検討

至適配合割合の検討とも関連することとなるが、理想的にはジルコニア表面に素早く、均一に広がるように調整することを目指した。

(4) 表面処理によるジルコニア表面性状の観察

熱処理条件の変化及び分散液組成の影響について、表面処理溶液を塗布した際の表面性状をSEMにて観察した。また、元素分析としてエネルギー分散型X線分析 (SEM-EDS) を行った。

また、画像解析により、表面処理による試料の透光性への影響を検討した。

(5) 表面処理による機械的強度向上の検討

表面処理を行い、最終焼成したジルコニア体の機械的強度について万能試験機を使用し、二軸曲げ強さを計測した。表面処理方法の違いが、機械的強度に与える影響について検討し、機械的強度の向上を目指した。

(6) 表面処理によるレジン接着性の評価

実際の臨床では接着性レジンを用いて合着することとなるため、表面処理後のジルコニアとレジンとの接着性の評価が必要となる。万能試験機を用いてせん断接着試験を行い、ジルコニアナノ粒子を用いた表面処理によるレジン接着性への影響を検討した。

4. 研究成果

(1) ジルコニアナノ粒子を含む溶液の作製

4mol/L ZrOCl₂水溶液を原料とし、200 で水熱処理してジルコニアナノ粒子を合成、超純水にて遠心洗浄、乾燥させたものを超純水で再分散させ使用した。また、市販の分散安定化したSiO₂ナノ粒子と配合し溶液を調整した。

(2) 作製した溶液の至適配合割合の検討

上記ジルコニアナノ粒子、シリカの割合を変化させ、至適配合割合の検討を行った。固形分濃度が25wt%になるように超純水で希釈し、その後超音波装置を用いてナノ粒子を分散させ溶液を作製した。これにより、塗布後にジルコニアナノ粒子が薄膜として形成されるような物性が付与された。

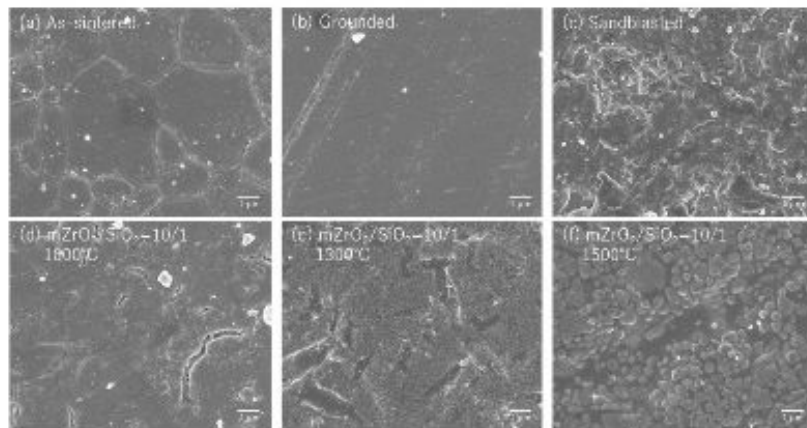
(3) 作製した溶液の最適な表面処理方法の検討

作製した溶液を高透光性ジルコニアに滴下させ乾燥させる表面処理方法や小筆により塗布後に乾燥させる表面処理方法などを検討し、小筆により塗布することで、隅々まで残さず塗布でき、また、乾燥方法も、強圧のエアーではなく、弱圧で乾燥させることで、均一に塗布することが可能であった。

(4) 表面処理によるジルコニア表面性状の観察

表面処理溶液を塗布し焼結した際の表面性状を SEM にて観察した。熱処理温度によって異なる表面性状を示すことが判明した。具体的には、表面処理後に 1000 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ており、1300 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て被覆されていた。さらに、1500 で熱処理した試料表面には小さな顆粒状結晶同士が融合し、結晶サイズの増加が認められた。

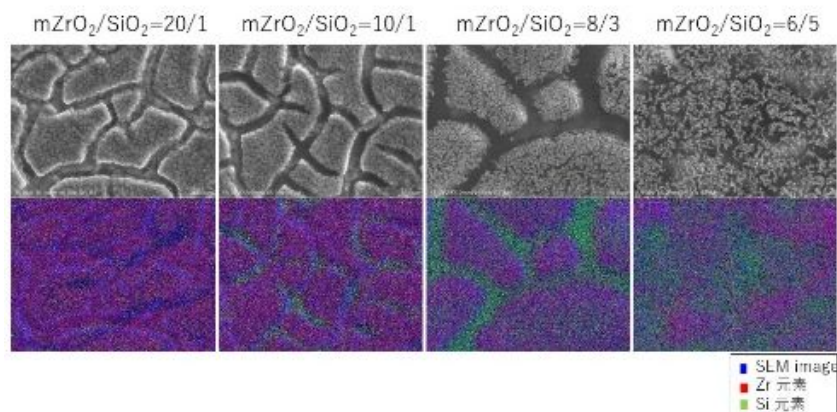
処理表面の解析 SEM (倍率10,000)



元素マッピングを行った結果、試料表面には海島状構造が認められ、Zr 元素は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 基材が露出していた。分散液中の SiO_2 含有量が増加するにしたがって、海に相当する部位に SiO_2 が確認され、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分かった。

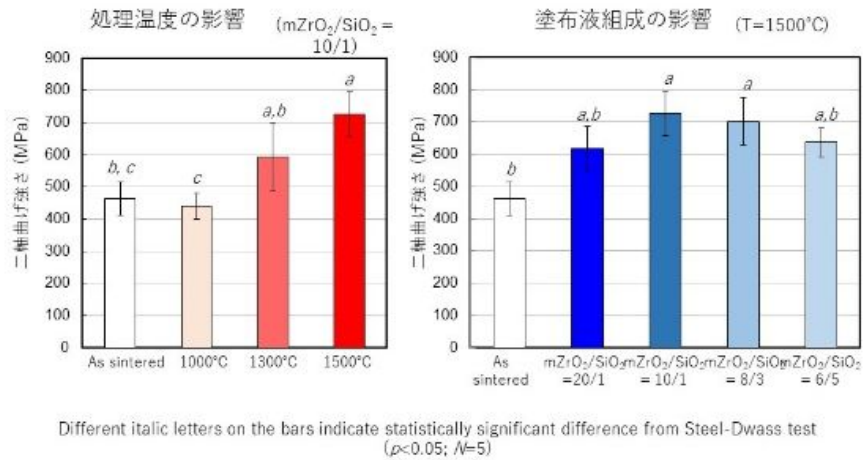
画像ソフトウェア (Image J) を用いて、表面処理による透光性への影響を評価したところ、非処理の試料と比較して透光性に有意差は認められなかった。

処理表面の解析 SEM-EDS (倍率 5,000) (処理温度 1500°C)



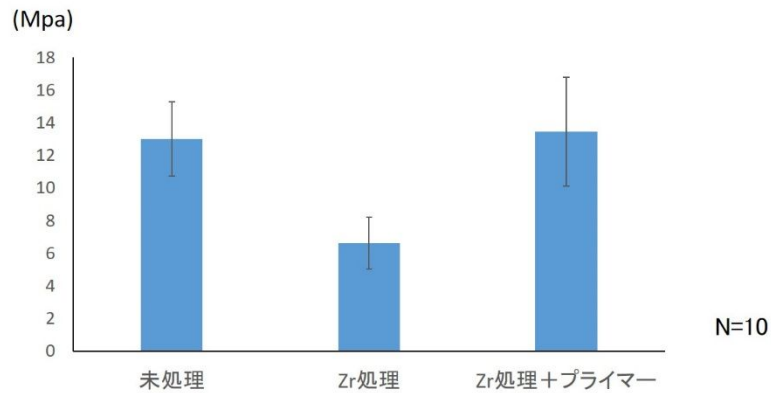
(5) 表面処理による機械的強度向上の検討

表面処理を行い、最終焼成したジルコニア体の機械的強度について万能試験機を使用して計測した。 $m\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ が 10/1、8/3 の割合の表面処理溶液で処理した場合に有意に機械的強度が向上した。



(6) 表面処理によるレジン接着性の評価

表面処理 (Zr 処理) を行うことによって、レジン接着性の低下がみられた。表面処理後にクリアフィルセラミックプライマープラス (kuraray) を用いて処理 (Zr 処理 + プライマー) することで、未処理と同程度のせん断接着強さを示した。



ジルコニアナノ粒子を含む溶液をコーティング後、熱処理することで高透光性ジルジニアの機械的強度が最大 1.7 倍まで向上することが分かった。また、表面処理による接着強さの低下はセラミックプライマーで処理することで改善可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masahiro Okada, Hiroaki Taketa, Emilio Satoshi Hara, Yasuhiro Torii, Masao Irie, Takuya Matsumoto	4. 巻 35
2. 論文標題 Improvement of mechanical properties of Y-TZP by bythermal annealing with monoclinic zirconia nanoparticle coating	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dental Materials	6. 最初と最後の頁 970-978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dental.2019.04.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Okada M, Taketa H, Torii Y, Irie M, Matsumoto T.	4. 巻 35
2. 論文標題 Optimal sandblasting conditions for conventional-type yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dental Materials	6. 最初と最後の頁 169-175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dental.2018.11.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 入江正郎, 岡田正弘, 武田宏明, 鳥井康弘, 吉原久美子, 松本卓也
2. 発表標題 最近の歯科用セラミックスに対する接着強さ
3. 学会等名 第150回日本歯科保存学会2019年度春季学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田宏明
2. 発表標題 新規表面処理法が高透光性ジルコニアの機械的性質および接着性に及ぼす影響
3. 学会等名 第39回岡山歯学会総会・学術集会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----