

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24659868

研究課題名(和文) 歯科用ジルコニアセラミックスの内部微小欠陥検出法の開発

研究課題名(英文) Development of the measurement method of the internal micro defects in the dental zirconia ceramics

研究代表者

宇尾 基弘 (Uo, Motohiro)

東京医科歯科大学・医歯(薬)学総合研究科・教授

研究者番号：20242042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ジルコニア修復物の信頼性向上には内部欠陥や異物の状態を明らかにし、破壊機構との関連を明らかにすることが必要である。本研究ではX線、赤外線および陽電子など複数のプローブを用いて、ジルコニア内部の種々のレベルの欠陥を検出する方法について検討した。透過X線撮像およびマイクロX線CTでサブミリや数十ミクロンの空隙が見られ、赤外顕微鏡により焼結前顆粒の粒界と思われる微細空隙などが観察された。さらに陽電子対消滅寿命測定により僅かに原子レベルの欠陥も観測された。それら空隙・欠陥はジルコニアの組成や焼結法による差は見られなかった。

研究成果の概要(英文)：In order to increase the reliability of the zirconia restorations, it is necessary to reveal the relationship between the fracture of zirconia and their internal defect or foreign debris. In this study, the detection method of the internal defect of zirconia in various scales with using the multi probes e.g., X-ray, infrared, and positron. Transmission X-ray image and micro X-ray CT visualized void in sub-milimeter and several ten micrometer scale. Infrared microscope image visualized the micro defects which was assumed as the grain boundary of the zirconia resource particles. Positron annihilation lifetime analysis showed the existence of atomic scale defects. The deference of such defects with the composition and sintering method could not be detected.

研究分野：歯科医用工学・再生歯学

キーワード：歯科材料学 ジルコニア 微細構造

1. 研究開始当初の背景

ジルコニアはセラミックス材料中で最大の破壊靱性を持ち、加えて化学的安定性も極めて高く口腔内での腐食や溶出の恐れが無いため、近年、急速に復旧している修復用材料の一つである。ジルコニアの高い破壊靱性値は歯科修復材料として注目される理由の一つであるが、クロム基合金などの高強度合金に比べると、その靱性値は1/100程度であり、ブリッジやインプラント上部構造など長大な修復物では金属製とは異なる設計を必要とする。それでも塑性変形能を欠くジルコニアでは応力集中部位での破折が起っており、破壊の原因の解明が望まれる。

ジルコニア修復物の作製は完全焼結体を目的形状に切削加工するものと、半焼結体（またはバインダー固化体）を焼成収縮を逆算して大きめに切削し、焼成後に目的形状にフィットさせる方法があり、現状では切削コストの低減の目的から後者の方法が多用されている。前者の方法では高硬度のジルコニアを切削することによる熱的・機械的衝撃による欠陥発生が、後者では切削行為自体や不均一形状に起因する焼成収縮不全による欠陥発生が懸念され、それらが修復物の破壊の起点になっている可能性があり、内部欠陥や焼結不均一と破壊の関係を調査することが、ジルコニア修復物の信頼性向上に不可欠である。

しかしジルコニアは難切削性であるため、通常の切断による内部観察が容易ではない上に、重元素(Zr)からなるため、内部欠陥の三次元評価に有効なX線CTでもX線透過性が低いためX線による内部欠陥や不均一の評価があまり行われていない。ジルコニア修復物の信頼性向上には、各種製法による修復物の内部欠陥・不均一の状態を明らかにし、破壊機構の解明が不可欠であり、新たな欠陥・不均一の解析手法が求められている。

2. 研究の目的

そこで本研究ではX線イメージングや、赤外顕微鏡、陽電子対消滅寿命測定など、種々のプローブを使用して、熱間等方静水圧加圧焼結体（Hot Isostatic Press: HIP）および半焼結体の加工後常圧焼結体の二種類のジルコニアにおける、サイズの異なる内部欠陥の検出と焼結法の違いによる差異の評価を試みた。

3. 研究の方法

(1) ジルコニア試験片の作製

ナノZR（Panasonic Healthcare）のHIP体を板状に加工したもの、および Cercon（Degudent）を焼結後に同一形状になるよう加工し、メーカー指定条件で常圧焼結したも

のを試験片とした。

透過X線およびX線CT観察では直径10mm、厚さ1mmの円板状試料を用い、赤外顕微鏡観察では同サイズの円板状試料を研磨により厚さ約100 μ mまで薄くしたものを使用した。また陽電子対消滅寿命測定では直径15mm、厚さ5mmの円板状試料を用いた。

(2) 透過X線撮像装置およびマイクロX線CTによるジルコニアの内部観察

透過X線撮像装置（島津製作所 SMX-1000 Plus）を用いて、2種類のジルコニア試料の内部欠陥や異物の二次元像を得た。撮像条件は管電圧:70kV、管電流:120~140 μ Aにて行った。

X線CT観察は BRUKER AXS 製 SkyScan1172 を用い、下記の条件で行った。

電圧:100kV 電流:100 μ A

Filter: Al + Cu 分解能:0.74 μ m

Rotation Step: 0.100° Frame Averaging: 5

(3) 赤外顕微鏡によるジルコニアの内部観察

赤外顕微鏡観察は光学顕微鏡（OLYMPUS 製 BX51）に赤外用 CCD カメラ（浜松ホトニクス製 InGaAs カメラ、C10633）を用いて撮影を行った。

(4) 陽電子対消滅寿命測定による微細欠陥の計測

物質に侵入した陽電子は電子と対消滅するが、その一部は、物質中の電子と水素原子用束縛状態のポジトロニウムを形成することがある。ポジトロニウムはスピン一重項のパラポジトロニウム(真空中の寿命は125 ps)とスピン三重項のオルトポジトロニウム(同142 ns)があり、物質中では周囲の物質と相互作用によりこれらの寿命が変化する。その効果は、長寿命のオルソポジトロニウムでより顕著であり、その寿命の減少の割合は空隙の体積に依存するため、オルソポジトロニウムの寿命を測定することで、試料に広く分布する数Åから数100 nmの空隙の大きさの平均を推定することが可能である。

測定はカプトン薄膜で挟んだ²²Na線源とし、厚さ5mmのジルコニア試験片一対でこれを挟むよう設置した。²²Naから陽電子が放出されるとほぼ同時刻に発生する1.27 MeVの核 γ 線と、陽電子が対消滅して放出される511 keVの γ 線の検出時間差を計測し、試料の焼結法の違いによる空孔サイズの差異について調べた。

4. 研究成果

(1) 透過 X 線撮像装置およびマイクロ X 線 CT によるジルコニアの内部観察

透過 X 線撮像装置によるジルコニア内部像を図 1 に示す。白色の部位は X 線透過率が高く空隙の存在を、黒色の部位はジルコニアより X 線透過率の低い異物の存在を示す。Cercon には 1mm 前後の空隙が小数 (白矢印) 存在していることが確認できるが、NanoZR では空隙は観察できなかつた。ただし、NanoZR には矢印に示す X 線透過率の低い異物が見られたが、成分は判明しなかつた。

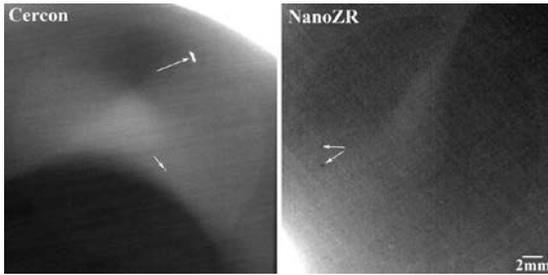


図 1 ジルコニア(Cercon および NanoZR)の透過 X 線像

上記の二次元透過像では欠陥や異物が内部か表面かの評価が困難であること、微細欠陥観察にはより高解像度の計測が求められることから、マイクロ X 線 CT により観察した結果を図 2 および図 3 に示す。

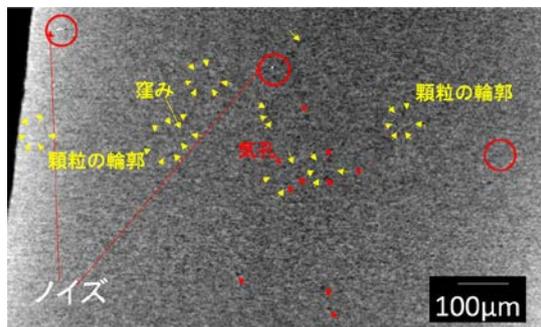


図 2 Cercon のマイクロ X 線 CT 像

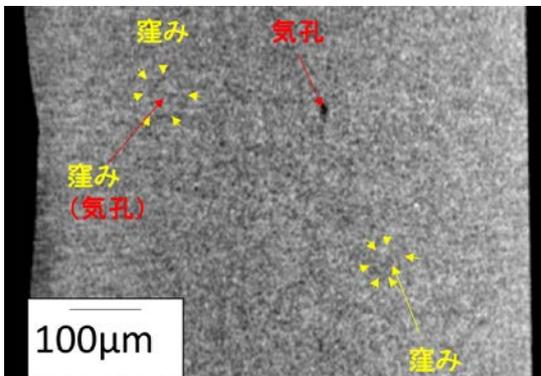


図 3 NanoZR のマイクロ X 線 CT 像

マイクロ X 線 CT により、両試料とも 10µm 前後の小数の空隙 (気孔) や、焼結前のジルコニア顆粒と思われる輪郭が僅かに見られた。顆粒の輪郭は部分的な焼結不全により残留した粒界に由来すると推測された。HIP 体と常圧焼結体で、顆粒の輪郭の残留に差は見られなかつた。

(3) 赤外顕微鏡によるジルコニアの内部観察

赤外顕微鏡による内部観察の結果を図 4 に示す。図の黒色の斑点状の部分は焼結前のジルコニア顆粒の輪郭と思われ、マイクロ X 線 CT の結果と同様、HIP 体と常圧焼結体で、顆粒の輪郭の残留に差は見られなかつた。

以上の X 線および赤外光を用いた観察で µm 以上のスケールでのジルコニア内部の欠陥の検出・評価が可能であることが判明した。

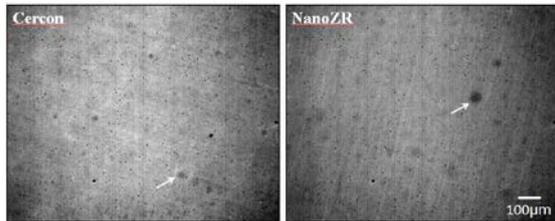


図 4 赤外顕微鏡によるジルコニア内部状態の観察

(4) 陽電子対消滅寿命測定による微細欠陥の計測

常圧焼結により作製したジルコニア試験片(Cercon)の陽電子寿命プロファイル測定結果を図 5 に示す。図では寿命を 3 成分(τ_1 , τ_2 , τ_3)で解析している。計測の時間分解能は約 200 ps であり、 τ_1 はバルク中で直接消滅した陽電子やパラポジトロニウムによるものである。 τ_2 は線源内部の消滅成分、 τ_3 が空孔にトラップされたオルソポジトロニウムに起因する長寿命成分である。

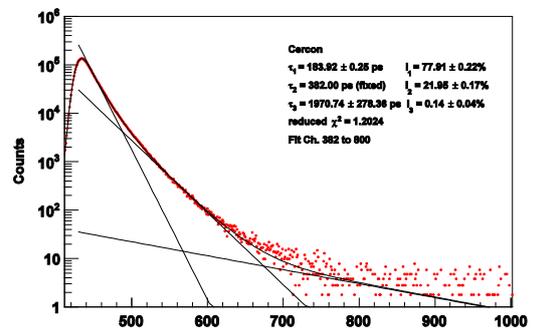


図 5 Cercon における陽電子寿命スペクトル

空孔に起因する τ_3 の寿命と寿命スペクトルにおける比率は

Cercon : 1970 \pm 278 ps, 0.14 \pm 0.04%

NanoZR : 2037 \pm 313 ps, 0.12 \pm 0.04%

であった。両者とも、陽電子では原子空孔レベルの空隙の存在がかるうじて確認できるが、焼結条件の異なる両者でそのサイズや量には大差が無いことが判明した。

本研究では μm レベル以上の欠陥を検出する方法として X 線や赤外線を用いた観察法を、原子レベル (nm レベル)の空孔検出に陽電子消滅を用いて両者の比較を行ったが、これらの欠陥、空孔の差は焼結条件の異なるジルコニア間に有意な差は見られなかった。

赤外顕微鏡やマイクロ X 線 CT で見られた、顆粒輪郭などが焼結不全による欠陥である可能性も有り、今後は本研究で評価できなかった数十 nm からサブミクロンレベルの欠陥の検出方法について検討する必要があると考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1) Maekawa M., Kanno Z., Wada T., Hongo T., Doi H., Ono T., Uo M. : Mechanical properties of orthodontic wires made of super engineering plastic, *Dental materials journal*, in press
- 2) Uo M., Wada T., Hongo T., Soga K. (他 3 名): Rare earth oxide containing filler for dental composite resin, *Key Engineering Materials*, 529-530, 512-515, 2013.
- 3) Shiozawa M., Takahashi H., Iwasaki N., Uo M.: Effect of calcium chloride solution immersion on surface hardness of restorative glass ionomer cements, *Dental Materials Journal* 32(5), 828-833, 2013.
- 4) 宇尾 基弘: 歯科用ジルコニアセラミックスの特徴とその留意点, 日本歯技, 1051, 26-29, 2013.
- 5) Yoshino A., Tabuchi M., Uo M., Sekine J. (他 3 名): Applicability of bacterial cellulose as an alternative to paper points in endodontic treatment, *Acta Biomaterialia* 9(4), 6116-6122, 2012.

[学会発表] (計 7 件)

- 1) ○前川南, 和田敬広, 本郷敏雄, 宇尾基弘: 高強度プラスチック製矯正ワイヤーの機械的性質 第 2 報 口腔内環境における耐久性についての検討, 第 64 回日本歯科理工学会

学術講演会 (広島 2014 年 10 月 4,5 日)

2) ○前川南, 簡野瑞誠, 和田敬広, 宇尾基弘, 小野卓史: 高強度プラスチック製矯正ワイヤーの機械的性質, 第 73 回日本矯正歯科学会大会 (幕張 2014 年 10 月 17-19 日)

3) ○和田敬広, 本郷敏雄, 宇尾基弘: S-PRG フィラー溶出液に浸漬したヒト歯質中ホウ素の 11B-NMR による構造解析, 第 62 回日本歯科理工学会学術講演会 (新潟 2013 年 10 月 19, 20 日)

4) ○宇尾基弘, 和田敬広, 本郷敏雄: 希土類蛍光材を用いたコンジットレジン用高輝度蛍光フィラーの開発, 第 61 回日本歯科理工学会学術講演会 (東京 2013 年 4 月 13, 14 日)

5) ○宇尾基弘: 歯科材料におけるガラス・セラミックスの応用, 名古屋工業大学ライフサイエンス分野シンポジウム (招待講演) (名古屋 2013 年 01 月 29 日)

6) ○宇尾基弘, 中島康雄, 和田敬広, 小西智也, 曾我公平: YAG:Ce 蛍光材の歯科用コンジットレジンへの応用, 第 53 回ガラスおよびフォトンクス討論会 (札幌 2012 年 10 月 25, 26 日)

7) Uo M., Nakajima Y., Asakawa Y., Wada T., Hongo T., Soga K., Kogo Y.: Rare earth oxide containing filler for dental composite resin, 24th Symposium and Annual Meeting of International Society for Ceramics in Medicine (Bioceramics 24) (福岡 2012 年 10 月 21~24 日)

[図書] (計 1 件)

1) Uo M.: Tetragonal zirconia polycrystalline (TZP) as a new dental material, "New research trend in fluorite-based oxide materials: from basic chemistry and materials science to engineering applications" Chapter 8, Nova Science Publishers (ISBN : 978-1-63117-350-9) 2015.

[その他]

ホームページ等 <http://m-uo.com>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇尾 基弘 (UO MOTOHIRO)
東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究
科・教授
研究者番号：20242042

(2) 研究分担者

田中 諭 (TANAKA SATOSHI)
長岡技術科学大学・工学部・准教授
研究者番号：20324006

和田 敬広 (WADA TAKAHIRO)
東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究
科・助教
研究者番号：10632317

(3) 研究協力者

和田 健 (WADA KEN)
大学共同利用機関法人 高エネルギー加速
器研究機構・物質構造科学研究所・特別助
教
研究者番号：10401209