

〔原著〕 松本歯学 41 : 115~121, 2015

key words : ジルコニア, 変態, 単斜相, 正方晶

## イットリア部分安定化ジルコニアの焼成温度と相変態

布田 博<sup>1</sup>, 中島 三晴<sup>2</sup>, 河瀬 雄治<sup>2</sup>, 永澤 栄<sup>2,3</sup>, 伊藤 充雄<sup>4</sup>

<sup>1</sup>総合インプラント研究センター

<sup>2</sup>松本歯科大学 歯科理工学講座

<sup>3</sup>松本歯科大学 大学院 硬組織疾患制御再建学講座 生体材料部門

<sup>4</sup>株式会社バイオマテリアル研究所

Relationship between sintering temperature and transformation of  
phase for Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partially stabilized zirconia

HIROSHI FUDA<sup>1</sup>, MITSU HARU NAKAJIMA<sup>2</sup>, YUJI KAWASE<sup>2</sup>,

SAKAE NAGASAWA<sup>2,3</sup> and MICHIO ITO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*General Implant Reserch Center*

<sup>2</sup>*Department of Dental Materials, School of Dentistry, Matsumoto Dental University*

<sup>3</sup>*Department of Hard Tissue Research, Graduate School of Oral Medicine,  
Matsumoto Dental University*

<sup>4</sup>*Institute for Biomaterial*

### Summary

The objective of this study was to verify the stability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partially stabilized zirconia (zirconia) sintered at 1,350°C and 1,450°C in a simulated oral environment over a long period of time.

After sintering, zirconia was immersed in physiological saline, 1% lactic acid solution, and 1% malic acid solution which can be produced in the oral cavity for 3 or 6 months. The amount of yttrium released, and transformation from the tetragonal phase to monoclinic phase by X-ray diffraction were evaluated.

Using X-ray diffraction, the monoclinic phase hardly existed for zirconia sintered at 1,350°C; however, for zirconia sintered at 1,450°C, the monoclinic phase existed.

The amount of yttrium released was small after exposure to both 1% lactic acid solution and 1% malic acid solution for zirconia sintered at 1,350°C. In contrast, it showed a maximum release after exposure for 6 months form zirconia sintered at 1,450°C. Based on the X-ray diffraction, the monoclinic phase did not increase for zirconia sintered at 1,350°C

after exposure to 1% lactic acid solution and 1% malic acid solution for 3 and 6 months. However, there was marked transformation for zirconia sintered at 1,450°C after exposure for 6 months. The frequency of the monoclinic crystal structures increased with the release of yttrium, as confirmed by the results of X-ray diffraction and measurement.

As a result of structural observation, the crystal grain size of zirconia sintered at 1,350°C was finer than that sintered at 1,450°C.

It was clarified that zirconia sintered at 1,350°C was more suitable than that sintered at 1,450°C as an implant material.

## 緒 言

近年ジルコニア製インプラントは、審美性と金属材料に見られる構成成分の溶出によるアレルギーの問題がないことから、既に海外では臨床で多用されていることが、報告されている<sup>1-3)</sup>。また、肉厚0.6mm以上であれば咬合圧に耐え得ることや、焼成したイットリア部分安定化ジルコニアを用いたCAD/CAM製カスタムアバットメント、クラウン、ブリッジも使用されていることが報告されている<sup>4,5)</sup>。このようにイットリア部分安定化ジルコニアは、今後ますます使用頻度が増加する傾向にあると考えられる<sup>4-6)</sup>。

イットリア部分安定化ジルコニアの結晶は正方晶で構成されているが、焼成温度が高いと焼結粒径が成長することにより、加工時の応力負荷によって単斜晶への変態が生じ、その変態に伴って膨張するため、イットリア部分安定化ジルコニアに亀裂の発生を誘発することや低温脆性が生じやすくなることが報告されている<sup>7,8)</sup>。また、応力誘起相変態強化機構により応力が負荷されると正方晶が単斜晶に変態し、亀裂の進行を妨げるためイットリア部分安定化ジルコニアが高強度であることも報告されている<sup>9)</sup>。しかし、使用する環境によってはイットリウムが溶出することにより正方晶から単斜晶への変態を左右するとされている<sup>10)</sup>。イットリア部分安定化ジルコニア製インプラントが、口腔内および生体内で長期に安定した強度を維持するためには、イットリウムの溶出を少なくすることが必要であると考えられる。また、口腔内ではプラークや唾液から有機酸である乳酸とリンゴ酸が生産されており、これらの酸によるイットリア部分安定化ジルコニアからのイットリウムの溶出に関連した報告はない<sup>11,12)</sup>。

本研究はイットリア部分安定化ジルコニアの焼

成温度による結晶変態とイットリウムの溶出および長期間にわたる口腔内および生体内での安定性との関係を明らかにするために、生理食塩溶液、乳酸溶液およびリンゴ酸溶液にそれぞれ浸漬し、イットリウムの溶出量の測定、組織観察およびエックス線回折を行った。

## 材料および方法

試験片は表1に示す3 mol% イットリアで部分安定化したジルコニア粉末(平均粒径0.5 $\mu$ m, 東ソー, 東京)に界面活性材と有機バインダーを添加後、スラリーを調整した。このスラリーを減圧下で脱泡後、肉厚4 mm, 縦横150mmの寸法を有する石膏型に注入を行った。乾燥後、石膏型からイットリア部分安定化ジルコニアを取出し、電気炉(S7-2035D, モトヤマ, 大阪)にて大気中で1350°C(以下, Z135と表示)と1450°C(以下, Z145と表示)で、それぞれ2時間焼成し、密度6.05g/cm<sup>3</sup>(アルキメデス法)の板状のイットリア部分安定化ジルコニアをレプトン(レプトン827PSZ, レプトン社, 岐阜)に依頼し製作した(以下, ジルコニアと表示)。焼成後、研磨機(PSG63DX, 岡本工作機械製作所, 群馬)とダイヤモンドホイールを用いて、JIST-6526, 歯科用セラミック材料の定める幅4 mm, 長さ25mm, 厚さ1.2mmの寸法を有する試験片を製作した<sup>13)</sup>。

### 1. 溶出量の測定

試験片は、生理食塩溶液(大塚製薬, 東京,

表1: 実験に使用したジルコニアの成分(メーカー表示)

Composition (wt.%)			
ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	other
94.57	5.35	0.07	0.01

pH6.4), 1%乳酸溶液(純正化学, 東京, pH2.6)と1%リンゴ酸溶液(ナカライテスク, 京都, pH2.6)を直径40mm, 高さ120mmのガラス瓶にそれぞれ100mL注入したガラス瓶内に釣り糸で各試験片7個を吊るし, 37°Cの恒温槽にて3ヶ月と6ヶ月間各溶液中に固定した(図1). イットリウム溶出量の測定は, 浸漬液を濾紙(ADVANTEC 131-100, 東洋濾紙, 東京)で濾過した後, 誘導結合型プラズマ質量分析装置(7700X, Agilent, 東京)を用いて分析を行った. 測定は各3個について行った.

2. エックス線回折

溶出試験と同様の寸法のZ135とZ145を用い, エックス線回折装置(MultiFlex, 理学, 東京)にて管電圧40kV, 管電流40mAで回折を行った. 回折は角度27°から33°(2θ)まで行った.

3. 組織観察

溶出試験と同様の寸法のZ135とZ145を用い,

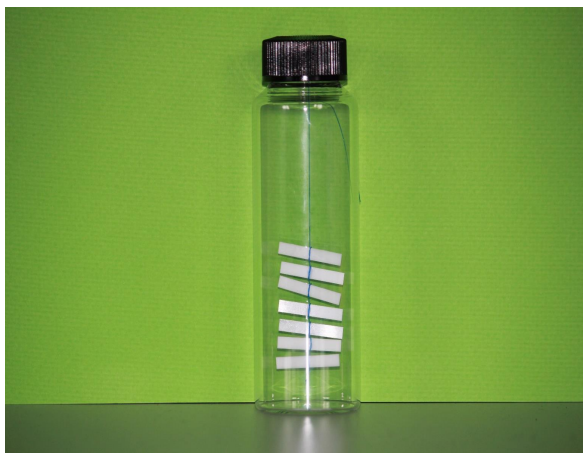


図1: 試験片の浸漬方法

SEM用断面試料作製装置クロスセクションポリリッシャ(SM-09010, 日本電子, 東京)にて観察用試験片を作製し, 電解放電型走査電子顕微鏡(JSM-7800F, 日本電子, 東京)にて試験片の中央部の観察を行った. 観察は試験片に導電処理を施さず加速電圧15Kvで行った.

4. 統計処理

データの有意差検定には統計ソフト(エクセル統計2006, 社会情報サービス, 東京)を用い, 1元配置分散分析とTukey法による多重比較を行った.

結 果

1. 溶出

表2は生理食塩液, 1%乳酸溶液および1%リンゴ酸溶液に浸漬したジルコニアからのイットリウムの溶出についての測定結果を示す.

生理食塩液に浸漬したZ135およびZ145の3ヶ月と6ヶ月後のイットリウムの溶出は0.001~0.010μg/cm<sup>2</sup>であり有意差は認められなかった.

Z135を1%乳酸溶液および1%リンゴ酸溶液に3ヶ月間, 6ヶ月間浸漬した場合, イットリウムの溶出は0.009~0.014μg/cm<sup>2</sup>であり, 生理食塩液に浸漬したものと同等の値を示し有意差は認められなかった. これに対し, Z145を1%乳酸溶液および1%リンゴ酸溶液に浸漬した場合のイットリウム溶出量は, Z145生理食塩液に浸漬した場合やZ135をいずれの液に浸漬した場合よりも有意に高い値(P<0.01)を示し, 中でも6ヶ月間浸漬した場合の溶出量は3ヶ月間後よりも多かった.

表2: イットリウムの溶出量

焼成温度	生理食塩溶液		1%乳酸溶液		1%リンゴ酸溶液	
	3ヶ月	6ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
1350°C	0.001 a	0.001 a	0.010 a	0.014 a	0.009 a	0.011 a
	(0.000)	(0.001)	(0.002)	(0.003)	(0.001)	(0.001)
1450°C	0.003 a	0.010 a	0.587 b	5.997 c	0.430 d	7.430 e
	(0.000)	(0.000)	(0.006)	(0.025)	(0.010)	(0.036)

μg/cm<sup>2</sup>  
( ) SD

「異なるアルファベット間にはTukey法による多重比較においてp<0.01で有意差あり」

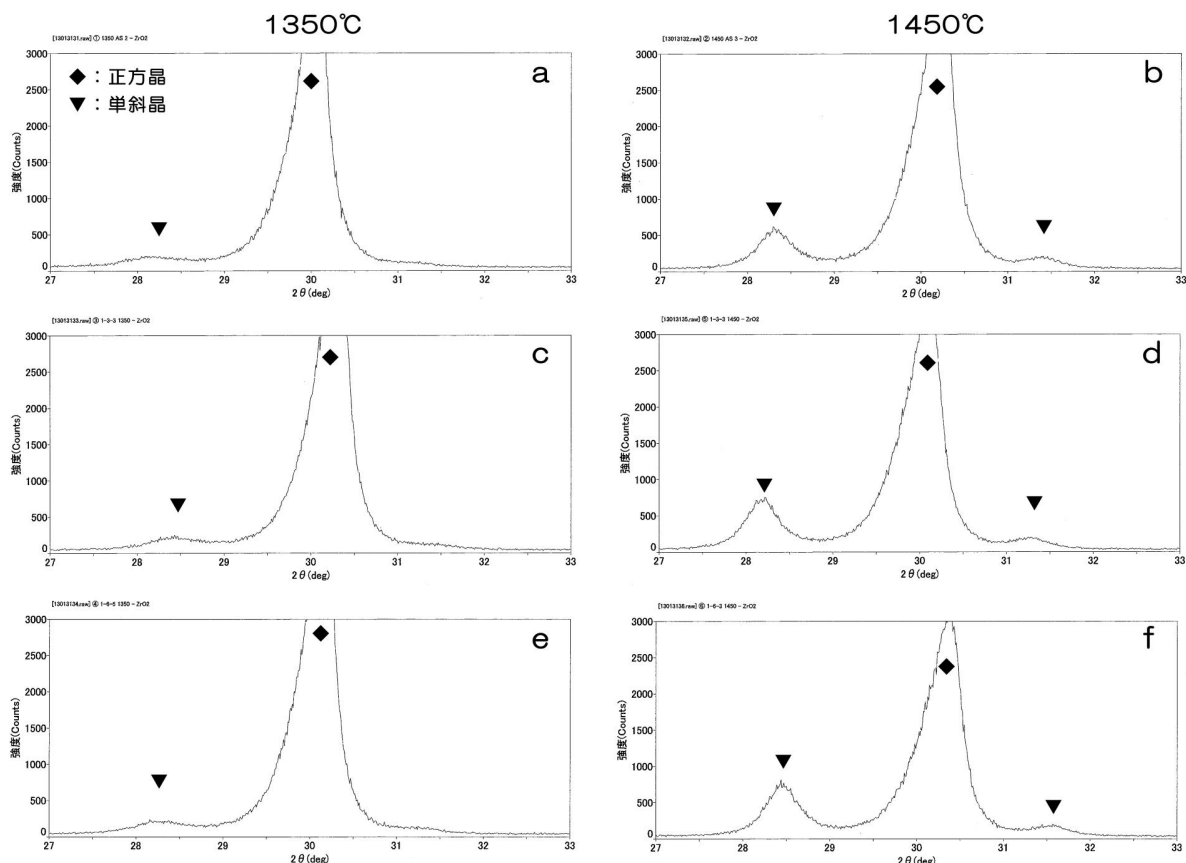


図2: 生理食塩溶液浸漬前後のZ135とZ145のエクス線回折結果

a: Z135-浸漬前, b: Z145-浸漬前, c: Z135-3ヶ月間浸漬, d: Z135-6ヶ月間浸漬, e: Z145-3ヶ月間浸漬, f: Z145-6ヶ月間浸漬 ◆は正方晶の回折ピーク, ▼矢印は単斜晶の回折ピークを示す。

## 2. エクス線回折

Z135とZ145の生理食塩溶液浸漬前後のエクス線回折の結果を示す(図2)。浸漬前のZ135は僅かに単斜晶のピークが存在するが、ほとんど正方晶と考えられた(図2a)。Z145は正方晶と単斜晶のピークが認められた(図2b)。3ヶ月と6ヶ月浸漬後のZ135(図2c, e)では変化がなかったが、Z145(図2d, f)のX線回折では、僅かに単斜晶のピークの増加が見られた。

Z135とZ145の1%乳酸酸溶液浸漬前後のエクス線回折の結果を示す(図3)。Z135は3ヶ月と6ヶ月浸漬したX線回折結果は浸漬前(図3a)と同様であり、変化は認められなかった(図3c, e)。一方Z145は、単斜晶のピークが浸漬前よりも高くなっているのが認められた(図4d, f)。また、6ヶ月後では正方晶のピークが3ヶ月後よりも明らかに減少しているのが確認された。

Z135とZ145の1%リンゴ酸溶液浸漬前後の

エクス線回折の結果を示す(図4)。Z135は3ヶ月と6ヶ月浸漬したX線回折結果は浸漬前(図4a)と同様であり、変化は認められなかった(図4c, e)。一方Z145は、1%乳酸酸溶液と同様に単斜晶のピークが浸漬前よりも高くなっているのが認められた(図4d, f)。また、正方晶のピークが浸漬以前よりも明らかに減少しているのが確認された。

## 3. 組織観察

図5は組織観察の結果を示す。Z135の結晶粒とZ145の結晶粒を比較するとZ145のほうが大きく観察された。焼成温度が高いほど結晶粒は成長する結果が得られた。

## 考 察

ジルコニアは優れた化学耐久性を示すことが知られているが、水分存在下では相変態が生じやすい。これらは低温脆化と呼ばれており、大気中で



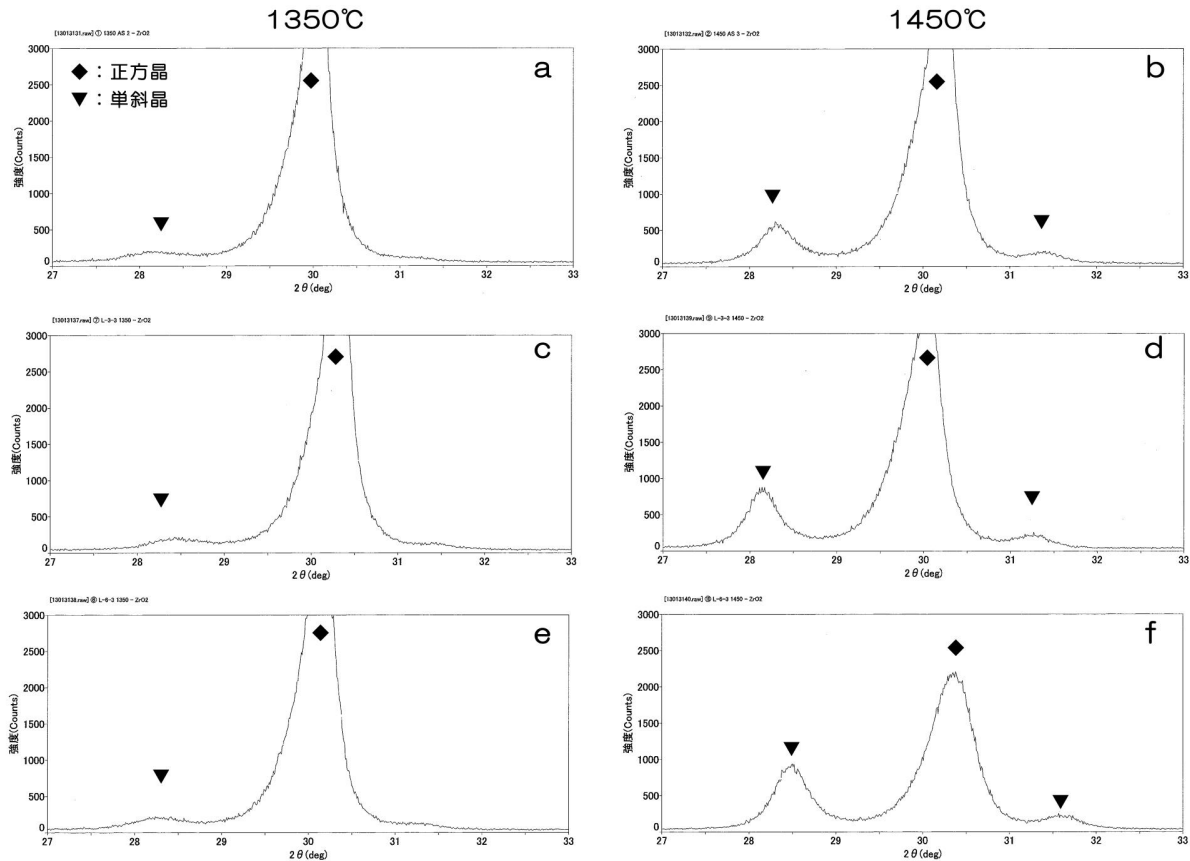


図3：1%乳酸溶液浸漬前後のZ135とZ145のエックス線回折結果  
 a：Z135-浸漬前，b：Z145-浸漬前，c：Z135-3ヶ月間浸漬，d：Z135-6ヶ月間浸漬，e：Z145-3ヶ月間浸漬，  
 f：Z145-6ヶ月間浸漬 ◆は正方晶の回折ピーク，▼矢印は単斜晶の回折ピークを示す。

は200℃付近で機械的性質の低下が生じるが、水分存在下ではさらに低温でも生じるとされている<sup>14,15</sup>。口腔内環境は非常に苛酷であり、インプラント材の生体内における耐食性評価には、生理食塩液や1%乳酸溶液などが用いられている<sup>16</sup>。また、歯科材料の耐食性試験では唾液やプラークに含まれる有機酸である乳酸溶液やリンゴ酸溶液などにて検討される場合もある<sup>11,12</sup>。長期間の口腔内および生体内での安定性についての指針を得るためには、これらの溶液に対して材質がどのように影響されるか知る必要がある。一方、ジルコニアの低温劣化は焼成温度の影響を大きく受けることの報告<sup>14</sup>もあることから、本研究は1350℃と1450℃で焼成したジルコニアを作製し、イットリアの溶出量およびエックス線回折を行い両者の比較検討を行った。

エックス線回折の結果、Z135では単斜晶がほとんど確認できない(図2a)。一方Z145では、正方晶と明らかに単斜晶の存在が認められた(図

2b)。

本研究はZ135とZ145の成分および粉末粒径に同じ材料を使用し、焼成温度を1350℃と1450℃で焼成した試験片を用いた。焼成温度は粒径の成長に影響し、焼成温度が高くなると焼結粒径が大きくなり、室温までの冷却時に正方晶が不安定となり、正方晶から単斜晶に変態することや相変態に伴って亀裂が生じやすくなることが報告されている<sup>7,17</sup>。本研究では、Z145の焼結粒径は成長しており(図5)、焼成後の冷却時に単斜晶が生成したことと、焼成後の研磨に伴う応力により、単斜晶が生成したものと考えられた<sup>7</sup>。

本研究の結果、焼成温度が高いZ145は焼成後から単斜晶が明らかに混在し(図2b)、乳酸溶液およびリンゴ酸溶液に対して、ジルコニアの安定化に必要なイットリウムが多く溶出しており(表2)、その結果、正方晶から単斜晶に相変態する傾向が強く表われ、不安定な状態を生むものと考えられた。一方、加速評価に使用した浸漬溶液

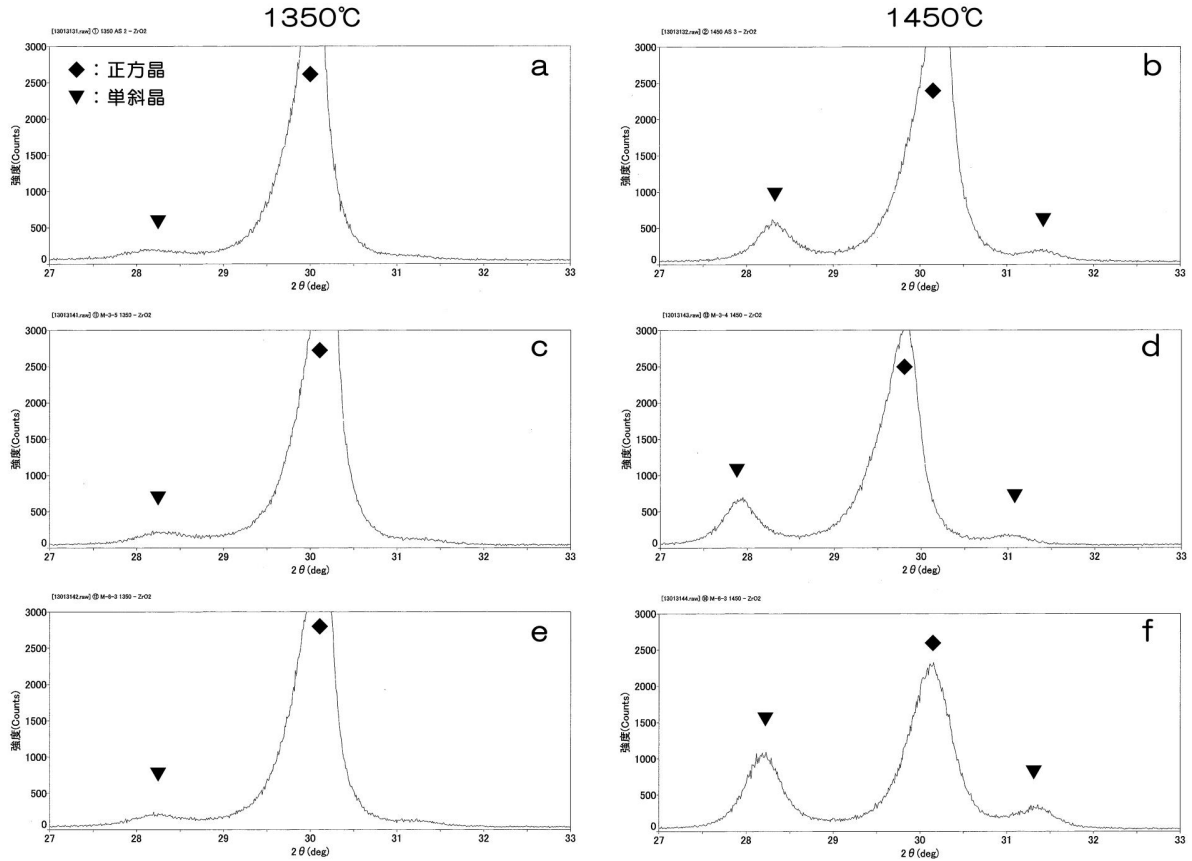


図4: 1%リンゴ酸溶液浸漬前後のZ135とZ145のエクス線回折結果

a: Z135-浸漬前, b: Z145-浸漬前, c: Z135-3ヶ月間浸漬, d: Z135-6ヶ月間浸漬, e: Z145-3ヶ月間浸漬, f: Z145-6ヶ月間浸漬 ◆は正方晶の回折ピーク, ▼矢印は単斜晶の回折ピークを示す。

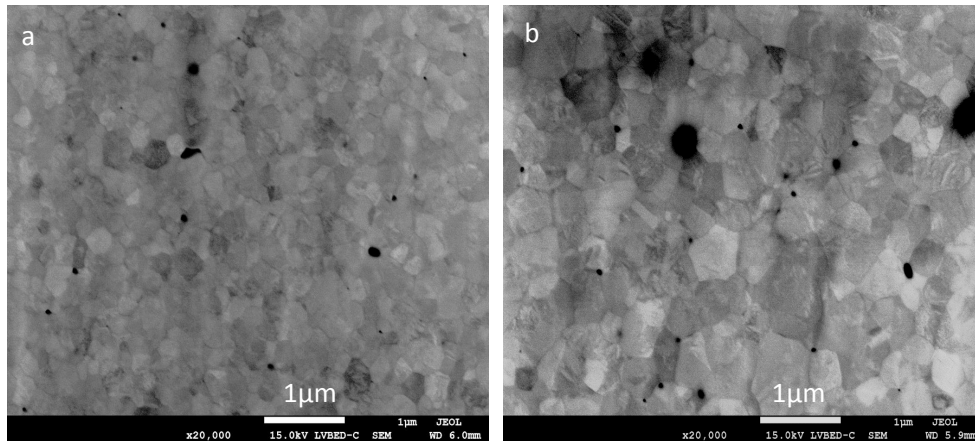


図5: 組織観察

a: Z135, b: Z145

の乳酸とリンゴ酸のpHは両者とも2.6であり、これらの溶液に浸漬する過酷な試験にも関わらず、1350℃で焼成したZ135は変態を生ずることなく安定していた(図3, 4)。したがって、イットリアを用い部分安定化したジルコニアで製作し

たインプラントおよびCAD/CAMでブランクから切削加工したアバットメントや上部構造を、長期間生体内および口腔内で安定して使用するためには、焼成温度を1450℃以下にし、単斜晶を生成させないことが重要であると示唆された。

## 結 論

本研究は焼成温度の異なるイットリア部分安定化ジルコニアを口腔内で長期間使用したときの安定性についての指針を得ることを目的に行った。焼成温度1350℃と1450℃で焼成したジルコニアを用い、生理食塩溶液と1%乳酸溶液およびリンゴ酸溶液に浸漬し、イットリウム溶出量、エックス線回折と組織観察について検討を行った。その結果、以下の結論が得られた。

1. 1350℃で焼成したジルコニアを各溶液に浸漬した場合のイットリウムの溶出量は微量であった。一方、1450℃で焼成したジルコニアからのイットリウムの溶出量は浸漬6ヶ月後が最も多い結果であった。
2. エックス線回折の結果、焼成温度1350℃のジルコニアは浸漬後も単斜晶の生成が認められなかったが、1450℃で焼成したジルコニアでは浸漬後に単斜晶が増加しているのが認められた。
3. Z135の結晶粒の大きさはZ145より微細であった。
4. インプラント材料としてのジルコニアの焼成温度は、1350℃が1450℃より適していることが明らかとなった。

## 文 献

- 1) Oliva J, Oliva X and Oliva JD (2007) One-year follow-up of first consecutive 100 zirconia dental implants in humans: a comparison of 2 different rough surfaces. *J Oral Maxillofac Implants* **22** : 430-5.
- 2) Lambrich M and Iglhau G (2008) Comparison of the survival rates for zirconia and titanium implants. *J Dent Implantology* **24** : 182-91.
- 3) Gahlert M, Burtscher D, Pfundstein G, Grunert I, Kniha H and Roehling S (2013) Dental zirconia implants up to three years in function: A retrospective clinical study and evaluation of prosthetic restorations and failures. *J Oral Maxillofac Implants* **28** : 896-904.
- 4) 本間慎也, 飯島俊彦, 関根秀志, 吉成正雄, 矢島安朝 (2013) CAD/CAM で製作されたカスタムアバットメントのマイクロギャップと破壊荷重. *日口腔インプラント誌* **26** : 3-12.
- 5) Isabelle D and Robert K (2008) State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* **24** : 299-307.
- 6) Ralf J K, Wael A, Maria B and Frank B (2008) Ceramic abutments and ceramic oral implants. An update. Singapore: *Periodontology* **2000** **47** : 224-43.
- 7) 堀 三郎 (1990) 強靱ジルコニア, タフなセラミックス, 初版, 110, 内田老鶴圃, 東京.
- 8) 西田俊彦, 正木孝樹, 宗宮重行 (1998) ジルコニアセラミックス13・14, 初版, 85, 内田老鶴圃, 東京.
- 9) 三浦宏之 (2013) ジルコニアセラミックスのCAD/CAM成形. *バイオマテリアル* **31** : 252-9.
- 10) Harry P. Papanaiotou, Steven M. Morgano, Russel A. Giordano and Richard P (2006) In vitro evaluation of low-temperature aging effect and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. *J Prothet Dent* **96** : 154-64.
- 11) 小池麻里, 藤井弘之 (2001) 有機酸を用いた浸漬試験による銀合金 (JIS 第1種) の評価. *補綴誌* **45** : 315-21.
- 12) Hirayama T, Koike M, Kurogi T, Shibata A, Nakamura S, Terano M, Yamabe Y, Murata H and Fujii H (2008) Ion release from casts of commercially Pure titanium in mixed solutions of organic acids contained in human saliva. *J Jpn Prosthodont Soc* **52** : 501-6.
- 13) 田中 正 (2012) JIS ハンドブック医療機器IV, 初版, 494, 日本規格協会, 東京.
- 14) 栗副直樹, 山田清高, 末廣康彦, 中西秀雄, 名和正弘 (2011) ナノ複合セラミックスの強靱性メカニズム. *パナソニック 電工技報* **59** : 71-5.
- 15) 原田光佑, 坂 清子, 新谷明喜 (2014) 水熱処理によるイットリア系ジルコニア (Y-TZP) の低温劣化. *日口腔インプラント誌* **2** : 141-9.
- 16) 塙 隆夫, 米山隆之 (2007) 金属バイオマテリアル, 初版, 60, コロナ社, 東京.
- 17) Papanaiotou HP, Morgano SM, Giordano RA and Rober R (2006) In vitro evaluation of low temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. *J Prosth Dent* **96** : 154-64.