

〔原著〕 松本歯学 41 : 122~129, 2015

key words : ジルコニア, 曲げ強さ, ひずみ, 変態

イットリア部分安定化ジルコニアの 焼成温度と曲げ強さの関係

日高 敏郎¹, 河瀬 雄治², 竹内 賢^{2,3}, 永澤 栄^{2,3}, 伊藤 充雄⁴

¹総合インプラント研究センター

²松本歯科大学 歯科理工学講座

³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

⁴株式会社バイオマテリアル研究所

Relationship between sintering temperature and bending
strength for Y₂O₃ partially stabilized zirconia

TOSHIRO HIDAKA¹, YUJI KAWASE², KEN TAKEUCHI^{2,3},

SAKAE NAGASAWA^{2,3} and MICHIO ITO⁴

¹General Implant Reserch Center

²Department of Dental Materials, School of Dentistry, Matsumoto Dental University

³Department of Hard Tissue Research, Graduate School of Oral Medicine,
Matsumoto Dental University

⁴Institute for Biomaterial Co., Ltd.

Summary

The objective of this study was to verify the stability of Y₂O₃ 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 bending strength and strain were measured. The following results were obtained.

Before immersion, there was no difference in the bending strength of zirconia sintered at 1,350°C and 1,450°C. For zirconia sintered at 1,350°C, there was no difference among solutions in the bending strength after exposure. However, for zirconia sintered at 1,450°C, the bending strength and strain were lower after exposure to 1% lactic acid solution for 3 months. There was no effect on the strain after exposure to any solutions for zirconia

sintered at 1,350°C. For zirconia sintered at 1,350°C, fracture was not observed during exposure to any of the solutions. However, when sintered at 1,450°C, zirconia was fractured during exposure to 1% lactic acid solution and 1% malic acid solution for 6 months.

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、イットリア部分安定化ジルコニアはCAD/CAMで製作するカスタムアバットメント、クラウン、ブリッジに使用されている。イットリア部分安定化ジルコニア結晶は正方晶で構成されているが焼成温度1350°Cと1450°Cの結晶粒を比較した結果、1450°Cで焼成した場合、焼結粒径が大きく成長していることを報告した¹⁾。結晶粒が成長すると、使用する環境によってはイットリウムが溶出し、正方晶から単斜晶への変態を促進するとされている²⁾。また、1350°Cと1450°Cで焼成したイットリア部分安定化ジルコニアを1%乳酸溶液と1%リンゴ酸溶液に浸漬した結果、長期間浸漬した焼成温度1450°Cからのイットリウムの溶出が多いことと、X線回折の結果から単斜晶が多く確認されることを報告した¹⁾。ジルコニアの材質を安定化するために添加されているイットリウムが減少することは、変態が生じやすくなることを示しており、材質の劣化を招くことが考えられる。したがって、口腔内で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いる環境下において、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伴う材質の変化を検討する必要があると考えられた。

本研究は、長期間にわたり口腔内および生体内で安定して使用するための指針を得ることを目的に、イットリア部分安定化ジルコニアを焼成温度1350°Cと1450°Cでそれぞれに製作し、生理食塩、乳酸、リンゴ酸の各溶液に浸漬を行った。浸漬3ヶ月と6ヶ月後のイットリア部分安定化ジルコニアの材質の変化を曲げ強さにより検討した。

材料および方法

1. 試験片の作製

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0.5μm, 東ソー, 東京）に界面活性材と有機バインダーを添

表1：実験に使用したジルコニアの成分（メーカ表示）

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

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と1450°C（以下、Z135, Z145と表示）でそれぞれ2時間焼成し、密度6.05g/cm³（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（以下ジルコニアと表示）をレプトン（レプトン827PSZ, 岐阜）に依頼し製作した。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に規定されている幅4 mm, 長さ25mm, 肉厚1.2mmの試験片を製作した³⁾。

2. 曲げ強さの測定

試験片は、生理食塩液（大塚製薬, 東京, 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）を図1に示すように直径40mm, 高さ120mmのガラス瓶にそれぞれ100mL注入し、釣り糸で各試験片を瓶内に吊るし、溶液中に固定した。その後、37°Cの恒温槽にて3ヶ月と6ヶ月間それぞれ浸漬した。浸漬した試験片と浸漬前の試験片は万能試験機（SV301, IMADA, 豊橋）にて測定条件はクロスヘッド速度1.0mm/分, 支台間距離15mmの条件で3点曲げ試験を行った。試験は各7個の試験片について行った。

曲げ強さとひずみの算出は、曲げ強さは $\sigma = 3PL/2BT^2$ の計算式を用い、破壊時のひずみ量はクロスヘッドの変位量から $\epsilon = \{(6T/L^2) \Delta l\} \times 100$, (P :最大荷重, L :支点間距離, B :試料幅, T :

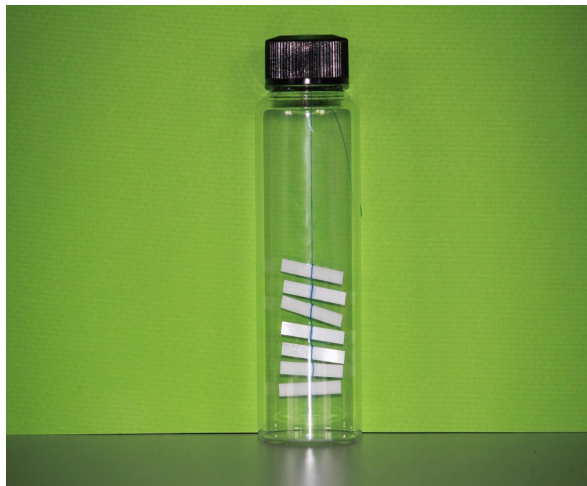


図1：試験片を浸漬した方法

試料厚さ, Δl : 最大荷重時の変位量) の計算式を用いて算出した⁴⁾.

3. 亀裂の観察

1% 乳酸溶液に浸漬した Z145 は浸漬 6 ヶ月で全数が破断したが, 1% リンゴ酸溶液に 6 ヶ月間浸漬した Z145 は 7 個中 1 個が破断しない状態であった. この試験片を用い, 裏面からライトを照射し, 反対側からカメラにて撮影を行い, 試験片内部の亀裂を観察した.

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. 危険率 5% 以下 ($P < 0.05$) のものを有意差有りとし, 以下に $P < 0.05$, $P < 0.01$ と表記した.

結 果

1. 曲げ試験

1) 曲げ強さ

図2は生理食塩溶液中に浸漬した試験片の曲げ強さの測定結果 (以下の数値ならびに図のデータは平均値 \pm 標準偏差 ($N = 7$)) を示す.

浸漬前の Z135 の曲げ強さは $1147.7 \pm 84.1 \text{ MPa}$ であり, Z145 は $1086.7 \pm 94.8 \text{ MPa}$ であった. Z135 の浸漬 3 ヶ月後の曲げ強さは $1167.9 \pm 90.3 \text{ MPa}$, Z145 は $1151.2 \pm 31.3 \text{ MPa}$, 次いで, 浸漬 6 ヶ月後の Z135 の曲げ強さは $1199.8 \pm 176.3 \text{ MPa}$, Z145 は $1056.8 \pm 37.7 \text{ MPa}$ であった. 両者の生理食塩液に浸漬後の曲げ強さは, 浸漬 3 ヶ月後と 6 ヶ月後ともに浸漬前と同等の値を示し有意差は認められなかった.

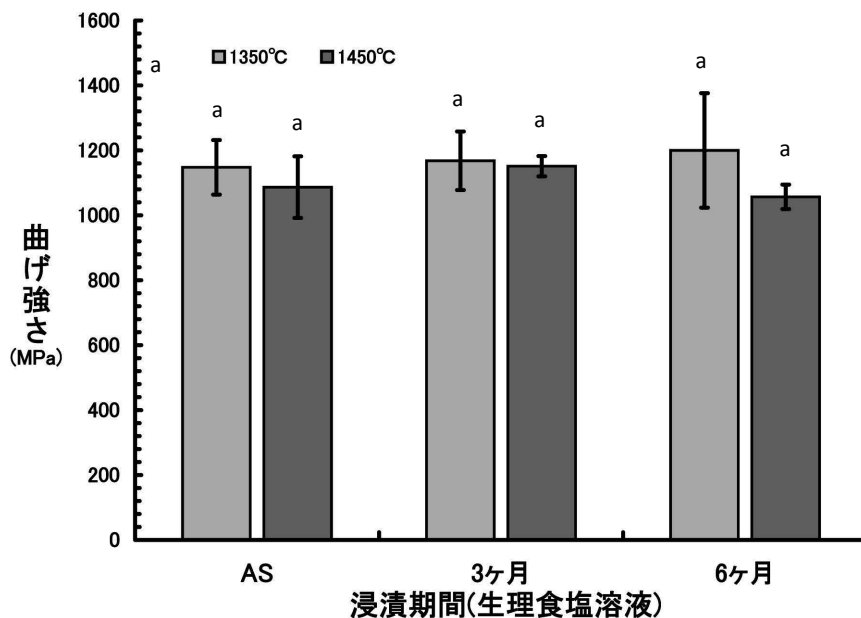


図2：生理食塩溶液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬したZ135とZ145の曲げ強さ (以下の図とも, グラフは7個のデータの平均値を, バーは標準偏差を示す. また, 同一アルファベット間にはTukey法による多重比較において有意差が認められず, 異なるアルファベット間には $p < 0.01$ で有意差ありを示す.)

図3は1%乳酸溶液中に浸漬した試験片の曲げ強さの結果を示す。

Z135の浸漬3ヶ月後の曲げ強さは1231.7±63.1MPaであり、浸漬前の曲げ強さと差が認められなかった。一方、Z145の浸漬3ヶ月後の曲げ強さは848MPa±48.9MPaであり、浸漬前よりも減少していた(p<0.01)。次に浸漬6ヶ月後のZ135の曲げ強さは1085.0±80.4MPaであり、3ヶ

月後よりも強さは減少していた(p<0.01)。Z145の浸漬6ヶ月後の試験片は浸漬中に破折してしまい測定が不可能であった。

図4は1%リンゴ酸溶液中に浸漬した試験片の曲げ強さの結果を示す。

Z135の浸漬3ヶ月後の曲げ強さは1174.8±77.3MPa、Z145は1017.5±88.1MPaであり、わずかにZ135の曲げ強さが大きい結果が得られた(p

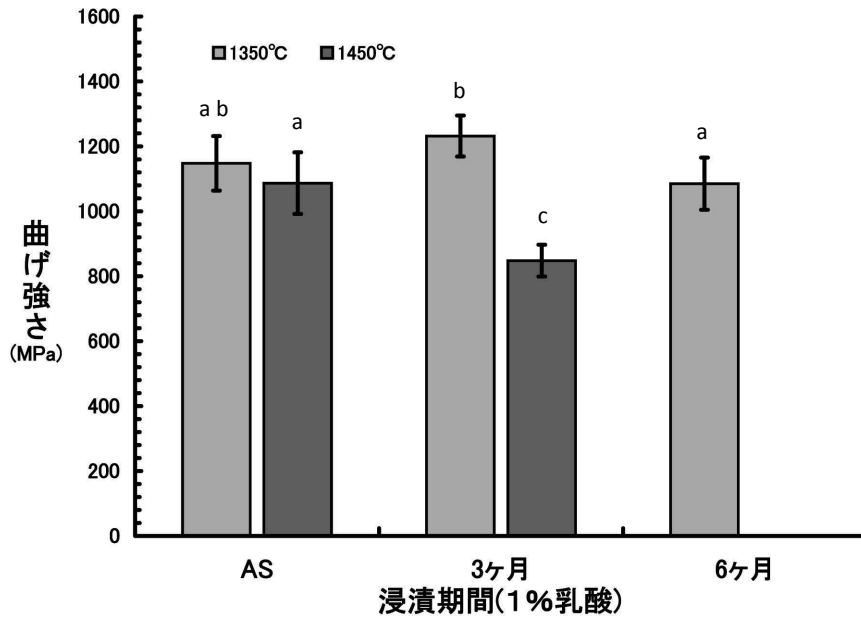


図3：1%乳酸溶液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬したZ135とZ145の曲げ強さ

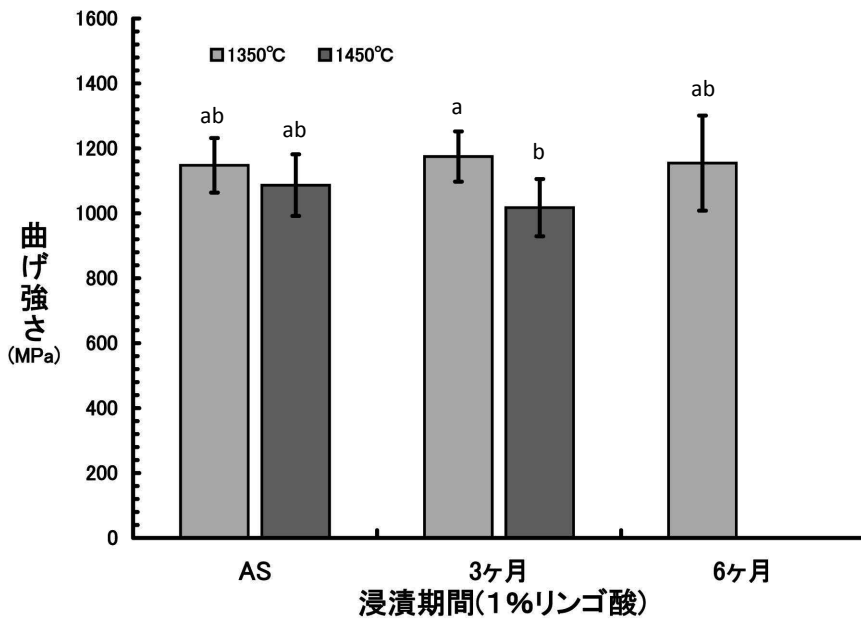


図4：1%リンゴ酸溶液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬したZ135とZ145の曲げ強さ

<0.05). 次いで, Z135の浸漬6ヶ月後の曲げ強さは $1154.6 \pm 146.5 \text{MPa}$ であり, Z135の曲げ強さは浸漬前, 浸漬3ヶ月と6ヶ月の3者ともに差が認められなかった. 一方, Z145の6ヶ月後では浸漬中に破折し, 測定が不可能であった.

2) ひずみ

図5は生理食塩溶液中に浸漬した試験片の, 曲げ試験破壊時におけるひずみ(以下ひずみと表示

する)の測定結果を示す.

浸漬前のZ135のひずみは $0.75 \pm 0.07\%$ であり, Z145は $0.77 \pm 0.06\%$ であった. Z135の浸漬3ヶ月後は $0.71 \pm 0.07\%$, Z145は $0.8 \pm 0.04\%$, 次いで, 浸漬6ヶ月後のZ135は $0.77 \pm 0.08\%$, Z145は $0.67 \pm 0.05\%$ であった. Z145の浸漬3ヶ月後は6ヶ月後より大きい結果が得られた($p < 0.01$).

図6は1%乳酸溶液中に浸漬した試験片のひ

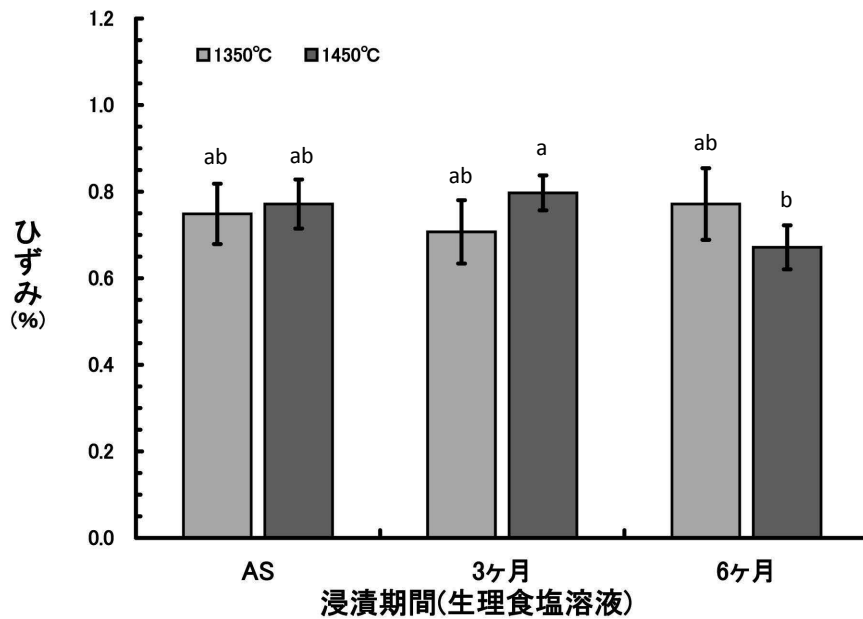


図5: 生理食塩溶液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬したZ135とZ145の曲げ試験破壊時におけるひずみ

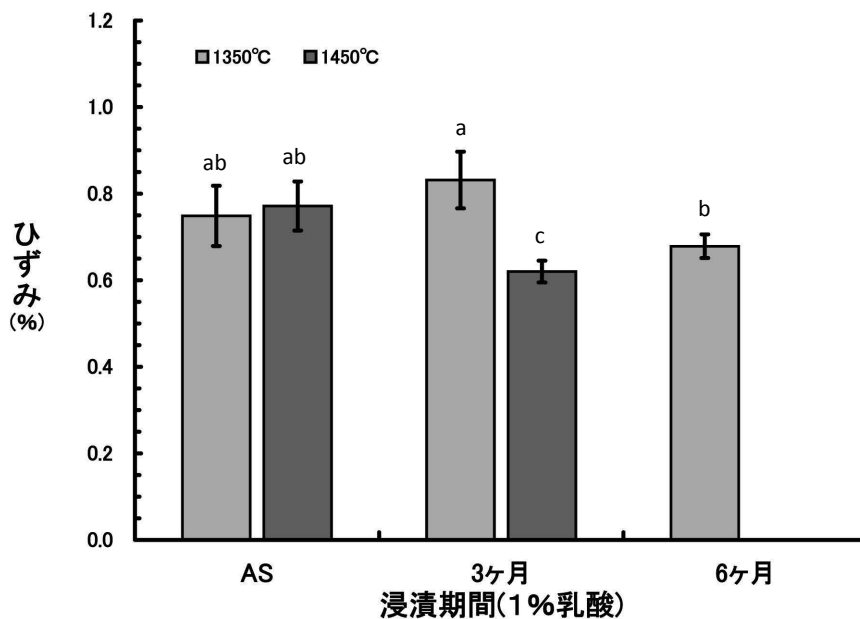


図6: 1%乳酸溶液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬したZ135とZ145の曲げ試験破壊時におけるひずみ

ずみの測定結果を示す。

Z135の浸漬3ヶ月後のひずみは $0.83 \pm 0.07\%$ 、Z145は $0.62 \pm 0.03\%$ であり、Z145は浸漬前よりも減少していた ($p < 0.01$)。次に浸漬6ヶ月後のZ135は $0.68 \pm 0.03\%$ であり、3ヶ月後よりも減少した ($p < 0.01$)。浸漬6ヶ月後のZ145の試験片は浸漬中に破折して測定が不可能であった。

図7は1%リンゴ酸溶液中に浸漬した試験片のひずみの測定結果を示す。

Z135の浸漬3ヶ月後は $0.84 \pm 0.02\%$ 、Z145は $0.73 \pm 0.04\%$ であり、Z135はZ145よりも大きかった

($p < 0.01$)。次いで、Z135の浸漬6ヶ月後は $0.88 \pm 0.08\%$ であり、3ヶ月と差が認められなかった。さらに、Z135の浸漬後は浸漬前より大きくなった ($p < 0.01$)。一方、Z145の6ヶ月後では浸漬中に破折し、測定が不可能であった。

3. 亀裂の観察

Z145は乳酸溶液とリンゴ酸溶液に6ヶ月間浸漬した試験片では、図8に示すように7個のサンプル中、6個は破折していた。図9に1%リンゴ酸溶液に6ヶ月間浸漬したZ135 (a) と1%乳

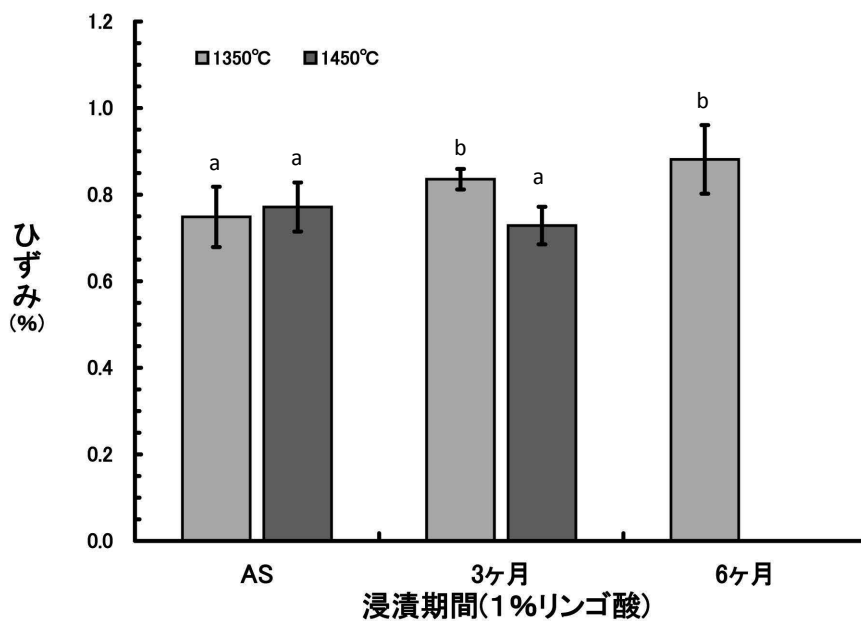


図7：1%リンゴ酸溶液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬したZ135とZ145の曲げ試験破壊時におけるひずみ

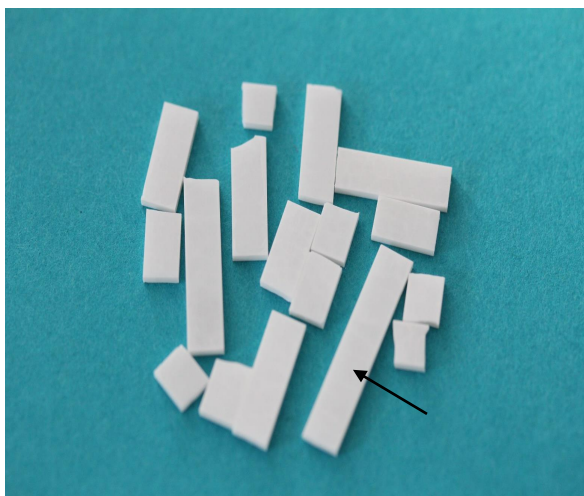


図8：1%リンゴ酸溶液に6ヶ月間浸漬した全Z145試験片 (矢印は破折しなかった試験片)

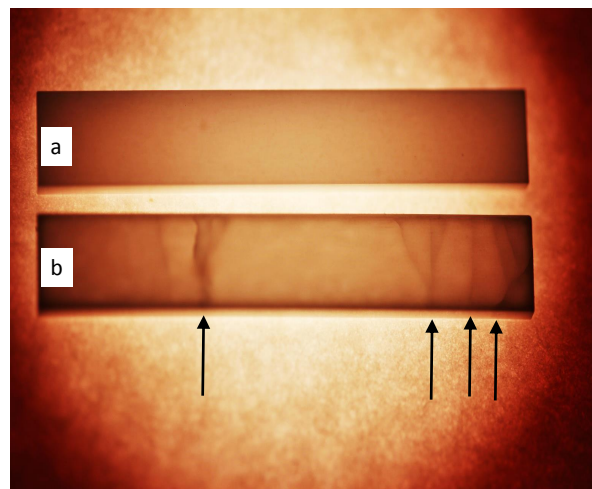


図9：1%リンゴ酸溶液に6ヶ月間の浸漬し、破折しなかった試験片における亀裂 (矢印で示す) の有無
a：Z135, b：Z145

酸溶液に6ヶ月間浸漬したZ145 (b) とに, 下部から光を照射した観察結果を示す. Z145において唯一破折しなかったサンプルも, 裏面から光を照射すると亀裂が確認されたため, 曲げ試験を実施できなかった.

考 察

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⁵⁾. さらに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する場合もある^{6,7)}. したがって長期間, 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. またジルコニアの焼成温度は低温劣化の影響を大きく受けることの報告⁸⁾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, 曲げ試験を行い両者の比較検討を行った.

X線回折の結果, 単斜晶はZ135に確認されていないが, Z145には正方晶と単斜晶の存在が認められている¹⁾. 単斜晶が混在すると内部の圧縮応力が増加することにより, ジルコニアの強度が増加すると報告されている⁹⁾. しかしながら, Z135とZ145の浸漬前の曲げ強さには差が認められなかった. この原因はZ135の結晶粒の大きさがZ145より微細であることと浸漬前のZ145の単斜晶の量が強度に影響するだけの量ではなかったために, 差が生じなかったものと考えられた⁹⁾.

1%乳酸溶液および1%リンゴ酸溶液に浸漬したZ135は, 浸漬前後を比較しても曲げ強さには差が認められていないが, Z145の曲げ強さは浸漬前よりも減少している. そして, 6ヶ月後では試験片が浸漬中に破折して測定が不可能であった. この原因はX線回折の結果, 単斜晶の生成に伴う膨張が起因し, 図9に示すように亀裂が生じ破折したものと考えられた.

生理食塩液に3ヶ月間と6ヶ月間浸漬した後のZ135とZ145の曲げ強さおよびひずみは, 同等の値を示し差は認められなかった. またZ145の1%乳酸溶液に浸漬3ヶ月後のひずみは浸漬前よりも減少しており, この原因はX線回折の結果, 単斜晶が増加したことにより, 靱性が減少し

たものと考えられた¹⁾.

本研究では同一粉末を使用し, 焼成温度のみを1350℃ (Z135) と1450℃ (Z145) とに変えて焼成した試験片を用いている. 同一のジルコニア粉末を原料としても, 焼成温度が高くなると焼結後の粒径は大きくなる. 粒径が大きくなると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^{2,9)}. Z145の焼結粒径は成長した結果が報告されており, 焼成後の冷却時あるいは研磨等による応力負荷により, 単斜晶が生成したものと考えられた^{1,9)}. また, ジルコニアの表面で相変態に伴う, 微小亀裂が発生し, 応力腐食によって著しく材質が劣化することが報告されており, 正方晶から単斜晶への変態を極力避けることが必要であると考えられた¹⁰⁻¹²⁾.

本研究の結果, 焼成温度が高いZ145は焼成後から単斜晶が混在し, 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, 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かかわらず1350℃で焼成したZ135は変態を生ずることなく安定していた. 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できる限り低くして, 単斜晶を生成させないことが重要であることが示唆された.

なお, 現在のCAD/CAM用イットリア部分安定化ジルコニアは, 半焼結体を切削加工後1350℃~1600℃で最終焼成することが指示されている^{13,14)}が, 本研究で用いた試験片とはバインダーや仮焼結など, 制作方法が異なっているため, 術者は指示書に従い, かつ最も低い温度で最終焼成すべきである. また, 伴らは市販CAD/CAM用イットリア部分安定化ジルコニアは37℃生理食塩中では100年間は強度を維持できるとしている¹⁵⁾が, 市販品の乳酸, リンゴ酸への浸漬試験を行う事も急務と考えられた.

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が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、曲げ強さとひずみ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℃と1450℃で焼成したジルコニアの浸漬前の曲げ強さとひずみには差が認められなかった。
2. 1350℃で焼成したジルコニアの曲げ強さは、浸漬溶液の種類および浸漬期間の影響は認められなかった。1450℃で焼成したジルコニアの曲げ強さおよびひずみは、1%乳酸溶液に3ヶ月間浸漬した測定値は小さくなり、さらに1%乳酸溶液および1%リンゴ酸溶液に6ヶ月浸漬中、破折が認められた。
3. 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) 布田 博, 中島三晴, 河瀬雄治, 永澤 栄, 伊藤充雄 (2015) イットリア部分安定化ジルコニアの焼成温度と相変態. 松本歯学 41 : 115-21.
- 2) 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.
- 3) JIST6526-2912. 歯科用セラミック材料. 日本規格協会.
- 4) 長谷川二郎, 中村健吾, 川上道夫, 村松徳也 (1982) 歯科理工学 (1). 第2版, 22, 医歯薬出版, 東京.
- 5) 埴 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 正木孝樹, 吉村昌弘, 宗宮重行 (1992) ジルコニアセラミックス12, 初版, 79, 内田老鶴圃, 東京.
- 11) Bucko MM, Haberko K and Faryna M (1995) Crystallization of zirconia under hydrothermal condition. J Am Ceram Soc 78 : 3397-400.
- 12) Lawson S and Smith PA (1993) A new technique for monitoring aging in yttria-tetragonal zirconia polycrystals. J Am Ceram Soc 76 : 3170-2.
- 13) 伴 清治 (2014) 歯科用ジルコニアの材料科学入門, 第8回 ジルコニアはいかに焼結すべきか? 補綴臨床 47 : 552-61.
- 14) 佐藤雄司, 糸魚川博之, 松浦理太郎, 山添正稔, 安楽照男 (2015) ジルコニアの基礎知識と製品レポート, Project No. 001, 山本貴金属地金, 16.
- 15) 伴 清治, 鈴木崇由, 安藤正彦, 河合達志 (2015) 歯科用ジルコニアの低温劣化の速度論的解析. 歯理工誌 43 : 69.