

学位論文の全文に代えてその内容を要約したもの

愛知学院大学

甲 第 708 号	論文提出者 安藤正彦
論文題目  ホウ砂とフッ酸によるジルコニア表面のナノスケール処理	

## I. 緒言

近年、歯科領域においてセラミックス材料の一つであるジルコニアはその機械的強度、化学的安定性から金属の代替材料として臨床現場で多く使用されている。その臨床応用範囲は広く、クラウン、ブリッジを始め、矯正用ブラケット、ポスト、ラミネートベニア、インプラントのアバットメント、切削バー、インプラント埋入用の器具などが挙げられる。さらに、ジルコニアは純チタンと同程度の生体適合性を示すという報告があり、インプラント体としても使用されはじめている。

現在、口腔インプラント体材料として最も使用されているチタンは、良好な長期臨床報告がされている反面、チタンアレルギーの陽性率が10年間で約7倍に増加したという報告や、チタンインプラントの金属色が、薄い辺縁歯肉を透過することにより審美障害が生じた報告もあり、検討すべき課題もある。これらの理由により、チタンの代替材料としてジルコニアが注目され、インプラント体材料としての開発が進められている。

ジルコニアはチタンと類似した骨結合を示すと報告するいくつかの動物実験やケースレポートが存在するが、チタンの骨結合（オッセオインテグレーション）と比較し、ジルコニアではその結合待機期間が長く、強度が弱いとされている。そこで、骨結合を改善するための表面処理が必要とされており、現在種々の処理方法が模索されている。

インプラント体の表面形状は、オッセオインテグレーションの獲得に非常に重要な因子であり、チタンにおけるナノスケールの表面形状はタンパク質の吸着、骨芽細胞の接着に重要な役割を持ち、細胞活性や組織応答に変化を与えることでオッセオインテグレーションの改善に寄与するとされている。

一方、ジルコニア製のインプラント体はサンドブラストや高濃度フッ酸での表面処理が一般的な方法であり、これはマイクロスケールの粗い表面形状を付与することを意味している。しかし、現在ジルコニアに対してナノスケールの表面形状を付与する処理方法に関する報告は殆どない。

微量分析の分野（ICP分析など）では、高い化学的安定性を有するセラミックスの溶液試料を作製する目的でアルカリ融解法が応用されており、ホウ砂はアルカリ融解剤として広く使用されている。融解剤の効果によりガラス化されたセラミックスは低濃度の酸に対して易溶性を示す。

そこでジルコニア表面にナノスケールの表面形状を付与するため、ホウ砂溶液の塗布後、焼成を行いさらに低濃度フッ酸による酸処理を施す新しい処理方法を考案した。そして、処理したジルコニアの表面形状の観察と機械的強度の測定により、この処理方法を評価した。

## II. 実験材料および方法

### 1. 実験材料

本研究では歯科用イットリア系ジルコニアZENOSTERの半焼結体を低速切断機にて切断後、焼結し直径15 mm、厚さ0.5 mmの円板状の試料を作製した。各試料は、研磨装置にてダイヤモンドディスクで研磨した後、実験的に単斜晶を作る目的でアルミナ（粒径70  $\mu\text{m}$ ）を用いてサンドブラスト処理を行った。その後、ダイヤモンドペースト（粒度3  $\mu\text{m}$ ）を用いて鏡面研磨を行い、アセトン、エチルアルコール、蒸留水にて各10 分間の超音波洗浄後、室温にて自然乾燥させた。試料は処理により6 グループに分けた。1つ目のグループはコントロール（以下Po）とし、他の5つのグループは4.5%ホウ砂溶液を塗布した後に自然乾燥させ、それぞれ700、800、900、1000、

1100°Cで15分間焼成した（以下各試料をBo 700、Bo 800、Bo 900、Bo 1000、Bo 1100）。6グループ全ての試料はフッ酸にて酸処理（5%、2分間）を施し蒸留水にて十分に洗浄後、室温にて自然乾燥させた。

## 2. 実験方法

### 1) 走査型電子顕微鏡による表面観察

各試料の表面にプラチナ蒸着を施し、走査型電子顕微鏡（以下SEM）を用いて加速電圧15 kVにて2次電子像を撮影し、観察した。

### 2) 原子間力顕微鏡による表面形状の観察および表面粗さの測定

各試料の表面形状を観察するために原子間力顕微鏡（以下AFM）を用いて評価を行った。表面形状はコンタクトモードを使用し、 $20 \times 20 \mu\text{m}$ の範囲を読み込み、確認した。算術平均粗さは得られたデータより $10 \times 10 \mu\text{m}$ の範囲を指定し計測した。

### 3) 2軸曲げ試験による機械的強度の測定

表面処理によるジルコニアの機械的強度の変化を確認するため、2軸曲げ試験を行った。試験はISO 6872に示されるPiston-on-3 ball方式に従い、電気機械式万能試験機にてクロスヘッドスピード0.5 mm/minで行った。

### 4) ビッカース硬さ試験による機械的強度の測定

マイクロビッカース硬さ試験機を用いて、各試料のビッカース硬さを(HV)を計算式より求めた。また、本実験では荷重は0.1 Nとし、圧子によって試料表面についた圧痕の長さを付属の顕微鏡にて測定した。

### 5) 赤外分光分析装置による化学的構造変化の検討

各試料表面における化学的な構造変化はフーリエ変換型赤外分光分析（以下FT-IR）を用いて検討した。

### 6) X線回折による結晶相の同定

各試料表面の結晶相の同定をX線回折装置（以下XRD）を用いて行った。測定は40 kV、管電流30 mAとし、 $2\theta = 20-80^\circ$ の範囲を操作速度 $2^\circ/\text{min}$ の条件で行った。

## 3. 統計処理

2軸曲げ試験、ビッカース硬さ試験、原子間力顕微鏡による算術平均粗さの統計解析には表面処理の方法ごとに一元配置分散分析を行った。また、有意差を認めた場合にはTukey法による多重比較検定を行った（有意水準0.05）。

## III. 結果

### 1. SEMによる表面観察の結果

試料Poではジルコニアの結晶が隙間なく、緊密に並ぶ平滑な表面形状が確認された。一方、ホウ砂で前処置を施した試料では、焼成温度が高い試料ほど結晶粒界がはっきりと観察され、表面状態が粗い様子が認められた。

#### 2. AFMによる表面形状の観察と表面粗さの測定結果

表面形状の観察により試料Poでは他の試料と比較して、より平滑な面が確認され、焼成温度が上がるほど表面が粗くなる様子が確認された。また、算術平均粗さにおいて試料Bo 1100が他の試料と比較して有意に大きな値を示した。

#### 3. 2軸曲げ試験の結果

試料Poと比較して、ホウ砂を用いて前処置を行った試料の強度は全ての試料間において有意な差は認められなかった。

#### 4. ビッカース硬さ試験の結果

2軸曲げ試験の結果と同様に試料Poと比較して、ホウ砂を用いて前処置を行った試料の強度は全ての試料間において有意な差は確認されなかった。

#### 5. FT-IRによる分析結果

全ての試料においてシャープなピークは観察されず、吸収スペクトルの差は確認されなかった。

#### 6. XRDによる分析結果

試料Po、Bo 700、Bo 800、Bo 900では強い正方晶のピークと弱い単斜晶のピークを示した。一方でBo 1000、Bo 1100では正方晶のピークは認められたが、単斜晶のピークは消失し確認されなかった。

### IV. 考察

これまでの研究の結果、ジルコニアはガラスマトリックス（シリカ等）を含まないセラミックスであるため、低濃度、短時間、室温でのフッ酸処理では表面を溶解することは困難であると報告されている。そこでジルコニアの表面処理においては、サンドブラストや高濃度フッ酸を使用しているが、これらの処理による強度低下も懸念されている。

本実験に用いた新しい表面処理方法はジルコニア表面を低濃度フッ酸により溶解させる方法であり、ジルコニアの機械的強度を低下させることなく処理する事を目的とした。そこで表面形状の観察と機械的強度の測定によりこの処理方法を評価した。

表面形状は2次電子像とAFMによって評価した。2次電子像では焼成温度が高いほどジルコニア表面の結晶粒界がはっきりと観察された。これはホウ砂とジルコニアの反応が結晶粒界で進み、その部分が低濃度フッ酸により酸処理された結果だと推察される。AFMの走査像においても同様の結果が得られた。またAFMにより測定した算術平均粗さの結果、Bo 1100は他の試料と比較して有意に高い値を示した。また測定された表面粗さの単位はnmであり非常に微細な凹凸が確認された。

機械的強度は2軸曲げ試験とビッカース硬さ試験によって評価を行った。どちらの結果も6グループの試料間に有意な差は認められず、表面処理によるジルコニアの機械的強度の低下は確認されなかった。

FT-IRの結果より、6グループ全ての試料においてジルコニア表面の化学構造に変化はない、あるいは測定限界以下であると判断した。また、XRDの結果より、Po、Bo 700、Bo 800、Bo 900では単斜晶のピークが確認されたが、Bo 1000、Bo 1100ではそのピークは消失していた。これはサンドブラスト処理によって正方晶から単斜晶に変態した相が一定以上の温度で焼成したことにより再び正方晶に変態したためだと推察される。単斜晶の増加はジルコニアの機械的強度を低下させるリスクとなるため、本実験の範囲において焼成温度は1000℃、1100℃付近が適切であると考えられる。

以上のことを総合的に考察すると、焼成条件を1100℃にした試料では表面形状の凹凸が最も明瞭に観察され、機械的強度の低下がなく、単斜晶のピークも観察されなかった。今後はナノオーダーの凹凸構造を持つジルコニアがオッセオインテグレーションに与える影響を評価していく必要があると考えられる。

#### V. まとめ

本実験では、ジルコニア表面に対してホウ砂と低濃度フッ酸を併用した新しい表面処理方法を考案し、その表面形状と機械的強度を評価した。その結果、本処理方法を施したジルコニアでは強度低下を起こすことなくナノオーダーの凹凸を形成することが確認された。