



Title	電気泳動堆積法（EPD）に最適化したジルコニア系ナノ複合材料の開発
Author(s)	西田, 尚敬
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47618
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	にし だ ひさ たか 西 田 尚 敬
博士の専攻分野の名称	博 士 (歯 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 0 5 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 歯学研究科統合機能口腔科学専攻
学 位 論 文 名	電気泳動堆積法 (EPD) に最適化したジルコニア系ナノ複合材料の開発
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 矢谷 博文 (副査) 教 授 莊村 泰治 助教授 今里 聡 講 師 佐伯万騎男

論 文 内 容 の 要 旨

【緒言】

最近、従来の歯科用セラミックスよりもはるかに高い強度をもつジルコニア系の歯科材料が開発され、これを内層のフレームに用いることにより、臼歯部でも破折しにくいオールセラミッククラウンやブリッジが製作できるようになった。ジルコニア系の材料では、イットリウムを安定化剤として用いた正方晶ジルコニア (Y-TZP) が工業製品や生体材料に幅広く応用されているが、材料自体が低温劣化という欠点をもち、Y-TZP を用いた人工関節では破折例も報告されている。これに対し、セリア系ジルコニアとアルミナをナノ複合化させた材料は、イットリア系ジルコニアに匹敵する強度や靱性をもつだけでなく、低温劣化を示さない材料といわれている。

ジルコニアの加工は歯科用 CAD/CAM システムによる機械切削が一般的であるが、高価なシステムが必要なことや切削工具の摩耗が問題であった。一方、工業界でセラミックスの加工に使用されている電気泳動堆積 (EPD) 法は緻密で均一な膜成形が可能であり、複雑な形状にも対応できることが知られている。そのため、EPD による成形が可能なセリア系ジルコニア/アルミナのナノ複合化材料を開発できれば、高価な CAD/CAM システムを使用せずに、高強度・高靱性で耐久性に優れたセラミックフレームが容易に製作できるものと考えられる。そこで本研究では、電気泳動堆積に最適化した歯科用ナノコンポジット材料を開発することを目的として、使用材料や条件を様々に変化させて検討を行った。

【材料と方法】

実験 1. 原料粉末における基礎特性評価と EPD 条件の検討

出発原料として、セリア安定型ジルコニア粉末 (Ce-TZP) (70 vol%) と α アルミナ粉末 (α Al₂O₃) (30 vol%) の混合粉末を用いた。エタノールを溶媒として 2 種の濃度 (10、20 wt%) のスラリーを作製した。次に、1 mol/l 硝酸と 1 mol/l アンモニア水を用いて酸滴定および塩基滴定を行い、pH を変化させてゼータ電位 (帯電状態) を測定し等電点を検討した。さらに炭素電極を使用し、同様に pH を変化させて EPD (電圧 50、100 V) を行い、堆積重量を計測した。

実験 2. ナノ複合粉末の作製と評価

1) Ce-TZP/ α Al₂O₃ を用いた複合化

実験 1 と同じ混合粉末を 1200～1600℃で仮焼した。仮焼粉末を、湿式および乾式ボールミルにて混合・粉碎した後、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、微細構造と粒径を評価した。さらに EPD を行い、各調整粉末における

堆積重量を測定した。

2) Ce-TZP/ γ - Al_2O_3 を用いた複合化

原料粉末として Ce-TZP 粉末と反応活性の高い γ - Al_2O_3 粉末を使用し、湿式および乾式ボールミルにより 2 種の粉末を混合した。混合粉末を 1200~1400℃で仮焼した後、ボールミルにより混合・粉砕して調整粉末とした。この調整粉末を TEM により評価した。さらに、EPD を行い、各調整粉末における堆積重量を測定した。

実験 3. EPD に適した複合化粉末の検討

実験 2 において複合化の進んだ仮焼温度の粉末を選択し、遊星型ボールミルにより粒径が微細になるように調整した後、TEM にて微細構造および粒径を評価した。さらに EPD を行い、堆積した板状成形体を電極から外し、大気中で 1100℃、1180℃、1250℃の各温度で 2 時間焼結した。焼結後、各温度で得た焼結体すべてに 1140℃でガラスを 4 時間浸潤させて試料を作製した。ガラスの浸潤前後における試料断面における SEM 観察を行った。作製した試料と市販のオールセラミッククラウン・ブリッジ用フレーム陶材を使用して作製した試料におけるビッカース硬度および破壊靱性を計測した。

【結果と考察】

1. Ce-TZP/ α - Al_2O_3 混合粉末において酸滴定、塩基滴定を行う前の pH は 7.4~7.8、ゼータ電位は +30.8~+33.6 mV、等電点は pH 8.5 付近であった。pH をスタート時よりも少し酸性側に傾けた際にもっとも堆積量が大きくなった。電圧、スラリー濃度ともに高くした方が堆積量は多くなった。pH の低下に伴いゼータ電位の絶対値は上昇し、電気泳動速度も大きくなるが、堆積量は逆に減少したことから、粒子泳動速度を上げる因子と、堆積量を増加させる因子とは別に考える必要があるものと思われた。

2. 複合化に α - Al_2O_3 粉末を使用した場合、仮焼温度が高くなると粒径が大きくなり、堆積量は減少する傾向がみられた。TEM 像より、1200℃の仮焼温度で調整した粉末では、ネッキングが始まっている粒子が認められるが、マトリックス粒内に第二相粒子が取り込まれた複合化粒子はみられなかった。1300℃~1600℃の仮焼温度で調整した粉末においても明らかに複合化した粒子はみられなかった。 γ - Al_2O_3 粉末の場合においても、仮焼温度が高くなると粒径が大きくなり、堆積量は減少する傾向がみられた。TEM 像では、1300℃、1400℃の仮焼温度で調整した粉末では、マトリックス粒内に第二相粒子が取り込まれた複合化粒子が観察された。

3. γ - Al_2O_3 粉末を用いて 1300℃で仮焼した調整粉末を遊星型ボールミルにより調整すると、粒径約 150 nm~350 nm の複合化粉末が作製可能であり、通常のボールミルの場合に比べて EPD による最大堆積量が約 40%増加した。1100℃の焼結体では、ガラス浸潤時に試料が崩壊し、物性の計測ができなかった。1180℃、1250℃で焼結し、ガラス浸潤した試料の硬度はそれぞれ 9.2、9.8 (Hv)、靱性値はそれぞれ 4.7、7.1 (MPa・m^{1/2}) であった。

【結論】

セリア系ジルコニアはアルミナと混合させて、電気泳動により堆積させることが可能であり、堆積量を増加させるには電圧やスラリー濃度を上げ、スタート時より pH をわずかに酸性側に設定することが有効であることが明らかとなった。また、セリア系ジルコニアとアルミナをナノ複合化させるには、反応活性の高い γ -アルミナを使用することが有効であることが示された。さらに、作製した複合粉末を微細に調整することにより電気泳動堆積法に対応可能な材料が作製でき、堆積後に適切な温度で焼結しガラス浸潤を行うと機械的特性を向上させることが可能であることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

本研究はナノ複合化技術を用いて電気泳動堆積法 (EPD) に最適化した高強度高靱性ナノ複合材料を開発することを目的としたものである。

その結果、Ce-TZP と Al_2O_3 をナノ複合化させるには、反応活性の高い γ - Al_2O_3 を使用することが有効であり、作製した複合化粉末を微細に調整することにより電気泳動堆積法に対応可能な材料が作製でき、さらに堆積後に適切な温度で焼結しガラス浸潤を行うと、機械的特性を向上させることが可能であることが示された。

以上のことから、本研究はナノ材料工学と歯科学を融合した学際領域における新しい歯科用材料開発に重要な知見を与えるものであり、博士 (歯学) の学位を授与するに値するものと認める。