The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	希土類を応用した歯科用蛍光性ジルコニアの開発
Author(s)	岡村, 真弥
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69490
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（岡村　真弥）	
論文題名	希土類を応用した歯科用蛍光性ジルコニアの開発

論文内容の要旨

緒言

近年，CAD/CAMシステムが発達し，高い精度をもったジルコニアの補綴装置を容易に作製することが可能となった．また，従来のフレーム用ジルコニアを改良し，透光性を高めた材料が開発され，フルカントゥアのジルコニアクラウンやブリッジが臨床応用されるようになった．一方，クラウンブリッジに天然歯と同等の審美性を再現するためには，色調や透光性だけでなく，蛍光性のような光学特性も考慮することが必要となる．天然歯はUVライトの照射により青白色の蛍光性を示すことが報告されており，クラウンブリッジに天然歯と同様の蛍光性を付与することで，口腔内などの光が届きにくい環境下でも，天然歯同様に白く明るく見えると言われている．そのため，歯冠色材料であるコンポジットレジンやガラスセラミックスには有機蛍光材料や蛍光ガラスを用いて天然歯と同様の蛍光性が付与されている．ところが，ジルコニアは高温で焼結を行うため，コンポジットレジンやポーセレンと同様の蛍光材料を使用して蛍光性を付与することは困難である．現在，通常の市販ジルコニアに蛍光性は付与されておらず，フルカントゥアのジルコニアクラウンは築成陶材を使用しないため，使用するジルコニア自体が蛍光性をもつことが望ましい．そこで本研究では，蛍光ガラスなどに用いられる希土類元素をジルコニアに添加することにより蛍光性をもつジルコニア試料を作製し，その光学的特性や物性を評価することを目的とした．

材料と方法

実験１　Tm_2O_3添加ジルコニアの蛍光性

市販の標準グレードのイットリア安定化ジルコニア粉末（TZ-3Y-E: 東ソー）に酸化ツリウム（Tm_2O_3）粉末を0～5.0 wt%の割合で混和し，湿式，乾式ボールミルで混合，粉砕し粉末を得た．これを円板状の成形体に加工し，冷間等方圧加圧（CIP）装置を用いて加圧（200 MPa，5分）した．こののち，大気雰囲気下で1,500 ℃で2時間焼結し，厚さ3 mmの円板状試料を作製した．また，市販のクラウンブリッジのフレーム用イットリア安定化ジルコニアブロック（inCoris ZI F0.5: SIRONA）をメーカー指示の焼成スケジュールに従い1,500 ℃で2時間焼結させ，ダイアモンドカッターを用いて厚さ1.5 mmに切断し，inCoris ZI試料とした．同様に，下顎第三大臼歯を歯冠部で水平に切断し，厚さ1.5 mmとしたものを天然歯試料とした．各試料は5個ずつ作製した．UVライトを用いて，ピーク波長365 nmの紫外線を照射してジルコニア試料の観察を行い，白色蛍光灯下で観察した場合と比較した．分光蛍光光度計を用いて各試料に波長365 nmの紫外線を照射した際の蛍光スペクトルを測定し，ジルコニア試料の波長460 nmにおける蛍光強度を比較した．また，X線回折装置（以下XRD）を用いて結晶構造を検討した．

実験２　Tm_2O_3添加高透光性ジルコニアの蛍光性と物性

実験１のイットリア安定化ジルコニア粉末（TZ-3Y-E）に加え，2種類の歯科用高透光性イットリア安定化ジルコニア粉末（Zpexおよび Zpex Smile: 東ソー）を用い，各粉末に実験1と同じTm_2O_3粉末を0 ～ 1.5 wt%の割合で混和した．実験1と同様の方法により円板状の試料を作製し，各試料を#1,000のダイアモンドディスクで研磨し，厚さ1.0 mmに加工した．試料はTZ-3Y-E，Zpex，Zpex Smileで各5個ずつ作製した．実験1と同様にUVライトを用いてピーク波長365 nmの紫外線を照射して試料を観察し，分光蛍光光度計を用いて波長365 nmの紫外線に対する各試料の蛍光スペクトルを測定し，波長460 nmにおける蛍光強度を比較した．また，分光測色計を用いて標準白板および黒板上で測色を行い，透光性パラメーター（TP）を算出した．さらに，XRDとSEM観察による結晶構造の解析を行い，ビッカース硬度および破壊靭性値を算出した．

実験３　Tm_2O_3・Er_2O_3共添加ジルコニアの蛍光性と物性

歯科用高透光性イットリア安定化ジルコニア粉末（Zpex）にTm_2O_3粉末0.8 wt%と，酸化エルビウム（Er_2O_3）粉末0～0.8 wt%を共添加した粉末を作製し，実験2と同様に厚さ1 mmの円板状の試料を作製した．試料は各条件で5個とした．実験1,2と同様にUVライトを用いてピーク波長365 nmの紫外線を照射し，観察を行った．また，分光蛍光光度計を用いて波長365 nmの紫外線に対する蛍光スペクトルを測定し，得られた蛍光スペクトルから各試料の蛍光色調のxy値を算

出し，色度図上で評価した．さらに，XRDによる結晶構造の解析を行い，WPPD法により格子定数のc/aを算出し，実験2と同様に，SEM観察を行い透光性パラメーター，ビッカース硬度および破壊靭性値を算出した．さらに蛍光性を評価した結果から，天然歯に近い色調を示した試料を3種選択し，棒状の試料を作製して3点曲げ試験（ISO 6872）を行った．

結果および考察

実験１　Tm_2O_3添加ジルコニアの蛍光性

天然歯は，波長365 nmの紫外線に対して波長約446 nmをピークとする青白色の蛍光を示した．Tm_2O_3無添加の試料やinCoris ZI 試料では蛍光は認められなかったが，Tm_2O_3を添加した試料では天然歯に近い波長約460 nmのピークをもつ青色の蛍光が見られた．波長460 nmにおける蛍光強度はTm_2O_3の添加量と共に上昇し，1.0 wt%添加した試料において最大となったが，3.0，5.0 wt%では逆に低下し，5.0 wt%添加した試料において最小となった．XRDでは，Tm_2O_3の添加量が増加すると正方晶に加えて立方晶のピークが見られるようになった．

一般に，蛍光物質の濃度が低い場合には蛍光強度は濃度に伴って大きくなるが，濃度が高くなると濃度消光と呼ばれる現象が起こり，逆に蛍光強度が低下すると言われている．Tm_2O_3添加量が1.0 wt%より大きくなっても蛍光強度が増加しなかったのは，この濃度消光によるものと考えられた．最大の蛍光強度を示したTm_2O_3を1.0 wt%添加した試料であっても，UVライト下の観察では歯質より暗く見えたことから，より蛍光強度を高める必要があるものと考えられた．

実験２　Tm_2O_3添加高透光性ジルコニアの蛍光性と物性

Tm_2O_3を添加した試料は，波長365 nmの紫外線に対して波長約460 nmのピークをもつ青色の蛍光を示した．同じTm_2O_3添加量の試料を比較すると，Zpex の蛍光強度が最も高く，以下Zpex Smile，TZ-3Y-E の順に低くなった．透光性はZpex Smileが最も高く，TZ-3Y-Eが最も低くなった．Tm_2O_3の添加による透光性の変化は小さかった．XRDでは，TZ-3Y-EとZpexを用いた試料では正方晶のピークが，Zpex Smileでは立方晶のピークが見られた．SEMでは，Zpex Smileのみ粒径の大きな結晶が観察された．XRDやSEM観察においてTm_2O_3の添加による変化は見られなかった．ビッカース硬度はすべての試料においてほとんど相違はなかった．破壊靭性値はTZ-3Y-EとZpexの間に有意差はなかったが，Zpex Smileは他の2種よりも有意に低かった($P<0.001$)．Tm_2O_3の添加量の増加に伴う破壊靭性値の明らかな変化は認められなかった．

一般に母体の透光性が高い方が蛍光強度も高くなると言われており，ZpexやZpex SmileがTZ-3Y-Eと比較して蛍光強度が高くなったのはこのためであると考えられた．Zpex Smileは立方晶ジルコニアであり，結晶粒径が大きいことから，透光性は高いが，破壊靭性値が低くなったと考えられた．しかしながら，最大の蛍光強度を示したZpexに0.8 wt%のTm_2O_3を添加した試料でも蛍光の色調は天然歯よりも暗い青色であり，天然歯に近づけるためには蛍光の色調の調整が必要と考えられた．

実験３　Tm_2O_3・Er_2O_3共添加ジルコニアの蛍光性と物性

Tm_2O_3，Er_2O_3のみを添加した試料は，波長365 nmの紫外線に対してそれぞれ波長約460 nmのピークをもつ青色の蛍光，波長約546，562 nmのピークをもつ緑色の蛍光を示した．Tm_2O_3とEr_2O_3を共添加した試料は両者のピークを合わせもつ青色～シアンブルー色の蛍光を示し，0.8 wt%のTm_2O_3と0.3～0.5 wt%のEr_2O_3を添加した試料が天然歯に近い蛍光色調を有することが明らかとなった．Tm_2O_3の添加量が一定でも，Er_2O_3の添加量が増加するとTm_2O_3固有の蛍光強度は低下した．XRDでは主に正方晶のピークが認められ，合計の添加量が増加しても波形に変化は認められなかったが，WPPD法で格子定数を算出すると，c/aは低下する傾向が認められた．SEM観察では結晶粒径が大きくなる傾向が見られた．合計の添加量が増加しても透光性パラメーターやビッカース硬度に明らかな変化は認められなかったが，破壊靭性値は有意に低下した．天然歯に近い色調の蛍光を示した0.8 wt%のTm_2O_3と0.3～0.5 wt%のEr_2O_3を添加した試料では3点曲げ強度に有意な変化を認めなかった．

Tm_2O_3とEr_2O_3を共添加することで，原子間でのエネルギー遷移が起こり，それぞれの蛍光強度が低下したと考えられる．しかし，UVライト下では明るい蛍光が認められ，蛍光強度だけでなく蛍光の色調を近づけることが天然歯の蛍光の再現に有効であることがわかった．合計の添加量が増加することでc/aが低下したことから，結晶構造が正方晶から立方晶に近づく傾向があり，破壊靭性値が低下したと考えられる．しかし，破壊靭性値の低下は最大でも約12 %であり，天然歯に近い蛍光を示した添加量では3点曲げ強度に有意な低下は認めず，共添加による物性への影響は少ないと考えられた．

結論

歯科用高透光性イットリア安定化ジルコニア粉末に0.8 wt%のTm_2O_3と0.3～0.5 wt%のEr_2O_3を共添加することで，物性に大きい影響を与えることなく天然歯に近似した蛍光性を付与することができた．歯科用高透光性イットリア安定化ジルコニア粉末に微量のTm_2O_3とEr_2O_3を共添加する方法は，フルカントゥアのジルコニアクラウンやブリッジの審美性を向上させるのに有効であることが示唆された．

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　岡村　真弥　）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	矢谷　博文
	副 査	教授	今里　聡
	副 査	准教授	池辺　一典
	副 査	講師	村上　旬平

論文審査の結果の要旨

本研究は，天然歯に近い蛍光性をもつジルコニアを開発することを目的に，希土類元素を添加したジルコニア試料を作製し，その光学的特性や物性を評価したものである．

その結果，希土類(Tm_2O_3)の添加量が多くなると蛍光強度が低下する濃度消光と呼ばれる現象が起こり，蛍光強度が最大となる至適添加量が存在すること，歯科用高透光性ジルコニア粉末を用いることで蛍光強度が上昇すること，さらに２種類の希土類(Tm_2O_3，Er_2O_3)を適切な割合で混合することで蛍光の色調が変化することを明らかにした．これらの結果をもとに，0.8 wt%の Tm_2O_3 と 0.3～0.5 wt%の Er_2O_3 を共添加した歯科用高透光性イットリア安定化ジルコニア粉末を調製したところ，本ジルコニアは希土類元素無添加のものと同様の物性をもち，かつ天然歯に近似した蛍光性を有していることが確認できた．

以上の研究成果は，フルカントゥアのジルコニアクラウンやブリッジの審美性を向上させる上で重要な知見を提供するものであり，博士（歯学）の学位授与に値するものと認める．