

令和元年5月21日現在

機関番号：12602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17153

研究課題名(和文) 審美性と強度・耐劣化性を両立した次世代歯科用ジルコニアの開発

研究課題名(英文) Development of aesthetic, strong and aging resistant novel zirconia ceramics for dental restorations

研究代表者

猪越 正直 (Inokoshi, Masanao)

東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・助教

研究者番号：90753715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高透光型ジルコニアの物性を明らかにし、審美性と強度・耐劣化性を兼ね備えた新規高透光型ジルコニアを開発することを目的とした。高透光型ジルコニアの特性を理解するために、高透光型ジルコニアにおけるイットリアが与える影響；高透光型ジルコニアに対する表面処理の影響；積層型高透光型ジルコニアの試作；を計画し、研究を進めた。イットリアの量が変化すると、透光性・結晶構造・機械的強度・耐低温劣化性に影響があることが明らかとなった。得られた知見を元に、2種類の高透光型ジルコニア粉末を積層することで多層の高透光型ジルコニアの試作を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では高透光型ジルコニアの物性を明らかにし、審美性と強度・耐劣化性を兼ね備えた新規高透光型ジルコニアを開発することを目的とした。透光性や強度、耐低温劣化性を考慮した場合、最適なイットリアの量は4mol%から5mol%であることが示唆された。高透光型ジルコニアに対してアルミナサンドブラストを施すことにより、結晶組成が変化すること、表面粗さが有意に増加すること、表面に圧縮応力が生じること、二軸曲げ強度が増加する傾向にあることが明らかとなった。高透光型ジルコニアへの表面処理の影響に関する知見は、臨床使用上非常に有益な情報となる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to clarify the basic property of highly translucent dental zirconia and to produce aesthetic, strong and aging resistant novel zirconia ceramics for dental restorations. A higher yttria content resulted in a higher translucency and hydrothermal aging resistance, whereas it decreased the flexural strength of the highly translucent zirconia grades investigated. Regarding the influence of surface treatments on highly translucent zirconia, 'alumina-sandblasted' surfaces have a higher surface roughness and higher compressive stress than the 'as sintered' surface for all highly translucent zirconia grades. Alumina-sandblasting increased flexural strength but decreased the Weibull modulus. Considering these results, we have developed novel multilayered highly translucent zirconia ceramics.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：ジルコニア 高透光型ジルコニア 表面処理 低温劣化 機械的強度 透光性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年歯科用修復物に用いられる貴金属の価格が高騰し、歯科技工料や医療費を圧迫している。また、歯科用金属による金属アレルギーも大きな問題となっている。このような背景から、金属に代わる材料であるイットリア安定型ジルコニア (3Y-TZP) を用いた歯科用修復物が広く用いられるようになってきている。このジルコニアは金属に比べて審美的だが、シリカ系セラミックスと比べると透光性が低く、審美性に劣る。ジルコニアの審美性を改善するため、近年になって高透光型のジルコニアが開発されている。この高透光型ジルコニアは、高透光型イットリア安定型ジルコニア (以下、高透光型 3Y-TZP) と高透光型イットリア部分安定型ジルコニア (以下、超高透光型 Y-PSZ) に大別されるが、これらの高透光型ジルコニアには以下の2つの問題点があった。

- 高透光型 3Y-TZP は曲げ強さが 1000 MPa を超え高強度だが、耐劣化性・透光性に劣る
- 超高透光型 Y-PSZ は透光性と耐劣化性は高いが、曲げ強さが 600 MPa 程度と強度に難があるすなわち、審美性と物性 (主に強度と耐劣化性) を兼ね備えた高透光型ジルコニアは存在しない。

2. 研究の目的

本研究では高解像度走査型電子顕微鏡や X 線回折装置、高解像度マイクロラマン分光器といった最先端の分析機器を使用することにより、高透光型ジルコニアの物性を明らかにし、審美性と強度・耐劣化性を兼ね備えた新規高透光型ジルコニアを開発することを目的とした。高透光型ジルコニアの特性を理解するために、高透光型ジルコニアにおけるイットリアが与える影響；高透光型ジルコニアに対する表面処理の影響；積層型高透光型ジルコニアの試作；を計画し、研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 高透光型ジルコニア内のイットリア安定化材の最適量の検討

高透光型ジルコニア粉末として、Zpex, Zpex4, Zpex Smile (東ソー) を用意した。イットリア含有量はそれぞれ 5.35, 6.91, 9.33 wt% である。高透光型ジルコニア粉末を一軸加圧成形した後、メーカー指示通りに焼成 (1450 °C, 2 時間), 直径 16 mm, 厚さ 0.8 mm の円盤状試料を作製した。

高透光型ジルコニアの透光性について、各試料をグリセリンを介して黑板と白板上に置き、色彩色差計 (CR-13; Konica-Minolta Sensing) を用いて測色した。透光性パラメータ (TP) を以下の色を用いて算出した (各高透光型ジルコニアにつき n=5):

$$TP = [(L_B - L_W)^2 + (a_B - a_W)^2 + (b_B - b_W)^2]^{1/2}$$

TP は、一元配置分散分析と Tukey の多重比較法を用いて統計解析を行った (R.3.4.3)。

高透光型ジルコニアの結晶構造は、X 線回折 (XRD) と Rietveld 法を用いて解析を行った (各 n=3)。

二軸曲げ強さは、ISO6872 (2015) に従い、材料試験機 (EZ-LX, 島津製作所) を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min で測定した (各 n=10)。測定結果は Weibull 分析を用いて統計解析した。

高透光型ジルコニアの低温劣化を調査するため、水熱劣化試験を行った。試料を 134 °C, 2bar の条件下でオートクレーブに入れ、40 時間までの単斜晶の析出割合を X 線回折装置にてトレースした。

走査型電子顕微鏡を用いて、高透光型ジルコニアの微細構造解析を行った。ジルコニア試料中の粒径を linear intercept method を用いて算出した。

(2) 表面処理を施した高透光型ジルコニアの結晶構造および物性の解析

高透光型ジルコニア試料として、KATANA HT, KATANA STML, KATANA UTML (Kuraray Noritake), Zpex Smile (東ソー) を用い、直径 14.5 mm, 厚さ 1.2 mm の円盤状試料を作製した (各 n=20)。各グレードの高透光型ジルコニアについて、10 試料は焼成したまま、残りの 10 試料は 50 μm のアルミナ粒子を用い、0.4MPa の条件にて片面のみサンドブラスト処理を施した。

高透光型ジルコニアの透光性について、焼成したままの試料をグリセリンを介して黑板と白板上に置き、色彩色差計 (CR-13; Konica-Minolta Sensing) を用いて測色した。透光性パラメータ (TP) を以下の色を用いて算出した (各高透光型ジルコニアにつき n=5):

$$TP = [(L_B - L_W)^2 + (a_B - a_W)^2 + (b_B - b_W)^2]^{1/2}$$

TP は、一元配置分散分析と Tukey の多重比較法を用いて統計解析を行った (R.3.4.3)。

高透光型ジルコニアの結晶構造は、X 線回折 (XRD) と Rietveld 法 (TOPAS Academic V5) を用いて解析を行った (各 n=3)。

表面処理前後の表面粗さを計測するため、三次元レーザー顕微鏡 (LEXT OLS 4100, Olympus) を用いて表面粗さの計測を行った。結果は一元配置分散分析と Tukey の多重比較法を用いて統計解析を行った (R.3.4.3)。

また、表面処理前後の試料の残留応力を測定するため、マイクロラマン分光器を用いて、ジルコニア表面の解析を行った。

二軸曲げ強さは、ISO6872 (2015) に従い、材料試験機 (EZ-LX, 島津製作所) を用いてクロ

スヘッドスピード 1.0 mm/min で測定した (各 n=10)。測定結果は Weibull 分析を用いて統計解析した。

(3) 積層型高透光型ジルコニアの試作

高透光型ジルコニア粉末 (Zpex, Zpex4, Zpex Smile 東ソー) から 2 種類を選び, 以下の組み合わせにて積層型の試料を作製した: Zpex と Zpex4; Zpex と Zpex Smile; Zpex4 と Zpex Smile。具体的には, 1 種類の高透光型ジルコニア粉末を棒状試料作製の金型に入れて一度プレスして平坦にし, その上にもう 1 種類の高透光型ジルコニア粉末を入れて, 一軸加圧成形を行った。得られた未焼結の棒状試料を冷間等方圧加圧処理にて加圧し, 焼成炉にて焼成温度 1450 °C, 係留時間 2 時間の条件にて焼成することで, 12 mm x 12 mm x 47 mm の棒状試料を得た。

4. 研究成果

(1) 高透光型ジルコニア内のイットリア安定化材の最適量の検討

透光性の結果を図 1 に示す。一元配置分散分析と Tukey の多重比較の結果, Zpex Smile が有意に最も高い TP 値を示し, 次いで Zpex 4 となり, Zpex は有意に最も低い TP 値を示した。

表 1 に XRD と Rietveld 解析の結果を示す。イットリア含有量の増加に伴って, 立方晶の割合が増加し, 正方晶の割合が低下した。

表 2 に二軸曲げ強さの結果を示す。Weibull 分析の結果, イットリア含有量の最も少ない Zpex が最も高い二軸曲げ強さを示した。一方, イットリア含有量の最も多い Zpex Smile は最も低い二軸曲げ強さを示した。

水熱劣化試験の結果, 40 時間後の単斜晶の割合は, Zpex で 84.4 vol%, Zpex4 で 1.3 vol%, Zpex Smile で 0 vol%であった。

表 1 結晶構造解析の結果 (wt%)

grades	立方晶	正方晶	単斜晶	GoF
Zpex	11.10	88.54	0.36	1.45
Zpex 4	31.71	68.10	0.19	1.54
Zpex Smile	56.97	42.89	0.15	1.80

GoF: goodness of fit

表 2 二軸曲げ試験の結果。

grades	Shape (modulus)	Scale (B63.2)	95% confidence level at B63.2
Zpex	11.5	1052.1	938.5-1085.6 (a)
Zpex 4	7.39	959.5	807.2-1008.3 (ab)
Zpex Smile	9.14	780.1	677.7-811.4 (b)

図 2 に SEM による微小構造解析の結果を示す。イットリア含有量の増加に伴ってジルコニア粒径の増加が認められた。

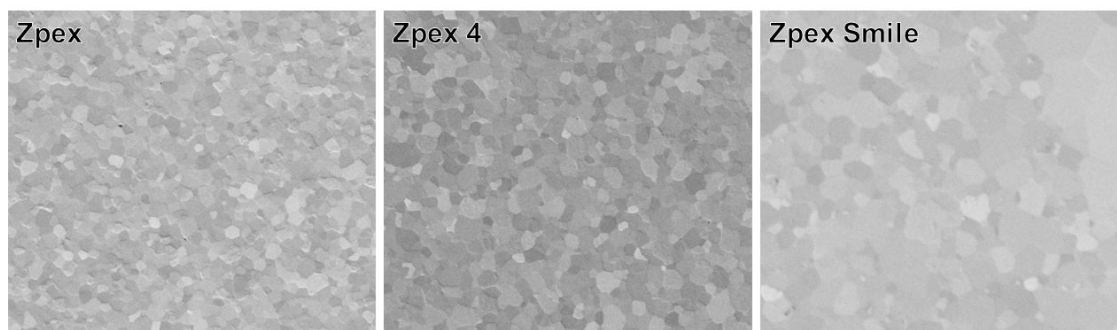


図 2: 高透光型ジルコニアの微小構造解析の結果

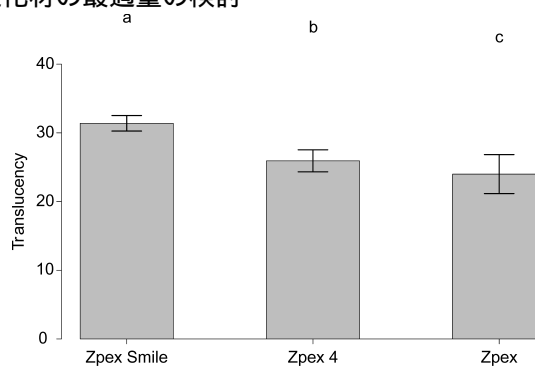


図 1: 透光性試験の結果

(2) 表面処理を施した高透光型ジルコニアの結晶構造および物性の解析

TPの結果を図3に示す。一元配置分散分析とTukeyの多重比較の結果、KATANA UTMLが有意に最も高いTP値を示し、次いでKATANA STML、Zpex Smileとなり、KATANA HTは有意に最も低いTP値を示した。

図4に結晶構造解析の結果を示す。XRDによる解析の結果、立方晶の含有率はKATANA UTMLで約70wt%、KATANA STMLとZpex Smileで約60wt%、KATANA HTでは約40wt%であった。サンドブラスト後には、いずれの高透光型ジルコニアにおいても立方晶と正方晶の含有量が減少し、菱面体と単斜晶の割合の増加が認められた。

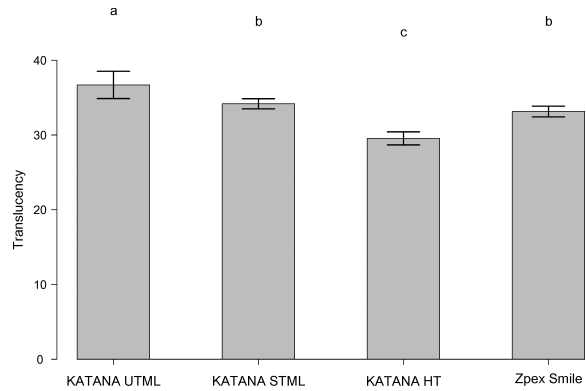


図3: 高透光型ジルコニアの透光性の結果

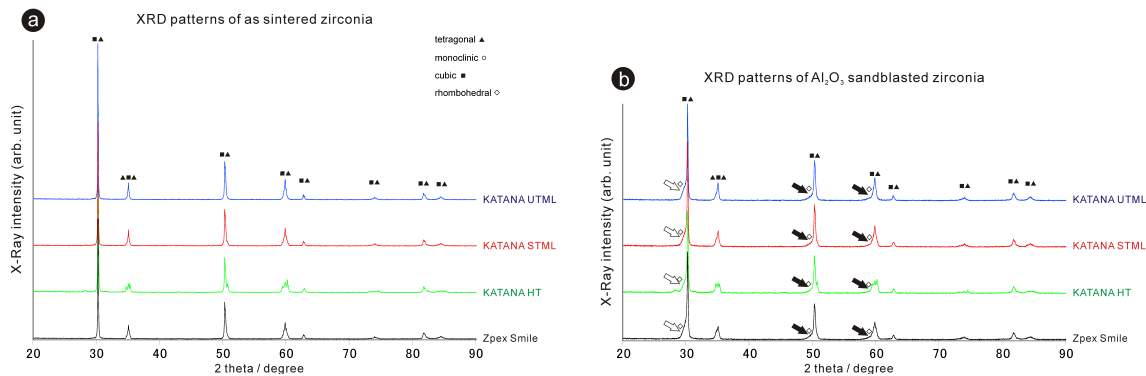


図4: アルミナサンドブラスト前後のXRD解析の結果。

三次元レーザー顕微鏡による表面粗さの計測の結果、いずれの高透光型ジルコニアにおいてもアルミナサンドブラスト後に有意に表面粗さが増加した。

マイクロラマン分光器によるジルコニア表面の残留応力解析の結果、サンドブラスト後には表面の圧縮応力が有意に増加している可能性が示唆された。

二軸曲げ試験の結果を図5に示す。焼成したままの状態では、KATANA HTが有意に高い二軸曲げ強さを示し、次いでKATANA STMLとZpex Smileとなり、KATANA UTMLは有意に低い二軸曲げ強さを示した。サンドブラスト処理によって、KATANA UTMLを除く高透光型ジルコニアにおいて、有意な二軸曲げ強さの増加が認められた。

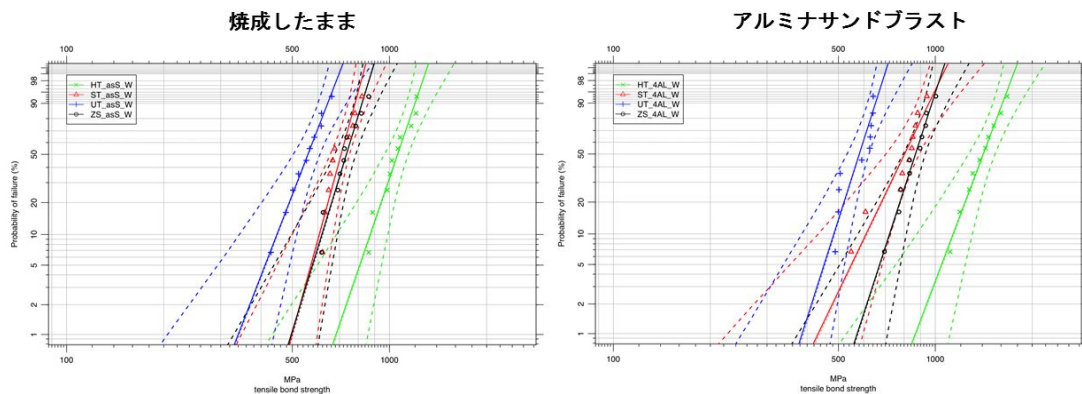


図5: 二軸曲げ試験におけるWeibull分析の結果。

本研究結果より、高透光型ジルコニアに対してアルミナサンドブラストを施すことにより、結晶組成が変化すること、表面粗さが有意に増加すること、表面に圧縮応力が生じること、二軸曲げ強さが増加する傾向にあることが明らかとなった。

(3) 積層型高透光型ジルコニアの試作

ZpexとZpex Smileの組み合わせで試作した積層型高透光型ジルコニア試料を図6に示す。冷間等方圧加圧処理を行ったにもかかわらず、各高透光型ジルコニアの収縮率の違いによって、試料の寸法が大きく変化してしまった。様々な条件での試作を試みたが、収縮率の違いを補正することは困難であり、高透光型ジルコニア粉末自体の組成を変化させ、積層する高透光型ジ

ルコニア粉末の焼成時の収縮率を一致させる必要性が明らかとなった。



図 6: 試作した積層型高透光型ジルコニア試料の一例。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Aung SSMP, Takagaki T, Lyann SK, Ikeda M, Inokoshi M, Sadr A, Nikaido T, Tagami J. Effects of alumina-blasting pressure on the bonding to super/ultra-translucent zirconia. Dent Mater. 2019. In press. 査読あり DOI: 10.1016/j.dental.2019.02.025

Shimizu H, Inokoshi M, Takagaki T, Uo M, Minakuchi S. Bonding Efficacy of 4-META/MMA-TBB Resin to Surface-treated Highly Translucent Dental Zirconia. J Adhes Dent. 2018. 20 (5): 453-459. 査読あり DOI: 10.3290/j.jad.a41330

Pongprueksa P, De Munck J, Inokoshi M, Van Meerbeek B. Polymerization efficiency affects interfacial fracture toughness of adhesives. Dent Mater. 2018. 34 (4): 684-692. 査読あり DOI: 10.1016/j.dental.2018.01.015

Inokoshi M, Shimizu H, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Nagaoka N, Zhang F, Vleugels J, Van Meerbeek B, Minakuchi S. Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia. Dent Mater. 2018. 34 (3): 508-518. 査読あり DOI: 10.1016/j.dental.2017.12.008

Thammarajruk P, Inokoshi M, Chong S, Guazzato M. Bonding of composite cements to zirconia: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. J Mech Behav Biomed Mater. 2018. 80 258-268. 査読あり DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.02.008

〔学会発表〕(計 12 件)

猪越正直, 清水春紀, 高垣智博, 水口俊介. 表面処理が前装用陶材・高透光型ジルコニア界面の破壊強度に与える影響. 第 37 回日本接着歯学会学術大会 2018.11.11 新潟

猪越正直, 野崎浩佑, 清水春紀, 水口俊介. 高透光型ジルコニアにおけるイットリア含有量が透光性と曲げ強さに与える影響. 第 72 回日本歯科理工学会学術講演会 2018.10.06 札幌

波多野恵太, 猪越正直, 清水畑誠, 宇尾基弘, 和田敬広, 高橋礼奈, 水口俊介. S-PRG フィラー含有義歯安定材の酸緩衝能の評価. 第 72 回日本歯科理工学会学術講演会 2018.10.07 札幌

清水畑誠, 猪越正直, 波多野恵太, 和田敬広, 高橋礼奈, 宇尾基弘, 水口俊介. イオン徐放性 S-PRG フィラー含有根面う蝕修復用セメントの酸緩衝能評価. 第 72 回日本歯科理工学会学術講演会 2018.10.07 札幌

Inokoshi M, Shimizubata M, Nozaki K, Takagaki T, Zhang F, Vleugels J, Van Meerbeek B, Minakuchi S. Sandblasting increases the flexural strength of highly translucent zirconia. 96th General Session and Exhibition of the IADR 2018.07.25 London

Shimizu H, Inokoshi M, Takagaki T, Minakuchi S. Discoloration of Highly Translucent Zirconia and Composite Resin. 96th General Session and Exhibition of the IADR 2018 2018.07.27 London

Shimizubata M, Inokoshi M, Wada T, Takahashi R, Uo M, Minakuchi S. Basic Properties of Novel S-PRG Contained Cement for Root Caries. 96th General Session and Exhibition of the IADR 2018.07.26 London

ナシリ ハンラー レイラ, 高垣智博, 猪越正直, 池田正臣, 二階堂徹, 田上順次. ジルコニアセラミックス接着前処理におけるカルボン酸系モノマーの効果. 日本歯科保存学会 2018 年度春季学術大会 (148 回) 2018.06.14 横浜

Zhang F, Van Meerbeek B, Inokoshi M, Vleugels J, Reveron H, Chevalier J. Zirconia ceramics for dental restorations: trade-off between strength, stability and translucency. 9th International Workshop on Interfaces, New Frontiers in Biomaterials 2018.04.18

Santiago de Compostela, Spain

清水春紀, 猪越正直, 高垣智博, 宇尾基弘, 水口俊介. 高透光型ジルコニアに対する 4META/MMA-TBB レジンの接着効果. 第 36 回日本接着歯学会学術大会 2017.11.26 東京

清水畑誠, 猪越正直, 和田敬広, 高橋礼奈, 宇尾基弘, 水口俊介. イオン徐放性 S-PRG フィラー含有根面う蝕修復用セメントの機械的強度と微細構造解析. 第 70 回日本歯科理工学会学術講演会 2017.10.15 新潟

Inokoshi M, Nozaki K, Takagaki T, Van Meerbeek B, Minakuchi S. Initial curing characteristics of composite cements under ceramic restorations. CED-IADR/NOF Oral Health Research Congress 2017 2017.09.22 Vienna

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。