

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K10239

研究課題名(和文) 高光透過性歯科用ジルコニアの機械特性・結晶構造・疲労挙動に関する網羅的分析

研究課題名(英文) Comprehensive analysis of high-translucent dental zirconia ceramics

研究代表者

稲垣 亮一 (Inagaki, Ryoichi)

東北大学・歯学研究科・講師

研究者番号：60260444

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、歯科臨床応用が進められている高光透過性ジルコニアの特性を網羅的に分析し、それぞれの材料の適応症例を検討するための科学的情報の集積を目的とした。ジルコニアに添加するイットリアの濃度を増加させることで光透過性が向上するため、歯科用高光透過性ジルコニアには4～6 mol%のイットリアが含まれている。イットリア濃度の増加に伴い、正方晶の割合が減少し、擬立方晶の割合が増加することが分かった。また、イットリア濃度が高いほど水熱劣化に対する耐性が向上し、劣化の原因となる単斜晶が生成されにくくなることを実証した。一連の研究を通して、歯科用高光透過性ジルコニアは十分な強度を有していることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歯科用CAD/CAMシステムの発展とともに、ジルコニアのソフトマシーニング加工方法が確立され、ジルコニア補綴装置が広く臨床応用されようになった。さらに、歯冠色を付与する技術および光透過性を向上させる方法が開発され、前装材料を用いずにジルコニア単独で補綴装置を作製する技法が普及してきている。本研究では、イットリア濃度を増加させて光透過性を向上させた新しいジルコニアの物性を調べ、歯科臨床にフィードバックするための情報を集積することを目的とした。分析の結果、イットリア濃度の増加に伴う結晶構造の変化によって強度が低下するものの、高光透過性ジルコニアは十分な強度を有していることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The present study aimed to investigate mechanical and microstructural properties of high translucent dental zirconia. The translucency of zirconia largely depends on the concentration of yttria, and as such, high translucent zirconia contained 4-6 mol% yttria. We demonstrated that the higher the yttria concentration, the larger amount of pseudo-cubic phase was generated in the zirconia. In addition, as the pseudo-cubic phase was more stable than tetragonal phase, the material with an increased concentration of yttria had higher resistance to hydro-thermal degradation. On the other hand, the increased yttria concentration decreased mechanical strength of the material. Overall, the high translucent zirconia possessed sufficient mechanical strength, even though it showed lower strength than conventional 3 mol% yttria-stabilized zirconia.

研究分野：歯科材料学

キーワード：ジルコニア イットリア 光透過性 機械的性質 結晶構造

## 1. 研究開始当初の背景

歯科用 CAD/CAM システムの発展とともに、ジルコニアのソフトマシーニング加工方法（半焼結体の切削後に完全焼結を行う方法）が確立され、ジルコニア補綴装置が普及してきた。一般的に歯科用されているのは、3 mol% イットリアで正方晶を準安定化させたジルコニア (3YZ) である。3YZ の特徴は、“応力誘起相変態強化機構”によって高強度および高破壊靱性を示すことである。この機構によって、微小クラック発生部（応力集中部位）で結晶相変態（正方晶 単斜晶）が起こり、相変態に伴う体積膨張の結果、圧縮応力が発生してクラックの進展を防ぐ。

3YZ の色調は歯冠色と異なり明度の高い白色であるため、補綴装置のフレームワークとしての臨床応用が進められてきた。近年、FeO<sub>2</sub> などの酸化物を微量添加することで歯冠色を付与する技術が確立されたため、前装用陶材（ポーセレン）を用いず 3YZ だけで製作する補綴装置（モノリシック・ジルコニア補綴装置）が臨床応用されるようになってきた。モノリシック・ジルコニア補綴装置は、ポーセレンの築盛を必要とせず、製作工程のほとんどが CAD/CAM で行われるため、従来のオールセラミック補綴装置に比べて安価で作製することが可能である。さらに、工業的に作製されたブロックから補綴装置を削り出すため歯科技工士の技術による影響は少なく均質な仕上がりとなるといった利点を有する。

これまでに我々の研究グループでは、薄型（0.5 mm 厚）のモノリシック・ジルコニアクラウンの大臼歯部への応用に関して研究を行ってきた<sup>1,2)</sup>。薄型モノリシック・ジルコニアクラウンは、従来の推奨厚み（1.5 ~ 2.0 mm）で製作したモノリシック・ニケイ酸リチウムクラウンよりも高い破折強度を示すため、大臼歯部での応用が可能であることが示唆されている。薄型クラウンを用いることで、生活歯への応用や、軸面高さを確保しにくい最後方臼歯部への応用が可能となる。しかしながら、3YZ の光透過性は、天然歯よりも低いため、高度な審美性を必要とする前歯部への応用に関しては課題が残っていた。そこで、3YZ の光透過性を向上させるために、イットリア含有量を増加させる方法が考案され、既に一部の材料の臨床応用が進められている。4 ~ 5 mol% イットリアを添加したジルコニア（4YZ, 5YZ）では、立方晶の割合が増加する。立方晶は粒子サイズが大きく、粒界での光の屈折、散乱、反射が減少するため光透過性が増す。従って、4YZ および 5YZ によるモノリシック補綴装置は前歯部への応用も可能とされている。

また、イットリア含有量を増加させることで、3YZ の欠点である“エイジング”の問題も解決できる。エイジングとは、ジルコニア特有の経年劣化であり、水分存在下で正方晶から単斜晶への相変態が徐々に起こり、最終的に強度が低下する現象である。イットリア含有量の増加により、単斜晶へと相変態しない立方晶が増加するため、エイジングが抑制される。一方で、応力誘起による結晶相変態も起こりにくくなるため、3YZ の特徴である“応力誘起相変態強化機構”が抑制され、強度や破壊靱性が低下する。このように、イットリア含有量の増加は、光透過性やエイジング耐性の改善をもたらすが、強度や破壊靱性を損なうことに繋がる。従って、4YZ や 5YZ の特性を十分に理解して、各症例に応じて材料選択を行うことが非常に重要となる。しかしながら、4YZ や 5YZ に関する学術的情報が不足しており、イットリア含有量の増加が歯科臨床的観点から許容できるのかどうかに関する包括的な検証が行われていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では、4YZ および 5YZ の機械的特性、結晶構造、エイジング耐性を網羅的に分析し、それぞれの材料の適応症例を検討するための科学的情報の集積を目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1) 3YZ, 4YZ, 5YZ の結晶構造解析

3YZ, 4YZ, 5YZ の歯科用ジルコニアの代表として、CopranZri (White Peaks)、CoproSupreme (White Peaks)、CoproSmile (White Peaks) を実験に用いた。ミリングマシン (K5, vhf) を用いて、各ジルコニアの CAD/CAM 用ディスクから、直径 15 mm、厚さ 1.3 mm の分析用円板状試料を削り出し、1500 で 90 分間焼成した (VARIO S400, Zuber Geratebau)。焼結体の表面を 15 μm の砥粒のダイヤモンド盤を用いて研削した。X 線蛍光分析 (XRF)、X 線回折分析 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、組成分析、結晶構造分析、粒子径分析を行った。また XRD 分析では、1 μm のダイヤモンド懸濁液とバフで研磨を行った試料も用いた。

### (2) 3YZ と 5YZ の機械的特性、エイジング耐性、結晶構造の分析

3YZ と 5YZ の歯科用ジルコニアの代表として、Lava Plus Zirconia (3M) と Lava Esthetic Zirconia (3M) を実験に用いた。各ジルコニアの CAD/CAM 用ディスクから 24.5 mm × 5 mm × 3 mm の板状試料を精密切断機 (Isomet 4000, Buehler) を用いて切り出した (各材料で 80 個ずつ作製)。切り出した試料をメーカー指示に従って 3YZ は 1450 で 2 時間、5YZ は 1500 で 2 時間焼成した (Lava Furnace 200, 3M)。エイジングによる影響を評価するために、各材料の半数 (40 個) に対して 134 で 50 時間のオートクレーブ処理を行った。その後、試料の曲げ強度を 3 点曲げ試験によって評価し、Weibull プロットを用いて解析した。さらに XRD と SEM

を用いて、結晶構造および微細構造の分析を行った。

### (3) サンドブラスト処理が5YZの結晶構造や表面硬さに及ぼす影響の評価

5YZの歯科用ジルコニアの代表としてLava Esthetic ZirconiaとKatana UTML (Kuraray/Noritake)を用いた。ミリングマシン(K5, vhf)を用いて、各ジルコニアのCAD/CAM用ディスクから分析用円板状試料を削り出し、メーカー指示に従ってLava Esthetic Zirconiaは1500で2時間、5YZは1550で2時間焼成した(VARIO S400, Zubler Geratebau)。焼結後の試料サイズは、直径14.2 mm、厚さ1.2 mmとなった。試料表面を最終的に1 μmのダイヤモンド懸濁液とパフを用いて研磨した。研磨後の試料を次の4群に分けた：追加処理なしのコントロール(C)、サンドブラスト処理(S)、オートクレーブ処理(A)、サンドブラスト処理後にオートクレーブ処理(S+A)。サンドブラスト処理は、50 μmアルミナ粒子を用いて、0.2 MPaで行った。オートクレーブ処理は134で50時間行った。各群の試料の組成、結晶構造、硬度をXRF、XRD、ビッカース硬度計を用いて分析・測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 3YZ, 4YZ, 5YZの結晶構造解析

XRFの結果を表1に示す。

CopranZri、CupraSupreme、CupraSmileのイットリア含有量が3.3 mol%、4.4 mol%、5.8 mol%であり、それぞれ3YZ、4YZ、5YZと分類できる材料であることを確認した。XRD分析で得られたディフラクトグラムを図1に示す。いずれの材料においても $2\theta = 30^\circ$ 付近でジルコニアの正方晶あるいは

表1. 実験に用いたジルコニアの組成

			ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3YZ CopranZri	mol%	Ave	95.283	3.316	1.046	0.355
		SD	0.228	0.151	0.123	0.045
4YZ CupraSupreme	mol%	Ave	94.394	4.416	1.109	0.081
		SD	0.056	0.037	0.058	0.024
5YZ CupraSmile	mol%	Ave	91.868	5.843	1.064	0.066
		SD	0.171	0.037	0.076	0.024

立方晶(擬立方晶)に由来するメインピークが認められた。また、研削試料ではピーク基部においてブロードな別のピークの存在が確認された(図中の矢印)。ディフラクトグラムをリートベルト法で精密化して解析した結果、このピークは菱面体晶に由来するものであることが示唆された。一方、表面を研磨した試料ではこのピークは認められなかったため、研削による機械的な表面処理によって菱面体晶が生成されたと考えられる。また、イットリア含有量にかかわらず、いずれの試料も正方晶と擬立方晶(立方晶に近い正方晶)を含んでいることが示唆された。この分析結果は先行研究の報告と合致するものである<sup>3)</sup>。研磨試料における正方晶と擬立方晶の比率は、3YZでは20.4 : 79.6、4YZでは42.2 : 57.8、5YZでは78.2 : 21.8となり、イットリア濃度の増加に伴って擬立方晶が増加することが分かった。SEM分析の結果、3YZ、4YZ、5YZの平均粒子径は、0.37、0.36、0.72 μmであり、5YZにおいては粒子の有意な増大を認めた(図2)。

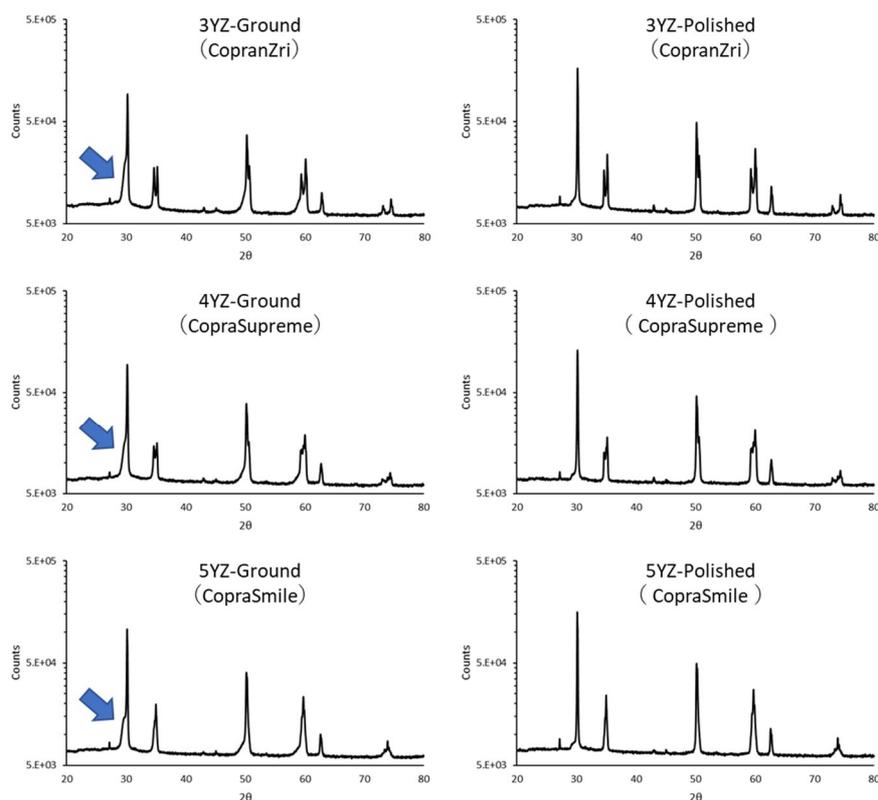


図1. 3YZ, 4YZ, 5YZのX線回折パターン

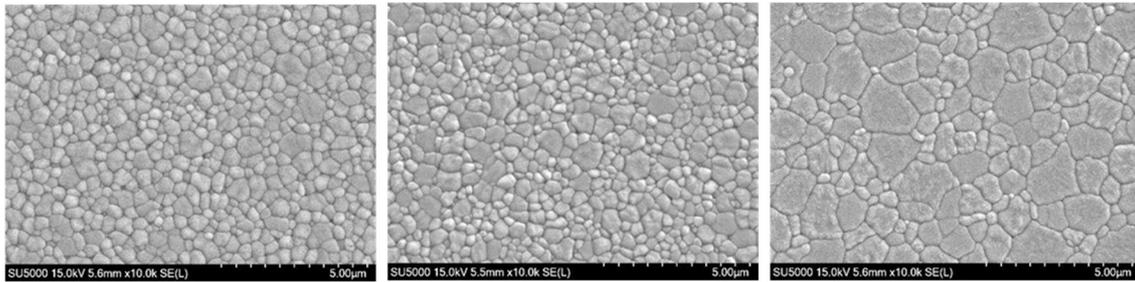


図2. 3YZ, 4YZ, 5YZのSEM画像

(2) 3YZ と 5YZ の機械的特性、エイジング耐性、結晶構造の分析

3YZ と 5YZ の 3 点曲げ試験の結果を基に作製した Weibull プロットを図 3 に示す。解析結果より、強度分布における代表値 (characteristic strength) はオートクレーブをしていない 3YZ と 5YZ では 946 MPa と 623 MPa であり、オートクレーブを行った 3YZ と 5YZ では 923 MPa と 580 MPa となった。3YZ

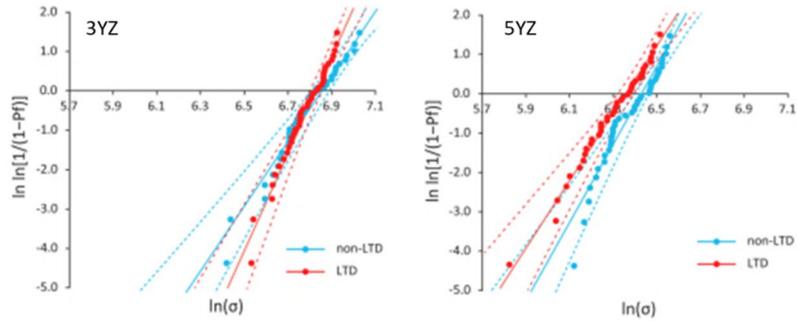


図3. 曲げ強度のWeibullプロット

に対するオートクレーブの有意な影響は認められなかったが、5YZ においてはオートクレーブにより曲げ強度が有意に低下することが分かった。XRD の結果、オートクレーブによって 3YZ では 66.3%、5YZ では 8%の単斜晶が生成されることが分かった。3YZ では、試料表面に単斜晶の層が認められるのに対して、5YZ で単斜晶の生成がスポット形成されていることが分かった (図 4)。5YZ ではこの点在している単斜晶が破折起点となり曲げ強度が低下したと考えられる。一方、3YZ では、単斜晶の下部に存在する健全な結晶相が応力誘起相変態強化機構を発揮し、薄い単斜晶の層 (約 6 µm) の生成による強度低下の影響を打ち消した可能性が考えられる。

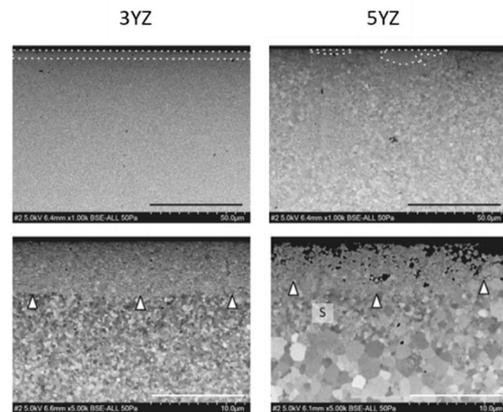


図4. SEMを用いた単斜晶の分析

(3) サンドブラスト処理が 5YZ の結晶構造や表面硬さに及ぼす影響の評価

XRF の結果、Lava Esthetic Zirconia と Katana UTML ではイットリア含有量が異なることが分かった。前者では 5.1 mol%、後者では 6.4 mol% となり、Katana UTML は 6YZ であることが分かった。XRD とそれに引き続くリートベルト解析の結果を表 2 に示す。各材料の C の結晶組成を比較すると正方晶と擬立方晶の比率が異なっていることが分かった。これは、イットリア含有量の違いによるものと考えられる。どちらの材料においてもサンドブラスト処理は菱面体晶を増加させ、オートクレーブ処理は単斜晶を増加させることが分かった。また、両方の処理を行った場合はオートクレーブ単独処理よりもわずかに単斜晶が増加することが分かった。この結果は、サンドブラストによる表面損傷が単斜晶の生成を促進させる可能性を示唆するものである。ピッカース硬度測定の結果を図 5 に示す。ピッカース硬度はどちらの材料においてもサンドブラスト処理により増加することが分かった。これは、正方晶や擬立方晶よりも結晶サイズが大きい菱面体晶が生じることで材料表面に圧縮応力が生成されたためと考えられる。

表2. リートベル解析による結晶相の定量分析結果

Material		Lava Esthetic Zirconia															
Group		C				S				A				S+A			
Phase		<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>
Fraction	Ave	65.7	32.0	2.3	0.0	40.0	23.8	36.0	0.2	68.8	24.2	4.2	2.8	37.1	21.7	37.1	4.1
(mass%)	SD	1.1	0.7	1.4	0.0	0.5	1.7	1.4	0.1	0.7	0.8	0.5	0.3	0.5	1.8	1.0	0.4

Material		Katana UTML															
Group		C				S				A				S+A			
Phase		<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>	<i>t'</i>	<i>t</i>	<i>r</i>	<i>m</i>
Fraction	Ave	80.9	13.3	5.7	0.0	56.1	8.0	35.7	0.1	83.1	10.4	5.5	0.9	57.5	5.0	35.6	1.9
(mass%)	SD	2.1	0.7	2.8	0.0	2.7	0.7	2.1	0.0	1.8	1.3	3.2	0.1	0.7	0.9	0.5	0.0

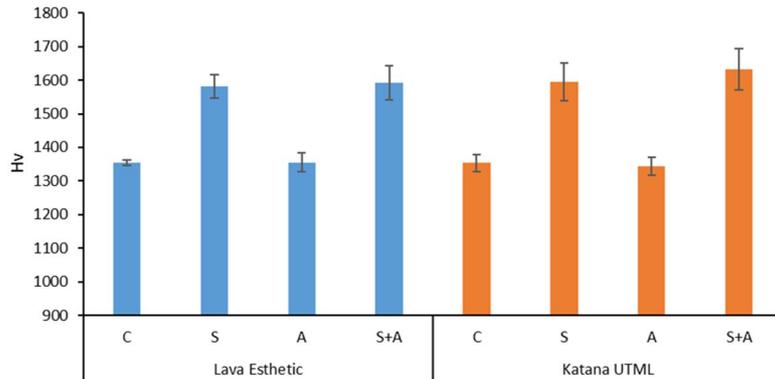


図5. ビッカース硬度測定結果

以上の一連の研究により、わずかなイットリア含有量の差がジルコニアの機械的特性や結晶構造に大きな影響を与えることが改めて確認された。3YZ に比べて 5YZ の曲げ強度は劣るものの、他の歯科用セラミックスと同等かそれ以上であり、前歯部の単冠や短いブリッジに応用することに問題はないことが示唆された。しかしながら、本研究は材料学的な基礎試験の結果であるので、今後は単冠やブリッジといった臨床形態での強度試験や疲労試験が必要であると考えられる。

引用文献

- 1) Nakamura K, Harada A, Inagaki R et al. Acta Odont Scand. 73:602-608, 2015
- 2) Nakamura K, Harada A, Kanno T, Inagaki R et al. J Mech Behav Biomed Mater. 47:49-56, 2015
- 3) Kim HK. Materials (Basel). 13:1923, 2020

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Franco-Tabares S, Wardecki D, Nakamura K, Ardalani S, Hjalmarsson L, Stenport V, Johansson CB	4. 巻 65
2. 論文標題 Effect of airborne-particle-abrasion and polishing on novel translucent zirconias: Surface morphology, phase transformation and insights into bonding	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J Prosthodont Res	6. 最初と最後の頁 97-105
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2186/jpr.JPOR_2019_524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Harada A, Shishido S, Barkarmo S, Inagaki R, Kanno T, Ortengren U, Egusa H, Nakamura K	4. 巻 111
2. 論文標題 Mechanical and microstructural properties of ultra-translucent dental zirconia ceramic stabilized with 5 mol% yttria	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J Mech Behav Biomed Mater	6. 最初と最後の頁 103974
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmbbm.2020.103974.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nakamura K, Tarkeshi A, Niklasson A, Shishido S, Svanborg P, Barkarmo S, Ortengren U	4. 巻 125
2. 論文標題 Influence of crystalline phase transformation induced by airborne-particle abrasion and low-temperature degradation on mechanical properties of dental zirconia ceramics stabilized with over 5 mol% yttria	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J Mech Behave Biomed Mater	6. 最初と最後の頁 104890
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmbbm.2021.104890	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	中村 圭祐  (Nakamura Keisuke)  (30431589)	東北大学・歯学研究科・准教授    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スウェーデン	University of Gothenburg			