

平成22年 5月 10日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2006 ～ 2009
 課題番号：18390521
 研究課題名（和文）：オールセラミックレストレーション実現のためのジルコニア表面改質法の開発
 研究課題名（英文）：Development of surface modification method of zirconia for realization of all-ceramic restoration

研究代表者
 伴 清治 (BAN SEIJI)
 鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・教授
 研究者番号：10159105

研究成果の概要（和文）：

ジルコニアを応用したオールセラミックレストレーションを実現するためには、前装用陶材との結合力を高め、接着材との接着強さを高め、および生体適合性を高めるため、ジルコニアの表面改質が重要である。サンドブラスト処理、酸処理、シランカップリング処理、水熱処理、ガラスコーティングなどを施した表面と前装用陶材との接着試験、レジ系接着材との接着試験、細胞適合試験を行った。その結果、従来の歯科用セラミックとは異なる傾向が見られ、ジルコニアに特化した表面処理法の開発が示唆された。

研究成果の概要（英文）：

To realize all-ceramic restorations applied with zirconia, it is important of development of surface modification method for zirconia in order to improve the bonding strength to veneering porcelains, the bonding strength to cements, and biocompatibility. Bonding strength of zirconia with surface treatment such as sandblasting, acid etching, silane coupling, hydrothermal treatment, and glass coating were determined to the veneering porcelains and resin cements, and their biocompatibility were evaluated. The results demonstrated that zirconia showed different behavior from those of conventional dental ceramics. It indicates that new surface treatment method specialized to zirconia should be developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度			
2006年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
2007年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴理工系歯学

キーワード：材料加工・処理、生体材料、歯学、セラミックス

1. 研究開始当初の背景

高密度焼結のジルコニア (ZrO_2) は高い靱性を示し、オールセラミックレストレーションとして利用されている。ジルコニアは結晶相転移による亀裂(クラック)の進展防止によって、その高靱性が達成されている。しかし、光透過率が低いため、コアとして利用され、その上に審美性の前装用陶材を築盛する必要がある。このとき、コアのジルコニアと前装用陶材との結合力を高めるため、機械的な嵌合を作る必要があり、現状ではサンドブラストが用いられている。しかし、十分な接着強度が安定的に得られていない。この表面改質は前装用陶材との結合だけでなく、歯質との接着においても重要な因子である。ジルコニア表面の表面改質は、ジルコニアの歯科臨床への応用拡大にとって、不可欠の命題である。

2. 研究の目的

本研究はジルコニア製コアの新しい表面改質法を開発し、審美性及び機械的信頼性の高いオールセラミックレストレーションを実現するための周辺技術を確認することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 表面結晶相

ジルコニアの表面特性の基礎研究のために、ジルコニア表面へのサンドブラストと熱処理による結晶相への影響を検討した。また、破壊靱性への影響も検討した。用いるジルコニアは従来から用いられているイットリア安定化型正方晶ジルコニア (Y-TZP) とセリア安定化型正方晶ジルコニア・アルミナ・ナノ複合体 (NANOZR) の2種を用いた (図1)。

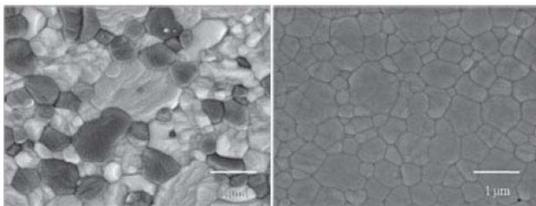


図1 NANOZR (左) とY-TZP (右) のSEM写真

(2) 化学的性質

化学的性質、すなわち酸との反応性を検討した。フッ酸、塩酸、硫酸、リン酸溶液に浸漬し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で表面状態を観察し、侵食状況を評価した。

(3) 生物学的性質

ジルコニア表面の生物学的特性評価はMC3T3-E1細胞のMTT Assayを中心に、純チタンおよびアルミナを比較として用い、表面粗さの影響を検討した。さらに、インテグリン $\alpha 5$ 、 $\beta 1$ の発現、アクチン染色を行い、ジルコニアの生体適合性を評価した。

(4) 表面活性化処理

ジルコニア表面にガラスコーティング技術を用いて、ハイドロキシアパタイト (HA) 相を生成した。まず、ジルコニアに、特殊ガラスを塗布・焼成し、次にHA含有量を変えたガラス混合物を塗布・焼成し、最表層は酸処理によりガラスを溶解し、HAのみが露出した生体活性層を設けた。HAはガラス層により強固に保持され、しかも表層は無数の空孔を有し、生体骨との接合に適する適用範囲の広い生体活性セラミック複合体を試作した。

さらに、ハイドロキシアパタイト (HA) 相を含むガラスを新しく合成した。まず、ジルコニアに、この特殊ガラスを塗布・焼成し、次に表面を研磨し、表層は空孔、HA粒子、リン酸カルシウム塩ガラスからなるコーティング被膜を製作した。In vitroにおけるアパタイト形成能を評価した。

(5) 接着強さ

サンドブラスト処理、熱処理、水熱処理、シラン処理したジルコニアとレジ系接着材との接着性をせん断接着試験で評価した。

サンドブラスト処理、熱処理したジルコニアと前装陶材との接着試験は、ISO9693の方法およびせん断接着試験による方法を実施した。せん断接着試験では、試料製作の容易なマイクロテンシルテストを試した。また、従来のボタン形状のせん断接着試験を行った。

4. 研究成果

(1) 表面結晶相

サンドブラストにより、正方晶から単斜晶ジルコニアに相変態し（図2）、熱処理により単斜晶から正方晶に回復することを実証した（図3）。また、低温劣化への影響も検討した（図4）。

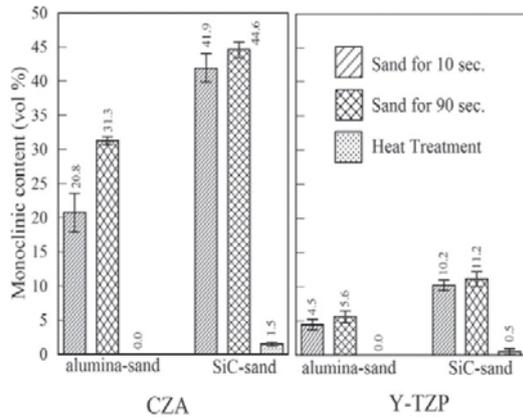


図2 NANOZR（左）とY-TZP（右）のサンドブラストおよび熱処理後の単斜晶含有量

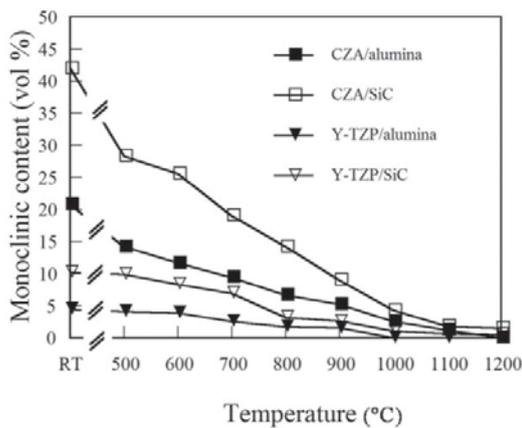


図3 熱処理温度による単斜晶含有量の変化

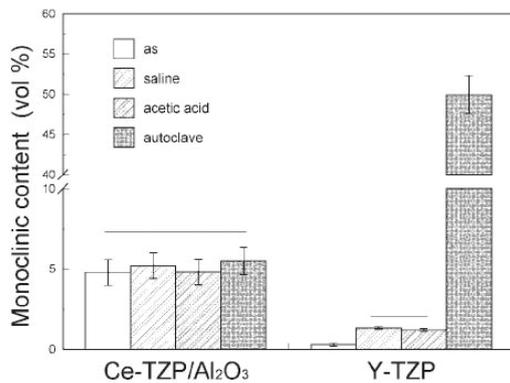


図4 各種環境下での単斜晶の析出

(2) 化学的性質

表1に示すように、フッ酸には溶解したが、塩酸、硫酸、リン酸には高濃度で加温しても侵食は認められなかった。

表1 各種酸に浸漬後の表面変化

×:肉眼で変化の認識可能
△:SEM観察で変化の認識可能
○:変化無し

Acid	Conc (%)	Time (min)	Temp (°C)	Y-TZP	NANOZR
HF	24	10	RT	×	×
		60		×	×
	12	10		△	△
		60		×	×
	6	10		△	△
		60		×	×
HNO ₃	30	60	60	○	○
HCl	18			○	○
H ₂ SO ₄	48			○	○
H ₃ PO ₄	42			○	○

(3) 生物学的性質

表面粗さは、細胞増殖性や分化能に影響を与えたが、材質による差は認められず、ジルコニアはアルミナおよびチタンと同様に、生体不活性材料であることを確認した（図5）。

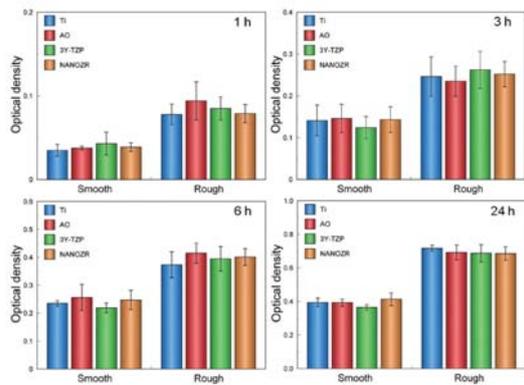


図5 MC3T3-E1細胞の接着数の比較

さらに、インテグリン α_5 、 β_1 の発現（図6、7）、アクチン染色（図8）においても、材料間に顕著な相違は認められず、ジルコニ

アはアルミナおよびチタンと同等の生体適合性、すなわち同様の生体不活性であることが確認された。また、表面が粗雑である方が生体適合性は良好であることも同様であった。

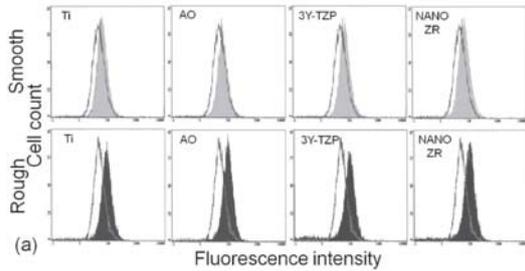


図6 インテグリン α_5 の発現の比較

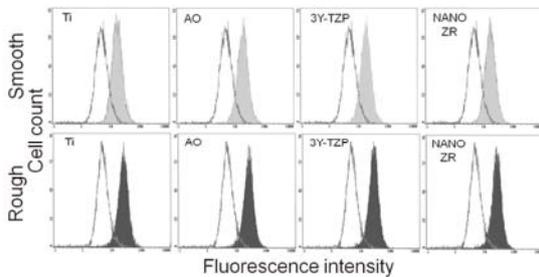


図7 インテグリン β_1 の発現の比較

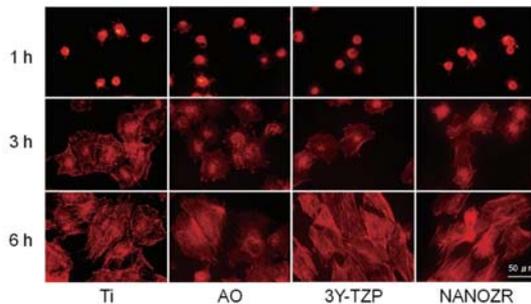


図8 アクチン染色の比較

(4) 表面活性化処理

ジルコニア表面にガラスコーティング技術を用いて、ハイドロキシアパタイト (HA) 相を生成した。まず、ジルコニアに、特殊ガラスを塗布・焼成し、次にHA含有量を変えたガラス混合物を塗布・焼成し、最表面層は酸処理によりガラスを溶解し、HAのみが露出した生体活性層を設けた。HAはガラス層により強固に保持され、しかも表面は無数の空孔を有し、生体骨との接合に適する適用範囲の広い生体活性セラミック複合体を試作した(図9)。

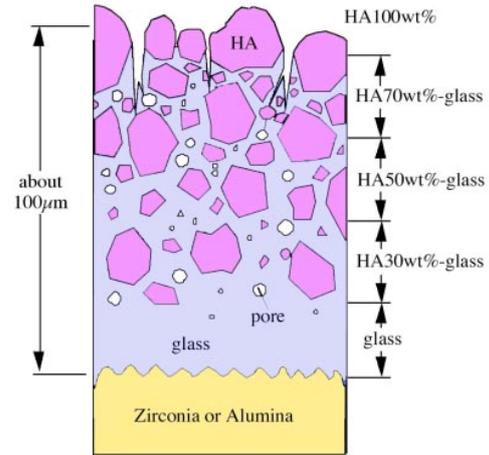


図9 HA含有ガラスコーティングジルコニアの構造模式図

さらに、ハイドロキシアパタイト (HA) 相を含むガラスを新しく合成した。まず、ジルコニアに、この特殊ガラスを塗布・焼成し、次に表面を研磨し、表面層は空孔、HA粒子、リン酸カルシウム塩ガラスからなるコーティング被膜を製作した。In vitroにおけるアパタイト形成能を確認した(図10)。

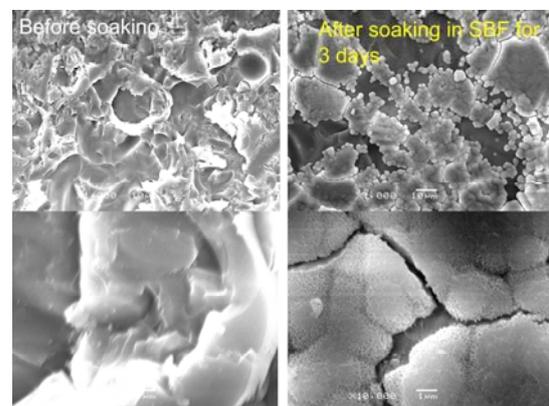


図10 HA含有ガラスコーティングジルコニアを疑似体液に3日間浸漬前後のSEM写真

(5) 接着強さ

ジルコニアと接着材との結合性評価では、シランカップリング処理の効果は確認できなかった。しかし、リン酸エステル系接着モノマーがジルコニアとの接着には有効であることを確認した。また、オートクレーブ処理により、接着強度が有意に低下する場合と向上

する場合があります、表面の水酸基の影響が大きいことが確認された (図11)。

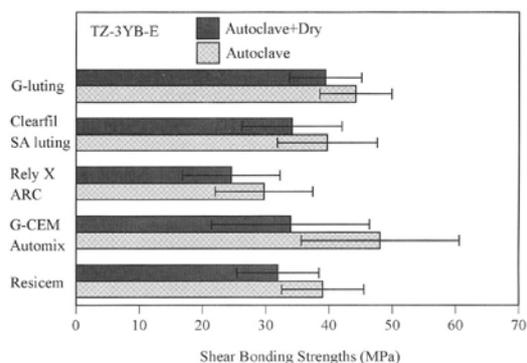


図11 オートクレーブ処理有無のY-TZPとレジジン系接着材との接着強さ

前装陶材との接着試験はISO9693の方法により行ったが、試料作製に熟練を要し、大量に試料を作製することは困難であった。しかし、マイクロテンサイルテストでは、バラツキが大きく結論を導くことが困難であった。ボタン状の陶材を従来のコンデンス法と新規プレス法で築盛し、接合強さを測定した場合、差は認められなかった (図12)。

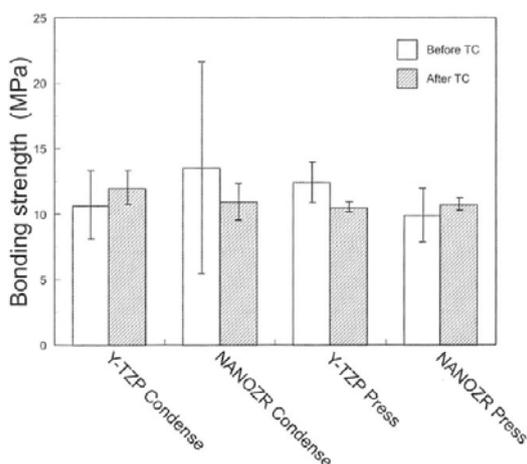


図 12 2種ジルコニアにコンデンス法とプレス法により築盛した前装陶材との接合強さ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 23 件)

- ①. Yamashita D, Machigashira M, Miyamoto

M, Takeuchi H, Noguchi K, Izumi Y, Ban S. Effect of surface roughness on initial responses of osteoblast-like cells on two types of zirconia. Dental Materials Journal 2009; 28(4): 461-470.

- ②. Ban S., Sato H., Suehiro Y, Nakanishi H, Nawa M. Biaxial flexure strength and low temperature degradation of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite and Y-TZP as dental restoratives. J Biomed Mater Res: B Appl Biomater 2008; 87B: 492-498.

- ③. Sato H., Yamashita D, Ban S. Relation between biaxial flexure strength and phase transformation of zirconia with surface treatments. J Ceram Soc Jpn 2008; 16 (1349): 28-30.

- ④. Yamashita D, Sato H., Miyamoto M, Machigashira M, Kanbara K, Ban S. Apatite coating on zirconia using glass coating technique. J Ceram Soc Jpn 2008; 116(1349): 20-22.

- ⑤. Sato H., Yamada K, Pizzotti G, Nawa M, Ban S. Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. Dent Mater J. 2008; 27(3): 408-414.

[学会発表] (計 66 件)

- ①. Ban S., Yamada K, Miyatake T, Noda M, Okuda Y, Nawa M. Bending and residual stress of zirconia induced by sandblasting. 22nd International Symposium on Ceramics in Medicine. Daegu, Korea, 2009. 10. 27.

- ②. Ban S., Minesaki Y, Takenouchi Y. Surface Change of Zirconia by Nd:YAG Laser

Irradiation. 86th General Session of the International Association for Dental Research, Toronto, Canada, 2008. 7. 5.

- ③. Ban S., Sato H., Nawa M, Suehiro Y, Nakanishi H. Effect of sintering condition, sandblasting, and heat treatment on biaxial flexure strength of zirconia. 20th International Symposium on Ceramics in Medicine, Nante, France, 2007.10. 24-26.
- ④. Ban S., Satoh H., Nawa M, Suehiro Y, Nakanishi H. Effect of sandblasting and heat treatment on biaxial flexure strength of the zirconia/alumina nanocomposite. 19th International Symposium on Ceramics in Medicine. Chengdu, China, 2006.10.10-13.
- ⑤. Ban S., Satoh H., Nawa M, Suehiro Y, Nakanishi H. Fracture strengths of all ceramic bridges fabricated from zirconia/alumina nano-composite. 84th General Session of the International Association for Dental Research. Brisbane, Australia, 2006.6.28.

[図書] (計 6 件)

- ①. 伴 清治 (分単). 第 1 章 オールセラミックスの可能性を開くジルコニア 1 理工学的特徴. 補綴臨床別冊 最新 CAD/CAM レストレーション, 三浦宏之・宮崎隆編, 医歯薬出版 (東京) 26-34, 2008
- ②. 伴 清治 (分単). Part 1 メタルフリーレストレーションと CAD/CAM 技工 4. メタルフリーレストレーションの歯科材料学. 歯科技工別冊 メタルフリーレストレーションと CAD/CAM 技工の最前線—インプラント時代のラボワークガイドブック, 医歯薬出版 (東京) 32-43, 伴 清治 (分単). Part 1 メタルフリーレストレーションと CAD/CAM 技工 4. メタルフリーレストレーションの歯科材料学. 歯科技工別冊 メタルフリーレストレーションと CAD/CAM 技工の最前線—インプ

ラント時代のラボワークガイドブック, 医歯薬出版 (東京) 32-43, 2007

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 生体適合性高強度セラミック複合材料とその製造方法
発明者: 伴 清治
権利者: 鹿児島大学
種類: 特許
番号: 特願 2006-286146
出願年月日: 平成 18 年 10 月 20 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伴 清治 (BAN SEIJI)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・教授
研究者番号: 10159105

(2) 研究分担者

蟹江 隆人 (KANIE TAKAHITO)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教
研究者番号: 70152791

有川 裕之 (ARIKAWA HIROYUKI)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教
研究者番号: 90128405

田中 卓男 (TANAKA TAKUO)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・教授
研究者番号: 40113584

門川 明彦 (KADOKAWA AKIHIKO)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教
研究者番号: 00169533

河野 博史 (KOUNO HIROSHI)
鹿児島大学・医学部・歯学部附属病院・助教
研究者番号: 20507165

佐藤 秀夫 (SATOU HIDEO)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教
研究者番号: 40507125