

機関番号：14401
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20592262
 研究課題名(和文) オールセラミックレストレーションに最適な多機能調和型ナノ複合セラミックスの開発
 研究課題名(英文) Development of New Nano-Composite Ceramics Suitable for All-Ceramic Restorations
 研究代表者
 中村 隆志 (NAKAMURA TAKASHI)
 大阪大学・大学院歯学研究科・准教授
 研究者番号：20198211

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、イットリア系部分安定型ジルコニア(Y-TZP)にシリカを微量添加した新しい材料を対象に加速劣化試験を行い、従来型Y-TZPとの比較を行うことである。50時間の加速試験後に、従来型Y-TZPでは強度が50～60%に低下したが、シリカ含有Y-TZPでは、強度低下は20%以下であった。劣化の指標となる単斜晶は、従来型Y-TZPでは5時間後に62.7%と大きく増加したが、シリカ含有ジルコニアは18.9%であり従来型のような大きな増加はみられなかった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to compare the degradation of a new silica doped Y-TZP material with that of conventional Y-TZP by using accelerated aging tests. The results of the accelerated tests revealed that after 50 hours of aging, the conventional Y-TZP samples had damaged surfaces that were weakened by 50 to 60%, while the silica-doped Y-TZP samples were only weakened by less than 20%. The monoclinic content of the conventional Y-TZP samples increased substantially to 62.7%, however, that of silica-doped Y-TZP samples was 18.9% after 5 hours of aging.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：歯科補綴学一般

1. 研究開始当初の背景

歯科用セラミックスの中でも、とくに高強度、高靱性の材料であるジルコニアは、CAD/CAM システムによる加工が不可欠となっている。歯科で一般に使用されているのは、イットリア系の部分安定型ジルコニア (Y-TZP) である。Y-TZP は高強度、高靱性であるが、低温でも湿潤な環境下では劣化が生じることが知られている¹⁾。そのため、Y-TZP を口腔内で長期間使用すると劣化が進み破折が起こる可能性がある。一方、Y-TZP に微量のシリカを添加させるとこの低温劣化が抑制されることが報告されており、シリカ含有ジルコニアを使用すれば口腔内で長期間にわたり、破折しにくいオールセラミック修復が行えることが予想される。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Y-TZP にシリカを微量添加した新しい材料で試料を作製し、加速劣化試験を行い、低温劣化による強度や結晶構造の変化を従来の Y-TZP と比較することである。さらに、このシリカ含有ジルコニアが歯科用に適した材料であることを確認することを目的とした。

3. 研究の方法

実験には市販の 3mol% のイットリアを含んだ Y-TZP (試料 Z, ZrO₂: 94.3wt%, Y₂O₃: 5.4wt%, Al₂O₃: 0.26wt%, SiO₂: 0.01wt%) (Tohso Co., Tokyo) および Y-TZP に Si を 0.2 mol% 添加した新しい材料 (試料 S, ZrO₂: 93.94wt%, Y₂O₃: 5.36wt%, Al₂O₃: 0.26wt%, SiO₂: 0.41wt%) の 2 種類のジルコニア粉末を使用した。両材料ともに 1400°C、1450°C、1500°C の各温度で焼結した。これらを 20 mm × 4 mm × 1.2 mm (厚み) になるように加工した後、ダイヤモンドディスクで研磨して試料とした。この試料を、対照群と劣化群とに分けた。試料数は各群 7 本とした。劣化群の試料は、テフロン製の内管およびステンレス製の外管で構成される分解容器内で蒸留水に浸漬し、低温乾燥機を用いて 200°C、2 気圧で 50 時間の加速劣化試験を行った。歯科用セラミックスの規格である ISO6872 に基づいた 3 点曲げ試験、そして X 線回折による結晶構造の評価を行った。X 線回折の結果から、Garvie と Nicholson の方法により単斜晶の割合を計算した。

また、強度の計時的な変化を調べるために、1450°C で焼結した試料 Z 及び試料 S を使用して、200°C、2 気圧の水中で、先と同様に 5、10、20、40 時間の加速劣化試験を行った後に、3 点曲げ試験を行った。X 線回折により、各試験時間の試料の評価を行い、単斜晶の割合を計算した。試料数は各条件で 7 本とした。加速試験を 40 時間行った試料 S 及び Z の破

断面を SEM 観察し、画像上で劣化層の深さをそれぞれ合計 60 点計測して平均値を求めた。

さらに、歯科用セラミックスとしての適正を確認するため、ISO6872 に従い、試料 Z および S の化学溶出性および放射性を計測した。化学溶出性の測定には、1450°C で焼結後に 40x40x10 mm の大きさに加工した試料を使用し、80°C の 4% 酢酸溶液に 16 時間浸漬し質量の変化を計測した。また、放射性測定試験では、粉体状にした試料 50g に対してガンマ線スペクトルを測定した。

4. 研究成果

加速試験前に、試料 S で平均 1010~1050 MPa、試料 Z では平均 1160~1200 MPa の曲げ強度が得られた。1400°C、1450°C、1500°C のいずれの焼結温度でも試料 S の強度は試料 Z よりも有意に大きかった ($P < 0.01$)。50 時間の加速試験後、試料 Z では、強度が 50%~60% 低下し、380~520 MPa になった (図 1)。ただし、1400°C 及び 1450°C で焼結すると、試料表面が損傷したため、得られた強度の値は参考値として考えなければならない。1500°C で焼成した試料は粉々になったため強度測定ができなかった。一方、試料 S の場合も加速試験後にいずれの焼結温度でも強度は劣化前に比べ低下した。しかしながら、1450°C 及び 1500°C で焼成した試料 S は、加速試験後も 950 MPa 以上の値を示し、強度の低下は 20% 以下であった。X 線回折により、加速試験後はいずれの試料でも単斜晶が増加することが示された。試料 Z の場合、加速試験後に最も強度の高かった 1450°C で焼成した試料の単斜晶は 78% であり、同じ 1450°C で焼成した試料 S (47%) よりはるかに単斜晶の割合が高かった。

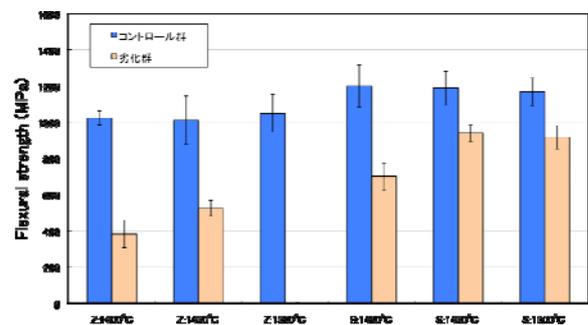


図 1 加速試験前と 50 時間試験後の曲げ強度

劣化時間を変化させた実験では、いずれの時間においても、試料 S の強度が試料 Z の値を上回り、両者の間には有意差が認められた ($P < 0.01$)。試料 S の強度は、加速試験前と、5、10、20 時間後の値に有意差は認められなかった。一方、試料 Z の強度は加速試験前と、

5, 10 時間後の値に有意差はみられなかったが、劣化時間が 20 時間以上になると強度は有意に低下 ($P < 0.05$) しただけでなく、40 時間以上では試料の損傷がみられた。

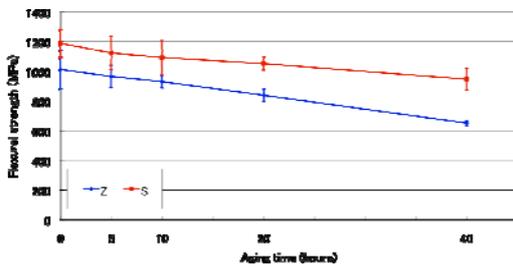


図2 異なる劣化時間における試料の強度

また、2 種類の試料ともに劣化時間が長くなると、単斜晶の割合が増加した。試料 Z では、加速試験前に 8.6%であった単斜晶が、5 時間では 62.7%に大きく増加したが、10 時間から 50 時間では 67-78%と変化は小さかった (図 3)。試料 S では加速試験前に 7.4%であった単斜晶が、5 時間では 18.9%、10 時間では 32.1%と徐々に増加した。20~50 時間劣化させても試料 S の単斜晶は 44.9 から 47.8%であり大きな変化はなかった。加速試験を 40 時間行った試料の破断面の SEM 像から求めた劣化層の深さは、試料 Z で平均 36.7 μm 、試料 S で平均 12 μm であった。

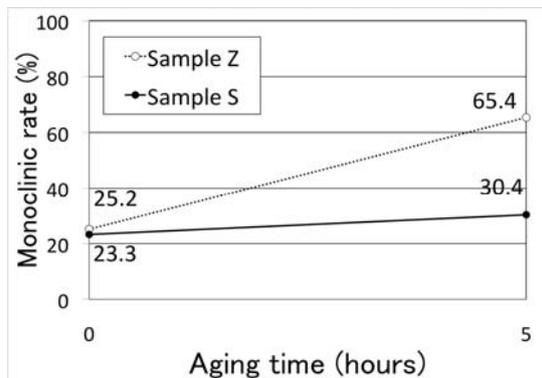


図3 異なる劣化時間における単斜晶の割合

化学溶出性を調べた結果、試料 Z、試料 S ともに質量の減少は $0.0 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、ISO6872 の基準 ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下) を満たした。放射能濃度に関しても、両試料ともに、ISO6872 の基準 ($1.0 \text{Bq}/\text{g}$ 以下) を満たした。

本実験では、従来型の Y-TZP として市販のジルコニアパウダーを焼結した材料を使用した。実際の歯科臨床で使用されている Y-TZP はメーカーにより少しずつ組成に違いはあるが、ジルコニアやイットリアの含有量など基本的な部分はほぼ同じと考えられる。

また、試料 S は、通常の Y-TZP にシリカをわずかに ($0.2 \text{mol}\%$) 含有させた材料である。予備実験で、試料 S を完全焼結させて製作したジルコニアブロックは、市販の歯科用 Y-TZP ブロックと同様に CAD/CAM システムにより切削加工できることを確認した。Y-TZP の焼結温度は $1350\text{--}1550^\circ\text{C}$ が用いられており、この実験では、試料に対して、 1400°C 、 1450°C 、 1500°C の 3 種の焼結温度を設定した。いずれの試料でも 1000MPa 以上の曲げ強度が得られ、市販の歯科用 Y-TZP と同様の強度をもつことが示された。試料 S のほうが試料 Z よりも 10% 程度高い曲げ強度をもつのはシリカ含有の影響と思われた。

200°C 水中で 50 時間の加速劣化試験後に、試料 S は劣化前と同じ形態を保っていたが、試料 Z は劣化が著しく試料自体の損傷がみられた。とくに 1500°C で焼結した試料 Z は劣化により粉々になっていた。試料 S では加速試験後の強度は 1400°C で焼結したものが最も低く、 1450 から 1500°C で焼結すると強度低下が少なくなることが明らかとなった。劣化の程度の指標となる単斜晶の割合は、試料 Z の場合、粉々になったものを除くと 78-82%であった。種々の加速試験により、Y-TZP の単斜晶の割合は、 121°C 190 時間で 81%、 134°C 12 時間で 80%といった報告があり、今回の 200°C 50 時間の試料 Z と同じような値であった。劣化温度や時間が異なっても劣化後の単斜晶の割合に相違がないのは、劣化時間を長くしても単斜晶が約 75%以上になると、それ以上の大きな増加はなくプラトーになることによるものと考えられた。一方、 1450°C で焼結した試料 S は単斜晶の割合が最も低く 47%であり、試料 Z に比べはるかに劣化しにくい性質をもつことが示された。

最初の実験における強度、単斜晶の割合から、試料 Z、試料 S ともに 1450°C で焼結したものは劣化が少ないと考えられたので、 1450°C で焼結した試料を用い、劣化時間を変化させて検討を行った。劣化時間が長くなると、両方の試料ともに強度が低下する傾向がみられたが、試料 S では 20 時間まで、試料 Z で 10 時間まで、加速試験前の強度との間で有意差はみられなかった。Y-TZP に関しては、切削やサンドブラスト処理により単斜晶が増加しても強度は上昇する場合があることが報告されている。劣化の初期にはこの場合と同様に単斜晶は増加するが強度は低下しない状況があったことが推察された。ただし、正方晶から単斜晶への相転位は体積増を伴うため、単斜晶がある程度以上増えると表面が粗くなり、破折の危険性は上昇するものと思われた。

劣化時間が 5 時間であっても、試料 Z では劣化の指標である単斜晶の割合が 62.7%ま

で大きく増加し、急激に劣化が進むことが示された。人工関節などの外科インプラント用材料としての Y-TZP に関する最新の ISO 規格 (ISO 13356:2008) によると、134°C 2 気圧で 5 時間の加速試験後に単斜晶の割合が 25% 以下であれば許容されることが定められている。今回使用した試料 S は 134°C よりも高い 200°C で 5 時間の加速試験を行った後の単斜晶の割合が 18.95% であることから、インプラント材料としての基準を十分満たしているものと思われた。40 時間劣化させた試料の観察により、劣化深度は試料 Z で 37 ミクロン、試料 S で 12 ミクロンであり、従来型の Y-TZP に比べて試料 S では劣化がはるかに進みにくいことが示された。

Y-TZP に少量 (0.5wt%) のシリカを含有させると、微細構造が変化し、ジルコニア粒子が少し丸みを帯びることにより内部応力が減少しクラックが発生しにくくなって低温劣化が抑制されることが報告されている。本実験の試料 S でも、同じようにジルコニアの微細構造に変化が生じ、低温劣化の抑制につながったことが推察された。また、Y-TZP の劣化は ZrO₂ の結晶粒界に H₂O が入り、加水分解により進んでいくものと思われるが、試料 S の場合はジルコニアの結晶粒界にシリカが存在することにより粒界での拡散が抑えられ加水分解が起こりにくくなることも、低温劣化が抑制された理由と考えられた。

歯科分野でも、低温劣化しにくい材料としてアルミナとセリア系ジルコニアのコンポジット材料が実用化されている。この材料は、通常の Y-TZP よりも靱性値が高く、劣化しにくい性質をもっている。しかしながら、このコンポジット材料は、アルミナの微粒子を多く含むため透過性がほとんどないので審美性が重視される部位では使いにくい。今回の実験で使用したシリカ含有ジルコニアは、耐磨耗性に優れた材料であることが報告されている。

このシリカ含有ジルコニアは、少量のシリカ以外は、通常の Y-TZP と同じ組成をもち、歯科用セラミックスに関する ISO6872 で定められた化学溶出性と放射能濃度をクリアしていたことから、劣化しにくいジルコニアとして歯科の臨床に有用な材料となる可能性があるものと思われた。

参考文献

1) Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc* 1995; 15: 485-502.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 4 件)

① Nakamura T, Usami H, Nishida H, Sekino T, Yatani H et al.: The effect of adding silica to zirconia's tendency to degrade at low temperatures. *Dent Mater J* 30, 2011 in press. (査読: 有)

② Nakamura T, Wakabayashi K, Nishida H, Yatani H et al. (2010): Mechanical properties of new self-adhesive resin-based cement. *J. Prosthodont. Res.* 54, 59-64. (査読: 有)

③ Nakamura T, Nishida H, Sekino T, Tang H, Yatani H. (2010): Ceria-stabilized zirconia/alumina nanocomposite suitable for electrophoretic deposition in the fabrication of dental restorations. *Ceramic Transactions* 210, 407-412. (査読: 有)

④ Nakamura T, Wakabayashi K, Nishida H, Yatani H, et al. (2009): Tensile bond strength between tooth-colored porcelain and sandblasted zirconia framework. *J. Prosthodont. Res.* 53, 116-119. (査読: 有)

〔学会発表〕 (計 12 件)

① 関野徹, 中村隆志, 宇佐美博文, 西田尚敬, 大西宏司, 田中俊一郎: 歯科用材料に最適な多機能調和型ジルコニアセラミックスの創成と特性. 第 10 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 2010 年 12 月 1 日, 仙台市.

② Nishida H, Sekino T, Nakamura T, Usami H, Yamamoto K et al.: Making CaTiO₃ nano-tubes inducing osteoblast activation by hydrothermal synthesis. The 3rd International Congress on Ceramics. November 14-18, 2010, Osaka, Japan.

③ Usami H, Nakamura T, Nishida H, Sekino T, Yatani H et al.: Characteristics of silica-contained Y-TZP during low-temperature aging. The 3rd International Congress on Ceramics. November 14-18, 2010, Osaka, Japan.

④ 湯学華, 中村隆志, 宇佐美博文, 矢谷博文: ジルコニア用陶材の焼成回数が水熱腐食に及ぼす影響. 平成 22 年度日本補綴歯科学会関西支部学術大会, 2010 年 11 月 13-14 日, 吹田.

⑤ 若林一道, 中村隆志, 矢谷博文他: ハイスピードカメラを用いたオールセラミッククラウン破折時の動的挙動分析. 第 21 回日本歯科審美学会学術大会, 2010 年 8 月 27-29 日, 岩手.

⑥ Nakamura T: Current dental ceramics and their clinical applications. 11th Biennial Meeting of Asian Academy of Aesthetic Dentistry, May 14-17, 2010, Kuala Lumpur, Malaysia.

⑦ 中村隆志: オールセラミック修復における

現状とこれから，生涯学習公開セミナー，日本補綴歯科学会東関東支部第13回学術大会，2010年2月14日，浦和。

⑧宇佐美博文，中村隆志，西田尚敬，関野 徹，大西宏司，竹内美由紀，矢谷博文：低音劣化を抑制したジルコニアセラミックスの歯科への応用。第48回セラミックス基礎科学討論会，2010年1月12-13日，沖縄。

⑨ Nakamura T: Complex esthetic treatments for a patient with severe esthetic problems, 2009 Fall Meeting Korean Academy of Esthetic Dentistry, November 8, 2009, Seoul, Korea.

⑩ Nakamura T, Wakabayashi K, Nishida H, Yatani H et al.: Effect of sandblasting on shear bond strength of tooth-colored porcelain to zirconia. The 6th Biennial Meeting of Asian Academy of Prosthodontics, April 24-26, 2009, Seoul, Korea.

⑪ 西田尚敬，山本一世，三輪利幸，関野徹，田中俊一郎，江草宏，宇佐見博文，中村隆志：チタニアナノチューブの歯科用インプラントへの応用，日本セラミックス協会2009年年会，2009年3月16-18日，千葉。

⑫ Nishida H, Nakamura T, Sekino T, et al.: Ceria-stabilized zirconia/ alumina nanocomposite suitable for electrophoretic deposition in the fabrication of dental restorations. The 9th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications. November 10-14, 2008, Shanghai, China.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 隆志 (NAKAMURA TAKASHI)
大阪大学・大学院歯学研究科・准教授
研究者番号：20198211

(2) 研究分担者

若林 一道 (WAKABAYASHI KAZUMICHI)
大阪大学・臨床医工学融合研究教育センター・特任講師
研究者番号：50432547

関野 徹 (SEKINO TOHRU)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：20226658

矢谷 博文 (YATANI HIROFUMI)
大阪大学・大学院歯学研究科・教授
研究者番号：80174530

荘村 泰治 (SOURURA TAIJI)
大阪大学・大学院歯学研究科・教授
研究者番号：10154692
(H21年度まで研究分担者として参画)