

機関番号：32622

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20592310

研究課題名（和文） ジルコニアインプラントを利用したオールセラミック補綴修復法の検証

研究課題名（英文） Investigation of all ceramic restoration with zirconia implant

研究代表者

玉置 幸道（TAMAKI YUKIMICHI）

昭和大学・歯学部・准教授

研究者番号：80197566

研究成果の概要（和文）：

ジルコニアを用いた口腔内メタルフリー修復の可能性の探究を目的とした。YSZ およびナノジルコニアで検討したところ、疑似体液中の浸漬で表面にリンとカルシウムで構成される粒状物の析出を認めることが明らかとなり、チタンとほぼ同等の生体親和性を有することが確認された。ジルコニアの接着に関しては表面処理により大幅な強度改善が可能となった。結果から、ジルコニアはメタルに代わる補綴材料として適用可能であると考えられた。

研究成果の概要（英文）：

In this study, a possibility of oral metal-free restoration with a zirconia was examined. Yttria Partially-Stabilized Zirconia (YSZ) and NANO zirconia were tested. Some granular educts including phosphorus and calcium were found to form on the both surfaces of their plates. Moreover, zirconia was as compatible as titanium to human body. An adhesive strength between resin cement and zirconia was remarkably improved according to surface treatments. These results suggest that the zirconia was acceptable as a prosthetic material instead of a metal.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・歯科医用工学・再生歯学

キーワード：ジルコニア・CAD/CAM・生体親和性・表面処理・細胞適合性

## 1. 研究開始当初の背景

現在、わが国は未曾有の高齢化社会へと移行している状況下にある。日本歯科医師会で8020運動を推進していることから明らかなように、高齢者の歯牙残存率は決して高率ではない。そうすると必然的に義歯依存率が高まり、場合によっては機能回復が難しい症例もある。しかし、近年の歯科器材の進歩、あるいは技術向上に伴い、以前では義歯による

機能回復しか手段がなかったようなケースでも、インプラントによる回復処置が積極的に試みられるようになった。義歯は可撤式で保管も含めて管理に手間が掛かるのも事実であり、症例によっては骨量が減少して適合調整自体が困難を極めることも珍しくない。また義歯補綴による人工歯同士の咀嚼力は固定式の約1割といわれるように機能的にも大幅に劣るため、患者のQOLを高めるため

にもインプラントのような固定処置の普及が望まれ、現実に近年急速に需要が高まっている。

たとえば咬合圧の負荷を長期にわたり受容できること、欠損部を補填して咀嚼および発音機能を向上させることなどを主眼とするならば金属材料で十分ということにもなる。しかし、上部構造まで含めた経皮デバイスとして捉えると粘膜貫通部でのプラーク付着による材質低下や二次的な炎症の発生を引き起こす恐れがあり、またアバットメント材としての金属の適用は審美感の喪失が避けられないことなど幾多の問題を抱えているといわざるを得ない。

このような観点から埋入用金属材料としてチタンが広く普及しているのであるが、チタンでは鋳造による上部構造の精密鋳造加工が困難であること、さらには独自の金属色を呈することが広く知られているため、他の材料を利用して前装を施さない限り、審美領域をまったくカバーできないという宿命もある。またチタン修復でも症例が増加するにしたがってアレルギーを生じるケースも報告されはじめていることなど、以前とは異なる別の側面も垣間見えてきた。

一方、有機材料では色調や操作性が良いことに加えてフィラーと呼ばれる無機セラミックスとの複合（コンポジット）化により機械的強さに優れて磨耗しにくい製品も開発され、多くのニーズに応えられるようになった。なかにはフィラーの含有率を従来よりもはるかに高めてセラミックス色を濃くした製品もあり、ハイブリッドセラミックスなどと称されて他のモノマーリッチな製品と一線を画している。しかし、インプラント材としての使用では強度が不足していることやマトリックスとなる多官能性モノマーの長期的な吸水による色調・物性の低下には不安が残る。

セラミックス材料は脆性で壊れやすく、また硬すぎて対合歯を傷つけ易い、製作工程が煩雑などの諸問題はあるが、審美に対する患者の要求がより高度なものへと移り、必然的にオールセラミック修復への期待が高まれば単独での審美補綴材料としての利用も十分検討に値する。とくに、最近のセラミックスに関する材料技術の進歩には目を見張るものがあり、加工法も焼結一辺倒ではない。インプラントによる補綴処置を考えるとβ-TCP、ハイドロキシアパタイトなどに代表されるリン酸カルシウム系材料は生体活性なセラミックス材料としてコーティング材としての高い評価を得ているが、強度に乏しく単独使用が難しい。逆にアルミナに代表される生体不活性材料は骨結合能がチタンに比べても見劣り、現状では脆性であるがために靱性の大きい金属材料に耐久性で劣ると

考えられている。

金属材料以外ではメタルフリー修復として今後が期待される酸化ジルコニウム(二酸化ジルコニウム、 $ZrO_2$ ：以下ジルコニアと称す)に注目し、従来は難しいとされていたセラミックス単体によるブリッジ修復への適用の可能性について検討を行い、CAD/CAMで優れた精度の補綴物製作が可能なことに加えて疲労試験による耐久性について検討を行っている。

ジルコニアは単に審美修復材としてだけでなく、欧米ではインプラント材としても市場に供されている。現在単独で審美補綴修復を行える材料であることは疑いなく、同じ素材で歯根から上部構造体まで修復可能であれば複合体として多くの諸問題を抱えるインプラント材の新たな方向性を提示できると考え、本研究の遂行を検討することにした。

## 2. 研究の目的

多数歯欠損の補綴処置では義歯床あるいはインプラント治療に頼らざるを得ないが、少数歯であればブリッジによる修復は有効である。メタルフリーを可能としたジルコニアは2005年4月に許認可が下り、すでにブリッジ修復などに適用が進められているが、上部構造体として生体埋入材料としてはアルミナと同様に生体安定な不活性材料であるがために良好な骨結合（Osseointegration）の獲得が困難であり、いまだ詳細な検討が行われていない。以前にインプラント材料として市場に流通していたアルミナについてはセラミック特有の良さもあるが、強度不足や感染の恐れが高い。しかし、ジルコニアは極めて安定な材料であるため組織親和性にも優れる素材であるため、このような懸念はほとんどない。

本研究ではインプラント材としての適用を調べるべく、生体適合材料としての評価を行い、骨内埋入型のジルコニアインプラント補綴臨床の可能性について基礎的な検索から探った。さらに、ジルコニアを用いた場合には、最終的な補綴処置で各種接着材料との接着が必要となることから接着と接合部の臨床応用における強度解析についての検討も併せて行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 生体親和性の評価

生体埋入材料と指定の機能を評価するために、市販 YSZ ジルコニア(KATANA, ノリタケ)およびナノジルコニア(NANOZR: パナソニック)の平板を用い、人工的に調整を施した擬似体液中に試料浸漬後、表面解析を行った。表面処理は耐水研磨紙#800 研磨面、アルミナサンドブラスト処理(0.3MPa, 1 分間)、ケイ酸カルシウムサンドブラスト処理(同条

件)、シラノペン処理(約 10 秒)、フッ化水素酸処理(35%水溶液に 1 分間浸漬)の 5 種類とした。処理後の試料表面粗さ計測 (Ra) 後に擬似体液に浸漬させ、37°C で一週間浸漬後、表面の SEM 観察と XRD 分析を行った。

#### (2)接着性評価

接着面にトライボケミカル処理を施し、表層にシリケート層を生成させて表面改質し、シランカップリング剤とリン酸エステル系モノマーを併用した複合処理により接着させる方法がジルコニアセラミックスに対して接着耐久性の向上に有効であることはすでに報告した<sup>1)</sup>。しかし、表面にシリケート層を生成させる方法は、トライボケミカル処理だけでなく、シリコータ法など種々の方法が出現している。また、トライボケミカル処理でも接着面を完全にシリケート層でコーティングできていない可能性も推測されている。近年、より簡便にシリケート層を生成可能なシラノペン<sup>®</sup>が出現してきた。このため、本研究ではトライボケミカル処理とシラノペン処理を用いて接着面の表面改質を行い、異なるシリケート処理がレジセメントの接着性に及ぼす影響について検討を行った。

未焼結体ジルコニアブロックから精密低速切断機により厚さ 3.5mm、縦 14mm、横 14mm の板状試験片製作し、焼結 (1350°C、2hours) した。アセトン中で超音波洗浄後、常温重合レジン(Pala press vario, Heraeus Kulzer)にて包埋した。被着材にはチタンを用いた。ジルコニアの表面処理は未処理(NMD)、アルミナサンドブラスト処理(ASB)、トライボケミカル処理(TBC)、シラノペン処理(SLP)とした。歯科用接着性レジセメントには Rely-X(3M ESPE)を用い、シランカップリング材には Espesil(3M ESPE)を用い、接着後にサーマルサイクルによる熱負荷を行った後にせん断試験で評価、検討を行った。

##### ・トライボケミカル処理 (TBC)

シリコーティングされたアルミナ粉末でブラスト(噴射圧:0.28MPa、噴射距離10mm、処理時間13秒/cm<sup>2</sup>)し、シランカップリング剤を塗布し5分間放置する。



##### ・シラノペン処理 (SLP)

アルミナサンドブラスト処理後、図1に示すシラノペン装置により特殊ガスの火炎を当て(5秒/mm<sup>2</sup>)、その後シランカップリング剤を塗布し5分間放置する。



図1 TBC 処理と SLP 処理の模式図

#### (3)陶材とジルコニアの接合

ナノジルコニア(NANOZR:パナソニック)に対する各種ジルコニア用陶材の表面処理の相違による焼付け強さを ISO9693 に準じた

曲げ試験から評価した。表面処理は研磨(PO), 加熱(1,000°C5 分間 HE), サンドブラスト(アルミナサンド 0.6MPa, SB), サンドブラスト後加熱(SBHE)の 4 種類として、市販 3 種類の専用陶材(CerabienZR: ノリタケ, Cercon ceram kiss: デグデント, Vita VM9: ビタ)を通常にしたがい焼成し下図に示す 3 点曲げ試験から比較検討を行った。



図2 ジルコニア焼成後の 3 点曲げ試験

ISO 6872 に準じて P-ナノ ZR の完全焼結体から 25×4×0.5mm の試験片を作製し、表面処理としてサンドブラスト処理 (50μm, 0.2MPa 条件下) と加熱処理 (1,000°C, 5 分) を行った。3 種類のジルコニア専用陶材 (CERABIEN ZR: NORITAKE DENTAL SUPPLY, VINTAGE ZR: SHOFU INC, Cercon ceram kiss: Degudent GmbH) を P-ナノ ZR 試験片の片側全面に厚さ 1.2mm になるように築盛した。作製した試験片は万能試験機 (Instron) を用いて 3 点曲げ試験を行い、陶材に亀裂が発生した時点の荷重値から ISO6872 の計算式に基づいた曲げ強さを算出した。同形状の試験片を作製し、前装陶材に Cerabien ZR を用いた。

疲労試験機 (Servopulser, 島津製作所) を用いて frequency 5Hz・100,000 回の疲労試験を行い、陶材に亀裂が発生しない最大の荷重値を求めた。その後、亀裂が発生しなかった試験片に対し再度同じ手法で曲げ強さの測定を行い、疲労試験前・後における曲げ強さの変化を比較した。算出した値は Tukey による統計学的有意差の検討を行った。

#### (4)ジルコニアへの陶材前装の新技术

セラミックスに対する陶材の焼成には金属と異なり酸化膜が生成していないために強固な接合力が発現しにくい。一方で、接着の研究・開発によりジルコニアは種々の材料に高い接着力を発揮できることが報告されてきている。そこで、新しい陶材前装法としてジルコニアと前装陶材をそれぞれ個別に製作し、接着剤で接着させることを検討した。

図3に示すように CAD/CAM によりフレームをジルコニアで製作し、前装部はメーカー指示通りに焼成を行い歯科用接着セメントで合着し、試験に供した。試験はクラウンタ

イプとブリッジタイプに分けて圧縮力による耐久性により評価した。

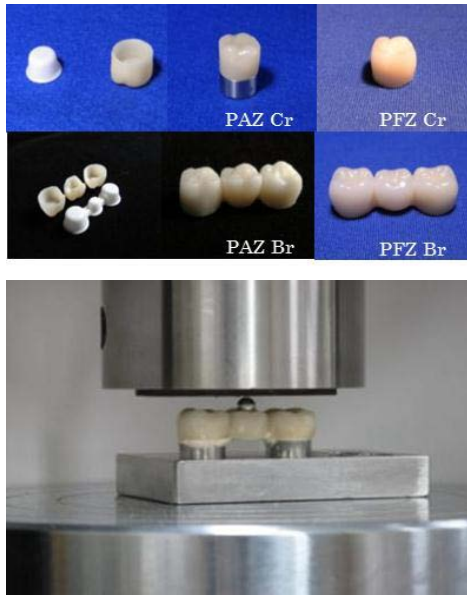


図3 各試験片作製工程と試験方法

#### 4. 研究成果

##### (1) 生体親和性の評価

各処理によりもっとも表面を荒らせる作用があったのはアルミナサンドブラスト処理であり、次いでケイ酸カルシウムサンドブラストで、シラノペンとフッ化水素酸浸漬処理は表面性状に大きな影響を与えないことが分かった。

表1 処理後のジルコニア表面粗さ(Ra)  
(単位:μm)

ZrO <sub>2</sub>	Cont	SB(Al)	SB(Ca)	Silano	HF
Katana	0.06(0.03)	0.34(0.03)	0.18(0.03)	0.06(0.04)	0.05(0.02)
Nano	0.13(0.01)	0.36(0.06)	0.21(0.06)	0.14(0.02)	0.13(0.04)

各試料の表層は淡く白色に変わっている様子が肉眼で観察され、図4に示すように表面のSEM観察を行ったところ細かい粒状物が表面に析出している状態が確認できた。この表面の塊状物に対してX線回折分析による化合物の同定を行ったところ、炭酸カルシウムあるいはリンとカルシウムからなる化合物であることが示唆されたが、結晶性がやや弱いブロードがかったピークとなっているデータも存在した。

アルミナサンドブラストでは表面が単斜晶に変化している様子がX線回折結果より明らかとなったがシラノペン処理、ケイ酸カルシウムブラスト処理では大きな変化は認められなかった。シラノペン処理では浸漬前

より細かな塊状物の形成が確認されたが、他の処理と大きな差は認められなかった。また、KATANAとNANOZR、さらに各表面処理の差と粒状析出物の生成について、若干の差は認められたが、顕著ではなかった。

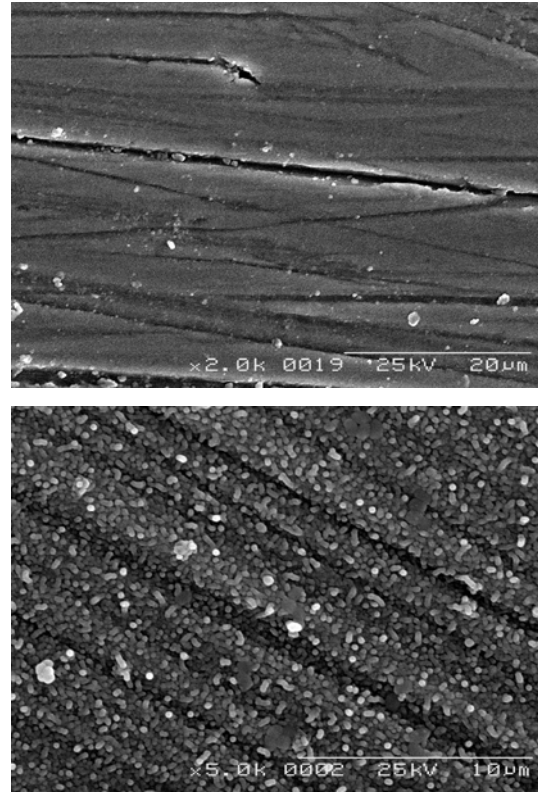


図4 表面を研磨したジルコニア (KATANA) の状態(上:液浸漬前、下:液浸漬後)

##### (2) 接着性の評価

図5にサーマルサイクル後の接着性の評価を示す。ジルコニアとレジメンの接着では未処理がほとんど接着性を示さないのに対して単に表面を荒らすだけのブラスト処理でも有意に接着力は改善されるが、さらに化学的な接着を持たせるためにシリコンをジルコニア表面に残す処理を施してからしらんカップリングを行った試料ではさらに良好な接着力が獲得されることが明らかとなった。

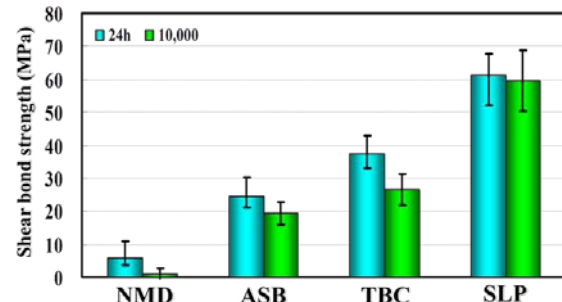


図5 各表面処理におけるジルコニアのレジメンに対する接着耐久性



### (3)陶材との接合

陶材との焼付け強さの結果を図 6 に示す。各処理は焼付け強さに大きな影響を与えることはないことが明らかとなった。このことからジルコニアと専用開発された陶材との焼成による接合は大きな妨げにならないと考えられた。ただし、前装用の陶材には数種類の市販品があるが、商品による差は認められた。

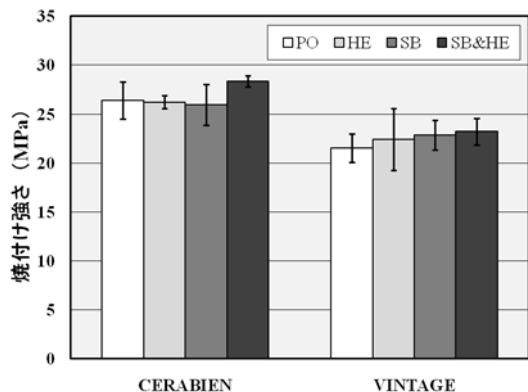


図 6 陶材とジルコニアの焼き付け強さ

次にサーボパルサーを用いて、同様の試験片に 100,000 回の負荷を与えて曲げ試験を行った結果、ナノジルコニアへの陶材焼付強さは、陶材の種類によって異なっていたが、疲労試験自体が要因と考えられる顕著な影響は認められず、試験後に行った曲げ試験の結果でも破折に要する荷重(N)は試験前後でほぼ同じであった。疲労試験では掛ける負荷の設定が重要なポイントとなるのであるが、今回の実験結果では最大曲げ強さで 10 万回の疲労試験に耐えうる荷重値を計算したところ、Cerabien で約 57%、Vintage で約 48%であった。

### (4)接着性レジメンメントを用いた新しい前装陶材歯冠修復法の検証

ジルコニアと陶材の焼き付けについては白い色調を薄めるため、あるいは天然歯の色調に近い色合いを出すために複数回焼成することも考えられるので焼付け強さが一定の値を確保したとしても口腔内での長期耐久性については疑問な点も残る。そこで、ジルコニアと接着性レジメンメントの高い接着性に期待して、新しく接着材を介した陶材前装オールセラミッククラウンの製作法を提唱した。

図 7 に KATANA に CerabienZR を焼成により作製したクラウンとブリッジ(PFZ)、同じ KATANA に CAD/CAM により切削加工された EmpressCAD の前装部をレジメンメントで接着したクラウンとブリッジ(PAZ)の強度試

験結果を示す。接着性レジメンメントで接着した陶材前装オールセラミッククラウンは従来の手法で焼成されたケースより耐久性が高いことが判明した。

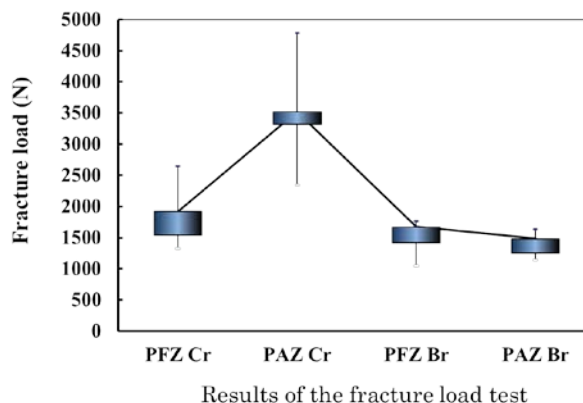


図 7 製作法が異なる Cr と Br の破折強度

総括すると、ジルコニアは優れた審美性と耐久性の指標となる機械的強度を兼ね備えるだけでなく、現在のインプラント素材をリードしているチタンと同等の生体親和性を有する可能性が示唆され、欠損補綴材料としてメタルフリーの実現に有用であると考えられた。

ジルコニアをフィクスチャーとして用いるために海綿骨を模した包埋材料によりインプラントを植立した試験片を作製し、ISO で規格されている歯科用骨内インプラント体の疲労試験法に準じた試験により、単に曲げ荷重による負荷で評価するのではなく咬合を模した条件下での耐久性についても検討を重ねている。槌打試験の装置では水中浸漬下で温度制御が可能であるために、より生体内をシミュレーションした疲労試験が行えるため、埋入インプラント材としての適正な評価が期待できる。今後はこれらの実験結果を通してジルコニアによるフィクスチャーとアバットメントが一体化した新しいタイプのインプラント材の可能性、さらにはチタンと同様なネジタイプの 2 ピース型歯科用インプラントについても研究を重ねる予定である。

### 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 4 件)

- ① Kuriyama S, Terui Y, Goto D, Hotta Y 他 2 名. Novel fabrication method of zirconia restorations -Bonding strength of machinable ceramics to zirconia with resin cements- Dent Mater J 2011(in press) 査読有

- ② K. Takeuchi, A. Fujishima, A. Manabe, S. Kuriyama, Y. Hotta, Y. Tamaki, T. Miyazaki. Combination treatment of tribochemical treatment and phosphoric acid ester monomer of zirconia ceramics enhances the bonding durability of resin-based luting cements. Dent Mater J 2010;29, 316-323 査読有
- ③ Yukimichi TAMAKI, Yasuhiro HOTTA, Jun KUNII 他 3 名. CAD/CAM all ceramic dental restorations on implants: a panacea or a challenge? Dent Med Res 2010;30, 42-49 査読有
- ④ 宮崎 隆, 玉置幸道, 堀田康弘, 栗山壮一. 明日からできるオールセラミック修復 CAD/CAM 時代のオールセラミック修復とは. 日本歯科評論 2010;811, 41-50 査読無

[学会発表] (計 7 件)

- ① Terui Y, Kuriyam S, Kunii J, Hotta Y, Goto D, Miyazaki T. Fatigue Tests after Veneering Porcelains on the Zirconia-based Nanocomposites. IADR/AADR/CADR 89<sup>th</sup> General Session and Exhibition, 3/19/2011, San Diego
- ② 照井優一, 栗山壮一, 国井 淳, 堀田康弘, 後藤大介, 宮崎 隆. ナノジルコニアに対する技工操作 -陶材前装後の疲労試験- 第 56 回日本歯科理工学会学術大会. 10/9/2010. 長良川国際会議場
- ③ Terui Y, Narumi Y, Kuriyam S, Kunii J, Hotta Y, Goto D, Miyazaki T, Tamaki Y. Debonding/Crack Initiation Strengths Between Zirconia-based Nanocomposites and Porcelain. 88<sup>th</sup> IADR General Session, 7/17/2010, Barcelona
- ④ Takeuchi K, Fujishima A, Manabe A, Kuriyama S, Miyazaki T, Hisamitsu H. Evaluation of New Silicate Surface Modification Methods for Zirconia Ceramic. 88<sup>th</sup> IADR General Session and Exhibition, 7/17/2010, Barcelona
- ⑤ 藤島昭宏, 竹内健一郎, 鳴海裕子, 真鍋厚史, 宮崎 隆. 表面改質を施したナノジルコニアセラミックのせん断接着強さ. 第 55 回日本歯科理工学会学術大会, 4/18/2010, タワーホール船堀
- ⑥ K. Takeuchi, A. Fujishima, A. Manabe, J. Kunii, Y. Hotta, Y. Tamaki, T. Miyazaki. Durability of bonding strength of luting cements to zirconia ceramic. IADR/AADR/CADR 87th General Session and Exhibition, 4/1/2009, Miami
- ⑦ J. Kunii, S. Kuriyama, Y. Hotta, C. Goldammer, Y. Tamaki et.al. Effect of Porcelain Composition and Surface

Treatments to Zirconia Bonding. IADR/AADR/CADR 87th General Session and Exhibition, 4/1/2009, Miami

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

玉置 幸道 (YUKIMICHI TAMAKI)  
昭和大学・歯学部・准教授  
研究者番号：80197566

### (2)研究分担者

藤島 昭宏 (AKIHIRO FUJISHIMA)  
昭和大学・歯学部・講師  
研究者番号：50209045

堀田 康弘 (YASUHIRO HOTTA)  
昭和大学・歯学部・講師  
研究者番号：00245804

柴田 陽 (YO SHIBATA)  
昭和大学・歯学部・助教  
研究者番号：30327936

李 元植 (WON SIK LEE)  
昭和大学・歯学部・助教  
研究者番号：40276605  
\*2008-2009 まで (退職のため)

### (3)連携研究者

なし