

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：32622

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24890239

研究課題名(和文) ナノジルコニアに適合する前装用陶材の開発

研究課題名(英文) Development of the veneering porcelain to the Ce-TZP/Al2O3 nanocomposite

研究代表者

照井 優一 (TERUI, Yuichi)

昭和大学・歯学部・兼任講師

研究者番号：00638158

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円、(間接経費) 630,000円

研究成果の概要(和文)：ナノジルコニアの表面処理の影響と陶材の熱膨張係数(CTE)が焼付け強さに与える影響を明らかにするため、ナノジルコニアに対し各種表面処理を行い、表面性状の評価とX線回折分析による結晶状態の同定を行うと共に、市販の4種類のジルコニア専用陶材と、ボディ陶材のCTEだけを変化させた3種類の試作陶材(CTE 9.0, 9.5, 10.0)での焼付け強さを測定した。破断後の試験片に対しSEM観察ならびにEPMA分析を行い、ナノジルコニアとライナー陶材間の親和性も検討した。その結果、ナノジルコニアのCTEを境に、僅かに低いCTEを持つ陶材が、他の2種と比較して有意に高い陶材焼付け強さを示すことが分かった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to examine the compatibility of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite (NANOZR) frameworks and veneering porcelains using the Schwickerath crack initiation test and clarify the effects on debonding/crack initiation strength(DIS) of both surface pretreatment of the frameworks and type of veneering porcelain varying the coefficient of thermal expansion(CTE). The surfaces of NANOZR plates were mechanically treated and followed by post-heat treatment. Surface analyses of the fractured plates showed compatibility with liner porcelains. Since no statistically difference in the DIS was found among the different surface treatments, post-heat treatments don't be mandatory. Whereas, since differences in DIS were found when different porcelains with different CTE were used, we concluded the matching of CTE of the porcelain with that of NANOZR was important for successful all-ceramic restorations using NANOZR frameworks.

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：補綴系歯学

キーワード：セラミックス 陶材焼付 材料科学 歯学

科学研究費助成事業 研究成果報告書

1. 研究開始当初の背景

2005年に日本で薬事認可が下りて以来、ジルコニアとりわけイトトリア部分安定化ジルコニア（Y-TZP）は、セラミックス材料の中で非常に高い破壊靱性を有し、金属で問題となったアレルギーや審美性の問題を克服できる歯科材料として大いに期待されてきた。当初、スリップキャストとガラス浸透を組み合わせ、従来の手作業による技工手法の一つとしての利用や、CAD/CAMシステムで用いることのできるガラス浸透タイプの多孔質焼結体ブロックも利用されたが、強度的にはロングスパンのブリッジフレームとして利用することはできなかった。

こうしたガラス浸透の手法を用いた手法ではなく、高強度な部分安定化ジルコニア高密度焼結体による補綴物を作製するためには、硬いブロックから直接削り出すか、焼結時の収縮を見越して寸法を拡大したものを柔らかいチョーク状のブロックから削り出す必要があった。いずれの場合においても手作業では製作が困難で、計算により加工形状をコントロールできるCAD/CAMシステムの利用が必須であった。その中でも現在一般化されているのは、Y-TZPの柔らかいチョーク状ブロックを削り出した後に焼結を行う手法であるため、焼結時の収縮による変形の要因を完全に拭き去るのは困難であった。

一方、セリアを固溶して正方晶に安定化したジルコニアとアルミナの複合材料でジルコニアとアルミナ結晶内にナノサイズのアルミナとジルコニアの結晶を配合し強化した材料がわが国で開発され臨床応用が始まっている。しかし、この材料は材料内部におけるナノサイズの結晶生成の工程の関係もあり、完全焼結ブロックからの削り出しを行っているため、加工が難しい問題はあるものの加工後のフレームの適合状態では優れた性能を発揮している。しかし、現状ではこの高強度なフレーム材料に対する前装方法として、Y-TZP専用の陶材を流用した技工操作が行われており、フレーム材料本来の強度が発揮されているとは言えない。オールセラミックス修復では、フレームと前装用材料が強固に結合していることがその後の耐久性において重要であるため²⁾、より安定した強度がえられる陶材の開発を行う。

2. 研究の目的

現在、審美性や金属アレルギーの観点からオールセラミック修復に対する期待は高まり、特に、ブリッジフレームのような高い強度が求められるオールセラミック補綴物の製作には、イトトリア部分安定化ジルコニア（Y-TZP）が広く用いられている。さらに、最近ではY-TZPの破壊靱性値を大きく上回

る材料として、セリア系ジルコニア／アルミナ・ナノ複合材料（P-nanoZR）も登場している。この材料に関しては、既に幾つかの基礎実験や臨床試験が行われているが、実際の技工操作における手技の中でも、特に陶材築盛に関する明確な前処理法は規定されていなかった。そのため、申請者らはこれまでに、陶材築盛前の表面処理方法、並びに、Y-TZPで問題となっている水熱劣化による正方晶から単斜晶への結晶の変態が、前装用陶材との結合に及ぼす影響について検討を行ってきた。その結果、P-nanoZRにおいては、陶材築盛前の表面処理によって、結晶の変態が認められたものの、再結晶化処理を行うことで材料本来の機械的性質を取戻し、その後の水熱劣化は認められないことが分かった。しかし、これまで試験に用いてきた陶材は、このP-nanoZR専用を謳う陶材ではなく、Y-TZP用の陶材を流用してきた。そのため、様々なメーカーから提供されている陶材間で、実際の焼付強さに大きな開きがあるだけでなく、個々の製品内でも安定した強度が得られないことから、P-nanoZR本来の熱膨張係数や焼付機構などに適合した専用の陶材を開発する必要があると考え本研究の目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、P-nanoZRと陶材との結合様式を解明するとともに、強度を保つ上で必要となるフレーム形状について解析を行い、専用陶材を開発することを目標とする。そのために、平成24年度は各種Y-TZP用陶材を用いて作製した試験片での焼き付け強さ試験を行い、その破断試験片の表面をSEM、EPMA、ESCA、XRDを用いた解析を行い、特異的に残留する元素を特定する。そのうえで、P-nanoZR表面における結合様式を解明する。

平成24年度

まず初年度にはISO9693に規定されているSchwickerath crack initiation testをもとに、市販の各種前装用陶材を用いたP-nanoZRとの焼付強度試験を行い、その破断表面におけるSEM観察から、陶材残留物の有無を確認する。

その後、X線光電子分光（ESCA）、ならびに電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いて破断表面における残留元素の分析とマッピングを行い、それと共に、エックス線回折（XRD）を用いたP-nanoZR自体の結晶構造について分析を行い、陶材の脱落と結晶変化について検討を行う。

これまでもこうした分析は、申請者自身によって行われてきたが、対象がY-TZP専用を謳う陶材に限られており、今回対象となるアルミナを多く含有する材料の場合、他にも

有利に働く元素があると考えられる。そのため、アルミナ用陶材や金属焼付用陶材など様々な材料に対しても、同様の分析を進める。

それと同時に、熱分析装置を用いた熱膨張係数の分析を行い、陶材との熱膨張係数の差が、どのように影響しているかを検討する。

平成25年度

前年度までに得られたデータをもとに、有効と考えられる元素を含んだ陶材（特に、フレームと直接接合する必要のあるオペーク陶材）の試作を行い、焼付強度試験を行う。それと共に、熱膨張係数を様々に調整したボディ陶材についても試作を行い、熱膨張係数が焼付強度に与える影響についても検討する。最終的には、実際のブリッジフレームでの強度試験を行い、Y-TZP に対する優位性についても検討していく。

4. 研究成果

ブリッジフレームなど高い強度が求められるオールセラミック補綴物の製作には、イットリア部分安定化ジルコニア（Y-TZP）が広く用いられている。一方、Y-TZP の破壊靱性値を大きく上回る材料として、セリア部分安定化ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料（NANOZR）が登場している。この材料に関して既に幾つかの基礎実験は行われているが、陶材築盛に際して明確な前処理法は規定されておらず、陶材・ジルコニア間の焼付機構も解明されていない。そこで本研究ではジルコニアに対する表面処理が陶材焼付に与える影響について、1)水熱劣化試験によるジルコニアの結晶状態の変化と、2) 陶材築盛面における表面処理方法違いによる焼付状態の変化、3)築盛用陶材の熱膨張係数の変化について検討を行った。

「材料及び方法」

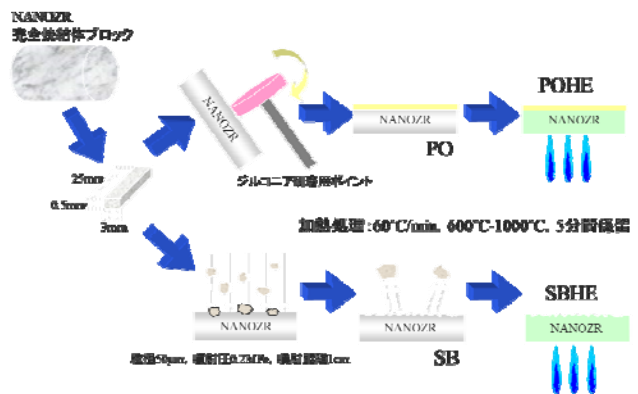
表 使用したジルコニアフレーム用材料

Product (code)	Material	Manufacturer
P-ナノZR (NANOZR)	Ceria-stabilized ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ composites : Full sintered	Panasonic Health Care, Japan
Cercon base (Y-TZP)	Yttria-stabilized ZrO ₂ : Full sintered	Degudent GmbH, Germany

1)水熱劣化試験（オートクレーブ処理）

120°C、0.12MPa 条件下で高圧蒸気滅菌装置にて12日間保持。オートクレーブ処理前後におけるX線回折分析。得られた波形はCu-Kα=1.54, 加速電圧40kV, 電流30mA, 測定速度2°/minにて20°-40°まで測定

2)陶材築盛面における表面処理方法



図に示す、NANOZR 試験片の陶材築盛面をジルコニア研磨用ポイントにて仕上げ研磨面とサンドブラスト面での焼付強さの比較を行った。

(1)表面粗さの計測

表面粗さ計を用いてカットオフ値 0.25 mm, 測定距離 1.25 mm, 測定速度 0.6mm/sec の条件にて測定

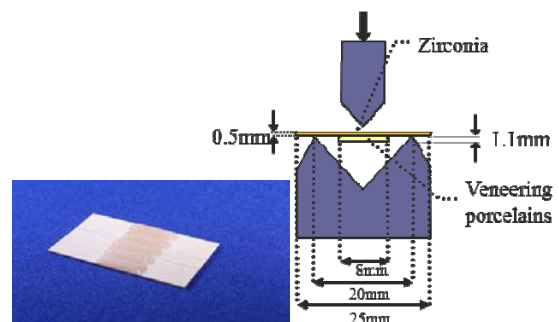
(2)表面 SEM 像の観察・X線回折分析

得られた波形は Cu-Kα=1.54, 加速電圧 40kV, 電流 30mA, 測定速度 2°/min にて 20°-40°まで測定

(3)ISO9693 に準拠した陶材焼付強度試験

表：使用したジルコニア専用陶材

code	Product	Manufacturer
CER	CERABIEN ZR	NORITAKE DENTAL SUPPLY
VIN	VINTAGE ZR	SHOFU INC.
KISS	Cercon kiss ceram	DeguDent GmbH
VM	VM9	VITA GmbH



陶材築盛後の NANOZR 試験片と 3 点曲げ試験

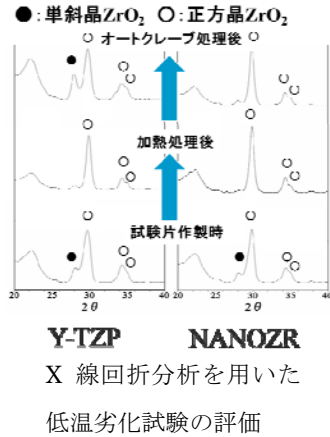
(4)上記試験後、EPMA による破断面の残存元素の分析

3) 築盛用陶材の熱膨張係数の変化
ボディ陶材の CTE を変化させた 3 種類の試作陶材 (CTE 9.0, 9.5, 10.0) を用いて ISO9693 に準拠した陶材焼付強度試験を行った。

「結果・考察」

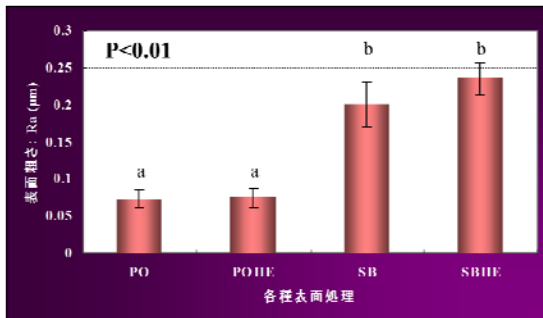
1) 水熱劣化試験

オートクレーブを用いた水熱劣化試験の結果で、いずれのジルコニアも機械的な加工により出現する単斜晶の結晶が、その後の熱処理によって消失しているが、オートクレーブによる負荷で、イットリア系のジルコニアのみ単斜晶への変化が見られた。

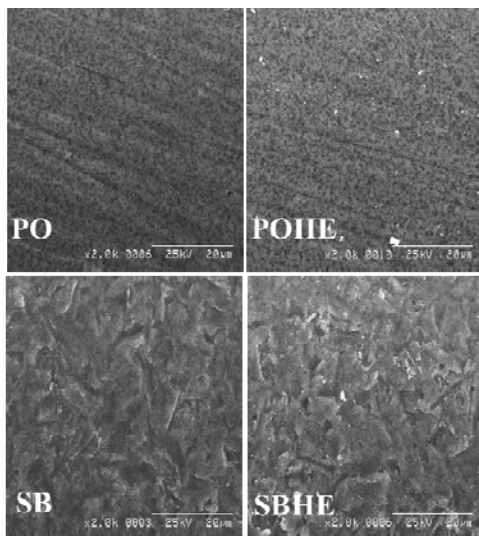


2) 陶材築盛面における表面処理方法

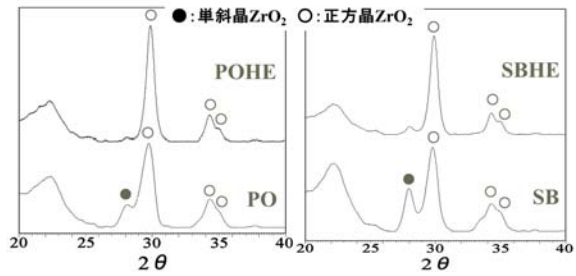
(1) 表面粗さの計測



(2) 表面 SEM 像の観察・X線回折分析



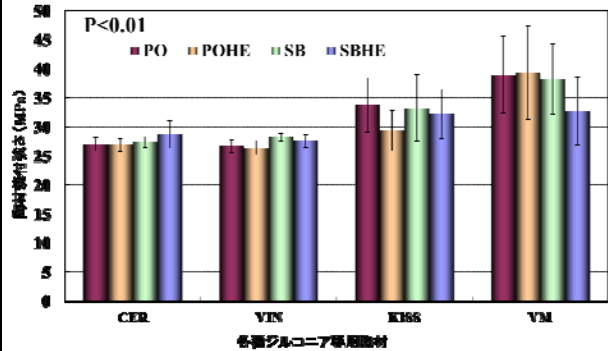
各種表面処理条件における SEM 像



各種表面処理に対する X 線回折分析

NANOZR 表面の熱処理による粗さの変化は、有意差は見られないがサンドブラスト面で熱処理後に少し粗くなる傾向が見られた。これは、単斜晶からの結晶変態による体積変化から影響していると考えられる。

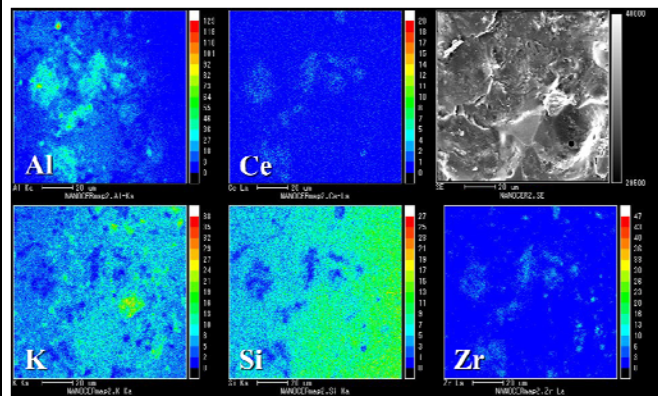
(3) ISO9693 に準拠した陶材焼付強度試験



各種表面処理における陶材別焼付強度

いずれの陶材においても ISO9693 に規定される、焼付強度 (25MPa 以上) は超えており、実使用する上で問題はないが、Kiss, ならびに、VM で高い値が得られた

(4) EPMA による破断面の残存元素の分析



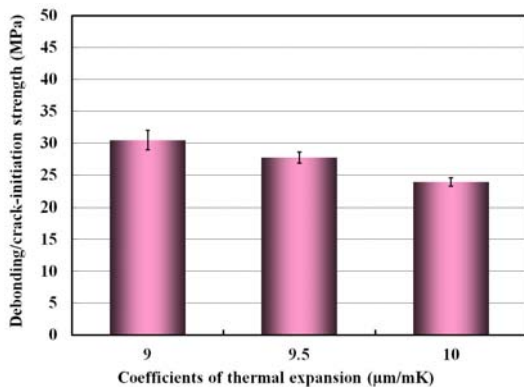
破断面の残存元素分析

ライナー陶材内の添加元素

	Si	Al	K	Ce	Zr
CER	45.89	20.24	13.26	10.62	3.98
VIN	37.49	---	35.19	---	15.84
KISS	38.25	28.63	---	---	4.28
VM	17.80	11.24	3.92	65.44	---

試験後の陶材焼付面には築盛用ライナー陶材の成分の残留が多数みられており、このライナー陶材内での凝集破壊であることがわかる。

3) 築盛用陶材の熱膨張係数の変化



3 種類の熱膨張係数を持つ前装用陶材を用いた焼付強度試験

熱膨張係数が 9 の陶材を用いたものが、他の CTE の物より有意に高い値を示した。

「考察及び結論」

水熱劣化試験の結果より、NANOZR はアルミナを含有していることから正方晶から単斜晶への変態が相対的に抑制されている可能性が示唆され、結晶変態によって引き起こされる体積変化が起こらないため、陶材築盛後の安定性に優れることがわかった。また、NANOZR において表面処理による表面粗さや表面の結晶状態は変化したものの、陶材焼付強度試験の結果より、陶材焼付機構に影響はなく、Y-TZP で推奨されている加熱処理は不要であると考えられた。陶材間での焼付強さに有意差があることから、元素分析の結果より、オペーク陶材に含有されている添加元素が影響を及ぼしている可能性が考えられる。EPMA による元素分析の結果より、オペーク陶材内での破壊であることが分かった。NANOZR と陶材との焼付強度と比較してオペーク陶材の強度が低い可能性が示唆される。

NANOZR の CTE は $9.4\mu\text{m}/\text{mK}$ を示し、陶材焼付強度試験 (SCI test) では NANOZR の CTE を境に僅かに低い CTE を持つ KISS と VM は、高い CTE を持つ

CER と VIN とに比較して有意に高い陶材焼付強さを示した。3 種類の試作陶材でも同様に、NANOZR の CTE を境に僅かに低い CTE を持つ CTE=9.0 の陶材が、他の 2 種と比較して有意に高い陶材焼付強さを示した。破断後の NANOZR 板表面は肉眼的にもライナー陶材が残存し、陶材に含まれる Si 及び K が板表面に広範囲に検出され、ライナー陶材内での凝集破壊であることが判明した。

ジルコニアと陶材の焼付機構を向上させる要因としては、金属焼付陶材で考えられているような添加元素による化学的結合は期待できないため、陶材自体の熱膨張係数のマッチングと共に、ライナー陶材の機械的性質などを向上させる必要がある。

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 1 件)

1. Terui Y, Sato K, Goto D, Hotta Y, Miyazaki T. Compatibility of Ce-TZP/ Al_2O_3 nano-composite frameworks and veneering porcelains. Dent Mater J 2013;32(5): 839-846.

[学会発表] (計 1 件)

- ① 照井優一. セリア添加型部分安定化ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料と前装用陶材の適合性. 2012年第3回日本歯科CAD/CAM学会 (東京).

[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：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

照井 優一 (TERUI Yuichi)
昭和大学・歯学部・歯科保存学講座・歯科
理工学部門・兼任講師
研究者番号：00638158

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3) 連携研究者

()
研究者番号：