

Title	オールセラミックレストレーションを実現するためのジルコニアの材料特性
Author(s)	伴, 清治
Journal	歯科学報, 107(6): 670-684
URL	http://hdl.handle.net/10130/117
Right	

オールセラミックレストレーションを 実現するためのジルコニアの材料特性

伴 清治

抄録：ジルコニアの曲げ強さおよび破壊靱性は多くのセラミックスの中において格段に優れている。しかし、歯科応用にあたっては、多方面にわたる材料特性を把握してゆく必要がある。例えば、口腔内修復物としては、ジルコニア製コアをCAD/CAMシステムで作製した後、サンドブラストし、その表面上に前装用陶材を築盛・焼成し、外観と色彩を患者に機能的および色彩的に適合させる工程が必要である。研削やサンドブラストはきわめて大きな機械エネルギーがジルコニア表面に負荷されるため、表面の相変態が生じる。熱処理を行うと元の結晶相に回復する。これらの変化に伴い機械的性質も変化する。このように、ジルコニアは従来のセラミックスでは考えられない材料特性を示す。その一端を紹介し、オールセラミックレストレーションを実現するための素材としての特徴を紹介する。

はじめに

歯科生体材料としてのセラミックスの利点はその優れた化学的安定性に由来する生体適合性と審美性である。一方、欠点として引張強さおよび衝撃強さは金属に比較して劣り、補綴物としては不十分であるとみなされていた。これが、オールセラミック製修復物の臨床応用の発展を妨げる最大要因であった。しかし、メタルフリーレストレーションに対す

る要望の高まりおよび加工成形技術の革新により、ジルコニアに代表される高強度セラミックスを応用したオールセラミックレストレーションシステムが次々と市場に投入されてきている¹⁻⁶⁾。歯科用セラミックスはISO-6872 'Dental Ceramics'によりクラス分けされているが、現状に合わなくなったため大幅な改定が検討されており、臼歯部を含む4本ブリッジ以上の大きな修復物の要求性能を満足できる素材はジルコニア以外にはない。

ジルコニアは、オールセラミックレストレーション素材として2005年に1社、2006年に3社、2007年に2社の製品が日本国内において認可され、欧米だけでなく、我が国においても急速に普及してきている(表1)。これは、ジルコニアの曲げ強さおよび破壊靱性が多くのセラミックスの中において格段に優れていることが理由の一つである⁷⁻¹²⁾。現在、臨床応用されているのはイットリウム添加部分安定化型ジルコニア(Y-TZP)である。一方、我々はセリウムで安定化した正方晶 ZrO_2 と Al_2O_3 のナノ粒子サイズでの複合多結晶焼結体(Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジット、商品名NANOZR)の歯科修復物への応用を検討している¹³⁻¹⁸⁾。しかし、歯科応用にあたっては、多方面にわたる材料特性を把握してゆく必要がある。例えば、口腔内修復物としては、ジルコニア製フレームをCAD/CAMシステムで作製した後、サンドブラストし、その表面上に前装用長石系陶材を築盛・焼成し、外観と色彩を患者に機能的および色彩的に適合させる工程が必要である。しかし、ジルコニアは従来のセラミックスでは考えられない材料特性を示し、従来のセラミックスコアとは異なる注意すべき特徴が多々ある。その一端を紹介し、オールセラミックレストレーションを実現するため

キーワード：オールセラミックレストレーション，メタルフリー，ジルコニア，機械的性質
鹿兒島大学大学院医歯学総合研究科歯科生体材料学分野
(2007年9月3日受付)
(2007年10月3日受理)

別刷請求先：〒890 8544 鹿兒島市桜ヶ丘8-35-1
鹿兒島大学大学院医歯学総合研究科歯科生体材料学
伴 清治

表1 コア用セラミックスの変遷

年	内 容
1963年	Vita 社 焼付システムを市販
1965年	McLean と Hughes アルミナス陶材を開発
1989年	Vita 社 In-Ceram Alumina を発表
1991年	Nobel Biocare 社 Procera AllCeram を紹介
1998年	DeguDent 社 Cercon を発表
2001年	Nobel Biocare 社 Procera AllZircon を発表
2004年	Vita 社 In-Ceram YZ CUBES を発表
2005年	4月：日本国内で Cercon が許認可
2006年	4月：Lava, 10月：NANOZR, 12月：ZENO Zr Disc が許認可
2007年	9月：KATANA および Everest ジルコニア フレームが許認可
同 年	9月：Nobel Biocare 社 日本国内(千葉)での Procera 加工開始

の素材としての材料特性を紹介する。

1. ジルコニアとは何か

ジルコニア (Zirconia) はジルコウム (Zirconium, 原子番号40) の安定酸化物である 2 酸化ジルコウム (ZrO_2) の総称であり, $ZrSiO_4$ を主成分とするジルコン砂 (Zircon sand) から, 湿式により抽出され, これを加熱して粉末が作製されている。常態では白色の固体であり, 融点が約2700 ときわめて高いため白色顔料および耐火物として長年用いられてきた。また, 透明でダイヤモンドに近い高い屈折率を有することから, 宝飾品としても用いられている。最近では光ファイバー用コネクタの「フェール」(コネクタのオス部分) と「スリーブ」(同メス部分) に使用されている。これは, その優れた耐摩耗性と柔軟性, 表面の滑沢性, コネクタ同士を接続した際に発生する光情報のロスを最小化できるという特性から, 同用途では欠かせない材料となっている。今後も電子・情報通信分野向けの需要増加が予想されている。また, 自動車排ガス浄化触媒用としての用途も急増している。一方, 医療用材料としては整形外科領域において人工関節骨頭として実用されている¹⁹⁾。

純粋なジルコニアは, 単斜晶, 正方晶, 立方晶の3つの結晶系があり, 温度により以下のように転移する。

1170			
単斜晶	正方晶	立方晶	熔融体
950	2370	2706	

単斜晶は正方晶が歪んだような構造をしており, より大きな体積を有し, 単斜晶と正方晶の間の転移では約4%の体積変化を伴う。このように, 相転移は大きな体積変化を伴うため, 焼結体は昇降温を繰り返すことによって破壊に至る。

2. ジルコニアはなぜ強いのか

ジルコニアは応力が負荷されると体積膨張を伴う結晶転移が生じ, 亀裂(クラック)先端に圧縮応力が働くため, 結果的に亀裂の進展を防止するとされている(図1)。この特異なメカニズムは「応力誘起相変態強化機構」といわれ, この転移は炭素鋼や形状記憶合金の熱処理の場合に生じるものと類似したマルテンサイト転移である。このように, ジルコニアはセラミックであるのに, 金属のような挙動を示し, 今まで歯科修復材料として用いられてきた如何なるセラミック系素材にもない特性を示す。ホワイトメタルといわれている由縁でもある。この応力誘

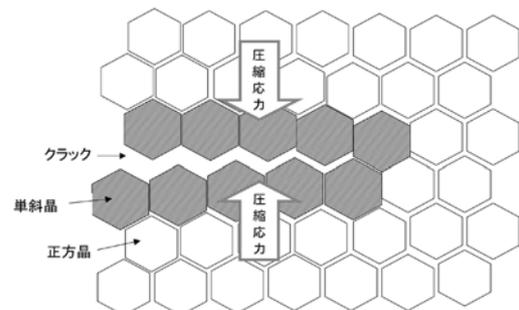


図1 結晶相転移によるクラック進展抑制の模式図

起相転移は、室温で正方晶からなる部分安定化ジルコニアにだけに生じる現象であり、他の材料では生じない。しかし、この応力誘起相転移機構だけが高靱化に寄与しているのではなく、クラックの湾曲、偏向、マイクロクラッキング、さらには表面圧縮応力による強化など、種々の機構の寄与が総合的に現れていると考える場合が多い。

3. Y-TZP および Ce-TZP とは何か

室温における純粋ジルコニアの結晶相は単斜晶が最も安定である。しかし、ジルコニアに Zr よりも大きなイオン半径を持つ Y, Ca, Mg, Ce などのイオンを固溶させると、構造中に酸素空孔 (Vacancy) が形成され、立方晶あるいは正方晶が室温においても安定または準安定となる。これにより、昇降温による破壊を抑制することができる。ほぼ 100% 正方晶ジルコニアで構成される焼結体は正方晶ジルコニア多結晶 (Tetragonal Zirconia Polycrystal : TZP) と呼ばれ、 Y_2O_3 -ZrO₂系 (Y-TZP) や CeO_2 -ZrO₂系 (Ce-TZP) などがある。現在、歯科に用いられているジルコニアは、 Y_2O_3 を 3 mol% 含む Y-TZP が主流である^{10-12, 20}。Y-TZP は電気伝導率に優れており、酸素センサーおよび燃料電池の固体電解質としての用途もある。Ce-TZP は自動車排ガス浄化触媒用として注目されている。

4. NANOZR とは何か

Ce-TZP は Y-TZP に比較して、さらに高い靱性値を示すが、曲げ強さと硬さが低く、これまで実用化されていなかった。これらの欠点を克服するために、Ce-TZP にアルミナ (Al_2O_3) 粒子を第 2 層として分散させた複合材料が検討されたが、有効には強度改善が実現されなかった。1998年に松下電工と大阪大学は双方向ナノ複合化という概念により、特性改善を達成した^{21, 22}。すなわち、10モル%の CeO_2 で安定化した Ce-TZP 粒内に数百 nm サイズの Al_2O_3 粒子が、さらに Al_2O_3 粒内にも数十 nm サイズの微細な Ce-TZP 粒子がそれぞれ取り込まれた組織に複合化した (図 2, 3)。Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノ複合体では Al_2O_3 が 30vol% 含まれるナノ複合構造により、取り込まれた第 2 層粒子の周囲には残留応力によりサブ粒界ができ仮想的に粒径が下がる。通常の粒界で

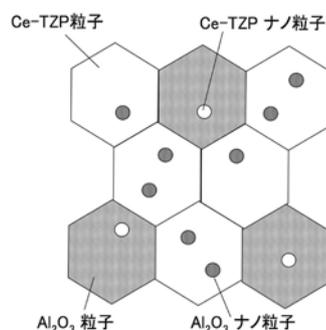


図2 NANOZRの構造模式図

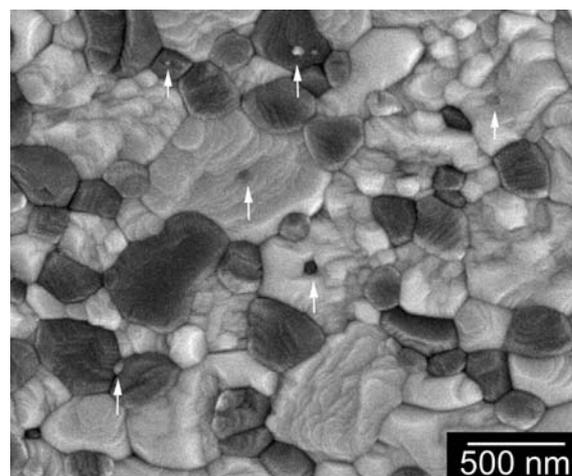


図3 NANOZRの微細組織 (走査型電子顕微鏡写真) 白っぽい粒子はジルコニア、黒っぽい粒子はアルミナ、矢印はナノ粒子

は不純物が入りやすく、強度を低下させる原因となるが、サブ粒界では不純物がなく粒界がきわめて強くなる。したがって、このナノ複合体 (商品名 NANOZR) は Y-TZP と同等以上の曲げ強さを示し、さらに靱性値はきわめて高い値が実現された。

5. コア用セラミックスの特性比較

セラミック材料の機械的性質は、同一組成でも、その製造条件、特に加熱、焼成条件に非常に影響されることになる。表2に主なコア用セラミックスの基本組成、成型法、圧入温度または焼成温度を製造メーカー毎に示す。各社のシステムともジルコニアをコア素材として選択可能となっている。加圧成型の IPS Empress および eMax, ガラス含浸の In-Ceram は成型方法として CAD/CAM も選択可能と

表2 コア用高強度セラミックスの組成および成型方法

製造	商品名	基本組成	成形法	圧入および最終焼成温度
Ivoclar	IPS Empress Esthetic	リューサイト分散	加圧成形	1075
	IPS Empress CAD		CAD/CAM	
	IPS e. max Press	リチウム・ニケイ酸分散	加圧成形	915 ~ 920
	IPS e. max CAD		CAD/CAM	結晶化850
	IPS e. max ZirPress	フルオロアパタイト分散	加圧成形	900 ~ 910
	IPS e. max ZirCAD	Y安定化 ZrO ₂ 高密度焼結体	CAD/CAM	1500
Vita	In-Ceram Spinell	MgO・Al ₂ O ₃ 多孔質焼結体 + ランタン系ガラス	ディッピング法, CAD/CAM法, または電気泳動法によるフレームの作製とガラス浸透	コア: 1180 ガラス: 1100
	In-Ceram Alumina	Al ₂ O ₃ 多孔質焼結体 + ランタン系ガラス		コア: 1120 ガラス: 1100
	In-Ceram Zirconia	Al ₂ O ₃ ・Ce安定化 ZrO ₂ (33wt%) 多孔質焼結体 + ランタン系ガラス		コア: 1180 ガラス: 1140
	In-Ceram YZ-CUBES	Y安定化 ZrO ₂ 高密度焼結体		1530 (7.5h)
KaVo	Everest G-Blank	リューサイト分散		
	Everest Z-Block	Y安定化 ZrO ₂ 高密度焼結体		
	Everest HPC	ZrSiO ₄ 高密度焼結体		1575 (4h)
Sirona	Cerec Blocs	長石系セラミックス		
	InCoris AL	Al ₂ O ₃ 高密度焼結体		
	InCoris ZI	Y安定化 ZrO ₂ 高密度焼結体		
Nobel Biocare	Procera Alumina	Al ₂ O ₃ 高密度焼結体	CAD/CAM	約1700
	Procera Zircon			
DeguDent	Cercon			1350 (6.5h)
3 M ESPE	Lava	Y安定化 ZrO ₂ 高密度焼結体		1500 (11h)
Wieland	ZENO Zr discs			
ノリタケ	KATANA			1350
松下電工	NANOZR	Ce安定化 ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ ナノ複合高密度焼結体		1450 (2h)

なっている。

図4～9に、コア用セラミックスおよび歯質の曲げ強さ(2軸曲げ強さ)、破壊靱性値(K_{1C})、弾性係数、ビッカース硬さ、熱膨張係数、密度のメーカー公表値および文献値を示す。図10は曲げ強さと破壊靱性値をプロットしたものであるが、曲げ強さおよび破壊靱性値はジルコニア製のコア材料が高い値を有し、特にNANOZRが現状では最大値を示していることがわかる。弾性係数はアルミナ系が大きく、ジルコニア系は約210GPaであるが、NANOZRは

30vol%アルミナを含むため244GPaと少し大きい値を示す。ビッカース硬さはジルコニア系が大きく、NANOZRはその中では比較的低い。ジルコニアの熱膨張係数はエナメル質に類似し $9.9 - 10.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、NANOZRは $10.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。ジルコニアの密度は $6.05 \sim 6.1 \text{g}/\text{cm}^3$ であるが、NANOZRは30vol%アルミナを含むため $5.53 \text{g}/\text{cm}^3$ と少し小さい値を示す。

伴：ジルコニアの材料特性

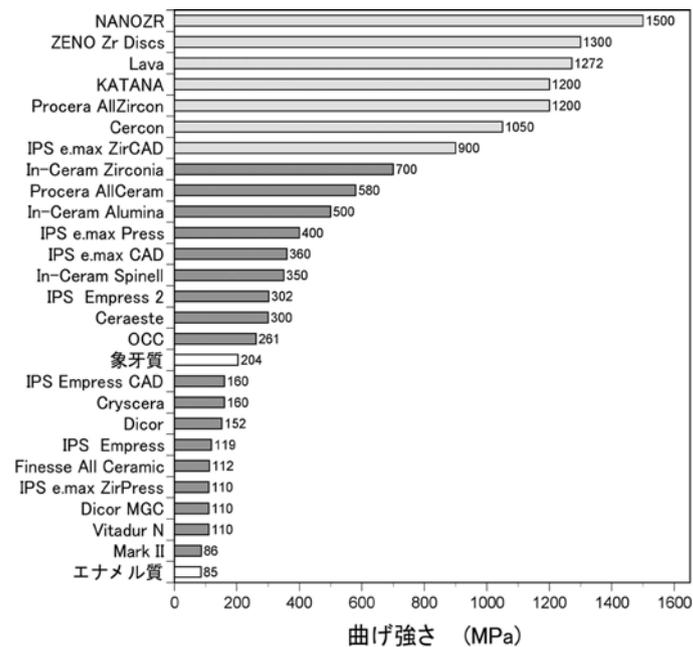


図4 コア用セラミックスの曲げ強さ

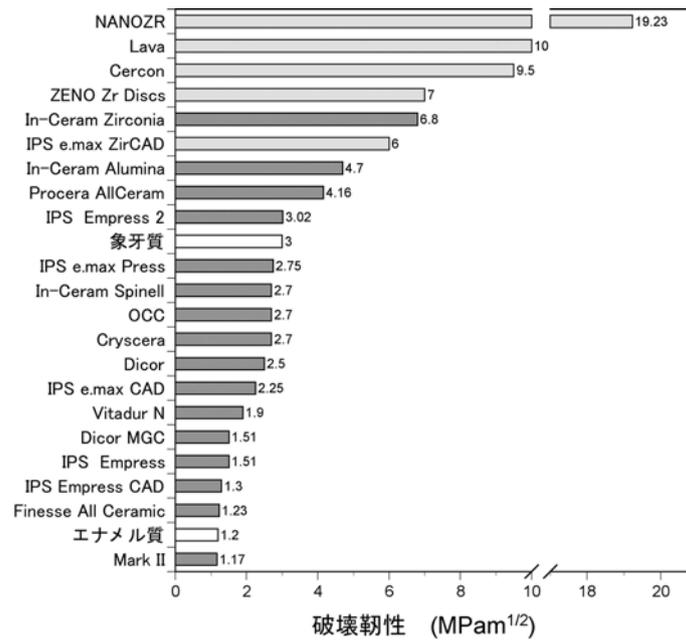


図5 コア用セラミックスの破壊靱性

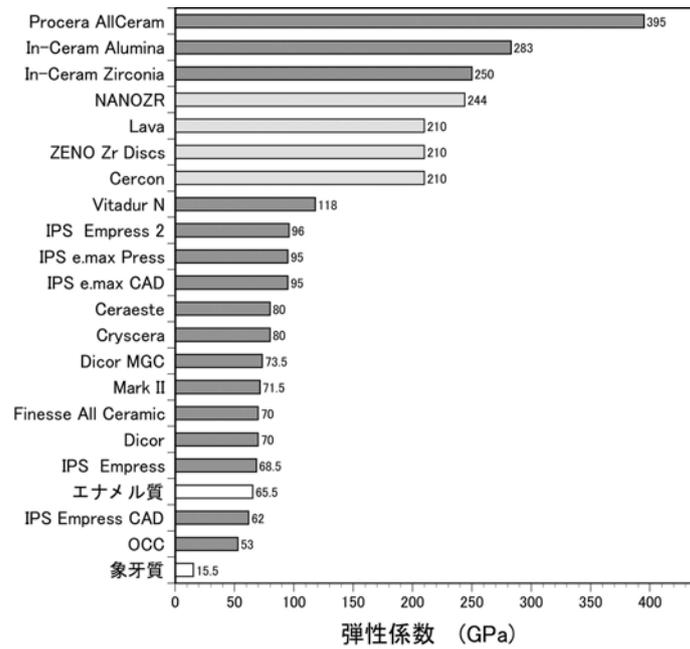


図6 コア用セラミックスの弾性係数

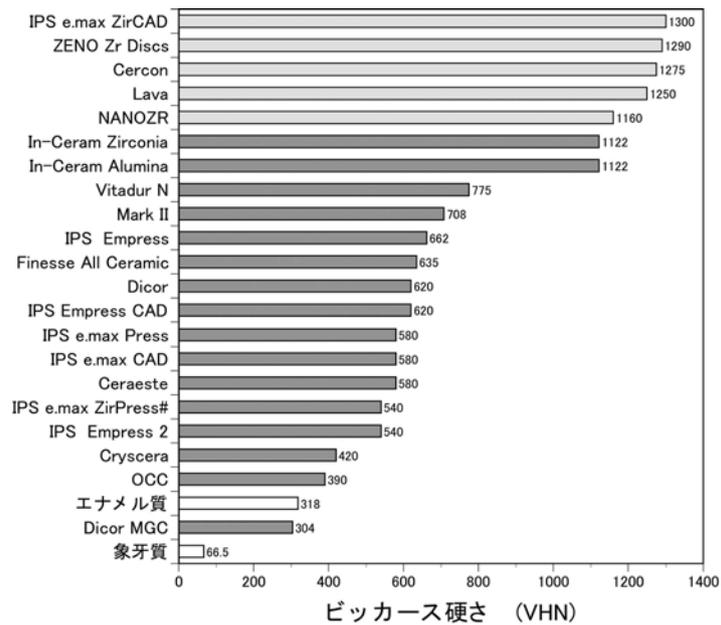


図7 コア用セラミックスのビッカース硬さ

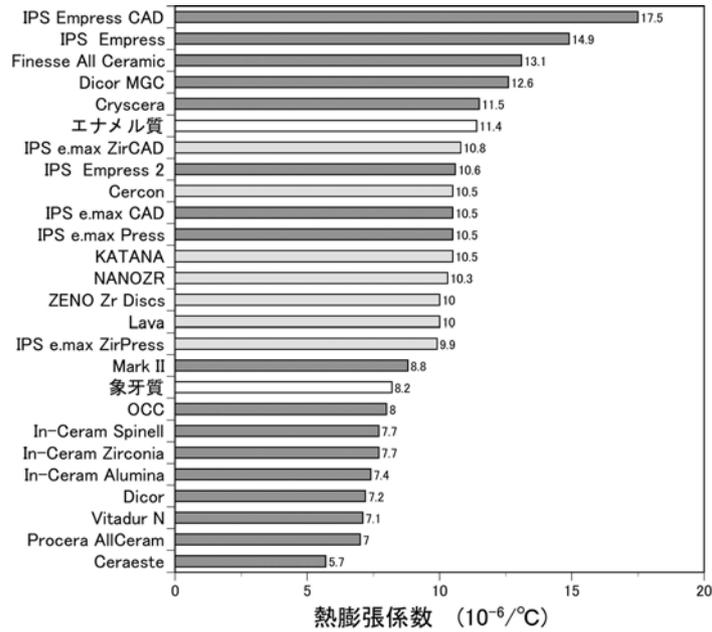


図8 コア用セラミックスの熱膨張係数

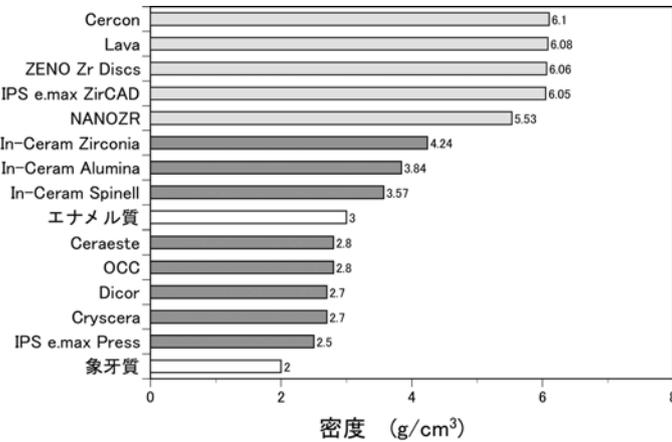


図9 コア用セラミックスの密度

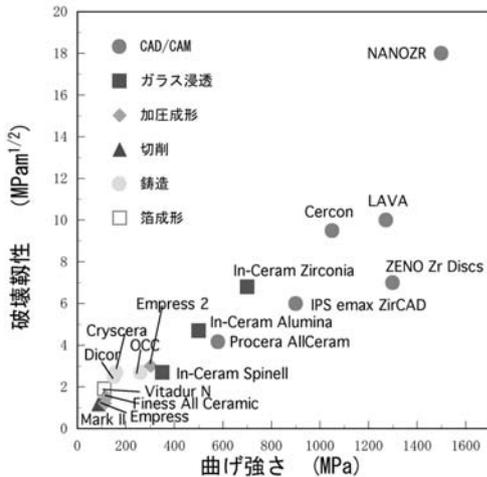


図10 コア用セラミックスの曲げ強さと破壊靱性

6. コア用セラミックスの微細構造

前述したようにセラミックスは金属のような延性破壊ではなく、脆性破壊を示す。高強度化、すなわち高靱性化のためには、亀裂の進展を抑制する必要がある。コア用セラミックはガラスと結晶粒子の複合体よりなるもの、結晶粒子の高密度焼結体よりなるものに二分される。前者はさらにガラスマトリックスに20~40wt%の結晶粒子を分散させたもの、多孔質結晶焼結体にガラス(約15wt%)を浸透させたものに二分される。したがって、大きく分けると3

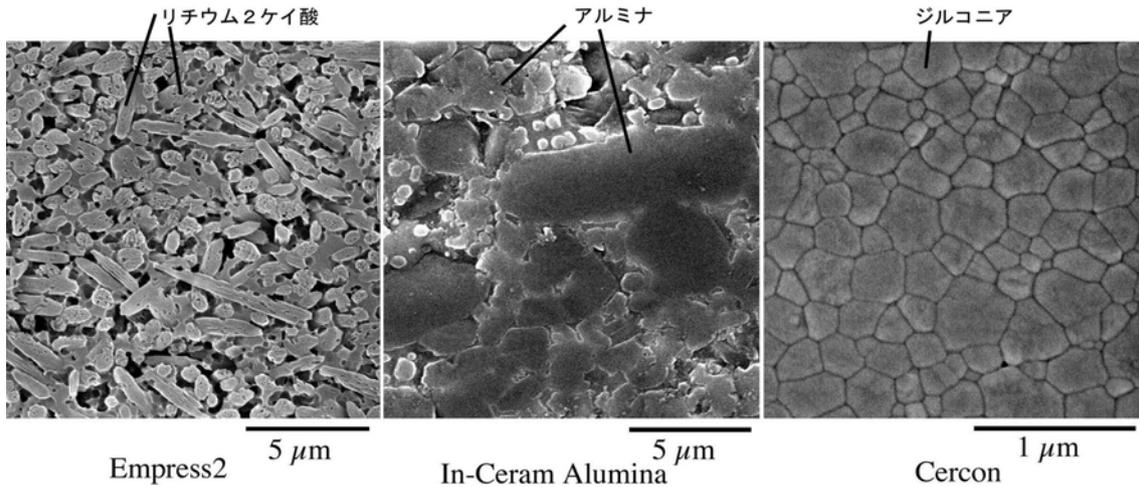


図11 コア用セラミックスの微細組織(走査型電子顕微鏡写真)左から分散強化型, ガラス含浸型, 高密度焼結型

つの亀裂進展防止策がとられた材料が用いられている。

- 1) 分散強化: ガラスマトリックスに発生した亀裂の進展を分散させた結晶粒子で抑制するものである。結晶粒子としては石英, アルミナ, リューサイト, マイカ(雲母), リチウム・2ケイ酸 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) あるいはジオプサイド ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) などが用いられている。
- 2) ガラス含浸: 耐火模型上で焼結, CAD/CAM または電気泳動より多孔質コアを作製し, その多孔質の空間に低溶・低粘稠度のケイ酸ランタンガラスを浸透させ, フレームの強さの向上を図ったものである。コアの材質としては用途により, アルミナ, ジルコニア, より透明性の高いスピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が利用されている。
- 3) 高密度焼結: 高密度焼結体としては高純度アルミナまたは部分安定化型ジルコニアが用いられている。

図11にこれら3種の市販品の微細構造を示す。これらのガラスと結晶の材質・形態, および成形法の組み合わせにより, 表2に示すように, 数多くのシステムが開発されている。ジルコニアは最終的には高密度焼結の状態で用いられるが, 低密度ジルコニアから切削後高密度に焼結するか, 高密度焼結体から切削するかのどちらか, または両者とも使用可能なシステムがある。

7. CAD/CAM によるコアの成形

表3に主な歯科用CAD/CAMシステムの特徴を示すが, 各システムは支台歯形態の計測法, 被削材料, CAD/CAMソフトウェアで特徴づけられ, 様々な組み合わせがある。支台歯形態の計測は, 直接表面に接触するプルースキャン, 非接触のレーザーキャン, および非接触のCCDカメラの3つの方法に大別される。測定時間の短縮および精度の向上により, CCDによる光学印象システムが主流となってきている。

切削・研削後に焼成を行うシステムでは, 焼成にともなう等方的焼結収縮を前提とした修復物形態の設計がCADの中心となるが, 対話形式で材料情報, セメントスペースなどの各パラメータを入力すると自動的に, 支台歯に適合する咬合面形態, ポンティック形態や連結部分が設計される。その後, コンピュータ上でカスタマイズするというのが標準的な手順となっている。

設計が終了するとCAMに移行していくが, 加工精度, 時間は被削材料の性質に依存する部分が大きく, 焼結温度が比較的低温で強度が低い低密度焼結体を切削・研削した後, 最終焼結するシステムがほとんどである。Smart Fit, Everest および DentaCAD では, 最終焼結済みの高密度焼結体も加工可能としている(図12)。完成した修復物の寸法精度を考えると, ミリング加工後に焼成を必要としない高密度焼

表3 歯科用 CAD/CAM システムの特徴

システム名	製造	計測法	計測装置名	被削材料
DENTAL-Cadim 105	アドバンス	プローブ接触 アナログ	DENTAL Cadim 105	チタン，セラミック
Procera	Nobel Biocare	プローブ接触 デジタル	Procera Scanner Piccoro	チタン，低温焼結アルミナ，低温焼結ジルコニア
DECSY	デンタル プロセス		DECSY Scan	チタン，セラミック，ワックス
GN-I	GC		メジャーリングマ シーン	チタン，セラミック，レジン，インセラムアルミナ，インセラムスピネル
Smart Fit (Precident)	DCS	レーザー	Preciscan	チタン，セラミック，レジン，低温焼結および高温焼結ジルコニア
Cercon smart ceramics	DeguDent		Cercon Brain Cercon Art	低温焼結ジルコニア(切削後1350℃，6時間焼結)
Cerec inLAB			Scan milling unit	インセラムアルミナ，インセラムスピネル，インセラムジルコニア
	Sirona		inEOS	
Cerec 3			3 D mouth scanning camera	セラミック
Everest	KaVo	CCD	Everest scan	チタン，ガラスセラミック，低温焼結および高温焼結ジルコニア(低温焼結は切削後1450℃，10時間焼結)，ジルコン
Lava	3 M ESPE		Lava Scan	低温焼結ジルコニア(切削後1500℃，11時間焼結)
DentaCAD	Hint-Els		hiScan	チタン，レジン，低温焼結および高温焼結ジルコニア

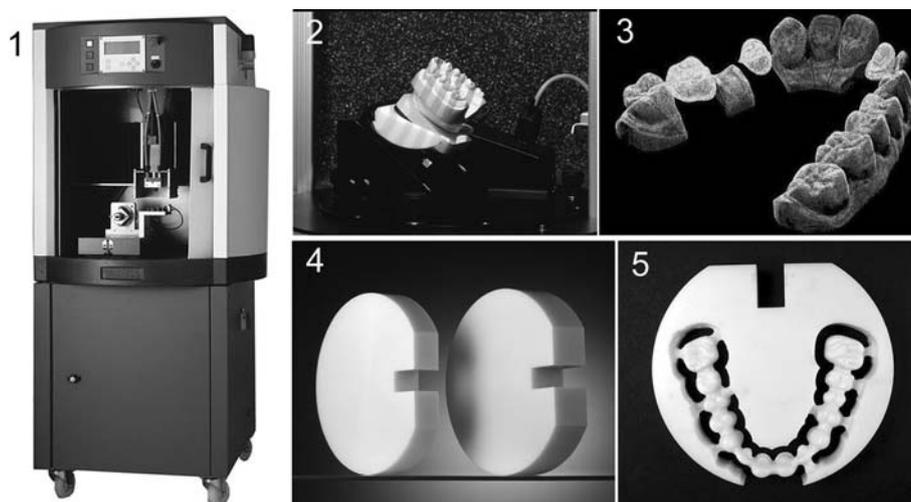


図12 CAD/CAMによるセラミックコア作製例(Panasonic Dental 社提供)
 1 . CAM 装置， 2 . CCD 光学印象システム， 3 . CAD 例，
 4 . ジルコニアブロック， 6 . ミリング例

結体の加工が望ましい。しかし，加工時間，ツールの消耗，チッピングによる強度低下など問題もあり，低密度焼結ジルコニアから切削後高密度に最終

的に焼結するシステムが多い。

Procera AllZircon(現在のProcera Zirconia)は素材としてジルコニア焼結体を用いていること以外，

Procera AllCeram(現在の Procera Alumina)と同じシステムであるとされているが詳細は発表されていない。Procera AllCeram の場合は、サファイアボールが先端部に付いたスキャナーにより支台歯模型の3次元形状を測定し、コンピュータで形状をデジタル化する。画面上で修復物の最終形状を決定した後、すべてのデータがファイルとなって、世界に4ヶ所ある工場(スウェーデン・ストックホルムおよびカールスコガ、アメリカ・フェアローン、日本・千葉県習志野市)に電話回線で送られ、CAD/CAMにより工業的にフレームが作製される。まず、転送されたデータを基準として焼成収縮を考慮してあらかじめ約20%大きく外形がCADされたのち、CAMにより耐火模型が作成される。この耐火模型に高純度アルミナを約7トンで圧縮成形し、その塊状物が研削されたのち約1,700℃で焼成され、高密度に焼結したアルミナフレームが完成する。フレームはそれぞれの依頼者に郵送され、専用陶材を用いて解剖学的形態および審美的な要素を調整し、最終的に仕上げられる。

Cercon は Procera とは異なり、まず、目的のコアのワックス原型を作製し、Cercon Brain でワックス原型の形態がレーザースキャナーによりデジタルデータに変換される。Cercon Eye および Cercon Art では修復物原型ワックスではなく支台歯形態模型がレーザースキャンされデジタル化される。その後、焼成収縮を考慮して大きめにCADされたものが Cercon Base とよばれる低焼結の Y-TZP ブロックから研削される。Cercon Heat と呼ばれる専用の焼成炉で、1350℃で6時間焼成し、高密度焼結のジルコニア・コアを作製する。その上に Cercon Ceram S または Cercon Ceram Kiss で審美的に仕上げるといった技工手順である。

Lava は Procera と同様なシステムであるが、支台歯形態情報の入力に CCD スキャンであることが異なる。また、低焼結の Y-TZP ブロックを CAD/CAM した後の最終焼成温度が高いため、他の Y-TZP システムより高い機械的性質を示している。

In-Ceram YZ CUBE は Cerec 用の低密度焼結の Y-TZP ブロックであり、約20%大きく CAD/CAM 作製されたものを、最終焼成する。

KATANA はジルコニア粉末をバインダーで固め

たチョーク状のブロックを加工した後、最終焼結するシステムである。焼成収縮が21%と大きいため大型修復物の場合に寸法精度が懸念されるが、短時間で加工可能で、しかも低密度焼結体から加工した物と同程度の高強度が得られるということが注目される。

NANOZR は先に述べたように、 Al_2O_3 が30vol%含まれる Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノ複合体であり、高密度焼結体からの切削を基本として販売される。しかし、加工時間の短縮化、工具の長寿命化のために、低密度焼結体からの切削も検討されている。

8. 前装用陶材

ジルコニアの光透過は良好とはいえない。しかし、金属光沢がなく、少しでも光透過性を有することは、審美修復物を製作するためにはきわめて有利に働く。アルミナは純白に近いが、ジルコニアは少し黄色を帯びており、素材メーカーおよび焼結程度により異なるため色調調整の必要がある。

Lava および In-Ceram YZ-CUBES は、ミリング後のコア焼成前に7色(Vita シェードに適合)の染色溶液(In-Ceram では5色)に2分間浸漬したのち焼結することになっている。被削体は半焼結状態であり、高温(1500℃前後)焼結により20~25%収縮し、気泡が消失し、透明感が増し、目的のシェード色が得られることになる。

表4に3種ジルコニア製コア前装用陶材の性質を示す。コアであるジルコニアの熱膨張係数 $10 \sim 10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ に対応して、前装用陶材の値も調整されていることがわかる。ジルコニア前装用陶材の熱膨張係数は $8.8 \sim 9.4 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ であり、アルミナ用($6.7 \sim 7.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)と金属用($12.4 \sim 13.6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$)の中間的な値に調整されている。金属用には金属色を消し、色調整するオパーク陶材が使用されるが、ジルコニア用にもそれに類するものが準備されている。Initial ZR には Frame Modifier, Cerabien CZ-R では Shade Base Porcelain および Opacious Body Porcelain, Vintager ZR では Opaque Liner, VM 9 では Effect Bonder が用いられる。

焼成温度は940℃以下に抑えられている。ジルコニアと前装用陶材との結合強さはきわめて重要であり、完成した修復物としての強度を支配する重要な

表4 ジルコニア製コア前装用陶材

商品名	製造メーカー	熱膨張係数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	焼成温度 または圧入 温度()	ガラス 転移温度 ()	推奨されるコア
Cerabien CZR	ノリタケ	9.1	930 - 940		Procera Zirconia , KATANA
Cerabien CZR Press		10.1	1045 - 1065	615	
Vintage ZR	松風	9.3 - 9.4	900 - 920	585 - 635	NANOZR 他
Initial Zr	GC Europe	9.4	810	550	すべてのジルコニア
Cercon Ceram S	Dentsply DeguDent	9.5	850		Cercon
Cercon Ceram Press			940		
Ceramco PFZ	Dentsply Ceramco		930		Cercon
Lava Ceram	3 M ESPE	10.0	810		Lava Zirconia
Vita VM 9	Vita	8.8 - 9.2	900 - 940		In-Ceram YZ Cubes
NobelRond Press	Nobel Biocare	9.3	1060	620	Procera Zirconia
IPS e. max ZirPress	Ivoclar	9.9	900 - 910		IPS e. max ZirCAD

因子である。ジルコニアは高い強度を有しているが、前装用陶材の曲げ強度は約100MPa、破壊靱性は約 $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ である²³⁾。この強度の低さを、ジルコニアと強く結合することにより修復物としての強度が補償されることになる。著者ら²⁴⁾の測定結果では25~30MPaの接着強さであり、チタンと陶材との接着強さと同等であった。また、最近では加圧注入法がコア作製だけでなく、前装用陶材にも応用され、Cerabien CZR Press、Cercon Ceram Press、NobelRond Press、IPS e. max ZirPressなどが市販されている。

9. 修復物としての破壊強度と耐久性

ジルコニアは曲げ強度および破壊靱性が従来の歯科用セラミックス材料よりも数段高い値を示すが、口腔内の修復物としての破壊強度を把握するため、ジルコニア製3本ブリッジコアを作製し、図13に示すように金型に固定してポンティック中央部に荷重を負荷し、破壊強度を測定した。図14に示すように、破壊強度はコアが厚いほど当然強くなり、また連結部の面積が大きいと強いことは明白であり、同一デザインと寸法でない限り、他の研究者の報告例と直接比較はできない。今回のデザインでは、Y-TZP 製(東ソー TZ-3 YB-E)のものが平均4,506N (=460kgf)、NANOZR 製が平均6,719N (=685kgf)

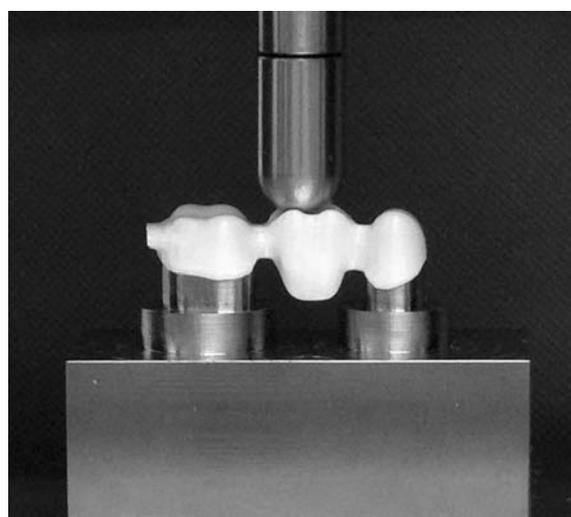


図13 3本ブリッジ破壊試験器具

であり、ブラキシズムの最大荷重といわれている880N (=90kgf)の咬合力が加わった場合でも、十分に耐えうる強度を有していた¹⁷⁾。Minimum interventionの考えからは、歯質削除量を軽減するためコアの厚みは薄いほど望ましいが、強度の信頼性からすれば厚いほど望ましく、このバランスから補綴物の設計をしなければならない。

ジルコニアは優れた化学的耐久性を示すが、水分存在下で相変態による劣化が危惧されている。図15に示すように、 ZrO_2 と H_2O の反応は

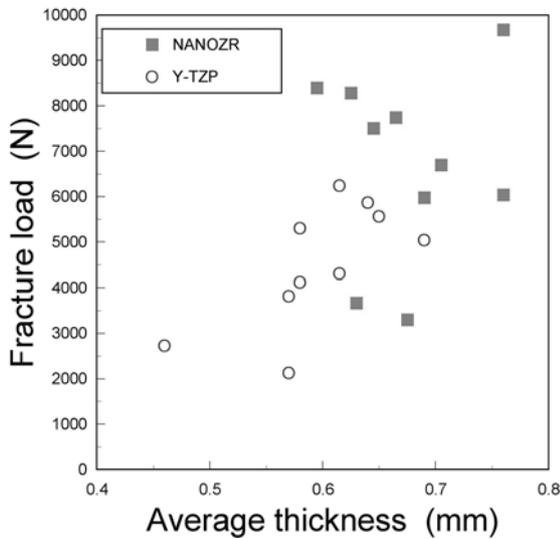


図14 NANOZRとY-TZPで作製した3本ブリッジコアの破壊強さと厚み(咬合面と側面を含め12箇所)の平均)との関係

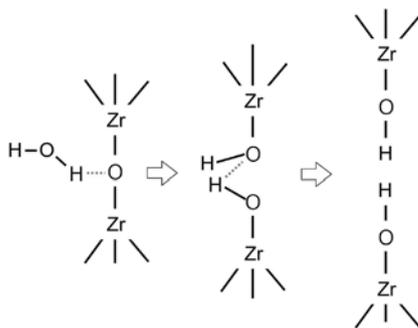


図15 亀裂先端でのジルコニアの加水分解の模式

- 1) H₂OのH原子とZrO₂のO原子による水素結合の生成と、H₂OのO原子とZrO₂のZr原子との相互作用
 - 2) H₂OのH原子とZrO₂のO原子およびH₂OのO原子とZrO₂のZr原子が結合する協奏反応の進行
 - 3) Zr-OH結合の生成に伴うZr-O-Zr結合の切断
- という3段階の過程によって進行すると考えられている²⁵⁾。ZrO₂-H₂O系においては亀裂先端において、このような加水分解反応が進行し、Zr-O-Zr結合が破壊され亀裂が生成されることにより、マトリックスによる拘束力が減少する。すなわち、相転移のためのひずみエネルギーが減少するため相転移が促進されるものと考えられる。水分存在下では低

温でも相変態が進行すると報告されており、多くの研究が行われている²⁶⁻²⁸⁾。

Drummond²⁹⁾はY-TZPを37℃の水溶液中(蒸留水、食塩水、リンゲル液)に保存した場合、140日後では曲げ強度の低下は認められなかったが、304日後および453日後では13%から22%の強度低下が認められたと報告している。一方、Shimizuら²⁶⁾は50および95℃での食塩水に3年間浸漬し、曲げ強さに著大な変化は認められなかったと報告している。また、著者ら¹⁸⁾は、Y-TZPおよびNANOZRを80℃の4%酢酸溶液に30日間浸漬、80℃の生理食塩水に30日間、または37℃の生理食塩水に540日間浸漬し、両者とも2軸曲げ強さに変化は認められなかったことを報告した。

10. 熱処理とサンドブラストの影響

水分存在下でのジルコニアの低温劣化については、不明な点がまだ多く、結論を導くに到っていない。さらに、研削、サンドブラスト、研磨、熱処理条件がジルコニアの最終強度に与える影響が大きいことも報告されている³⁰⁾。図16にジルコニア製歯科修復物の強度に与える因子の関係を示すが、修復物としての機械的性質については、今後多方面からの研究が必要である。

ジルコニアを焼成後、研削により形態調整が行われる場合、研削はダイヤモンド細粒の工具を水冷し、研削時の圧力を最小限にとどめて行われる。また、前装用陶材を塗布する前には、各前装用陶材ともジルコニア表面をサンドブラストすることが推奨されている。このような研削やサンドブラストはき

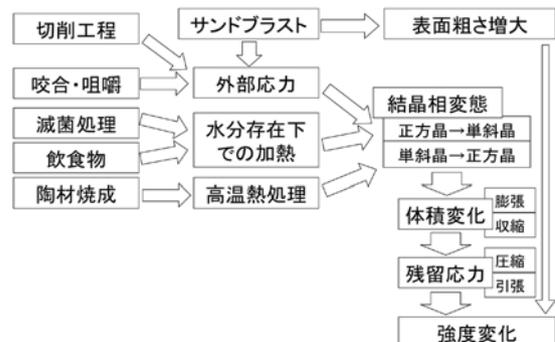


図16 ジルコニア製歯科修復物の強さに影響を与える因子

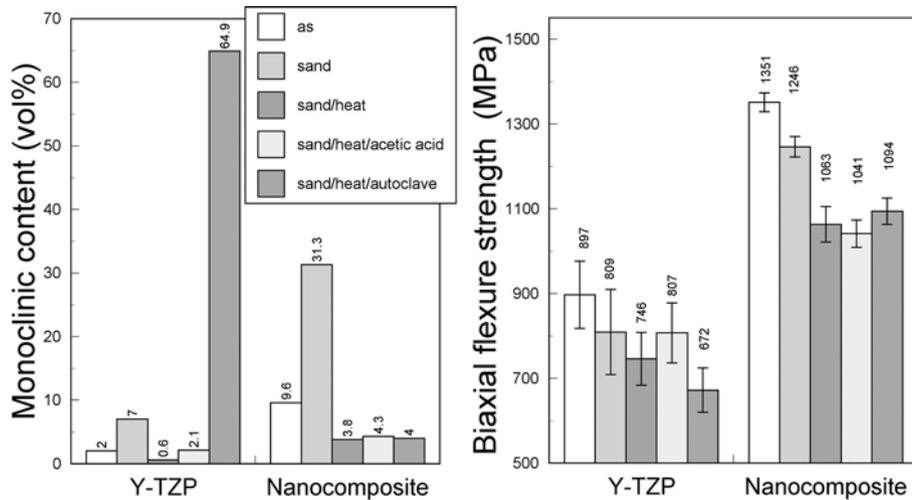


図17 NANOZRとY-TZPで作製した円板(as),それをサンドブラストしたも(sand),それを熱処理したも(sand/heat),さらに80℃の4%酢酸溶液に30日間浸漬(sand/heat/acetic acid),または121℃の水蒸気圧オートクレーブに14日間保管したも(sand/heat/autoclave)の2軸曲げ強さ

わめて大きな機械エネルギーがジルコニア表面に負荷されるため、表面の相転移が生じる。図17に棒状のY-TZPおよびNANOZRを円板状にカットした後(as),サンドブラスト(70 μ mのアルミナで10秒,sand)し,その熱処理(1000℃5分,sand-heat)後,さらに,80℃の4%酢酸溶液に30日間浸漬(sand-heat-acetic acid),または121℃の水蒸気圧下で14日間放置(sand-heat-autoclave)後の単斜晶含有量(X線回折図形より測定)および2軸曲げ強さを示す。両材料とも,カット後には単斜晶が認められ,サンドブラストにより増加し,熱処理により減少していることがわかる。しかも,この変化はナノ複合体の方が大きく,生じていることがわかる^{31,32)}。さらに,Y-TZPではオートクレーブ放置後,著しく単斜晶含有量が增大している。この変化に従い2軸曲げ強さも低下している。一方,NANOZRは苛酷な水分環境下に保持した後も単斜晶含有量および2軸曲げ強さとも変化は認められなかった。現実にこのような長時間のオートクレーブをすることはあり得ないが,低温劣化に対する抵抗性はNANOZRの方がY-TZPよりも優れていると判断できる。

正方晶から単斜晶に相転移すると,その量があるレベルまでは,その体積膨張により表面に圧縮応力が生じ,強度は向上する。しかし,転移量が多くなりすぎるとクラックが生じ,強度は低下する。ま

た,正方晶から単斜晶に相転移すると熱膨張係数は小さくなり,前装用陶材の熱膨張係数との適合が成立しなくなり,界面での剥離につながる。したがって,サンドブラスト後も研削後と同様に加熱処理により,正方晶単体に結晶相を回復させることが励行されている。

おわりに

口腔内でのジルコニアの使用で懸念されるのは,水分存在下における相転移に伴う強度劣化があげられる。しかし,上述したように,通常口腔内環境における低温劣化の危険性は低いと判断できる。また,接着はサンドブラスト後にレジ系接着材により耐久性のある十分な接着が得られている¹⁵⁾。ただし,シランカップリング剤の効果は確実ではない¹⁴⁾。

ジルコニア自体の物性改良は勿論であるが,前装用陶材や接着材など周辺技術・材料の改善もな一層,進めていかなければならず,さらに多方面の検討が必要であるが,ジルコニア製修復物はメタルフリーを実現するために十分な機械的性質を有しており,魅力ある口腔内治療が期待できる。

本内容の要旨は,東京歯科大学第240回大学院セミナー(2006年12月7日,千葉市)において講演した。

文 献

- 1) 行田良隆, 吉田周平, 井川宗太郎, 高橋英登, 安田 登, 金子一芳: ここまで来たオールセラミックスの臨床応用その可能性と問題点, 歯界展望, 85: 41~50, 1995.
- 2) 萩原 治, 金子一芳, 行田良隆: 「新しいセラミックスへの期待と蹉跌」その後, 歯界展望, 91: 127~135, 1998.
- 3) 中村隆志: メタルフリーの臨床応用, デンタルダイヤモンド, 26: 28~51, 2001.
- 4) 新谷明喜: オールセラミック修復システム, DE, 140: 1~4, 2002.
- 5) 中村隆志: オールセラミッククラウン 組成と製作方法, DE, 140: 5~8, 2002.
- 6) 山本 真, 西村好美, 大畠一成: オールセラミック・レストレーションの可能性(中編) “白いメタル”の登場で, 何が変わるか, QDT, 28: 1594~1618, 2003.
- 7) 伴 清治: 機械的性質の評価, DE, 140: 9~12, 2002.
- 8) 伴 清治: 高強度セラミックスの歯科修復物への応用, 金属, 72: 135~141, 2002.
- 9) 小峰 太: 審美修復材料としてのセラミックス “ジルコニア”, QDT, 30: 156~160, 2005.
- 10) 伴 清治: オールセラミックスの歯科材料学, 歯科技工別冊 オールセラミックレストレーション, 32~43, 2005.
- 11) 伴 清治: 最新の高強度歯科用セラミックス材料について, 日本歯技, 442: 1~8, 2006.
- 12) 伴 清治: 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, 32~43, 2007.
- 13) 伴 清治, 名和正弘: ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料のオールセラミッククラウンへの応用, 歯材器, 24: 70, 2005.
- 14) 佐藤秀夫, 伴 清治, 名和正弘: ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料のオールセラミッククラウンへの応用(第2報)接着耐久性評価, 歯材器, 24: 319, 2005.
- 15) 佐藤秀夫, 伴 清治, 名和正弘: ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料のオールセラミッククラウンへの応用(第3報)接着性レジンとの結合に及ぼす表面処理の影響, 歯材器, 25: 154, 2006.
- 16) 伴 清治, 佐藤秀夫, 末廣康彦, 中西秀雄, 名和正弘: 表面仕上げと熱処理がジルコニアの2軸曲げ強さに与える影響, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 甲府, No.3L02, 2006.
- 17) Ban, S., Sato, H., Nawa, M., Suehiro, Y. and Nakanishi, H.: Fracture strengths of all ceramic bridges fabricated from zirconia/alumina nano-composite, 84th IADR, Brisbane, Abstract No.0060, 2006.
- 18) Ban, S., Nawa, M., Suehiro, Y. and Nakanishi, H.: Mechanical Properties of Zirconia/Alumina Nano-Composite after Soaking in Various Water-Based Conditions, Key Engin Mater, 309~311: 1219~1222, 2006.
- 19) Piconi, C. and Maccauro G.: Zirconia as a ceramic biomaterials, Biomaterials 20: 1~25, 1999.
- 20) Anusavice, K. J.: Dental ceramics, In: Phillips Science of Dental Materials, 12th ed. K. J. Anusavice ed., Saunders, 655~720, 2003.
- 21) 名和正弘, 中本彰一, 山崎圭一, 関野 徹, 新原皓一: CeO₂安定化正方晶ジルコニア/Al₂O₃ナノ複合材料の作製と機械的特性, 粉体および粉末冶金, 43: 415~420, 1996.
- 22) Nawa, M., Nakamoto, S., Sekino, T. and Niihara, K.: Tough and strong Ce-TZP/alumina nanocomposites doped with titania, Ceramic Intern, 24: 497~506, 1998.
- 23) Ban, S., Sato, H. and Yamashita, D.: Microstructure and mechanical properties of recent dental porcelains. Archives of Bioceramics Research 6: 58~61, 2006.
- 24) 伴 清治, 佐藤秀夫, 山下大輔: ジルコニアと前装用陶材との結合強さ, 歯材器, 25: 387, 2006.
- 25) Sato, T. and Shimada, M.: Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ poly-crystals by annealing in water. J Am Ceram Soc, 68: 356~359, 1985.
- 26) Shimizu, K., Oka, M., Kumar P., Kotoura, Y., Yamamoto, T., Makinouchi, K. and Nakamura, T.: Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic, J Biomed Mater Res, 27: 729~734, 1990.
- 27) Kosmac, T.: The effect of dental grinding and sandblasting on the biaxial flexural strength and Weibull modulus of tetragonal zirconia, Key Eng Mater 254~256: 683~686, 2004.
- 28) Drummond, J. L.: Ceramic behavior under different environmental and loading conditions, In: Dental materials in vivo: aging and related phenomena, G. Eliades et al. eds., Quintessence, 35~45, 2003.
- 29) Drummond, J. L.: In vitro aging of yttria-stabilized zirconia, J Am Ceram Soc, 72: 675~676, 1989.
- 30) Guazzato, M., Albakry, M., Quach, L. and Swain, M. V.: Influence of grinding, sandblasting, polishing and heat treatment on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina-reinforced dental ceramic, Biomaterials 25: 2153~2160, 2004.
- 31) Ban, S., Sato, H., Nawa, M., Suehiro, Y. and Nakanishi, H.: Effect of sandblasting and heat treatment on biaxial flexure strength of the zirconia/alumina nanocomposite. Key Engin Mater, 330~332: 353~356, 2007.
- 32) Sato, H., Ban, S., Nawa, M., Suehiro, Y. and Nakanishi, H.: Effect of grinding, sandblasting and heat treatment on the phase transformation of zirconia surface. Key Engin Mater 330~332: 1263~1266, 2007.

Properties of zirconia for realization of all-ceramic restoration

Seiji BAN

Department of Biomaterial Sciences , Graduate School of Medical and Dental Sciences ,
Kagoshima University

Key words : *All-ceramic restoration, Metal-free restoration, Zirconia, Mechanical properties*

The flexural strength and fracture toughness of zirconia are markedly superior to those of other ceramic materials . However , in applying zirconia to dental restorative , research in its properties should be undertaken from various points of view . In use as an oral restorative , after preparation of the zirconia core using a CAD/CAM system , the surface must be sandblasted and covered with a veneer of porcelain by firing to achieve a functional and esthetic match with the patient . Because of the quite large mechanical energy that is loaded onto the zirconia surface by machining and sandblasting , phase conversion of the zirconia occurs on the surface . As the converted crystal phase is then recovered by the heat treatment , the mechanical properties also change . Zirconia shows some properties that would be considered impossible in the conventional ceramic materials . In this review , the properties of zirconia in the realization of all ceramic restoration are described . (*The Shikwa Gakuho* , 107 : 670 ~ 684 , 2007)