

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21791911

研究課題名(和文)メタルフリーレストレーションの核となるジルコニア複合体の開発

研究課題名(英文)Development of zirconia complex for metal free restoration

研究代表者

河野 博史 (KONO HIROSHI)

鹿児島大学・医学部・歯学部附属病院・助教

研究者番号：20507165

研究成果の概要(和文)：ジルコニア(Y-TZP)においては、焼成温度が1350℃ではオートクレーブ処理の時間が増加しても単斜晶への変態は認められなかった。1450℃以上では処理時間の増加に伴い単斜晶含有量の増加が認められた。また、1450℃以上で焼成したY-TZPはオートクレーブ処理後のビッカース硬さが低下する傾向が認められた。本研究の結果よりY-TZPでは焼成温度の影響は極めて大きく、焼成温度が高くなるとオートクレーブ処理による低温劣化が生じやすくなることが判明した。

研究成果の概要(英文)：For zirconia (Y-TZP), even if the time of autoclave processing of sintering temperature at 1350 °C increased, the transformation to monoclinic was not observed. Above 1450 °C, the increase in monoclinic content was observed with the increase in processing time. Moreover, as for Y-TZP sintered above 1450 °C, the tendency for the Vickers hardness after autoclaving to decrease was observed. The influence of sintering temperature was very greater in Y-TZP than in the result of this research, and when sintering temperature became high, it became clear that it became easy to produce low-temperature degradation by autoclaving.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度			
2007年度			
2008年度			
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

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：ジルコニア

1. 研究開始当初の背景

生体硬組織である歯や骨は大きな応力が負荷される部位であり、病気や事故により欠損した場合、その代替材料はチタンなどの金

属が主流として用いられてきた。しかし、審美性および金属アレルギーの問題から、より美しく生体安全性の高い人工材料の開発が求められている。そこで近年、高強度セラミックスであるジルコニアが破壊靱性および

曲げ強度の大きさから歯冠修復物として応用されている。その一方で、ジルコニアは表面の親水性が低く、血液、粘膜組織などの軟組織、骨などの硬組織といった生体組織との親和性に劣る。したがって、インプラントとしてのジルコニアを応用するためには、表面を生体活性化させる必要がある。その手段として、ジルコニア表面に生体活性であるリン酸カルシウム塩層を被覆すること、あるいは、ジルコニア表面を処理し、生体内埋入後に表面活性であるリン酸カルシウム塩層ならびに蛋白吸着層が生成されると考えられた。被覆するリン酸カルシウム塩層の候補としては、ハイドロキシアパタイトが有力であった。ハイドロキシアパタイトは骨や歯の無機成分に類似しており、生体親和性の高い人工材料として知られている。その反面、ハイドロキシアパタイトは機械的強度が劣っている。そこで、ハイドロキシアパタイトをジルコニアの表面に被覆することにより、高強度で生体適合性に優れた複合材料が構成可能となる。しかし、両者の熱膨張係数の差は大きく単純な焼成では化学的結合は望めない。したがって、ジルコニアの熱膨張係数に適合したガラス層を被覆し、その上にハイドロキシアパタイト濃度を徐々に増加したハイドロキシアパタイト分散-ガラス層を形成し、最表層はハイドロキシアパタイトのみからなる傾斜機能性高強度複合セラミックス材料を製作することによりこの目的を達成できることから、本研究の構想に至った。

2. 研究の目的

これまで歯冠修復材料としては一般に金属が使用されてきた。金属は強度、適合性に優れ、適応範囲が広く長い実績もあるが、その一方で歯肉や歯根の変色、アレルギーなどの問題もおきており、メタルフリー修復に対する需要が一段と高まってきている。また、高齢化社会が進行する中で、歯の喪失、骨粗鬆症など高齢者に多く見られる疾病が増加している。それに伴い、歯科においては高齢化社会における QOL を高める手法としてインプラントが汎用されてきている。上述した理由により、審美性に優れ、金属アレルギーを問題としない材料の必要性が急速に高まってきている。そこで、セラミックスであるジルコニア製高強度インプラントが提供できれば、表面の生体活性層の作用により、生体組織との結合に優れ、インプラント周囲組織の早期治癒およびインプラント体との早期結合が実現可能であり、かつ上部構造がジルコニアとなることで高い審美性を付与することが可能である。以上のことから、本研究では、ジルコニアに表面改質を施し、イン

プラント体に生体活性能を付与する手法を確立するために、ジルコニアの熱膨張係数に適合したガラス層を被覆し、その上に HA 濃度を徐々に増加した HA 分散-ガラス層を形成し、最表層は HA のみからなる傾斜機能性高強度複合セラミックス材料を製作することを目的とした。

3. 研究の方法

- (1) HA-ガラス層処理条件の検討
基板のジルコニアセラミックスに焼き付けるためには、熱膨張係数のマッチングだけではなくガラスとジルコニアとの反応性が必要である。測定はせん断接着試験により行った。ガラス組成と共に焼き付ける温度も影響するため、両面での検討により最適なガラス組成を決定し、被膜と基板ジルコニアセラミックスとの接着試験を行った。
- (2) 基板強度の測定
コーティング処理により基板のジルコニアセラミックスの強度の低下があるのかどうか、2軸曲げ試験、3点曲げ試験および4点曲げ試験により確認を行った。

上述した項目を検討するために以下の実験を行った。

①ジルコニアの曲げ強さに与える試験方法と試料厚さの影響

セリア添加部分安定化型ジルコニア/アルミナ複合多結晶体 (NANOZR) (パナソニック電気社製) および Y-TZP (東ソー社製) の 2 種類のジルコニア板を使用した。NANOZR および Y-TZP それぞれ (1) 長さ 25mm、幅 4mm、厚さ 0.1mm、0.3mm、0.5mm、1.2mm および 3mm の板に ISO-6872 に準拠してテストスパン 16mm、クロスヘッドスピード 0.5/min で 3 点曲げ試験 (ミネベア、TG-50kN) を行った。(2) 長さ 40mm、幅 4mm、厚さ 0.3mm、0.5mm、1.2mm および 3mm の板に ISO-6872 に準拠してテストスパン (内側) 15mm およびテストスパン (外側) 30mm、クロスヘッドスピード 0.5/min で 4 点曲げ試験 (ミネベア、TG-50kN) を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL、JSM-5510LV) にて破面観察を行った。

②ジルコニアの機械的特性に与える焼成温度の影響

ZENO (Wieland 製)、Aadva (ジーシー製)、InCoris (Sirona 製) の 3 種類のジルコニア

(Y-TZP)板を使用した。ZENO は長さ 50.05mm、幅 5.04mm、厚さ 1.523mm の板を、Aadva は直径 17.5mm、厚さ 0.625mm、InCoris は直径 17mm、厚さ 0.625mm の円板を使用した。焼成温度は 1350°C、1450°C、1500°C で 2 時間、1550°C で 3 時間行った。製作した試料に、(1) 分光透過率計 (トプコン、TM-1) にて光透過率と波長分布の測定を行った。(2) オートクレーブ (ヤマト科学、SN200) で 134°C、5-60 時間の処理後、X 線回折 (リガク、RINT-2500)、ビッカース硬さ測定および SEM 観察 (JEOL、JSM-5510LV) を行った。(3) ISO-6872 に準拠して 2 軸曲げ試験 (ミネベア、TG-50kN) を行った。

4. 研究成果

Y-TZP0.1mm から 1.2mm の試料での 3 点曲げ強さは Y-TZP で 900-950MPa 程度であった。比較した NANOZR の曲げ強さは 1000-1100MPa 程度であった。また、3mm の試料において、Y-TZP と NANOZR に有意差は認められなかった。4 点曲げ試験では試料の厚みが 3mm の場合は Y-TZP が NANOZR よりも大きな値を示した。また、4 点曲げ試験では 0.1mm の試料はたわみが大きく、破壊にまで至らなかった。3 点および 4 点曲げ荷重-たわみでは、1.2mm 以下の NANOZR は擬塑性変形のパターンを示した。しかし、3mm の場合には擬塑性変形パターンは認められなかった。一方、Y-TZP はすべて弾性変形のみであった。NANOZR は厚みが 3mm では 3 点および 4 点曲げ強さが Y-TZP に同等またはそれ以下であった。この原因は NANOZR が Y-TZP よりも弾性係数が大きく、応力誘起転移し易いこと、また、3mm の試料は角の面取りが 0.1mm されているが、他の厚みの試料にはないことに関係していると推定される。以上の結果より、NANOZR は Y-TZP よりも応力誘起転移し易く、したがって、集中応力の生じ易い試験条件の場合、より高い曲げ強さを示したものと考えられた。

134°C で 5-60 時間オートクレーブ処理後の Aadva の単斜晶含有量は、1350°C の焼成温度の試料ではオートクレーブの処理時間が増加しても単斜晶への変態は認められなかったが、1450°C 以上の試料では時間の増加に伴い単斜晶含有量の増加が認められた。また、InCoris および ZENO においても同様の傾向が認められた。ビッカース硬さの測定結果は 2 軸曲げ試験とは異なり、1450°C 以上の温度で焼成した Aadva、InCoris および ZENO のいずれにおいても、オートクレーブ処理によって硬さが低下する傾向が認められた。また、オートクレーブ処理の時間による差は認められなかった。本実験により、Y-TZP 系の歯科用ジルコニアでは、ブロック体焼成温度の影響

は極めて大きく、焼成温度が高いとオートクレーブ処理による低温劣化が著しく生じ易くなることが判明した。

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 5 件)

- (1) Hiroshi Kono, Daisuke Yamashita, Norihiro Taguchi, Seiji Ban, Relationship between Firing Temperature and Mechanical Properties of Zirconia, Archives of BioCeramics Researches, Vol.10, pp.98-101 (2010). 査読有
- (2) Daisuke Yamashita, Miho Machigashira, Motoharu Miyamoto, Hironobu Takeuchi, Naoshi Takeuchi, Hiroshi Kono, Kazuyuki Noguchi, Seiji Ban, Comparison of Osteoblast-like Cell Response to Zirconia and Titanium, Archives of BioCeramics Researches, Vol.10, pp.34-37 (2010). 査読有
- (3) Yuji Okuda, Makoto Noda, Hiroshi Kono, Motoharu Miyamoto, Hideo Sato, Seiji Ban, Radio-opacity of core materials for all-ceramic restorations, DENTAL MATERIALS JOURNAL, Vol.29, No.1, pp.35-40 (2010). 査読有
- (4) Hiroshi Kono, Motoharu Miyamoto, Daisuke Yamashita, Makoto Noda, Yuji Okuda, Masahiro Nawa, Seiji Ban, Effect of Specimen Thickness on the 3-point and 4-point Flexural Strength of Zirconia, Bioceramics 22, Vol.22, pp.329-332 (2009). 査読有
- (5) Daisuke Yamashita, Miho Machigashira, Motoharu Miyamoto, Hironobu Takeuchi, Naoshi Takeuchi, Hiroshi Kono, Kazuyuki Noguchi, Seiji Ban, Biocompatibility of Zirconia with Osteoblast-like cells, Bioceramics 22, Vol.22, pp.337-340 (2009). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

国内学会

- (1) 河野博史, 奥田祐司, 野田誠, 鶴木次郎, 有川裕之, 伴清治, ジルコニアの機械的特性に与える焼成温度の影響, 第 54 回

日本歯科理工学会学術講演会, 2009年
10月1-2日(鹿児島).

- (2) 山下大輔, 町頭三保, 宮本元治, 武内博信, 竹内尚士, 河野博史, 野口和行, 伴清治, 骨芽細胞様細胞によるジルコニアとチタンの生体適合性の比較評価, 第54回日本歯科理工学会学術講演会, 2009年10月1-2日(鹿児島).
- (3) 河野博史, 宮本元治, 山下大輔, 野田誠, 奥田祐司, 名和正弘, 伴清治, ジルコニアの曲げ強さに与える試験方法と試料厚さの影響, 第53回日本歯科理工学会学術講演会, 2009年4月11-12日(東京).

国際学会

- (1) Hiroshi Kono, Daisuke Yamashita, Norihiro Taguchi, Seiji Ban, Relationship between Firing Temperature and Mechanical Properties of Zirconia, The 10th Asian BioCeramics Symposium, 2010年11月2-5日(Yogyakarta, Indonesia).
- (2) Daisuke Yamashita, Miho Machigashira, Motoharu Miyamoto, Hironobu Takeuchi, Naoshi Takeuchi, Hiroshi Kono, Kazuyuki Noguchi, Seiji Ban, Comparison of Osteoblast-like Cell Response to Zirconia and Titanium, The 10th Asian BioCeramics Symposium, 2010年11月2-5日(Yogyakarta, Indonesia).
- (3) Hiroshi Kono, Motoharu Miyamoto, Daisuke Yamashita, Seiji Ban, Effect of Firing Temperature on Properties of Zirconia, International Association for Dental Research, 2010年7月14-17日(Barcelona, Spain).
- (4) Hiroshi Kono, Motoharu Miyamoto, Daisuke Yamashita, Makoto Noda, Yuji Okuda, Masahiro Nawa, Seiji Ban, Effect of Specimen Thickness on the 3-Point and 4-Point Flexural Strength of Zirconia, 22nd International Symposium on Ceramics in Medicine, 2009年10月26-29日(Daegu, Korea).

- (5) Daisuke Yamashita, Miho Machigashira, Motoharu Miyamoto, Hironobu Takeuchi, Naoshi Takeuchi, Hiroshi Kono, Kazuyuki Noguchi, Seiji Ban, Biocompatibility of Zirconia with Osteoblast-like cells, 22nd International Symposium on Ceramics in Medicine, 2009年10月26-29日(Daegu, Korea).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 連携研究者

伴 清治 (BAN SEIJI)
愛知学院大学・歯学部・非常勤講師
研究者番号: 10159105

宮本 元治 (MIYAMOTO MOTOHARU)
鹿児島大学大学院・医歯学総合研究科・助教
研究者番号: 50452941

山下 大輔 (YAMASHITA DAISUKE)
鹿児島大学・医学部・歯学部附属病院・医員
研究者番号: 80550053