

論 文 要 旨

Radio-opacity of core materials for all-ceramic restorations

〔 オールセラミック修復のコア材におけるエックス線不透過性 〕

奥 田 祐 司

【序論および目的】

歯科修復材料として、ジルコニアやアルミナなどの高強度セラミックスの臨床応用が普及しつつある。とりわけ 3 mol% のイットリアを含ませて安定化させたジルコニア (Y-TZP) のクラウンやブリッジへの利用が多くなっている。この理由は、Y-TZP が優れた化学的安定性、寸法的安定性、大きな機械的強さと靱性などに加えてステンレス鋼と同程度のヤング率を持つという、歯科用修復材としての有利な特性を有するためである。このような優れたジルコニアの特性を歯科臨床の場にさらに活かすためのオールセラミック修復の報告が増えているが、その一方で、日常の臨床では修復材の形状および周囲組織との関係の把握が重要となるにもかかわらず、今日まで歯科用セラミックス材料についてエックス線不透過性を詳細に検討した報告は見当たらない。

本研究の目的は、オールセラミック修復に用いられる 2 種類のジルコニア (Y-TZP、NANOZR) とアルミナ、さらに比較の対象として人工歯根に用いられる市販の純チタン、アルミニウムを用い、それらのエックス線不透過性を測定し比較することである。そして得られた結果にもとづき、オールセラミック修復材料と周囲組織との判別やその修復材料の同定の可能性を検討するとともに、エックス線診断上の各材料の有用性を検討する。

【材料および方法】

Y-TZP (TZ-3YB-E, Tosoh)、NANOZR (MACZ-100, Panasonic Electric Works)、アルミナ (TM-DA, Taimei Chemical) の各粉末は、CIP 法により 245 MPa で 1 分間加圧して円柱状に成形した。その後、1°C/min の割合で 850°C まで昇温させたのち 2 時間の予備焼結を行った。予備焼結後、Y-TZP は 1,350°C で 6 時間、NANOZR は 1,450°C で 2 時間、アルミナは 1,500°C で 2 時間の最終焼結を行った。各焼結体は、ダイヤモンドカッターを用い、所定の厚み (Y-TZP: 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.2, 1.94; NANOZR: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.9; アルミナ: 0.1, 0.3, 0.5, 1.2, 1.95 mm) に切り分けた。純チタン (cpTi, Nilaco or Kobelco) は、市販の板材から切り出した (0.2, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0 mm)。総数 29 個の板状試料を準備した。それらに加え 1~16 mm の階段状のアルミニウム (1step/mm) を用いた。

エックス線撮影にあたり以上の全ての試料を一枚のフィルムで写せないため、試料を 4 つのグループに分けて撮影した。各グループで 3 枚のフィルムを用いた。フィルム現像時の補正には、バックグラウンドの黒化度と各グループの撮影に含めた 1.0 mm の純チタン像の中央部を用いた。

結晶粒径の決定は SEM 像から行った。熱エッチング処理した 2 種類のジルコニアとアルミナ、化学エッチングした純チタンの SEM 像から、次式を用いて見かけの粒径 (D) を決定した。

$$D = 1.56 C / M / N$$

そこで、1.56 は補正值であり、各変数は次の通りである。

C : 計測したテスト線の長さ

M : SEM 写真の倍率

N : 通過した結晶粒の数

エックス線撮影は、デンタルエックス線撮影装置 (MAX F-1, Morita) とフィルム (DF49, Kodak) を使い、管電圧 60 kV、管電流 10 mA、焦点-フィルム間距離 40 cm、照射時間 0.9 秒の条件下で行った。フィルムは自動現像機 (XR 24 Nova, Dürr-Dental) により現像、定着、水洗、乾燥を行った。現像液 (RD-1B, Fuji) は 28.6°C に保ち、総処理時間は 5.5 分であった。エックス線写真はデジタルスキャナー (CanoScan 8600F, Canon) にてスキャンし、イメージ分析ソフト (Scion Image 1.63) を用い定量分析を行った。

【結果】

Y-TZP、アルミナと純チタンは単一相の結晶粒であった。粒径は、平均値でそれぞれ $0.32 \pm 0.10 \mu\text{m}$ (Y-TZP)、 $2.42 \pm 0.22 \mu\text{m}$ (アルミナ)、 $27.0 \pm 3.1 \mu\text{m}$ (純チタン) であった。NANOZR は基質である 10 mol% 安定化 Ce-TZP (白粒) と第 2 相にあたる 30 vol% のアルミナ粒 (黒粒) からなっており、両相を含めた平均粒径は $0.49 \pm 0.12 \mu\text{m}$ であった。一方、Ce-TZP、アルミナの各相における粒径は、それぞれ $0.59 \pm 0.09 \mu\text{m}$ 、 $0.42 \pm 0.08 \mu\text{m}$ であった。

試料の減弱係数は、Lambert's の法則から導かれる試料の光学密度 (I/I_0) の対数と厚みとの関数で表した回帰直線の傾きとして求められる。これにもとづきエックス線写真のスキャニング後、イメージ分析ソフトで定量分析し、デジタル数値化して回帰直線から求めた減弱係数 (mm^{-1}) は、Y-TZP (3.48)、NANOZR (2.98)、純チタン (0.83)、アルミニウム (0.13)、アルミナ (0.11) であった。

【結論及び考察】

エックス線不透過性は、多くの歯科材料において望ましい性質である。このため歯牙や歯周組織との判別を可能にするために、歯科材料にはエックス線不透過性物質を加えることもある。本実験では SEM 像より求めたその結晶粒径の大きさがエックス線の波長より非常に大きいことや、エックス線撮影エネルギーが 30 keV 未満であるため、散乱は無視できると仮定した。すなわち、光電吸収が主であるといえる。光電吸収による減弱係数は実効原子番号と密度に依存する。実効原子番号とは混合物や化合物に用いられるものであり、化合物が原子番号の何番の物質に相当するのかを仮定した場合の仮想の原子番号である。本実験のエックス線透過率から得られた減弱係数と、既知の成分量に基づき計算により導いた実効原子番号とは強い相関 ($r=0.999$) を示した。すなわち、エックス線不透過性の測定値を指標にすれば、複合体の組成を推測することが可能である。

本実験の結果から、歯科用セラミックスと金属のエックス線不透過性は、歯科のエックス線撮影条件下では光電吸収に強く依存することが明らかとなった。ジルコニアが強いエックス線不透過性を示したことは、その高い実効原子番号と密度に由来するものと思われる。

ジルコニアを修復物に用いることにより、従来のセラミック材料に比較して修復物の周囲組織や病変との関連性をより明確に把握することが可能となる。さらにジルコニアの持つ靱性や機械的強さなどの特性が加味されることを考えれば、臨床的およびエックス線診断上に多いに有益である。本実験で用いたジルコニアの不透過性値は、既知のヒトのエナメル質や象牙質ならびに顎骨骨梁よりやや高い値を示しており、今後のフィルムレス化による口腔内デジタル画像にも十分臨床応用できる可能性が示唆された。

論文審査の要旨

報告番号	総研第 123 号	学位申請者	奥田 祐司	
審査委員	主査	田中 卓男	学位	博士 (歯学)
	副査	鳥居 光男	副査	佐藤 友昭
	副査	藤井 孝一	副査	末永 重明

Radio-opacity of core materials for all-ceramic restorations

(オールセラミック修復のコア材におけるエックス線不透過性)

歯科修復物においてエックス線の不透過性は臨床診断に重要な性質である。近年、患者の審美意識の高まりや歯科用金属によるアレルギーへの懸念にともないオールセラミック修復、とりわけ 3 mol% イットリア安定化ジルコニア (Y-TZP) の臨床応用が普及しつつある。一方、ナノテクノロジーの応用により日本で開発されたセリア安定化ジルコニア/アルミナ・ナノ複合体 (NANOZR) は Y-TZP に比べより高強度、高靱性であることから、NANOZR の歯科修復材料としての応用も広がりを見せている。しかしながら、今日まで歯科用セラミック材料についてのエックス線不透過性を詳細に検討した報告は皆無である。

そこで、本研究ではオールセラミック治療に用いられる 2 種類のジルコニア (Y-TZP と NANOZR)、およびアルミナ、さらに比較の対象として歯科用インプラントに使用される純チタン、アルミニウムを用い、通常の歯科臨床で用いるエックス線撮影装置により、ISO 規格 (ISO9917) に準じてエックス線不透過性の測定を行い、数値化して比較した。そして周囲組織と修復材料の区別やその修復材料の同定の可能性を検討するとともに、エックス線診断上の各材料の有用性を検討した。その結果、本研究では以下の知見を得た。

- 1) ジルコニアはアルミナやチタンと比較して高いエックス線不透過性を示した。
- 2) NANOZR はアルミナを 30 vol% 含むため Y-TZP よりわずかに小さな減弱係数を示した。
- 3) 歯科用セラミックスや歯科用金属のエックス線不透過性は、本実験条件下では光電吸収に大きく依存した。
- 4) ジルコニアを用いた歯科修復物は、エックス線画像において強いコントラスト像を得られ、画像診断における有用性が示唆された。
- 5) エックス線の減弱係数を求めることにより複合体の組成を類推できる可能性が示唆された。

従来のセラミックス材料と比較して、ジルコニアを用いることにより修復物の周囲組織や病変との関連性をより明確に把握できることを示している。従来のセラミックスに比べてジルコニアの有する高い靱性や機械的な強度などの優れた特性を加味すれば、臨床的およびエックス線診断上に大いに有益である。さらに本実験で得たジルコニアの不透過性値は、ヒトのエナメル質、象牙質、顎骨骨梁などの口腔内の周囲組織よりやや高い値を示しており、今後のフィルムレス化による口腔内デジタル画像にも十分臨床応用できる可能性が示唆された。

本研究は歯科用ジルコニアのエックス線不透過性を定量化した初めての報告でありこのことはきわめて有意義であり、よって、本論文は学位論文として十分な価値を有するものと判定した。

最終試験の結果の要旨

報告番号	総研第 123 号	学位申請者	奥田 祐司	
審査委員	主査	田中 卓男	学位	博士 (歯学)
	副査	鳥居 光男	副査	佐藤 友昭
	副査	藤井 孝一	副査	末永 重明

主査および副査の5名は、平成23年2月16日、学位申請者 奥田 祐司 君に面接し、学位申請論文の内容について説明を求めると共に、関連事項について試問を行った。具体的には、以下のような質疑応答がなされ、いずれについても満足すべき回答を得ることができた。

質問 1) 試験片の作製に CIP 法を使っているが、通常のモールドで加圧して作製した試料とはなにが違うのか？

(回答) CIP 法とは冷間静圧圧縮成形法のこと、試験片には等方圧が加わるため、その成形密度が均一で方向性の少ない成形体を得られる。

質問 2) 試験片の予備焼結に必要な時間はどれくらいか？

(回答) 1°C/min の加熱速度で所定の温度まで上昇させて予備焼結を行った。冷却までの時間を含めると約 30 時間が必要である。

質問 3) 補正にアルミニウムではなく、厚さ 1 mm の純チタンを用いた理由はなにか？

(回答) 純チタンのエックス線透過性がジルコニアに近い、補正には適していると判断した。

質問 4) イメージ分析ソフトを使い数値化して光学密度を求めているが、具体的にどのように行ったのか？

(回答) エックス線画像を白黒反転した後、そのバックグラウンド値 (I_0) を 255 とし、これに対し各試験片の中央部で得られた値 (I) との比率をとり、光学密度 (%) を計算した。

質問 5) 材料の減弱係数を求めるのにエックス線線量測定でなく、今回の画像の濃度値による方法を選択した理由はなにか？

(回答) 線量測定と今回の方法ではほぼ同等の結果が得られることに加えて、本研究で用いた方法がより簡便である。

質問 6) 今回、本実験で用いた不透過性をデジタル化する方法はオリジナルなものか？

(回答) 以前より工業界ではこのような方法が用いられており、今回、それを歯科分野に応用した。

質問 7) ジルコニアのエックス線不透過性は今まで検討されていないのか？

(回答) 近年のジルコニアの歯科界における普及があまりにも急速で、その臨床応用が先行した。そのために基礎的研究報告が意外に少なく、早急に精密な関連データの収集が求められているのが現状であり、エックス線不透過性についても同様である。

質問 8) 定量化したことにより、今後どのような応用が期待できるのか？

(回答) 減弱係数を数値化したことにより、今後、修復物の厚みや形態などについての多くのデータを蓄積すればモニター上で材質の同定が簡単にできる可能性がある。

質問 9) デジタル撮影の場合、ジルコニアの減弱係数が周囲組織と大きく離れすぎていると、その間のコントラストが大きくなりすぎてアーチファクト出現の原因になると考えられるが、その対策はできるのか？

(回答) ジルコニアの厚みを薄くすることでコントラストの調整が可能になると考える。そのためにはジルコニアのさらなる強度の増大が必要である。また、ナノテクノロジーの利用でアルミナの含有量を増やすことによる減弱係数の減少が考えられる。

質問 10) 用いた各試験片の結晶粒径を測定したのはなぜか？

(回答) 粒子界面でのエックス線反射の有無を確認するためである。本研究ではエックス線の波長に比べ測定した各試験片の粒子径が十分に大きいため反射が無視できると仮定した。

質問 11) 結晶粒径を求めたときの Lineal Intercept Technique で仮定された立体は何面体か？

(回答) 粒子形状は 14 面体として仮定されている。本研究では、この仮定の上にたち各試験片の SEM 写真から粒子数を求めて平均粒子径を計算している。

質問 12) 各試験片での SEM 写真の結晶粒界は、どのようなエッチング法で得られたのか？

(回答) 2 種類のジルコニアとアルミナは 1000℃で 5 分間の加熱をした。純チタンは 48%の硫酸中で 1 時間処理をした。

質問 13) 減弱係数を回帰曲線の傾きにより求めているが、ジルコニアではその厚みが 0.5 mm 以上になると比例関係がなくなるのはなぜか？

(回答) 0.5 mm 以上の厚みでは、ジルコニアがエックス線の不透過性の大きいことから飽和に達し画面上での変化が認められないことによる。しかし、コアマテリアルとしてのジルコニアの使用は、0.1~0.5mm の厚みで使用されることが多いため临床上は問題がないと判断する。

質問 14) 正方晶ジルコニアの室温での安定化はなぜできるのか？

(回答) ジルコニウムイオンよりイオン半径の大きなイオンを一部置換することにより、原子の移動が抑えられ、結晶構造の変化が抑制される。

質問 15) 歯科臨床において、エックス線の不透過性だけで材料の同定ができるのか？

(回答) 視診や問診と併用することにより材料の組成の推定が可能であると考えられる。

質問 16) 歯科材料としてジルコニアは優れた特性を有しているようだが、欠点はないのか？

(回答) ジルコニアは融解温度が高いことや歯科用陶材に比べ大きな硬さ値を有し、その成形や加工が他の歯科材料に比べると著しく制限される。最近では CAD/CAM 技術の進歩により、その加工性も向上している。また、ジルコニアの靱性は比較的大きいもののその機械的特性は金属とは異なるのでクラスプなどの用途に用いるのは難しい。

質問 17) Y-TZP と NANOZR の 2 種類のジルコニアでは、機械的性質に優れているのはどちらか？

(回答) セリア安定化ジルコニアの靱性は Y-TZP より優れているが、その強度は比較的低い材料である。NANOZR は、ナノテクノロジーの応用でセリア安定化ジルコニアを改良した高強度、高靱性化を実現した材料である。

以上の結果から、5 名の審査委員は申請者が大学院博士課程修了者としての学力・識見を有しているものと認め、博士（歯学）の学位を与えるに足る資格を有するものと認定した。