

学位論文内容の要旨

愛知学院大学

論文提出者

鈴木 崇 由

論文題目

歯科用ジルコニアのアルミナ含有量の違いが透光性と低温劣化に及ぼす影響

I. 緒言

近年、ジルコニアはオールセラミック修復において一般的な材料となった。従来のオールセラミッククラウンやブリッジは、審美的改善のため、アルミナやジルコニアのフレームにポーセレンを築盛・焼成していたが、透光性を改善した高透光性ジルコニアが開発され、ポーセレンによる被覆を行わないフルカントウアのジルコニアクラウンが臨床で多く用いられるようになってきている。しかし、口腔内に直接ジルコニアが露出し、唾液、飲食物などの影響を受けるため、ジルコニアの低温劣化(以下 LTD)が問題となっている。本研究では、従来型ジルコニアと高透光性ジルコニアを用いて、透光性および LTD に対するアルミナの影響を検討した。

II. 材料及び方法

1. 試料の作製

本実験には、従来型ジルコニア 3 種 (inCoris ZI、ZENO Zr、Cercon)、高透光性ジルコニア 3 種 (inCoris TZI、ZENOSTAR pure、Cercon ht) を用いた。各試料はそれぞれの半焼結体ブロックから自動精密切断機を用いて、直径 20mm 厚さ 1 mm の円盤状に調整した後、それぞれの焼成温度 (inCoris ZI、inCoris TZI、Cercon ht : 1500°C、ZENO Zr、ZENOSTAR pure : 1450°C、Cercon : 1350°C) で 2 時間焼成した。その後、全ての試料を歯科用ダイヤモンド器具で研削、ダイヤモンドペーストを用いて研磨し、最終的な試料のサイズ

が直径 16mm 厚さ 0.6mm になるように調整した。そして最後にアセトンと蒸留水を用いて超音波洗浄を行った。

2. 試料の加速劣化処理

作製したジルコニアディスクに対し模擬的な LTD を誘導するために、134°C、2 bar の条件で、それぞれ 0 (as)、5、30、60 時間の間、オートクレーブ内に保持した。

3. 光学的評価

試料の光学的評価は、背板が白と黒の色彩色差計を用いて行なった。歯科材料の透光性の測定には、CIELab 色座標を用いた透光性パラメータ (以下 TP) とコントラスト比 (以下 CR) が主に使用される。

TP と CR は黒と白の背板を用いた測定の差から計算して求めた。

4. 結晶相分析

オートクレーブ処理前後の試料を X 線回折装置 (以下 XRD) により分析し、単斜晶のピークと正方晶のピークを計測した。これらのピークの強さから単斜晶相の割合を計算し、その結果から単斜晶の体積割合を求めた。

5. 元素分析および化学組成分析

元素分布は、走査型電子プローブ微量分析器 (FE-EPMA) を用いて測定した。化学組成は、X 線蛍光分析 (以下 XRF) によって定量分析した。

1. 光学的評価

高透光性ジルコニアの TP は従来型ジルコニアに比べて大きく、CR は逆に小さかったが、オートクレーブ処理前後で、TP、CR ともに有意な変化は認められなかった。

2. 結晶相分析

従来型、高透光性ジルコニアともにオートクレーブ処理前は正方晶しか認められなかったが、オートクレーブ処理時間の増加に伴い、単斜晶のピーク強度も強くなった。特に高透光性ジルコニアでは大きな変化が見られた。これらの結果から各ジルコニアのオートクレーブ処理時間による単斜晶割合の変化を計測した。従来型、高透光性ジルコニアともにオートクレーブ処理時間の増加に伴い、単斜晶の割合が増加した。特に高透光性ジルコニアでは大きな変化が見られた。

3. 元素分析および化学組成分析

2次電子像(以下 SEI)および後方散乱電子像(以下 BEI)において、従来型ジルコニアでは黒い粒子が点在していたが、高透光性ジルコニアは黒い粒子は見られず、均質な構造であった。元素分析の結果、SEI でみられた黒い粒子のところには Al と O が集中しており、反対に Zr と Y が減少していたため、黒い粒子はアルミナと判断した。

XRF により測定したジルコニア中のアルミナ含有量については、従来型ジルコニアに比べ、高透光性ジルコニアで明らかにアルミナ含有量が少なかった。

た。

4. アルミナ含有量と透光性パラメータ、単斜晶量の関係

各ジルコニアにおいて、アルミナ含有量が多いほど TP は小さかった。また、アルミナが少ないほどオートクレーブ処理によって生じる単斜晶量は増加していた。このアルミナ含有量とオートクレーブ処理 60 時間後の単斜晶量の間には有意な負の相関が認められた。

IV. 考察

1. 加速劣化試験

加速劣化試験には種々の方法があるが、今回我々は ISO 規格でも用いられているオートクレーブ処理を選択した。これは 134°C、2 bar で行う蒸気滅菌法であり、この処理を 1 時間行うと理論上生体内での 3 - 4 年に相当すると言われている。ISO では 5 時間での変化を基準としているが、口腔内の環境は飲食や咬合など一定ではないため、今回の実験ではより過酷な条件である 60 時間まで処理時間を延長した。

2. ジルコニアの光透過

今回用いた歯科用ジルコニアは全て 3% イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶体 (以下 Y-TZP) であり、多結晶体であるため内部が均質な固体と比較すると粒子界面での光散乱による影響力が大きくなる。さらに正方晶は一軸性光学的異方体であり、多結晶体の場合、光散乱や屈折により光

の減衰はさらに大きくなる。この光を散乱させる原因としては、含まれる元素、焼成温度などが考えられ、例えば焼成温度が低いと透光性は低下するといわれている。

今回の実験では、透光性の評価として TP と CR を用いた。その結果、すべてのジルコニアで TP が大きくなるほど CR は低下していた。これらはオートクレーブ処理の時間に関わらず同様の結果であった。

3. ジルコニアの変態

今回の LTD に関して、オートクレーブ処理 5 時間ではすべてのジルコニアでほとんど単斜晶が見られず、30 時間以降で出現した。特に 60 時間以降では高透光性ジルコニアでは従来型ジルコニアの倍以上の単斜晶が認められた。ISO13356 では同様のオートクレーブ処理 5 時間で単斜晶への変態は全体の 25%まで許容するとしており、オートクレーブ処理 60 時間後の高透光性ジルコニアではその変態量を大きく超えていた。しかし、オートクレーブ処理 30 時間、すなわち生体内で 90~120 年相当とされる加速条件であっても、高透光性ジルコニアの単斜晶割合は 10%程度であった。そのため臨床上的 LTD についてはほとんど問題ないと考えられる。

4. ジルコニアの透光性への影響

今回の実験では、焼成温度、焼成時間、温度上昇率はすべてメーカーの推奨する条件で行った。Cercon は焼成温度 1350°C で他のジルコニアと比較してやや低かったが、それ以外のジルコニアは全て 1450~1500°C で焼成を

行った。一般的には焼成温度の上昇に伴い、ジルコニアの焼結が進行し、空孔が少なくなり、透光性が向上するといわれている。しかし、今回用いたジルコニアの焼成温度と透光性からは、焼成温度はあまり透光性に強い影響を与えていないと考えられる。

一方、歯科用ジルコニアには安定化元素の Y をはじめ、微量元素として Al などが含有されている。今回の実験の結果では、特に高透光性ジルコニアと従来型ジルコニアで含有量が大きく違うのはアルミナであった。アルミナはジルコニアの口腔内における LTD を減少させるといわれている。また、アルミナと透光性の相関関係から、ZENOSTAR pure と inCoris ZI の間に、TP 値の減少が始まる変曲点が存在すると思われる。この変曲点まで、つまり 0.2wt% くらいまではアルミナはジルコニア中に固溶していると推測される。その結果、高透光性ジルコニアはジルコニア中にアルミナが偏析しないため、透光性が改善したものと考えられる。上述したようにジルコニアの透光性を支配する因子はいくつかあるが、歯科用ジルコニアに関してはアルミナ含有量が最も支配的であると考えられた。

5. ジルコニアの相変態への影響

ジルコニア中のアルミナ含有量とオートクレーブ処理 60 時間後の単斜晶量の間には負の相関が認められた。これはアルミナが多いほど単斜晶への変態が起こりにくいことを意味している。Li らは 5 vol% のアルミナがジルコニアの LTD を抑制する機構は、分散しているアルミナ粒子が水と反応し

て水酸化アルミニウムを生成することに起因すると報告している。アルミナの水和はイットリウムの水和よりも容易に生じるため、ジルコニア粒子はさらなる水の侵襲から逃れることができ、結果として相転移の初期段階を抑制することができる」と説明している。また、Sato らはアルミナ含有量の増加に伴い単斜晶の生成がより抑制されたと報告し、加えて正方晶から単斜晶に変態するとき生じるジルコニア粒子の体積膨張を抑制するのがアルミナ粒子の主な役割であると述べている。今回用いたジルコニアのアルミナ含有量は 0.35wt%以下で、前述の報告に比べて極めて少ないが、LTD に対してのアルミナの抑制作用が確認された。

6. LTD と透光性

高透光性ジルコニアは LTD による変態速度が従来型ジルコニアに比べて速い。これは上述したようにアルミナが少なく、ジルコニア中に固溶しているため、水との反応が起こりにくくなり、結果として正方晶から単斜晶への相転移が起こりやすいからだと考えられる。

ジルコニアの LTD は表面から起こり、内部へと進展していく。しかし、本研究では LTD により、透光性はほとんど変化しなかった。これは結晶相が正方晶から単斜晶に変態するのが表面に限局するため、全体的な光散乱はほとんど変わらず、観測された透光性も変化しなかったと考えられる。また、正方晶は一軸性、単斜晶は二軸性の光学的異方体であり、ともに多結晶体の粒子としての光散乱は大きい。したがって、一部の正方晶が単斜

晶に変態しても表面に限局しており、しかも両結晶相とも光学的異方体で散乱が大きく、全体としての透光性に変化は認められなかったと考えられる。

V. まとめ

ジルコニアは、アルミナ含有量の少ない高透光性型の方が LTD による正方晶から単斜晶への変態率が増加したが、きわめて表在的で限局的なため、透光性に影響を及ぼすことはなかった。