

● 歯科用ジルコニア粉末「Zpex[®]4」

無機材料研究所 ジルコニア CSG

天野 晶子
藤崎 浩之
永山 仁士
畦地 翔

無機材料研究所 セラミックス G

1. はじめに

歯科ユーザーの要望に応えるため、我々は透光感焼結体用ジルコニア粉末「Zpex[®]」(2012年度版「東ソー研究・技術報告56」(既報))、その後、VITA社の「VITAPAN[®] classical」と同等な色調が再現できる「Zpex[®]」の着色透光感グレード、更に透光感を向上した新グレード「Zpex Smile[®]」と「Zpex Smile[®]」の着色透光感グレードを相次いで開発し、紹介してきた(2014年度版「東ソー研究・技術報告58」(既報))。

「Zpex[®]」の登場により、ジルコニア義歯の製造方法はジルコニア焼結体のフレームにポーセレンを築盛する方法から、「Full Contour」や「Full Anatomic」、または「Full Crown」と呼ばれるジルコニア焼結体のみで義歯を作製する製法へと大きく変わり、「Zpex Smile[®]」の登場により透光感が重要な前歯への展開が可能となった。ただし、「Zpex Smile[®]」は「Zpex[®]」に比較して強度が低いため、「Zpex Smile[®]」ではブリッジへの適用が進まず、高強度かつ「Zpex[®]」以上の透光感が求められた。そこで、我々は要望に応えた新グレード「Zpex[®]4」を開発上市し、2016年に発表した。

本報では高強度高透光感グレード「Zpex[®]4」とその着色グレードについて、その技術概要を紹介する。

なお、本技術の開発目的は高品質、かつ、より自然歯に近い審美性を持つ歯科用修復材料の提供であり、全ての人々に自然歯での生活と同等な生活を提供することで社会貢献することを目指している。

2. 高強度高透光感グレード「Zpex[®]4」の開発

先に開発した「Zpex[®]」は従来の焼結体よりも透光性が高いが、前歯用としては透光感が不足していた。また、「Zpex Smile[®]」は自然歯に近い高透光性を持つが、低強度ゆえに3連ブリッジ以下のみと使用制限がある。そこで高強度かつ「Zpex[®]」よりも高透光性のジルコニア材料が強く求められていた。

我々は強度の目標を「Zpex[®]」と同等の強度

1000MPa、全光線透過率の目標を「Zpex[®]」と「Zpex Smile[®]」の間の45%以上とし、「Zpex[®]4」を開発した。尚、着色グレード「Zpex[®]4-Yellow」の強度も $\geq 1000\text{MPa}$ に設計しており、「Zpex[®]4」グレードで混合したシェード色調焼結体の強度も全て $\geq 1000\text{MPa}$ が得られる。

「Zpex[®]4」の1500℃焼結体における平均粒子径は0.66 μm であり、気孔や析出物はない(図1)。

3. 焼結体の各種特性

[1] 評価用焼結体の調製

$\phi 25\text{mm}$ 金型に3gの粉末を入れ、一軸プレス成形により19.6MPaの圧力下にてプレス成形体を作製した。その後、プレス成形体を196MPaの圧力でCIP成形した。CIP成形体を1000℃で1時間保持して仮焼を行ない、仮焼体を得たのち、常圧焼結により焼結体を得た。焼結条件は昇温速度600℃/h、1500℃で2時間保持した。降温速度は600℃/hであり、焼結に要した時間は約7時間であった。

3g焼結体は両面を研削し、その両面を鏡面になるまで研磨して、厚さ1mmの焼結体として全光線透過率を測定した。

3点曲げ強度は上記と同様の条件で得た焼結体を使用し、JIS R1601に準じた測定方法により測定した。

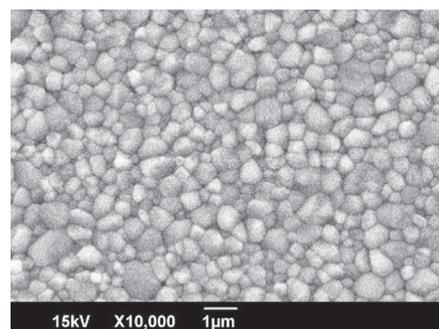


図1 「Zpex[®]4」の1500℃焼結体結晶粒子

[2] 全光線透過率測定

全光線透過率の測定は濁度計（日本電色工業株式会社製、型式：NDH2000）を用いて、JIS K7361 に準拠して測定した。光源としては光源 D65 を使用した。

また、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光株式会社製、型式：V-650）に直径 150mm 積分球ユニット（形式：IVL-724）を取り付けて波長 250～850nm の光に対する全光線透過率を測定した。

[3] 焼結体特性

各種グレードの無着色焼結体での透光性の外観（目視比較）を図 2、紫外可視近赤外分光光度計での透過率測定結果を図 3 に示した。

3mol% の Y_2O_3 で安定化した「Zpex[®]」では 1450℃ 焼結で全光線透過率 41% であるが、4mol% の Y_2O_3 で

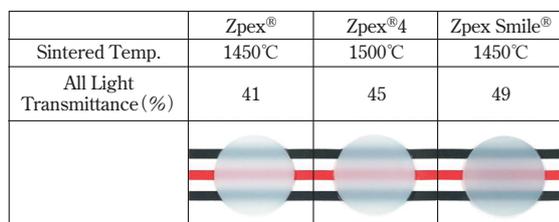


図 2 厚さ 1mm 焼結体の透光感比較

安定化した新グレード「Zpex[®]4」は 1500℃ 焼結で全光線透過率 45% と全波長領域で高い透過性を持ち、3 点曲げ強度は 1450℃～1550℃ 焼結で「Zpex[®]」と同等の 1100MPa を維持している（表 1）。

[4] 水熱劣化耐性

ジルコニアは水熱環境下で結晶相が正方晶から単斜晶に相変態し、劣化する。このとき、強度のみでなく全光線透過率が低下する。生体材料用の水熱劣化試験としては、ISO13356（2015）における加速試験（オートクレーブを用いた 134℃ 水中で 5h の水熱処理）が

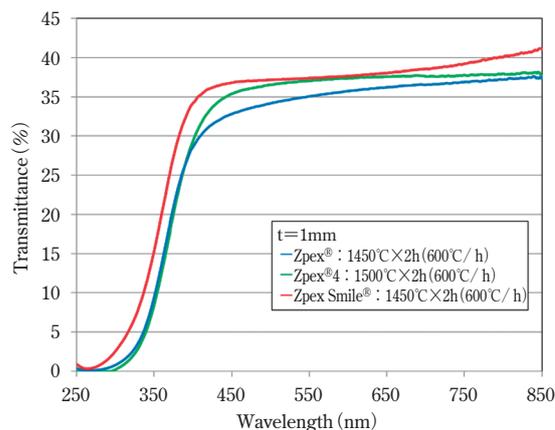


図 3 分光光度計における全光線透過率

表 1 透光感グレード粉末物性、焼結体特性および水熱劣化耐性の比較（代表値）

		Zpex [®]	Zpex [®] 4	Zpex Smile [®]	
Y_2O_3	mol%	3	4	5.5	
BET	m ² /g	13	10	10	
Green Density	g/cm ³	3.22	3.28	3.27	
Hardness(Hv10) ^{*1}		1250	1250	1250	
Sintered Temp. 1400℃	Sintered Density	g/cm ³	6.08	6.07	6.04
	Bending Strength Ave. ^{*2}	MPa	1107	1104	535
	All Light Transmittance ^{*3}	%	41→41	42→42	47→46
	Monoclinic Transformation Depth ^{*3}	μm	0→3	0→1	0→0
Sintered Temp. 1450℃	Sintered Density	g/cm ³	6.08	6.07	6.04
	Bending Strength Ave. ^{*2}	MPa	1110	1103	626
	All Light Transmittance ^{*3}	%	41→40	44→44	49→49
	Monoclinic Transformation Depth ^{*3}	μm	0→9	0→2	0→0
Sintered Temp. 1500℃	Sintered Density	g/cm ³	6.08	6.07	6.04
	Bending Strength Ave. ^{*2}	MPa	1142	1124	611
	All Light Transmittance ^{*3}	%	42→41	45→45	50→50
	Monoclinic Transformation Depth ^{*3}	μm	0→11	0→4	0→0
Sintered Temp. 1550℃	Sintered Density	g/cm ³	6.08	6.07	6.04
	Bending Strength Ave. ^{*2}	MPa	1131	1175	611
	All Light Transmittance ^{*3}	%	42→41	45→45	50→49
	Monoclinic Transformation Depth ^{*3}	μm	0→13	0→4	0→0

*1 : JIS R1610(Loads:98.07N) *2 : JIS R1601(3-point bending test) *3 : After sintering → After 140℃×24h treatment

標準的であるが、本検討ではさらに厳しい加速試験 (140°C×24hの水熱処理) を行った。

「Zpex[®]4」グレードでは、焼結温度を1550°Cとしても、水熱処理による焼結体表面の単斜晶への変態が少なく、全光線透過率は変化しない (表1)。

そのため、「Zpex[®]4」グレードでは1450°C～1550°Cと幅広い焼結温度で高強度、高透光感かつ劣化が発生しない焼結体が得られる。

4. 「Zpex[®]4」を用いた歯科シェード色調焼結体の作製

VITAシェードガイド色調 (図4) の再現には「Zpex[®]」、「Zpex Smile[®]」と同様に4種類の着色粉末 (白色、黄色、ピンク、グレー) が必要となる。「Zpex[®]4」

グレードにおいては「Zpex[®]4」、「Zpex[®]4-Yellow」、「Zpex[®]-Pink」、及び「Zpex[®]-Gray」の粉末混合で「Zpex[®]4」グレード (図5中段) のVITAシェード色調の焼結体を得ることができる。また、シェード色調焼結体の紫外可視近赤外分光光度計での透過率測定結果の比較を図6に示した。A1、C4のシェード色調焼結体において、「Zpex[®]4」は「Zpex[®]」と「Zpex Smile[®]」の中間、もしくは「Zpex Smile[®]」寄りの透光性を示す。

各粉末の混合は各グレードの顆粒粉末をポリ袋等の中で均一になる様に混合してもよいが、より均一性を上げるためブレンダー等の機械で混ぜ合わせてもよい。ただし、混合時間が長くなるほど静電気が発生し、色むらが生じるため、短時間での混合を推奨する。

本配合は公開しているが、例えば赤みを強めたい場



図4 VITAPAN[®] classical カラーシェード

	A1	A2	A3	A3.5	A4	B1	B2	B3	B4
Zpex [®]									
Zpex [®] -Yellow									
Zpex [®] -Pink									
Zpex [®] -Gray									
Zpex [®] 4									
Zpex [®] 4-Yellow									
Zpex [®] 4-Pink									
Zpex [®] 4-Gray									
Zpex Smile [®]									
Zpex Smile [®] -Yellow									
Zpex Smile [®] -Pink									
Zpex Smile [®] -Gray									
	36	34	33	27	23	36	36	33	28
Zpex [®]									
Zpex [®] -Yellow									
Zpex [®] -Pink									
Zpex [®] -Gray									
Zpex [®] 4									
Zpex [®] 4-Yellow									
Zpex [®] 4-Pink									
Zpex [®] 4-Gray									
Zpex Smile [®]									
Zpex Smile [®] -Yellow									
Zpex Smile [®] -Pink									
Zpex Smile [®] -Gray									
	40	39	38	37	28	41	40	37	34
Zpex [®]									
Zpex [®] -Yellow									
Zpex [®] -Pink									
Zpex [®] -Gray									
Zpex [®] 4									
Zpex [®] 4-Yellow									
Zpex [®] 4-Pink									
Zpex [®] 4-Gray									
Zpex Smile [®]									
Zpex Smile [®] -Yellow									
Zpex Smile [®] -Pink									
Zpex Smile [®] -Gray									
	44	42	41	38	34	44	43	41	40

	C1	C2	C3	C4	D2	D3	D4
Zpex [®]							
Zpex [®] -Yellow							
Zpex [®] -Pink							
Zpex [®] -Gray							
Zpex [®] 4							
Zpex [®] 4-Yellow							
Zpex [®] 4-Pink							
Zpex [®] 4-Gray							
Zpex Smile [®]							
Zpex Smile [®] -Yellow							
Zpex Smile [®] -Pink							
Zpex Smile [®] -Gray							
	31	28	24	19	26	27	29
Zpex [®]							
Zpex [®] -Yellow							
Zpex [®] -Pink							
Zpex [®] -Gray							
Zpex [®] 4							
Zpex [®] 4-Yellow							
Zpex [®] 4-Pink							
Zpex [®] 4-Gray							
Zpex Smile [®]							
Zpex Smile [®] -Yellow							
Zpex Smile [®] -Pink							
Zpex Smile [®] -Gray							
	36	33	30	26	32	34	34
Zpex [®]							
Zpex [®] -Yellow							
Zpex [®] -Pink							
Zpex [®] -Gray							
Zpex [®] 4							
Zpex [®] 4-Yellow							
Zpex [®] 4-Pink							
Zpex [®] 4-Gray							
Zpex Smile [®]							
Zpex Smile [®] -Yellow							
Zpex Smile [®] -Pink							
Zpex Smile [®] -Gray							
	42	40	37	32	39	39	39

図5 各グレードでのVITAシェード色調焼結体見本 (「Zpex[®]」、「Zpex Smile[®]」は1450°C焼結体。「Zpex[®]4」は1500°C焼結体。右下数値は全光線透過率)

表2 着色透光感グレード粉末物性及び焼結体特性の比較 (典型値)

	Zpex [®] 4	Zpex [®] 4-Yellow	Zpex [®] -Pink	Zpex [®] -Gray	
Stabilizer	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
Coloration Element	—	Fe	—	Co	
BET	m ² /g	10	10	12	13
Green Density	g/cm ³	3.28	3.28	3.33	3.22
Sintered Temp.	°C	1500	1500	1500	1500
Sintered Density	g/cm ³	6.07	6.07	6.33	6.08
Bending Strength Ave.*1	MPa	1100	1100	1100	1100
Hardness(Hv10)*2		1250	1250	1250	1250
All Light Transmittance	%	45	27	29	9

*1 : JIS R1601(3-point bending test) *2 : JIS R1610(Loads:98.07N)

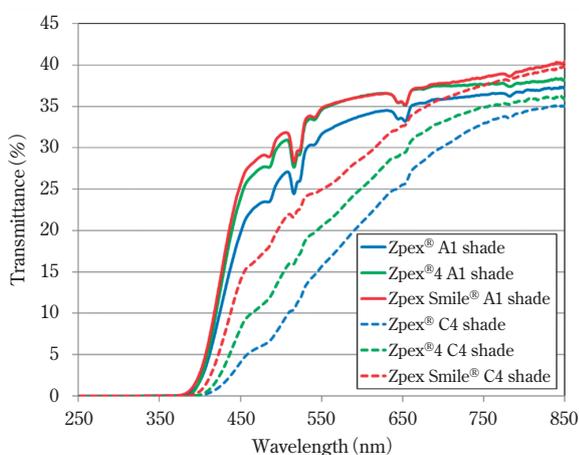


図6 各グレードにおける VITA A1, C4 シェード焼結体透過率比較

合は「Zpex[®]-Pink」の配合量を増加させれば任意に色調の調整が可能である。

5. 更なる市場ニーズ (高速焼結) への対応

従来、ジルコニア義歯の焼結には約7時間程度かかるため、患者の歯を型取った後、義歯の装着には再度通院が必要となる。現在、加工のみで焼結不要のガラスセラミックス義歯は1度の通院で完了する

「Chairside」治療が可能であるが、ジルコニアに比較して低強度であり、普及は限定的である。そこで、ジルコニア義歯でも1時間程度で焼結する検討が開始され、この高速焼結を前提とした炉がすでに販売されている。

約70分の高速焼結 (Dentsply Sirona 社製「in Fire HTC speed」) 及び、約30分の高速焼結 (Dentsply Sirona 社製「CEREC SpeedFire」) においては、透光感グレード「Zpex[®]」、新グレード「Zpex[®]4」はそれぞれ7時間焼結と同じ透過率が得られる (図7、表3)。

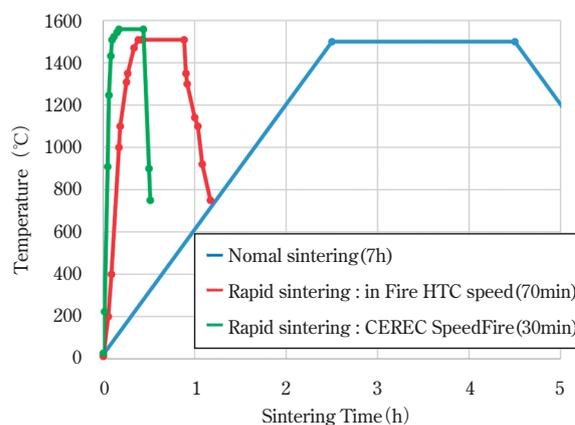


図7 通常焼結、高速焼結パターン一例

表3 高速焼結時の透光感グレードの全光線透過率

Equipment	Sintering Time	Zpex [®]	Zpex [®] 4
	7h	41	45
Dentsply Sirona : in Fire HTC speed	70min	41	45
Dentsply Sirona : CEREC SpeedFire	30min	41	45

6. おわりに

新グレード「Zpex[®]4」、着色グレード「Zpex[®]4-Yellow」は高強度かつ透光感が改良されたことで、奥歯だけでなく前歯に対しても、強度が必要となる3連以上ブリッジへの適用が可能となり、また更には奥歯から前歯全ての歯を含む「Full mouth」義歯の作製も可能となった。また、「Zpex[®]4」は約30分の高速焼結でも高透光性を維持しており、「Chairside」治療の普及拡大が期待できる。

今回、歯科業界の強い要望に対応するため、高強度で審美性に優れたジルコニア焼結体用粉末「Zpex[®]4」の開発を行うことができた。当社は粉末メーカーであり、今後も、歯科材料に限らず、ユーザーの“声”を反映した優れた焼結体の開発をジルコニア粉末の改良・開発により推進していきたい。

参考文献

藤崎浩之、河村清隆、今井紘平、東ソー研究・技術報告、56、57-61 (2012)

藤崎浩之、河村清隆、東ソー研究・技術報告、58、43-47 (2014)

山本眞、QDT、36、102-133 (2011)

伴清治、補綴臨床、52、1-3 (2019)

伴清治、日本歯科評論、79、3 (2019)

特許第 5608976 号

特許第 5707667 号

特許第 5741735 号

特許第 5748012 号

特許第 5804144 号

特許第 5817859 号

特許第 6205988 号

特許第 6493009 号

特許第 6543926 号

