

● 歯科材料に適した透光感ジルコニア焼結体用粉末 「Zpex」

南陽研究所 電気・無機化学 G

藤崎 浩之

河村 清隆

東京研究所 セラミックス分野 セラミックス G

今井 紘平

1. はじめに

歯の修復材料には従来、貴金属や合金、Ti等の金属材料、高分子材料、高分子とセラミックスの複合材料、セラミックス材料等の様々な材料が使用されている。しかし金属材料は審美性に劣り、また金属アレルギーを引き起こす等の課題があった。そこで審美性に優れ、金属アレルギーの心配がない材料として、高分子材料やセラミックスとの複合材料等が提案されている。しかし、これまで強度や耐摩耗性に関して十分な特性の材料はなかった。

1980年代から、キャストブルセラミックスを始めとして様々な組成のセラミックス材料がシステムと共に登場し、1998年にジルコニア焼結体で修復するためのCAD/CAMシステムが欧州で発表され、ジルコニア焼結体への関心が高まっている。ジルコニア焼結体は金属材料と比べると審美性や生体適合性に優れ、高硬度、高強度な機械特性であるため、今後の歯科修復材料の中心となりつつある。特にジルコニア焼結体は他のセラミックス材料に比べ2～3倍の強度であるため、臼歯部のブリッジや多ユニットのブリッジの作成も可能である。

従来の用途では、ジルコニア焼結体に要求される特性は主に高強度とジルコニア粉末物性、特性の安定性であったが、歯の修復材料用途ではそれらの特性に加えて、ジルコニア焼結体への透光感及び着色の付与が求められる。一般的なジルコニア焼結体は白色であり、自然歯と比較した場合、透光感が不足しているため、これまではジルコニア焼結体のフレームにポーセレンを築盛して自然歯に近い透光感と色調が付与されていた。しかし、近年では、「Full Contour」や「Full Anatomic」、或いは「Full Crown」と呼ばれるポーセレンを極力使用せずにジルコニア焼結体のみで義歯を作製する技術が主流になりつつあり、ジルコニア焼結体への透光感と着色の付与が強く求められている。

弊社ではこれまで歯科材料用のジルコニア粉末として「TZ-3YSB-E」、「TZ-3YB-E」、着色用ジルコニア粉末として「TZ-Yellow」、「PX-154」を製造、販

売しているが、この度、透光感のあるジルコニア焼結体が得られる新しい透光感グレード「Zpex」と、その着色用透光感ジルコニア粉末「Zpex-Yellow」を製品化した。

本報ではこれら「Zpex」グレードシリーズについて、その技術概要を紹介する。

2. 透光感を付与するための焼結体設計

ジルコニア焼結体に透光感を付与するためには、空孔欠陥と不純物を低減することが重要となる。その理由は、ジルコニア焼結体内部にジルコニアと屈折率の異なる部位が存在することにより、その表面で光の散乱が発生し、透過光が低下するためである。

一般的にジルコニア焼結体には空孔欠陥が存在し、添加物としてアルミナが添加されているため、空孔欠陥（空気）やアルミナとの屈折率差による光散乱が生じる（図1）。このため、透光感を付与するためには、空孔欠陥を少なくして高密度焼結体とすること、及び不純物となるアルミナを低減することが必要となる。

焼結体中の空孔欠陥を少なくするには、焼結過程で空孔が焼結体系外へ排出され易くなるように低速度で焼結することが考えられる。しかし、歯科材料のジルコニア焼結は短時間での焼結が要求されているため、高速昇温条件下で高密度ジルコニア焼結体を得ることが必要である。

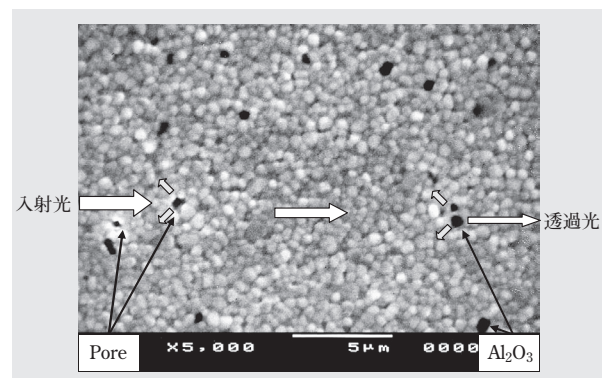


図1 ジルコニア焼結体の結晶構造と光の透過及び散乱モデル

ジルコニア焼結体に残存する空孔欠陥は成形時にジルコニア粉末粒子間の隙間として形成されるため、ジルコニア粉末物性の変更で改良することができる。また、透光感を高めるためには添加するアルミナ量、ジルコニア焼結体を自然な歯の色調に着色するためのFe元素量の調整も必要である。

このように、ジルコニア粉末の粉体物性と、添加物組成の改良により、常圧焼結下、かつ高速昇温で、透光感に優れたジルコニア焼結体を得られる粉末「Zpex」グレードを開発した。

3. 「Zpex」粉末の主な特性

歯科材料に使用されているジルコニア粉末の代表的な物性及び成形、焼結体特性を表1に示す。

[1] Y₂O₃ 組成

ジルコニア焼結体の強度は3mol%のY₂O₃で安定化した組成付近が最大となることから、3Yグレードが使用される。歯科用ブロック作成のための成形にはプレス成形が多用されているため、表1にはバインダーを3%添加したグレードを示しているが、各グレードにはバインダーを含まない粉末も取り揃えており、鋳込み成形や射出成形にも対応可能である。

[2] アルミナ含有量

従来の「TZ-3YB-E」、「TZ-3YSB-E」にはアルミナを0.25wt%含んでいるため、ジルコニア焼結体中には分散したアルミナ粒子が確認される(図1)。「Zpex」

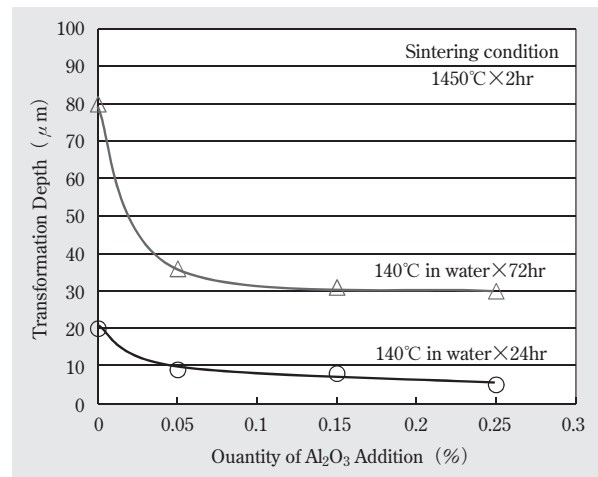


図2 3Yジルコニア中のAl₂O₃添加量と耐水熱劣化特性

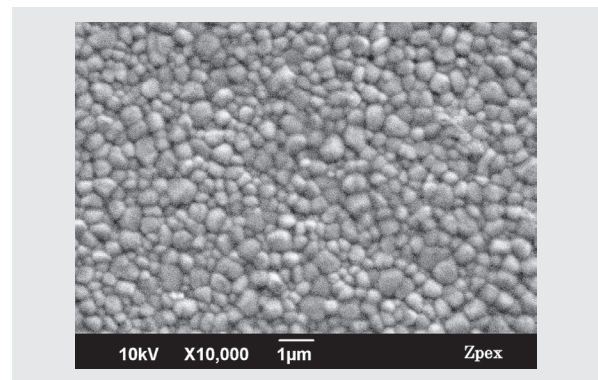


図3 「Zpex」焼結体の結晶構造

グレードでは耐水熱劣化特性の観点(図2)から、アルミナの添加量は0.05wt%としているが、焼結体中のアルミナはジルコニアの粒界に偏析し、焼結体中に独

表1 ジルコニア粉末物性及び焼結体特性の比較

		低温焼結グレード		汎用グレード		透光感グレード	
		TZ-3YB-E	PX-154	TZ-3YSB-E	TZ-Yellow	Zpex	Zpex-Yellow
Y ₂ O ₃	mol%	3		3		3	
Al ₂ O ₃	wt%	0.25		0.25		0.05	
SiO ₂	wt%	≤0.02		≤0.02		≤0.02	
Fe ₂ O ₃	wt%	≤0.01	0.20	≤0.01	0.20	≤0.01	0.15
Particle Size	nm	40		90		40	
Crystallite Size	nm	27		36		36	
BET	m ² /g	16		7		13	
Binder	wt%	3		3		3	
Bulk Density	g/cm ³	1.1		1.2		1.2	
Green Density	g/cm ³	3.04		3.14		3.22	
Sintered Temp.	°C	1350~		1450~		1400~	
Sintered Density	g/cm ³	6.06		6.07		6.08 [†]	
Bending Strength*1	MPa	1100		1400		1100	
Fracture Toughness	MPa·m ^{0.5}	5		5		5	
Hardness(Hv10)*2		1250		1250		1250	

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

立したアルミナ粒子の存在は認められない (図3)。

[3] 着色元素及び着色色調の調整方法

ジルコニアの着色源としてはFe元素が用いられる。焼結体の色調は無着色粉末である「Zpex」グレードにFe元素を含む着色粉末「Zpex-Yellow」グレードを任意に混合して調整することができる。焼結過程でFeは十分に拡散するため、色ムラのない均一色調の焼結体が得られる。また、着色透光感焼結体中には、アルミナと同様にFeは独立した酸化物粒子としては存在しない。

4. 「Zpex」グレード焼結体の透過率と色調、及び耐水熱劣化特性

[1] 評価用焼結体の調製方法

φ 25mm 金型に 3g、または 5g 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成した。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 時間保持して脱脂及び仮焼を行い、常圧焼結により焼結体を得た。尚、焼結条件は昇温速度 600℃/hr、1450℃ で 2 時間保持した。降温速度は 600℃/hr であり、焼結に要した時間は約 7 時間である。

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。また、5g 焼結体は片面を研削し、研削した面を鏡面になるまで研磨して、厚さ 2.8mm の焼結体として色差計で色調 L、a、b を測定した。

[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) 製、型式: NDH2000) を用いて、JIS K 7361 に準拠して測定した。光源としては光源 D65 を使用した (図4)。

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: IVL724) を取り付けて波長 220 ~ 850nm の光に対する全光線透過率を測定した。

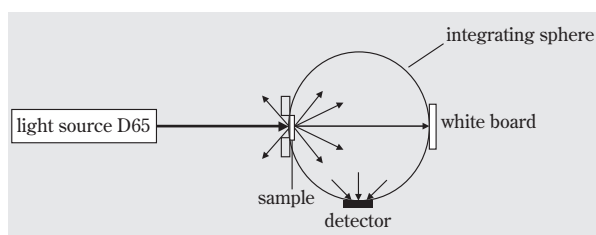


図4 全光線透過率測定方法の概略

[3] 透光感の比較

各種グレードの焼結体透過率を比較した結果を図5に示した。

従来の「TZ-3YB-E」では 1350℃ の焼結で全光線透過率 18%、さらに高温での焼結を行っても全光線透過率は 30% 以下である。また、「TZ-3YSB-E」も 1500℃ 焼結体で全光線透過率 35% までである。それに対し、今回開発した「Zpex」グレードでは 1450℃ の焼結体で全光線透過率 41 ~ 42% を達成することができる。参考までに HIP 焼結を行った「Zpex」グレードの焼結体の全光線透過率も 42 ~ 43% であり、「Zpex」グレードでは常圧焼結 600℃/hr の過酷な焼結条件において、HIP 焼結体に匹敵する全光線透過率の焼結体を得ることが可能である。

図6に従来の「TZ-3YSB-E」と今回開発した「Zpex」で作成したブリッジの透光感の比較を示した。ブリッジ両端はジルコニア焼結体の厚さが薄いため光の透過の様子が同等に見えるが、ジルコニア焼結体の中央部では光の透過に優位な差が認められる。

Grade	3YB-E	3YSB-E	Zpex
Sintering temperature	1350	1500	1450
Transmittance (%)	18	35	41

図5 各グレードでの焼結体透光感比較



図6 ブリッジ焼結体での透光感比較
(上: Zpex、下: TZ-3YSB-E)

[4] 透光感焼結体の色調

図7に「Zpex」と「Zpex-Yellow」の混合により焼結体色調を変化させた焼結体の透過率とシェードカラーとの色調比較を示した。着色による色調 L の減少に伴い、波長 350 ~ 600nm 付近の光の吸収による全光線透過率の低下はあるが、700nm 以上の高波長側での全光線透過率が高く (図8)、全体的な透光感は維持されている。

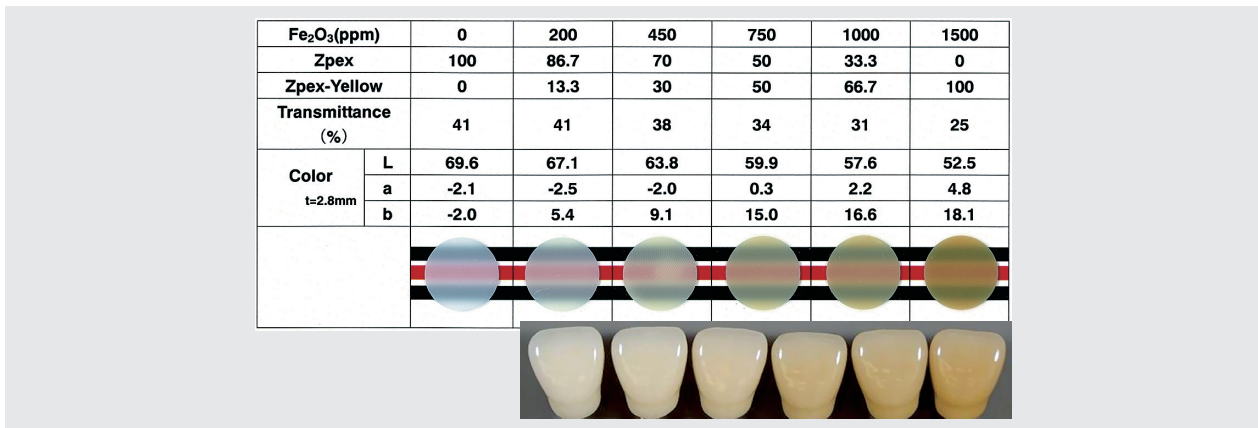


図7 着色透光感ジルコニア焼結体の透光感とシェードガイドとの色調比較

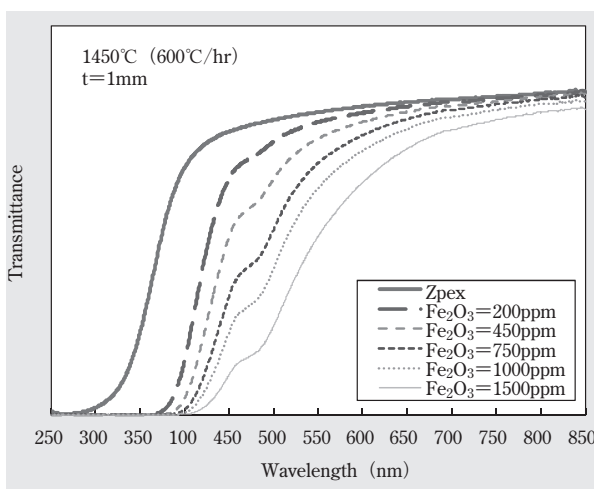


図8 光の波長による透過率変化

[5] 耐水熱劣化特性

ジルコニアの水熱劣化とは、水熱環境下でジルコニアの結晶相が正方晶から単斜晶に相変態する現象であるが、ジルコニア焼結体が水熱劣化するとその全光線透過率は低下する。

生体材料用の水熱劣化試験としては、ISO13365 (2008) における加速試験（オートケレーブを用いた134°C水中で5hrの水熱処理）が標準的であるが、本

検討ではさらに厳しい加速試験（140°C×24hr、72hrの水熱処理）を行った。

表2に示すように、1450°C焼結体においてISO13365（134°C）の加速試験では単斜晶への転移の進行（表面からの転移深さ）と全光線透過率の低下は認められないが、140°C水熱処理では単斜晶へ転移が進行し、全光線透過率の低下が認められた。一方、本「Zpex」グレードでは、焼結温度1400°Cにおいて特に耐水熱劣化特性が向上し、140°C水熱処理においても全光線透過率の低下が起こらない焼結体を得られる。

この様な高い耐水熱劣化特性は、例えば「Zpex」粉末を一軸プレス成形（圧力≧50MPa）で一次成型した後にCIP処理し、脱脂及び仮焼処理（例えば1000°C）を行い、1000°Cから1400°Cまでの昇温速度を400°C/hrとした焼結条件で実施することによって達成できるため、推奨条件として紹介している。

5. おわりに

本報で紹介した新規開発粉末「Zpex」グレードシリーズは、常圧焼結においてHIP焼結体に匹敵する高い透光感のジルコニア焼結体を得られるグレードである。「Zpex」グレードは、「Zpex-Yellow」と任意に

表2 「Zpex」焼結体の耐水熱劣化特性と全光線透過率

Sintering Temp. (°C)	Monoclinic transformation depth (μm)			
	After sintering	134°C×5hr	140°C×24hr	140°C×72hr
1400	0	0	≤5	≤5
1450	0	0	9	38
Sintering Temp. (°C)	Transmittance (%)			
	After sintering	134°C×5hr	140°C×24hr	140°C×72hr
1400	41	41	41	41
1450	41	41	40	37

混合して用いることにより焼結体色調の調整が可能であり、従来のディッピング液を用いなくても透光感に優れ、均一に着色した焼結体が得られる。また、高い耐水熱劣化特性により、焼結体透光感の安定性が非常に優れている。

市場からはさらにカラーシェードに近い色調も求められており、今後、さらに色調のバリエーションを広げて、ユーザーニーズに対応できる透光感グレードを開発中である。

参考文献

月刊 歯科技工 別冊

月刊 歯科技工 11 (2007)

三浦宏之・宮崎隆／編 補綴臨床 別冊

堀三郎著 強靱ジルコニア

特開 2009-269812

特開 2010-150063

特開 2010-150064

WO2009/125793