

● 歯科用ジルコニア「Zpex[®]」の着色グレードと透光感を高めた「Zpex[®] Smile」

無機材料研究所 セラミックスグループ

藤崎 浩之
河村 清隆

1. はじめに

歯の修復材料には貴金属やTi等の金属材料、高分子材料、又はアルミナ等のセラミックス材料、及びそれらの複合材料が使用されている。特にセラミックスは金属材料と比べて審美性、生体適合性に優れ、高硬度、高強度なため、歯の修復材料に適した材料である。近年、欧州でCAD/CAMシステムが発表されて以降、歯の修復に用いるセラミックスの中でも特に高強度で審美性に優れたジルコニア焼結体への関心が高まり、以降、歯科用修復材料としてジルコニア焼結体の使用が拡大している。ジルコニア焼結体は他のセラミックスよりも高い強度が達成されるため、臼歯部ブリッジや多ユニットブリッジの作成も可能という利点もその使用に拍車をかけている。

一方、従来のジルコニア焼結体は白色であり、自然歯と比較して透光感も不足していた。さらに従来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のに対し、近年、「Full Contour」や「Full Anatomic」、又は「Full Crown」と呼ばれるポーセレンを極力使用せず、ジルコニア焼結体のみで義歯を作製することが求められる様になり、ジルコニア焼結体そのものの透光感向上と着色の付与が強く求められるようになってきた。

我々は、他社に先駆けて透光感に優れたジルコニア焼結体を常圧焼結で得られる透光感焼結体用ジルコニア粉末「Zpex[®]」、及びそれに必要な色調を付与するための着色透光感焼結体用ジルコニア粉末「Zpex[®]-Yellow」を製品化し、2012年度版「東ソー研究・技術報告 56」（既報）で技術概要を紹介した。

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」を相次いで開発上市し、2014年2月に発表してきた。本報ではこれら「Zpex[®]」の着色改良グレードと、特に高い透光感を有する新グレード「Zpex[®] Smile」について、その技術概要を紹介する。

2. 「Zpex[®]」への新たな色調付与

自然な歯の色調に着色するためには、従来、既報で報告した様に「Zpex[®]」にFe成分を含有する「Zpex[®]-Yellow」を混合して任意の色調としていたが、ユーザーからはさらに赤味や黒味を付与し、さらに自然な色調の実現を期待する声が上がられている。

ジルコニア焼結体に赤味を付与する添加元素としてはErが有効であり、「Zpex[®]-Pink」は鮮やかな赤味（ピンク色）のジルコニア焼結体が得られる（図1）。

一方、ジルコニア焼結体に黒味を付与する方法として、例えば添加元素として市販の黒色顔料として用いられているFe、Co、Mn、Cr等の複合酸化物を混合した場合には、ジルコニア焼結体中でそれらの複合酸化物粒子が透光感を低下させ、さらに、その様な複合酸化物を用いた場合、焼結体表面に黒色斑点が識別されるという問題があった。

我々は、「Zpex[®]」を歯科シェードガイドに用いる場合には、ベース色の黄色味をつけるために「Zpex[®]-Yellow」が混合されて焼結体中には一定量のFeが存在することに着目し、Feと反応して黒色を呈するCo成分の添加による「Zpex[®]-Gray」を開発し、均一な黒味を付与する方法を採用した（図2）。








Zpex	94.6	89.2	78.5	67.7	46.2	19.4	0
Zpex-Pink	5.4	10.8	21.5	32.3	53.8	80.6	100
sample							

図1 「Zpex[®]-Pink」によるピンク色色調ジルコニア焼結体











Zpex	wt. %	48.1	74.0	87.0	93.5	96.8
Zpex-Yellow	wt. %	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Zpex-Gray	wt. %	51.9	26.0	13.0	6.5	3.2
						
Zpex	wt. %	8.1	54.0	77.0	88.5	94.3
Zpex-Yellow	wt. %	40.0	20.0	10.0	5.0	2.5
Zpex-Gray	wt. %	51.9	26.0	13.0	6.5	3.2
						

図2 Zpex[®]グレード粉末の配合比による色調変化

表1 「Zpex[®]」グレード粉末物性及び焼結体特性の比較

	透光感グレード			
	Zpex [®]	Zpex [®] -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	12-13		
Binder	wt%	3		
Green Density	g/cm ³	3.22	3.33	3.22
Sintered Temp.	°C	1450		
Sintered Density	g/cm ³	6.08 ⁷	6.33 ⁴	6.08 ⁷
Bending Strength ^{*1}	MPa	1100		
Fracture Toughness	MPa · m ^{0.5}	5		
Hardness (Hv10) ^{*2}		1250		
All light transmittance	%	41	25	29

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

またこれら赤味、黒味の組成の組合せによって、さらなる中間色の調整も任意に可能である。

3. さらなる透光感付与をした「Zpex[®] Smile」の開発

先に開発した「Zpex[®]」は、従来の焼結体に比べると高い透光感を有するが、前歯に用いるにはもう一段高い透光感が求められていた。従来、前歯用に使用されている歯科材料はガラスやレジンが主流であり、それら材料の透光感が高いが、低強度（400MPa程度）のためにシングルユニットの義歯用に限られていた。

我々は、「Zpex[®] Smile」を開発するにあたっての強度目標を3ユニットの義歯までに対応できる強度500MPa以上とし、「Zpex[®]」よりも透光感をさらに向上させた「Zpex[®] Smile」を開発した。

尚、「Zpex[®] Smile」の着色グレードの曲げ強度も ≥ 600 MPaに設計しており、「Zpex[®] Smile」グレードで混合したシェードガイド色調焼結体の曲げ強度も全て ≥ 600 MPaが得られる。

「Zpex[®] Smile」とその着色グレードの焼結体粒子径は同等であり、着色元素やアルミナの析出は無い（図3）。焼結過程で着色元素のFeやCo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。

4. 焼結体の各種特性

[1] 評価用焼結体の調製

$\phi 25$ mm 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

表2 「Zpex[®] Smile」グレードジルコニア粉末物性及び焼結体特性の比較

	高透光感グレード			
	Zpex [®] Smile	Zpex [®] Smile-Yellow	Zpex [®] Smile-Gray	
Stabilizer	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
Coloration element	—	Fe	Co	
BET	m ² /g	10		
Binder	wt%	3		
Green Density	g/cm ³	3.27	3.27	3.27
Sintered Temp.	°C	1450		
Sintered Density	g/cm ³	6.04 ⁶		
Bending Strength ^{*1}	MPa	600		
Fracture Toughness	MPa · m ^{0.5}	2.4		
Hardness (Hv10) ^{*2}		1250		
All light transmittance	%	49	32	19

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

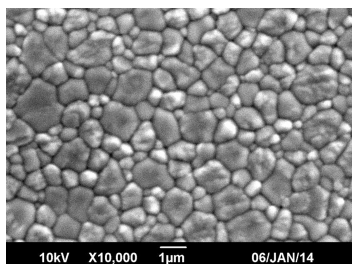


図3 「Zpex® Smile」焼結体の結晶粒子：1450℃焼結

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。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、焼結に要した時間は約7時間とした。

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。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。

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。

[3] 焼結体の光学特性

1) 無着色焼結体

各種グレードの無着色焼結体での光透過性の外観(目視比較)を図4に示した。

Grade	TZ-3YSB-E	Zpex®	Zpex® Smile
Sintering temperature	1500	1450	1450
Transmittance (%)	35	41	49
1mm thickness			

Grade	Zpex® Smile	Zpex® Smile
Thickness(mm)	0.6	0.4
Transmittance (%)	52	56

図4 各グレードでの焼結体透光感比較

汎用グレードの「TZ-3YSB-E」は1500℃焼結体で全光線透過率35%であるのに対して、透光感グレードの「Zpex®」では1450℃焼結で全光線透過率41%が達成される。さらに新グレードの「Zpex® Smile」では、同様の1450℃焼結で全光線透過率49%まで向上し、1mm厚さの焼結体では背景の文字も認識できるようになった。また、焼結体厚さが0.6mm以下では背景の文字が明瞭に判別できるほどの高い透光感が得られている。

2) 着色焼結体

「Zpex®」グレード、及び「Zpex® Smile」グレードの各配合で作成したVITAシェードガイド色調の焼結体見本を図5に示した。

	A1	A2	A3	A3.5	A4	B1	B2	B3	B4
Zpex®									
Zpex®-Yellow									
Zpex®-Pink									
Zpex®-Gray									
	36	34	33	27	23	36	36	33	28
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							
	31	28	24	19	26	27	29
Zpex® Smile							
Zpex® Smile-Yellow							
Zpex® Smile-Pink							
Zpex® Smile-Gray							
	42	40	37	32	39	39	39



図5 VITAPAN® classicalカラーシェードと色調調整したジルコニア焼結体
右下数値はD65光源での全光線透過率

また、Aシェードガイ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をそれぞれ図6、図7に示した。いずれのグレードを用いたシェードガイド色調焼結体もEr由来の吸収パターンが観測される。「Zpex[®]」グレードと「Zpex[®] Smile」グレードのシェードガイド色調焼結体の違いは絶対的な透過率にあり、同一のシェードガイド色調においては「Zpex[®] Smile」グレードの焼結体は「Zpex[®]」グレードの焼結体より高い透光性を有している。特に「Zpex[®] Smile」はA 3.5、A4焼結体での可視光透過率の低下が小さく、幅広い波長で高い透光性が達成されている。

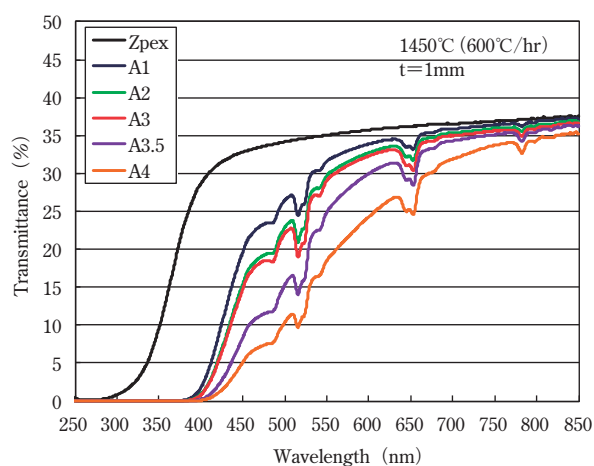


図6 「Zpex[®]」配合のVITA Aシェード焼結体の分光光度計での透過率

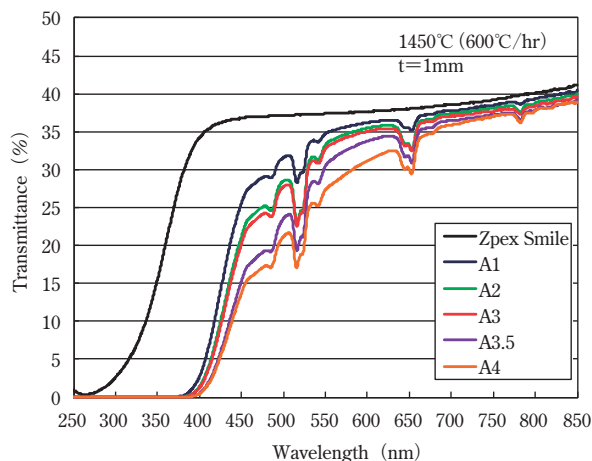


図7 「Zpex[®] Smile」配合のVITA Aシェード焼結体の分光光度計での透過率

[4] 焼結体の水熱劣化耐性

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り、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（オートクレーブを用いた134℃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℃×24hr、72hrの水熱処理）を行った。

「Zpex[®] Smile」グレードでは、焼結温度を1600℃としても、水熱処理による焼結体表面のMonoclinicへの変態が無く、全光線透過率は変化しなかった（表3）。「Zpex[®] Smile」では焼結温度1500℃付近で最も高い全光線透過率が得られ、「Zpex[®] Smile-Yellow」では焼結温度が高いほど全光線透過率が向上した（表4）。

表3 「Zpex[®] Smile」焼結体の耐水熱劣化処理前後の全光線透過率

Sintering Temp. [°C]	Transmittance [%]			
	After sintering	134℃×5hr	140℃×24hr	140℃×72hr
1400	46	46	46	46
1450	49	49	49	49
1500	50	50	50	49
1550	50	49	49	49
1600	48	48	47	47

表4 「Zpex[®] Smile-Yellow」焼結体の耐水熱劣化処理前後の全光線透過率

Sintering Temp. [°C]	Transmittance [%]			
	After sintering	134℃×5hr	140℃×24hr	140℃×72hr
1400	27	28	28	28
1450	32	32	32	32
1500	34	34	34	34
1550	37	37	37	37

5. 「Zpex[®]」、「Zpex[®] Smile」を用いた歯科シェードガイドの作製

「Zpex[®]」、「Zpex[®]-Yellow」、「Zpex[®]-Pink」、及び「Zpex[®]-Gray」の粉末混合により、VITA社の「VITAPAN[®] classical」16色のシェードガイド色調を再現することができる(図5上段)。

同様に、「Zpex[®] Smile」、「Zpex[®] Smile-Yellow」、「Zpex[®]-Pink」、及び「Zpex[®] Smile-Gray」の粉末を使用することで全光線透過率を20%~70%向上させたシェードガイド色調の焼結体を得ることができる(図5下段)。

何れも1450℃焼結体の色調であり、先に述べた「Zpex[®] Smile-Yellow」の全光線透過率の向上は焼結温度の増加により焼結体色調が薄い色調に変化したためである(表5)。よって、高い焼結温度を選択する場合は、シェードガイド色調は薄く変化することになる。

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。「Zpex[®]-Gray」、「Zpex[®] Smile-Gray」以外の粉末を混合した場合、混合後の粉末や成形体は黄色い色調となる。一方、「Zpex[®]-Gray」、「Zpex[®] Smile-Gray」の各粉末を配合した場合は、粉末及び成形体に薄い斑点が認められる。しかしこれらの斑点は、仮焼処理により白色の仮焼体となり、斑点は判別されなくなる。

表5 「Zpex[®] Smile-Yellow」焼結体色調と1450℃焼結体に対する色差

Sintering Temp. [°C]	L	a	b	ΔE
1400	40.6	4.4	16.2	1.8
1450	40.1	2.8	15.5	—
1500	40.3	1.6	15.2	1.3
1550	42.2	0.6	15.4	3.0

6. おわりに

透光感焼結体用ジルコニア粉末「Zpex[®]」グレードは、「Zpex[®]-Yellow」、「Zpex[®]-Pink」、及び「Zpex[®]-Gray」の各着色グレードと混合、常圧焼結することにより、透光感に優れ、幅広い色調でなおかつ1000MPa以上の高強度焼結体が得られ、4ユニット以上の義歯にまで対応可能である。

また、このたび新たに市場投入した新グレード「Zpex[®] Smile」は、同様の常圧焼結で「Zpex[®]」よりさらに高い透光感の焼結体が得られ、強度も600MPa以上に設計されているため、前歯にも用いることができる。

それぞれグレード粉末の混合により歯科シェードガイド色調の調整が可能であり、従来のディッピング等の修飾加工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、いずれの焼結体も高い耐水熱劣化耐性を有している。

今後、さらに色調のバリエーションを広げて、各種色調の微調整に対応できる透光感グレードを開発し、ユーザーニーズに対応する所存である。

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
藤崎浩之、河村清隆、今井絃平、東ソー研究・技術報告、56、57-61 (2012)
Dentistry - Ceramic materials、INTERNATIONAL STANDARD、ISO 6872
伴清治、補綴臨床 Vol.47 No.1 2014.1
特開 2013-49616
WO2013/018728