The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	低温劣化を抑制した高透光性ジルコニアの開発
Author(s)	中野, 芳郎
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/61667
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

学位論文

低温劣化を抑制した高透光性ジルコニアの開発

大阪大学大学院歯学研究科

顎口腔機能再建学講座

クラウンブリッジ補綴学分野

中野　芳郎

緒言

1990 年代になり，歯科用セラミックスを加圧成形により加工するシステムが登場すると，金属をまったく使用しないオールセラミッククラウンやブリッジが臨床で数多く用いられるようになった．当初使用されていた材料は，リューサイトや二ケイ酸リチウムの結晶を含有することで補強されてはいるものの基本的にガラスセラミックスであった[1,2]．ガラスセラミックスを用いた歯冠補綴装置は，天然歯に近い色調や透過性を再現できる半面，技工操作が煩雑で，完成までに長時間を要することに加え，臼歯部ブリッジに使用するには強度が不足しているといった問題点があった．2000 年代になり，歯科用セラミックスの加工に CAD/CAM システムが応用されるようになると[3]，セラミックス特有の煩雑な技工操作が大幅に省力化された．歯科用セラミックスとしてはきわめて高い強度と靭性をもち[2,4]，臼歯部クラウンブリッジのフレームに応用できるジルコニアが登場したのも CAD/CAM システムの発達に負うところが大きい[5]．

ジルコニアは，室温では結晶構造が単斜晶であるが，昇温により正方晶，さらに立方晶へと変化する性質をもつ．この相転移は，体積変化を伴うため，ジルコニア焼結体は温度変化が繰り返されると破壊に至る．このような破壊を防ぐため，ジルコニアにイットリウム，セリウム，カルシウム，マグネシウムなどの酸化物を微量添加して，結晶を安定化させた材料が応用されている[6]．歯科では，一般にジルコニアにイットリウムの酸化物であるイットリアを数%添加した部分安定化ジルコニア（Y-TZP）が使用されている[7]．Y-TZP は応力誘起相変態により高強度，高靭性を発揮することが知られている[2,7]．Y-TZP は 1,300 ℃以上の高温焼成が必要であり，焼成の際に約 20 %の収縮を生じるため，手作業の技

工操作では，その収縮を補正することが困難であった．ところが，歯科用CAD/CAM システムの発達により，焼結時の収縮を補正して高精度の加工を行うことが可能になり，ジルコニアは歯科の臨床に不可欠な材料となった[5]．

2005年から日本国内でも各種の歯科用ジルコニアが正式に認可されるようなったが，これらは透光性がほとんどない白色のフレーム用材料であった．そのため，ジルコニアのフレームに陶材を焼成して補綴装置を製作する方法が用いられた[2,8]．ジルコニアフレームを用いたクラウンやブリッジは，フレームの破折はほとんどみられないが，焼成陶材の破折や剥離がしばしば報告され，臨床上の問題となっていた[9,10]．近年になり，フレームに用いられる従来型ジルコニアよりも高い透光性を有する高透光性ジルコニアが開発された[4]．高透光性ジルコニアを用いれば，熟練の必要な陶材焼成なしに，高強度のフルカントゥアジルコニアのクラウンブリッジが製作できることから，現在ではこの方法が広く臨床応用されている．フルカントゥアジルコニアクラウンは，フルカントゥアのガラスセラミッククラウンよりも破折が起こりにくく[11,12]，対合歯の摩耗も少ないことが報告されている[13,14]．

一方，Y-TZP は口腔内のような低温でも湿潤な環境で長期間使用すると，相変態による劣化（低温劣化）が生じることが知られている[15]．整形外科領域では，人工股関節のジルコニア関節頭が破壊した症例も報告されており[16]，低温劣化はY-TZP の大きい問題点である．従来型のフレーム用Y-TZP には，劣化抑制のため約0.25 wt%のアルミナが添加されている[17,18]．ところが，フルカントゥアジルコニアクラウンに用いられる市販の高透光性Y-TZP は，透光性を向上させるためアルミナをほとんど含んでいない[19]．それゆえ，高透光性Y-TZP は

従来型フレーム用 Y-TZP よりも低温劣化が起こりやすいことが懸念される[20]．このような低温劣化を生じる懸念のある Y-TZP に代わる材料として，ジルコニアとアルミナを複合化させた材料や，ほとんど劣化しないといわれるセリアで安定化させたジルコニア（Ce-TZP）を用いることも可能である[21]．ところが，前者は高強度だが透光性に劣り[22]，後者は低温劣化を生じにくいが強度が低いことから，両者ともにフルカントゥアジルコニアクラウンには不向きである．これに対して，Y-TZP に微量のシリカを添加することで，強度低下なしに低温劣化を抑制できることが報告されている[23~25]．微量のシリカ添加であれば，透光性を向上させるためにアルミナを含まない Y-TZP であっても，透光性や物性を低下させることなしに，低温劣化を抑制できる可能性がある．

本研究では，低温劣化を抑制した高透光性ジルコニアを開発することを目的とし，アルミナを含まない Y-TZP 粉末にシリカを微量添加し，イットリア含有量と焼結温度を変化させた Y-TZP を試作し，透光性を評価した．次いで，透光性に優れた試作 Y-TZP を選択し，機械的特性，低温劣化，表面粗さについて検討した．さらに，それらの検討結果に基づいて，機械的特性に優れた試作高透光性 Y-TZP を選択し，それを CAD/CAM で加工してクラウンを製作し，その適合性および低温劣化による破壊荷重の変化を市販の高透光性 Y-TZP と比較，検討した．

材料および方法

実験１．試作 Y-TZP の透光性

１．試料

アルミナを含まず，イットリアを 3 mol%または 6 mol%含有した Y-TZP 粉末にシリカを 0.12 wt%または 0.2 wt%添加し，異なる焼結温度（1,450 °C，1,500 °C, 1,600 °C)でそれぞれ焼結した 8 種類の試料を製作した. 各試作 Y-TZP の名称を 3Y-0.12S-1450 のように，イットリア含有量（3Y = 3 mol%，6Y = 6 mol%)，シリカ添加量（0.12S = 0.12 wt%，0.2S = 0.2 wt%)，焼結温度（1450 =1,450 °C，1500 = 1,500 °C，1600 = 1,600 °C)の組み合わせで表した（表 1). さらに, 市販のフレーム用 Y-TZP (inCorisZI シェード F 0.5 : A1 相当, Sirona, Bensheim，Germany）と，コントロールとして高透光性 Y-TZP (inCorisTZI シェード F 0 : 着色なし，Sirona，Bensheim，Germany）を使用し，メーカー指定の温度（1,500 °C）で焼結させた.

２．コントラスト比（CR)と透光性パラメータ（TP)

Y-TZP 試料を注水下でダイヤモンドカッターにより切削加工した後，＃1000 のダイヤモンドディスクで研磨し，直径 20 mm，厚み 0.5 mm（誤差±0.05 mm 以内）の円板状試料をそれぞれ 5 枚製作した．標準白板 (L* : 98.21，a* : −0.29，b* : 4.41)および黒板上 (L*:7.39, a*:−0.13, b*:2.55) に試料を置き，分光測色計 (cm2600d，KONICAMINOLTA，東京，日本) を用いて CIE 標準光源 (D65) における Y，L*，a*，b*を測定した (図１). 測定結果を下記の式に入力し，コント

ラスト比 (CR) および透光性パラメータ (TP) を算出した.

$CR = Y_B / Y_W$

$TP = [(L_B^* - L_W^*)^2 + (a_B^* - a_W^*)^2 + (b_B^* - b_W^*)^2]^{1/2}$

(W：標準白板上での測定値，B：黒板上での測定値)

３．直接光透過率

製作した円板状試料を対象として，紫外可視光分光光度計（V-650，日本分光，東京，日本）を用いて，波長 350～700 nm における透過率を測定した．人間の眼は光の周波数によって感度が異なり，555 nm の波長が最も感度が高いと言われている（CIE S 017[26]，JIS Z 8113[27]）．そこで，各試料の波長 555 nm における透過率を比較した.

４．統計処理

統計処理には SPSS Statistics 17.0（日本アイ・ビー・エム，東京，日本）を使用し，一元配置分散分析と Dunnett の多重比較検定（VS control）を行った．有意水準は 5 %とした.

実験２．加速劣化試験による機械的特性の変化

１．試料

実験１でコントロールと同程度の透光性を認めた 3 種の試作 Y-TZP（3Y-0.12S-1450，3Y-0.12S-1500，6Y-0.12S-1500）に加え，実験１と同様に，市販のフレーム用 Y-TZP（inCorisZI）と，コントロールとして市販の高透光性 Y-TZP

(inCorisTZI) を使用した.

実験 1 と同様に焼結した後，注水下でダイヤモンドカッターによる切削加工を行い，＃800 のダイヤモンドディスクで研磨し，長さ 20.0 mm×幅 5.0 mm×厚さ 1.2 mm（誤差±0.1 mm 以内）の板状試料を各 40 個製作した．試料を劣化なし群，劣化群（5 時間，10 時間，20 時間，40 時間)の 5 群に分けた．各群の試料数は 8 個とした.

２．加速劣化試験

分解容器（HU-50，三愛科学，名古屋，日本）に蒸留水を入れて，その中に試料を投入し，テフロン性パンチングシート（フロン工業，東京，日本)を用いて試料同士が重ならないようにした．恒温乾燥機（MOV-112，三洋電機，大阪，日本）内に分解容器を入れ，外科用インプラントに用いられる Y-TZP の規格である ISO13356[28]に従って，134 ℃，2 気圧，水中環境下で，劣化群（5 時間，10 時間，20 時間，40 時間）の加速劣化試験を行った．気圧の設定は，ボイルシャルルの法則に基づき水の量および飽和水蒸気量を計算して行った.

３．結晶構造

劣化なし群，劣化群（5 時間，10 時間，20 時間，40 時間）に対し，X 線回折を行い，各試料の結晶構造を評価した．X 線回折装置（D8 ADVANCE，ブルカー・エイエックスエス，横浜，日本）を用いて 2θ/θ 法で 20°から 60°の範囲をステップ間隔 0.05°で測定を行い，Garvie - Nicholson の方法[29]を用いて，ジルコニアの劣化の指標となる単斜晶の割合を算出した.

４．3 点曲げ強度

X 線回折後の試料に対して，歯科用セラミックス規格である ISO6872[30]に従って 3 点曲げ試験を行った．曲げ試験には，万能試験機（オートグラフ AG-20kNG, 島津製作所, 京都, 日本）を使用し, クロスヘッドスピード 1.0 mm/min, 支点間距離 16 mm の条件で行った.

５．ビッカース硬度

曲げ試験後の劣化なし群, 劣化群（40 時間）に対してビッカース硬度計（AVK-C2，ミツトヨ，川崎，日本）を使用し，ダイヤモンド圧子を 10 kgw で 20 秒間圧接し，ビッカース硬度を求めた.

６．表面粗さ

ビッカース硬度と同様に，劣化なし群，劣化群（40 時間）に対して，レーザー顕微鏡 （VK-X100，KEYENCE，大阪，日本)を用いて表面観察と算術平均表面粗さ（Ra）の測定を行った.

７．統計処理

統計処理には SPSS Statistics 17.0（日本アイ・ビー・エム，東京，日本）を使用し，一元配置分散分析と Tukey の多重比較検定を行った．有意水準は 5 % とした.

実験３．クラウンの製作と加速劣化試験による破壊荷重の変化

３－１．試作 Y-TZP クラウン

１．試料

実験２で最も高い強度を示した試作 Y-TZP（3Y-0.12S-1450）を用いて，完全焼結 Y-TZP ブロックを製作した. ブロックのサイズは 18 mm×14 mm×12 mm とした. コントロールとして, 市販の高透光性 Y-TZP ブロック（inCorisTZI　シェード F０：着色なし ブロックサイズ：20 mm×19 mm×15.5 mm）を使用した（図２).

２．支台歯模型

上顎右側第一大臼歯フルメタルクラウン用エポキシ支台歯模型（A55A-162, ニッシン, 京都, 日本）を, フルカントゥアジルコニアクラウン用に隅角を丸め, 全周幅 0.5 mm のシャンファー形態に加工した模型をモデルとした．歯科用 CAD/CAM（デンタルシステム D700-3ST，パナソニックデンタル，大阪，日本）を用いて支台歯模型をスキャンし，支台歯 CAD モデルを作製した．その CAD モデルを用いてチタンブロックを切削加工し、チタン支台歯を製作した（図３).

３．フルカントゥアジルコニアクラウンの設計

CAD ソフトウェア（CEREC inLab softwareV4.2，Sirona）上で, 咬合面最薄部 0.8 mm, 歯頸部最薄部 0.5 mm のフルカントゥアジルコニアクラウン CAD モデルを製作した（図４).

４．フルカントゥアジルコニアクラウンの製作

3Y-0.12S-1450 は，その完全焼結ジルコニアブロックを，歯科用 CAD/CAM (GM-1000，ジーシー加工センター設備，東京，日本）にて切削加工し，クラウンを製作した（図５）．inCorisTZI は半焼結ジルコニアブロックを歯科用 CAD/CAM (CEREC inLab MC X5，Sirona，Bensheim，Germany）にて切削加工し，ジルコニア用ファーネス（in Fire HTC Speed，Sirona，Bensheim，Germany）にてメーカー指定の条件で焼結してクラウンを製作した. 各 10 個のクラウンを製作した ．

５．フルカントゥアジルコニアクラウンの加工性

完成したフルカントゥアジルコニアクラウンのチッピングの有無を肉眼およびマイクロスコープ（VH-Z100UR，KEYENCE，大阪，日本）を用いて観察した.

６．フルカントゥアジルコニアクラウンの辺縁および内面間隙量

支台歯の頰舌側，近遠心辺縁部の各 3 点に印を付けてマージン部の間隙量を測定した．すなわち，支台歯にフレームを試適した状態で，マイクロスコープ (VH-Z100UR，KEYENCE，大阪，日本）により各測定部位を観察し，頰舌側，近遠心の計 12 点で辺縁間隙量を計測して平均値を求めた（図６）.

Nakamura ら[31]の方法に準じて適合試験材（フィットチェッカーⅡ，ジーシー，東京，日本）を使用して内面の平均間隙量を求めた．適合試験材を練和後，クラウン内面に入れてから支台歯に装着し，洗濯バサミ（ダイヤコーポレーショ

ン，東京，日本）を用いて 9.6 N の力で固定した．余剰分を拭き取り，硬化後に除去して電子天秤（AEL-200，島津製作所，京都，日本）で適合試験材の質量を測定した．適合試験材の質量，密度および支台歯の表面積から平均皮膜厚さを計算して内面間隙量とした．支台歯の表面積は歯科用 CAD/CAM（DentaCAD, Hint-Els，Greisheim，Germany）でスキャンした支台歯形状のデータをソフトウェア（MiniMagics 2，マテリアライズ，東京，日本）により解析して求めた．計算には次式を用いた．

内面間隙量（mm）＝質量（mg）÷密度（1.15 mg/mm^3）÷表面積（175.4 mm^2）

７．統計処理

統計処理には SPSS Statistics 17.0（日本アイ・ビー・エム，東京，日本）を使用し，Student の t 検定を行った．有意水準は 5 %とした．

３－２．加速劣化試験による破壊荷重の変化

１．加速劣化試験

実験３－１の試料を劣化なし群と劣化群（10 時間)の 2 群に分け，各群の試料数を 5 個とした．劣化群には，実験２と同様に 134 ˚C，2 気圧，水中環境下(ISO13356）にて，10 時間の加速劣化試験を行った．

２．クラウンと支台歯の接着

クラウン被着面に，平均粒径 50 μm のアルミナ粉末を用い，距離 10 mm，圧力 0.2 MPa で 15 秒間サンドブラスト処理を行った．クラウンをセルフアドヒ

ーシブレジンセメント（SA ルーティング,クラレノリタケデンタル，東京，日本）を用いてチタン支台歯に接着し，光照射器（PENCURE，モリタ，大阪，日本）を用いて咬合面から 10 mm の距離より光照射を 10 秒間行った．余剰セメントを除去した後，洗濯バサミを用いて 9.6 N の力で 30 分固定した．セメントの劣化による影響を排除するため，接着後の試料を室温で 24 時間保存した後に破壊試験を行った．

３．破壊荷重

クラウン咬合面中央部に直径 7 mm のステンレス鋼球を介在させ，万能試験機（INSTRON5582，INSTRON，Norwood，USA）を用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min にて垂直方向から荷重を負荷して破壊試験を行い，劣化なし群および劣化群のクラウンの破壊荷重を求めた（図 7）．

４．結晶構造

破壊試験後の破折片に対し，実験 2 と同様に X 線回折を行い，各試料の結晶構造を評価し，劣化の指標となる単斜晶割合を算出した．

５．統計処理

統計処理には SPSS Statistics 17.0（日本アイ・ビー・エム，東京，日本）を使用し，一元配置分散分析，Tukey の多重比較検定を行った．有意水準は 5 %とした．

結果

実験１．試作 Y-TZP の透光性

１．コントラスト比（CR）と透光性パラメータ（TP）

inCorisZI, 6Y-0.2S-1500, 6Y-0.2S-1600 のコントラスト比（CR）はそれぞれ，平均 0.75，0.74，0.75 であり，コントロールの inCorisTZI の CR（平均 0.71）より有意に高い値を示し，透光性が低いことが明らかとなった（$p<0.01$）（図８）．その他の試料の CR は平均 0.70～0.72 であり，コントロールと有意な差を認めなかった．

inCorisZI，6Y-0.2S-1500，6Y-0.2S-1600 の平均透光性パラメータ（TP）はそれぞれ，平均 11.04，11.41，10.09 であり，コントロールの inCorisTZI の TP（平均 12.45）より有意に低い値を示した（$p<0.01$）（図９）．すなわち，CR の結果と同様に，これらの 3 種の透光性はコントロールよりも低いことが明らかとなった．その他の試料の TP は平均 11.93～12.55 であり，コントロールと有意な差を認めなかった．

２．直接光透過率

いずれの試料も，波長が大きくなるにつれて透過率が高くなった(図 10)．inCorisZI のみ 450 nm 以下の波長で急激に透過率が低くなった．その他の試料は 400 nm 以下の波長で透過率の急激な低下を認めた．

555 nm の波長では，3Y-0.12S-1450，3Y-0.12S-1500，6Y-0.12S-1500 の透過率は，それぞれ平均 35.4 %，35.8 %，35.7 %であり，コントロールの inCorisTZI

の透過率（平均 35.6 %）と有意な差を認めなかった（図 11）．その他の試料の透過率は，平均 32.1～34.5 %であり，コントロールよりも有意に低い値であった（p<0.01）.

実験２．加速劣化試験による機械的特性の変化

１．結晶構造

6Y-0.12S-1500 は劣化 20 時間まで単斜晶割合は増加せず，40 時間後でも平均 2.5 %の増加にどとまった（図 12）. 3Y-0.12S-1450, 3Y-0.12S-1500, inCorisZI の平均単斜晶割合は劣化試験後に増加したが，40 時間後でも 25 %以下であった．これに対し，inCorisTZI の単斜晶割合は 20 時間後に平均 31 %、40 時間後に平均 77 %と他の試料より有意に高い値を示した（p<0.01）(表２).

２．3 点曲げ強度

6Y-0.12S-1500 は劣化なし群，劣化群ともに平均曲げ強度が 285～303 MPa であり，他の試料の 3 分の 1 程度であった（図 13）．inCorisTZI は劣化試験 40 時間後に劣化なし群と比べて有意に低い曲げ強度を示したが（p<0.05），他の試料は劣化試験後に有意な低下を認めなかった．3Y-0.12S-1450，inCorisZI の曲げ強度は劣化 20 時間後も平均 1,000 MPa 以上であり，コントロールの inCorisTZI よりも劣化なし群，劣化あり群ともに有意に高い値であった（p<0.05）(表３).

３．ビッカース硬度

inCorisTZI は試料の表面が大きく劣化した影響で劣化試験 40 時間後のビッカース硬度は測定できなかった（図 14）．その他の試料のビッカース硬度は平均 1,257～1,289 HV で，劣化試験前後、試料間のいずれにおいても有意な差を認めなかった．

４．表面粗さ

レーザー顕微鏡所見から，inCorisTZI の劣化後の試料，6Y-0.12S-1500 の劣化なしと劣化後の試料には研磨傷以外の凹凸が観察された（図 15）．

inCorisTZI の劣化後，6Y-0.12S-1500 の劣化なしおよび劣化後の表面粗さ（Ra）は，それぞれ平均 0.46 μm，0.43 μm，0.44 μm であり，他の試料より有意に高い値を示した（$p<0.05$）（図 16）．また， inCorisTZI，inCorisZI は劣化前後で Ra 値に有意な差を認めた（$p<0.05$）．

実験３．クラウンの製作と加速劣化試験による破壊荷重の変化

３－１．試作 Y-TZP クラウン

１．フルカントゥアジルコニアクラウンの加工性

肉眼およびマイクロスコープによる観察では，inCorisTZI，3Y-0.12S-1450 ともにクラウン全体にチッピングは確認されなかった．

２．フルカントゥアジルコニアクラウンの辺縁および内面間隙量

inCorisTZI クラウン，3Y-012S-1450 クラウンの平均辺縁間隙量は，それぞれ 65.0 ± 9.6 μm および 61.1 ± 10.5 μm であった（図 17）．平均内面間隙量はそれぞれ，163.1 ± 25.9 μm および 144.6 ± 21.4 μm であった（図 18）．辺縁間隙量，内面間隙量ともに 2 群間に有意な差は認めなかった．

３－２．加速劣化試験による破壊荷重の変化

１．破壊荷重

inCorisTZI クラウンの劣化なし群，劣化群の平均破壊荷重は，それぞれ 10,229 ±861 N，8,180 ± 729 N であり，3Y-0.12S-1450 クラウンの劣化なし群，劣化群の平均破壊荷重は，それぞれ 12,976 ± 1,833 N，12,501 ± 765 N であった（図 19）. inCorisTZI クラウンは劣化処理後に破壊荷重が約 20 %有意に低下したが(p<0.05)，3Y-0.12S-1450 クラウンは劣化処理後に破壊荷重の低下はみられなかった．また，3Y-0.12S-1450 クラウンは劣化なし群，劣化群ともに，inCorisTZI クラウンよりも有意に高い破壊荷重を示した（p<0.05）.

２．結晶構造

inCorisTZI クラウンの劣化なし群，劣化群の平均単斜晶割合は，それぞれ 2.5 ±0.5 %，35.4 ± 3.8 %であり，3Y-0.12S-1450 クラウンの劣化なし群，劣化群の平均単斜晶割合は，それぞれ 10.1 ± 2.3 %，15.7 ± 3.7 %であった（図 20）. inCorisTZI クラウンは劣化後に単斜晶割合の有意な増加を認めたが（p<0.05），3Y-0.12S-1450 クラウンでは，有意な増加は認めなかった．

考察

１．試作 Y-TZP の透光性

Y-TZP はガラスマトリックスを含まない多結晶体であり，内部に透過した光は，気泡，析出物，粒界で散乱し，また粒内での吸収も受けるため，透過しにくい [2)]．そのため，ガラス系セラミックスと比較し透光性が低くなる [22)]．従来型のフレーム用 Y-TZP は劣化抑制のため，約 0.25 wt%のアルミナが含有されている [18)]．アルミナはジルコニアの結晶間に析出して散乱因子となるため，さらに透光性が下がる．近年，従来のフレーム用 Y-TZP に含まれるアルミナを減少させ，透光性を向上させた高透光性 Y-TZP が臨床応用されるようになった [32,33)]．高透光性 Y-TZP はアルミナを含まないため，従来のフレーム用 Y-TZP よりさらに劣化しやすく，口腔内で長期間使用すると劣化による破折や破損が危惧される．本研究ではアルミナを含まない Y-TZP に，劣化抑制のため微量のシリカを添加した試作 Y-TZP を製作し，透光性を維持しつつ，低温劣化を抑制した試料の製作が可能かどうかを検討した．

これまでの研究で [23)]，Y-TZP に約 0.4 wt%のシリカを添加して低温劣化を抑制したという報告があるが，シリカも散乱因子となるため，添加量が多いと透光性の上昇は望めない．そのため，まず予備実験において，アルミナを含まず，イットリアを 3 mol%含んだ Y-TZP に，従来の研究において使用されたシリカの 1/2 の量（0.2 wt%）を添加した粉末を，異なる温度（1,400 ℃，1,450 ℃，1,500 ℃，1,600 ℃）で焼結し，試作 Y-TZP を製作した．試作 Y-TZP の中では 1,500℃で焼結した試料の透光性が最も高かったが，市販の高透光性 Y-TZP と

同等の透光性は得られなかった．そこで本研究では，ジルコニア原料粉末の結晶粒径を小さくすると散乱因子となる結晶内気泡が減少するという報告[34]に基づいて，アルミナを含まないジルコニア原料粉末の比表面積を 7 m^2/g から 14 m^2/g に変更して実験を行った．また，シリカも散乱因子となり得ること，さらにイットリア含有量を増加させると透光性が上昇すること[35]に着目して実験用のジルコニア試料を試作した．すなわち，イットリア含有量が 3 mol%の原料と 6 mol%に増加させた原料に，シリカ添加量を 0.2 wt%に加え，0.12 wt%に下げた 4 種類の Y-TZP 粉末を製作した．イットリアを 3 mol%含む Y-TZP 粉末は 1,450 ℃または 1,500 ℃で焼成した．イットリアを 6 mol%含む Y-TZP 粉末は 1,450 ℃で焼結させるのが困難であったため，より高温の 1,500 ℃または 1,600 ℃の温度で焼成し，計 8 種類の試作 Y-TZP を製作した．コントロールとして市販高透光性 Y-TZP（inCorisTZI）を使用した．inCorisTZI は 0.6 mm から 1.5 mm の厚みにおいて他の市販高透光性 Y-TZP（ZENO Translucent および LAVA Plus High Translucency）よりも透光性が高いことが報告されており[36]，コントロールとして適当と考えられた．さらに，比較試料として市販フレーム用 Y-TZP (inCorisZI)を使用した．inCorisZI は無着色の製品がないため，最も白色に近いグレードである F 0.5 を選択した．

透光性の評価は，コントラスト比（CR），透光性パラメータ（TP）に加え，直接光透過率を使用した．CR と TP は歯科用セラミックスの透光性の評価に多用され，両者には相関性があると言われている[37,38]．CR, TP の結果から，inCorisZI, 6Y-0.2S-1500，6Y-0.2S-1600 はコントロールよりも，透光性が低いことが示された．過去の研究において，inCorisTZI は inCorisZI よりも CR 値が低く，透

光性が高いことが報告されており[39]，本研究も同様の結果であった．

焼結温度を 1,350 ℃から 1,500 ℃, 1,460 ℃から 1,530 ℃に上昇させることで Y-TZP の CR 値が低くなり，透光性が上昇することが報告されている[40,41]．焼結温度の上昇により透光性が高くなるのは，温度の上昇が Y-TZP の内部気泡の減少と密度の上昇を引き起こし，散乱因子が減少することによるものと考えられている[41]．予備実験において，1,450 ℃と 1,500 ℃で焼結させたシリカ添加 Y-TZP の平均 CR 値はそれぞれ 0.82，0.74 で約 10 %の差があるのに対し，本研究では, 3Y-0.12S-1450 と 3Y-0.12S-1500 の平均 CR 値は, それぞれ 0.70, 0.71 で試料間に有意な差を認めなかった．これは，ジルコニア原料粉末の粒径を小さくしたことにより気泡が減少し，焼結温度上昇による影響を受けにくくなったことによるものと推察された[34]．

シリカはジルコニア結晶の粒界部分に析出し，劣化の抑制因子として働くが，光の散乱因子にもなる．シリカ添加量が 0.2 wt%の試料と 0.12 wt%の試料を比較すると，0.12 wt%の試料の CR が低く，TP は高い値であり，透光性は高くなった. これは, 粒界部分の散乱因子であるシリカが減少したためと考えられた.

CR や TP は相対的な値であるため，可視光における直接光の透過率についても検討を行った．本研究の結果，過去の研究[42]と同様に，いずれの試料においても波長が大きくなるにつれて透過率が高くなった．inCorisZI のみ 450 nm 以下の波長で急激に透過率が低くなった．これは，inCorisZI が歯冠色を付与された Y-TZP であり，着色のために添加されている Fe が低波長の光を吸収するためと考えられた.

人間の眼は光の周波数によって感度が異なり，555 nm の波長が最も感度が高

いと言われている[26,27,43]．そこで，各試料の波長 555 nm における透過率を比較した結果，直接光透過率では CR や TP よりもコントロールとの有意な差が認められる試料が多かった．直接光透過率が 50%よりも低い試料において，CR による透光性の評価は，直接光による透光性の評価よりも試料間の値の差が小さくなるとの報告[44]があり，本研究も同様の結果となった．

実験 1 の結果から，3Y-0.12S-1450，3Y-0.12S-1500，6Y-0.12S-1500 はコントロールの inCorisTZI と同等の透光性をもつことが明らかとなったため，上記の 3 種の試作 Y-TZP を実験 2 で用いることとした．

２．加速劣化試験による機械的特性の変化

現在，歯科で主に用いられているジルコニアはイットリアを 3 mol%含む Y-TZP である．Y-TZP は口腔内のような低温でも湿潤な環境で長期間保持されると，正方晶から単斜晶への相変態が起こり，4 %の体積膨張が生じると言われている[45]．高透光性 Y-TZP は CAD/CAM によりフルカントゥアジルコニアクラウンに切削加工され，主に臼歯部で用いられる．フルカントゥアジルコニアクラウンは陶材の前装を行わないため，口腔内環境に直接さらされ，唾液との接触だけでなく，咬合力の影響も受ける．それに加え，透光性を向上させるため，低温劣化の抑制に効果的なアルミナ[46,47]の含有量を減少させているため，フレーム用 Y-TZP よりも低温劣化しやすいことが予想される．

本研究では医科インプラント用ジルコニアの規格である ISO13356[28]に基づき，134 ℃，2 気圧，水中環境下にて加速劣化試験を行った．市販高透光性 Y-TZP の inCorisTZI は，20 時間の加速劣化試験後に単斜晶割合が平均 31 %，40

時間後に平均 77 %と他の試料よりも早く劣化が進行した．これは，透光性を上げるため，劣化の抑制に有効なアルミナをほとんど含まないためと考えられた．本研究と同じ条件下（134 ℃，2 気圧，水中環境下）にて歯科用 Y-TZP の劣化の影響を調べた研究では[48]，研磨されたフレーム用 Y-TZP の単斜晶割合は，加速劣化試験 20 時間後で最大 10 %であることが報告されている．inCorisTZI の低温劣化による単斜晶割合の増加は，これまでの研究と比較しても高く，劣化しやすい材料であることが示された．ISO13356 では，134 ℃，2 気圧，水中環境下で 5 時間の加速劣化試験を行ったとき，単斜晶割合が 25 %以下であることが医科用 Y-TZP インプラントに必要とされる[28]．InCorisTZI の劣化試験 5 時間後の単斜晶割合は平均 6 %であり，歯科用 Y-TZP は医科用 Y-TZP と組成は少し異なるが，inCorisTZI は ISO の基準を満たす結果であった．しかしながら，繰り返し荷重が Y-TZP の低温劣化を促進させるという報告もあり[49]，臼歯部で用いる場合は，低温劣化に対してより抵抗性の高い材料が求められる．

6Y-0.12S-1500 の単斜晶割合は劣化試験 20 時間後までは増加せず，40 時間後も平均 2.5 %であり，他の試料よりも劣化が抑制されていた．X 線回折の結果から，6Y-0.12S-1500 の結晶構造は約 93 %が立方晶であった．立方晶ジルコニアは，歯科で一般に使用される正方晶で安定化されたジルコニアに比べ強度は低いが，劣化よる単斜晶への相転移がほとんど起こらないことが報告されている[50]．本研究では，6Y-0.12S-1500 に含まれる残り約 7 %の正方晶の一部のみが単斜晶に相転移したため，単斜晶割合の増加が抑制されたと考えられた．

3Y-0.12S-1450，3Y-0.12S-1500，inCorisZI はいずれも加速劣化試験 40 時間後でも平均単斜晶割合が 25 %以下であった．inCorisZI では劣化抑制のために

含まれるアルミナが有効であり，3Y-0.12S-1450 および 3Y-0.12S-1500 はアルミナの代わりに添加したシリカが，低温劣化を引き起こしにくくしたと考えられた．先行研究[23]で製作したシリカ添加 Y-TZP の 200 ℃・50 時間の劣化試験後の単斜晶割合は 47 %であり，シリカ無添加 Y-TZP (78 %) よりも劣化が抑制されたが，本研究よりも単斜晶割合が高かった．これは，ジルコニアが 200 ℃の条件下で劣化が進行しやすいことが原因と考えられた．Y-TZP の低温劣化は水がジルコニアの粒界に侵入し，加水分解により進行すると言われている[51]．また，シリカはジルコニア結晶の粒界三重点に存在すると報告されており[24]，加水分解の起こりにくいシリカが試料表面や粒界の隙間に残材することで低温劣化が抑制されたものと推察された．

6Y-0.12S-1500 は劣化なし群，劣化群ともに曲げ強度が約 300 MPa であり，他の試料の 3 分の 1 程度であった．過去の研究[52]でも，イットリアを 3 mol%，6 mol%添加したジルコニアの曲げ強度はそれぞれ，約 800 MPa，約 300 MPa であることが述べられており，本研究と同様にイットリア含有量の増加により，強度の低下が認められた．これは，ジルコニアの立方晶割合が増加し，Y-TZP 特有の応力誘起相変態機構[2,7]が働かなくなったためと考えられた．inCorisTZI は劣化試験 40 時間後に劣化なし群と比べて曲げ強度が低下した．単斜晶割合が 50 %を超えると Y-TZP の機械的特性に影響があると報告されている[53]．本研究において， inCorisTZI の劣化試験 40 時間後における平均単斜晶割合は 77 %であり，強度の低下は劣化の影響によるものと推察された．過去の研究[54]で，ジルコニアの焼結温度が 1,500 ℃までは強度が上昇し，焼結温度がさらに高くなると結晶粒径が大きくなり，強度が低下すると報告されている．本研究では

3Y-0.12S-1500 の曲げ強度は 3Y-0.12S-1450 よりも約 14 %低くなった．3Y-0.12S-1500 では，焼結温度が高くなり，結晶粒径が大きくなったために強度が低下した可能性が考えられた．

過去の研究[55]で，Y-TZP のビッカース硬度は 134 ℃・5 時間の加速劣化試験前後での有意な差はなく，134 ℃・100 時間，180 ℃・5～20 時間の加速劣化試験後には表面の劣化の影響で測定が不可能であったと報告されている．本研究において，inCorisTZI では 40 時間の劣化試験後の試料の表面が劣化して硬度測定は不可能であったが，その他の試料は劣化試験前後に有意な差を認めなかった．単斜晶割合が増加してもビッカース硬度は変化しないが，一定割合以上劣化が進むと測定が困難になることが示された．

ジルコニアの表面粗さに関して，グレージングしたジルコニアの Ra (0.76 μm) と，研磨後にグレージングしたジルコニアの Ra (0.69 μm) は，エナメル質（2.6 μm）や陶材を築盛したジルコニア（1.6 μm）よりも小さいが，研磨したジルコニア（0.17 μm)よりも大きいことが報告されている[56]． 本研究において，inCorisTZI の劣化後，6Y-0.12S1500 の劣化なしおよび劣化後の試料は他の試料よりも有意に Ra 値が大きかったが（Ra: 0.43～0.46 μm)，過去の研究で報告されたグレージングを行ったジルコニアよりも小さい Ra 値であった．inCorisTZI は劣化後に表面粗さが上昇し，顕微鏡所見では研磨傷以外の凹凸が確認された．これは，劣化の影響で単斜晶割合が増加し，クラックの進展により微小欠陥が生じたことが原因と思われた．6Y-0.12S-1500 は劣化なし劣化後ともに，顕微鏡所見に研磨傷以外の凹凸が確認され，他の試料よりも表面粗さが大きかった．イットリアを 3 mol%含むジルコニアの結晶構造は正方晶割合が高く，加工・研磨時

に正方晶から単斜晶への相変態によって格子膨張が起こり，表面に残留応力層が形成され，強度が向上すると報告されている [57]．しかしながら，イットリアを 6 mol%含むジルコニアは加工・研磨による強度の向上は認められず，イットリアを 3 mol%含むジルコニアよりも，破壊靭性値が低いと報告されている [52]．そのため，加工・研磨条件が同じにもかかわらず，6Y-0.12S-1500 は，加工による圧力で表層に微小欠陥が生じたものと推察された．

実験２の結果から，3Y-0.12S-1450 はコントロールの inCorisTZI よりも有意に高い曲げ強度を有し，劣化しにくい試料であることが明らかとなったため，実験３では，3Y-0.12S-1450 がクラウンとして長期的に機能するかどうかを評価することとした．

３．試作高透光性 Y-TZP クラウンの製作

実験２において，透光性が高く，最も機械的強度に優れる試作 Y-TZP (3Y-0.12S-1450) ブロックと市販高透光性 Y-TZP (inCorisTZI)を CAD/CAM システムを用いて切削し，クラウンを製作した．ジルコニアクラウンは焼結収縮による寸法変化が大きく，可能であれば，加工後の焼成を必要としない完全焼結体を加工することが望ましい．しかし，加工時間，ツールの消耗，チッピングによる強度低下などの問題もあり，一般に半焼結ジルコニアブロックを切削後，高密度に最終焼結させる方法が用いられている [58]．inCorisTZI ブロックは半焼結ブロックであり，メーカー指定の加工機と焼結炉にて切削と焼結を行った．3Y-0.12S-1450 ブロックは半焼結体から完全焼結体に移行するときの収縮による寸法変化を避けるため，完全焼結ブロックを製作し，完全焼結ジルコニアの切削が可能な

加工機（GM-1000，ジーシー加工センター設備)にて切削を行った．

今回の実験と同様に，CAD/CAM にて切削加工を行った研究で，上顎第二大臼歯のジルコニアフレームの辺縁間隙量が 57～71 μm であるという報告[59]や，完全焼結したジルコニアブロックを切削加工した下顎第一大臼歯ジルコニアフレームの辺縁間隙量は 18～58 μm，内面間隙量は 105～120 μm であるという報告[60]，辺縁間隙量が 49～58 μm，内面間隙量が 125～140 μm という報告[61]がある．本実験における辺縁間隙量（61.1±10.5 μm）や内面間隙量（144.6±21.4 μm）は，これらの報告に近い値であった．実際の臨床において，Y-TZP クラウンは CAD/CAM による切削後，歯科技工士が内面を調整し，辺縁の適合性を向上させる場合が多い[62]．また，臨床で使用されるジルコニアクラウンの辺縁および内面間隙量はそれぞれ 41～57 μm，79～215 μm であることが報告されている[63]．本研究で製作したクラウンは過去の報告と同程度の適合性を有しており，切削後のクラウン内面調整なしでも切削加工に問題はないものと考えられた．

４．劣化試験による破壊荷重の変化

クラウンに加速劣化試験を行った後，支台歯に接着し，室温で 24 時間保存後にクラウンの破壊試験を行った．これは，加速劣化試験によるセメントの劣化による影響をなくし，クラウンの劣化による破壊荷重の変化のみを評価するためである．

過去の研究[64]では，市販の高透光性 Y-TZP（Cercon ht）フルカントゥアクラウンの破壊荷重は劣化処理前で約 10 kN であったのが，134 ℃・5 時間の劣化

処理後に約 6 kN まで下がったことが報告されている．本研究において，inCorisTZI クラウンの破壊荷重は劣化処理前で約 10 kN であったのに対し，134 ℃・10 時間の劣化処理後に約 8 kN に低下していた．クラウンの形態や厚みが異なるため，破壊荷重の低下に差はあるが，同様の傾向が認められた．

3Y-0.12S-1450 クラウンの切削加工後の単斜晶割合は 10.1 %であり，inCorisTZI クラウン（2.5 %）よりも高かった．これは，3Y-0.12S-1450 クラウンは完全焼結ブロックを削っているため，加工時，表層が正方晶から単斜晶に変化したためと考えられた．しかし，劣化処理後は inCorisTZI クラウンの単斜晶割合が 35.4 %と 3Y-0.12S-1450 クラウン（15.7 %）よりも高くなり，実験 2 と同様に 3Y-0.12S-1450 クラウンはシリカ添加により劣化が抑制されているものと考えられた．

3Y-0.12S-1450 クラウンの破壊荷重は劣化試験前後で有意な差を認めなかった．単斜晶割合も，劣化前後に有意な差を認めなかったことから，シリカ添加により劣化が抑制されたことが，破壊荷重が変化しない原因と考えられた．また，3Y-0.12S-1450 クラウンの破壊荷重は inCorisTZI クラウンよりも高い値であった．Y-TZP は研削により表層の結晶構造が変化して強度が向上するという報告[57]もあり，クラウンの製作方法の違いが破壊荷重の相違に影響している可能性はあるが，3Y-0.12S-1450 クラウンの破壊荷重は inCorisTZI よりも大きいものと思われた．

本研究における劣化試験後の inCorisTZI クラウンの破壊荷重の低下は，単斜晶割合の増加によるものと推察された．ところが，実験 2 での ISO 規格の棒状試料では劣化試験 10 時間で強度の低下は認められなかった．CAD/CAM による

切削加工を行うと以降の劣化が進みやすいという報告や[65]，クラウンの破壊がすべて咬合面最薄部の中心小窩から起こっていることから，棒状試料よりも応力の集中が起こりやすかったことに加え，10 時間という劣化時間でも棒状試料より劣化が進行し，クラウンの破壊荷重の低下につながったと推察された．

CAD/CAM により Y-TZP を切削加工したブリッジに水中でサーマルサイクルと機械的な繰り返し荷重を加えると，破壊荷重が 40 %低下することが報告されている[66]．この報告や，実験３の結果を考慮すると，口腔内のような湿潤で，長期間にわたり咬合力が繰り返し加わる条件では，材料の劣化による破折が生じる可能性がある．フルカントゥアジルコニアのクラウンブリッジの予後に関する研究[67]では，5 年間で単冠の破折はわずか 0.99 %生じたにすぎなかったが，ブリッジでは 2.42 %（臼歯部）～3.26 %（前歯部）の破折が生じたことが報告されている．長期間使用すれば，破折の確率はさらに高くなると考えられる．今回実験で使用したシリカ添加高透光性 Y-TZP で製作した補綴装置は，市販の高透光性 Y-TZP よりも低温劣化が抑制され，長期間使用しても破折しにくい性質をもつことが示された．完全焼結ブロックの切削は加工時間，ツールの消耗などの問題があるため，シリカ添加高透光性 Y-TZP を製品化するためには，今後，半焼結ブロックの製作や色調などについてさらに検討を加える必要があろう．

結論

1．イットリアやシリカの含有量を調整することで市販高透光性ジルコニアと同等の透光性を有するジルコニアを製作することができた.

2．アルミナを含まないジルコニアであっても，シリカを微量添加することで，低温劣化を抑制することができた．イットリア 3 mol%，シリカ 0.12 wt%を含有し，1,450 ℃で焼結した試作ジルコニアは，市販高透光性ジルコニアと同等の透光性を有し，かつ市販フレーム用ジルコニアと同等の強度を有していた.

3．上記の試作ジルコニアで製作したフルカントゥアクラウンは，市販高透光性フルカントゥアジルコニアクラウンよりも劣化しにくく，加速劣化試験後も破壊荷重が低下しなかった.

以上より，本研究において試作した高透光性ジルコニアは，歯冠補綴装置への臨床応用が期待できる材料であることが示唆された.

謝辞

稿を終えるにあたり，本研究を行う機会を与えて頂き，御指導と御校閲を賜りました大阪大学大学院歯学研究科顎口腔機能再建学講座（クラウンブリッジ補綴学分野）矢谷博文教授に謹んで感謝の意を表します．また，本研究の遂行に際し，終始，御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学大学院歯学研究科顎口腔機能再建学講座 中村隆志准教授ならびに，大阪大学産業科学研究所 関野徹教授に深甚なる感謝の意を表します．最後に本研究に対して特別の御配慮，御協力を頂きました株式会社ニッカトー 大西宏司様，中博律様に厚く御礼申し上げます．

文献

1) Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. Int J Prosthodont 2001; 14: 231-238.

2) Ban S. Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. Jpn Dent Sci Rev 2008; 44: 3-21.

3) McLaren EA, Terry DA. CAD/CAM systems, materials, and clinical guidelines for all-ceramic crowns and fixed partial dentures. Compend Contin Educ Dent 2002; 23: 637-641.

4) Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. J Prosthodont Res 2013; 57: 236-261.

5) Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough. Eur J Esthet Dent 2009; 4: 348-380.

6) Andreeva AB, Keler ÉK, Leonov AI. Stabilization of zirconia with combined additives and a study of the solid solution stability. Refractories 1970; 11: 723-726.

7) Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999; 20: 1-25.

8) Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. J Dent 2007; 35: 819-826.

9) Vigolo P, Mutinelli S. Evaluation of zirconium-oxide-based ceramic single-unit posterior fixed dental prostheses (FDPs) generated with two CAD/CAM systems compared to porcelain-fused-to-metal single-unit posterior FDPs: a 5-year clinical prospective study. J Prosthodont 2012; 21: 265-269.

10) Larsson C, Wennerberg A. The clinical success of zirconia-based crowns: a systematic review. Int J Prosthodont 2014; 27: 33-43.

11) Zesewitz TF, Knauber AW, Northdurft FP. Fracture resistance of a selection of full-contour all-ceramic crowns: an in vitro study. Int J Prosthodont 2014; 27: 264-266.

12) de Kok P, Kleverlaan CJ, de Jager N, Kuijs R, Feilzer AJ. Mechanical performance of implant-supported posterior crowns. J Prosthet Dent 2015; 114: 59-66.

13) Passos SP, Torrealba Y, Major P, Linke B, Flores-Mir C, Nychka JA. In vitro wear behavior of zirconia opposing enamel: a systematic review. J Prosthodont 2014; 23: 593-601.

14) Luangruangrong P, Cook NB, Sabrah AH, Hara AT, Bottino MC. Influence of full-contour zirconia surface roughness on wear of glass-ceramics. J Prosthodont 2014; 23: 198-205.

15) Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. J Eur Ceram Soc 1995; 15: 485-502.

16) Piconi C, Maccauro G, Pilloni L, Burger W, Muratori F, Richter HG. On the fracture of a zirconia ball head. J Mater Sci Mater Med 2006; 17: 289-300.

17) Hallmann L, Ulmer P, Reusser E, Louvel M, Hämmerle CHF. Effect of

dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. J Eur Ceram Soc 2012; 32: 4091-4104.

18) Kosmač T, Dakskobler A, Oblak Č, Jevnikar P. The strength and hydrothermal stability of Y-TZP ceramics for dental applications. Int J Appl Ceram Tec 2007; 4: 164-174.

19) Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. Dent Mater 2014; 30: 1195-1203.

20) 横上 智，一志恒太，城戸寛史，佐藤博信．高透光性モノリシックジルコニアクラウンの色調に関する研究—ジルコニアの厚さと支台(材料)およびセメントの透過性の違いによる影響—．日補綴会誌 2015; 7: 363-370.

21) Sato T, Ohtaki S, Endo T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO_2 poly crystals by annealing under controlled humidity conditions. J Am Ceram Soc 1985; 68: C 320-322.

22) Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials. J Prosthet Dent 2002; 88: 4-9.

23) Nakamura T, Usami H, Ohnishi H, Takeuchi M, Nishida H, Sekino T, Yatani H. The effect of adding silica to zirconia to counteract zirconia's tendency to degrade at low temperatures. Dent Mater J 2011; 30: 330-335.

24) Gremillard L, Epicier T, Chevalier J, Fantozzi G. Microstructural study of silica-doped zirconia ceramics. Acta Materialia 2000; 48: 4647-4652.

25) Gremillard L, Chevalier J, Epicier T, Fantozzi G. Improving the durability of a biomedical-grade zirconia ceramic by the addition of silica. J Am Ceram Soc 2002; 85: 401-407.

26)International commission on illumination. CIE S 017-2011. International lighting vocabulary. Vienna, Austria: CIE.

27)Japanese Standards Association. JIS Z 8113-1998. Lighting vocabulary. Tokyo, Japan: Japanese Standards Association.

28)International Standard Organization No.13356. Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). Geneva: International Organizanization for Standardization; 2008.

29)Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. J Am Cerm Soc 1972; 55: 303-305.

30)International Standard Organization No.6872. Dentistry-ceramic materials. Geneva: International Organizanization for Standardization; 2008.

31)Nakamura T, Dei N, Kojima T, Wakabayashi K. Marginal and internal fit of Cerec 3 CAD/CAM all-ceramic crowns. Int J Prosthodont 2003; 16: 244-248.

32)鈴木崇由，吉原健太郎，河合達志，村上 弘，服部正巳，伴 清治. 歯科用ジルコニアの透光性について．日歯理工誌 2013; 32: 92.

33)Ban S. Technical factors affecting the properties of dental zirconia. Proceedings of the International Dental Materials Congress 2011: 69-79.

34)Yoshida M, Takeno S, Sakurada O. Fabrication of translucent tetragonal zirconia by gelcasting of thin zirconia nano-slurry. J Ceram Soc Jpn 2016; 124: 500-505.

35)藤崎浩之，河村清隆．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」. 東ソー研究・技術報告 2014; 58: 43-47.

36) Kanchanavasita W, Triwatana P, Suputtamongkol K, Thanapik A,Chatchaiganan M. Contrast ratio of six zirconia-based dental ceramics. J Prosthodont 2014; 23: 456-461.

37) Baizon KT, Bergeron C, Vargas MA, Qian F, Cobb DG, Gratton DG, Geraldeli S. Ceramic materials for porcelain veneers. Part 1: Correlation between translucency parameters and contrast ratio. J Prosthet Dent 2013; 110:397-401.

38) Della Bona A, Nogueira AD, Pecho OE. Optical properties of CAD-CAM ceramic systems. J Dent 2014; 42: 1202-1209.

39) Vichi A, Carrabba M, Paravina R, Ferrari M. Translucency of ceramic materials for CEREC CAD/CAM system. J Esthet Restor Dent 2014; 26: 224-231.

40) Jiang L, Liao Y, Wan Q, Li W. Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. J Mater Sci Mater Med 2011; 22: 2429-2439.

41) Ebeid K, Wille S, Hamdy A, Salah T, El-Etreby A, Kern M. Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. Dent Mater 2014; 30: e419-424.

42) Pecho OE, Ghinea R, Ionescu AM, Cardona JC, Della Bona A, Perez Mdel M, Optical behavior of dental zirconia and dentin analyzed by Kubelka-Munk theory. Dent Mater 2015; 31: 60-67.

43) Harada K, Raigrodski AJ, Chung KH, Flinn BD, Dogan S, Mancl LA. A comparative evaluation of the translucency of zirconias and lithium disilicate for monolithic restorations. J Prosthet Dent 2016; 116: 257-263.

44)Spink LS, Rungruanganut P, Megremis S, Kelly JR. Comparison of an absolute and surrogate measure of relative translucency in dental ceramics. Dent Mater 2013; 29: 702-707.

45)Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? Biomaterials 2006; 27: 535-543.

46)Kawai Y, Uo M, Wang Y, Kono S, Ohnuki S, Watari F. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. Dent Mater J 2011; 30: 286-292.

47)Nogiwa-Valdez AA, Rainforth WM, Zeng P, Ross IM. Deceleration of hydrothermal degradation of 3Y-TZP by alumina and lanthana co-doping. Acta Biomater 2013; 9: 6226-6235.

48)Inokoshi M, Vanmeensel K, Zhang F, De Munck J, Eliades G, Minakuchi S, Naert I, Van Meerbeek B, Vleugels J. Aging resistance of surface-treated dental zirconia. Dent Mater 2015; 31: 182-194.

49)Zhou J, Mah J, Shrotriya P, Mercer C, Soboyejo WO. Contact damage in an yttria stabilized zirconia: Implications. J Mater Sci Mater Med 2007; 18: 71-78.

50)Guo X, He J. Hydrothermal degradation of cubic zirconia. Acta Mater 2003; 51: 5123-5130.

51)Sato T, Shimada M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO_2 polycrystals by annealing in water. J Am Ceram Soc 1985; 68: 356-356.

52)久森紀之，野末 章，木村雄二．ジルコニアセラミックスの水熱環境における強度特性と組織構造の相関性．日本機械学会論文集（A 編）2001; 67: 844-851.

53)Pereira GKR, Venturini AB, Silvestri T, Dapieve KS, Montagner AF, Soares FZM, Valandro LF. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. J Mech Behav Biomed Mater 2016; 55: 151-163.

54)Stawarczyk B, Özcan M, Hallmann L, Ender A, Mehl A, Hämmerlet CHF. The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. Clin Oral Invest 2013; 17: 269-274.

55)Harada K, Shinya A, Gomi H, Hatano Y, Shinya A, Raigrodski AJ. Effect of accelerated aging on the fracture toughness of zirconias. J Prosthet Dent 2016; 115: 215-223.

56)Janyavula S, Lawson N, Cakir D, Beck P, Ramp LC, Burgess JO. The wear of polished and glazed zirconia against enamel. J Prosthet Dent 2013; 109: 22-29.

57)鈴木賢治，田中啓介，酒井田喜久，小島 学．研削された部分安定化ジルコニア（Y-TZP）の曲げ強度．日本機械学会論文集（A 編）1993; 59: 1353-1359.

58)伴 清治．オールセラミックレストレーションを実現するためのジルコニアの材料特性．歯科学報 2007; 107: 670-684.

59)Rinke S, Fornefett D, Gersdorff N, Lange K, Roediger M. Multifactorial analysis of the impact of different manufacturing processes on the marginal fit of zirconia copings. Dent Mater J 2012; 31: 601-609

60)Nakamura T, Usami H, Ohnishi H, Nishida H, Tang X, Wakabayashi K, Sekino T, Yatani H. The relationship between milling a new silica-doped zirconia and its resistance to low-temperature degradation (LTD): a pilot study. Dent Mater J 2012; 31: 106-112.

61)Nakamura T, Sugano T, Usami H, Wakabayashi K, Ohnishi H, Sekino T,

Yatani H. Fitting accuracy and fracture resistance of crowns using a hybrid zirconia frame made of both porous and dense zirconia. Dent Mater J 2015; 34: 257-262.

62) Beuer F, Aggstaller H, Edelhoff D, Gernet W, Sorensen J. Marginal and internal fits of fixed dental prostheses zirconia retainers. Dent Mater 2009; 25: 94-102.

63) Kokubo Y, Tsumita M, Kano T, Sakurai S, Fukushima S. Clinical marginal and internal gaps of zirconia all-ceramic crowns. J Prosthodont Res 2011; 55: 40-43.

64) 鈴木崇由，安藤正彦，朝倉正紀，河合達志，村上 弘，服部正巳，伴 清治. TZP 系および PSZ 系高透光性ジルコニアの低温劣化による破壊強度変化. 日歯理工誌 2015; 34: 153.

65) Kim JW, Covel NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of Hydrothermal Degradation in CAD/CAM Zirconia. J Dent Res 2010; 89: 91-95.

66) Kohorst P, Dittmer MP, Borchers L, Stiesch-Scholz M. Influence of cyclic fatigue in water on the load-bearing capacity of dental bridges made of zirconia. Acta Biomater 2008; 4: 1440-1447.

67) Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Cooper LF, Walter R. Fracture rate of monolithic zirconia restorations up to 5 years: A dental laboratory survey. J Prosthet Dent 2016; 116: 436-439.

表１　実験に使用したY-TZP試料の組成と焼結温度

	sample	Y_2O_3 (mol %)	Al_2O_3 (wt %)	SiO_2 (wt %)	Sintering temperature(℃)
試作 Y-TZP	3Y-0.12S-1450	3	-	0.12	1450
	3Y-0.12S-1500	3	-	0.12	1500
	3Y-0.2S-1450	3	-	0.20	1450
	3Y-0.2S-1500	3	-	0.20	1500
	6Y-0.12S-1500	6	-	0.12	1500
	6Y-0.12S-1600	6	-	0.12	1600
	6Y-0.2S-1500	6	-	0.20	1500
	6Y-0.2S-1600	6	-	0.20	1600
市販フレーム用 Y-TZP	inCorisZI	3	0.22	-	1500
市販高透光性 Y-TZP (control)	inCorisTZI	3	-	-	1500

表２　単斜晶割合の有意差

		inCorsTZI					inCorisZI					3Y-0.12S-1450					3Y-0.12S-1500					6Y-0.12S-1500				
		0	5	10	20	40	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40
inCorsTZI	0	—	NS	NS	**	**	NS	NS	NS	**	**	NS	NS	NS	**	**	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**	**
	5	—	—	NS	**	**	NS	NS	NS	*	**	NS	NS	NS	**	**	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**	**
	10	—	—	—	**	**	NS	NS	NS	NS	**	NS	NS	NS	NS	**	NS	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**
	20	—	—	—	—	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
	40	—	—	—	—	—	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
inCorisZI	0	—	—	—	—	—	—	NS	NS	NS	**	NS	NS	NS	*	**	NS	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**
	5	—	—	—	—	—	—	—	NS	NS	**	NS	NS	NS	*	**	NS	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**
	10	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	**	NS	NS	NS	*	**	NS	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**
	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	NS	NS	**	**	**	NS	**	**	**	**	**	**	**
	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**
3Y-0.12S-1450	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	NS	**	**	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**	NS
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	**	**	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**	**
	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	NS	NS	NS	**	**	**	**	**	**	**
	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	NS	NS	**	**	**	**	**	**
	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	**	NS	**	**	**	**	**
3Y-0.12S-1500	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	**	**	**	**	**	**	**	**
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	**	**	**	**	**
	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	**	**	**	**
	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	**	**	**
	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	**	**	**	**	**
6Y-0.12S-1500	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	NS	NS	*
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	NS	*
	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	NS	*
	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	*
	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* : p<0.05　** : $p < 0.01$

表３　３点曲げ強度の有意差

		inCorsTZI					inCorisZI					3Y-0.12S-1450					3Y-0.12S-1500					6Y-0.12S-1500				
		0	5	10	20	40	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40	0	5	10	20	40
inCorsTZI	0	−	NS	NS	NS	*	*	*	NS	NS	NS	*	*	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
	5	−	−	NS	NS	NS	**	**	*	*	NS	**	**	*	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
	10	−	−	−	NS	NS	**	**	*	NS	NS	**	**	*	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
	20	−	−	−	−	NS	**	**	*	*	NS	**	**	*	*	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
	40	−	−	−	−	−	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	**	*	NS	NS	**	**	**	**	**
inCorisZI	0	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**	**
	5	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**	**
	10	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**
	20	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**
	40	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
3Y-0.12S-1450	0	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	*	NS	**	**	**	**	**	**	**	**
	5	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**	**
	10	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	*	**	**	**	**	**	**
	20	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**	**
	40	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
3Y-0.12S-1500	0	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−		NS	NS	NS	**	**	**	**	**
	5	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	**	**	**	**	**
	10	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	**	**	**	**	**
	20	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	**	**	**	**	**
	40	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	**	**	**	**	**
6Y-0.12S-1500	0	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS	NS
	5	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS	NS
	10	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS	NS
	20	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	NS
	40	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−

* : $p<0.05$　** : $p<0.01$

図１　分光測色計 (A) と，標準白板，黒板上に置いた試料 (B，C)

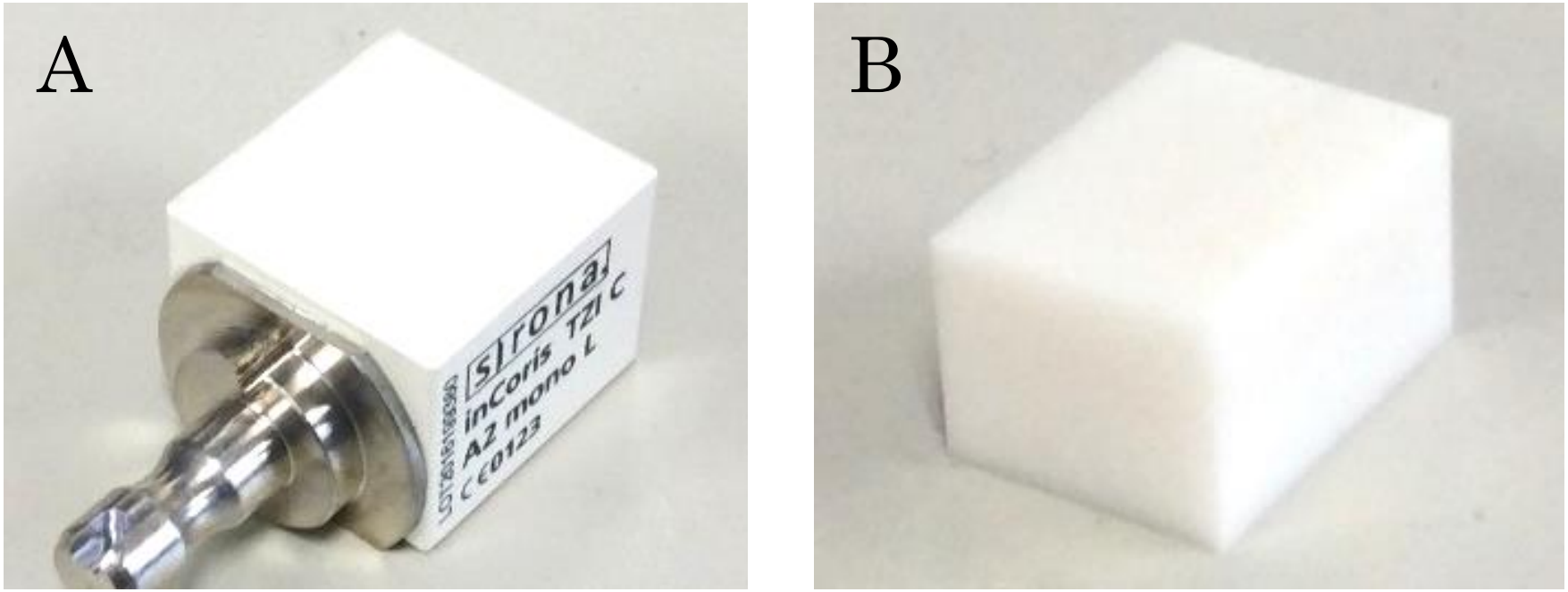


図２　inCorisTZI半焼結ブロック（A）と，3Y-0.12S-1450完全焼結ブロック（B）

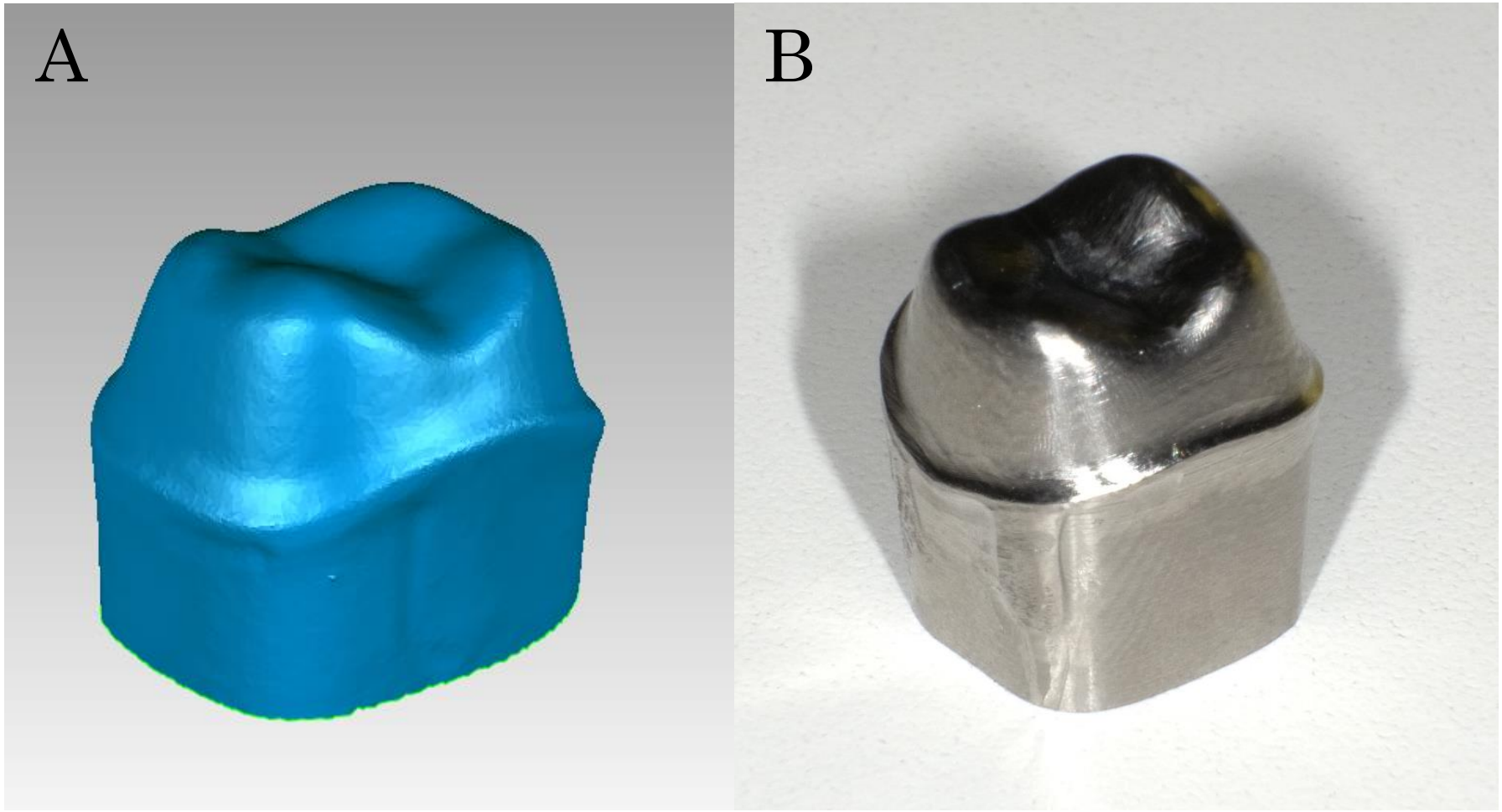


図３　支台歯モデル (A) とチタン支台歯 (B)

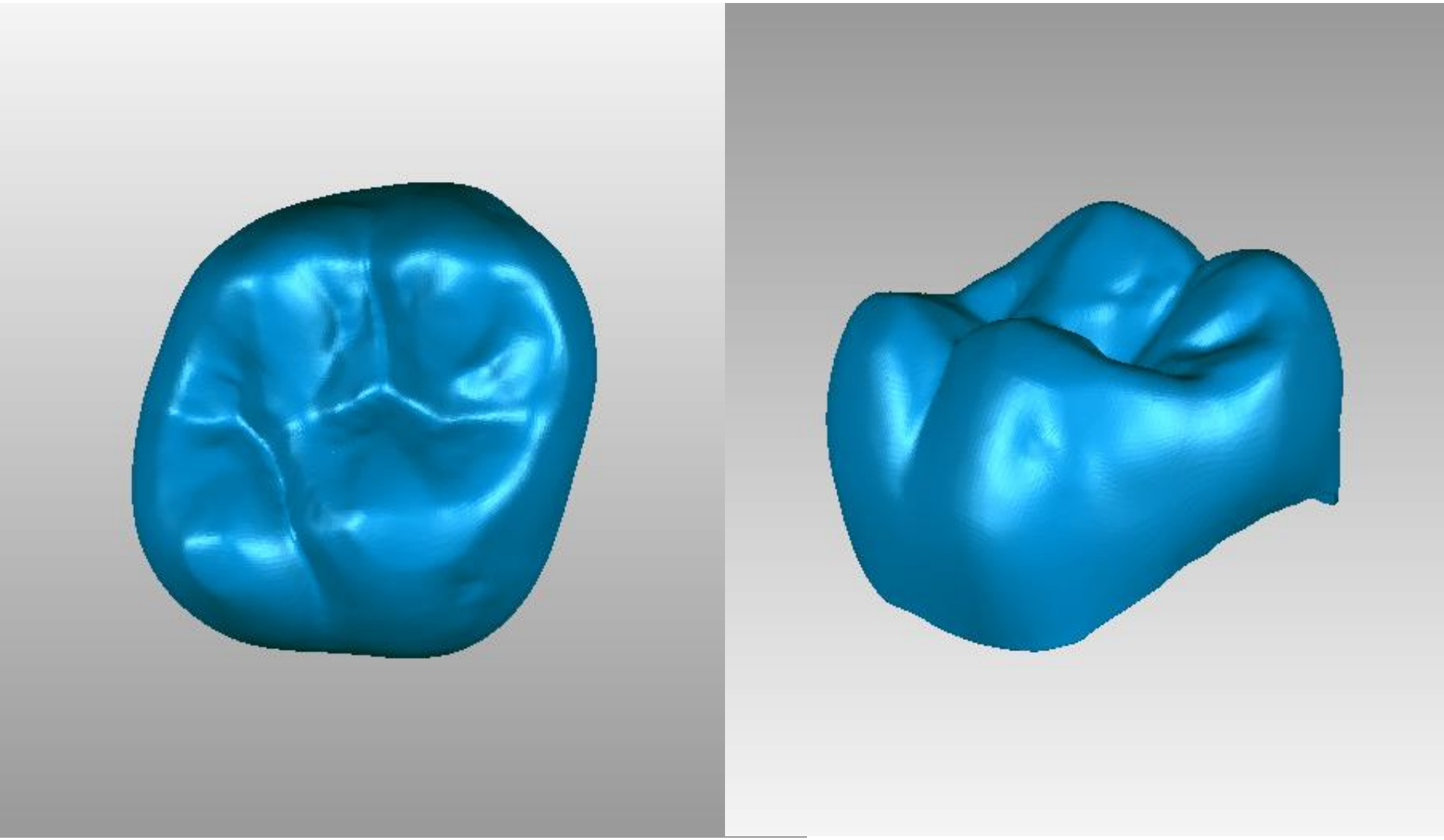


図４　フルカントゥアジルコニアクラウンのCAD モデル

図５　加工した試作Y-TZPフルカントゥアジルコニアクラウン

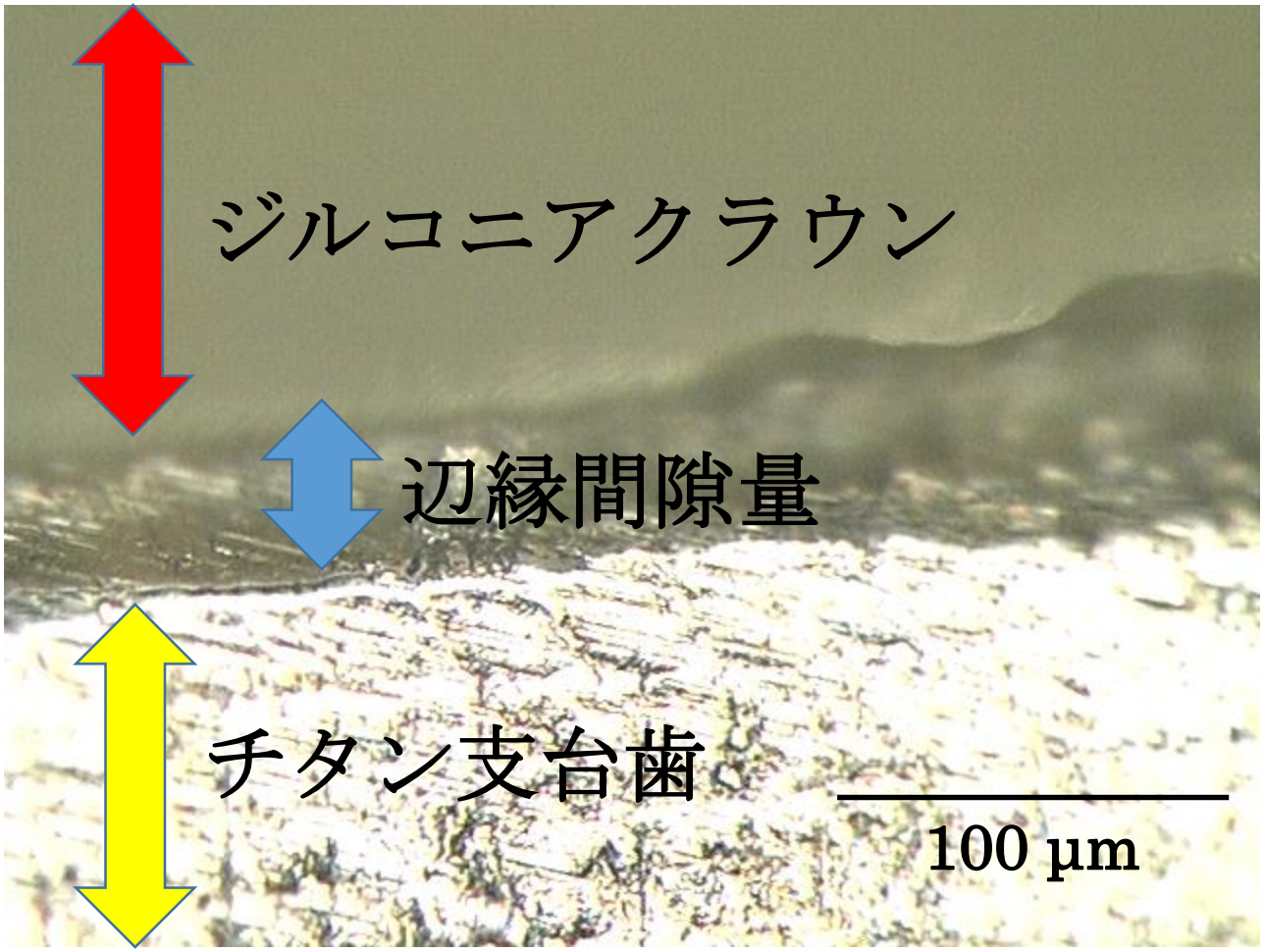
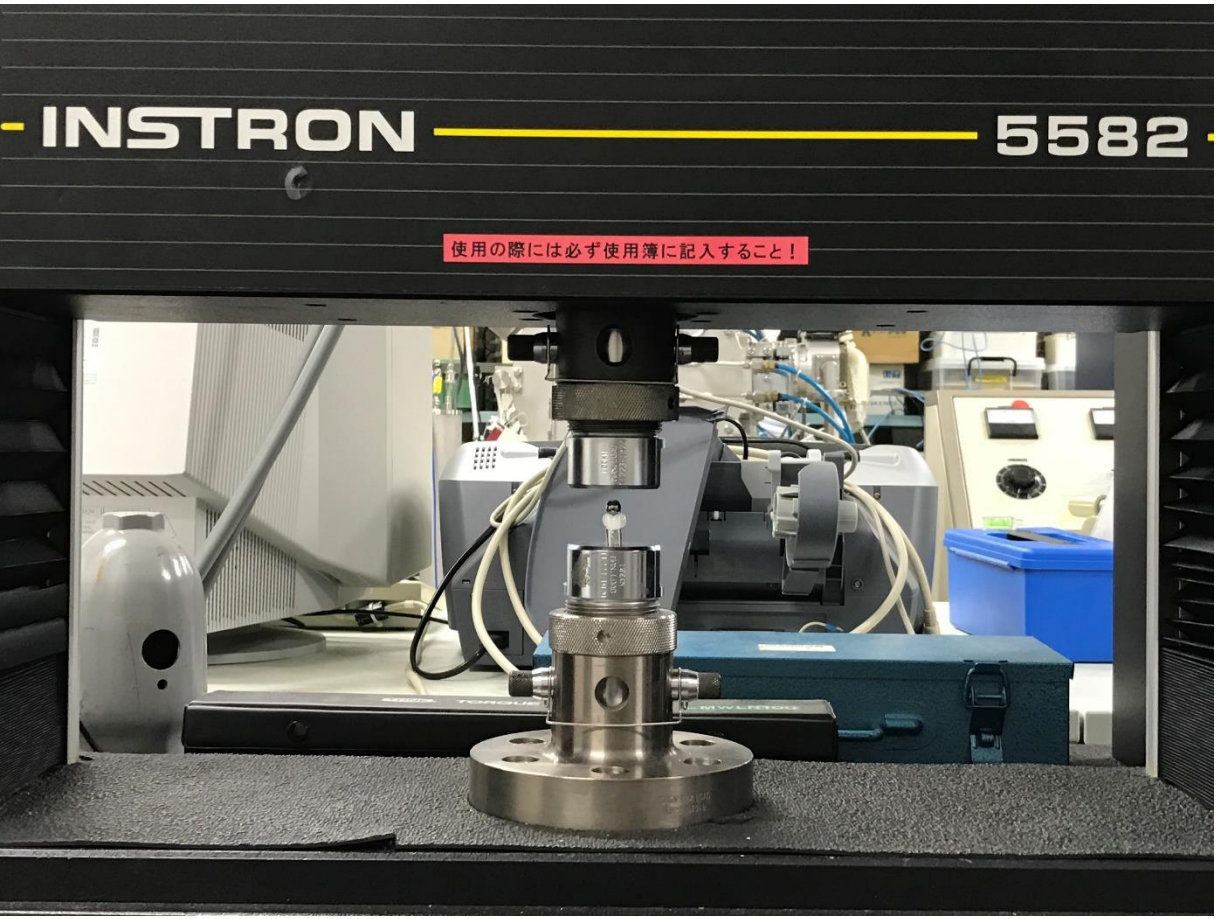


図６　辺縁の拡大像


INSTRON
5582
使用の際には必ず使用簿に記入すること！

100K
MAX.LO
T223-
100KN
MAX.LOA
T223-

図７　破壊試験

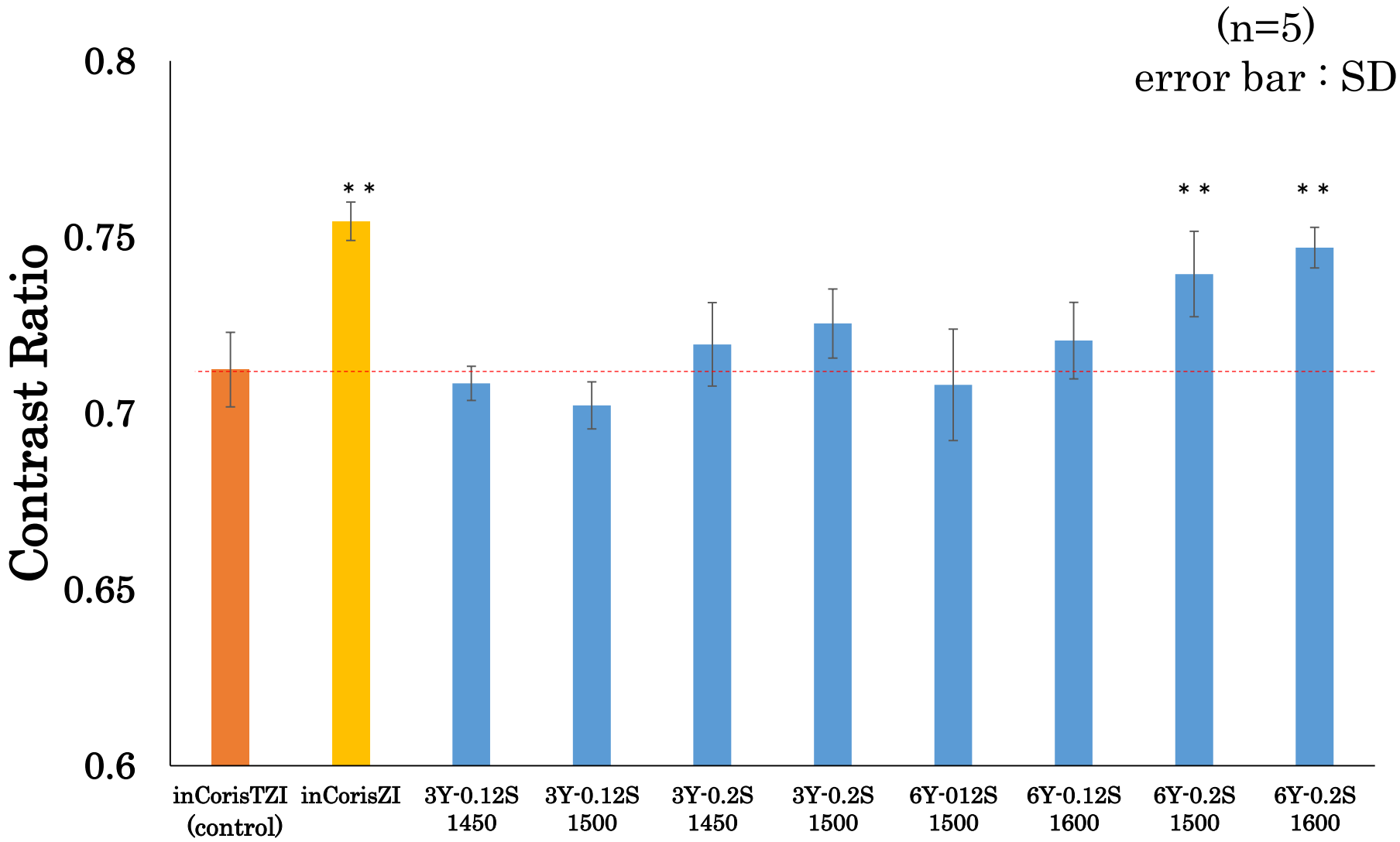


図８　コントラスト比

One-way ANOVA, Dunnett's multiple comparison test（VS. control），＊＊ $p < 0.01$

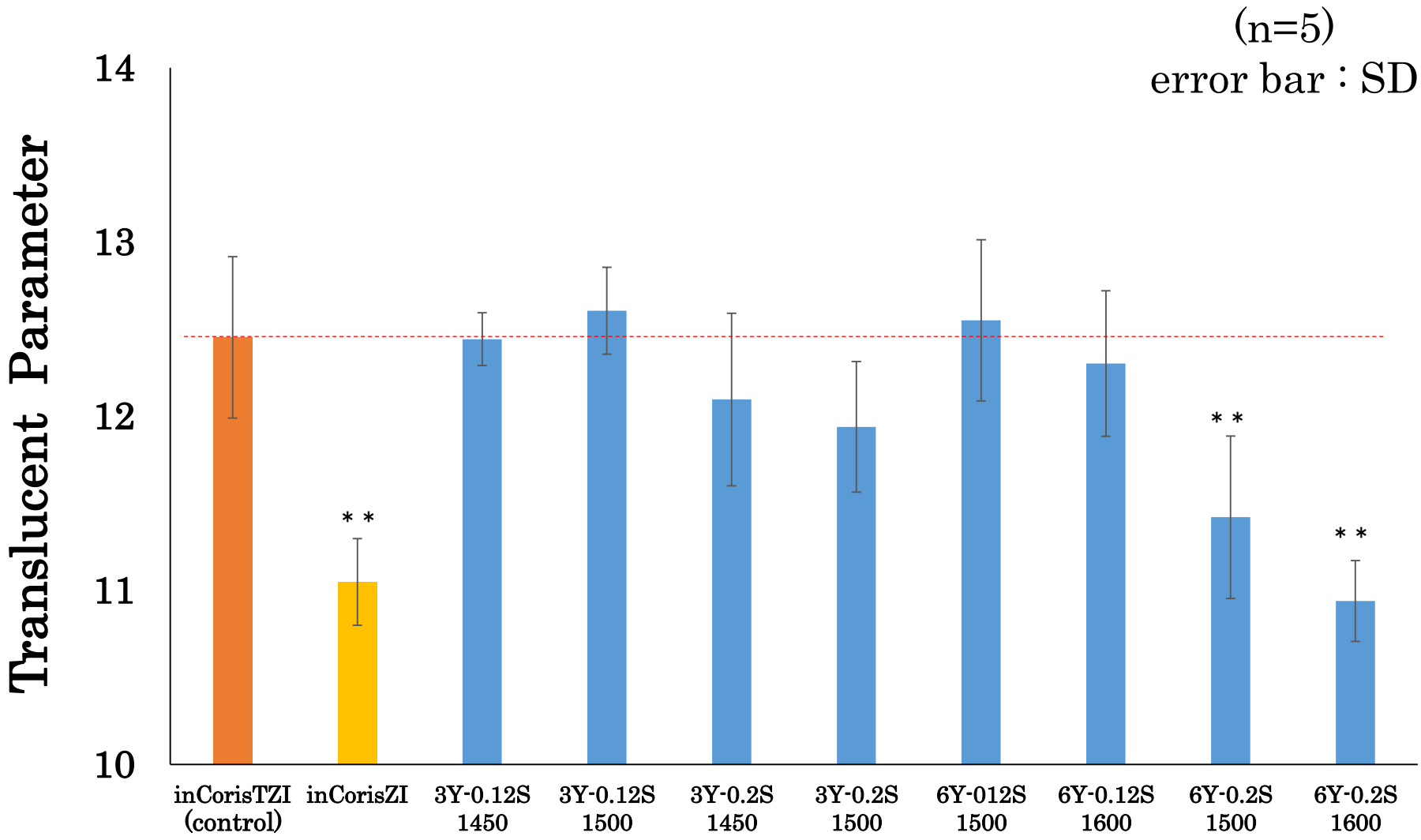


図９　透光性パラメータ

One-way ANOVA, Dunnett's multiple comparison test（VS. control），＊＊ $p < 0.01$

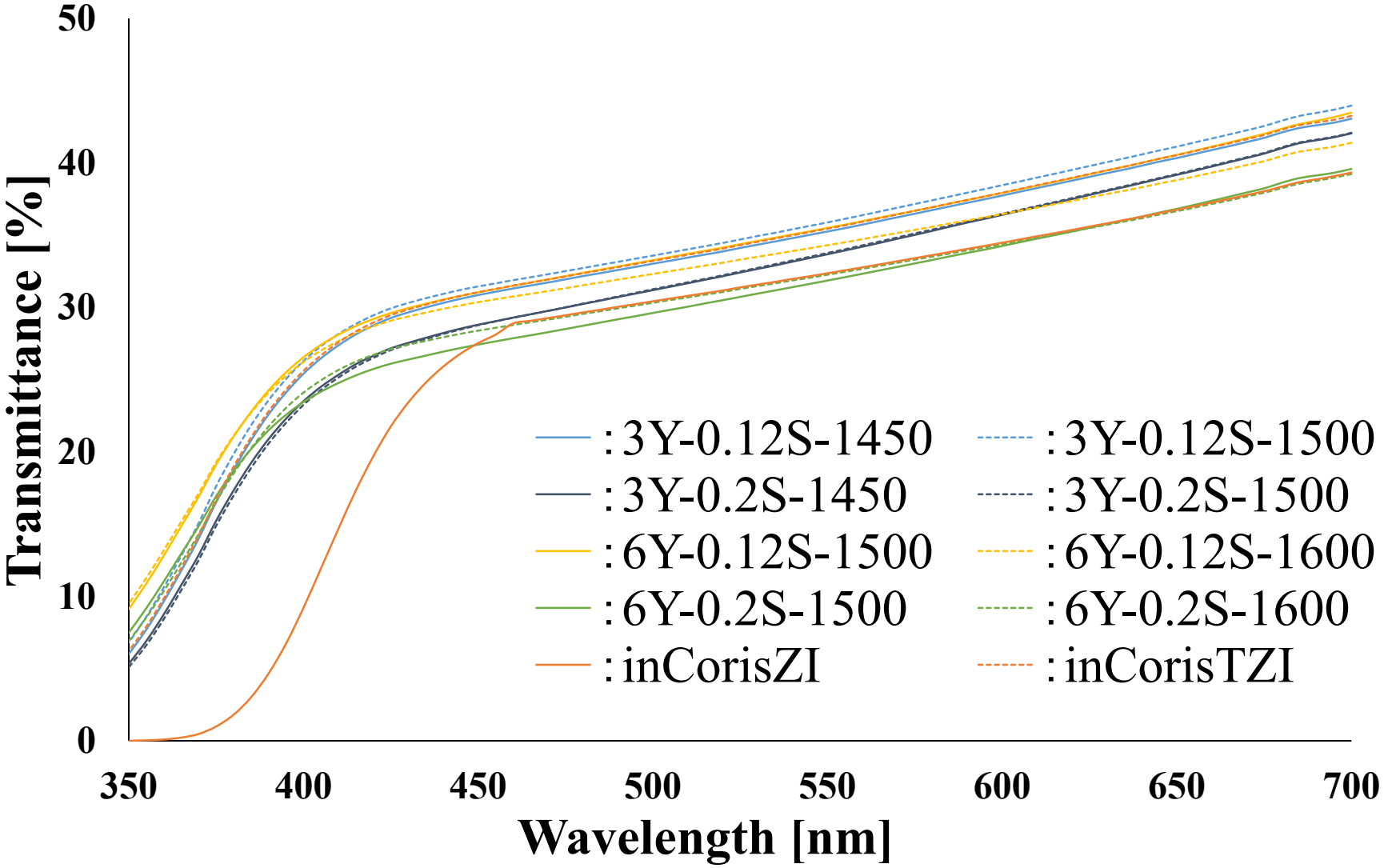

50
40
30
20
10
0
Transmittance [%]
350
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength [nm]
:3Y-0.12S-1450
:3Y-0.12S-1500
:3Y-0.2S-1450
:3Y-0.2S-1500
:6Y-0.12S-1500
:6Y-0.12S-1600
:6Y-0.2S-1500
:6Y-0.2S-1600
:inCorisZI
:inCorisTZI

図10　直接光透過率

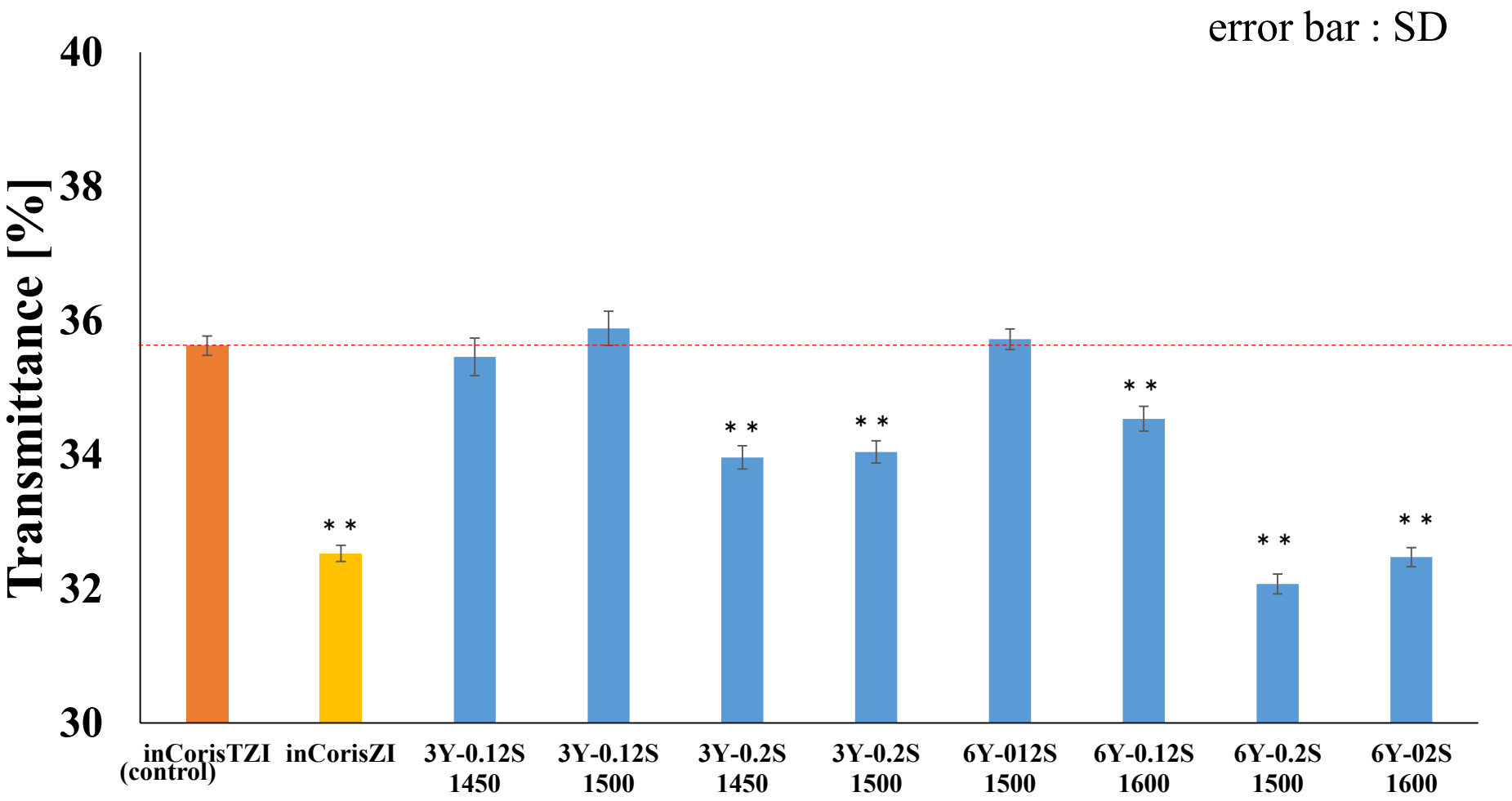


図11　直接光透過率（波長555 nm）

One-way ANOVA, Dunnett's multiple comparison test (VS. control), ＊＊ $p < 0.01$

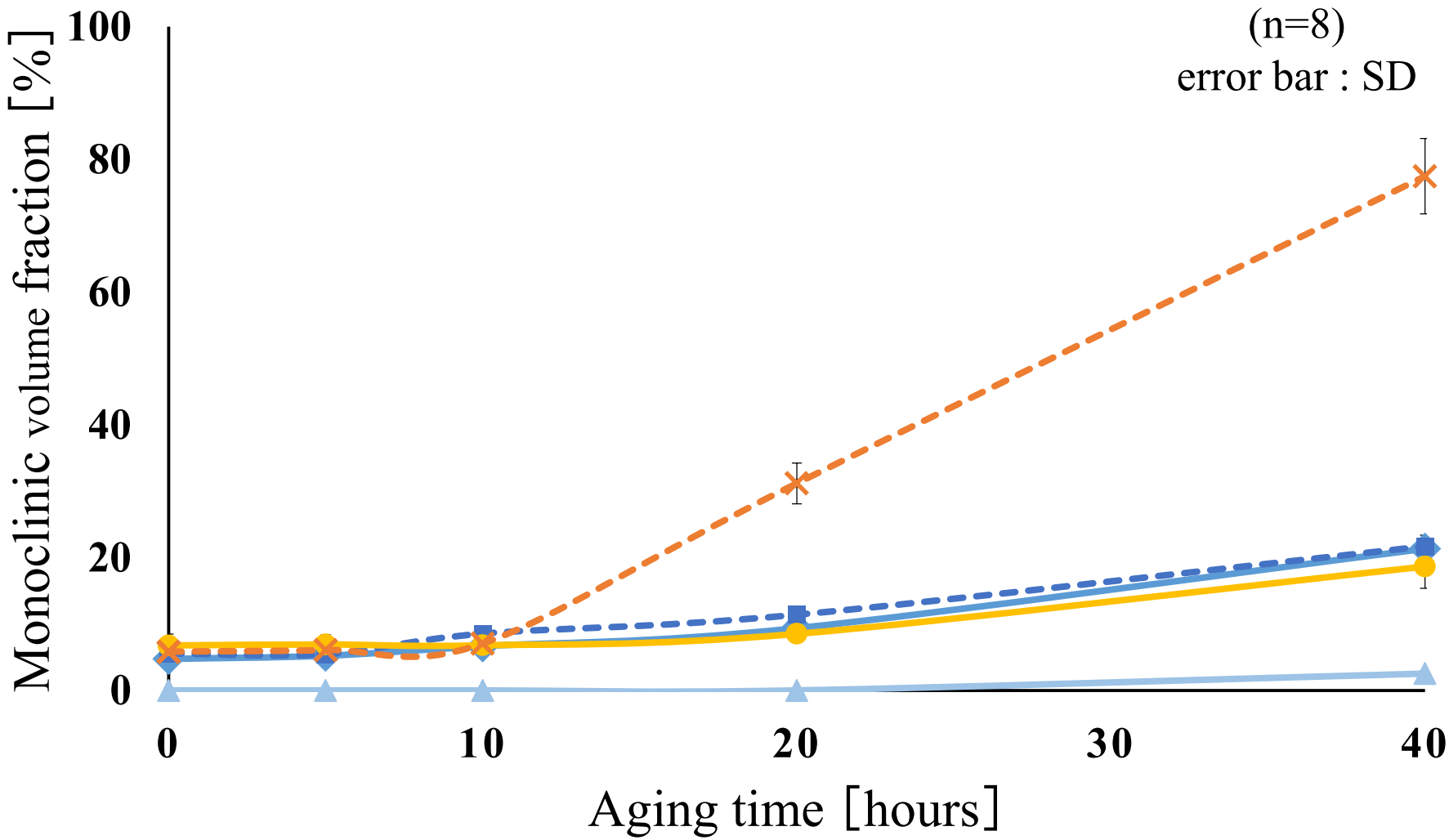


図12　加速劣化試験による単斜晶割合の変化（板状試料）

: 3Y-0.12S-1450　: 3Y-0.12S-1500　: 6Y-0.12S-1500

: inCorisZI　: inCorisTZI(control)

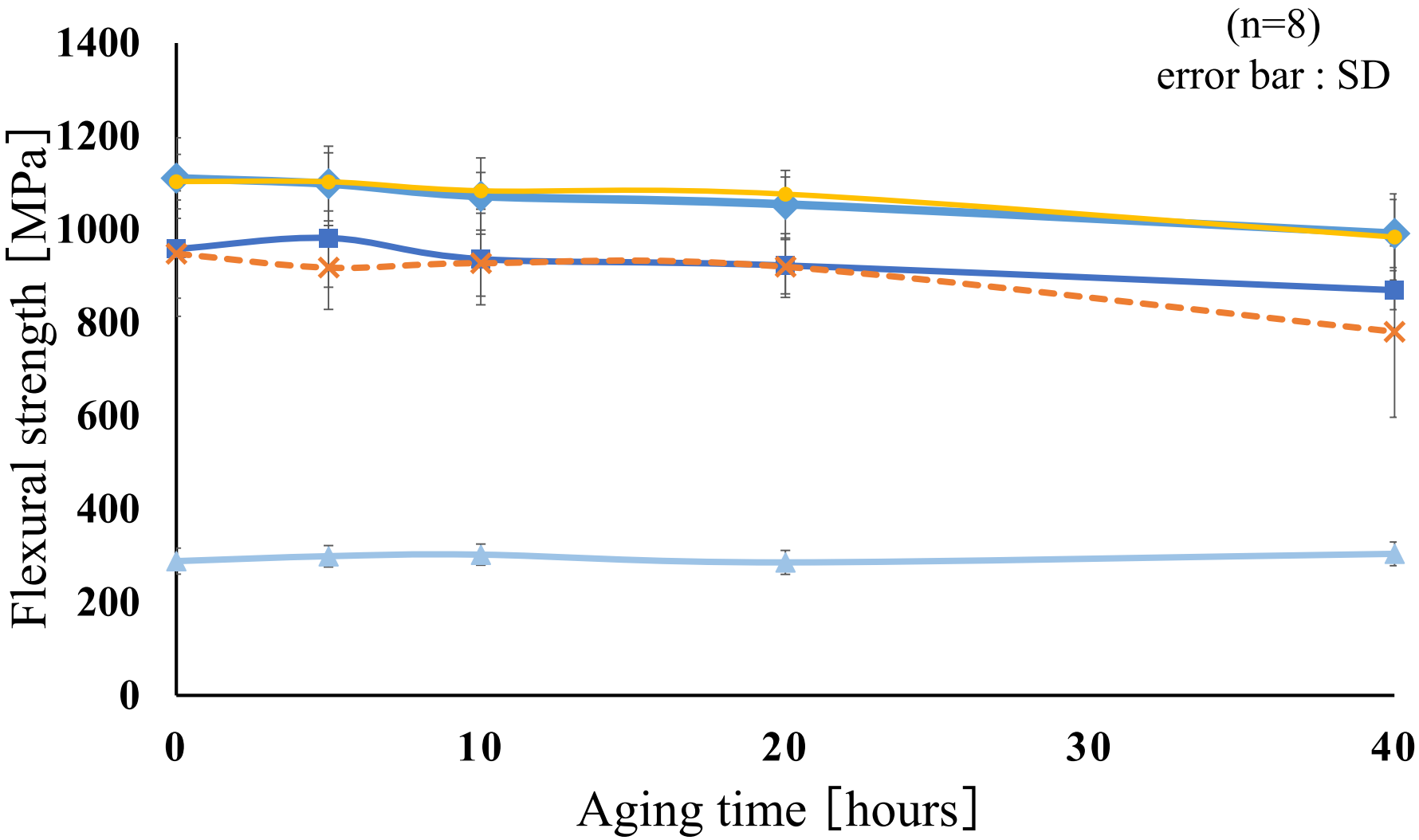


図13　３点曲げ強度

: 3Y-0.12S-1450　: 3Y-0.12S-1500　: 6Y-0.12S-1500

: inCorisZI　: inCorisTZI(control)

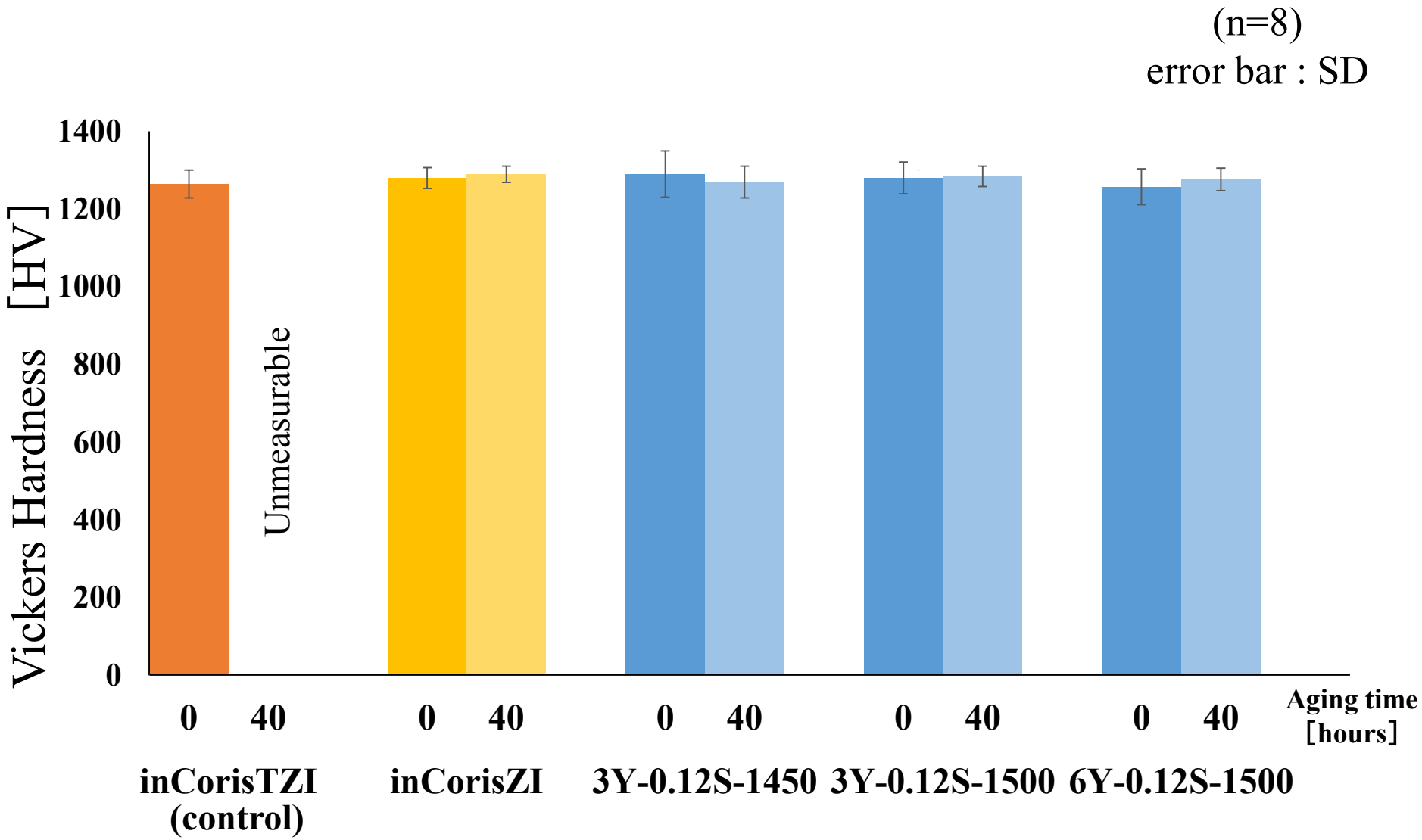


図14　ビッカース硬度

One-way ANOVA, Tukey's multiple comparison test ($p < 0.05$)

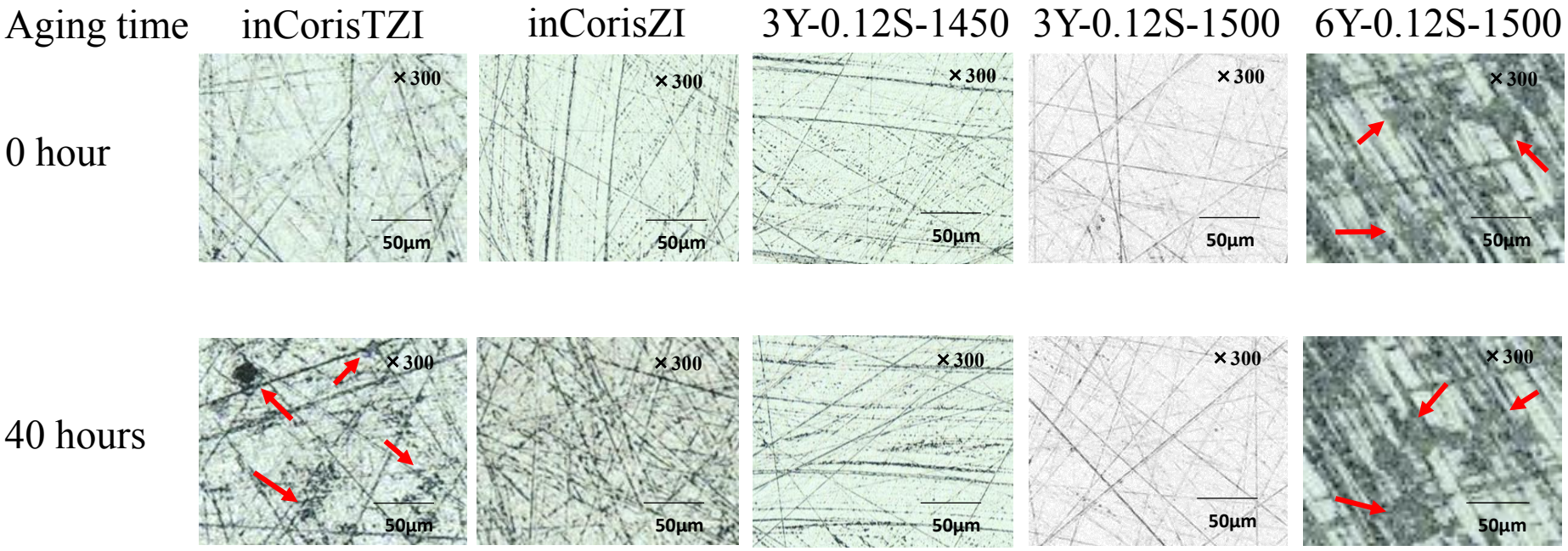


図15　レーザー顕微鏡所見

←：inCorisTZIの40時間劣化後，6Y-0.12S-1500の劣化なしおよび40時間劣化後の試料には，研磨傷以外の凹凸が観察された

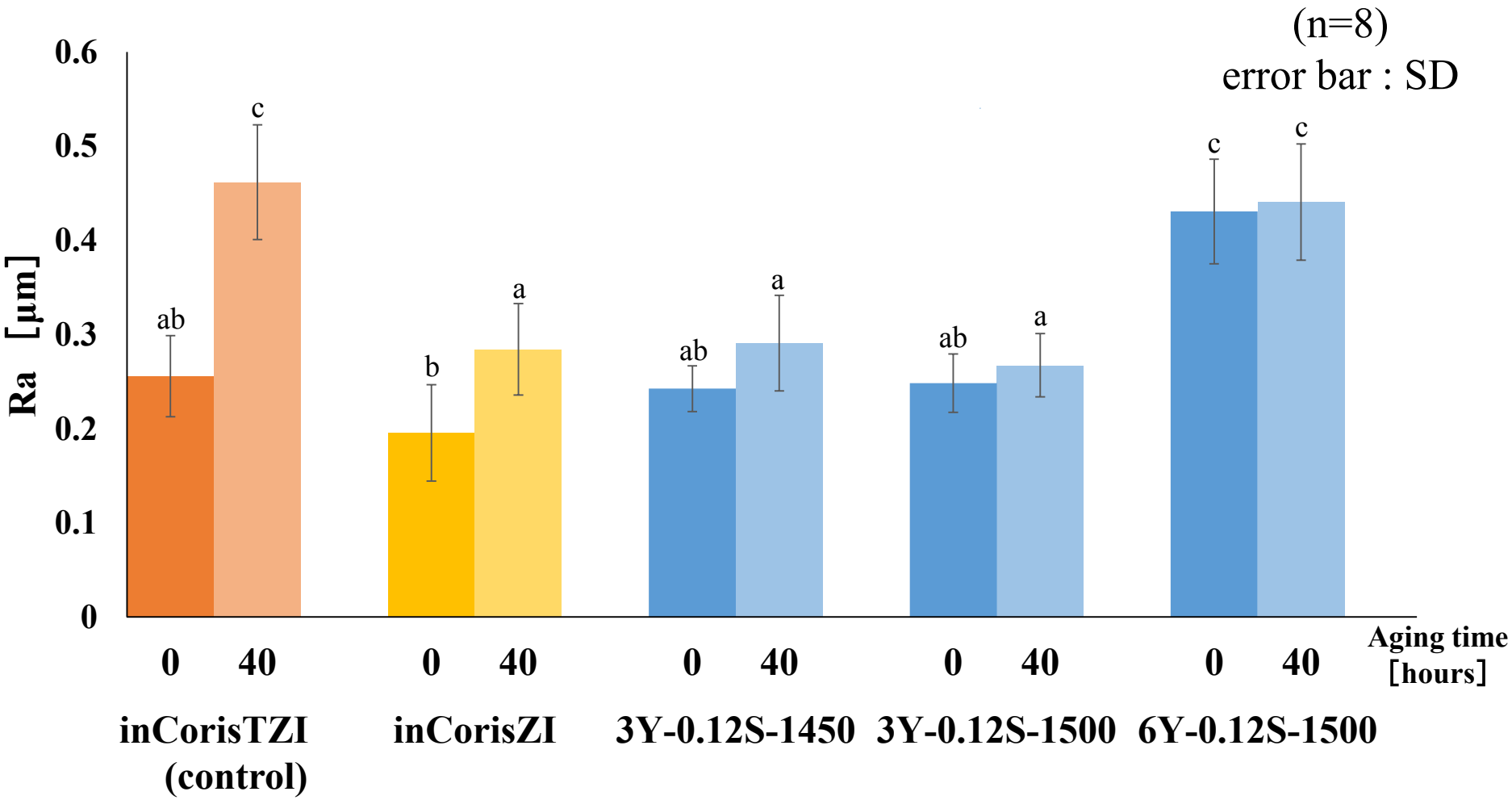


図16　平均表面粗さ (Ra)

One-way ANOVA, Tukey's multiple comparison test ($p < 0.05$), 異符号間で有意差あり

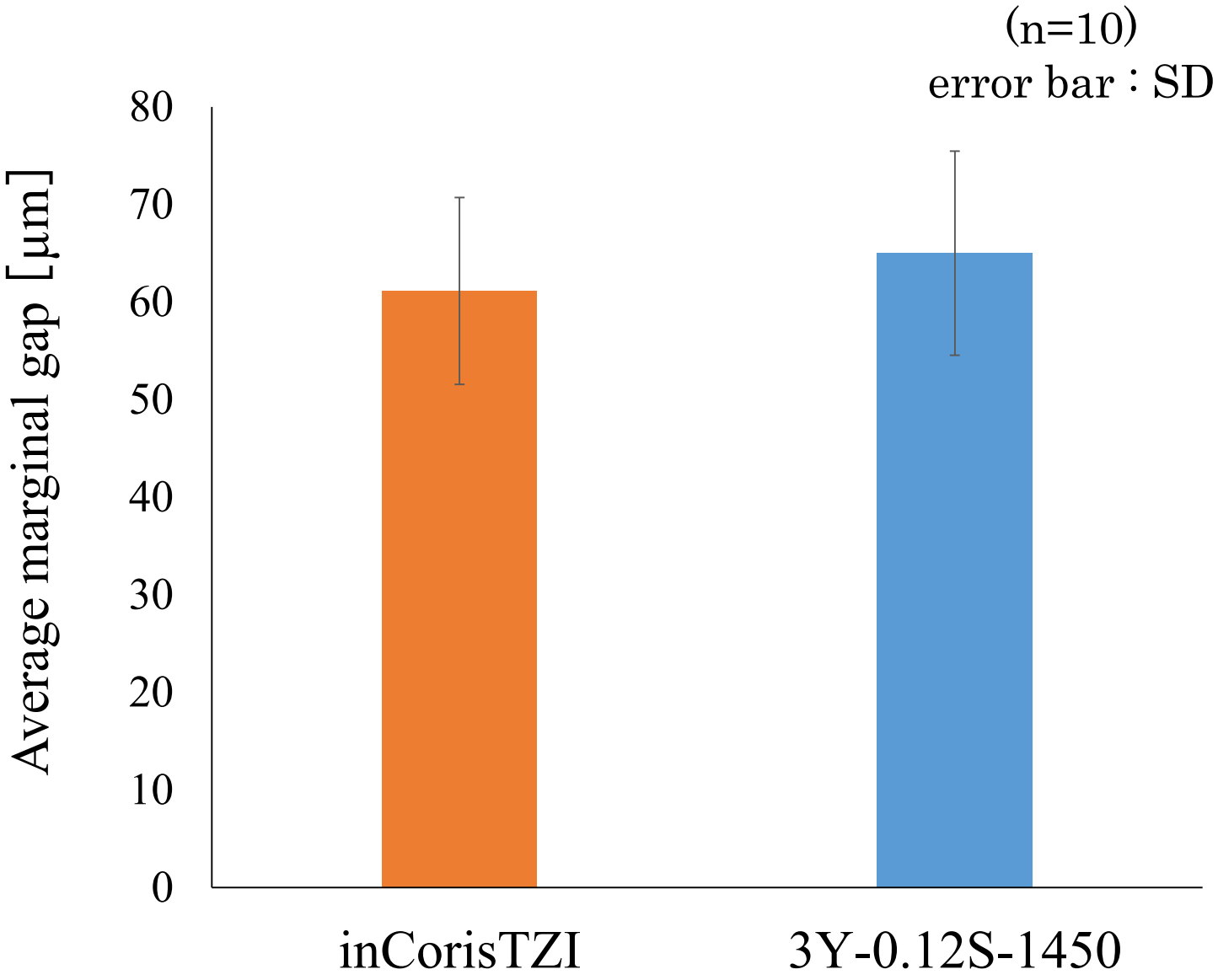


図17　クラウンの辺縁間隙量

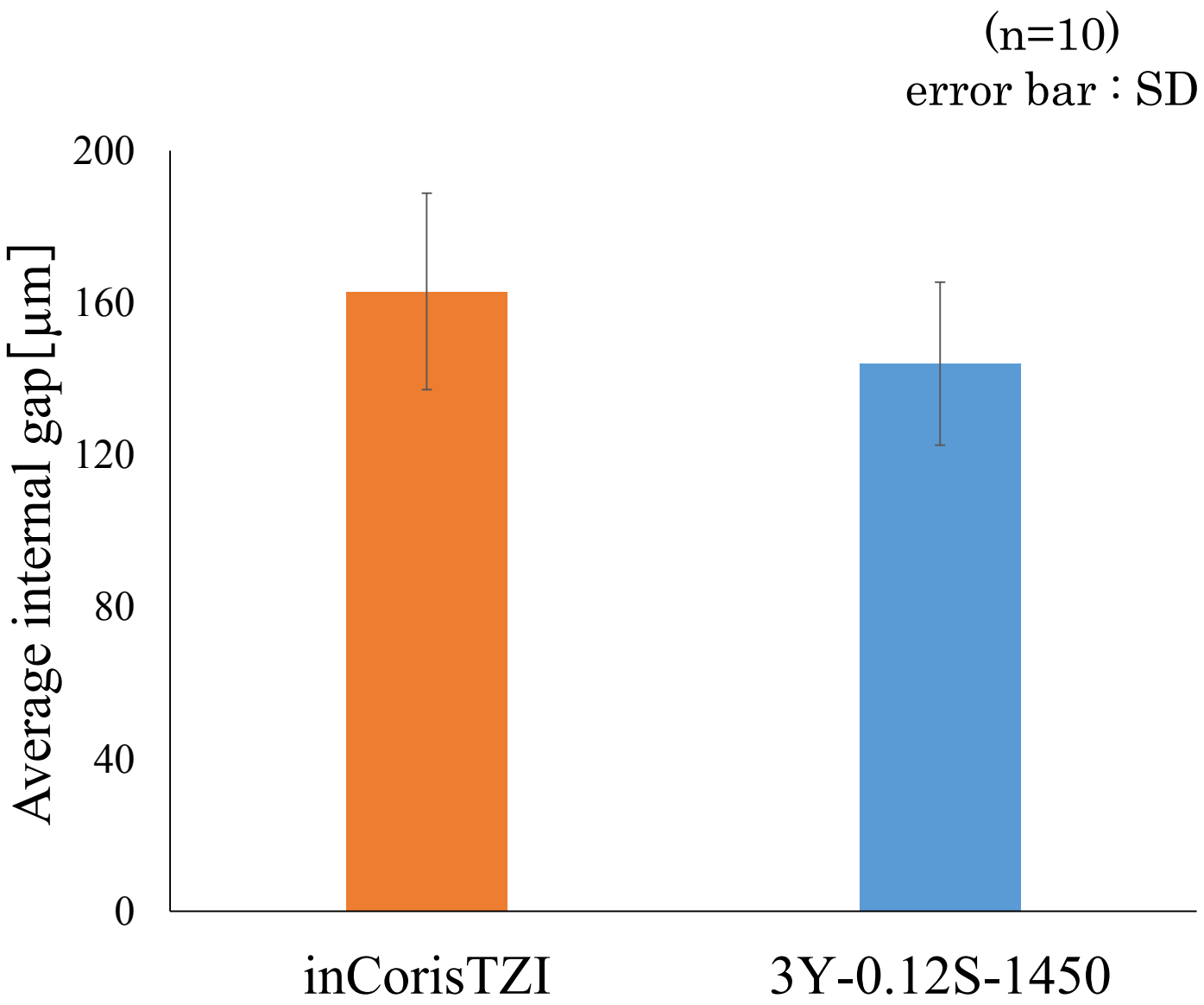


図18　クラウンの内面間隙量

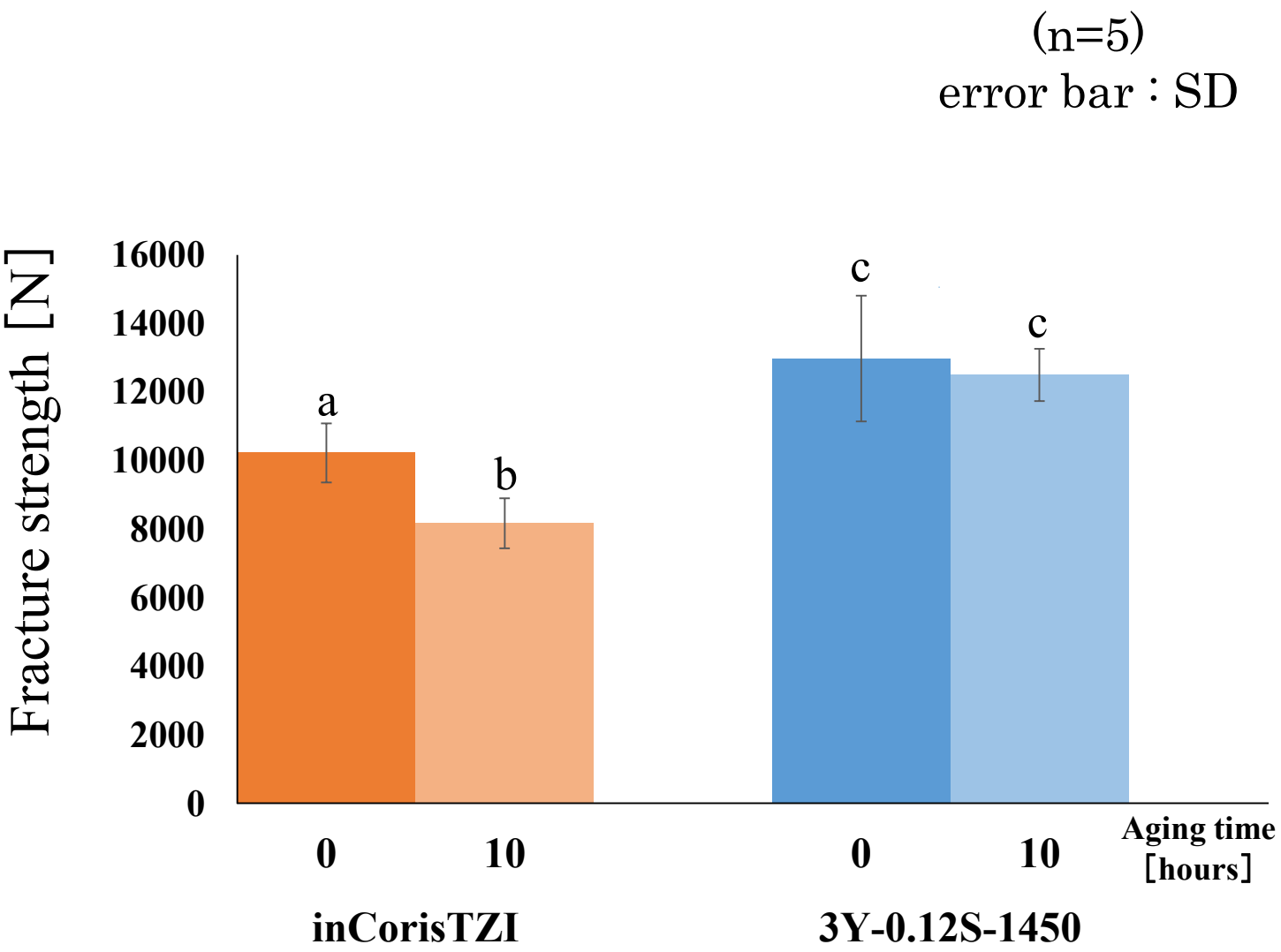


図19　破壊荷重

One-way ANOVA, Tukey's multiple comparison test ($p < 0.05$), 異符号間で有意差あり

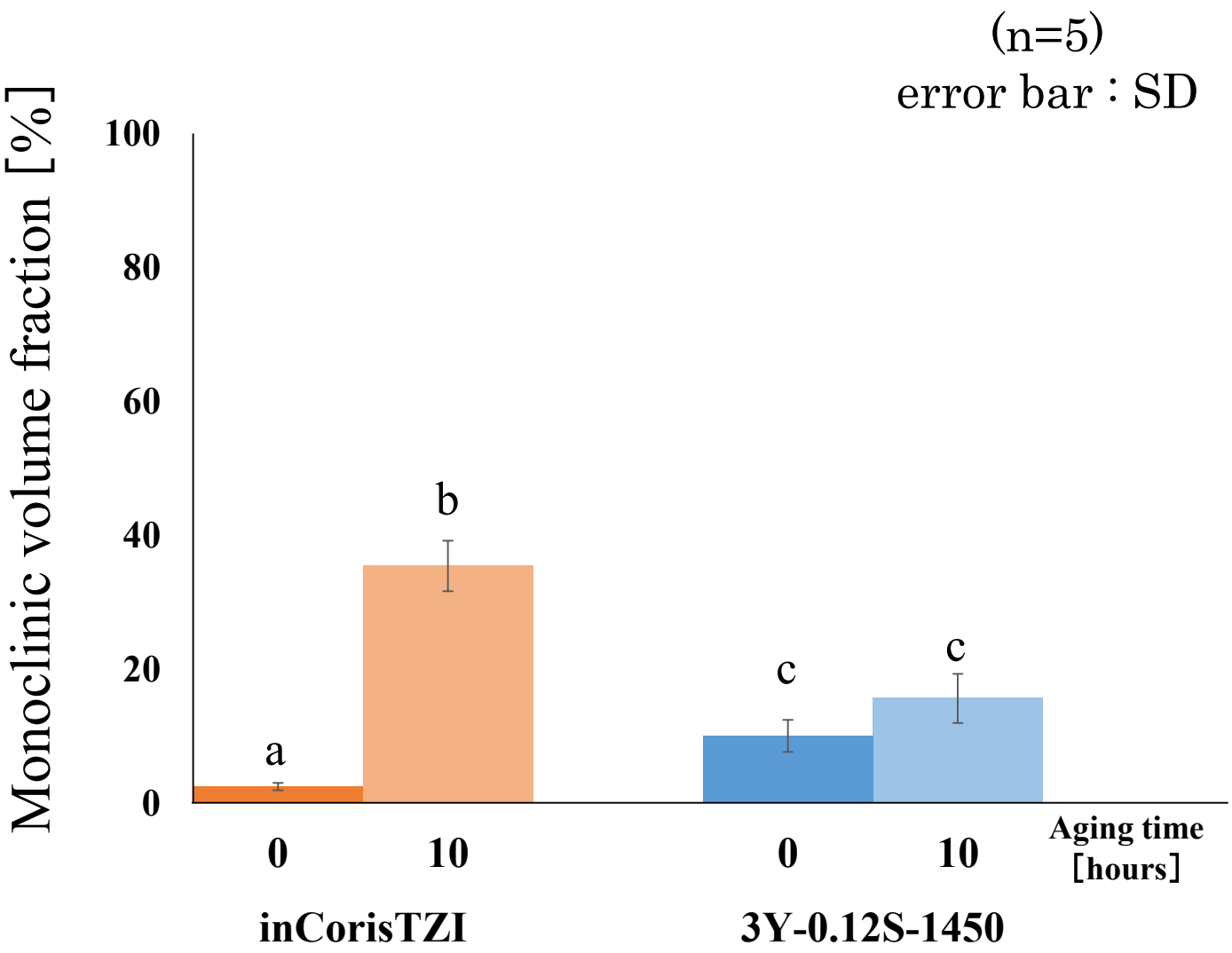


図20　クラウン破折片の単斜晶割合

One-way ANOVA, Tukey's multiple comparison test ($p < 0.05$), 異符号間で有意差あり