

# 歯科臨床で利用される審美修復物

武本真治<sup>1)</sup> 澤田智史<sup>2)</sup> 佐々木かおり<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

歯科臨床では齲蝕<sup>うしょく</sup>や外傷により歯冠の一部が欠損した場合、金属材料やセラミックス(無機材料)、高分子材料、複合材料を駆使してその機能を回復させる。従来からの歯科診療では齲蝕を除去し、“金歯”や“銀歯”と言われるような金や銀を主成分とする合金で修復物や補綴装置(クラウン)を歯科精密鑄造で製作し、口腔内に装着する方法が採用されている。歯がなくなった場合には“入れ歯(義歯)”を製作し、着脱できる補綴装置を用いる方法もあり多様な材料が用いられている。また、顎骨にインプラントを植立して、上部構造(クラウンやブリッジ)で咬合を支持する方法も一般的になっている。金属製修復物や補綴装置を用いて口腔内での審美的な回復を図る方法として、1980年代から金属冠を審美性に優れる陶材やコンポジットレジンで前装することによってその要求を満たせるように工夫がされてきた。前述の修復物は患者の個々に併せて1つずつ、歯科医師や歯科技工士によって手作業で製作されているため時間が掛かる作業であり、製作者の技量が重要である。

近年では患者は口腔機能の回復のみならず、さらに審美的に優れる“白い歯”への要求も高まっている。金やパラジウムなどの歯科用合金の原材料となっている貴金属の高騰や金属アレルギーの懸念も相俟って、歯科治療でメタルフリーの審美性修復物へのニーズが高まっている。加えて、歯科領域でのデジタル技術の応用が急速に広がり、それにより口腔領域で用いられる歯科材料として高強度ジルコニアやニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスが上市され、コンピュータ支援による設計(Computer Aided Design : CAD)とコンピュータ支援による加工(Computer Aided Manufacture : CAM)が発展し、治療方法にも新しい技術が応用されるようになっていく<sup>(1)</sup>。

一方で、歯科用合金にも応用されている貴金属の高騰から

チタンの歯冠修復補綴装置への応用が2020年6月に保険収載され、今後の拡がり期待できる<sup>(2)</sup>。加えて、付加製造技術(Additive manufacturing : AM)は現在CAMで中心的な除去加工(Subtract manufacturing : SM)から今後歯科補綴装置の製作過程の主役になる可能性がある。本報では、従来の審美性歯冠修復物の特徴と成形方法を、また現在主流となっているCAD/CAMの中でもSMで製作する審美性オールセラミック補綴装置やコンポジットレジン冠について紹介する。さらに、最近の話題としてチタン製の歯冠補綴装置を製作する上での課題および今後の展望について紹介する。

## 2. 従来の審美性歯冠修復物

従来の歯科精密鑄造によって金合金や日本では保険収載されている銀パラジウム銅金合金(歯科一般名称は金銀パラジウム合金)が用いられている。一方で、前歯部の全部被覆冠には金属冠表面を審美性に優れる歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジンで被覆した前装冠やコンポジットレジンブロックを削り出して製作するCAD/CAM冠が用いられている。図1に模型上に装着している陶材焼付金属冠とレジン前装冠との写真を示す。いずれのクラウンも正面(図1(a))からみれば前装材によって歯冠色となっていて審美性に優れる補綴装置であるが、口蓋側(図1(b))からみると金属で裏打ちしていることが分かる。その隣在歯はそれぞれ歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジンで前装する前の金属冠であり、その製作過程が異なるため金属材料に要求される性質も異なっている。レジン前装冠は前出の金銀パラジウム合金表面に、歯冠色の歯冠用コンポジットレジンもしくはレジン(樹脂)を築盛し、重合して製作する。歯冠用コンポジットレジンの重合は、加熱によるタイプや触媒を介しての化学重合や光重合するタイプがあり、金属冠に維持装置(リテンションピース)や接着材を応用したのちに成形している。レジン前装冠は日本では前歯部への適応が保険収載されているためこれまで中心

\* 岩手医科大学医療工学講座；1)教授，2)准教授，3)助教(〒028-3694 岩手県紫波郡矢巾町医大通 1-1-1)  
 Esthetic Restoration on Metallic Materials in Dentistry; Shinji Takemoto, Tomofumi Sawada, Kaori Sasaki (Department of Biomedical Engineering, Iwate Medical University, Iwate)  
 Keywords: *esthetic restoration, dental prosthesis, porcelain-fused to metal, computer aided design/computer aided manufacturing (CAD/CAM), resin composite for prosthesis, casting gold alloy, titanium alloy*  
 2021年10月12日受理[doi:10.2320/materia.61.139]



図1 前歯部の審美修復補綴装置としての陶材焼付金属冠とレジン前装冠(a)正面観：左が陶材焼付金属冠で右が硬質レジン前装冠，(b)口蓋側：いずれも審美修復材(前装陶材と硬質レジン)が正面にのみ前装されている。(オンラインカラー)

的な補綴装置として用いられてきた。一方で，陶材焼付金属冠(図1(a)向かって左)は，メタルフレームに歯科用陶材を築盛し，焼成して製作される。歯科用陶材を焼成する温度は750℃～1000℃であるため，単冠やレジン前装冠で用いられる歯科用金属より熔融温度の高い陶材焼付専用合金が用いられている。主なものとして，高温熔融の金合金やパラジウム合金，コバルトクロム合金が用いられている。陶材と金属との焼き付けに関しては，審美性に優れた一方でその製作過程での温度ヒステリシスや材料の熱膨張率の違いにより焼成した陶材の剥離が起こる可能性が示唆されている。また，セラミックである陶材は脆性材料であり，衝撃やひずみに対してチップングや剥離が生じる。

### 3. デジタル技術と除去加工を応用した歯冠修復物

#### (1) 製作方法

日本における健康寿命の増進への歯科領域での取り組みのなかで，1989年から日本歯科医師会と旧厚生省による8020運動(80歳になっても20本以上自分の歯を保とう)の呼びかけは現在の健康寿命の増進に繋がっていると考える。一方で，少子高齢化社会のなかで歯科医療を取り囲む環境も変化している。患者個々に合わせた修復物や補綴装置はこれまで歯科技工士や歯科医師が手作業で製作していたが，歯科医療にもデジタル技術の応用が急速に広がり，デジタルデンティストリー(Digital Dentistry)として認知されるようになってきた。現在，デジタルデンティストリーとして，歯冠修復物や補綴装置をCAD/CAM法で製作する方法が最も広く応用されている。CAD/CAM法での歯冠修復物の製作過程は，齶蝕を削り除去した後，従来の歯科治療のように型を取り，模型を作製して，その模型を計測(digitalizing)する方法と口



図2 CAD/CAMで歯冠修復物を製作するためのジルコニアディスク(加工前)と加工後のディスク，および各社のコンポジットレジンブロック，セラミックブロック。(オンラインカラー)



図3 CAD/CAMで加工後，焼成して完成したジルコニアブリッジ(a)と口腔内に装着した様子(b)。前歯部のコンポジットレジンクラウン(c)で単色のみでなく天然歯を再現できるように色調のコンポジットレジンクラウンが完成している。(株式会社クラレノリタケデンタル 提供)。(オンラインカラー)

腔内を直接，口腔内スキャナーで計測し，情報をデジタル化する方法がある。いずれもデジタルデータを取得した後，コンピュータ上でCADソフトを用いて歯冠修復物を設計し，そのデータに基づいて加工機で機械加工して製作する。現在，加工方法の主流は除去加工であり，予め工場成形したセラミック系やコンポジットレジン系ブロックやディスクブランク(図2)から歯冠形態を削り出す。その後，ジルコニアや一部のセラミックブロックは焼成または結晶化させ，グレージング(つや出し)や研磨することによって歯冠修復物が製作される。実際に，臼歯部のジルコニアブリッジの完成品と口腔内に装着後の写真，および前歯部のコンポジットレジンクラウンで，審美的にも違和感のない仕上がりになることが分かる(図3)。

#### (2) 材料

審美歯科用セラミックスとして主流となっているのは高強度セラミックスのジルコニア( $ZrO_2$ )とニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスである。すべてセラミックスで製作されるオールセラミックレストレーションにジルコニアが応用されるようになったのは2000年前半からで，前述のCAD/CAM技術の発展とともに市場が拡大している。純粋なジルコニアの焼結体は，応力が負荷されると体積膨張を伴う結晶転移が生じ，亀裂進行の先に圧縮応力が働くため亀裂の進展を防止するとされる“応力誘起相変態強化機構”が働き，高強度となる<sup>(3)</sup>。歯冠修復用材としてジルコニアを考える際には，当初，高強度であるが天然歯以上に白く，天然歯が有す

る透光性(半透明性)やオパール効果がないため違和感が生じていた。したがって、2010年代にはジルコニアを陶材焼付金属冠の金属冠と同じように支台歯に最も近いところに応用し、その表面に歯冠色で審美性に優れた陶材を焼き付ける方法が検討された。しかし、ジルコニア冠に前装した陶材は、金属冠に前装したものよりチップングの発生率が7%高いと報告されている<sup>(4)</sup>。この方法を解決するために、ジルコニア冠に焼成する陶材の熱膨張係数をジルコニアに近づける方法や、陶材を焼き付ける前の表面処理<sup>(5)</sup>、ジルコニアと陶材との界面での剥離を抑制するために強度に優れたニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスを中間層として焼き付ける方法が検討された<sup>(6)</sup>。中間層としてニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスを焼き付ける方法では、焼成温度が高くなるにしたがって、焼成体の曲げ強さは大きくなり(図4(a))、その結果、前装する歯科用陶材とジルコニアの焼付強さは大きくなっていく(図4(b))。つまり、高強度のジルコニアの審美性を向上させるために前装する陶材との中間層に強度に優れたニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスを焼結することで焼き付け強さが改善することが明らかになっている。また、前装する陶材の厚みを一定にすることで高強度に維持できることが報告されている<sup>(7)</sup>。

積層陶材のチップングを回避するために、ジルコニアのみで製作する歯冠修復物、いわゆるモノリシックジルコニアによる修復も臨床応用されている。従来のオールセラミック修復物では歯頸部辺縁でのチップングが生じやすいため1.5 mm程度の厚みが必要とされている<sup>(8)(9)</sup>。そのため、支台歯形成量を多くすることで修復物の厚さを確保する必要があった。審美修復材としてジルコニアクラウンを考えると、高強度で高靱性であるため、咬合面厚さを従来の修復物よりも薄い0.5 mmにできるとされている。さらに、クラウン咬合面の中央小窩相当部は、咬頭内斜面への隆線の付与により、クラウン咬合面の厚みの中で最も薄くなる。この小窩相当部では咬合による複雑な応力が発生し、修復物の破折に繋がる可能性がある。Tsuyukiらは、ステンレス鋼製支台装置に咬合面の最小の厚みを0.3~0.7 mmとしたジルコニアクラウンを歯科用セメントで固定してその静的破壊荷重値を測定している(図5(a))<sup>(10)</sup>。その結果、咬合面の最小厚みが0.3 mmであっても約3,300 Nの荷重に耐えることを明らかにしている(図5(b))。また、支台装置に装着するためのセメントの強さが大きい接着性レジンセメントでジルコニアクラウンを接着すると(図5(b))、上部のジルコニアクラウンの破壊荷重値も大きくなっていく(図5(c))。咬合力は成人男性の臼歯部で500~900 Nとされるため、0.3 mmであってもモノリシックなジルコニアクラウンであれば十分に咬合に耐えられる可能性を示唆している。

歯冠修復物としての高強度で利用価値の高いジルコニアであるが、天然歯と同様の色調と透光性を表現するためには、象牙質とエナメル質の構造のような縦断的な構造が重要である。モノリシックジルコニアは強度では十分であったが、色調は前装用陶材と比較して劣っていた。このジルコニアの色調は、ジルコニア粉末へのステイン材の添加により歯冠色を

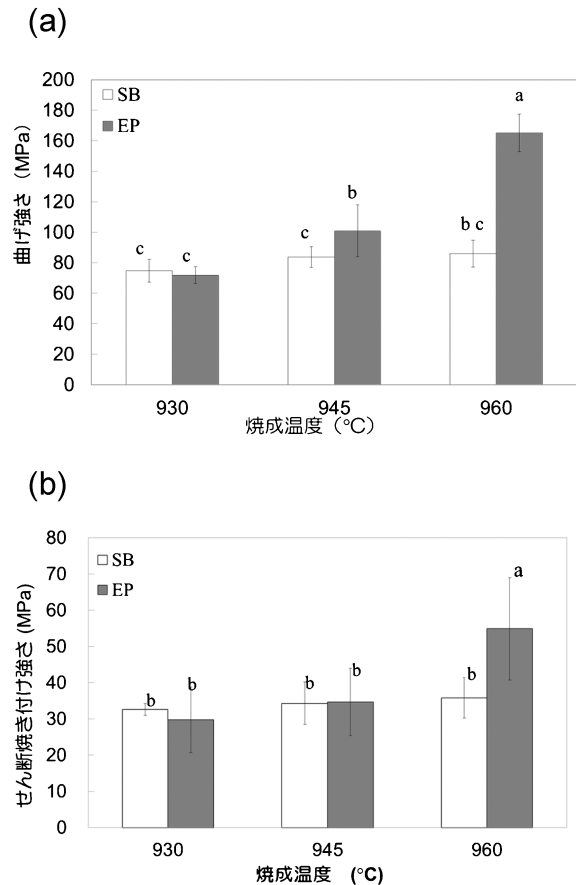


図4 ジルコニアに前装陶材を焼き付けるための中間層としてのセラミックス(歯科用長石系陶材(SB)とニケイ酸リチウム系ガラスセラミック(EP))の曲げ強さ(a)と焼付強さ(b)。高温で焼成したニケイ酸リチウム系ガラスセラミックは高強度な中間層を形成し、曲げ強さと焼付強さはともに大きくなっていく。(文献(6)の一部を改変)

付与したカラージルコニアやグレージングにより調整されてきた。しかし、カラージルコニアは天然歯のような縦断的な構造は期待できなかったため、透光性とオパール効果のある前装陶材の積層が必要であった。Haradaらはカラージルコニアをコーピング材として用いて歯科用前装陶材を焼成し、それらの色調、透光性およびオパール効果の検討を行った。その結果、コーピング材にカラージルコニアを用いた場合、コーピングの色調は陶材を前装した修復物の色調には影響が認められるが、透光性やオパール効果には影響しないことを報告している。このことは、ジルコニア自体の透光性を向上させることが必要であることを示唆している<sup>(11)</sup>。

近年ではジルコニア自体の透光性を向上させるため、イットリウム含有量(4 mol%や5 mol%, 6 mol%)を増加した透光性ジルコニアや高透光性ジルコニアが開発されている。これらの透光性ジルコニアと高透光性ジルコニアは透光性に優れているが、天然歯のような色調(色彩やオパール効果)の付与は困難である。一方、厚さの薄い補綴装置であれば歯質やセメントの色調を反映させることができる色調調整効果が期待されると報告している<sup>(12)(13)</sup>。しかし、天然歯のような傾斜構造とは異なっていることから、従来のジルコニアをコア材として前装することで天然歯に近い修復物の製作が試みられ

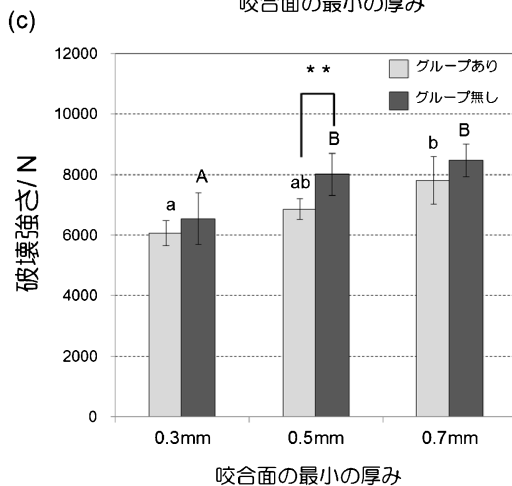
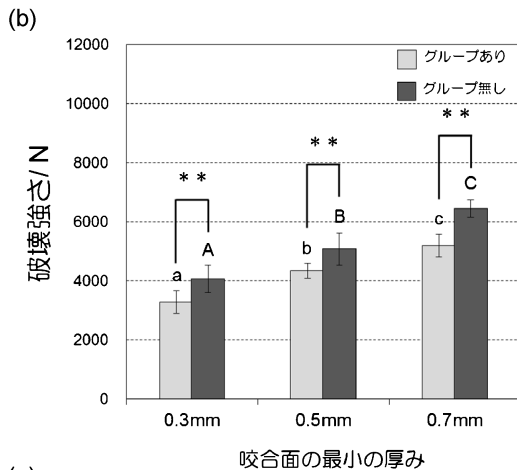
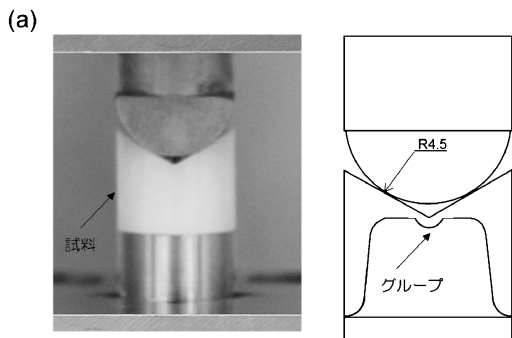


図5 モノリシックジルコニアクラウンの破壊強さ。破壊試験の治具とジルコニア冠、支台装置の模式図(a), グラスアイオノマーセメント(b)および接着性レジンセメント(c)で支台装置に装着した際のジルコニアクラウンの破壊強さ。いずれのセメントであっても咬合面の最小の厚みが増大するにしたがって破壊強さが増大している。(文献(10)の一部を改変)

ている。その方法として、前述の陶材焼付金属冠のようにジルコニアコアに陶材を築盛して焼成する方法やジルコニアコアに透光性に優れたセラミックを接着する方法が挙げられている。このような場合には焼付強さや接着手法による接着強さがしばしば問題になる。CAD/CAMで作製したセラミックをレジンセメントでジルコニアコアに接着させる積層法は歯科用陶材を築盛、焼成して前装したジルコニアより接着強さ(焼付強さ)が大きいと報告されている<sup>(14)</sup>。つまり材料自体の強さと接着強さを考慮するとジルコニア同士の接着が効

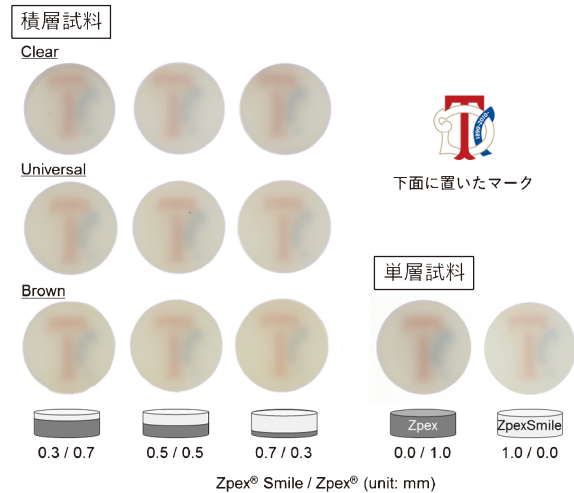


図6 透光性ジルコニア(Zpex<sup>®</sup>)に高透光性ジルコニア(ZpexSmile<sup>®</sup>)を色調の異なるレジンセメント(Clear, Universal, Brown)で接着した試料および透光性および高透光性ジルコニア単層の写真(透過光)。単層試料では高透光性ジルコニアが背面のマークを明るく透光している様子が認められる。高透光性ジルコニアの厚みの比率が高くなると写真では明るく透光している。レジンセメントの色調は透過光では少ないが光学測定では色調(赤および黄)に影響が認められた<sup>(15)</sup>。(オンラインカラー)

果的である。そこで、前述の高透光性ジルコニアをエナメル質、透光性ジルコニアを象牙質として想定し、色調のある接着性レジンセメントで接着することで、天然歯のようなシームレスな積層構造を有する修復物を製作する試みがなされている。図6に示すように色調を有する接着性レジンセメントで透光性ジルコニア表面に高透光性ジルコニア(Zpex Smile)を接着したところ、高透光性ジルコニアによって透光性は維持され、その色調はジルコニア同士を接着したレジンセメントの色調によって改善されることが明らかになった。また、高透光性および透光性ジルコニアは従来のジルコニアより強さは劣っているが、接着した試料は臨床的に十分な曲げ強さを維持していることが明らかになっている<sup>(15)</sup>。

一方で、単体で強度に優れているジルコニアであるが、水の存在下では焼結温度より低い温度で正方晶から単斜晶への相変態が生じ、体積膨張によって生じたクラックが進展することによって機械的強度の低下が生じることが知られている<sup>(16)-(22)</sup>。このような現象をジルコニアの低温劣化(Low temperature degradation: LTD)として報告され、ジルコニアの臨床応用への障壁になっていた。このLTDを抑制する方法として、ジルコニアの正方晶を安定にするイットリア( $Y_2O_3$ )含有量やアルミナ( $Al_2O_3$ )含有量を増加させる方法や製造工程での高圧力による製法が検討されている<sup>(23)-(30)</sup>。例えば、熱間静水圧プレス(HIP)処理した3 mol%イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶(Y-TZP)と3 mol%イットリアに4 mass%アルミナを添加した正方晶ジルコニア多結晶(ZirTough)に対して加速水熱劣化試験(134°C, 0.2 MPa, 5時間または180°C, 1.0 MPa, 5時間)を行い、その二軸曲げ強さと結晶相との関係を調べた<sup>(30)</sup>(図7)。その結果、いずれのタイプの高強度Y-TZPも加速水熱劣化処理

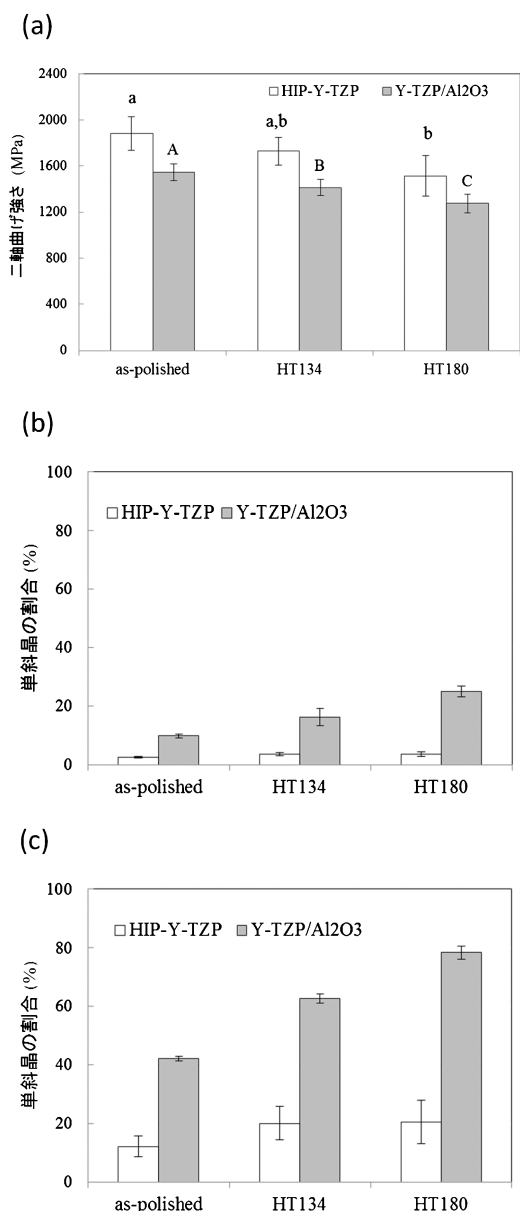


図7 高強度ジルコニア(HIP-Y-TZPとY-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の加速劣化試験後の二軸曲げ強さと単斜晶の割合。(a)二軸曲げ強さ、(b)加速水熱劣化処理後のY-TZPの深部(6~10 μm)と(c)極表層(深さ0.5 μm)での単斜晶の割合。結晶構造はより厳しい環境での水熱劣化により表層および極表層での単斜晶の割合が増加し、それに伴って二軸曲げ強さが減少している<sup>(30)</sup>。

後、単斜晶相の割合が増加し、強度が低下することが示されている(図7(a))。加速水熱劣化処理後のY-TZPの極表層(深さ0.5 μm)での単斜晶の割合(図7(c))は、深部(6~10 μm)での割合(図7(b))より顕著に増大し、極表面での相変態がジルコニアの強度に影響することが明らかになった。最近では、人工ダイヤモンドと言われる立方晶ジルコニア(キュービックジルコニア)を部分的に安定にする4 mol%や5 mol%、6 mol%のイットリア添加ジルコニア<sup>(7)(31)</sup>や図2に示したディスクブランク(円盤状)の最下層からカラージルコニアや高透光性ジルコニアを積層し、天然歯の傾斜構造に類似させたディスクブランクが各社から上市されている。今

後、使用する部位での審美的要求事項と機械的要求事項による選択によって歯科臨床での応用は進むと考える。

#### 4. 金属系歯冠修復物の審美的要件

昨今の貴金属の高騰や金属アレルギーの観点から、メタルフリーレストレーションへの機運が高まっている。しかし、歯科臨床で応用されている貴金属合金は、これまでに確立されている理論に基づいた歯科精密鋳造により支台歯(支台装置)との適合精度の優れた修復物や補綴装置が製作できる。そのため、修復物や補綴装置のすべてがCAD/CAMを中心としたデジタルデンティストリーで製作される審美性セラミックスやコンポジットレジンに置き換わりまでには至らない。

修復物や補綴装置に应用される歯科用合金として、金合金の代替材料として開発された金銀パラジウム合金が長らく保険収載されているため需要も大きい。一方で、2020年6月に歯科精密鋳造による純チタン製クラウンが保険収載され、今後その応用が増大する可能性がある<sup>(2)</sup>。

##### (1) 非貴金属材料の歯冠修復材への応用

2節で述べたように現状で天然歯のような半透明で白い金属は存在しないことから、コアになる冠を金属材料で製作し、審美性修復材の前装によって口腔内で使用されている。この金属材料にもこれまで支台歯や支台装置への適合性が優れた陶材焼付用合金が必要であり、金や白金、パラジウムを中心とする貴金属合金(プレシャス)やパラジウムや銀の添加量を増大させた合金(セミプレシャス)、コバルトクロム合金やチタン合金のような非貴金属合金(ノンプレシャス)が用いられている。

チタンやその合金の歯科臨床への応用は、金合金やコバルトクロム合金と比較して、密度が小さい(4.5 g/cm<sup>3</sup>)ため上顎の義歯床として有用であるが、歯冠修復物への応用は進んでいなかった。その要因として、鋳造のために特殊な装置(アルゴンアーク溶解炉)を必要とすることやチタン自体の鋳造性、埋没材の反応性、研磨方法、製作したクラウンと支台歯との適合精度、口腔内での耐食性やそれに伴う金属アレルギーが課題として挙げられる。

一般に、生体内で優れた耐食性を有するとされるチタンであるが、口腔内で応用される齶蝕予防剤に含まれるフッ化物<sup>(32)-(34)</sup>や義歯洗浄剤に含まれる過酸化剤によって腐食する可能性<sup>(35)</sup>が示唆されている。このフッ化物によるチタンの腐食は、フッ化物の濃度や周囲の環境であるpH、溶存酸素などに依存することが知られている。したがって、フッ化物に対して優れた耐食性を有する合金の開発が望まれている。Nakagawaらは0.15 mass%のPdを添加したチタン合金がフッ化物溶液中でフッ化物による酸化反応を抑制することによって、優れた耐食性を示すことを明らかにしている<sup>(36)</sup>。他方、Noguchiらはフッ化物および過酸化剤を含む酸性生理食塩水中で7種類のチタン合金の変色程度を評価し、試作したチタンクロム合金がいずれの溶液中でも変色程度が小さいことを示している<sup>(37)</sup>。また、チタンクロム合金は表層に

チタンとクロムを含む不動態被膜を形成することによって、酸性フッ化物生理食塩水中での溶解量が少なくなっていた。その腐食したチタンクロム合金表面には、クロム酸化物の割合が増加し、チタン酸化物の割合が減少することが明らかになっている。したがって、チタンクロム合金中のクロム含有量を増加すると、合金表面のクロム酸化物の割合が大きくなることによってフッ化物に対する耐食性を維持することが明らかになっている。さらにチタンクロム合金は、機械的摩耗と電気化学的腐食の同時発生に対する表面損傷を低減することが報告されている<sup>(38)</sup>。また、高強度で低弾性率を有するTi-29Nb-13Ta-4.6Zrも純チタンと比較してフッ化物を含む酸性生理食塩水中で優れた耐変色性を有することが明らかになっている<sup>(39)</sup>。このようにチタンに添加される元素によって口腔内で応用されるフッ化物に対しても耐食性を改善することができる。

## (2) チタン合金の審美修復材への応用

従来の貴金属合金は耐食性にも優れ、補綴装置の製作過程も確立しているが、非貴金属合金での陶材焼付金属冠では未だに課題も多い。例えば、非貴金属合金であるコバルトクロム合金やチタン合金では熔融温度が高いことからの高周波誘導加熱炉やアルゴンアーク溶解炉のような高価な装置を必要とする点が挙げられる。また、非貴金属合金と鋳型材との焼き付きや鋳造収縮による歯冠修復物と支台歯との適合精度にも課題がある。さらに金属冠表面に陶材を前装する際には、その合金に対して焼付け専用の陶材が必要となり、焼成後に陶材が剥離しないような焼付強さが必要になる。一方で、純チタン製クラウンが保険収載されたことにより、非貴金属合金であるチタンの歯冠修復材としての需要の増大が見込まれる。さらに、チタンクラウンに歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジン<sup>コンポジットレジン</sup>を前装することができれば、審美修復の歯冠修復材としての需要も増加すると考える。

コバルトクロム合金やチタン合金を歯科臨床の審美性歯冠修復材として応用する際には、歯科用陶材や歯冠用コンポジットレジン<sup>コンポジットレジン</sup>を前装する必要がある。金属に歯科用前装陶材を前装する陶材焼付金属冠は、金属冠表面に高温(750~1,000°C)で歯科用前装陶材を焼き付けるため、金属とセラミックスそれぞれに工夫が必要になる。貴金属合金で製作した金属冠への陶材焼成前には、金属冠を粗<sup>そざう</sup>にするためにアルミナブラストや歯科用前装陶材とのぬれ性の向上と化学的な結合を誘引する目的で、合金表面に酸化膜を形成させる前処理が行われる。また、前装陶材は金属色の遮蔽のためのオペーク陶材、歯冠色のボディ陶材(デンティン陶材)やエナメル陶材、つや出しのグレージングと層状構造であり、それぞれ築盛して焼成する。そのため、金属冠は複数回の熱履歴を受けるため、それらに対しても変形や溶解が起こらないことが必要となる。また、既に成形している金属冠に陶材粉末を築盛して焼成するため、焼成時に焼結する陶材粉末が冷却の過程で、金属冠との熱膨張係数の差が大きいと界面でひずみが生じ、焼結された前装陶材と金属冠との剥離が生じる。したがって、金属冠に焼成する歯科用陶材は、陶材焼付金属冠を

製作するための合金の熱膨張係数に近いものを用いる必要がある。

チタンであっても同様に、チタンと前装用陶材との焼付強さは、チタンと歯科用前装陶材との間の熱膨張係数(CTE)の不一致によって引き起こされる応力による影響が大きいと報告されている<sup>(40)(41)</sup>。純チタン製クラウンに歯科用前装陶材を焼成する場合には、チタンの熱膨張係数(約 $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )より僅かに小さい前装用陶材が必要となる。チタン表面には不動態被膜を形成しているため従来の貴金属合金を用いた陶材焼付合金のような酸化膜を形成させる前処理を必要としない一方で、チタンは高温で酸化しやすいため陶材焼成温度がチタンと前装用陶材との焼付強さに影響することが推測される。4(1)で照会したチタンクロム合金は、歯冠修復材として十分な機械的性質を有し、鋳造性にも優れ、酸化チタンと酸化クロムの不動態皮膜を形成することでフッ化物に対しても優れた耐食性を有している<sup>(40)-(43)</sup>。このチタンクロム合金を陶材焼付金属冠に応用する研究として、Sawadaらは種類の異なるチタン用前装陶材を焼き付け、3点曲げ試験により焼付強さを鋳造した純チタンと比較検討している<sup>(44)</sup>。チタンクロム合金の焼付強さは26~33 MPaで、純チタンでの焼付強さは約37~43 MPaで、いずれの陶材もチタンクロム合金よりも純チタンの方が大きい焼付強さを示していた。しかし、その焼付強さはチタンクロム合金であっても、ISO規格で規定されている金属-セラミックの焼付強さの25 MPaよりは大きい値であることを報告している。そのチタンクロム合金の破断面観察から、焼付強さの小さい陶材(Initial Ti(IT): 約26 MPa)は焼き付けた陶材の凝集破壊が観察され、焼付強さの大きい場合(CeraMotion Ti(CM): 33 MPa)には剥離した陶材に合金成分であるチタンが認められる(図8)。これらの違いが表れた理由には、基材に用いる合金と前装する陶材との熱膨張係数の違いが挙げられる。チタンクロム合金および純チタンの熱膨張係数は、 $10.67 \pm 0.11 \times 10^{-6}/\text{K}$ および $9.55 \pm 0.04 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、焼成したいずれの陶材(CMおよびIT)の熱膨張係数( $8.5 \sim 9.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ )には純チタンの方が近い。高温で基材に焼成した陶材は、基材との界面に冷却過程で残留応力が生じるが、陶材との熱膨張係数の差が大きいチタンクロム合金を基板とした場合で残留応力が大きいため、焼付強さが小さかったと考える。一方で、前装用陶材のCMおよびITは焼付前処理材(ボンダーと呼ばれる)の最高焼成温度は795°Cと810°Cであり、昇温から係留、焼成完了までの時間はCMの方が短い。この熱履歴は高温で長くなることによって、基材であるチタンおよびチタンクロム合金の酸化を促進する可能性が考えられる。このことは、焼き付ける前装用陶材の熱膨張係数の違いは純チタンやチタンクロム合金への焼付強さに影響し、その前装陶材の焼成による熱履歴は合金表面の酸化膜を脆弱化する可能性が示唆されている。チタンクロム合金を含めて、熱履歴によるチタンと前装する歯科用陶材との関係が明らかになることによって前装する歯科用陶材の開発や新規の陶材焼付金属冠に応用できる歯科用チタン合金の開発にもつながると考える。

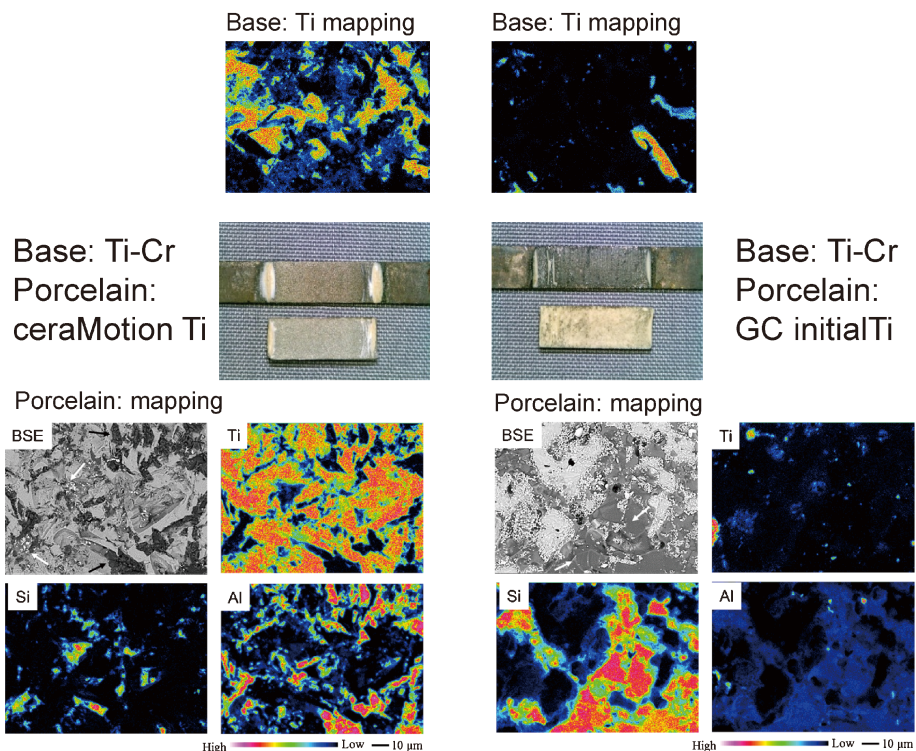


図8 チタンクロム合金に2種類の陶材を焼き付け、焼付強さを測定した後の破断面の分析。チタンクロム合金と剥離した陶材(ceraMotion Ti)面にチタンが検出され、酸化膜内での破壊が観察される試料(チタンクロム合金表面の酸化膜の凝集破壊)が認められる。一方、破断した陶材(Initial Ti)面にはチタンがほとんど検出されず、チタンクロム合金表面に陶材成分が検出される試料(陶材の凝集破壊)もあった<sup>(44)</sup>。(オンラインカラー)

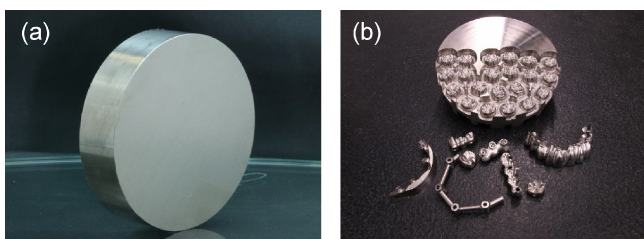


図9 CAD/CAM法に用いるチタンディスク(a)と除去加工により製作した補綴装置(b)(株式会社ジーシーより提供)。(オンラインカラー)

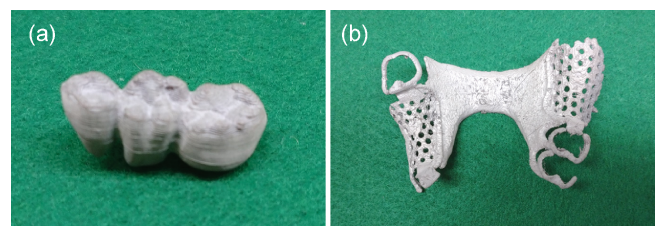


図10 CAD/CAM法の付加造形により製作したステンレス鋼製ブリッジ(a)と部分床義歯のメタルフレーム(b)(東北大学金属材料研究所 千葉晶彦教授, 山中謙太准教授より提供)。(オンラインカラー)

### (3) 今後の審美性金属材料の展開

金属材料の歯科臨床応用として、従来の歯科精密铸造法で歯冠修復物を製作する際には貴金属合金は欠かせないと考えられる。一方で、デジタルデンティストリーの流れでCAD/CAM技術での歯冠修復物の製作に貴金属合金は応用することは対費用効果から考えて困難である。CAD/CAM技術を応用した歯冠修復物の製作としてコバルトクロム合金やチタン合金のディスクブランクを除去加工(機械加工)する方法も実用化している(図9)。また、付加製造による補綴装置製作に関する研究も急速に発展している。2018年に三次元積層造形用SP2コバルトクロム合金粉末<sup>(45)</sup>が日本でも医療機器として登録され、2019年にドイツ・ケルンで開催された国際デンタルショーでもデジタル化の歯科臨床への応用した機器が多く展示されていた。現在の小型の付加製造機械で付加

製造したブリッジや金属床も微細な部位に関しては改善が必要であるが、大まかな形状は造形できるようになっている(図10)。今後、デジタルデンティストリーの流れの中で応用できる範囲は広がると考える。

## 5. ま と め

歯科臨床での審美性歯冠修復物として、従来からの陶材焼付金属冠や歯冠用コンポジットレジンに前装したレジン前装冠、近年主流となっているCAD/CAMを応用したジルコニア製歯冠修復物、非貴金属合金を用いた審美性歯冠修復物への応用のための研究を紹介した。審美性の観点からセラミックスやコンポジットレジンと比較すると金属材料は明らかに劣るが、適度な弾性係数を有し、かつ咬合力に耐えうる機械的性質を有している。デジタル技術の応用として、除去加工

や付加製造で製作する補綴装置が臨床で使用されるようになれば金属材料の性質を審美性歯冠修復物としても活かせることを考える。また、従来の歯科用インプラントや顎骨固定のためのプレート等への金属材料の応用のための研究もなされている。今後も新たな材料の応用範囲の中で求められる性質、製作過程の研究が広がれば、審美歯科材料としての金属の応用も広がることを考える。

本研究の一部は科学研究費(20K10015)により遂行されているものを含んでいる。また、本報に提示の試料および写真を提供頂きました東北大学金属材料研究所 千葉晶彦教授、山中謙太准教授、クラレノリタケデンタル株式会社および株式会社ジーシーに感謝いたします。

## 文 献

- (1) 武本真治, 佐々木かおり, 畑中昭彦, 齋藤設雄, 平 雅之, 澤田智史: 医工学治療, **33**(2021), 79-84.
- (2) 厚生労働省ホームページ: <https://www.mhlw.go.jp/content/12404000/000629561.pdf> (2021年9月30日現在)
- (3) T. K. Gupta, F. F. Lange and J. H. Bechtold: *J. Mater. Sci.*, **13**(1978), 1464-1470.
- (4) S. D. Heintze and V. Rousson: *Int. J. Prosthodont.*, **23**(2010), 493-502.
- (5) S. Ban, Y. Okuda, M. Noda, J. Tsuruki and T. Kawai: *Dent Mater J.*, **32**(2013), 1011-1019.
- (6) N. Matsumoto, M. Yoshinari, S. Takemoto, M. Hattori, E. Kawada and Y. Oda: *Dent. Mater. J.*, **32**(2013), 734-743.
- (7) S. Ban: *Dent. Mater. J.*, **39**(2020), 12-23.
- (8) K. Nakamura, A. Harada, R. Inagaki, T. Kanno, Y. Niwano, P. Milleding and U. Örtengren: *Acta Odontol. Scand.*, **73**(2015), 602-608.
- (9) G. W. Jang, H. S. Kim, H. C. Choe and M. K. Son: *Procedia Eng.*, **10**(2011), 1556-1560.
- (10) Y. Tsuyuki, T. Sato, S. Nomoto, M. Yotsuya, T. Koshihara, S. Takemoto and M. Yoshinari: *Dent. Mater. J.*, **37**(2018), 843-850.
- (11) R. Harada, S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada and Y. Oda: *Dent. Mater. J.*, **34**(2015), 918-924.
- (12) O. Malkondu, N. Tinastepe and E. Kazazoglu: *J. Prosthet. Dent.* **116**(2016), 902-908.
- (13) S. Turgut and B. Bagis: *J. Prosthet. Dent.* **109**(2013), 179-186.
- (14) S. Kuriyama, Y. Terui, D. Higuchi, D. Goto, Y. Hotta, A. Manabe and T. Miyazaki: *Dent. Mater. J.*, **30**(2011), 419-424.
- (15) T. Sakai, T. Sato, R. Hisanaga, A. Shinya, S. Takemoto and M. Yoshinari: *Dent. Mater. J.*, **38**(2019), 368-377.
- (16) K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Masaki: *Solid State Ionics*, **3/4**(1981), 489-493.
- (17) M. Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata and S. Somyia: *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**(1987), 465-467.
- (18) T. Sato and M. Shimada: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(1985), 356
- (19) F. F. Lange, G. L. Dunlop and B. I. Davis: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1986), 237-240.
- (20) J. Chevalier, B. Cales and J. M. Drouin: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(1999), 2150-2154.
- (21) X. Guo and T. Schober: *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(2004), 746-748.
- (22) S. Ban, H. Sato, Y. Suehiro, H. Nakanishi and M. Nawa: *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, **87**(2008), 492-498.
- (23) T. Sato and M. Shimada: *J. Mater. Sci.*, **20**(1985), 3988-3992.
- (24) J. F. Jue, J. Chen and A. V. Virkar: *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1991), 1811-1820.
- (25) J. F. Li and R. Watanabe: *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998), 2687-2691.
- (26) N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui and M. Ohgai: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**(1999), 128-133.
- (27) N. Ohmichi, K. Kamioka, K. Ueda, K. Matsui and M. Ohgai: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **107**(1999), 820-826.
- (28) L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, S. Deville and G. Fantozzi: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**(2004), 3483-3489.
- (29) A. Paul, B. Vaidhyathan and J. G. Binner: *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(2011), 2146-2152.
- (30) K. Furuya, S. Takemoto, S. Yamashita, H. Sekine, Y. Yajima and M. Yoshinari: *Dent. Mater. J.*, **39**(2020), 577-586.
- (31) M. Noda, Y. Okuda, J. Tsuruki, Y. Minesaki Y. Takenouchi and S. Ban: *Dent. Mater. J.*, **29**(2010), 536-541.
- (32) M. Nakagawa, S. Matsuya, T. Shiraishi and M. Ohta: *J. Dent. Res.*, **78**(1999), 1568-1572.
- (33) J. Lausmaa, B. Kasemo and S. Hansson: *Biomaterials*, **6**(1985), 23-27.
- (34) 小田 豊, 河田英司, 吉成正雄, 長谷川晃嗣, 岡部 徹: 歯材器, **15**(1996), 317-322.
- (35) 阿部智行, 松本まき子, 服部雅之, 長谷川晃嗣, 吉成正雄, 河田英司, 小田 豊: 歯材器, **20**(2001), 366-371.
- (36) M. Nakagawa, S. Matsuya and K. Udoh: *Dent. Mater. J.*, **20**(2001), 305-314.
- (37) T. Noguchi, S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada and Y. Oda: *Dent. Mater. J.*, **27**(2008), 117-123.
- (38) T. Sawada, C. Schille, A. Almadani and J. Geis-Gerstorfer: *Materials*, **10**(2017), 194.
- (39) S. Takemoto, M. Nakai, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, M. Niinomi and Y. Oda: *Key Eng. Mater.*, **529-530**(2013), 584-587.
- (40) A. I. Hussaini and K. A. A. Wazzan: *J. Prosthet. Dent.*, **94**(2005), 350-356.
- (41) J. Wu, J. Zhou, W. Zhao and B. Gao: *Mater. Sci. Eng. C*, **33**(2013), 140-144.
- (42) W. F. Ho, T. Y. Chiang, S. C. Qu and H. C. Hsu: *J. Alloys Comp.*, **474**(2009), 505-509.
- (43) M. Hattori, S. Takemoto, M. Yoshinari, E. Kawada and Y. Oda: *Dent. Mater. J.*, **29**(2010), 570-574.
- (44) T. Sawada, C. Schille, E. Schweizer, J. Geis-Gerstorfer and S. Takemoto: *Dent. Mater. J.*, **39**(2020), 825-833.
- (45) [https://www.info.pmda.go.jp/ygo/pack/100796/23000BZX00121000\\_A\\_01\\_01/23000BZX00121000\\_A\\_01\\_01?view=body](https://www.info.pmda.go.jp/ygo/pack/100796/23000BZX00121000_A_01_01/23000BZX00121000_A_01_01?view=body): 2018年4月 (2021年9月30日現在)

★★

**武本真治**  
2002年3月 岡山大学大学院自然科学研究科後期博士課程修了  
2002年4月 物質・材料研究機構 生体材料研究センター特別研究員  
2003年4月 東京歯科大学 歯科理工学講座 助手  
2008年4月 東京歯科大学 歯科理工学講座 講師  
2017年5月 現職  
専門分野: 歯科生体材料  
◎口腔内で用いられるチタン系材料の口腔内での反応を力学的手法と物理化学的分析手法により解析。

★★



武本真治                      澤田智史                      佐々木かおり