

高圧蒸気滅菌後のジルコニアセラミックの破折強度

赤川 安正, 市川洋一郎, 久保 隆靖, 佐藤 裕二
橋本 正毅, 津留 宏道, 小谷 一典*

Change of Fracture Strength of Zirconia by Auto-clave Sterilization Technique

Yasumasa Akagawa, Yoichiro Ichikawa, Takayasu Kubo, Yuuji Sato,
Masaki Hashimoto, Hiromichi Tsuru and Kazunori Kotani

(平成5年1月19日受付)

緒 言

原子番号40のジルコニウムの二酸化物であるジルコニアは、1972年に Hulbert ら¹⁾によりインプラント材料としての可能性が示されていたが、機械的強度が不十分であったため、臨床応用には至らなかった。1975年に Garvie ら²⁾がジルコニアを部分安定化させることで、マルテンサイト相変態による靱性を付与できることを明らかにして以来、ジルコニアが、従来のセラミックスにはまったくみられなかった機械的強度をもちながら、鋼と同様の挙動を示しうることを、加えて天然歯に類似した象牙色の色調を呈するなどの点から、インプラント材料として注目を集めるようになった。永井ら³⁻⁶⁾および Ichikawa ら⁷⁾は部分安定化ジルコニアの生体適合性を検討し、同材料が優れた生体安定性を示すこと、さらに、その破折強度は多結晶アルミナの約2倍であり、この強度は生体内においても経時的に劣化しないことなどを明らかにした。しかし、ジルコニアの破折強度の安定性については必ずしも十分に検討されているとはいえず、高温水存在下でジルコニアが強度の低下を起こすことが報告されていることから^{8,9)}、インプラント材料には必須の滅菌操作後に機械的強度が低下し、インプラントの破折を招く可能性も否定できない。そこで、現在インプラント体の滅菌方法として最も普遍的なオートクレーブによ

る高温高圧蒸気存在下でのジルコニアの挙動を明らかにすることは重要であると考えられる。

著者らは、高圧蒸気滅菌後の部分安定化ジルコニアの破折強度について曲げ強度を指標に検討し、さらにワイブル (Weibull) 分布¹⁰⁾を用いて、試料の強度のばらつきを考慮にいたした破折確率について考察を加えた。

材料ならびに方法

実験材料は呉英製作所により、ジルコニウム94.3%、イットリア4.1%、その他微量のアルミニウム、カルシウム等を含有した泥状の原料を出発点とし、真空脱泡、鑄込み成形、乾燥の各操作を経て、1500°Cにて焼結された部分安定化ジルコニアを用いた。この材料を直径3.0および4.0 mm、長さ20.0 mmの円柱形状に調製し、表面をパレル研磨したものを試料とした。対照として、同様の形状に調製した多結晶アルミナを用意した(図1)。各試料を40本ずつ用意し、これらを高圧蒸気滅菌操作を加える群と加えない群(以下それぞれオートクレーブ群および非オートクレーブ群と略す)に分けた。

高圧蒸気滅菌はオートクレーブ (TOMY SEIKO 社製, SD-30ND)を用い、121°C, 2気圧, 20分の操作後、室温まで徐冷した。破折強度の指標としてインストロン万能試験機を用い、スパン14.0 mm, クロスヘッドスピード1.0 mm/分の条件下にて各試料の3点曲げ試験を行い(図2)、曲げ強度から試料破折時における応力の平均値および標準偏差を求めた。さらに、試料の強度のばらつきが破折応力および破折確率に及ぼす影響を明らかにするため、各試料の破折応力と確率の関係をワイブル分布の強度の代表値 S_0

広島大学歯学部歯科補綴学第一講座 (主任: 津留宏道教授)

* 株式会社呉英製作所

本論文の要旨は、平成4年8月の第12回日本口腔インプラント学会中国・四国支部総会において発表された。

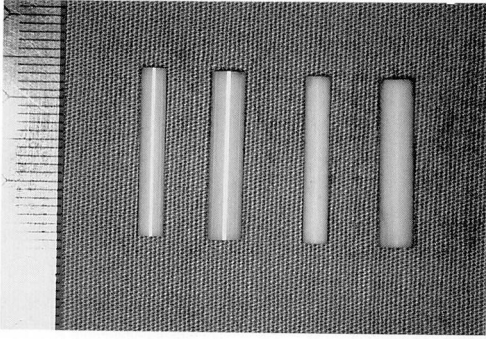


図1 実験に用いたジルコニア (左側の2本) と多結晶アルミナ (右側の2本). (試料の直径は、左側から 3.0 mm と 4.0 mm である).

およびワイブル係数 m の値を求めることにより検討した。

結 果

ジルコニアの破折時の応力の平均値および標準偏差は表1に示した。同試料破折時の応力は、オートクレーブ群、非オートクレーブ群で直径 3.0 mm の場合、1110 MPa および 1120 MPa、直径 4.0 mm では、それぞれ 1100 MPa、1070 MPa であり、近似したこれらの値の間には危険率 1% で有意差はなかった。また、これらの値は対照の多結晶アルミナの値と比較すると2倍以上であったが、標準偏差はジルコニアの値が多結晶アルミナの値より大きく、ジルコニアが試料間でばらつきが大きいことが判明した。

ワイブル分布を用いた各試料の破折応力と確率の関係は図3に示した。ここで S_0 は強度の代表値、 m はワイブル係数をそれぞれ示しており、 m の値が大きくなるとばらつきが小さいことを表している。ジルコニアは破折応力が多結晶アルミナより一般に大きいものの m の値が小さいため、一定応力値以下ではジルコニアの破折確率が多結晶アルミナを上回る可能性が示された。そこで、以下の式で示される破折確率について検討した。

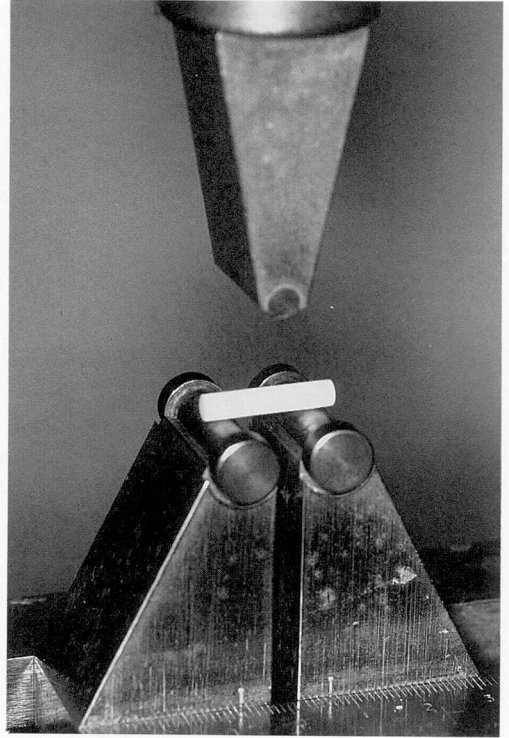


図2 3点曲げ試験用ジグ上に設置された試料.

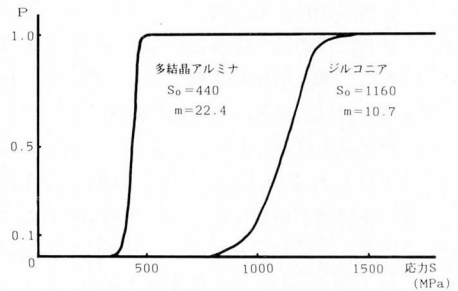


図3 破折確率-応力曲線.

S_0 は強度の代表値、 m はワイブル係数を示す。ワイブル係数 m は材料のばらつきの程度を示し、値が大きくなるほどばらつきが小さい。
P: 破折確率

表1 ジルコニアおよび多結晶アルミナの破折応力

	直径	オートクレーブ群	非オートクレーブ群
ジルコニア	3.0 mm	1110 ± 123	1120 ± 103
	4.0 mm	1100 ± 135	1070 ± 135
多結晶アルミナ	3.0 mm	442 ± 21	404 ± 21
	4.0 mm	453 ± 41	425 ± 17

オートクレーブ群: 滅菌操作を行った群
非オートクレーブ群: 滅菌操作を行わなかった群

(平均値 ± 標準偏差, MPa)

$$P=1-\text{EXP}\{-\left(S/S_0\right)^m\}$$

P：破折確率

S：応力

S₀：強度の代表値

m：ワイブル係数

上記の式に各試料の代表値（ジルコニア；S₀=1160, m=10.7, 多結晶アルミナ；S₀=440, m=22.4）を代入し、ジルコニアと多結晶アルミナの破折確率が等しい場合の応力 S を連立方程式から算出し、S=181 MPa の値を得た。この値から、ジルコニアの破折確率 P は 2.3×10^{-9} となりきわめて小さいことが明らかとなった。

考 察

本研究の結果から、ジルコニアはその破折強度が多結晶アルミナの約 2 倍であり、オートクレーブによる高圧蒸気滅菌後にもその強度は低下しないこと、一方、試料間のばらつきが多結晶アルミナに比べて大きいことなどが明らかとなった。また、ジルコニアの試料間のばらつきをワイブル分布により検討したところ、ジルコニアの破折応力が多結晶アルミナより小さくなる際の確率は非常に小さかった。

口腔インプラントの生体内への植立は外科処置を伴うため、インプラントの滅菌は必須の操作である。さらに、インプラントに対する良好な生体反応のためには、インプラントの滅菌操作によりすべての微生物が死滅することはもちろんのこと、滅菌されたインプラント表面が高い表面エネルギーを獲得していることが極めて重要であるとされる¹¹⁾。このような条件を満足する滅菌法には、現在、高圧蒸気滅菌法（オートクレーブ法）、酸化エチレンガス滅菌法、ガラスビーズ簡易滅菌法などがあるが、なかでも高圧蒸気滅菌法は確実で、滅菌時間も比較的短く、操作も簡便で頻用されている。それゆえ、本研究では高圧蒸気滅菌法を採用し、その操作後のジルコニアの破折強度の変化を検討した。

ジルコニアは水存在下の 200°C 付近でその結晶が正方晶から単斜晶へ相変態を起こし、その際生じる体積の歪みから、同材料内部にクラックが生じ、機械的強度が低下することが指摘されている^{8,9)}。本研究では、ジルコニアは高温高圧蒸気存在下で強度低下が起きないことが判明したが、これはオートクレーブによる滅菌操作が 200°C よりも低い 121°C であり、しかも 20 分という短時間であったことが寄与していると考えられる。実際、ジルコニアの強度低下を招来したとされる研究報告^{8,9)}では、ジルコニアをその高温蒸気

下で数十時間放置しており、インプラントの滅菌操作にはそのような長時間は必要がない。一方、セラミックス材料は一般的に加熱による膨張や収縮が起こるとされ、このような状況が強度に影響を及ぼさないとはいえないことから、オートクレーブ滅菌においては、滅菌時間の厳守と徐冷には留意しておく必要があらう。

セラミックスをインプラントとして使用する際には、ほぼ半数が破折する破折強度に主眼を置くのではなく、応力に対する破折確率がより重要であると考えられる。そこで本研究では破折強度の検討のためにワイブル分布を用いた。このワイブル分布は工業界で塑性変形の少ない材料を扱う際に広く用いられている手法であり、材料強度を内部欠陥の抵抗しうる範囲内と仮定した上で、内部欠陥の大きさや頻度により材料の耐え得る強度を決定する理論に基づいている。この手法を用いることで、負荷された応力に対する材料の破折確率を求めることが可能であり、その材料の応力に対する挙動をより明らかにすることができる。例えば、本研究で用いたジルコニアと多結晶アルミナの 10%破壊時の応力値はそれぞれ 805 MPa および 369 MPa であること、また、骨縁部を固定点と仮定し直径 4.0 mm、骨縁上部分 7.0 mm のインプラント上端に第一大臼歯咬合力に相当する力 (65 kg) がすべて側方から作用した場合の応力は 355 MPa となる。この時の破折確率はジルコニアで 3×10^{-6} 、多結晶アルミナで 0.0089 となり、多結晶アルミナではほぼ 100 本に 1 本破折するのに対して、ジルコニアでは百万本で 3 本が折れるにすぎないことが予測できる。このようにワイブル分布を応用することにより、材料特性をより詳細に把握することができる。そこで、ワイブル分布を用いて、ジルコニアの方が多結晶アルミナよりも大きかった破折強度のばらつきが、どの程度破折確率に影響しているかを検討したところ、ジルコニアと多結晶アルミナが同確率で破折する際の応力値は 181 MPa であり、その確率は 2.3×10^{-9} であることが判明した。この結果から、多結晶アルミナより小さい強度で破折するジルコニアは 1 億本に 1 本もないことが予測でき、ジルコニアは強度の面から多結晶アルミナに比べて安全性の高い材料であるといえよう。しかしながら、ジルコニアの試料間のばらつきはより小さい方が望ましいことはいうまでもなく、今後の品質管理の改善が必要であらう。

著者の一人の Ichikawa⁷⁾ は、ジルコニアの優れた生体適合性や高い生体内安定性を明らかにしており、本研究の結果からも、ジルコニアは高圧蒸気滅菌操作により強度低下を起こさないことを併せ考えると、ジル

コニアセラミックは、従来のセラミックスにはまったくみられない高強度および高靱性をもつ魅力的な口腔インプラントといえる。

結 論

限られた条件下での本研究の結果より、次のことが結論できる。

1. ジルコニアの破折強度は多結晶アルミナに比較して約2倍の値を示した。
2. 強度のばらつきに関しては、ジルコニアの方が多結晶アルミナに比べて大きかった。しかし、ワイブル分布から、ジルコニアが多結晶アルミナより小さい応力で破折する確率は非常に小さいことが判明した。
3. ジルコニアの大きな破折強度は、オートクレーブによる滅菌操作後でも低下しなかった。

文 献

- 1) Hulbert, S.F., Morrison, S.J. and Klawitter, J.J.: Tissue reaction to three ceramics of porous and nonporous structure. *J. Biomed. Mater. Res.* 6, 347-374, 1972.
- 2) Garvie, C.R., Hannink, H. and Pascoe, R.T.: Ceramic Steel?. *Nature (London)* 258, 703-704, 1975.
- 3) 永井教之, 竹下信義, 丸山晴義, 白須賀直樹, 関根 弘, 岸 正孝, 今村嘉宣, 鮎沢信夫: ジルコニア・セラミックス歯科インプラントの基礎的研究—骨内インプラント周組織の病理組織学的検索—. *補綴誌* 28, 498-514, 1984.
- 4) 永井教之: 歯科インプラント周組織構造とその病理—天然歯周組織との比較において—. *ザ・クインテッセンス* 4, 1781-1800, 1985.
- 5) 永井教之, 竹下信義: 部分安定化ジルコニアセラミックの性質とその歯科インプラントへの応用—病理組織学的立場から—. *歯科ジャーナル* 25, 581-596, 1987.
- 6) 永井教之: 歯科インプラント・セラミックスの組織反応. *日本歯科医師会雑誌* 36, 461-470, 1983.
- 7) Ichikawa, Y., Akagawa, Y., Nikai, H. and Tsuru, H.: Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic in vivo. *J. Prosthet. Dent.* 68, 322-326, 1992.
- 8) Kobayashi, K., Kuwajima, H. and Masaki, T.: Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after aging. *Solid. State Ion.*, 4, 489-493, 1981.
- 9) 重松利彦, 中西典彦: イットリア添加正方晶ジルコニア粉末の低温熱処理による相変態—水の役割. *ジルコニアセラミックス* 9, 内田老鶴圃, 東京, 63-71, 1986.
- 10) Weibull, W.A.: A statistical distribution function of wide applicability. *J. Appl. Mech.* 18, 293-297, 1951.
- 11) Delgado, A.A. and Schaaf, N.G.: Dynamic ultraviolet sterilization of different implant types. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* 5, 117-125, 1990.