

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：17301  
 研究種目：基盤研究(C) (一般)  
 研究期間：2015～2017  
 課題番号：15K11165  
 研究課題名(和文) ジルコニア焼結前のアルミナブラस्टィングは装着材の接着性と低温劣化を改善する

研究課題名(英文) Improvement of low temperature degradation in zirconia and bond strength of resin cement to zirconia by alumina-blasting before sintering

研究代表者  
 吉田 圭一 (YOSHIDA, Keiichi)  
 長崎大学・病院(歯学系)・講師

研究者番号：70230729  
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： ジルコニア修復物の内面のアルミナブラस्टィングはレジンセメントとの接着耐久性を維持するためには肝要である。

ジルコニア焼結前にアルミナブラस्टィングを行うことによって、ジルコニアセラミックス装着前のアルミナブラस्टィングとレジンセメントと同等の接着強さを得ることができた。しかしながら、アルミナは硬いのでジルコニア半焼結でのアルミナブラस्टィングの噴射圧は0.1 MPaと低く、操作に注意を要する。

そこで、アルミナより硬さが小さいガラスビーズを使用すると、0.3 MPaの噴射圧でジルコニア焼結前のアルミナブラस्टィングと同等の表面性状を得ることができ、その臨床での有効性が認められた。

研究成果の概要(英文)： Plate zirconia specimens were prepared and divided into five surface conditions: PS; pre-sintered state without surface treatment, S; sintering, S+AAB; AB (0.3 MPa for 15 s) using 50 μm alumina particles after sintering, BAB; AB (0.1 MPa for 5 s) in the PS, and BAB+S; BAB subsequent sintering.

Ra obtained from the BAB+S specimens were significantly higher values ( $2.26 \pm 0.19 \mu\text{m}$ ) than those of the other four surface conditions. The relative amount of the monoclinic phase on the BAB specimens was  $15.7 \pm 1.9\%$ . However, after sintering, the monoclinic peaks decreased dramatically zero, which was the same as for the S specimens. On the other hand, the S+AAB specimens showed significantly remarkable monoclinic phase of  $28.6 \pm 0.5\%$ .

AB performed in the pre-sintered state subsequent sintering (BAB+S) resulted in higher surface roughness and less surface damage, compared with AB after sintering (S+AAB), which is a clinically routine procedure before cementation of zirconia restorations.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：ジルコニア アルミナブラस्टィング 焼結 表面性状 接着強さ ガラスビーズ

## 1. 研究開始当初の背景

患者の審美的要求が高まっていることに伴い、ジルコニアによるオールセラミックレストレーションを行うケースが増加している。ジルコニア修復物の装着には、内面をアルミナブラスティングし、接着性モノマーを含有したレジンセメント、もしくは接着性モノマー含有のセラミックプライマーを塗布し、レジン接着剤で装着するのが臨床でのルーティンとなっている。また、著者らはアルミナブラスティングによってジルコニアの表面粗さが増加し、レジンセメントの濡れが改善され、接着耐久性が向上することも確認している。

アルミナブラスティングによる応力集中で、ジルコニアは正方晶から単斜晶へ結晶転移が生じ、曲げ強さや破壊靱性が向上する。しかしながら、特に口腔内のような長期の水分存在下では、転移が多くなりすぎ、クラックが生じ強度の低下や表面粗さが増加する。これは、加水分解反応によって正方晶の安定性が崩れ単斜晶への結晶転移が促進したもので、低温劣化と呼ばれている。

したがって、ジルコニア修復物の内面のアルミナブラスティングはレジンセメントとの接着耐久性を維持するためには肝要である半面、低温劣化を誘発する表面処理になっている。一方、焼結後のジルコニアコーピングに陶材を焼成する前、陶材との濡れを高めるために、コーピング外面にアルミナブラスティングを行うのも技工操作のルーティンである。この操作で表面の単斜晶の割合は当然多くなるのだが、著者らは焼成温度まで加熱すると単斜晶は存在しないことを確認した。

以上より、ジルコニア仮焼結体を焼成する際には約 1,500°C前後まで昇温することから、陶材焼成時の加熱と類似していると考えた。

## 2. 研究の目的

ジルコニアの曲げ強さと破壊靱性はセラミックスの中でも格段に優れている。さらに、CAD/CAM 技術の向上によりジルコニアを応用したオールセラミックシステムが次々と市場に投入されてきた。ジルコニア修復物の装着には、内面をアルミナブラスティングし、接着性モノマー含有のレジンセメントを使用するのは必要不可欠となっている。アルミナブラスティングにより、正方晶から単斜晶へ結晶転移が生じ、当初は破壊靱性の向上が期待できる。しかしながら、口腔内に長期間装着すると、単斜晶が多くなり逆に強度の低下を招くことになる。そこで本研究では、ジルコニアを焼結する前の仮焼結体にアルミナブラスティングを行った後に本焼結することで、単斜晶の結晶転移が起こらず低温劣化を防止できると仮説を立て、ジルコニア修復物が物性を損なわず口腔内で長期にわたる機能するかを検証した。

## 3. 研究の方法

### (1) アルミナブラスティングの影響

ジルコニアは Aadv ST (ジーシー) のディスクを使用し、10 mm 四方で厚さが 3 mm の板状に切断後、SiC 紙#1,000 で研削した。

表面処理は以下の 5 つを行った。仮焼結体の表面処理を行わなかったもの (PS)、仮焼結体をメーカー指定の焼成条件で焼結したもの (S)、仮焼結体表面を平均粒径 50  $\mu\text{m}$  のガラスビーズ (松風) を使用し、噴射圧 0.1 MPa、5 秒間ブラスティングしたもの (BAB)、これを通法通り焼結したもの (BAB+S)、仮焼結体を焼結後、平均粒径 50  $\mu\text{m}$  のアルミナ (ハイアルミナ、松風) を使用し、噴射圧 0.3 MPa、15 秒間ブラスティングしたもの (S+AAB) とした。

焼結後のもの (NT)、焼結前にアルミナブラスティングしたもの (Before)、焼結後にアルミナブラスティング (After) した 3 種類の表面処理したジルコニアに対し、硬化させた支台築造用コンポジットレジン (ユニフィルコア EM, ジーシー) を 3 種類のレジンセメント (ジーセムリンクエース: ジーシー, SA セメント プラスオートミックス: クラレノリタケデンタル, リライエックスアルティメット: 3M ESPE) で接着させた。その後 37°C 水中に 24 時間浸漬した試験片 (TC0) と 4°C と 60°C の水槽に交互に 1 分間浸漬する熱サイクル (TC) を 10,000 回行った (TC10,000) 試験片を作製した。試験片はアクリル樹脂に包埋し、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で圧縮剪断荷重を加え接着強さを算出した。

### (2) ガラスビーズブラスティングの影響

ジルコニアは Aadv EI (ジーシー) のディスクを使用し、10 mm 四方で厚さが 3 mm の板状に切断後、SiC 紙#1,000 で研削した。

表面処理は以下の 5 つを行った。仮焼結体の表面処理を行わなかったもの (仮焼結)、仮焼結体をメーカー指定の焼成条件で焼結したもの (焼結)、仮焼結体表面を平均粒径 75  $\mu\text{m}$  のガラスビーズ (松風) を使用し、噴射圧 0.3 MPa、15 秒間ブラスティングしたもの (仮焼結 GBB)、これを通法通り焼結したもの (GBB 後焼結)、仮焼結体を焼結後、平均粒径 50  $\mu\text{m}$  のアルミナ (ハイアルミナ、松風) を使用し、噴射圧 0.3 MPa、15 秒間ブラスティングしたもの (焼結後 AB) とした。

アルミナとガラスビーズのそれぞれの上記 5 つの表面処理に対し、以下の表面性状の分析を行った。まず、走査型電子顕微鏡 (SEM, TM3000, 日立テクノロジー) で表面の観察を行った。また、3D レーザー顕微鏡 (VK-8500, キーエンス) で表面粗さ (Ra: 算術平均粗さ, Rz: 最大高さ粗さ) を測定した。さらに、X 線回折装置 (Empyrean, パナリティカル) にて、ジルコニア表面の単斜晶含有量、走査型蛍光 X 線分析装置 (ZSX primus II, リガク) にて、元素の定性、定量分析を行った。試験片は各表面処理の各分析で 3 個とした。

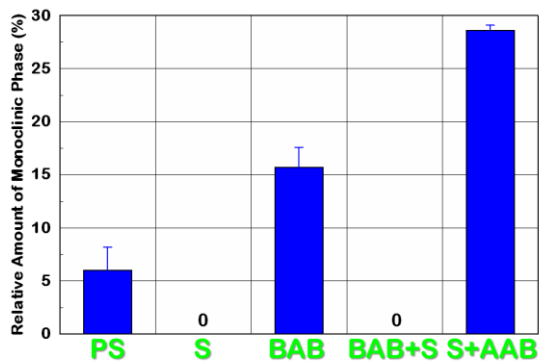
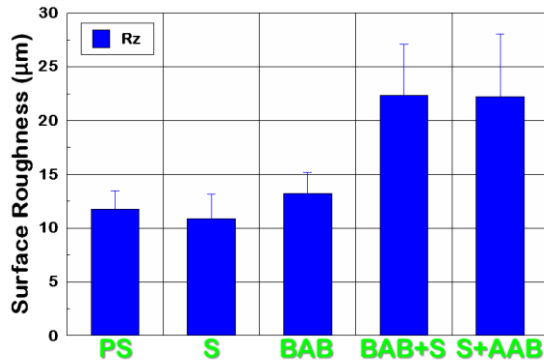
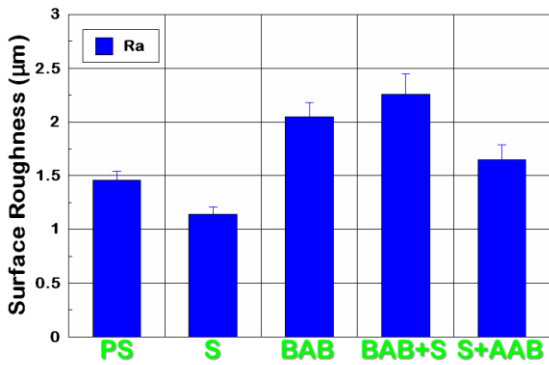
#### 4. 研究成果

##### (1) アルミナブラスティングの影響

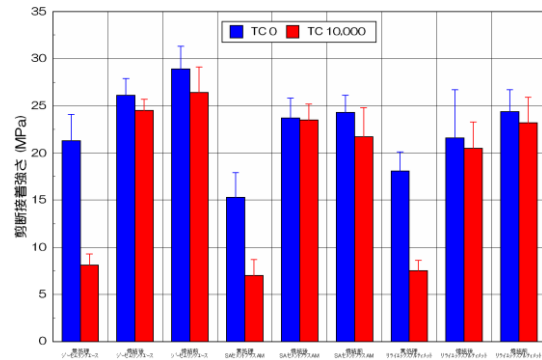
SEMで観察した結果、PSとSはSiC紙の研削痕が認められた。BABとBAB+Sでは、アルミナによって荒らされた凹凸が認められた。一方、S+AABは微細な凹凸が針状を呈していた。5つの表面処理の表面粗さの結果を図に示す。RaはBABとBAB+SはPSとSより有意に高い表面粗さを示し、RzはBAB+SとS+AABは他より有意に高い値を示した。

単斜晶含有量はPSが6.0%、BABが15.7%、S+AABが28.6%だったのに対し、SとBAB+Sは単斜晶が認められなかった。一方、表面組成の分析では、S+AABでアルミナ粒子の成分であるアルミニウムとケイ素が多く検出され、その他の4つの表面処理ではケイ素はほとんど検出されなかった。

また、アルミナブラスティングを行わなかった場合には、いずれの3種類のレジンセメントも、TC0では15MPa前後の値を示したが、TC10,000では10MPa以下の値にとどまった。これに対し、焼結前にアルミナブラスティングした場合、通常の焼結後にアルミナブラスティングした場合と同等の接着強さと接着耐久性を示した。



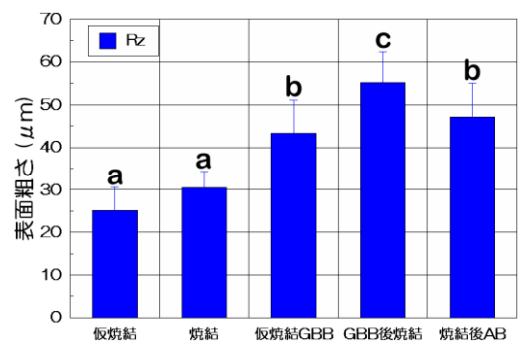
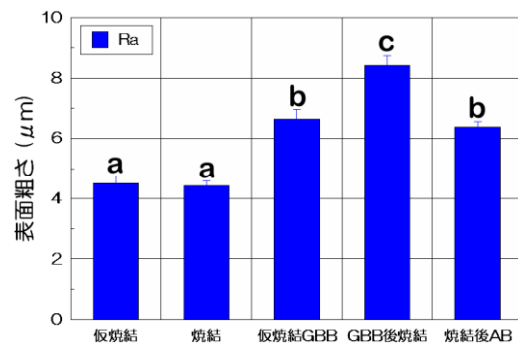
	PS	S	BAB	BAB+S	S+AAB
ZrO <sub>2</sub>	94.47	94.40	93.06	93.30	92.03
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.35	5.40	5.32	5.35	5.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17	0.18	1.54	1.33	2.51
SiO <sub>2</sub>	0.02	0.03	0.08	0.03	0.21

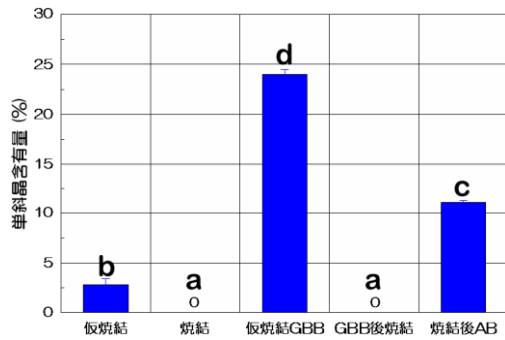


##### (2) ガラスビーズブラスティングの影響

SEMで観察した結果、仮焼結と焼結はSiC紙の研削痕が認められた。仮焼結GBBとGBB後焼結では、ガラスビーズによって荒らされた凹凸が認められた。一方、焼結後ABは微細な凹凸が針状を呈していた。5つの表面処理の表面粗さの結果を図に示す。仮焼結GBBと焼結後ABは仮焼結と焼結より有意に高い表面粗さを示し、GBB後焼結はこれらより有意に高い値を示した。

また、単斜晶含有量は仮焼結が2.8%、仮焼結GBBが24.0%、焼結後ABが11.1%だったのに対し、焼結とGBB後焼結は単斜晶が認められなかった。一方、表面組成の分析では、焼結後ABでアルミニウムとケイ素が検出されたが、その他の4つの表面処理ではアルミニウムもケイ素もほとんど検出されなかった。





Aadvia EI 表面の化学組成(wt%)

	仮焼結	焼結	仮焼結GBB	焼結前GBB	焼結後AB
ZrO <sub>2</sub>	94.49	94.45	94.38	94.45	90.76
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.45	5.47	5.47	5.47	5.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.04	0.04	3.69
SiO <sub>2</sub>	0.02	0.04	0.11	0.04	0.31

### (3) まとめ

ジルコニア焼結前にアルミナブラスティングを行うことによって、ジルコニアセラミックス装着前のアルミナブラスティングとレジンセメントと同等の接着強さを得ることができた。しかしながら、アルミナは硬いのでジルコニア半焼結でのアルミナブラスティングの噴射圧は0.1 MPaと低く、操作に注意を要する。

そこで、アルミナより硬さが小さいガラスビーズを使用すると、0.3 MPaの噴射圧でジルコニア焼結前のアルミナブラスティングと同等の表面性状を得ることができ、その臨床での有効性が認められた。

しかしながら、どんな補綴装置であれ装着前には調整が必要で、クラウン内面は必ず唾液に汚染される。汚染された唾液の清掃にはアルミナブラスティングが最も優れており、現段階ではアルミナブラスティングを行わざるを得ない。そこで、10~15%次亜塩素酸ナトリウムをゲル状にしたものであれば、唾液の清掃効果が認められた。ジルコニア焼結前にガラスビーズでブラスティングを行い、ジルコニアセラミックスを口腔内で調整後には、今後はこの清掃材を使用しレジンセメントで装着するのが望ましいと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ① Yoshida K, Sawase T: Bonding of self-adhesive resin cements to alumina-blasting zirconia. 95th Annual meeting & Exhibition of the IADR Program#759, 2017, San Francisco (USA).
- ② 吉田圭一, 澤瀬 隆: 焼結前にガラスビーズ

ブラスティングしたジルコニアの表面特性.  
日本歯科理工学会誌 35(2) : 149, 2016, 福岡.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 圭一 (YOSHIDA, Keiichi)  
長崎大学・病院 (歯学系)・講師  
研究者番号 : 70230729

### (2) 研究分担者

平 曜輔 (TAIRA, Yohsuke)  
長崎大学・医歯薬学総合研究科 (歯学系)・准教授  
研究者番号 : 40226725

鎌田 幸治 (KAMADA, Kohji)  
長崎大学・病院 (歯学系)・講師  
研究者番号 : 60264256