

平成 21 年 5 月 30 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19592267  
 研究課題名 (和文) マイクロテンスイル接着強さから評価したガラスセラミックスの最適な表面処理条件  
 研究課題名 (英文) Influence of ceramic surface conditioning and resin cements on microtensile bond strength to glass ceramic  
 研究代表者  
 羽田 詩子 (HATA UTAKO)  
 朝日大学・歯学部・講師  
 研究者番号：30288378

研究成果の概要：マイクロテンスイル接着試験より、シリカベースセラミックスのレジンセメントとの接着における表面処理条件を検討した。内面処理にはシラン処理が有効であり、その前段階において、フッ化水素酸による処理が微細凹凸を付与するうえで有効である。酸処理後に超音波洗浄を行うことにより、表面に沈着した析出物が除去される。4 回焼成による接着力への影響は認められない。3 転曲げ試験から、酸処理による強度の低下は認められない。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2008 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴理工系歯学

キーワード：歯科用材料，歯科理工学，セラミックス，マイクロテンスイル接着試験

## 1. 研究開始当初の背景

オールセラミック修復物の中でも高い光透過性を有するシリカベースセラミックス IPS Empress2(IVOCCLAR VIVADENT)は、優れた審美性や適合性に加え、レジンセメントとの高い接着強さや接着耐久性を示す。この優れた接着性は、5%程度のフッ化水素酸処理とそれに続くシラン処理の結果であると考えられる。そこで、セラミックスとレジンセメントの確実な接着を行うためのフッ化水素酸処理に着目し、マイクロテンスイル接着試験から、表面処理条件を評価した。

## 2. 研究の目的

(1)咬合力が作用するオールセラミック修復物の破壊は、表面の欠陥から亀裂が内部に進展する場合と、修復物内面とレジンセメントとの界面から亀裂が表面に向かって進展する場合があると考えられる。セラミックスの強さが材料表面の欠陥に支配されると考えれば、接着に不可欠な酸処理が修復物の強さに影響を与えることは十分考えられる。市販されている1%フッ酸水溶液 (IPS Empress 2 Invex Liquid) の酸処理剤としての可能性を検討するために、酸処理時間がコア材の表面性状と曲げ強さに与える影響について検討した。

(2) IPS Empress 2 コア材は、インゴットを圧入後レイヤリング法により繰り返し焼成されるが、これらの熱処理がコア材に与える影響については、その強さや熱膨張係数には影響がないこと、ニケイ酸リチウム結晶の大きさおよび配向性が変化することが報告されている。しかし、これらの熱処理がレジメンメントとの接着に及ぼす影響については明らかにされていない。そこで、繰り返し焼成がコア材の表面性状と微構造ならびに酸処理後のコア材の表面性状に与える影響について観察し、さらに接着への影響をマイクロテンサイル接着試験により検討した。

(3) IPS Empress 2 で製作した修復物をセメンテーションする手順として専用の5%フッ化水素酸ジェルによる酸処理がシステムに組み込まれているが、日本においては、リン酸を使用することが推奨されている。このリン酸により接着の効果がどの程度得られるのか、また、専用のフッ化水素酸ではなくても濃度の違うジェルを用いた場合、適切なエッチング時間はどのように設定したらよいのか、などさまざまな疑問が持たれる。酸処理によるセラミックスの表面性状の変化およびレジメンメントとの接着への影響について、SEM観察およびマイクロテンサイル接着試験から評価した。

### 3. 研究の方法

(1) SEM観察および表面粗さの測定には、インゴットを圧入したブロックから、直径5mm、厚さ3mmの円板を切り出し、その表面を#4000SiC耐水研磨紙まで研磨後、蒸留水とアセトン中で各々10分間超音波洗浄した。酸処理法は、未処理、IPS Ceramic Etching Gel (5%HF)塗布20秒(以下5%HF)、Invex Liquid中に3、5、10、20、30分間浸漬(以下1%HF-3、-5、-10、-20、-30分)の7条件とした。酸処理後試料は流水下で30秒間洗浄、蒸留水中で10分間超音波洗浄した。サーフコーダSE-30D(小坂研究所)にて、カットオフ波長0.8mm、測定長さ0.8mm、測定速度0.1mm/secの条件により、中心線平均粗さRaを測定した。表面性状のSEM観察は、オスミウムコーティング後、加速電圧5.0kVで行った。各種酸処理を施したEmpress 2 コア材の曲げ強さは、ISO 6872:1995に従い3点曲げ試験から求めた。圧入したブロックから板状試料を切り出し、引張応力が作用する面は#4000SiC耐水研磨紙まで研磨し、その後酸処理した。他の面は#1200まで研磨して長さ20mm、幅 $4\pm 0.25$ mm、厚さ $1.2\pm 0.2$ mmの試料を製作し、下部スパン14mm、クロスヘッドスピード0.5mm/min、室温空气中で、卓上小型万能試験機EZGraph(島

津製作所)を用いて行った。

(2)インゴットを圧入したEmpress 2 コア材の焼成は、ポーセレンファーマス(MASTER SUMMIT・Denken)を用い、Empress 2 Eris 陶材焼成スケジュールに従い、4回焼成を繰り返した。焼成回数に伴うコア材の表面性状と微構造の変化は、表面粗さ、X線回折およびSEM観察から評価した。圧入して製作した板状試料(以後0回)を焼成するたびに、中心線平均粗さRa(サーフコーダSE-30D、小坂研究所)と、X線回折パターン(RINT 2500XG、理学電機)を測定した。SEM観察(S-4500、日立製作所)は、加速電圧5.0kVおよび15.0kVで行った。

繰り返し焼成がレジメンメントとの接着に与える影響については、マイクロテンサイル接着試験から評価した。接着試料には8mm×8mm×11mmのブロック試料を製作し、被着面を耐水研磨紙#4000SiCまで研磨後、4回焼成し、2個のコア材をレジメンメントで接着した。比較として未焼成の試料についても同様に研磨後接着した。試料の接着には、Valiorink II (IVOCLAR VIVADENT)のシステムにより、酸処理(IPS Ceramic Etching Gel)、シラン処理(Monobond-S)、ボンディング処理(Heliobond)後、接着性レジメンメント(Valiorink II)で接着した。接着した試料は37℃蒸留水中に1週間保存してから、マイクロテンサイル接着試験試料として、接着面積が1mm×1mmの試料を低速ダイヤモンド切断機を用いて製作した。

マイクロテンサイル接着試験は、ステンレスホルダーに、アクリル接着剤で固定し、万能試験機EZGraph(島津製作所)を用いてクロスヘッドスピード1mm/minで引張り、破断時の最大荷重から接着強さを求め、ワイブル統計解析を行った。

(3)圧入したブロックから、直径5mm、厚さ3mmの円板を切り出し、その表面を#4000SiC耐水研磨紙で注水研磨後、超音波洗浄した。酸処理条件は、A:未処理(Non)、B:5%HF(IPS Ceramic Etching Gel)塗布20秒、流水下で30秒間洗浄(HF+R)、C:B終了後超音波洗浄10分(HF+R+C)、D:B終了後スチーマー30秒(HF+R+S)、E:C終了後トライペースト塗布、流水30秒(Pa+R)、F:E終了後、超音波洗浄10分(Pa+R+C)、G:37%リン酸(Total etch)30秒、流水30秒、超音波洗浄10分(Ph)、H:9%HF(Tri Dynamics Gel for Ceramics)10秒、流水30秒、超音波洗浄10分(9-HF-10)、I:9%HF20秒、流水30秒、超音波洗浄10分(9-HF-20)、J:コジェットサンド(Si)とした。各処理面をオスミウムコーティング後、SEM観察し、表面性状を比較した。そして、8mm×8mm×11mmのプロ

ック試料にA、B、C、E、G、Iの表面処理を施し、2個の試料をレジセメントで接着し、37°C蒸留水中に6か月保存してからマイクロテンスイル接着試験を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 試料面の Ra は、未処理、5% HF、1% HF-3、5、10 分の条件間に有意差は認められなかった。1% HF-20 分以上になるとすべての条件に対して有意 ( $p < 0.01$ ) に Ra は増大した。SEM 観察から、5% HF ではガラスマトリックスの一部がエッチングされ、二ケイ酸リチウム結晶が明確に識別でき、マトリックス中あるいは結晶間に微細な気孔が多数観察された。これらの微細な気孔と、結晶間を接合しているガラスマトリックスが残存していることが、高い接着強さをもたらしているものと推察された。1% HF-5 分が 5% HF に最も近い表面状態を表した。今回用いた 1% HF は、従来の酸処理剤と比べ低濃度で、エッチング速度は緩やかである。しかし、その粘性が低く、処理時間が長いことから材料内部まで深くエッチングされる危険性があり、その最適な処理条件は材料の強さとレジセメントとの接着の両面から評価する必要がある。3 点曲げ試験から、すべての条件間に有意な差は認められなかったが、1% HF-20 が最もばらつきが小さく、5% HF が最も大きかった。

(2) Empress 2 コア材の Ra は、焼成 0 回~3 回までの焼成では有意な差は認められなかったが、4 回焼成した場合には 0 回に対して有意 ( $p < 0.05$ ) に増加した。しかし、焼成 0 回と 4 回の試料を酸処理した場合には、Ra には有意な差は認められなかった。コア材表面および酸処理面の SEM 観察から焼成回数に伴う組織の大きな変化は認められなかったが、4 回焼成した試料では微少な亀裂が観察された。

図に焼成回数に伴う X 線回折パターンの変化を示す。焼成回数に関わらず、 $\alpha$  型二ケイ酸リチウムとリン酸リチウム (低温相) が同定された。また、二ケイ酸リチウム結晶の (111) 面からの回折強度が焼成回数に伴って減少することが分かった。Empress 2 コア材では、圧入時に二ケイ酸リチウム結晶が圧入方向に並んで配向しているが (図, 0 回)、(111) 面からの回折強度の減少から、焼成を繰り返すことにより結晶の配向性がさらに良くなっていると考えられた。

マイクロテンスイル接着試験の平均値から、未焼成と 4 回焼成の間に有意な差 ( $p < 0.01$ ) は認められなかった。しかし、ワイブル統計解析からは両者は異なる様相を示した。4 回焼成は、低強度側で破壊モードが異

なっていることから、破壊の原因が異なることが示唆された。

(3) IPS Empress 2 コア材のレジセメントとの被着面となる面の酸処理条件を SEM 観察および、マイクロテンスイル接着試験から評価した。【SEM 観察】HF の濃度により適切な酸処理時間が異なる。フッ化水素酸塗布後、表面や深部に入り込んだ微細な反応析出物の除去には、超音波洗浄およびスチーマーが有効である。【マイクロテンスイル接着試験】A: 未処理 (Non) の試料は、切断中に接着部分から破損したため、試験は不可能であった。B: 5% HF 20 秒後、流水下で 30 秒洗浄のみで超音波洗浄を行わなかった試料 (HF+R) は、 $25.1 \pm 15.2$  MPa、C: B 終了後、超音波洗浄 10 分を行った試料 (HF+R+C) は  $39.8 \pm 11.7$  MPa をしめた。E: C 終了後、トライインペースト使用後洗浄のみで超音波洗浄なしの試料 (Pa) は、 $21.3 \pm 11.7$  MPa、G: 35% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を使用した試料 (Ph) は、 $24.7 \pm 7.4$  MPa、J: コジェットサンドの処理を行った試料 (Si) は、 $20.9 \pm 6.4$  MPa の値を示した。メーカー推奨の C (HF+R+C) の条件は、他の全ての条件に対して有意に接着力は向上した。B (HF+R)、D (Pa)、E (Ph)、F (Si) 間に有意な差は認められなかった。

このことから、フッ化水素酸処理とシランカップリング処理は、セラミック表面に適切に行うことによりレジセメントとの接着力を向上させる。フッ化水素酸塗布およびトライインペースト使用後の、表面や深部に入り込んだ微細な反応析出物や残留物の除去には、超音波洗浄が有効である。リン酸処理では接着力の向上は期待できない。

## 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 8 件)

- ①羽田詩子、貞光謙一郎、桜井保幸、ガラスセラミックスコア材の表面処理がレジンセメントとの接着強さに与える影響、歯科審美、22、2009、掲載予定 (投稿中)、査読有
- ②羽田詩子、上顎左側中切歯をラミネートベニアにより修復した症例、歯科審美、21、109-113、2009、査読有
- ③羽田詩子、21世紀は女性歯科医師の時代さらなる活躍を求めて オールセラミックレストレーションの研究、日本歯科評論、68 (6)、75-81、2008、査読有
- ④Utako Hata, Daisuke Kawauchi, Osamu Yamamura, Shuu Fujiwara, Chromatic Study of All-ceramic Restorations: Relative Translucency of 9 All-ceramic Core Materials, Prosthodont Res Pract, 7, 153-155, 2008、査読有
- ⑤羽田詩子、貞光謙一郎、ガラスセラミックスコア材の酸処理条件の比較、歯科審美、20、105-112、2008、査読有
- ⑥貞光謙一郎、羽田詩子、オールセラミックレストレーションの色調に関する報告 前歯審美修復症例、歯科審美、20、20-25、2007、査読有
- ⑦羽田詩子、上顎中切歯を IPS Empress (Staining technique) により修復した症例、補綴誌、51、592-595、2007、査読有
- ⑧羽田詩子、IPS Empress2 コア材の繰り返し焼成が接着強さに与える影響、歯科材料・器材、26、96、2007、査読有

[学会発表] (計 3 件)

- ③羽田詩子、プレスオンテクニックにより製作したジルコニアクラウン、社団法人日本補綴歯科学会 第118回学術大会、2009年6月6日、京都
- ② Utako Hata, Chromatic Study of All-ceramic Restorations: Relative Translucency of 9 All-ceramic Core Materials, The 2<sup>nd</sup> Joint Meeting of the Japan Prosthodontic Society and the Greater New York Academy of Prosthodontics, 2007年10月20-21日、東京
- ③羽田詩子、IPS Empress2 コア材の繰り返し焼成が接着強さに与える影響、平成19年度春期 第49回日本歯科理工学会学術講演会、2007年5月19日、札幌

[図書] (計 1 件)

- ①貞光謙一郎、羽田詩子、デンタルダイヤモンド社、デンタルダイヤモンド増刊号 臨床のアクシデント&ピットホール その対処と予防、歯科治療時のトラブル 審美修復オールセラミックスが破折した、33 (11) 164-165、2008.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

羽田 詩子 (HATA UTAKO)

朝日大学・歯学部・講師

研究者番号：30288378