

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 8日現在

機関番号：32622

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22592192

研究課題名（和文） ジルコニアセラミックスに対するシリケート表面処理法の確立とレジン前装への応用

研究課題名（英文） Establishment of the surface treatment applied by silicate techniques to zirconia ceramics and application of the treatment to resin materials for veneering

研究代表者

藤島 昭宏 (FUJISHIMA AKIHIRO)

昭和大学・歯学部・講師

研究者番号：50209045

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、最近歯科補綴物のコーピング材料として用いられるイットリア安定化ジルコニアセラミックス(Y-TZP)に対して最も接着強さが高く、さらに接着耐久性も良好な表面処理ならびに表面改質処理方法を調査、研究することである。

表面処理には未処理(NP)、サンドブラスト(ASB)処理、トライボケミカル(TBC)+シランカップリング(SLC)処理、さらに2種類のリン酸エステル系モノマー(AZ: AZ primer, EP: Epricord)を併用するコンビネーション処理を施した後、レジンセメントを用いてチタン接着体を接着させ、せん断接着試験片を作製した。その後、37℃水中に24時間保管、5℃と60℃のサーマル負荷を30,000回負荷させた後、万能材料試験機でせん断接着試験を行った。剪断接着強さは、TBC+SLC処理、さらにリン酸エステル系モノマーのAZとEPでコンビネーション処理を行ったものでは、サーマルサイクル後の低下は見られず($p>0.05$)、特にEPとのコンビネーション処理では最高の接着強さと接着耐久性を示し、Y-TZPに対して有効な表面処理法であることが認められた。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study was to investigate the highest bonding strength and superior bonding durability to partially stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) for coping material of dental prostheses.

The surface of Y-TZP were treated by no modification (NMD), sandblasting by alumina particles (ASB), and tribochemical (TBC) treatment+ silane coupling agent (SLC). Two phosphate acid ester monomers (AZ: AZ primer, EP: Epricord) were applied to each surface modification followed by application of resin-based luting cement (Rely-X ARC). Bonding specimens were placed in deionized water at 37℃ and stored for 24 h. The other groups were subjected to 30,000 cycles of a thermal stress for the durability test. Shear bond tests were done using a universal testing machine at 1 mm/min. Shear bond strengths of combination treatments using EP and AZ on TBC treatment after thermal stress showed no significant difference ($p>0.05$) compared with those of storage after 24 h. Combination treatment using phosphoric acid ester monomer, especially for EP, could achieve a durable bond, and was suitable surface treatment for enhancement of bonding characteristics to Y-TZP.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学

キーワード：歯科医用工学・再生歯学

1. 研究開始当初の背景

歯冠補綴物が長期間、口腔内で十分な機能を果たすには、歯質に対する接着性の向上だけでなく、歯冠補綴物を構成する種々の素材との接着性の向上も要求されている。近年までは、金属製の補綴物が主流であったため、その素材である貴金属系合金に対する機能性モノマーの接着性の低さが、口腔内における歯冠補綴物の臨床予後に影響する問題点の一つとなっていた。しかし、最近の接着技術の進歩により、チオール基を分子構造中に含む種々の貴金属接着性モノマーが開発され、貴金属系合金製の歯科補綴物の接着性の問題は歯科臨床で解消されつつある。さらに、最近では歯科用セラミックスによる審美性に大きく期待した歯冠補綴物の製作が多くなってきている。最近では、歯科用CAD/CAM装置の著しい進歩により、ミリング法を用いてオールセラミックスクラウンを容易に作製できるようになってきた。これらのオールセラミッククラウンには、ケイ素を主成分としたシリカ系ガラスセラミックスが用いられているため、通常のサンドブラスト処理とシランカップリング剤による表面処理法では、大きな接着強さを期待して用いられるレジンセメントを用いても十分な接着性は得られなかった。

さらに現在、CAD/CAMで焼結収縮量を補償して適合精度をコントロールした、クラウンやブリッジのためのコーピング材料としてジルコニアセラミックスがシリカ系セラミックスに代わり頻用されるようになってきている。ジルコニアセラミックスは、ケイ素を主成分にしたシリカ系セラミックスや歯科用陶材大きく異なる酸化物組成であるため、従来からのシランカップリング剤を用いた表面処理法は適用できないため、表面改質の必要性が不可欠である。このため、セラミック素材に合わせた表面処理法や表面改質処理を適宜応用しなければ、接着強さの大きいレジンセメントを用いても、これ以上の接着性の向上は望めない。特に、CAD/CAM用セラミックスの接着面はミリングによる比較的平滑な表面となるため十分な機械的維持は期待できないことも問題点の一つとなっている。

2. 研究の目的

著者らは、トライボケミカル処理による表面改質とシランカップリング剤と機能性モノマーによる表面処理を組み合わせる複合表面処理を試み、シリカ系ガラスセラミックスに対する接着強さと耐久性を大きく向上

させることができることを認め、すでに報告してきた(Shimakura, Hotta, Fujishima et al: Dent Mater J, 2007)。しかし、この複合表面処理法がジルコニアセラミックスに対しても有効であるかどうかはまだ十分には認められていない。さらには接着機構を解明するまでには至っていない。これらの研究は、合着時のレジンセメントに対する接着性の評価だけであり、この接着技法をジルコニア製レジン前装クラウンへの応用に試みた研究はまだ見当たらない。

ジルコニアフレームを用いた、ハイブリッド型歯冠用コンポジットレジンによるレジン前装クラウン製作では、接着性が補綴物の信頼性に大きな影響を及ぼすため、複合表面処理は高品質のジルコニア製補綴物の製作に応用できるのではないかと考えていた。ジルコニア製レジン前装冠では、強さの小さいオペークレジンを使用しなく良いという大きな利点はあるものの、オペークレジンに代わるジルコニアセラミックスとハイブリッド型歯冠用コンポジットレジンで橋渡しする低粘性コンポジットレジンが必要とされることも想定される。また、最近では火炎溶射法を用いてシリケート層を簡便に生成できる表面改質法も出現している。本研究では、ジルコニアにとって最も適した、表面処理法と表面改質法を組み合わせる複合表面処理法を見つけ、高品質のジルコニア製レジン前装冠などの歯科補綴物に応用することが目的である。

3. 研究の方法

(1) 接着試験

被着体には、イットリア安定化ジルコニアセラミックス (Y-TZP; KATANA, Noritake dental supply) を用いて、14×14×3.5mm 切断、表面粗さ 0.15μm まで研磨後、1350°C で2時間焼結させて作製し、これを未処理面 (NMD) として用いた。

表面処理は、粒径 25μm のアルミナを用い、0.4MPa でサンドブラスト処理を行った (ASB)。もう1種類の表面処理として、表面にシリカコーティングされた粒径 30μm の特殊なアルミナ粉末 (Rocatec soft, 3M ESPE) を用いて、0.28MPa でブラスト処理したトライボケミカル (TBC) 処理面を作製した。なお、この TBC 処理には、その後専用のシランカップリング (Espesil, 3M ESPE) を用いて施されるシラン

カップリング (SLC) 処理も含めている。また特別に、TBC 処理 (SLC 処理を含む) 後にリン酸エステル系モノマーで処理することをコンビネーション処理 (CBT) とした。

これらの表面処理後、直径 6 mm の接着面に、リン酸エステル系の機能性モノマー (AZ: AZ primer, Shofu) もしくは (EP: Epricord, Kuraray) の塗布を施した。接着体には円板状 ($\phi 8\text{mm} \times 3\text{mm}$) の JIS2 種チタン板 (KS-50, 神戸製鋼) を機能性モノマー未含有のレジンセメント (Rely-X, 3M ESPE) を用いて接着させた。

接着試験片は 37°C 脱イオン中に 24 時間保管後、さらに 5°C と 60 °C 中に 1 分間浸漬させたサーマルサイクル 30,000 回を負荷した後、万能試験機 (5500R, Instron) を用いて 1 mm/min にてせん断接着試験を行った (n=7)。得られたせん断接着強さ (SBS) の結果は one-way ANOVA 及び Tukey の全群比較検定法により統計学的有意差の検討 (p<0.05) を行った。

(2) 表面分析

TBC を施した Y-TZP を用いて、処理面の反射電子像による形状観察と Mapping 像による表層の元素分析 (Zr, Ti) を波長分散型 X 線分析装置 (EPMA; EPMA1610, Shimadzu) を用いて行った。

(3) CBT の歯科補綴物への応用

Y-TZP 製フレームを歯科用 CAD/CAM 装置 (GN-1000, GC) を用いて作製し、CBT で接着前処理を施した。オペーク材として歯冠用硬質レジン専用のオペーク材 (OA3, Estenia C&B) とフロアブルレジンのオペーク色 (Beautiful opaquer; LO) を塗布後、エステニア C&B のボディを築盛し、硬質レジン前装ジルコニアクラウンの試作を行った。

4. 研究成果

(1) 接着試験

せん断接着試験による SBS の結果を表に示す。平均値に付けた同一の上付き大文字アルファベットは、同一材齢間の平均値に有意差なし、下付の小文字アルファベットは 37°C 保管とサーマルサイクル間の統計的有意差がないことを示す。

		24 hours	30,000 cycles
		Mean (S.D.)	
NMD	NP	5.7 (5.1) ^D	—
	AZ	15.6 (5.3) ^{C_a}	7.5 (5.9) ^{C_b}
	EP	15.1 (4.7) ^{C_a}	6.7 (4.2) ^{C_b}
ASB	NP	19.3 (4.1) ^{C_a}	9.3 (4.5) ^{C_b}
	AZ	34.9 (5.2) ^{B_a}	27.5 (3.7) ^{B_b}
	EP	41.2 (6.3) ^{B_a}	33.6 (3.4) ^{B_b}
TBC (+SLC)	NP	37.6 (5.4) ^{B_a}	26.7 (5.3) ^{B_b}
	AZ	34.1 (7.3) ^{B_a}	32.0 (8.1) ^{B_a}
	EP	49.4 (3.3) ^{A_a}	44.8 (4.5) ^{A_a}

未処理の NMD においては、AZ や EP などのプライマーを塗布してもサーマルサイクル後に SBS は大きく接着強さは低下するため、Y-TZP の焼結面は接着性に問題があることが認められた。

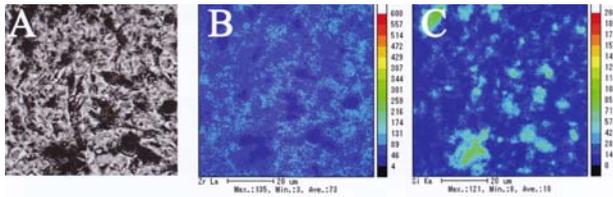
サンドブラスト処理を施した ASB では、プライマー効果が大きく表れ、SBS は 2~3 倍になったが、サーマルサイクル後に SBS の顕著な低下を生じ (p<0.05)、接着耐久性に問題があることが認められた。

トライボケミカル処理でシリケート層を生成させシランカップリング剤で SLC 処理した TBC は、プライマー未処理のロカテック処理条件ではサーマルサイクル後に SBS の顕著な低下 (p<0.05) を生じた。さらにプライマー処理を施したコンビネーション処理 (CBT) では、AZ では ASB との SBS に変化は見られなかったが、EP では ASB よりも顕著な増加 (p<0.05) を示し、本実験における最高の SBS となった。また、AZ, EP を用いた CBT では、両者ともにサーマルサイクル後においても SBS の低下を生じず、接着耐久性に優れていた。これは、TBC 面にリン酸エステル系モノマーを塗布することにより酸性環境を生じ、TBC 上のシランカップリング剤を再活性化させたものと推測された。

特に EP を用いたコンビネーション処理では、Y-TZP に対して最高の接着強さと接着耐久性を示したことから、Y-TZP の接着性向上に最も適切な表面処理であると考えられた。

(2) 表面分析

EPMAによるTBC処理面の表面分析の結果を示す



A: 処理面の反射電子像
B: ジルコニア (Zr) のマッピング像
C: ケイ素 (Si) のマッピング像

Aの反射電子像では、TBC処理に用いたシリケート処理された特殊アルミナ粉末によるブラスト処理で生成した、表層の微細な凹凸像が観察された。また、ブラスト処理によってアルミナ粉末が陥入され、表層に残留している像も観察された。

Cのケイ素のマッピング像では、ケイ素濃度の分布が均一ではなく、またケイ素濃度の高い部位と残留したアルミナの部位と重なるところがあるため、TBC処理で生成されるシリケート層は、まだ十分に均一ではないことが推測された

(3) CBTの歯科補綴物への応用

本研究結果を用いCBTで接着前処理を施したY-TZP製硬質レジ前装用フレームの作製を行い、写真に示す。



Y-TZP製フレームは、CAD/CAMによって製作されるため、接着面にリテンションビーズなどの機械的維持装置を付与することが難しく比較的平滑な被着面に接着させる必要がある。また、Y-TZPはアルミナと同等の硬さであるため、サンドブラスト処理を施しても大きく粗糳化できないことが認められた。



右側の左上4番には、フロアブルレジンのオペーク色、左側の左上5番には歯冠用硬質レジ専用オペークレジを塗布した後に、硬質レジを築盛して作製した、硬質レジ前装ジルコニアクラウンの写真を示す。

フロアブルレジンのオペーク色を用いた右側の4番では、左側の5番よりやや黄色味がかり色調に問題を生じたが、機械的性質の小さいオペークレジを使用せず、コンビネーション処理を用いることで、接着性の良好な硬質レジ前装ジルコニアクラウンを容易に作製可能であることが認められた。

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4件)

- ① 藤島昭宏、竹内健一郎、佐藤充羽、佐藤康太郎、宮崎 隆、各種表面処理を施したチタンに対する7種類のレジセメントのせん断接着強さ、日歯理工誌、査読有、31巻、2012、241-250
- ② 田邊 怜、藤島昭宏、真鍋厚史、宮崎 隆、榎 宏太郎、ジルコニアセラミックス製試作ブラケットに対する矯正用接着剤の接着性向上のための表面処理ならびに表面改質効果、昭和歯学会誌、査読有、31巻、2011、102-112
- ③ 草野 綾、藤島昭宏、竹内健一郎、宮崎 隆、異なる種類の接着試験法から得られた合着用レジセメントのチタンに対する接着強さと残留セメント率の関係、日歯理工誌、査読有、30巻、2011、192-201
- ④ Takeuchi K、Fujishima A (2nd)、Hotta Y (5th)、Miyazaki T (7th)、Combination Treatment of Tribochemical Treatment and Phosphoric Acid Ester Monomer of Zirconia Ceramics Enhances the Bonding Durability of Resin-based Luting Cement、Dent Mater J、査読有、29巻、2010、316-323

〔学会発表〕(計9件)

- ① 佐藤康太郎、藤島昭宏、堀田康弘、宮崎隆、セリア安定型ジルコニア・アルミナナノ複合体に対するレジンセメントのせん断接着強さ、第60回日本歯科理工学会、10/13_14/2012、徳島
- ② Sato K, Fujishima A, Takeuchi K, Hotta Y, Miyazaki T, Shear bond strengths of resin-based luting cements to the lithium disilicate ceramics treated with surface modifications, 12th American academy of cosmetic dentistry/第23回日本歯科審美学会、7/20/2012、北海道
- ③ 佐藤康太郎、藤島昭宏、竹内健一郎、堀田康弘、宮崎隆、表面改質処理を施した2ケイ酸リチウムガラスセラミックスに対するレジンセメントのせん断接着強さ、第59回日本歯科理工学会、4/14_15/2012、徳島
- ④ 玉置幸道、堀田康弘、藤島昭宏、宮崎隆(7番目)、前装ポーセレンとの接合強さに対するナノジルコニアの表面処理の影響、第59回日本歯科理工学会、4/14_15/2012、徳島
- ⑤ 堀田康弘、藤島昭宏、玉置幸道、宮崎隆、馬場一美、アンチエージングを目指した歯科補綴物製作のための新技術開発、昭和大学大学院歯学研究科・口腔癌包括的研究センター 平成23年度合同シンポジウム、3/17/2012、東京
- ⑥ Fujishima A, Tanabe S, Manabe A, Maki K, Miyazaki T, Bonding characteristics of orthodontic adhesives to experimental zirconia bracket applied with several pre-treatments for the bonding, International Dental Materials Congress 2011, 5/27_29/2011, Souel (Korea)
- ⑦ 田邊 怜、藤島昭宏、真鍋厚史、宮崎隆、榎 宏太郎、ジルコニア製セラミックブラケットの接着面に対する表面処理法に関する研究、第69回日本矯正歯科学会、9/27_29/2010、横浜
- ⑧ Takeuchi K, Fujishima A (2nd), Miyazaki T (4th), Evaluation of new Silicate Surface Modification Methods for Zirconia Ceramic, 88th IADR, 7/14_17/2010, Barcelona (Spain)
- ⑨ 田邊 怜、藤島昭宏、真鍋厚史、宮崎隆、榎 宏太郎、試作ジルコニアブラケットの各種表面処理法におけるせん断接着強さの検討、第30回昭和歯学会総会、7/3/2010、東京

〔図書〕(計1件)

- ①宮崎 隆、藤島昭宏、学建書院、スタンダード歯科理工学—生体材料と歯科材料—第5版、2013、59—90

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www10.showa-u.ac.jp/~Oralbiot/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤島 昭宏 (FUJISHIMA AKIHIRO)

昭和大学・歯学部・講師

研究者番号：50209045

(2) 研究分担者

山本 雅人 (YAMAMOTO MASATO)

昭和大学・教養部・准教授

研究者番号：50277844

堀田 康弘 (HOTTA YASUHIRO)

昭和大学・歯学部・講師

研究者番号：00245804

宮崎 隆 (MIYAZAKI TAKASHI)

昭和大学・歯学部・教授

研究者番号：40175617

(3) 連携研究者

なし