様　式　C－１９、F－１９－１、Z－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　２年　７月　１日現在

機関番号：３２６６５
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：１７Ｋ１１７６６

研究課題名（和文）Ce-TZP/アルミナナノ複合体義歯床と床用レジンならびにリライン材の接着強度

研究課題名（英文）Shear bond strength of ceria-stabilized zirconia/alumina nanocomposite and denture base resin and relining materials

研究代表者

萩原　芳幸（HAGIWARA, Yoshiyuki）

日本大学・歯学部・准教授

研究者番号：００２２８３８９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,000,000円

研究成果の概要（和文）：Ce-TZP/Aはジルコニア結晶内に数百nmサイズのアルミナナノ粒子を含有し，Y-TZPよりも高強度・高靭性で低温劣化への耐性もある．Ce-TZP/Aと床用レジンの接着強度は23MPa程度で，Co-Crフレームワークと床用レジンの接着強度より75～80%程度を示し臨床的に十分許容できる．接着にはアルミナナノ粒子が大きな役割を果たし，シラン処理が有効である．またCe-TZP/A応用の可撤性補綴装置を約4.5年間臨床的観察した結果，床用レジンとCe-TZP/A間の剥離・褐線等は認められず良好な接着効果が確認できた．以上より，Ce-TZP/Aの義歯フレームワークとしての有効性が示唆された．

研究成果の学術的意義や社会的意義
Ce-TZP/Aを可撤性補綴装置のフレームワークに用いることは，金属アレルギー患者への応用が期待できる．また金属フレームワークに比較して１）口腔内が明るく見える，２）金属味からの解放などの利点がある．Ce-TZP/Aフレームワークの臨床/歯科理工学的評価の結果，床用レジンとの接着性に関してはアルミナナノ粒子含有によりシラン処理効果が期待でき，表面の粗造化とプライマー処理により床用レジン材料との高い接着強度が示された．これは臨床的評価にも反映され，4年以上の中期的義歯使用においても床用レジンとの接着強度に関連する劣化や褐線は見られず，可撤性補綴装置のフレームワークとしての応用価値が示唆された．

研究成果の概要（英文）：Ce-TZP / A contains alumina nanoparticles with a size of several hundred nm in the zirconia crystal, has higher strength and toughness than Y-TZP, and is resistant to low temperature deterioration. The bond strength between Ce-TZP / A and denture base acrylic resin is about 23MPa, which is about 70 to 75% of the bond strength between Co-Cr framework and denture base acrylic, which is clinically acceptable. Alumina nanoparticles play a major role in bonding between Ce-TZP / A and denture base acrylic resin, and silane treatment is effective too. Moreover, as a result of clinical observation of the removable prosthesis with Ce-TZP / A framework follow-up period of 4.5 years, there was no incidence of breakage or repair directly related to Ce-TZP/A, and no peeling-off or brown-lines were observed between the denture base acrylic resin and frameworks. As a result, the effectiveness of Ce-TZP / A as a denture framework was suggested.

研究分野：歯科インプラント学

キーワード：ナノジルコニア　可撤性補綴装置　フレームワーク　インプラント　床用レジン　接着強度

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

近年，Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal(Y-TZP)よりも高強度，高靭性である Ce-TZP/Al203 nanocomposite (Ce-TZP/A) が開発され臨床応用が模索され始めた．Ce-TZP/A はセリア安定化ジルコニア結晶内に数百 nm サイズのアルミナナノ粒子が取り込まれ、さらにアルミナ結晶粒内に数十 nm サイズのセリア安定化ジルコニアナノ粒子が取り込まれている．その容積率は約 30%であり，きわめて高い破壊靭性 (19Mpa・m1/2) と曲げ強さ(1400MPa)を示す．また，低温劣化への耐性があるため長期的な信頼性が期待される．

しかし，Ce-TZP/A は不透過性の乳白色を呈するために審美的制限を受け，基本的な用途としては歯冠補綴装置のコア材（フレームワーク・コーピング）あるいはインプラントアバットメントに限定されてきた．この色調的な短所と優れた材料学的物性を考慮した際に，Ce-TZP/A を可撤性義歯のフレームワークとして利用することが検討され始め，その利点は以下に挙げることができる．１）高い生体親和性，２）金属アレルギー患者への応用，３）低温劣化がない，４）Co-Cr より比重が軽いが弾性率は近似，５）強度的に 0.55mmまでフレームワークの床の厚みを減ずることが可，６）味覚への影響が少ない，７）口腔内の温度感覚への影響が少ない，８）アルミナ粒子含有によりシラン処理効果．（文献１，２）

一般的に可撤性補綴装置のフレームワークは Co-Cr，TypeⅣ金合金，Ti 等の金属材料が選択されてきた．しかし，Ce-TZP/A は Co-Cr と同程度の弾性率を有し Y-TZP よりも曲げ特性が優れているため，総義歯のメタルベース（文献１，２）や部分床義歯の大・小連結子のみならずクラスプへの応用も検討されている（文献３）．Ce-TZP/A フレームワークを応用した可撤性補綴装置の技工過程は，１）CAD/CAM によるフレームワークの削り出し，２）レジン填入・重合時のフレームワーク維持部に対する一連の接着ステップ，なども Co-Cｒ/Ti 床を用いた場合と同様である．

インプラントオーバーデンチャーを含めて可撤性補綴装置のフレームワークには臨床応用に際して以下の２点が重要である．1）作製時におけるフレームワークと床用レジンの強固な接着と経時的変化，２）リライニング時におけるレジン材料との強固な接着と経時的変化．金属材フレームワークに関しては，これらはある程度研究報告がなされているが，Ce-TZP/A に関しては全く研究がなされていない．Ce-TZP/A フレームワークが幅広く臨床応用されるためにも，フレームワークと床用レジン(リラインレジン)における中･長期的に安定した接着が不可欠である．

また，Ce-TZP/A はアルミナのナノ粒子が Ce-TZP 内に取り込まれているために，シラン処理により床用レジン材料との接着強度向上も期待されている．しかし本研究を立案した 2016 年当時から現在に至るまで，Ce-TZP/A を義歯フレームワークに使用することはもとより，臨床および歯科理工学的な評価もほとんど報告がない．その点を鑑み，Ce-TZP/A の可撤性義歯への臨床応用を拡大すべき研究を企画した．

図１．Ce-TZP/A 製フレームワーク
CAD/CAM によるフレームワークの作製と完成した可撤性補綴装置

２．研究の目的

Ce-TZP/A は Y-TZP と比較して高強度,高靭性を有するが光透過性が低く乳白色であるため，その使用に関しては大きな制限を受け，固定性ブリッジのフレームワークやインプラントのアバットメントの使用に限定されてきた．近年，可撤性補綴装置のフレームワークへの使用も臨床応用されているが，その臨床的な評価や義歯床レジンとの接着強度等の歯科理工学的な評価が求められる．本研究では Ce-TZP/A を可撤性補綴装置フレームワークに使用した際の評価を研究の主目的とした．Ce-TZP/A を可撤性補綴装置のフレームワークとして使用したという報告は少ない上，その際の臨床評価に関する報告は見られない．そこで１）Ce-TZP/A をフレームワークとした可撤性補綴装置に対しての臨床的評価，２）フレームワークと床用レジンの接着強度に関して評価を行うことした．

３．研究の方法

（１）Ce-TZP/A を可撤性補綴装置フレームワークに使用した際の臨床的評価

日本大学歯学部付属歯科病院において Ce-TZP/A をフレームワークとして使用した患者を対象に可撤性補綴装置の臨床的評価を実施した．患者の選択基準は１）Ce-TZP/A をフレームワークとして応用した総義歯(CD)あるいはインプラントオーバーデンチャー（IOD)，２）片顎もしくは両顎を対象，３）本調査の意義を理解しリコールに応じられる者とした．治療は統一の治療プロトコールに則り 2 名の補綴専門医が行った．全ての可撤性補綴装置作製時には，重合前に Ce-

TZP/A フレームワークにサンドブラストと AZ プライマー（松風）処理を行った．その後，流し込み床用レジン（PalaXpress vario; Heraeus-Kulzer）を使用して，同条件での填入・重合操作により補綴装置を完成させた．全ての補綴装置装着後に辺縁及び咬合調整を行い，装着後初年度は 1，6，12 か月毎にリコール・調整等を行い，その後は継続的に半年ごとのリコール時に患者の主観的満足状態や合併症等を評価したものを総合的に評価した．本評価は日本大学歯学部倫理委員会の許可を得て実施した（EP16D031）．

（２）フレームワークと床用レジンの接着強度に関して評価

Ce-TZP/A を可撤性補綴装置のフレームワークとして応用するに際し，床用レジンとの接着強度を評価する．基本的な研究方法は金属製フレームワークに関して行われてきたレジン材料との接着強度試験を参考とする．実際の技工および臨床術式において高頻度で使用されている流し込み床用レジンを選択する．フレームワーク表面の物理的（粗造化）および化学的表面処理（プライミング）の組み合わせにおける各種レジン材料との接着強度剪断試験を行う．使用する材料に関しては表 1 にまとめた．特に Ce-TZP/A はアルミナ粒子を含有するためシラン処理効果について確認する．基本的な試験の流れは図 2 に示す．Ce-TZP/A 試験体作製の作製ならびに接着強度試験の詳細については以下に示す．

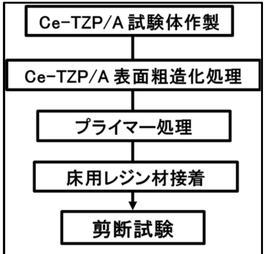

図2 試験の基本的な流れ

Ce-TZP/A 試験体作製

1. CAD ソフト(KATANA;Kuraray Noritake)上で，直径 12.0 mm，高さ 20.0 mmの円柱状試験体を設計．
2. 専用 CAM ソフト（Work NC Dental，data design）を用い，Ce-TZP/A 専用のミリングマシン(imes-icore 250i 5-axis CAD/CAM milling machine;imes-icore)で，歯科切削加工用セラミックス（C-Pro Nanozirconia；Panasonic Healthcare）を切削加工．
3. Ce-TZP/A 専用のシンタリングファーネス(AUSTROMAT μSiC;DEKEMA)で 15 時間焼結．
4. 試験体を切除後に被接着面の研磨
5. 5.0 mmの距離から粒径 50μm のアルミナ粒を 10 秒間（0.5Mpa）噴射．超音波洗浄機と精製水で 10 分間処理

Ce-TZP/A 試験体と床用レジンとの重合と接着強度試験

1. Ce-TZP/A 試験体に，予め作製した円柱状のレジン検体用ワックスアップ（直径 6.0 mm，高さ 10.0 mm）を仮着する(図 3)．これを流し込みレジン専用フラスコにラボシリコンを用いて埋没後，通法に従い流ろう操作を行う
2. フラスコより Ce-TZP/A 試験体を取り出し，洗浄後に試験体被着面に粗造化処理および化学的表面処理（プライミング）を行う
3. 前処理の終了した Ce-TZP/A 試験体をフラスコに戻した後に，流し込み床用レジンをメーカー指示の粉液比で混和．エアシリンダー注入式加圧成型機（Palajet; Heraeus-Kulzer）を用い，圧縮空気（0.4MPa）を用いてフラスコ内に流し込みレジンを填入
4. マルチモード式加圧重合器（Palamat Elete; Heraeus-Kulzer）を用いて，メーカー指示の加圧(0.2MPa)・温度(55°C)条件で流し込み床用レジン(PalaXpress vario; Heraeus-Kulzer)を重合（15 分間）
5. リライニングレジンはり Ce-TZP/A 試験体表面処理後に，フラスコに戻してメーカー指示の粉液比で混和後にバイブレーターを用いて流し込んだ．重合は大気圧・室温に 60 分間放置して硬化
6. 完成した剪断試験検体は．万能試験機による剪断強度試験実施（図 4：剪断試験模式図と試験体寸法）

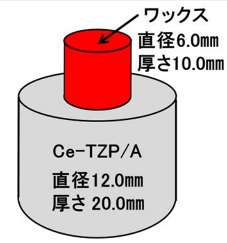

図3 剪断試験用検体の模式図と寸法

表1 本研究で使用した材料

項目	商品名	メーカー
フレームワーク料	C-Pro ナノジルコニア	ヤマキン
物理的表面処理材	アルミナサンドブラスト;SB (50μm)	松風
化学的表面処理	AZ プライマー:AZP (6-MHPA,アセトン)	松風
床用流し込みレジン	PalaXpress vario:PV	Heraeus-kulzer
リライニング材	マイルドリベロン:MR トクヤマリベース:TR	ジーシー トクヤマデンタル

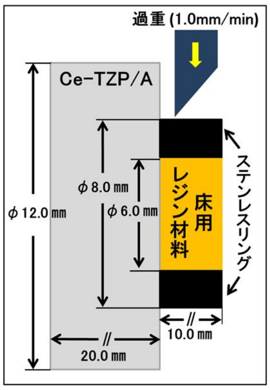

図4 剪断試験模式図

４．研究成果

（1） Ce-TZP/A を可撤性補綴装置フレームワークに使用した際の臨床的評価

今回対象とした可撤性補綴装置の詳細と合併症等について表２にまとめた（文献 4）．平均観察期間は 55.6（3.88）カ月で，補綴装置の生存率は 100%であった．観察期間中にすべての補綴装置に大きな合併症は無く，機能的にも審美的にも良好に経過した．Ce-TZP/A フレームワークに直接関連する破折や修理は無く，床用レジンとフレームワークのフィニッシュラインに剥離・褐線等は認められなかった．これは，流し込みレジンの填入・重合前に Ce-TZP/A フレームワークへのサンドブラストと AZ プライマー処理が適切実施された効果によるところが大きい．IOD における維持力の低下は定期的にメール部分を交換したために認められなかったが，バーアタッチメントの固定ネジの緩みと，義歯に埋め込んだ Locator のデンチャーキャップの脱離がそれぞれ１症例ずつ観察された．インプラント周囲炎や脱落もなかった．フォローアップ期間中に大きな合併症や患者からの不満は無く，Ce-TZP/A の可撤性義歯用フレームワークは Ti や Co-Cr 製フレームワークと比較して臨床応用上の遜色はないものと思われる．口蓋部における経時的な黒色のステイン沈着が２症例で観察されたが，このステインはチェアサイドにおける研磨で容易に落とすことが可能であった．対象者は非喫煙者であるがコーヒーやウーロン茶の多飲が認められた．Ce-TZP/A を可撤性補綴装置フレームワークは約 4 年 6 ケ月の中期的な臨床評価において良好な結果を示した．患者満足度も高く，Ce-TZP/A の可撤性補綴装置へのフレームワーク応用の有用性が示唆された．

表2 Ce-TZP/Aフレームワークの詳細と合併症

Pt. No.	Gender /Age	Arch	Type of prosthesis (attachment) [Position]	Opposing Arch	Complications/ Patient's complain
1	F/73	Maxilla	CD	IOD	Black staining on the palatal portion
		Mandible	IOD (Locator) [33,36,43,46]	CD	Loosening Locator Denture cap (46)
2	F/67	Maxilla	CD	Natural teeth + Implant	The patient dropped the RDP and the artificial teeth fractured (11,21)
3	M/77	Maxilla	CD	IOD	
		Mandible	IOD (Hadar bar) [31,32,33,44]	CD	
4	F/68	Maxilla	CD	Natural teeth	
5	F/64	Maxilla	CD	Natural teeth	
6	M/66	Maxilla	CD	Natural teeth + Implant	Black staining on the palatal portion
7	M/71	Maxilla	CD	ISCFDP	
8	F/88	Maxilla	CD	ISCFDP	
9	F/87	Maxilla	CD	Natural teeth + Implant	
10	F/73	Maxilla	IOD (Hadar bar + ERA) [13,16,23,26]	IOD	
		Mandible	IOD (Hadar bar + ERA) [33,43]	IOD	Loosening bar attachment
11	M/68	Mandible	IOD (Locator) [33,32,42,43]	CD	Loosening Locator Denture cap (33)
12	M/75	Mandible	IOD (Locator) [32,42]	CD	
13	F/70	Mandible	IOD (Locator) [34,32,42,44]	Natural teeth	
14	M/66	Mandible	IOD (Locator) [34,32,42,44]	CD	
15	F/77	Maxilla	CD	Natural teeth＋RPD	
16	F/89	Maxilla	IOD (Magnet) [13,15,23,26]	IOD	
		Mandible	IOD (Locator) [33, 43]	IOD	

CD: Complete Denture, IOD: Implant over denture, ISCFPD: implant-supported complete fixed prostheses

（2）フレームワークと床用レジンの接着強度に関して評価

Ce-TZP/A を可撤性補綴装置のフレームワークとして応用するに際し，床用レジンとの接着強度を報告したものはない．セラミック材料をフレームワークとして使用する際には，従来の加圧重合法ではなく流し込みレジン重合法を用いる．本研究でも臨床術式において高頻度で使用されている流し込み床用レジン（PalaXpress vario:PV）を選択して，基本的な床用レジンとの接着強度を計測した．また，リライニング材としてマイルドリベロン(MR）とトクヤマリベース（TR）を使用した．

剪断接着試験の結果，PV に関してはサンドブラスト後に AZP 処置を行ったグループとサンドブラストなしで AZP 処置を行ったグループでは有意に剪断接着強度に大きな差が生じた(t 検定:P<0.01)（表３，図５）．この結果より，Ce-TZP/A 表面の機械的粗造化が流し込み床用レジンとの接着強度に影響を与えることが明らかになった．また，Ce-TZP/A に含有するアルミナナノ粒子は床用レジンとの接着に効果的に作用したことは考察できる．しかし，破断面の観察ではすべての検体において界面破壊様相を示した．今回，PV で比較的高い接着強度が得られた理由の一つに流し込み床用レジンの填入・重合システムの影響も考えられる．PV は専用のエアシリンダー注入式加圧成型機（Palajet）を使用して 0.4MPa の圧縮空気で填入後，マルチモード式加圧重合器（Palamat Elete）で 0.2MPa，55°Cの恒温下で 15 分間重合した．そのため床用レジン自体に気泡埋入も無く，重合密度も高いためにレジン自体が高強度になる．加えて，加圧重合のために Ce-TZP/A 表面との圧着性が良好で，Ce-TZP/A とレジンの接着強度も高くなったと考えられる．また，Ce-TZP/A 製義歯フレームワークの臨床評価からこれらの結果を考察すると，約 4 年

半の口腔内使用においても Ce-TZP/A フレームワークのフィニッシュラインに褐線やレジン剥離等は観察されなかったことから，適切な表面処置および加圧下レジン重合は良好な接着強度を維持することが示唆された．

一方，リライニング用レジンに関しては，重合条件が大気圧下であることから PV に比較して被着面の圧着状態が異なる．また，レジン重合時に加圧していないために PV に比較してレジン自体密度が低いため強度も弱いと思われる．VR に比較して MR,TR ともに低い接着強度を示し,流し込み床用レジンとリライニング材との間には有意差が認められたが(一元配分散分析:P<0.01)，リライニング材としての MR と TR 間には有意差が認められなかった．本研究からは適切に表面処理を施した Ce-TZP/A フレームワークは義歯床用流し込みレジンとの間に臨床的に必要十分な接着強度が得られることが明らかになった．また，リライニング用レジンも Ce-TZP/A 表面のサンドブラスト処理とプライマーを併用することで，元の流し込み床用レジンに比較して接着強度は落ちるが，臨床的に容認できる接着強度が得られた．今後，さらなる追加検討は必要であるが，Ce-TZP/A を可撤性補綴装置のフレームワークとして応用することは臨床的および歯科理工学的に十分可能であることが示唆された．

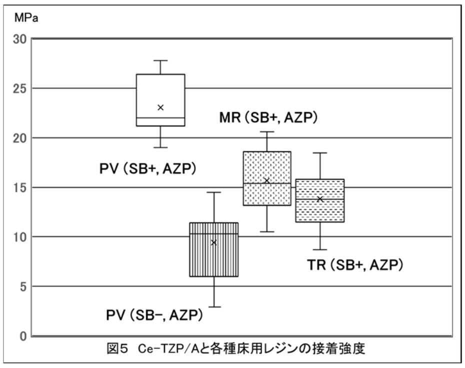

図5 Ce−TZP/Aと各種床用レジンの接着強度

表３　Ce-TZP/A と各種床用レジンの接着強度

床用レジンの種類	Ce-TZP/A への表面処理	接着強度（標準偏差）単位:MPa	重合条件
PalaXpress vario (PV)	SB(+),AZP	23.06(2.09)	55°Cで 15 分間 0.2MPa で加圧
	SB(-),AZP	9.43(3.29)	
Mild Rebaron (MR)	SB(+),AZP	17.02(1.64)	60 分間大気圧
Tokuyama Rebase (TR)	SB(+),AZP	14.33(3.50)	60 分間大気圧

引用文献

1. Yoshiyuki Hagiwara, Kiyoshi Nakajima. Application of Ce-TZP/Al203 nanocomposite to the framework of an implant-fixed complete dental prosthesis and a complete denture. J Prosthodont Res 60(4), 337-343,2016
2. Hagiwara Y, Nakajima K. Use of ceria-stabilized zirconia/alumina nanocomposite for fabricating the frameworks of removable dental prostheses: A clinical report. J Prosthet Dent 116(2),166-171,2016
3. Urano S, Hotta Y, Miyazaki T, Baba K. Bending properties of Ce-TZP/A nanocomposite clasps for removable partial dentures. Int J Prosthodont 28(2),191-197,2015
4. Yoshiyuki Hagiwara, Shinya Nakabayashi, Takayuki Ikeda, Reio Ito. Ceria-Stabilized Zirconia/Alumina Nanocomposite for Fabricating the Framework of Removable Dental Prostheses: Preliminary Results from a 4-Year Follow-up. Int J Prosthodont,32,254-256,2019

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Yoshiyuki Hagiwara, Shinya Nakabayashi, Takayuki Ikeda, Reio Ito	４．巻 32
２．論文標題 Ceria-Stabilized Zirconia/Alumina Nanocomposite for Fabricating the Framework of Removable Dental Prostheses: Preliminary Results from a 4-Year Follow-up	５．発行年 2019年
３．雑誌名 Int J Prosthodontics	６．最初と最後の頁 254-256
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11607/ijp.5996	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕　計0件

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	掛谷　昌宏 (KAKETANI Masahiro) (70160992)	日本大学・歯学部・講師 (32665)	