

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：32703

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25462974

研究課題名(和文)セリア系正方晶ナノジルコニア複合セラミックスの焼成界面の検討

研究課題名(英文)Surface Analysis of Ceria-Stabilized Tetragonal Dental Zirconia

研究代表者

岡田 周策 (Okada, Shusaku)

神奈川歯科大学・歯学研究科(研究院)・講師

研究者番号：00177049

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)：歯科用ジルコニアは、鑄造修復に代わる審美材料ならびにアレルギーを引き起こさない安定材料であるため臨床での使用が増加しているが、その一方で臨床的に脱離しやすいといわれている。初期の実験において、歯科用ジルコニア表面に超音波洗浄では脱離しないシリカ層をシリカ改良型サンドブラスト処理で生成できることを見出した。シリカ層はシランカップリング処理によって合着用のレジンセメントとの接着力を向上させることから、合着力の向上が期待されたが、表面処理とカップリング処理組み合わせた実験では歯科用ジルコニアと合着用レジンセメントの剪断接着強さの向上は認められなかった。

研究成果の概要(英文)：Dental zirconia for clinical use has increased instead of cast metal, because of its stable characteristics. On the other hand it is said that easily failed from abutment tooth. Silica coating layer could be found on the dental zirconia using a silica improved sandblaster at my early experiment. This result has suggested the possibility of enhancing adhesion to the dental zirconia by the silane coupling treatment. However, combinations of surface treatments and silane coupling treatments were not observed that improved the adhesion to dental zirconia. This result means that the surface of dental zirconia is very hard and its composition is very complex to investigate regular method.

研究分野：歯科保存学

キーワード：ジルコニア 表面処理 接着力 シランカップリング

1. 研究開始当初の背景

CAD/CAM 装置の改良などにより歯科用ジルコニアが広く臨床に用いられるようになってきたが、推奨された合着方法でも比較的早期に脱離する例が多く認められることが問題となっている。

一方で鑄造修復物の合着力向上のためシリカ改良型サンドブラスト処理が開発され、金属材料にもシランカップリング処理が応用できるようになっている。そこでジルコニアにも応用可能ではないかと思われた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、審美材料であり金属を用いない化学的に安定で金属アレルギー患者へも適用可能である歯科用ジルコニアの合着力向上を期待できる表面処理法の開発と評価である。表面の強度の高いジルコニア材料に対するサンドブラスト処理の適否と市販セラミック処理剤の応用を行い歯科用接着性セメントと歯科用ジルコニアの接着の状態を検討した。

3. 研究の方法

①ジルコニア表面の均質化

歯科用ジルコニアへのサンドブラスト処理の応用性と表面処理の効果を見るため、まずは均質なジルコニア表面を得るため鏡面研磨法の検討を自動研磨器 (Doctor LAP, MARUTO 社) にて行った。

②歯科用ジルコニア表面へのサンドブラスターの効果

鏡面研磨された歯科用ジルコニア表面にシリカ改良型サンドブラスト処理 (ロカテックプラス, 3M ESPE) を試料までの距離 10mm, 噴射圧 0.28MPa, 噴射角度 90°で 15 秒間行い、表面粗さの変化を粗さ測定機 (Surfcom130A, 東京精密社) にて表面の中心線平均粗さ (Ra) を求めて比較した。また、表面のシリカコーティングの状態を、電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA 8705-IE2H3, 島津社) にて Si のマッピングにより比較した。

③市販シランカップリング剤の歯科用ジルコニアへの応用

鏡面研磨後、シリカ改良型サンドブラスト処理をおこなった表面に市販表面処理材として、セラミックプライマー II (GC) と AZ プライマー (Shofu) を応用して、歯科用レジンセメントであるジーセムリンクエース (GC) とリライエックスユニセム 2 (3M ESPE) の接着力の測定を万能試験機 (EZ-SX, Shimadzu) にてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min で、微小引張り剪断試験を行い比較検討した。

4. 研究成果

①ジルコニア表面の均質化

研磨剤として、通常の耐水研磨紙を用い、レジン中に歯科用ジルコニアを包埋して低速で持続的に研磨することによってイットリア系完全焼結型ジルコニア (Z-CAD, METOXIT 社) で $Ra=0.038\pm0.016\mu\text{m}$, セリア系正方晶ナノジルコニア (NANOZR, Panasonic 社) で $Ra=0.053\pm0.007\mu\text{m}$ 程度まで研磨することが可能であった (図 1, 2)。

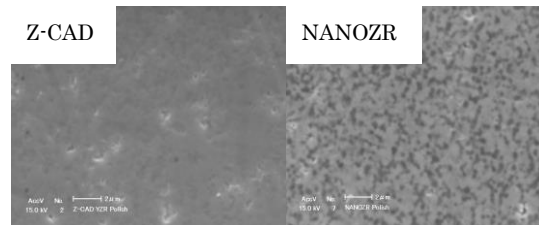


図 1 : 鏡面研磨後のジルコニア表面の SEM 像

②歯科用ジルコニア表面へのサンドブラスターの効果

図 2 に示すように鏡面研磨された歯科用ジルコニア表面へのサンドブラスト処理を行うことにより表面粗さは Z-CAD ジルコニアで $Ra=0.52\pm0.028\mu\text{m}$, NANOZR で

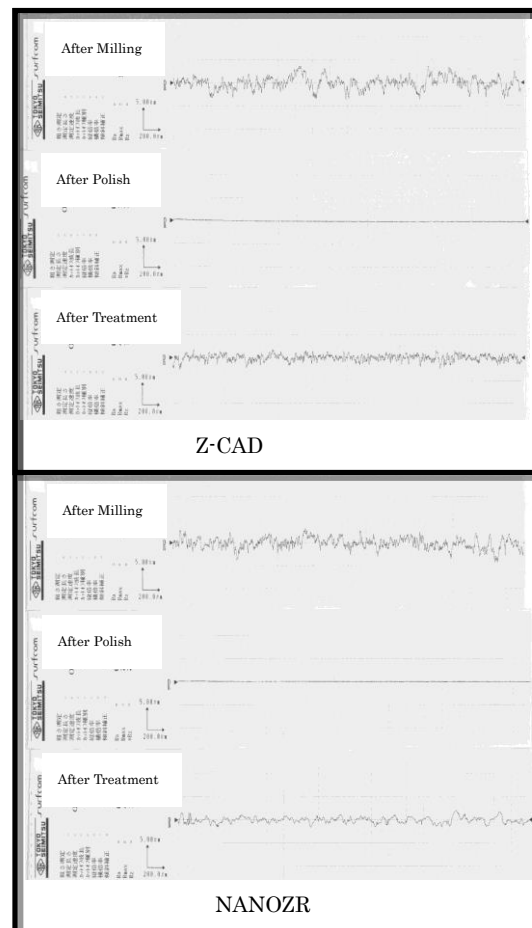


図 2 : ジルコニア表面の平均中心線粗さの変化

$Ra=0.47\pm0.052\mu\text{m}$ まで有意に粗さが増したことから、表面へのサンドブラスター処理が成されていることが確認された。今回用いたロカテックプラスは、核となるアルミナ表面にシリカをコーティングした平均粒径 $110\mu\text{m}$ の粒子であり、粗さ測定機のプロファ

イルからも 5.0 μm 程度の凹凸ができたものと判断できた。すなわち、金属表面では

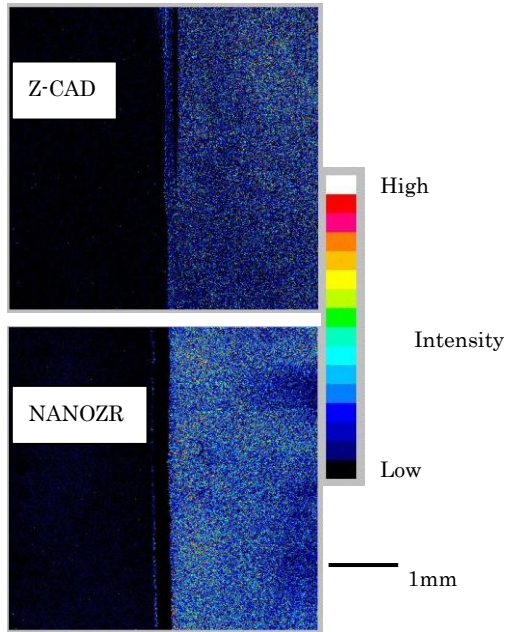


図 3：処理表面の Si のマッピング像

110 μm 程度の粗さに変化できるものの、ジルコニア自体の硬度が高いため大きく中に食い込むように処理が行えないものの表面の性状を十分に变化できるものである。

図 3 は右半面のみロカテック処理を行ったジルコニア表面を 10 分間の超音波洗浄を行った後の EPMA による Si マッピング像である。ジルコニア材料自身には Si が含有していないことから右半分を観察される Si はシリカ改良型サンドブラスト処理により生成されたシリカコーティング層であり、この層は 10 分程度の超音波処理では除去できない強固なものであると考えられる。同時に処理

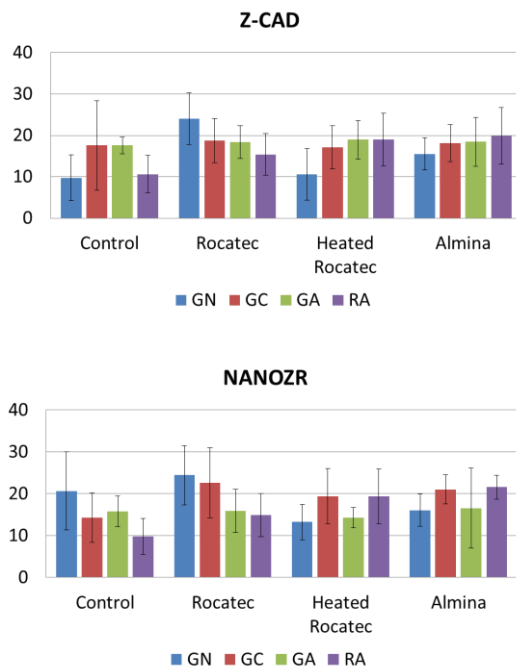


図 4：微小引張剪断接着強さ (Mpa)

面には超音波では脱離しない Al の存在も観察することができサンドブラスターの粒子自身も残存する可能性が示された。表面にシリカもしくはアルミの層があり、比較的強固にジルコニア表面と結合しているとすると、シランカップリング処理が可能になり、レジメンメントの接着強さが向上する可能性が示唆された。

③市販シランカップリング剤の歯科用ジルコニアへの応用

鏡面研磨されたジルコニア表面を Control 群として、表面にロカテック処理を行った Rocatec 群、シリカコーティングの定着を目的にポーセレン焼成を想定して真空中で昇温スピード 45 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 1000 $^{\circ}\text{C}$ まで上昇し 1 分間係留、徐冷をした Heated Rocatec 群、アルミナサンドブラスト (ハイアルミナ、松風) 処理のみ行った Almina 群の 4 群に分け実験に供した。プライマー処理と接着性レジメンメントの組み合わせとしては、シランカップリング処理をせずにジーセムリンクエースを表面に応用した GN 群、セラミックプライマー II とジーセムリンクエースの GC 群、AZ プライマーとジーセムリンクエースの GA 群、AZ プライマーとリライエックスユニセム 2 の RA 群とした。ロカテックによる表面処理 4 種類とシラン処理とレジンの組み合わせの 4 種類をそれぞれ組み合わせ、16 種類の接着強さを求めた結果を図 4 に示す。微小引張剪断接着強さの結果から歯科用ジルコニアはレジメンメントとの接着力は表面の改質や市販プライマーの使用により向上することはできなかった。しかしながら、接着試験において同様の実験環境においてもその値が大きくバラツキ、単に表面改質やプライマーの影響以外の接着因子が存在することが示唆された。図 5 に示すように走査型電子顕微鏡による観察でも、全く表面の処

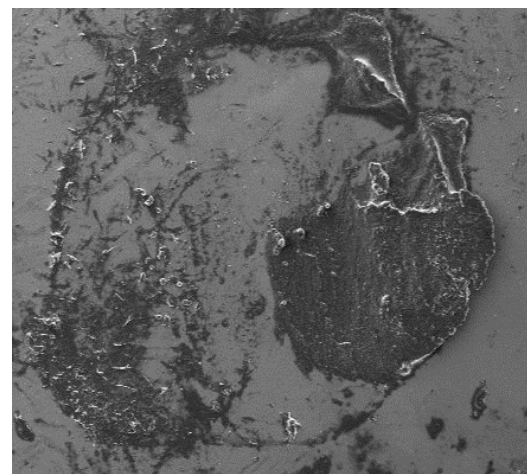


図 5：Control-GN 群の破壊面の SEM 像

理を行っていない場合でもレジメンメント内での凝集破壊を示す部分がみられる一方界面破壊を示す部分ではジルコニア界面が露出し、全く接着していない部分が表れてい

る。図6に示すプライマー処理が行われた群でも界面破壊が生じている部分ではまった

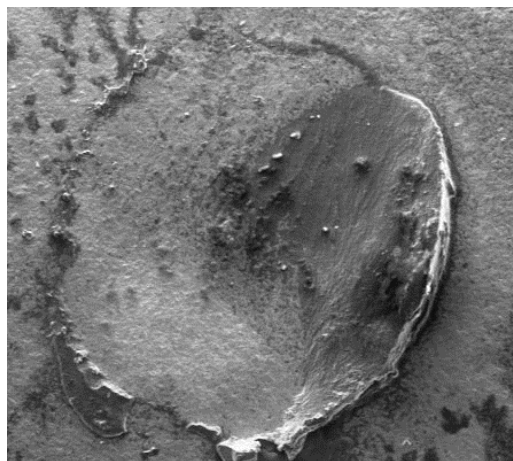


図6：Rocatec-GC群の破壊面のSEM像

くプライマー等の影響が認められず、処理したジルコニアの面が観察されるが、セメント内での凝集破壊を起こしている部分も認められ、Control群との明らかな差は認められなかった。鏡面研磨を施し、表面に何の処理も行っていない場合でも非常に高い接着強さを示す個体も存在する一方、試料作成時に脱離してしまう個体もあることから、今回考えた表面改質、プライマー処理では説明のできない接着機構が働いているものと考察できる。通常、接着力は表面粗さに影響を受けるものとされている。これは、接着面積が表面粗さと密接に関係があるためであるが、今回表面をサンドブラスト処理して表面積を増大させても接着力の向上にはいたらなかった。このことから歯科用ジルコニアへの接着性レジンセメントの接着機構には、ジルコニア自体の表面のコンディションに大きく影響される可能性が示唆された。今後、比較的接着力の強い面と全く接着していない面の比較をおこなうことにより、この接着機構の解明とその応用による合着力の向上が期待できると考える。

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4件)

岡田周策、飯塚純子、松島 大、武村幸彦、杉崎新一郎、向井義晴：歯科用ジルコニアの表面処理に関する研究—シリカ改良型サンドブラスト処理による表面の変化—。第141回日本歯科保存学会秋季大会，2014年10月30-31日，山形テルサ

岡田周策、飯塚純子、松島 大、武村幸彦、杉崎新一郎、向井義晴：歯科用ジルコニアの表面処理に関する研究—シリカ改良型サン

ドブラスト処理による表面の変化—。第49回神奈川歯科大学学会総会，2014年11月29日，神奈川歯科大学

岡田周策、松島 大、武村幸彦、飯塚純子、杉崎新一郎、向井義晴：歯科用ジルコニアの表面処理に関する研究—シリカ改良型サンドブラスト処理によるプライマー処理の可能性について—。第143回日本歯科保存学会秋季大会，2014年11月12-13日，文京シビックホール

松島 大、岡田周策、武村幸彦、飯塚純子、杉崎新一郎、向井義晴：歯科用ジルコニアの表面処理に関する研究—シリカ改良型サンドブラスト処理によるプライマー処理の可能性について—。第50回神奈川歯科大学学会総会，2014年12月5日，神奈川歯科大学

[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]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 周策 (OKADA, Shusaku)

神奈川歯科大学・大学院歯学研究科・講師
研究者番号：00177049