

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：33902

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K11205

研究課題名(和文) 歯磨はジルコニア表面を変化させる

研究課題名(英文) Toothbrushing changes the zirconia surface

研究代表者

鶴田 昌三 (TSURUTA, Shozo)

愛知学院大学・歯学部・准教授

研究者番号：40183488

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：鏡面研磨した歯科修復用ジルコニアは撥水性であるが、(1) 歯磨によって水のぬれ性が向上すること、(2) 673K以上に加熱すると同じく優れたぬれ性を得ることを見出した。加熱試料上は細胞増殖能に優れ、インプラントの前処理として可能であった。XPS分析によると、表面に吸着したカーボン量が歯磨や加熱により減少していた。すなわち、歯磨には加熱と同様にジルコニア表面に吸着したカーボンを除去する働きがあり、このため親水性を獲得することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Although mirror polished dental restorative zirconia is water repellent, we found that 1) there was improved hydrophilicity through with toothbrushing, and 2) excellent wettability was similarly attained when annealing above 673 K. Superior cell proliferation ability on annealed samples was possible as a pretreatment for implants. According to XPS analysis, the amount of carbon adsorbed on the surface was decreased through toothbrushing and annealing. That is, toothbrushing as well as annealing have the function of removing the carbon adsorbed onto the zirconia surface, so it was clarified that hydrophilicity was obtained.

研究分野：歯科理工学

キーワード：ジルコニア 歯磨 親水性 表面 加熱 インプラント カーボン

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) ジルコニアの研磨

補綴用材料としてジルコニアが注目され、クラウンやブリッジ、さらにインプラントに利用されている。口腔内に装着する際には研磨が施され、舌感の向上や食物の停留がなく、審美性に優れた補綴物が必要になる。きわめて硬い材料である所以对合歯の摩耗が懸念されるが、鏡面仕上げされたジルコニアは陶材に比較し对合歯を摩耗することが少ないと報告されている。したがってダイヤモンド砥粒を成分とするポイントやペーストを用いて鏡面仕上げを行っている。

### (2) ジルコニアと歯磨

歯科用ジルコニアはきわめて硬い材料であるので、歯磨により摩耗するとは考えられていなかった。ところが2014年にBafarat [1]はジルコニアが市販歯磨剤で摩耗されることを示した。しかし粗研磨の試料を用いた実験であり、臨床に則した鏡面仕上げは行っていない。我々は鏡面仕上げされた歯科用ジルコニアに歯ブラシ摩耗試験を行い、摩耗の程度を確認した。この際に偶然、試験前は親水性に劣り、撥水性を示す状態から、歯磨後は親水性を獲得し水のぬれ性が向上することを見出した(図1)。このことは歯垢付着を惹起し、補綴物の予後に重大な影響を及ぼすことが懸念された。

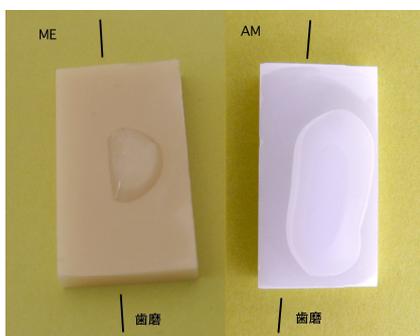


図1 歯磨面の親水性 ME, AM: ジルコニア

## 2. 研究の目的

### (1) 歯磨による表面性状の変化

CAD/CAMを使用したジルコニアによる歯科補綴は今後多くの症例で使用され、広く認知されるものとする。一旦口腔内に装着されたジルコニア補綴物は咬合や食物によって摩耗、腐食しないと認識されているが、ジルコニア補綴物が歯磨によって変化するとすれば、装着後のメンテナンスの方法や、長期にわたり口腔を健康に保つための新しい方策を考慮しなければならない。したがって、ジルコニアへの歯磨によって、親水性を得ることのメカニズムを明らかにする。鏡面研磨用研磨材の検討や表面性状の変化を表面あらかの測定やEPMA、SPMなどにより表面性状を観察し、親水性の程度を測定する。

### (2) 加熱処理による親水性の付与

ジルコニアをインプラントに適用する場合、撥水性であると生体との親和性に影響を及ぼすことが考えられる。研磨されたインプラントに親水性を付与できれば、インプラントへの可能性が増進する。歯磨実験途中に、第二の発見として、加熱処理によって親水性が向上することを見出した。この加熱による親水性の付与を利用して、細胞増殖試験を行い生体適合性を評価する。加えて加熱によるジルコニアの強さへの影響を検討する。

これらのことにより、より良い補綴物やインプラントを口腔内で長期間維持する作成方法やメンテナンス条件を確定する。

## 3. 研究の方法

### (1) 歯磨による表面あらかの変化

歯科用ジルコニアブロックを切断して、メーカー指定の条件で焼成し、通法で研磨後、ジルコニア用研磨剤ZIRCON-BRIGHTで、手指により鏡面研磨を行なった。歯ブラシ摩耗試験機は、BSI5136に準じ滑走距離38mmとし、少量の歯磨剤で試験でき、また歯磨剤の沈殿を歯ブラシの滑走部分に集中するように試料保持部分を改良している。ISO11609に準じRDA値100のピロリン酸カルシウムとカルボキシメ

チルセルローズ液からなる歯磨剤を使用して、荷重3.5N、90ストローク/分の条件で6万回の歯磨実験を行ない、表面あらしの変化を観察した。

## (2) ジルコニアの短時間加熱処理

上記実験の試料の作製には、ジルコニアを高温電気炉を使用して焼成した後、ダイヤモンド研磨剤を使用して鏡面研磨を行っている。ぬれ性を焼成後から鏡面研磨まで操作毎に測定したところ、焼成直後のぬれ性はきわめて優れていた。ところが研磨をすすめると次第にぬれ性が劣ってくるのがわかった。このため研磨された表面になんらかの物質が付着し、歯磨はこの物質を取り去るのではないかと考えた。例えばジルコニア表面に炭素が付着したのなら、加熱すれば離脱すると考えた。そこでジルコニアへの短時間加熱処理を提案した。

接触角計を使用して、加熱処理温度、ぬれ性の経時変化、保存環境、研磨の影響、水滴を乾燥させる方法の影響を調べた。

## (3) 加熱処理と細胞増殖能

上記実験により400℃以上10分間係留で優れたぬれ性を得たので、インプラント材料の前処理として応用するため、700℃で加熱処理した試料上に細胞を培養し、加熱処理が細胞増殖能に与える影響を検討した。

培養細胞は、マウス繊維芽細胞由来L929細胞（以下L929）およびマウス頭蓋骨骨芽細胞様細胞由来MC3T3-E1細胞（以下MC3T3）の二種類の細胞を用いた。

## (4) ジルコニア表面のXPS分析-700℃加熱と歯磨の比較

XPS分析により、構成元素の化学結合状態を検討した。加熱処理や歯磨処理のジルコニア表面への作用を解明することを試みた。

表面の炭素量やZrおよび構成元素の化学結合状態を、結合エネルギースペクトルを測定し評価した。

あわせてオレイン酸へのぬれ性を測定した。

## (5) ジルコニア用研磨材成分とジルコニアの強さの評価方法

### ジルコニア用研磨材の熱分析

ジルコニアを鏡面研磨するためにダイヤモンド砥粒含有研磨材ペーストが使われる。加熱した際にペーストが残留することが懸念されたので、TG-DTAを使用してペーストの熱分析を行った。市販ジルコニア用研磨材としてZIRCON-BRITE、一般金属用研磨材としてGreen Rouges（青棒）を使用した。脂質としてトリステアリンを使用した。

### シャルピー衝撃強さ試験

加熱した際の強さへの影響を検討するためシャルピー衝撃試験で評価することを試みた。日本セラミック協会規格JCRS202-1994に準じて、市販ジルコニア、焼成型コバルトクロム合金、CAD/CAM用PMMA、PEEKの試料を作製した。1.96Jの仕事量を付与するシャルピー衝撃試験機を使用して試験した。

### 圧縮強さ測定法

歯科用硬質石こうの日本工業規格(JIS T 6605)は1954年に制定され、これまでにたびたび改正された。2016年にJIS T 6604とともに石こうの規格は一つにまとめられ、JIS T 6600に置き換えられた。

現行JISと旧JISでは圧縮強さの試料寸法が異なる。このためジルコニアインゴットの強さを測定する場合への影響を硬石こうをサンプルとして測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 歯磨による表面あらしの変化

歯磨試験後、試料表面に水滴を垂らすと、歯磨面の部分が水のぬれが良く、研磨面との差が観察された。

SPMによる表面あらしを観察したところ、鏡面研磨面と歯磨面には差は明瞭ではなかった。

(図2)

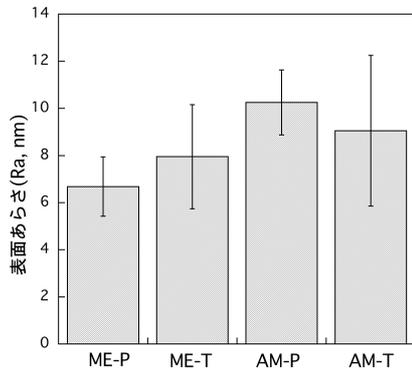


図2 SPMによる表面あらさ ME, AM: ジルコニア、P: 鏡面研磨面、T: 歯磨面

### (2) ジルコニアの短時間加熱処理

400 以上の加熱処理で10° 以下の接触角を示した。(図3)

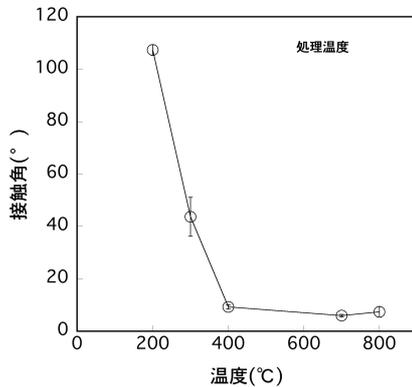


図3 処理温度と接触角

空中で保管すると10日後には加熱処理前の接触角に戻った。水中に保管すると接触角は増加するが、空中に比較し緩やかだった。

リン酸、生理食塩水、コロイダルシリカなど各種の保存液に保管すると1日後には増加し、その後ほぼ同じ値を維持した。

研磨装置による研磨に加えて、ダイヤモンド研磨材でさらに研磨を行なった場合、この操作により接触角は増加した。これら研磨した試料は20日後には同じ値を示した。

測定時の水滴の乾燥方法としてのキムワイブによる清拭により瞬時に接触角は増加した。

### (3) 加熱処理と細胞増殖能

700 処理試料は1、2日後において非加熱処理試料(Control)とプレートに直接播種試料(Well)と有意な差はみられなかった。しかし3日後には700 は他の試料より有意に高い値を示した(図4)。3日後の細胞形態では700 とControlともに細胞骨格はよく発達していた。加えて700 のほうが細胞密度が高かった(図5)。MC3T3はL929よりもコンフルエントに達するまでに時間を要するため、10日後まで計測した。MC3T3細胞の2日から10日後の吸光度では日数により増減があるが、L929と同様に700 がControlより高い値を示した。

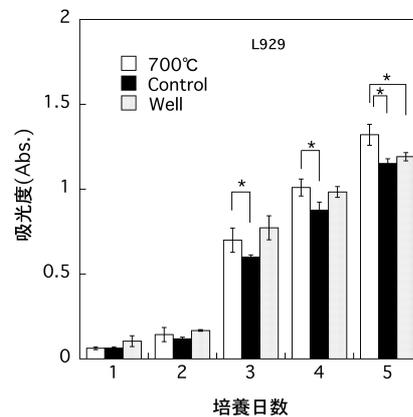


図4 L929細胞の増殖能 \*: p<0.05

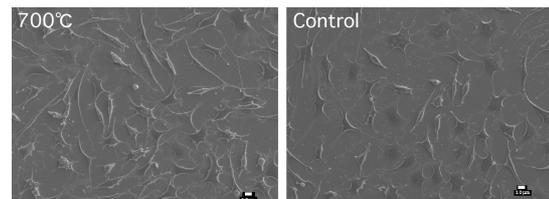


図5 3日後のL929細胞

### (4) ジルコニア表面のXPS分析-700 加熱と歯磨の比較

ワイドスキャン分析により表面に存在する元素の定性と定量を行った(図6)。ナロースキャン分析により元素の化学状態を特定した(図7)。

加熱試料は超親水性を示すが、オレイン酸へのなじみは少なかった(図8)。加熱により表面に吸着した炭素量が減少することによると考える。この炭素量はNoroら[2]、Watanabeら[3]のプラズマ処理やUV処理よりも少なか

った。さらにNoroら[2]、Watanabeら[3]、および水熱処理を行ったSatoら[4]はO1sピークサイドにOH基を同定しているが加熱試料では明らかではなかった。加熱試料においてZr、Y、Oの化学シフトが生じており(図7)、これらの元素の結合エネルギーが小さくなることから、酸素欠損や価数変化などのジルコニア自体の変化が生じている。歯磨試料では蒸留水とオレイン酸と接触角がほぼ同じだった(図8)。

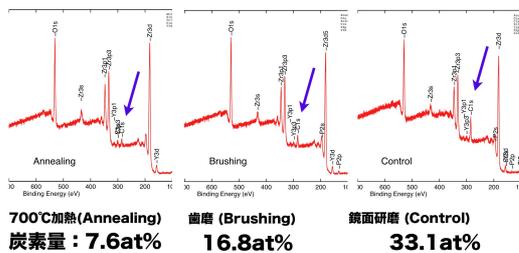


図6 XPSスペクトルと炭素量  
矢印はC1sピーク

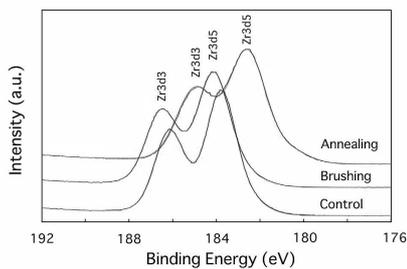


図7 Zrの結合エネルギー

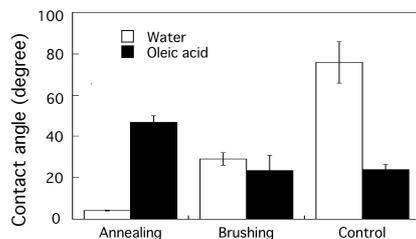


図8 加熱・歯磨・鏡面研磨のぬれ性

吉成[5]は口腔内に装着されたジルコニア表面の汚れを報告し、バイオフィルムの形成はチタンとほぼ同じとしている。歯磨試料が特有のぬれ性を示すことから、口腔内の色素やタンパク吸着に歯磨が関与していると推察する。

以上のように表面に吸着した炭素量が減少すると親水性が増す。加熱処理はZrの化学結合

状態を変化させ、歯磨処理は化学結合状態を変化させずに炭素量を減少させた。短時間加熱はジルコニアの組織適合性を向上させる表面処理として有望である。また歯磨によりジルコニア表面のぬれ性が変化し、化学物質が吸着しやすくなると考える。

#### (5) ジルコニア用研磨材成分とジルコニアの強さの評価方法

##### ジルコニア用研磨材の熱分析

ジルコニア用研磨材は50 程度で軟化し、220 で燃え始め、600 では蒸散した。ジルコニア用研磨材は青棒とトリステアリンより低い温度で軟化し焼却された。赤外分光分析では青棒とトリステアリンは全く同じスペクトルであるが、ジルコニア用研磨材は脂質よりもワックスに類似していた。

ジルコニア用研磨材は10 μm以上のダイヤモンド粒と10 μm程度のアルミナおよび微細なアルミナの凝集した粒が観察された。このためジルコニア用研磨材は700 以上ならば確実に消失する。砥粒のダイヤモンドとアルミナは焼却した場合に、もしも残存しても付着性がないので、簡単に除去できる。

##### シャルピー衝撃強さ試験

加熱によるジルコニアの機械的性質への影響を検討するため、シャルピー衝撃試験に着目した。近年ジルコニア修復物が応用されるにしたがい、破折やチッピングが報告されてきている。このため通常の曲げ試験では得られない衝撃強さを測定した。市販ジルコニア二種をCAD/CAM用コバルトクロム合金、PMMA、PEEKと比較したところ、ジルコニアはコバルトクロム合金よりも明らかに弱く、PEEKより弱くPMMAよりは強いというきわめて低い衝撃強さを示した。大きな曲げ強さを有しているジルコニアといえども、衝撃に弱いことが明らかになった。

##### 圧縮強さ測定法

圧縮強さは旧JISの30mm高さに比較して、現行JISの40mm高さの方が20%程度大きな値となった。試料内部に生じる引張応力に、同じ径ならば高い試料は抵抗できるためと推察する。

#### <引用文献>

- [1] Bafarat D: Zirconia ceramic surface alterations following toothbrushing with different dentifrices. Thesis of State University of New York at Buffalo: ProQuest; 2014. No.1553023.
- [2] Noro and others.: J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2013; 101B issue2: 355-363.
- [3] Watanabe and others.: Dent Mater J 2012; 31(5): 806-814.
- [4] Sato and others.: JCS-Japan 2010; 118(6): 508-510.
- [5] 吉成: 歯界展望 2016; 127(1): 110-115.

#### 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2件)

Tsuruta S, Iwata J, Okada R, Mizuno M, Uematsu Y, Aimu K, Kawai T: Thermal analysis of dental polishing paste for zirconia. Aichi Gakuin Dent Sci 2017; 30: 29-32.

鶴田昌三, 朝倉正紀, 長瀬喜則, 水野正宣, 植松康明, 河合達志: 歯科用硬質石こうのJISと公示性質. 愛院大歯誌 2017; 55(1): 19-25.

##### [学会発表](計6件)

鶴田昌三, 岩田純士, 水野正宣, 植松康明, 河合達志, 山本伊一郎: 短時間加熱処理によるジルコニアのぬれ性の向上(第3報) 歯磨との比較. 第70回日本歯科理工学会学術講演会, 2017.

鶴田昌三, 川瀬真由, 水野正宣, 植松康明, 河合達志, 山本伊一郎: 短時間加熱処理によるジルコニアのぬれ性の向上(第2報) 細胞増殖能. 第69回日本歯科理工学会学術講演会, 2017.

Tsuruta S, Mizuno M, Uematsu Y, Kawai T, Kurita S, Yamamoto I: Charpy impact test using single-edge notched zirconia specimens. IDMC2016, 2016.

鶴田昌三, 水野正宣, 植松康明, 岩田純士, 河合達志, 山本伊一郎: 短時間加熱処理によるジルコニアのぬれ性の向上. 第67回日本歯科理工学会学術講演会, 2016.

岩田純士, 植松康明, 富野雅史, 鶴田昌三, 林 達秀, 河合達志, 伴 清治: CAD/CAM用歯科材料の化学的耐久性評価. 第65回日本歯科理工学会学術講演会, 2015.

鶴田昌三, 朝倉正紀, 水野正宣, 河合達志: 歯科用硬質石こうのJIS規格と公示値. 愛知学院大学歯学会第86回学術大会, 2015.

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

鶴田 昌三 (TSURUTA, Shozo)  
愛知学院大学・歯学部・准教授  
研究者番号: 40183488

##### (2)研究分担者

伴 清治 (BAN, Seiji)  
愛知学院大学・歯学部・非常勤講師  
研究者番号: 10159105

##### (4)研究協力者

岩田 純士 (IWATA, Junji)  
川瀬 真由 (KAWASE, Mayu)  
鈴木 崇由 (SUZUKI, Takayuki)  
安藤 正彦 (ANDO, Masahiko)