

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：32667

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17194

研究課題名(和文)ジルコニアと陶材間における結合様式と結合強度および新たな内部構造解析

研究課題名(英文) Bonding mode and bond strength between zirconia and porcelain and new internal structural analysis

研究代表者

小澤 誠 (Ozawa, Makoto)

日本歯科大学・新潟生命歯学部・非常勤講師

研究者番号：20610265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：ジルコニアと陶材間の化学的結合状態を詳細に解析し、結合強さの向上と安定の得られる焼成条件を追求することで、補綴装置製作時の新しい焼付方法を確立することを目的とした。陶材の焼成温度を4種類(950, 1050, 1100, 1150)とし、FE-SEMによる焼付界面の化学分析、3点曲げ試験による接着強度、焼成温度の違いによるジルコニア試料の変形といった3項目について比較検討を行った。本研究においてジルコニアと陶材の焼付界面では化学結合の可能性があり、陶材の焼成温度については1100℃で安定した結合強さが得られる可能性があることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジルコニアと陶材間の化学的結合状態を詳細に解析し、結合強さの向上と安定の得られる焼成条件を追求することで、補綴装置製作時の新しい焼付方法を確立することを目的とした。科学結合に關与する元素を特定し、その科学結合組成を解析することで、より強固な結合が得られるように陶材の成分改変を試みるのが可能となったり、従来の焼結温度よりより良い焼結温度がどのような影響を及ぼすかなど、ジルコニアと陶材の焼付機構の構造改変の一助となり得る。このことは、オールセラミッククラウンにおけるジルコニアと陶材の結合強度の向上や口腔内での長期安定に寄与することができ、極めて予知性の高い歯冠修復が可能となると考えている。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to establish a new baking method when manufacturing a prosthetic device by analyzing the chemical bonding state between zirconia and porcelain in detail and pursuing the baking conditions that improve bond strength and ensure stability. With four types of porcelain firing temperatures(950, 1050, 1100, 1150), FE-SEM was used to perform a chemical analysis of the firing interface, a three-point bending test for adhesive strength, and three items of deformation of zirconia samples due to differences in firing temperature. In this study, it was suggested that chemical bonding may occur at the baking interface between zirconia and porcelain, and stable bonding strength may be obtained at a porcelain firing temperature of 1100°C.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：ジルコニア 焼付界面 陶材 FE-SEM

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年ジルコニアは、CAD/CAM 技術の向上により精密な加工が可能となり、ジルコニアフレームに陶材を焼成した修復法が、審美修復を目的として臨床応用されているが、陶材の破折や剥離に遭遇することがある。様々な原因が考えられるが、この原因の一つに、陶材の焼付界面での結合が不十分であることが考えられるが、焼付強さの報告は多いが焼付界面の化学的な分析はほとんどなく、十分な解明がされていない。

研究代表者らは、以前の研究でジルコニアと陶材の焼付界面に酸素による化学結合の存在を明らかにした。この研究で、酸素のみが陶材側からジルコニア側に偏位しており、化学結合の存在の可能性が示唆されたが、この酸素の偏位や化学結合の状態にはまだ不明な点が多いのが現状であった。化学結合に関与する元素を特定し、その化学結合組成を解析することと同時に、酸素の偏位を誘発することで、より強固な結合が得られるように陶材の成分改変を試みるのが可能となり、ジルコニアと陶材の焼付機構の構造改変の一助となり得る。このことは、オールセラミッククラウンにおけるジルコニアと陶材の結合強度の向上や口腔内での長期安定に寄与することができ、極めて予知性の高い歯冠修復が可能となると考えている。

### 2. 研究の目的

ジルコニアと陶材間の化学結合状態を詳細に解析するとともに結合強さの向上と安定の得られる焼成条件を追求し、補綴装置の新しい焼付方法を確立することで、長期安定性に優れた補綴装置の臨床応用を喚起することである。

### 3. 研究の方法

#### (1) 研究器材、試料の製作

使用材料はジルコニアフレームとしてイットリア添加部分安定化型ジルコニア (3Y-ジルコニア、日本ファインセラミックス) を用い、焼付用陶材としてボディー陶材 (ビンテージ ZR, 松風) を用いた。

化学分析を行う試料は、ジルコニアフレームを焼結後、陶材築盛面を #1000 のエメリーペーパーで研磨し、超音波洗浄して仕上げた。陶材をメーカー推奨の焼成スケジュールで焼成し、自然放冷して分析試料 (コントロール) とする。また、以前発表した研究から、酸素が関与した化学結合の可能性が示唆されており、酸素拡散は温度に依存することから拡散が生じやすいように焼成温度を 950°C、1050°C、1100°C、1150°C とした。化学分析用試料はジルコニア試料を 8×3×0.5mm で製作し、その一端に 4×3×1.2mm でポーセレンを築盛し各 3 個製作した。接着強さを分析するための曲げ試験試料は ISO 9693 に準拠してジルコニアフレームを 25×3×0.5mm、陶材は加重点直下に 8×3×1.2mm となるように築盛・焼成し、曲げ試験の試料を製作した。陶材は化学分析と同様にメーカー推奨の焼成スケジュールをコントロールとして、950°C、1050°C、1100°C、1150°C としたものを製作した。試料は各 12 個製作した (図 1)。



図 1 試験試料

#### (2) 焼付界面の分析

観察用断面作成のため、イオンミリング (IM4000Plus, 日立ハイテクノロジーズ) による調整を行った。加速電圧 4.5kV, ミリング時間 3 時間にて行った。ミリング加工で出した断面について FE-SEM (JSM-7800F Prime, 日本電子) による元素マッピング分析を行った。測定条件は加速電圧 15.0kV, 倍率 10000 倍にて行った。焼成温度の違いにより、接着界面の接合状態にどのような変化が生じているか観察した。

#### (3) 接着強さの比較

万能試験機 (AG-250kNI, 島津製作所) を使用し 3 点曲げ試験を行った。テストスパン 20mm, クロスヘッドスピード 1.5mm/min にて、ジルコニアと陶材における接着強さを測定した。統計分析は統計解析ソフト (SPSS 25.0, IBM) を使用し分散分析を行った。

#### (4) 焼成温度の上昇によるジルコニアフレームの変形

焼成温度を変えることでジルコニアフレーム自体が変形する可能性があることから、形態的

な評価を行う必要がある。焼成前後のジルコニアフレームをマイクロCTにより STL データ化し、焼成前後で重ね合わせを行い形態に変形がないか評価を行った。評価には Geomagic Control (3D Systems) を使用して行った。陶材の焼成を行わない面を基準面として中央部より 4mm 間隔の合計 7 箇所を計測点とした。焼成前後の STL データをソフト上で正確に重ね合わせ、焼成前後で基準面がどう変形しているかで評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 接着界面の化学分析

FE-SEM を用いた EDX による化学分析の結果では、いずれの試料においても主成分や添加物であるジルコニウム、イットリウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、カリウムの元素拡散は認めなかった。しかし、ケイ素と酸素は焼成温度の違いにより特異的な変化が生じており、950°C ではオペーク陶材内のジルコニア含有の少ない部位でケイ素のジルコニア内への 0.5  $\mu\text{m}$  程度の微弱な元素拡散を認めた (図 2)。1050°C ではオペーク陶材内のジルコニア含有の少ない部位でケイ素のジルコニア内への 0.2  $\mu\text{m}$  程度の微弱な元素拡散を認めた (図 3)。1100°C ではオペーク陶材内のジルコニア含有の少ない部位でケイ素のジルコニア内への 0.1~0.2  $\mu\text{m}$  程度の微弱な元素拡散を認めた (図 4)。1150°C ではジルコニア内へのケイ素の元素拡散は認めなかった (図 5)。また酸素については、950°C、1050°C、1100°C において、ジルコニア表層の焼付界面から 0.5  $\mu\text{m}$  程度に酸素含有の多い層の形成を認めた。1150°C ではオペーク陶材内のジルコニア含有の少ない視野のジルコニア表層では焼付界面から 0.2~0.3  $\mu\text{m}$  程度で酸素含有の多い層の形成を認めた。このことからジルコニアと陶材の焼付界面では、SI-O-Zr が関与する結合の可能性も示唆できるが、本研究では結合組織状態を分析しているわけではないため、今後の研究でさらに明らかにする必要がある。

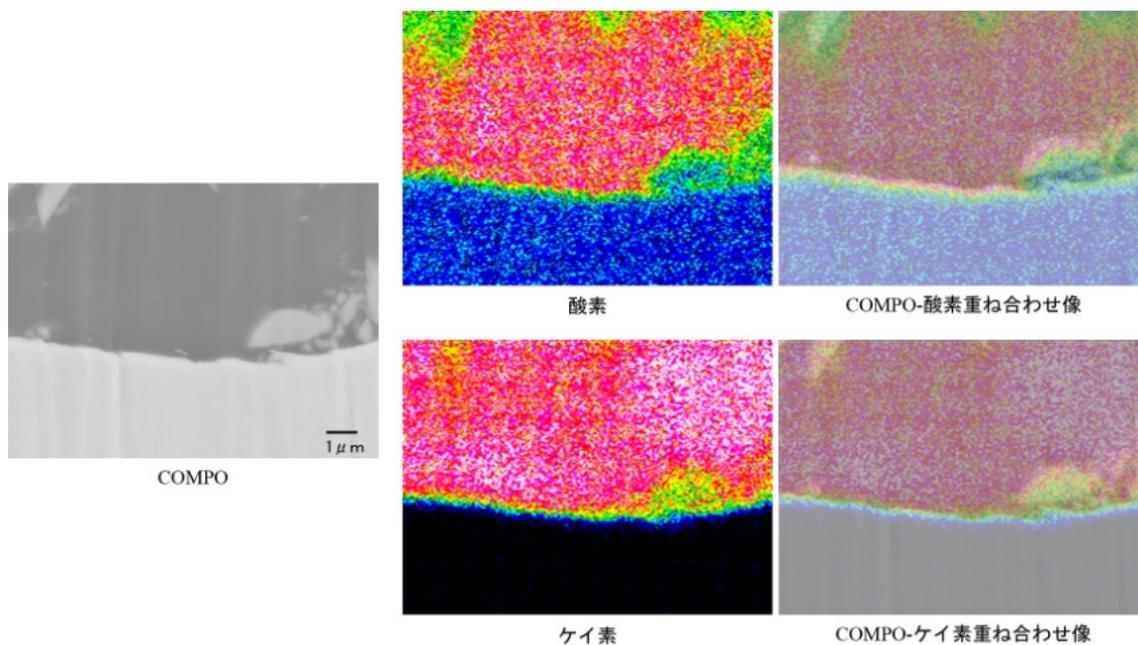
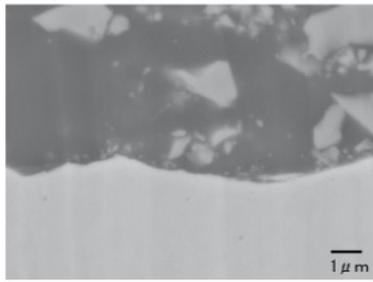
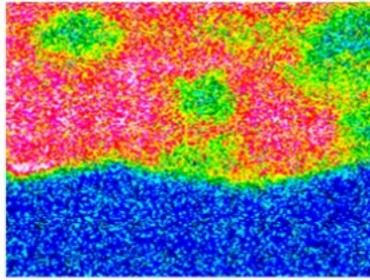


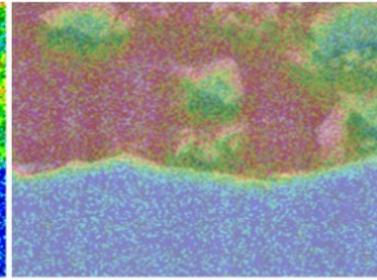
図 2 FE-SEM 分析 (950°C)



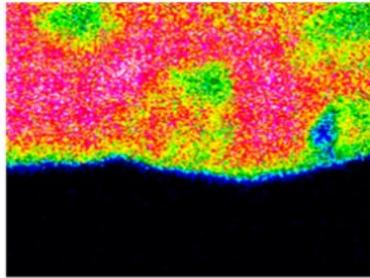
COMPO



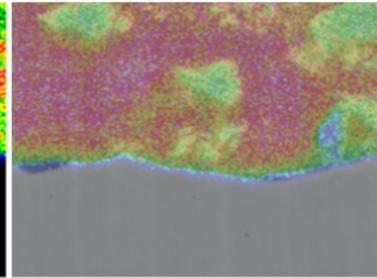
酸素



COMPO-酸素重ね合わせ像

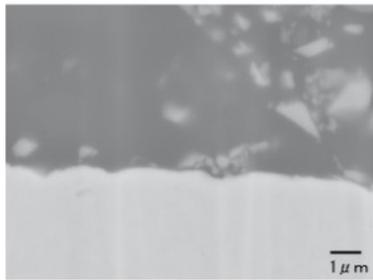


ケイ素

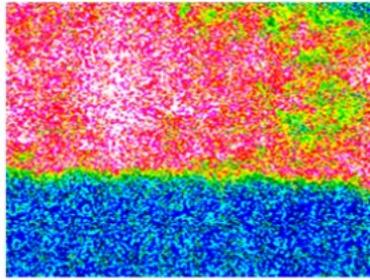


COMPO-ケイ素重ね合わせ像

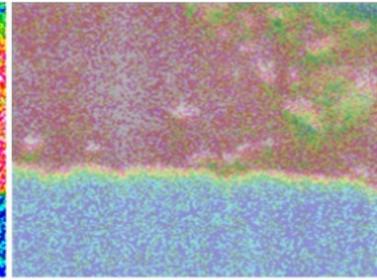
図 3 FE-SEM 分析(1050°C)



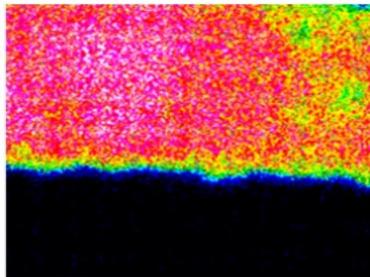
COMPO



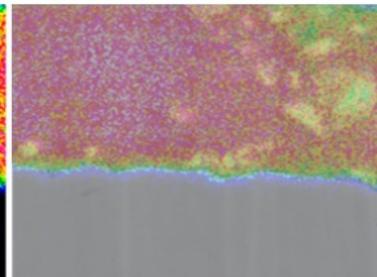
酸素



COMPO-酸素重ね合わせ像



ケイ素



COMPO-ケイ素重ね合わせ像

図 4 FE-SEM 分析(1100°C)

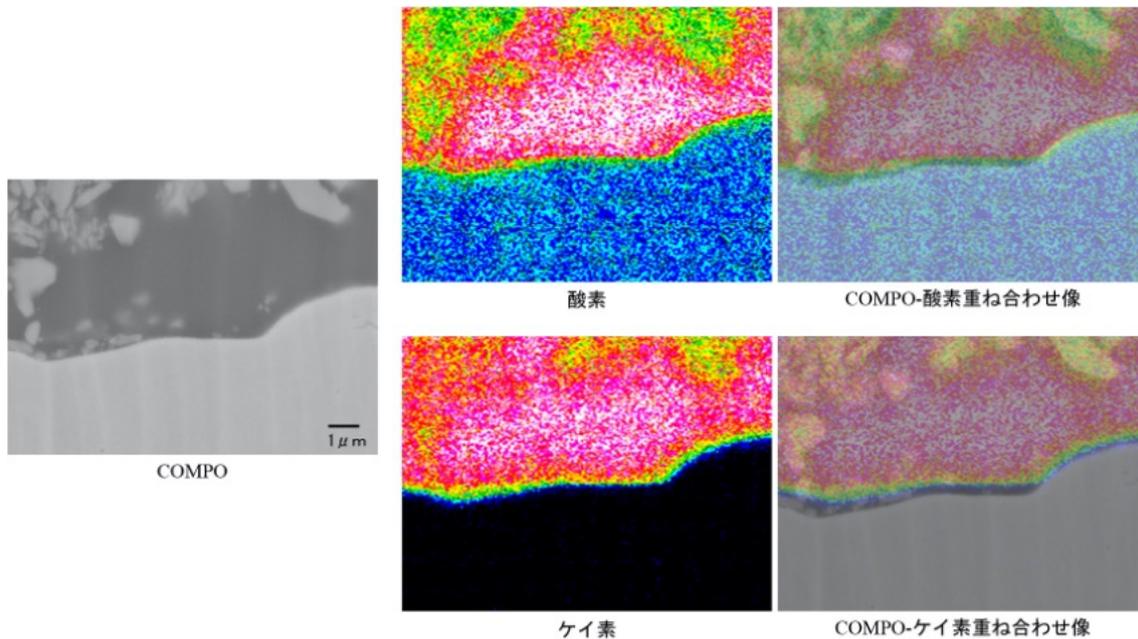


図 5 FE-SEM 分析(1150°C)

### (2) 3点曲げ試験

いずれの条件間でも接着強さに有意差は認められなかったが、1100°Cではばらつきが大きい傾向があったが各条件での有意差は認められなかった(図 6)。

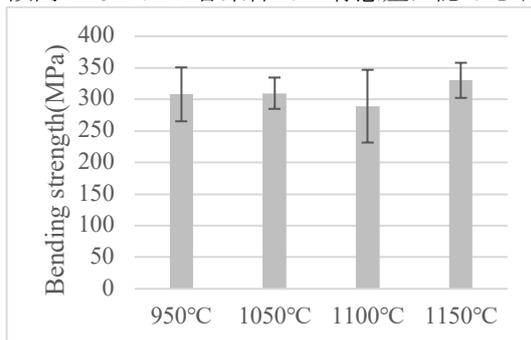


図 6 3点曲げ試験結果

### (3) ジルコニアフレームの変形

各焼成条件で概ね中央部分が陶材築盛側に反るような変形を示した(図 7)。中央部分が陶材焼成方向に移動し、両端はプラス方向に反るような変形する傾向が認められたが、1150°Cの焼成条件では、変形が不規則な傾向が認められた。

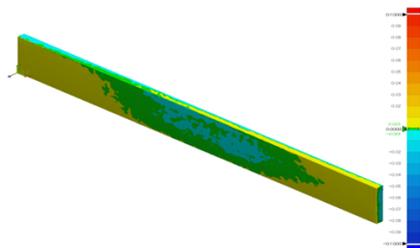


図 7 一般的な重ね合わせ画像

### まとめ

本研究結果より、1100°Cはばらつきが大きいこと、1150°Cでは化学分析でのケイ素の元素拡散がなかったこと、および酸素含有層の形成が少ないことから、高温焼成による陶材の変性が生じジルコニアフレームの変形を強くさせた可能性も考えられる。本研究においてジルコニアと陶材の焼付界面では化学結合の可能性があると、陶材の焼成温度については950°C～1050°Cの間で安定した結合強さが得られる可能性があることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----