

平成23年 5月 12日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20592263

研究課題名(和文)

ジルコニア表面に発現するマルテンサイト型相変態は接着力を低下させる

研究課題名(英文) Martensite phase transformation on zirconia would decrease adhesive strength with resin cement

研究代表者

丸尾 幸憲 (MARUO YUKINORI)

岡山大学・岡山大学病院・講師

研究者番号：60314697

研究成果の概要(和文)：最近の審美歯科治療で使用されるジルコニア材料の表面には、応力が集中した時や小さな亀裂が生じた時にそれらを緩和することができる機能がある。これは、ジルコニアがマルテンサイト相変態と呼ばれる相構造の変化によってもたらされる。本研究課題はジルコニア表面に生じたマルテンサイト相変態が歯科用レジンセメントの接着性に与える影響について検討した。その結果、ジルコニア表面に発現するマルテンサイト相変態は接着力を増大させる可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：Zirconia ceramics are recently used for esthetic prosthetic treatment. Yttria-stabilized zirconia can relieve a stress concentration or microcrack development on its surface, and that can be brought by martensitic phase transformation. This research project was examined the influence of martensitic phase transformation on the bond strength between zirconia and luting agent. As a results, the martensitic phase transformation on zirconia surface would increase the bond strength.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：ジルコニア, 相変態, 接着力, レジンセメント, レーザー, マルテンサイト

## 1. 研究開始当初の背景

近年、患者の審美性に対する要求の高度化

や歯科治療における金属アレルギーの問題などからハイブリッドセラミックスあるいはセ

ラミックス材料を使用したメタルフリーによる補綴物の使用機会が増加している。なかでもシリカ系ガラスやアルミナに比べて高い強度および靱性を有するイットリア系正方晶ジルコニアがCAD/CAM技術の発展により臨床応用され始め、このジルコニアコーピングを用いることで従来適応が困難とされていた臼歯部やブリッジに対しても適用可能となってきた。

純粋なジルコニアは、温度により単斜晶、正方晶、立方晶の3つの結晶構造を持ち、室温では単斜晶に属しているが、高温になるにつれ正方晶、立方晶に相転移する。このうち単斜晶⇄正方晶との間の変態はマルテンサイト相変態であることが知られており、このマルテンサイト相変態では約4の体積膨張と16%の剪断変形を生じるとともに、正方晶から単斜晶への相変態は強度低下を招来する。また、水分存在下では、低温においても相変態が進行するとの報告もみられる。一方、オールセラミック修復のコーピングやフレームワークに用いられる部分安定化ジルコニアは、ジルコニアイオンの位置にイットリアを置換固溶し、機械的特性を向上させるとともに、表層のジルコニアにクラックが生じた際、亀裂先端周囲の正方晶ジルコニアが高い応力集中により単斜晶へのマルテンサイト型相変態シフトプロセスゾーンを形成する。この際の体積膨張に伴うひずみエネルギーがプロセスゾーンウェイク中に蓄積し、クラックの進展を防止する応力誘起相転移機構を有している。

ジルコニアの接着については、MDP、4-META、MAC10などの機能性モノマー、MEPSなどの金属プライマーあるいはリン酸やフッ化水素酸などの化学的な被着面処理が有効であるものの、ロカテックあるいはサンドブラストなどの機械的な被着面処理も不可欠である報告されて

いる。特に、サーマルサイクル負荷に対しては化学的な被着面処理では十分でなく、サンドブラストを主とした機械的な被着面処理が必要であると報告されている。しかし、機械的処理によってジルコニア表面におけるマイクロクラックの発生が危惧されるとともに装着後の咬合圧などの機能時にジルコニア表面のマイクロクラックが進展する可能性がある。この際に応力誘起相転移機構を有する部分安定化ジルコニア表面では、これに起因したマルテンサイト型相変態が生じることによってクラックの伸展が防止されるものの、マルテンサイト型相変態によってレジンセメントとの界面におけるジルコニアが正方晶から単斜晶に転移する。この接着界面における相転移がレジンセメントとの接着強さに対して影響を及ぼす可能性が考えられるもののこの点について検討を加えた研究は現在のところみられない。したがって、ジルコニアコーピングを使用した補綴物を装着し、長期間機能させるためには、ジルコニア表面に生じるマルテンサイト型相変態がレジンセメントとの接着強さに及ぼす影響について解明することが急務であると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では部分安定化ジルコニアに対する機械的 surface 処理あるいは咬合圧などの機能圧により生じるマイクロクラックあるいはその伸展に対する応力誘起相転移機構がレジンセメントとの接着強さを低下させるという仮説を立証するため①ジルコニア表面に対してパルスレーザー・アブレーション法を用いてマルテンサイト型相変態を固有する合成被膜を形成する。②パルスレーザー・アブレーション法により形成した合成被膜、サンドブラスト処理あるいはロカテック処理後の表面および無処理の結晶構造解析を行う。③パルスレ

レーザー・アブレーション法により形成された合成被膜形成後、サンドブラストあるいはロカテック処理後のジルコニアを対象としてレジメンメントとの接着強さならびにSEM像を観察する。以上のことにより、部分安定化ジルコニアコーピングを使用した補綴物の長期安定性に対するマルテンサイト型相変態の影響を明確にする。

### 3. 研究の方法

ジルコニアには、#320の耐水ペーパーを用いて研磨したイットリア安定化ジルコニア

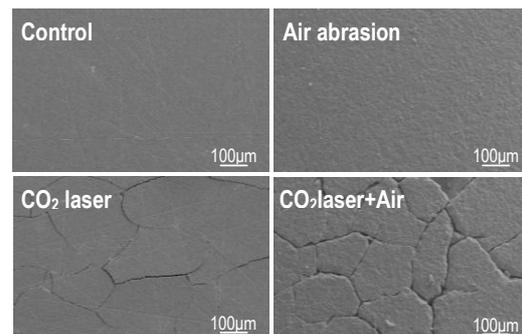
( $ZrO_2$ :94%,  $Y_2O_3$ :5%)を用いた。その表面は#320の耐水ペーパー (Struers A/S, Rodovre, Denmark) による研磨を行うことによって規格化した。表面処理としては、50  $\mu$ mのアルミナ (Perlablast® micro, BEGO, Bremen, FRG) による5秒間のサンドブラスト処理 (0.4Mpa, Hi-Blaster III, 松風, 京都),  $CO_2$ レーザー (ジーシーナノレーザーGL-II, GC, 東京) による60秒間照射,  $CO_2$ レーザー照射後サンドブラスト処理および無処理の4種類とした。なお,  $CO_2$ レーザーの照射モードはノーマル発振の連続照射とし, 出力は6, 7, 8, 9および10Wとした。また,  $CO_2$ レーザーの照射時間による影響を調べるために, 8Wについて45および90秒間照射を設定した。

各表面処理後, 被着面を96%のイソプロパノールを用いた清掃およびセラミックプライマー (GC) 処理後, テフロンモールドを用いて接着性レジメンメント (リンクマックス, GC) を試料の表面に築盛 ( $\phi$  3.6mm $\times$ 2mm) した。なお, 無処理のうちの1群にはセラミックプライマー処理を行った。37°Cの蒸留水中に24時間浸漬後, 万能試験機 (オートグラフ DCSC-2000, 島津, 京都) を用いて剪断接着力を測定 (クロスヘッド・スピード: 0.5 mm/min) した。各実験群間の有意差検定をOne way

ANOVAおよびStudent-Newman-Keuls法を用いて ( $P < 0.05$ ) 行った。また, 各被着面処理後のジルコニア表面を走査電子顕微鏡 (DS-720, TOPCON Corp, 東京) を用いて表面形態観察を行った。

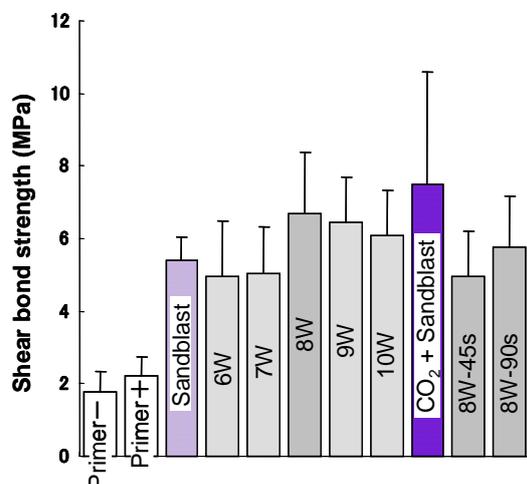
### 4. 研究成果

各表面処理後のジルコニア表面は, サンドブラスト処理によって微細な凹凸構造が見られるのに対して,  $CO_2$ レーザー処理によってジルコニア表面にはマイクロクラックの出現を認めた。また,  $CO_2$ レーザー処理後にサンドブラスト処理を行った場合には,  $CO_2$ レーザー単独処理で見られたマイクロクラックの辺縁部分が除去されるとともにマイクログループ様の形態を示した。



ジルコニアと接着性レジメンメントの剪断接着強さは, サンドブラスト処理によって無処理に比べて有意に増加するとともに, 無処理ではすべての試料で界面破壊を示していたが, サンドブラスト処理では混合破壊を示す場合がみられた。一方,  $CO_2$ レーザー処理後の剪断接着強さは, サンドブラスト処理に比べていずれの出力についても有意差を示さないものの, 8W以上ではサンドブラスト処理に比べて大きな値を示した。また, 混合破壊を示したサンプル数はサンドブラスト処理のそれに比べて増加した。8Wにおける照射時間の影響については60秒間照射に比べて45および90秒照射のいずれも有意差を示さないものの低い値を示した。 $CO_2$ レーザー処理後にサンドブ

ラスト処理を行った場合にはサンドブラストのみあるいはCO<sub>2</sub>レーザーのみの処理に比べて有意差を示さないものの高い値を示すとともに全ての試料が混合破壊を示した。



このようにジルコニア表面に対するCO<sub>2</sub>レーザー照射は接着性レジンセメントとの接着に有効な方法であることが示唆された。

#### 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7件)

- ①入江正郎、玉田宜之、丸尾幸憲、西川悟郎、鈴木一臣、試作合着用レジン添加型グラスアイオノマーセメントの接着性と曲げ特性、接着歯学、査読有、28巻、2011、115-120
- ②Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Oka M, Hara T, Suzuki K, Minagi S, Stress distribution prevents ischaemia and bone resorption in residual ridge, Arch Oral Biol, 査読有, 55, 2010, 873-878
- ③Irie M, Maruo Y, Nishigawa G, Suzuki K, Watts DC, Physical property of dual-cured luting-agents correlated to early no interfacial-gap incidence with composite inlay restorations, Dent Mater, 査読有, 26, 2010, 608-615

④Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Oka M, Yoshihara K, Minagi S, Nagaoka N, Yoshida Y, Suzuki K, Ultrasonic cleaning of silica-coated zirconia influences bond strength between zirconia and resin luting material, Dent Mater J, 査読有, 27, 2008, 842-848

⑤Irie M, Maruo Y, Nishigawa G, Suzuki K, Watts DC, Class I Gap-formation with Highly-viscous Glass-ionomer Restorations Minimized by Delayed Polishing, Oper Dent, 査読有, 33, 2008, 196-202

[学会発表] (計17件)

- ①Irie M, Tamada Y, Maruo Y, Nishigawa G, Oka M, Minagi S, Suzuki K, Watts DC, Early No Interfacial-Gap Incidence vs. Flexural Modulus with Injectable Composites, The 89th General Session & Exhibition of the IADR, 2011年3月16-19日, San Diego
- ②入江正郎、玉田宜之、丸尾幸憲、西川悟郎、鈴木一臣、レジンセメントの硬化初期におけるジルコニアと歯質との接着強さについて、第29回日本接着歯学会学術大会、2011年2月5、6日、岡山
- ③Nishigawa G, Maruo Y, Oka M, Tamada Y, Yoshihara K, Minagi S, Irie M, Suzuki K, Sandblasting alumina affects adhesion and bending properties of resin cement. The 39th Annual Meeting of the AADR, 2010年3月3-6日, Washington DC
- ④入江正郎、玉田宜之、丸尾幸憲、西川悟郎、鈴木一臣、レジンセメントの硬化初期および長期サーマルサイクル負荷後のジルコニア(ナノジルコニア)に対する接着強さと曲げ特性について、第28回日本接着歯学会学術大会、2010年1月23、24日、松江
- ⑤Irie M, Tamada Y, Maruo Y, Nishigawa G,

Oka M, Minagi S, Suzuki K, Watts DC, Vertical and Horizontal Setting Shrinkages in Composite Restorations, The 87th General Session & Exhibition of the IADR, 2009年4月1-4日, Miami

⑥ Nishigawa G, Maruo Y, Oka M, Tamada Y, Minagi S, Irie M, Suzuki K, Ultrasonic Cleaning Affects Bond Strength of Sandblasted Restoration to Cement, The 87th General Session & Exhibition of the IADR, 2009年4月1-4日, Miami

⑦ 入江正郎、岡 森彦、丸尾幸憲、西川悟郎、皆木省吾、鈴木一臣、レジンセメントの長期サーマルサイクル負荷後の曲げ特性とジルコニアに対する接着性に関する研究、平成20年度日本補綴歯科学会九州・中国・四国支部合同学術大会、2008年8月30、31日、別府

⑧ Nishigawa G, Maruo Y, Oka M, Yoshihara K, Minagi S, Suzuki K, Ultrasonic cleaning influences silica-coated zirconia bond strength, The 86th General Session & Exhibition of the IADR, 2008年6月2-5日, Toront

⑨ Irie M, Oka M, Maruo Y, Nishigawa G, Minagi S, Suzuki K, Watts DC, Bond strength

of self-adhesive luting cements to zirconia after thermocycling, The 86th General Session & Exhibition of the IADR, 2008年6月2-5日, Toront

⑩ 玉田宜之、入江正郎、丸尾幸憲、西川悟郎、岡森彦、鈴木一臣、皆木省吾、レジンセメントの曲げ特性とジルコニアに対する接着強さに関する研究、第117回日本補綴歯科学会学術大会、2008年6月6-8日、名古屋

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

丸尾 幸憲 (MARUO YUKINORI)  
岡山大学・岡山大学病院・講師  
研究者番号：60314697

### (2) 研究分担者

西川 悟郎 (NISHIGAWA GORO)  
岡山大学・岡山大学病院・講師  
研究者番号：00172635

入江 正郎 (IRIE MASAO)  
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教  
研究者番号：90105594

鈴木 一臣 (SUZUKI KAZUOMI)  
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授  
研究者番号：30050058

皆木 省吾 (MINAKI SHOGO)  
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授  
研究者番号：80190693