

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K09962

研究課題名（和文）高光透過性歯科用ジルコニアの接着に関する研究

研究課題名（英文）Study on bonding of highly light transmissive dental zirconia

研究代表者

小泉 寛恭 (KOIZUMI, Hiroyasu)

日本大学・歯学部・准教授

研究者番号：20339229

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：高光透過性ジルコニアセラミックスブリッジの口腔内での安定した予後を目的とし、高光透過性ジルコニアフレームへの良好な焼付強度を獲得することを目的として研究を行った。フッ素化合物をジルコニアセラミックス表面に応用し接着前処理を行った。その結果以下の知見を得た。1．フッ素化合物を用いた熱処理は、ジルコニアフレームと前装用陶材の接着耐久性に有意に影響を及ぼした。2．従来型ジルコニアセラミックスと同様に高光透過性ジルコニアセラミックスにも接着耐久性の改善が認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ジルコニアセラミックスをフレームとするブリッジへは、審美性を考慮した長石質系陶材を焼付け前装する。その際、ジルコニアセラミックス表面にフッ素化合物による熱処理を加えることにより前装ブリッジの長期的に安定した予後を得ることが示された。これにより、ジルコニアセラミックス補綴装置の製作において、歯科技工操作の重要な情報を得ることができた。従来のアルミナプラスト処理とは異なり、ジルコニアセラミックス表面の微細な傷を付与しない術式の提示は、ブリッジのより確実に安定した長期的予後を獲得できると考える。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was conducted to obtain good firing strength on highly light-transmissive zirconia frames for stable prognosis of highly light-transmissive zirconia ceramic prostheses in the oral cavity. Fluorine compounds were applied to the surface of zirconia ceramics and pretreated for bonding. As a result, the following findings were obtained.

1. Heat treatment with fluorine compounds significantly affected the bonding durability between zirconia frames and veneering porcelain. 2. Improvement of bonding durability was observed for highly light-transmissive zirconia ceramics as well as for conventional zirconia ceramics.

研究分野：歯科理工学

キーワード：高光透過性歯科用ジルコニア

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ジルコニア陶材を用いた臼歯ブリッジが臨床に導入され、広く行われてきている。ジルコニア陶材はその強度からブリッジのフレーム(コア材)として使用され、歯冠色陶材を焼き付けることにより審美性を確保する。この金属を使用しないジルコニアブリッジは、噛む力のかかる臼歯部にも適用することが報告されている。しかし、従来のジルコニア陶材は、光透過性に欠点があり、白色を呈することは知られているところであり、その欠点を改善すべく高光透過性ジルコニアが開発されてきているが、接着に関する研究は先駆的な文献がある程度で、系統的な基礎研究は、ほとんど行われていないのが現状であった。近年、歯冠補綴装置の審美性、耐久性、生体適合性に対する要求は高まっている。セラミックスは天然歯に近い色調を再現できることから、他の材料と比較して審美性に優れ、歯冠補綴装置として広く用いられている。とりわけ、酸化ジルコニウム(ジルコニア)は優れた機械的性質、化学的安定性、生体適合性を有することから、主に前装冠のフレームワークとして臨床応用されている。

シリカを主成分としたセラミックスの接着において、フッ化水素酸によるエッチングとシラン処理は有効な表面処理方法である。しかし、シリカを含まないジルコニアは、酸に対して抵抗性を示すため、この表面処理方法は効果的ではない。そのため過去20年以上の間、ジルコニアに対して信頼性と耐久性のある接着を獲得するために、多くの研究者によって様々な機械化学的表面処理方法が研究されている。

ジルコニア陶材は、優れた機械的特性、化学的安定性、生体適合性および審美性を有するため、補綴装置のフレームワーク、支台築造用既成ポスト、インプラントおよび矯正用ブラケットなどに臨床応用されている。しかし、ジルコニアの光透過性は、長石質系陶材や二ケイ酸リチウムなど他のセラミックスと比較して低いとの報告がある。従って、高い審美性の要求される治療では、ジルコニアフレームワークに焼成用陶材を築盛、焼成する必要があるとその手法はレイヤー法あるいはレイヤリング法と呼ばれている。

レイヤリング法を用いたジルコニア補綴装置のジルコニアと焼成用陶材間の剥離や焼成用陶材の破折等の問題が報告されている。これらの原因として、焼成用陶材とジルコニアの熱膨張係数の差、フレームワークの設計、焼成用陶材の機械的特性と厚さ、およびジルコニアと焼成用陶材の焼付強度が挙げられる。ジルコニアと焼成用陶材の焼付強度は、焼付界面の連結強度により影響を受ける。焼付界面の連結強度は、焼成用陶材の剥離や破折などの問題を解決するために必要となる。シリカを主成分とするセラミックスへのフッ化水素酸によるエッチングは、機械的嵌合力を得るために従来から使用されているが、ジルコニアはシリカを含有せず、酸に対し抵抗性を示すため、ジルコニアへのフッ化水素酸による処理は長時間の処理時間がかかるとされ、効果的ではないとされている。ジルコニアへの表面処理は、アルミナブラスト処理を行い、表面粗さを増加させて得た機械的嵌合力によって接着力を向上させることが報告されている。

フッ化水素カリウムおよびフッ化水素アンモニウムを使用した表面処理は、アルミナブラストに比べてジルコニア表面の粗さを増加させるのに効果的であると報告されている。また、フッ化水素酸を使用してジルコニアをエッチングできるとの報告もある。フッ化水素カリウムおよびフッ化水素アンモニウムを使用し、表面処理にて得られた機械的嵌合力によってレジ系装着材料とジルコニア間の接着強度が向上するという報告はあるが、フッ化水素カリウムおよびフッ化水素アンモニウムの表面処理によって、ジルコニア表面と焼成用陶材との焼付強度に及ぼす影響に関する報告はほとんどないのが現状であった。

そこで今回、ジルコニアセラミックスのレイヤリング法のフレーム表面処理の際にフッ素化合物を用いることで焼成陶材の剥離、破折の問題を解決できるという仮説を立てた。

2. 研究の目的

これまでジルコニアセラミックスの接着、特に陶材焼付に関する研究は、主に機械的嵌合力を求めするために接着面を粗造にするという理由からアルミナサンドブラスト処理が選択されてきている。しかし、アルミナブラスト処理はジルコニアセラミックス表面に微細な傷を生じさせ、従来のジルコニアセラミックスの物性を十分に発揮できない可能性もある。新規の化学的エッチング法を提示することにより、ジルコニアセラミックスの陶材焼成工程の改善は、当該分野の既存の結果に大幅な見直しを迫るものであり、これによってジルコニア補綴装置の破損や脱離といった問題が解消されると期待される。

本研究では、ジルコニアセラミックスフレームワーク前装面に対し、フッ素化合物を使用した表面処理が、フレームと焼成陶材のせん断接着耐久性に及ぼす影響を評価することを目的とした。また最近開発された多層構造ジルコニアセラミックスの異なる焼成方法の結晶構造を評価した。

3. 研究の方法

(1) ジルコニアセラミックスへのフッ素化合物応用した研究

本研究では被着体として、イットリア添加部分安定化型ジルコニア(Katana Zirconia, 以下

3Y-TZP) およびイットリア添加部分安定化型高透光性ジルコニア (KZR-CAD ジルコニア SHT, 以下 6Y-PSZ) を使用した。使用したジルコニアと焼成用陶材の熱膨張係数 (以下 CTE) は、熱機械分析装置 (SS-6000) を用いて測定した。試料の膨張は、窒素雰囲気下で昇温条件 5 °C/min にて 5 °C から 500 °C まで測定し、その直線部から CTE を算出した。

X 線回折分析 (以下 XRD) は、未処理 (以下 NT)、アルミナプラスト (以下 AB)、フッ化水素カリウム (以下 KHF2) およびフッ化水素アンモニウム (以下 NH4HF2) にて処理した各試料の表面の結晶相を評価するために X 線回折装置 (Miniflex II) を用いて行った。なお、科研費申請時からジルコニアセラミックスの技術に著しい進捗が見られたため、より歯の色調に近い新規ジルコニアセラミックスの X 線回折分析 (XRD) を合わせて行った。

試料製作のため、まず平滑なジルコニア表面を得るために、全てのジルコニアディスク試験片 (直径 11.4 mm、厚さ 2.8 mm) を耐水研磨紙にて注水研削を行った。その後、試料はアセトン中にて超音波洗浄 (SUC-110) を 10 分間行い、圧縮空気を使用して乾燥させた。表面処理は、AB (ハイアルミナス)、KHF2、NH4HF2 およびフッ化水素酸 (ビスコパーセレンエッチャント、以下 HF) による表面処理を用いた。また、NT を対照群とした。AB 群は、被着面に対し、噴射圧力 0.28 MPa、10 秒間、距離 20 mm の条件でアルミナプラスト処理を行った。試料数は各条件 15 個とした。KHF2 および NH4HF2 群では、ジルコニアの被着面をそれぞれの粉末 (200 mg) で覆った。KHF2 をのせた試験片を、電気炉で 10 分間、真空下で 280 °C に加熱して、粉末を溶解した。NH4HF2 粉末をのせた試験片は、電気炉で 10 分間、真空下で 170 °C に加熱され、粉末を溶解した。試料は自然放冷後、処理表面の残留物を除去するためにスチームクリーナーを用いて 15 秒間洗浄し、圧縮空気を用いて乾燥させた。HF 群は、ジルコニアの表面を HF にて 90 秒間処理し、同様に洗浄、乾燥した。

すべての試料において焼付面積を規定するために直径 5.0 mm の孔を有する片面テープを円板状試料表面の中心に配置した。その孔内にジルコニア専用焼成陶材 (セラビアン ZR SBA3) を電気炉にて真空下で 3 回に分けて築盛焼成した。焼成終了から 30 分後、各試料を 37 °C 精製水中に 24 時間浸漬した。この後、熱衝撃試験装置を用いて試料に水中熱サイクル (5-55 °C, 60 秒浸漬) を 20,000 回負荷し、接着界面の剥離抵抗性すなわち接着耐久性を評価した。

せん断試験は接着試験体をステンレス鋼製の治具に装着し、万能試験機 (Type 5567, Instron) にて、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件でせん断接着強さを測定した。

せん断接着試験後の接着破壊様式を評価するために、試料破断面を光学顕微鏡 (16×, Stemi DV4) にて観察した。さらに、規定した接着面積に対する凝集破壊面積の割合を、画像解析ソフト (LMeye) を用いて算出した。

表面処理後および破壊様式の判定後の代表的な試料破断面を観察した。観察は、試料表面にオスミウム蒸着処理 (HPC-1S, 真空デバイス) を行い、走査型電子顕微鏡 (S-4300, 以下 SEM) を用いて加速電圧 15 kV の条件にて行った。

せん断接着強さの結果に対し、各条件のデータの正規性を確認するため、D'Agostino and Pearson omnibus 検定を行った。次に、Brown-Forsythe 検定を使用して、各群間における等分散性を検定した。二元配置分散分析を使用して、独立因子 (ジルコニアの種類、表面処理) を検討した。グループ間のせん断接着強さの結果を比較するために、Sidak の多重比較検定 (GraphPad Prism 6.0) を使用した。全ての検定の有意水準は 0.05 とした。

(2) 新規多層構造のジルコニアセラミックスの結晶分析

科研費申請時から研究終了時までにはジルコニアセラミックスの技術的進歩があり、一つのジルコニア CAD-CAM ブロック中に組成の異なるジルコニアセラミックスを多層構造にし、より審美的な補綴装置の製作が可能となってきている。焼成方法は通常の高時間をかけて行う方法と最近では、短時間での方法が使用されてきている。本研究では従来法と短時間法の結晶構造について XRD を用いて解析した。試験体として、イットリア添加部分安定化型ジルコニアおよびイットリア添加部分安定化型高透光性ジルコニアを多層構造にした (IPS e.max ZirCAD MT Multi および IPS e.max ZirCAD Prime) を使用した。測定部位は、歯頸部、歯冠中央部および切縁部とした。

4. 研究成果

(1) 水中熱サイクル前においては、NT 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、24.5 MPa および 19.2 MPa、HF 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、23.7 MPa および 18.9 MPa、AB 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、27.1 MPa および 21.8 MPa、KHF2 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、32.3 MPa および 25.0 MPa、NH4HF2 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、29.0 MPa および 23.5 MPa であった。NT 群および HF 群に有意差はなく、AB 群、KHF2 群および NH4HF2 群は有意に高い接着強さを示した。また 3Y-TZP および 6Y-PSZ を比較すると、6Y-PSZ への処理効果が有意に低い値を示した。

水中熱サイクル後においては、NT 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、2.2 MPa および 1.7 MPa、HF 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、2.0 MPa および 1.9 MPa、AB 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、14.3 MPa および 13.4 MPa、KHF2 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、14.3 MPa および 12.6 MPa、NH4HF2 群における 3Y-TZP および 6Y-PSZ 試料のせん断接着強さは、12.6 MPa および

9.2 MPa であった。水中熱サイクル前と同様に、NT 群および HF 群に有意差はなく、AB 群、KHF2 群および NH₄HF₂ 群は有意に高い接着強さを示した。また 3Y-TZP および 6Y-PSZ を比較すると、6Y-PSZ への処理効果が有意に低い値を示した。

フッ素化合物処理後の SEM 観察では、2 種のジルコニアセラミックス表面において粗造な像が観察されたが異なる表面状態が認められた (図 1)。

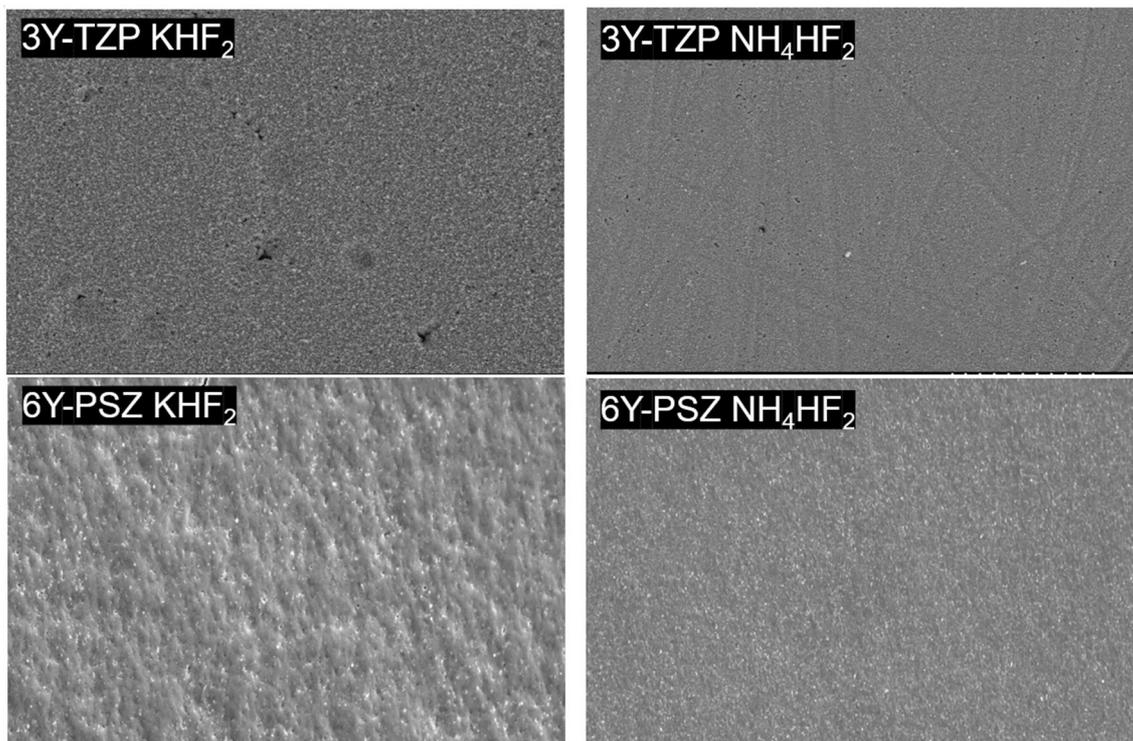


図 1 フッ素化合物処理を行った 3Y-TZP および 6Y-PSZ の SEM 像

破壊様式の結果は、凝集破壊面積率を算出した。熱サイクル前の凝集破壊面積率の平均値は 9.8 から 20.0% であった。熱サイクル後の凝集破壊面積率の平均値は 0 から 10.0% であった。

本研究の結果から、以下の結論を得た。

3Y-TZP に対して、焼成用陶材を焼付する際には、対照群、AB および HF 群と比して、KHF₂ 群が焼付強度に優れている。

3Y-TZP に対して、焼成用陶材を焼付する際には、対照群および HF 群と比して、AB 群、KHF₂ 群および NH₄HF₂ 群が耐久性強度に優れている。

6Y-TZP に対して、焼成用陶材を焼付する際には、対照群および HF 群と比して、KHF₂ および NH₄HF₂ 群が焼付強度に優れている。

6Y-TZP に対して、焼成用陶材を焼付する際には、対照群および HF 群と比して、AB および KHF₂ 群が耐久性強度に優れている。

走査電子顕微鏡観察の結果、KHF₂ および NH₄HF₂ 処理により、ジルコニア表面の粗造化が認められたことから、焼成用陶材の焼付強度が向上したことが示唆された。

(2) 新規多層構造のジルコニアセラミックスの結晶分析

イットリア添加部分安定化型ジルコニアおよびイットリア添加部分安定化型高透光性ジルコニアを多層構造にした (IPS e.max ZirCAD MT Multi および IPS e.max ZirCAD Prime) の焼成時間の違いが結晶に影響を及ぼすかを検討した。その結果、IPS e.max ZirCAD MT Multi においては、従来法では歯頸部 tetragonal phase、歯冠中央部 tetragonal phase および切縁部 tetragonal phase が認められ、短時間法では歯頸部 tetragonal phase、歯冠中央部 cubic phase および切縁部 cubic phase が認められた。IPS e.max ZirCAD Prime においては、従来法および短時間法ともに歯頸部 tetragonal phase、歯冠中央部 tetragonal phase および切縁部 cubic phase が認められた。

本研究の結果から、以下の結論を得た。

IPS e.max ZirCAD MT Multi においては焼成条件いわゆる従来法と短時間法では異なる結晶が観察された。

IPS e.max ZirCAD Prime においては焼成条件いわゆる従来法と短時間法で同じ結晶が観察された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shoko Miura, Akikazu Shinya, Hiroyasu Koizumi, Pekka Vallittu, Lippo Lassila, Masanori Fujisawa	4. 巻 43
2. 論文標題 Effect of low-temperature degradation and sintering protocols on the color of monolithic zirconia crowns with different yttria contents	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 164-171
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4012/dmj.2023-194.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Shoko Miura, Akikazu Shinya, Hiroyasu Koizumi, Masanori Fujisawa	4. 巻 130
2. 論文標題 Effect of speed sintering of monolithic zirconia with different yttria contents on color and crystal phase	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Oral Science	6. 最初と最後の頁 e12898
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/eos.12898.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hiroyasu Koizumi, Haruto Hiraba, Kosuke Takehana, Wataru Mikami, Takayuki Yoneyama
2. 発表標題 Effect of fluoride etching technique on bond strength between layered veneering porcelain and zirconia
3. 学会等名 International Dental Materials Congress 2022（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔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	平場 晴斗 (HIRABA Haruto) (00800989)	日本大学・歯学部・助教 (32665)	

6. 研究組織（つづき）

	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	小平 晃久 (KODAIRA Akihisa) (70843150)	日本大学・歯学部・助教 (32665)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関