

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 7 日現在

機関番号：32703

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22791910

研究課題名（和文）ジルコニア材料の経時的劣化現象と陶材接着力との関係

研究課題名（英文）Search of the relation between time- dependent degradation of zirconia -porcelain bond strength

研究代表者 青木 宏道（AOKI HIROMICHI）

神奈川歯科大学・歯学部・非常勤講師

研究者番号：50350533

研究成果の概要（和文）：ジルコニアは、審美修復治療に用いられる材料の一つとなってきた。この課題の一つとしてジルコニアと陶材の破折があげられる。本研究は、ジルコニア表面が作製されてからの経時的変化により陶材との接着力が変化するかどうかの検証を行った。さらに、ジルコニアに対し紫外線領域の光を照射することで、ジルコニアと陶材の接着力に影響を及ぼすか検討を行った。ジルコニア表面は時間依存的に経過することで炭素量が増加した。紫外線領域の光をジルコニア表面に照射することで、炭素量を減少させ陶材との接着力の増加につながった。

研究成果の概要（英文）：Zirconia ceramics has been used to treat esthetic restoration. However, chip-off fractures of porcelain was one of clinical failure with frequency .

The aim of this study was to evaluate the effect of time- dependent degradation of zirconia surface and porcelain adhesive strength. In addition, this study was to evaluate the influence of ultraviolet irradiation on the zirconia- porcelain bond strength. The atomic percentage of carbon continued to increase the zirconia surfaces time- dependent. Ultraviolet irradiation was decreased the atomic percentage of carbon on zirconia surface. Furthermore, zirconia - porcelain bond strength was increased by ultraviolet irradiation.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：歯科補綴学

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・陶材・紫外線・接着

## 1. 研究開始当初の背景

審美修復治療にこれまでは機械的強度に優れる金合金などを用いた陶材焼き付けが応用されてきた。しかし、長期にわたり使用

することで金属色の光の不透過性や金属アレルギーに対する問題点などが報告されてきた。これらの解決手段として、メタルフリーの口腔内治療にはジルコニアが使用され

るようになってきた。この背景として、歯科用の CAD/CAM 技術の発達により加工が容易となり、ジルコニアは生体親和性、審美性、機械的強度の優れた材料であることから審美修復治療としての期待が高まっている。

審美修復治療として用いられるジルコニアは、内部コーピングとして作製され、その上に陶材を築盛するオールセラミッククラウンとして使用されてきている。しかしながら、機会的強度としては十分であるにも関わらず、破折などのトラブルが報告されている。この原因として考えられることの一つに、ジルコニアと陶材との接着が不十分であるためと考えられている。

現在使用されているジルコニアの表面性状は、安定で変化しないものと考えられているが、これは機械的強度や色調の変化などが主であり、表面エネルギーなどの表面特性の変化はこれまで検証されたことはない。

## 2. 研究の目的

ジルコニアは化学周期表から見てみると、同族にはチタンが存在しているため、化学的性質がチタンと似ていると言われている。チタンは、光触媒効果を有する材料と知られているためジルコニアにも同様の効果があると我々は推測している。ジルコニア表面は、通常疎水性傾向を示すが、表面に紫外線を照射した場合、親水性に変化させることが出来少なからず光触媒様効果が認められるとの報告がなされている。また、チタンにおいては、表面が作製されてから経時的劣化現象が生じ、表面が親水性から疎水性に変化するだけでなく、炭化水素などの表面汚染が起こることも報告されている。ここから推測されることは、ジルコニア表面の加工後は非常に表面エネルギーが高く、親水性を示すが、時間経過もしくは完全焼結体にするために高温加熱した場合、その表面は炭化水素等で汚染されていき、表面エネルギーが減少すると考えられるため表面の濡れに影響を及ぼす可能性があるということである。その結果、陶材築盛時に炭化水素により化学的結合が抑制され、ジルコニアと陶材との接着力が減少してしまうのではないかと仮説を立てている。本研究では、ジルコニア表面が作製されてからの時間経過により表面エネルギー、表面化学性状が変化するのかどうかの検証を行い、この表面変化により陶材との接着力が影響を検証した。また、ジルコニア表面に紫外線照射による表面改質を行うことでジルコニアと陶材の接着力に影響を及ぼすか検討を行った。さらには、ジルコニアで作製

したオールセラミッククラウンを支台歯に接着させる際に用いるセメントとの接着に対しても検証を行った。

## 3. 研究の方法

### 3-1. 試料の作製

使用材料はイットリア添加部分安定型ジルコニアを用い、表面を #1000 の耐水研磨紙にて研磨し、サンドブラスト処理（噴射距離 5mm, 噴射圧力 0.4MPa, 処理時間 1 秒）を行った後、超音波洗浄、乾燥を行った。表面作製後、時間経過を設定する。表面処理 3 日後（以下 3D, 2 週間後（以下 2W）とし、保管中は培養プレートに入れ、暗室に保管する。2 週間経過したジルコニア表面に対し、以下の紫外線照射装置を用い、それぞれ紫外線照射を行った。

UVA:UVGL-58(UVP 社製)

UVB:UVGL-57(UVP 社製)

UVC:UVGL-58(UVP 社製)

UVA+UVB+UVC+185 nm（以下 UV+185）：  
セラビームアフィニー（ウシオ電機社製）

### 3-2. ジルコニア表面の評価

表面エネルギーの測定には、自動接触角計（協和界面科学社製）を用い表面の濡れの変化を観察した。表面の元素分析として、X 線光電子分光（XPS）装置（島津製作所社製）を用いた。構成元素中の炭素原子の X 線光電子強度の占める割合を算出した。表面電荷の測定として、電荷測定器クローンメーター（NK-1001,KISCO）を使用することで表面電荷測定を行った。

### 3-3. ジルコニア表面の陶材接着強度

試験片に陶材(ESPRIDENT 社製)を直径 5 mm,高さ 2 mm の円柱状に築盛した。陶材を築盛した試験片は 795 の真空中に 10 分間焼成を行った。各試料において小型卓上試験機を用いて、クロスヘッドスピード 1 mm/min として、圧縮せん断試験法により圧縮せん断試験を行った。

### 3-4. ジルコニア表面のセメント接着強度

プライマーをそれぞれの試料に塗布後、歯科用セメント（パナビアフルオロセメント、クラレ社製）0.5g を円柱状に接着した。各試料において小型卓上試験機を用いて、クロスヘッドスピード 1 mm/min として、圧縮せん断試験法により圧縮せん断試験を行った。



図1 圧縮せん断試験

#### 4. 研究成果 表面エネルギーの評価

	3D	2W	UVA	UVB	UVC	UV+185nm
水接触角(°)	10	85	45	80	72	<5

図2 水接触角

ジルコニア表面は、作製3日後において水接触角による表面エネルギーの評価は、親水性を示したが2週間を経過すると、疎水性を示した。時間経過し疎水性となったジルコニアに対し、波長の違う紫外線を照射したところ UVA+UVB+UVC+185 nm の照射において超親水性を示した。

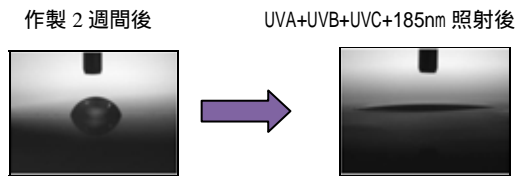


図3 紫外線処理後のジルコニア表面の濡れ性の変化

#### XPS における炭素原子の割合

ジルコニアは、作製3日後から時間経過とともに炭素原子の割合は時間依存的に増加したことが確認できた。これは時間経過と共に空気中の炭素がジルコニア表面に付着したことが考えられる。ジルコニアに対して UVA+UVB+UVC+185nm の照射後、炭素原子の割合は有意な減少を示した( $p < 0.05$ )。これは UVA+UVB+UVC+185nm の波長の紫外線が炭素原子を分解したものと考えられた。

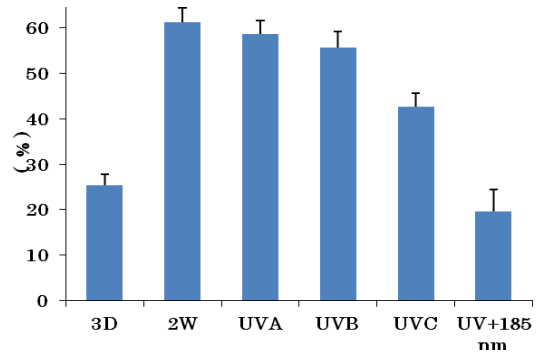


図4 XPSにおける炭素原子の割合

#### 表面電荷

表面電荷においては、ジルコニアに対して UVA+UVB+UVC+185nm の照射後電荷は  $0\text{ nC/cm}^2$  より大きくなり他と比較して有意な増加となった ( $p < 0.05$ )。

#### ジルコニア表面の陶材接着強度

せん断試験におけるジルコニアと陶材の接着強さは、UVA+UVB+UVC+185nm の照射を行ったジルコニアでは、有意に接着強さが増加していた ( $p < 0.05$ )。

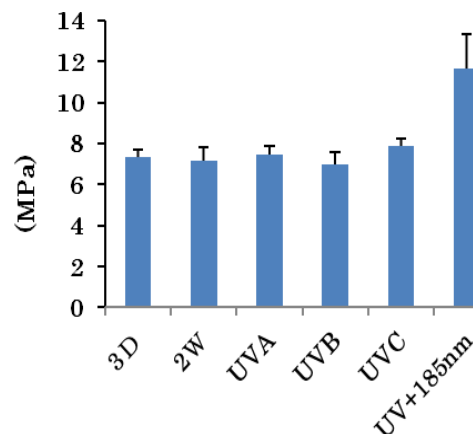


図5 ジルコニアと陶材のせん断試験の結果

#### ジルコニア表面のセメント接着強度

せん断試験におけるジルコニアと陶材の接着強さは、UVA+UVB+UVC+185nm の照射を行ったジルコニアでは、有意に接着強さが増加していた( $p < 0.05$ )。

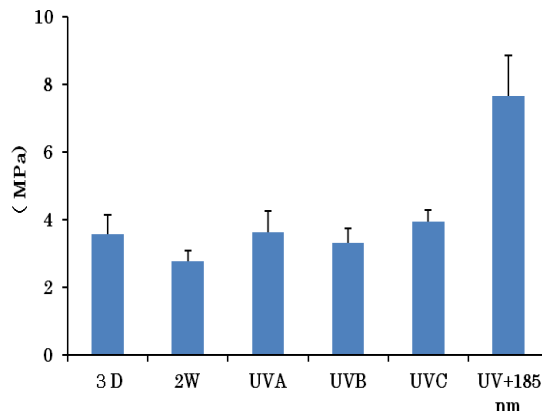


図6 ジルコニアとセメントのせん断試験の結果

これらの結果よりジルコニア表面は、作製後から時間依存的に炭素付着量が多くなることで、表面の濡れは疎水性になる可能性が示唆された。さらにその改善方法として、紫外線領域の UVA+UVB+UVC+185 nm の複合波長を照射することで、炭素の除去に有効である可能性が示唆された。複合波長の紫外線を照射することで、ジルコニア表面の汚染が除去され、電荷が正に帯電し陶材とジルコニアの親和性の向上となり、陶材と接着力の増加となる可能性が示唆された。さらに、審美修復の際に用いるセメントとの接着に対しても有効であることが確認できた。

よって、審美修復治療に用いられるジルコニアに対して紫外線照射処理が有効である可能性が示唆された。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 宏道 (AOKI HIROMICHI)  
神奈川歯科大学・歯学部・非常勤講師

研究者番号：50350533