

Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットの機械的性質と
接着性レジンセメントとの接着強さ

おか ゆうき
岡 勇輝

本論文の要旨は，第 135 回朝日大学歯学研究科発表会（平成 25 年 10 月 25 日，岐阜），第 41 回日本口腔インプラント学会・学術大会（平成 23 年 9 月，名古屋），第 31 回日本接着歯学会・学術大会（平成 24 年 12 月，東京），第 135 回朝日大学歯学研究科発表会（平成 25 年 10 月 25 日，岐阜）において発表した．

緒 言

近年，歯科治療における歯冠修復材料として金属アレルギーに対する問題や審美性のニーズの高まり，コンピュータによる修復物の設計とセラミックスの切削加工を担う CAD/CAM による加工成形技術の革新がクローズアップされ，高強度セラミックスを応用したメタルフリーのオールセラミックスレストレーションシステムが歯科臨床に普及してきている^{1, 2)}．シリカを主成分とする陶材は曲げ強さや耐衝撃性などの機械的強度が不十分なため，装着後の破折などのトラブルが問題になっていたが，ジルコニアの曲げ強さおよび破壊靱性はセラミックスの中では格段に優れており³⁾，オールセラミックスレストレーションを実現するための素材として歯科臨床において応用可能となっている．100%正方晶ジルコニアで構成される焼結体（TZP）には Y_2O_3 - ZrO_2 系（Y-TZP：イットリア部分安定化ジルコニア）や CeO_2 - ZrO_2 系（Ce-TZP：セリア系ジルコニア）などがある．Y-TZP ジルコニアは 200~300℃ 付近の温度域や高湿潤環境下で正方晶から単斜晶への相変態による強度の劣化があるとされ，Ce-TZP は本質的に低温劣化を示さないが，3 点曲げ強さが 400~600MPa，硬さも 800Hv と総じて低いと報告されている^{4, 5)}．そこで，Y-TZP と同等以上の曲げ強さ，硬さと極めて高い靱性を持つナノコンポジット組織を具現化した材料として，Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットが開発されている．これは，Ce-TZP 粒内に数百 nm サイズの微細なアルミナ（ Al_2O_3 ）粒子と Al_2O_3 粒内にも数十 nm の微細な Ce-TZP 粒子が取り込まれた組織に複合化されたものである⁶⁾．

したがって，臨床応用されているのは Y-TZP と最近応用されるようになった Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットで，臼歯部やブリッジへのセラミック材料の応用が可能となっており，ジルコニアフレーム，アバットメントを応用してのブリッジ，インプラント上部構造が普及し，ジルコニアは金属材料に代わるものとされている^{7, 8)}．しかし，加工の難しさや咬合様式による破折やクラックなどのトラブルもある．特に，口腔内に装着されたインプラント体の上部構造は咀嚼による咬合力が歯冠修復物を介して，フレーム，アバットメント，インプラント体に加わる．これらに加えられる様々な荷重に対して充分耐えられる合理的な上部構造の設計が考えられなければならない，チタンとフレームやアバットメントに使用されるジルコニアへの荷重分担および接着性レジンセメントに加わる応力から接着強さの安全範囲を求める必要がある⁹⁻¹¹⁾．

また，オールセラミック修復において最も重要な因子は接着であるが，ジルコニアに対する接着システムはいまだ確立されていない．被着面の処理方法の相違により接着強さが大きく影響されることが考えられ，ジルコニアに対する表面処理方法や使用する接着性レジンセメントについて種々検討する必要がある．

一方，CAD/CAM による加工精度，時間は被削材料の性質に依存する部分が大きく，修復物の寸法精度を考えると切削・研削後に焼成を行うシステムでは焼成に伴う等方的焼結収縮が起こるため，ミリング加工後に焼成を必要としない高密度焼結体ジルコニアの加工が望ましい．しかし，加工時間，ツ

ールの消耗，チップングによる強度低下などの問題もあり，焼結温度が比較的低く，強度が小さい低密度焼結体ジルコニアから切削・研削後，高密度に最終焼結するシステムが望まれる．Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットは高密度焼結体からの切削を基本としているが，最終的な焼結体の強度が充分であるならば，低密度焼結体で切削した後に高密度に焼結した方が効率的である．そこで，Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットの臨床応用を確立するために，焼結過程が異なり，フレームやアバットメントの形態を想定した形状（外形）の違いによるCe-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットの3点曲げ強さの検討を行った．また，各種接着性レジンセメントを介したCe-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットとチタンとの接着強さとその耐久性についても検討した．

材料および方法

1 使用したジルコニア

使用したジルコニアは Ce-TZP/ Al_2O_3 ナノコンポジットブロック (NANOZR, パナソニックヘルスケア, 西条, 以下 NANOZR) の Full sinter (フルシント: 1450°C , 2 時間で完全焼結したもの), Middle sinter (ミドルシント: 約 1300°C で仮焼後, 完全焼結したもの: 収縮率 5%), Pre-sinter (プリシント: 約 1100°C で仮焼後, 完全焼結したもの: 収縮率 17%) の 3 種類を機械研磨したものである.

2 形状の違いによる 3 点曲げ強さ試験

3 点曲げ強さ試験用ジルコニア試料は NANOZR のフルシントと寸法補正して, その後焼成したミドルシントとプレシントの完全焼結ブロックから $3 \times 40 \times 3 \text{ mm}$ の試料を切削加工により作製した. 各 NANOZR ブロックの四角の面取り加工の半径 (R) の取り方を変化させた. すなわち, $R=0 \text{ mm}$ (断面積 8.94 mm^2 , 断面係数 4.46 mm^3), $R=0.5 \text{ mm}$ (断面積 8.91 mm^2 , 断面係数 4.31 mm^3), $R=1.0 \text{ mm}$ (断面積 8.88 mm^2 , 断面係数 4.06 mm^3), $R=1.7 \text{ mm}$ (断面積 8.92 mm^2 , 断面係数 3.76 mm^3) の 4 種類のブロック (図 1) について, ISO-6872 に準拠して 3 点曲げ強さを測定した. 測定には万能試験機 (EZ Graph, 島津製作所, 京都) を用い, 圧子直径 4.0 mm , 支点間距離 30 mm , クロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で試料中央に破断を与えるまで圧縮荷重を加えて破壊した時の最大荷重 (N) を測定し, 曲げ強さ (MPa) を算出した ($n=8$).

得られた値の平均値と標準偏差を求め, 二元配置分散分析

(ANOVA) および多重比較検定 (Fisher's PLSD test) にて統計処理を行った ($p < 0.05$). また, 曲げ強さ試験後の試験片は走査電子顕微鏡 (S-4500, 日立, 京都, 以下 SEM) にて破断面観察を行った.

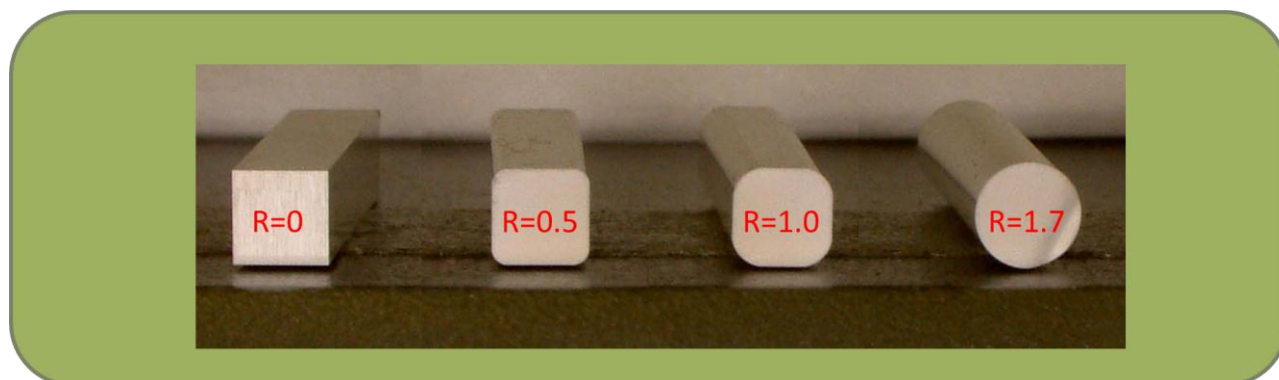


図 1 四角の面取り加工の半径(R)の取り方を変化させた NANOZR ブロック ; R=0mm, R=0.5mm, R=1.0mm, R=1.7mm の 4 種類

3 せん断接着強さ試験

せん断接着強さに使用した接着性レジンセメントはセルフアドヒーシブ型セメントのクリアフィル SA ルーティングセメントオートミックス (クラレノリタケデンタル, 倉敷, 以下 SA) と Rely-Unicem (3 M ESPE, Saint Paul, MN, USA, 以下 UC) と Maxcem Elite (Kerr Dental, Orange, CA, USA, 以下 MC), 従来型接着性レジンセメントの PANABIA F2.0 (クラレノリタケデンタル, 倉敷, 以下 PC) の 4 種類である (表 1).

表 1 セン断接着強さに使用した接着性レジンセメント

レジンセメント	略号	組 成	
クリアフィルSAルーティング セメントオートミックス (クラレノリタケデンタル)	SA	Aペースト	モノマー(Bis-GMA, TEGDMA, その他のメタクリル酸系モノマー, MDP), フィラー(表面処理バリウムガラス, 表面処理シリカ系マイクロフィラー), 光重合触媒, 化学重合触媒, その他
		Bペースト	モノマー(Bis-GMA, その他のメタクリル酸系モノマー), フィラー(表面処理バリウムガラス, 表面処理シリカ系マイクロフィラー, 表面処理フッ化ナトリウム), 重合促進剤, 着色剤, その他
PANABIA F2.0 (クラレノリタケデンタル)	PC	Aペースト	モノマー(メタクリル酸系モノマー, MDP, その他), フィラー(表面処理石英粉, 表面処理シリカ系マイクロフィラー) 光重合触媒, 化学重合触媒, その他
		Bペースト	モノマー(メタクリル酸系モノマー), フィラー(表面処理ガラス粉, 表面処理フッ化ナトリウム) 光重合触媒, 化学重合触媒, 着色剤, その他
Maxcem Elite (Kerr Dental)	MC	ベース	ウレタンジメタクリレート, カンファーキノン, フルオロアルミノシリケートガラス, その他
		キャタリスト	Bis-GMA, グリセロールジメタクリレート, グリセロリン酸ジメタクリレート, バリウムアルミノボロシリケートガラス, その他
Rely-Unicem (3M/ESPE)	UC	ベース	ガラス粉末, リン酸エステル系モノマー, TEGDMA, シリカ, 重合開始剤, その他
		キャタリスト	ガラス粉末, メタクリレート, シリカ, 重合開始剤, その他

1) NANOZR と接着性レジンセメントの接着強さ測定

NANOZR (ミドルシンタ, プリシンタ) のせん断接着強さを測定した. 直径 11.5mm と直径 4mm の円柱状に加工したミドルシンタとプリシンタの被着面に 0.2MPa の噴射圧力, ブラスト時間 10 秒間, 噴射口から 1mm の距離, 90 度の角度で直径 50 μ m のアルミナを用いてサンドブラスト処理を行った. エアー乾燥後, それぞれの被着面に対して UC と MC で接着する場合には AZ プライマー (松風, 京都), PC と SA で接着する場合にはセラミックプライマー (クラレノリタケデンタル, 倉敷) により, 各社の指示通り被着面の処理を行った. その後, 各社の指示通り各種接着性レジンセメントを用いて接着させた. 接着させた試片は荷重 200g で 5 分間圧接し, 接着部から溢出した余剰レジンは可及的に除去した

後 20 秒間，光照射を行った(図 2)．37℃ 大気中に 24 時間放置した後，万能試験機にてクロスヘッドスピード 0.5mm/min で，せん断接着強さ試験を行った (n=10)．また，破断面を実体顕微鏡にて観察した．

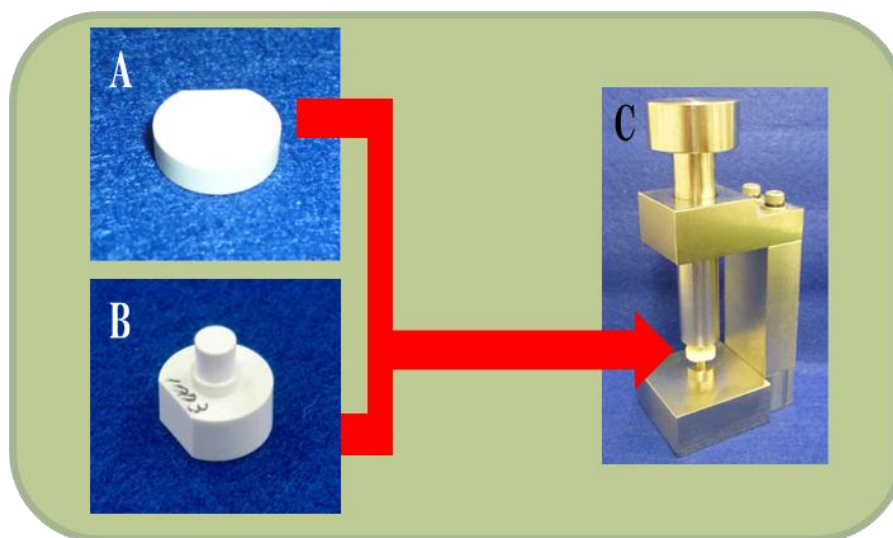


図 2 せん断接着強さ試験用試料 (NANOZR)

A, B ; NANOZR (ミドルシンタ, プリシンタ),

C ; 荷重 200g で 5 分間圧接

2) チタンと接着性レジンセメントの接着強さ測定

JIS 2 種チタン (Titanium Round Bars, 愛知製鋼, 東海) のせん断接着強さを測定した．直径 11.5mm と直径 4mm の円柱状に加工した JIS 2 種チタンの被着面に 0.4MPa の噴射圧力，ブラスト時間 10 秒間，噴射口から 1mm の距離，90 度の角度で直径 50 μ m のアルミナを用いてサンドブラスト処理を行った．エアー乾燥後，それぞれの被着面に対して UC と MC で接着する場合にはメタルリンク (松風, 京都)，PC と SA で接着する場合にはアロイプライマー (クラレノリタケデンタル, 倉敷) により，各社の指示通

り被着面の処理を行った．その後，各社の指示通り各種接着性レジンセメントを用いて接着させた．接着させた試片は荷重 200g で 5 分間圧接し，接着部から溢出した余剰レジンは可及的に除去した後 20 秒間，光照射を行った(図 3)．37℃ 大気中に 24 時間放置した後，万能試験機にてクロスヘッドスピード 0.5mm/min で，せん断接着強さ試験を行った (n=10)．また，破断面を実体顕微鏡にて観察した．

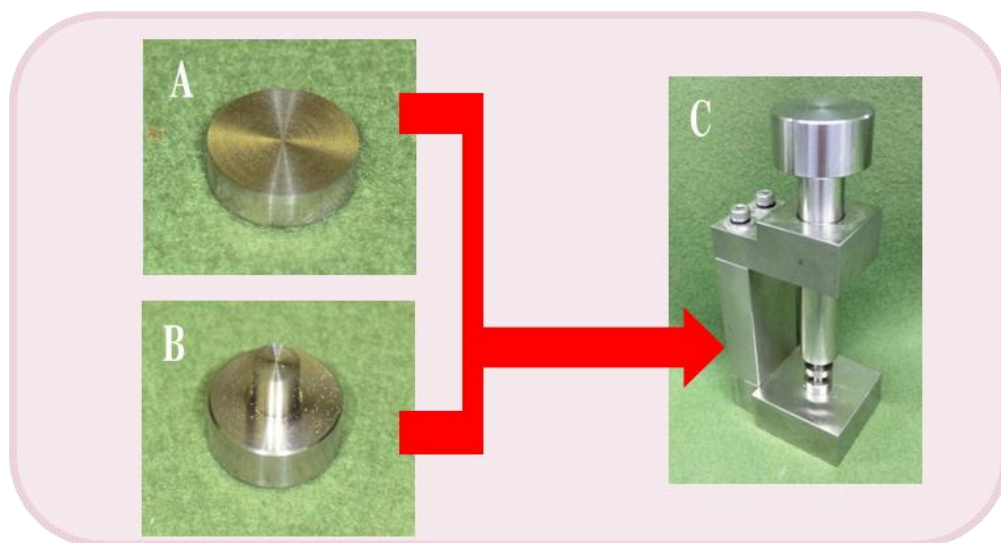


図 3 せん断接着強さ試験用試料（チタン）

A, B ; JIS2 種チタン， C ; 荷重 200g で 5 分間圧接

3) 接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR との接着強さ測定

直径 4mm の円柱状に加工した JIS 2 種チタンと直径 11.5mm に加工した NANOZR（ミドルシンタ，プリシンタ）とのせん断接着強さを測定した．機械加工したチタンおよび NANOZR の被着面はそれぞれ 0.4MPa と 0.2MPa の噴射圧力，ブラスト時間 10 秒間，噴射口から 1mm の距離，90 度の角度で直径 50 μ m のアルミナを用

いてサンドブラスト処理を行った。エアー乾燥後，それぞれプライマー（チタン：UC と MC はメタルリンク，PC と SA にはアロイプライマー，NANOZR：UC と MC は AZ プライマー，PC と SA にはセラミックプライマー）を各メーカーの指示通りに各被着面の処理を行った。その後，各メーカーの指示通りに各種接着性レジンセメントを用いてチタンと NANOZR（ミドルシンタ，プリシンタ）を接着させた。接着させた試片は荷重 200g，5 分間圧接し，接着部から溢出した余剰レジンは可及的に除去した後 20 秒間，光照射を行った(図 4)。37℃ 大気中に 24 時間放置した後，せん断接着強さ試験に供試し，EZ Graph にて，クロスヘッドスピード 0.5mm/min の条件で試料接着部に破断を与えるまで圧縮せん断荷重を加えて破壊した時の最大荷重（N）を測定し，せん断接着強さ（MPa）を算出した（n=10）。

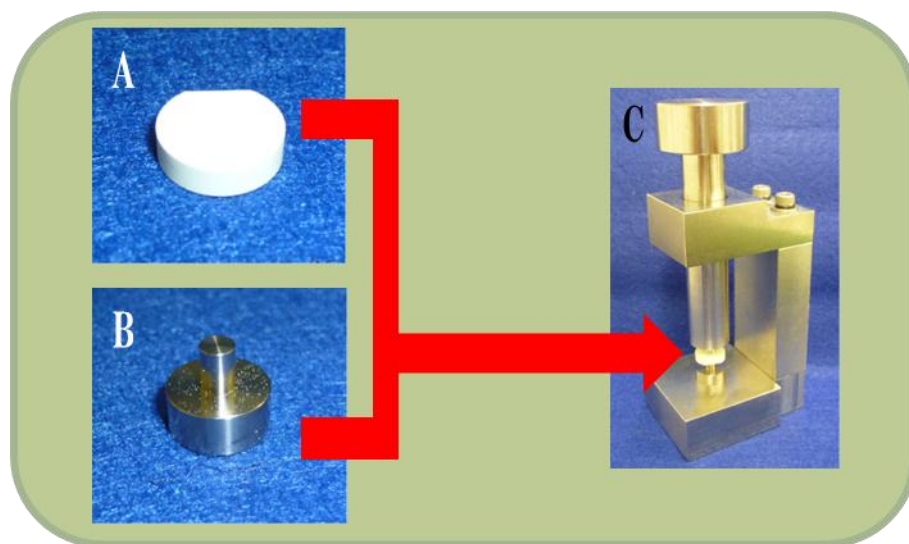


図 4 せん断接着強さ試験用試料（チタンと NANOZR）

A；NANOZR（ミドルシンタ，プリシンタ），

B；JIS2 種チタン，C；荷重 200g で 5 分間圧接

さらにサーマルサイクル試験(4℃と 60℃に各 1 分間浸漬)を 1 万回負荷した後のせん断接着強さについても同様に測定した (n=10)。

せん断接着強さで得られた値から平均値と標準偏差を求め、二元配置分散分析(ANOVA)および多重比較検定(Fisher's PLSD test)にて統計処理を行った ($P<0.05$)。また、サーマルサイクルの有無で Student's t-test($P<0.05$)を行った。

結 果

1 形状の違いによる 3 点曲げ強さ

図 5 に NANOZR(フルシンタと寸法補正して，その後焼成したミドルシンタとプレシンタ)の四角の面取り加工の半径(R)の取り方を変化させた $R=0$ ， $R=0.5$ ， $R=1.0$ ， $R=1.7$ の 4 種類のブロックの 3 点曲げ強さの結果を示す．フルシンタの曲げ強さは $R=0$ が 906.0 ± 23.9 ， $R=0.5$ は 918.2 ± 33.0 ， $R=1.0$ は 995.0 ± 43.3 ， $R=1.7$ は 1212.6 ± 41.5 であった．ミドルシンタは $R=0$ が 740.0 ± 77.5 ， $R=0.5$ は 883.1 ± 82.1 ， $R=1.0$ は 988.5 ± 47.6 ， $R=1.7$ は 1011.4 ± 55.2 であった．プリシンタは $R=0$ が 997.4 ± 48.5 ， $R=0.5$ は 1101.3 ± 66.0 ， $R=1.0$ は 1174.1 ± 52.8 ， $R=1.7$ は 1275.9 ± 168.8 であった．有意差検定の結果，焼成方法の違い，形態の違いで 3 点曲げ強さ(破壊強さ)に有意な差を認めた．プリシンタが最も大きな値を示し，四角の面取り半径が長いほど大きな値を示した．

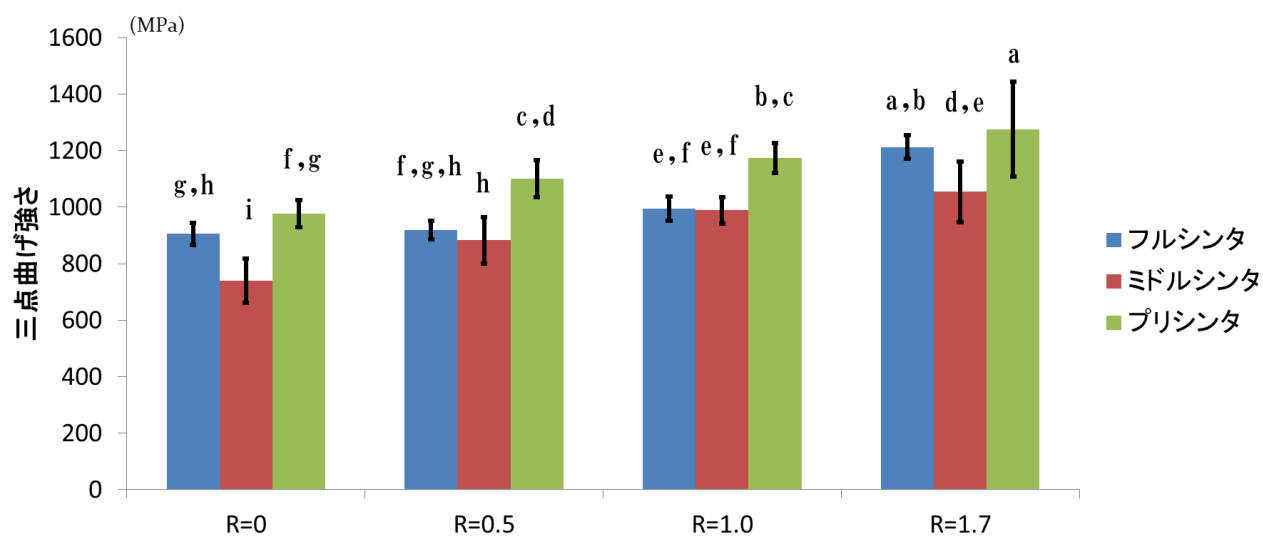


図 5 形状の違いによる三点曲げ強さ

R:四角の面取り半径 (mm)

文字の異なるものは有意差があることを示す ($P < 0.05$).

また，図 6 に示すように曲げ強さ試験後の破断面の SEM 像からフルシクタでは試料の角部や四角の面取り部にチップング様の破壊像を呈したものの，ミドルシクタ，プリシクタでは試料の角部や面取り部の破断面像は比較的スムーズであった．

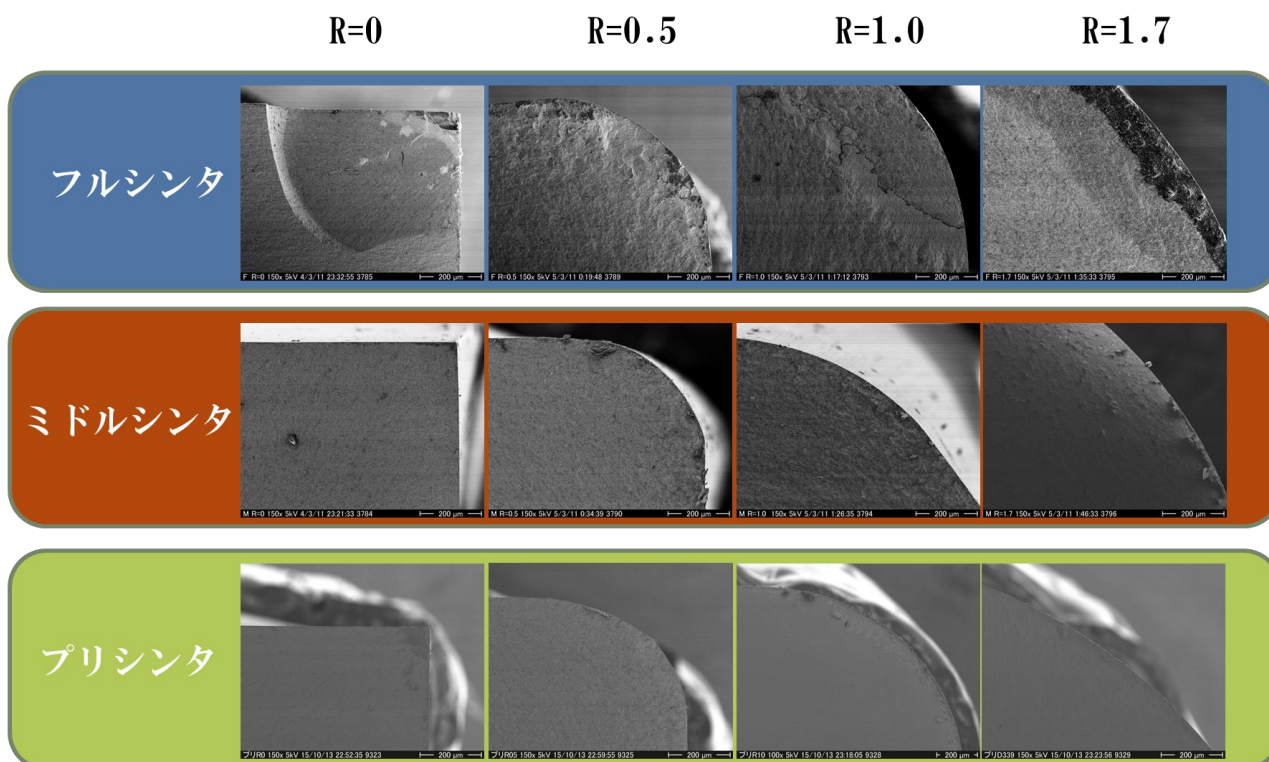


図 6 曲げ強さ試験後の破断面の SEM 像

R: 四角の面取り半径 (mm)

2 セン断接着強さ

1) NANOZR と接着性レジンセメントの接着強さ

ミドルシタと各種接着性レジンセメントの接着強さは図 7 に示すように SA が 38.0 ± 7.2 で最も大きな値を示し、UC は 31.3 ± 9.1 、PC は 29.6 ± 7.1 、MC は 25.0 ± 7.4 であった。プリシタも SA が 56.9 ± 14.5 で最も大きな値を示し、UC は 49.4 ± 14.1 、PC は 51.0 ± 6.2 、MC は 39.1 ± 18.2 であった。焼結方法の違いで有意差を認め、レジンセメント間でも有意差を認め、プリシタの SA、PC、UC が同程度の接着強さで最も大きな値であった。

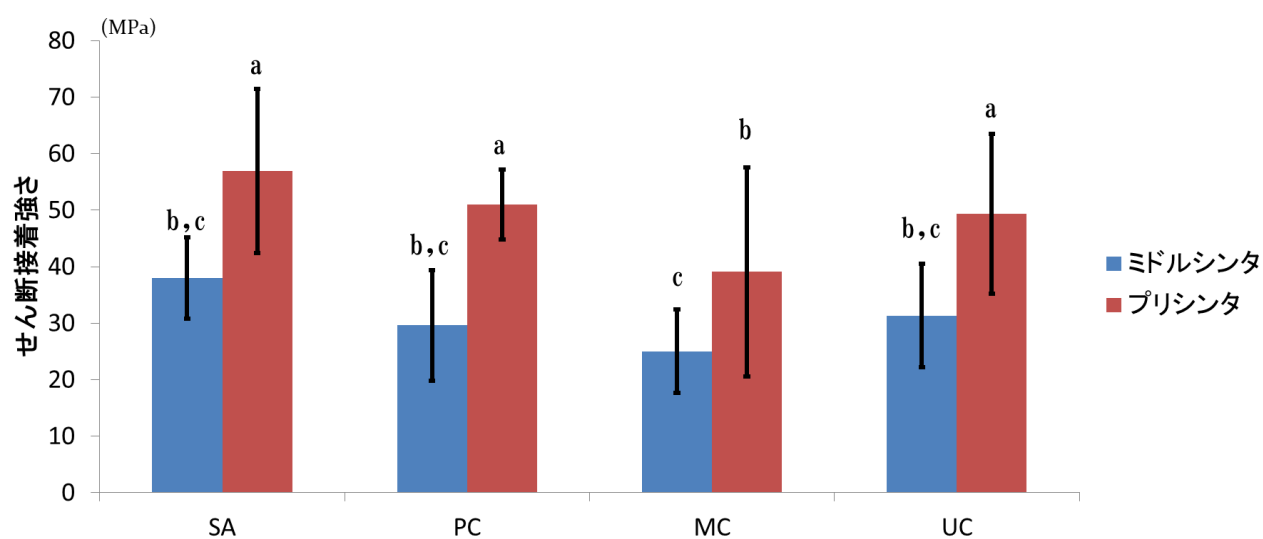


図 7 NANOZR と接着性レジンセメントの接着強さ

文字の異なるものは有意差があることを示す ($P < 0.05$).

また，せん断接着強さ試験後の接着破断面を観察したところ，接着強さの大きな値を示したのはプリシントで，また，接着強さが大きな値を示したレジンセメントにレジンセメント内での凝集破壊が多く認められた(図 8).

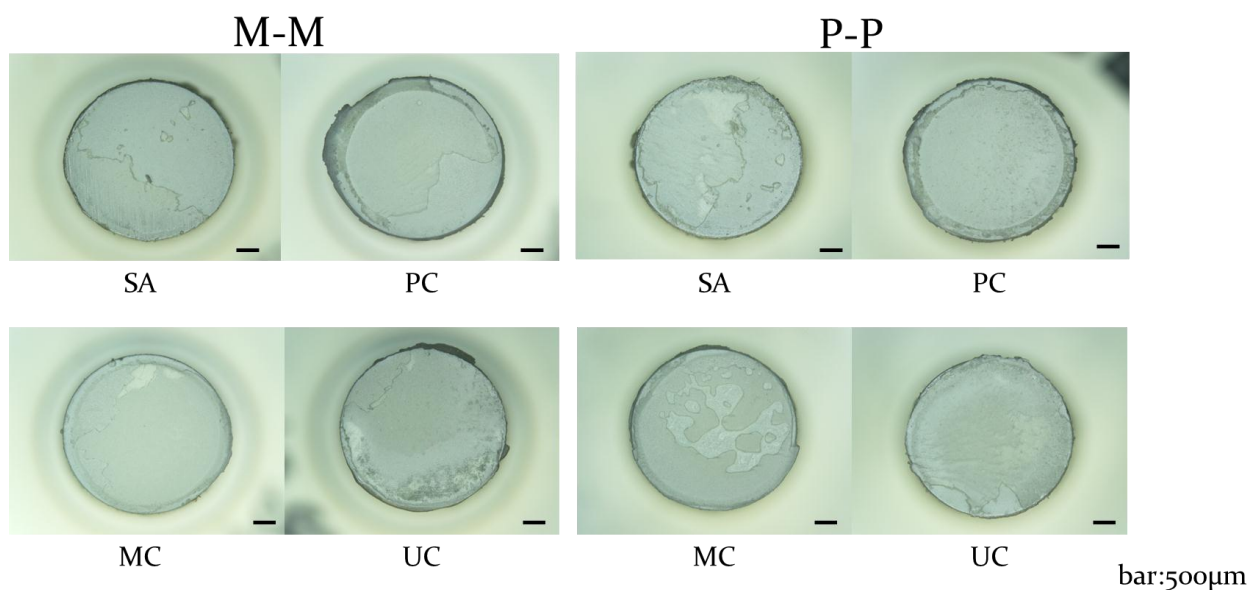


図 8 NANOZR と接着性レジンセメントのせん断接着強さ試験後の接着破断面の代表例

M-M:ミドルシンタとミドルシンタの接着破断面

P-P:プリシンタとプリシンタの接着破断面

2) チタンと接着性レジンセメントの接着強さ

チタンと各種接着性レジンセメントの接着強さは図 9 に示すように UC が 47.4 ± 18.8 で最も大きな値を示し, SA は 27.9 ± 13.0 , PC は 34.8 ± 13.0 , MC は 6.1 ± 4.1 であった. レジンセメント間で有意差を認め, MC が有意に最も小さな値であった.

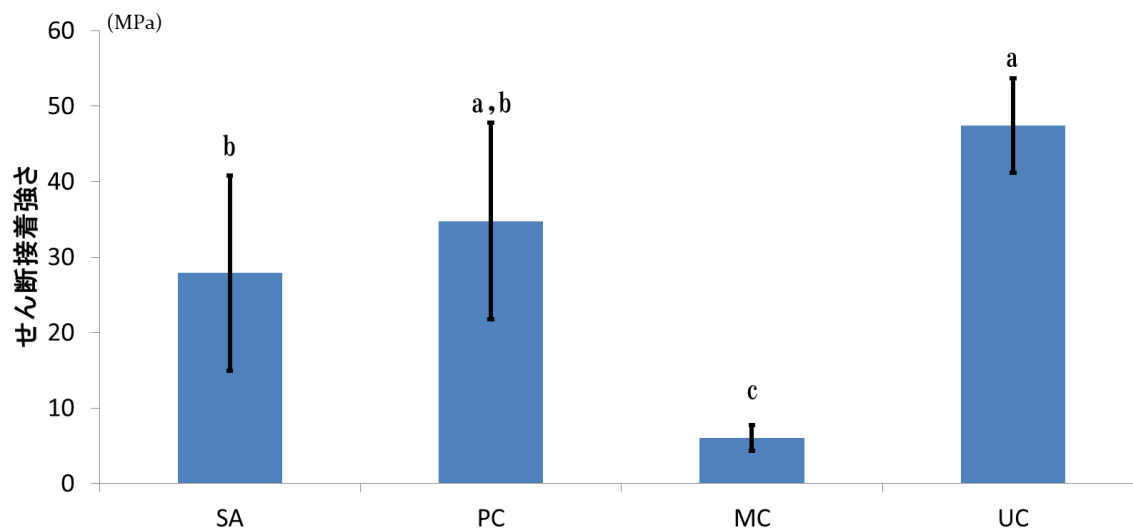


図 9 チタンと接着性レジンセメントの接着強さ

文字が異なるものは有意差があることを示す ($P < 0.05$).

せん断接着強さ試験後の接着破断面を観察したところ、接着強さの小さな値を示した MC はチタン面の大部分にレジンセメントが残存しておらず、界面破壊を呈していた部分が多かった。また、接着強さが大きな値を示したレジンセメントの方がチタン面の大部分にレジンセメントが残存しており、レジンセメント内での凝集破壊が多く認められた(図 10)。

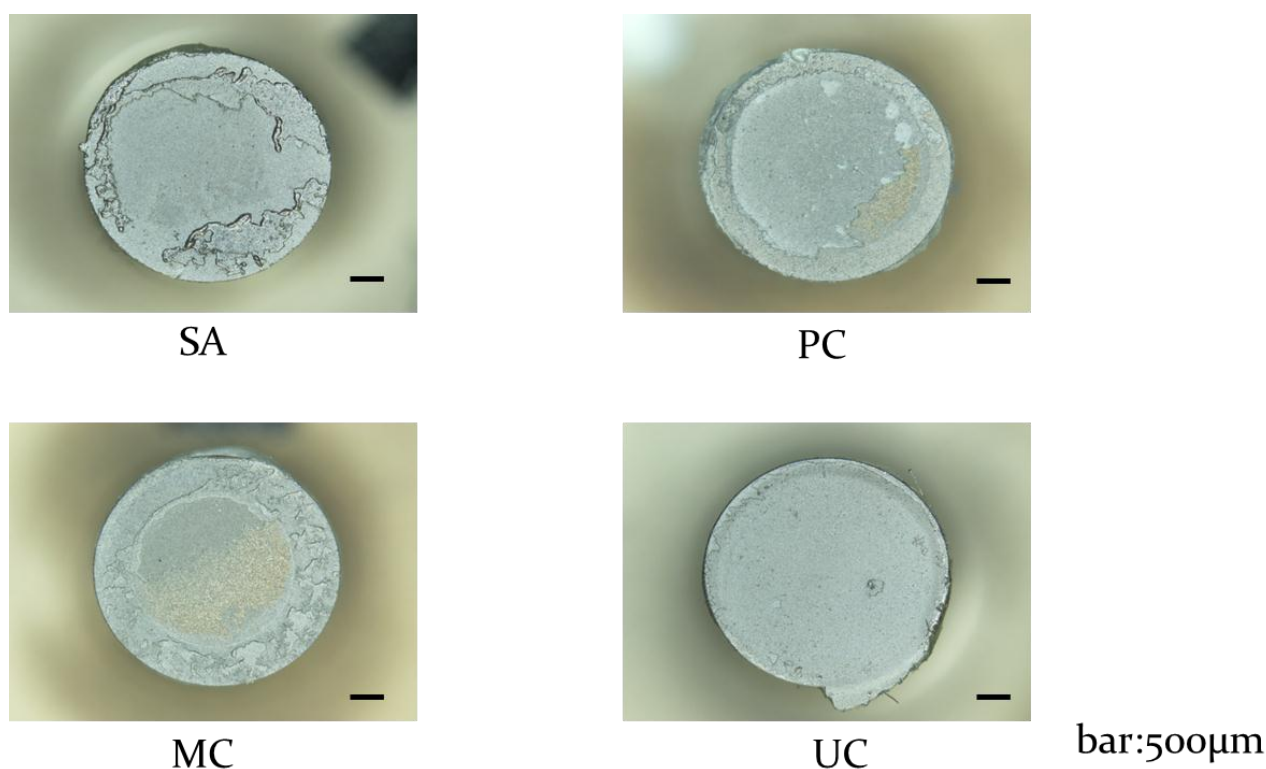


図 10 チタンと接着性レジンセメントのせん断接着強さ試験後の接着破断面の代表例

3) 接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR との接着強さ

ミドルシンタとチタンとの接着強さは図 11 に示すように UC が 25.9 ± 6.7 で最も大きな値を示し, SA は 22.9 ± 5.7 , PC は 25.3 ± 7.1 , MC は 13.5 ± 5.9 であった. プリシンタとチタンとの接着は UC が 51.5 ± 15.3 で最も大きな値を示し, SA は 32.8 ± 14.4 , PC は 31.7 ± 17.8 , MC は 15.0 ± 6.0 であった. 焼結方法の違いで有意差を認め, プリシンタは大きな値の接着強さを示した. レジンセメント間でも有意差を認め, プリシンタの UC が最も大きな値であった.

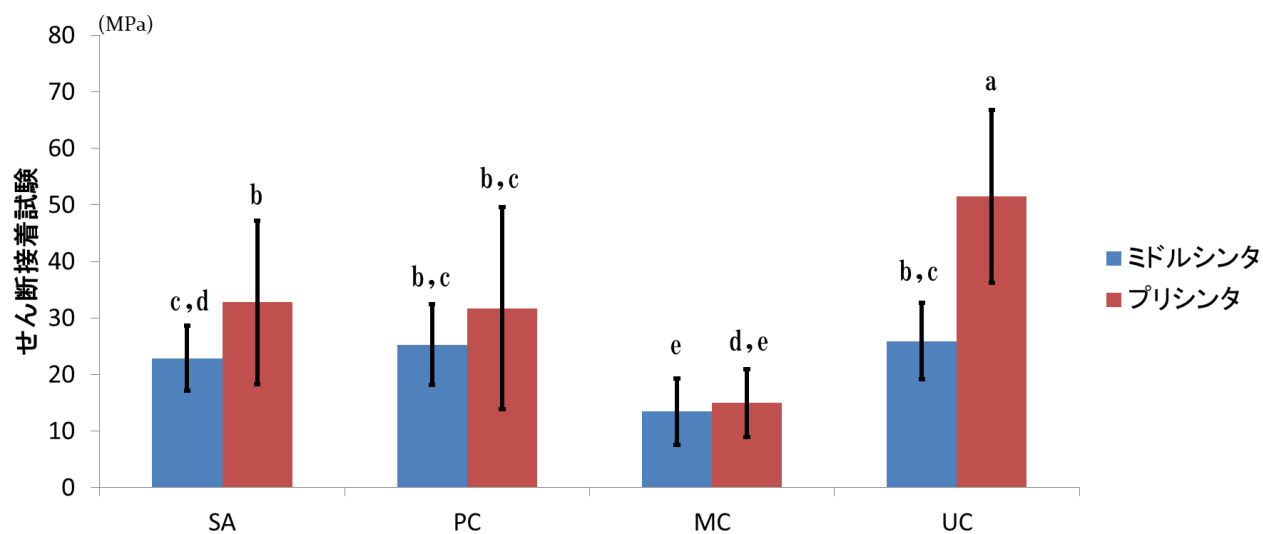


図 11 接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR との接着強さ

文字が異なるものは有意差があることを示す ($P < 0.05$)。

また，せん断接着強さ試験後の接着破断面を観察したところ，NANOZR 面にセメントが多く残存しており，チタンとの接着の方がジルコニアより弱いことが窺えた．さらに，接着強さの大きな値を示したプリシタに，また，接着強さが大きな値を示したレジンセメントにレジンセメント内での凝集破壊が多く認められた(図 12)．

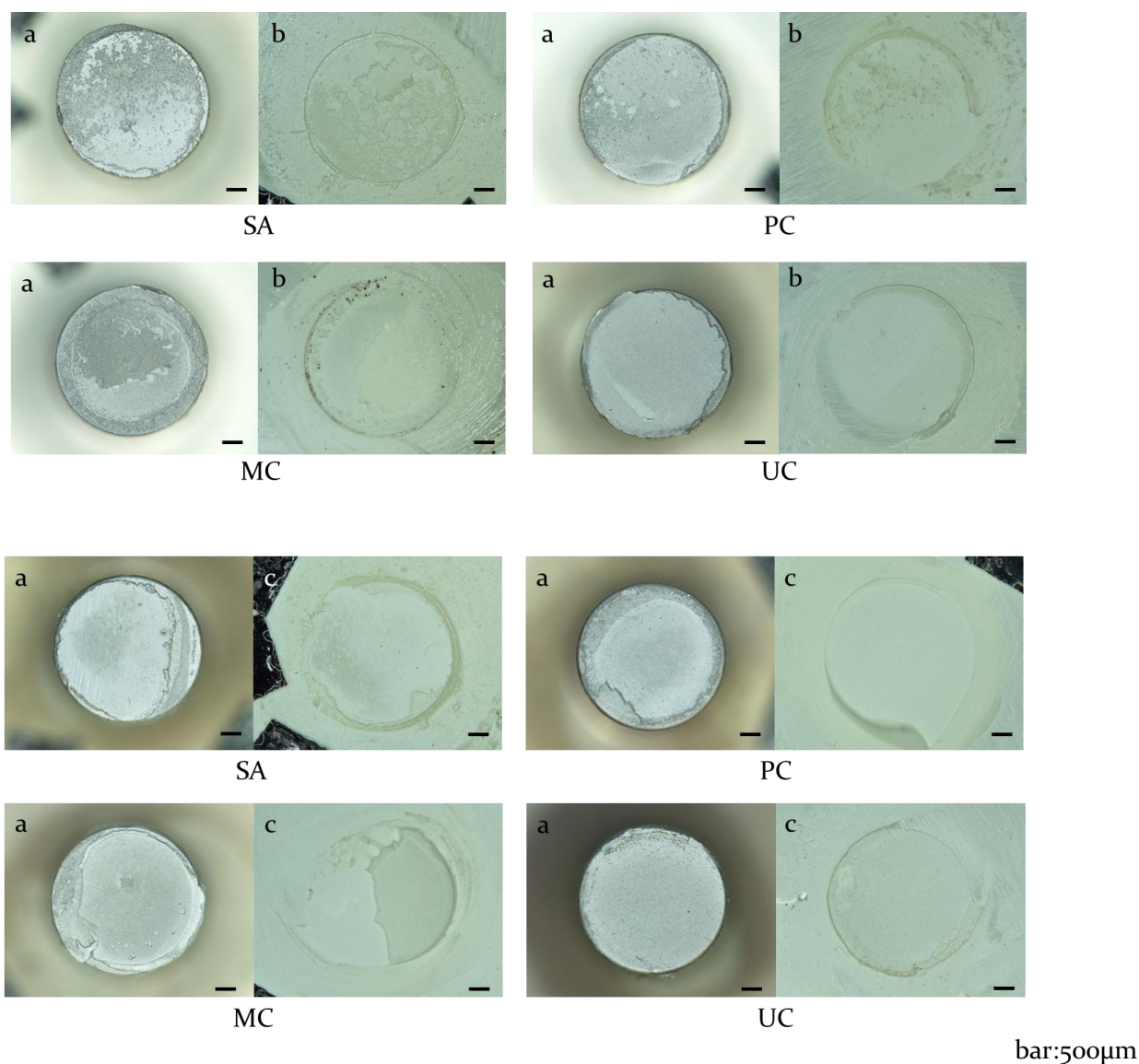


図 12 接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR のせん断接着強さ試験後の接着破断面の代表例

a;チタン b;ミドルシнта c;プリシнта

4℃と60℃のサーマルサイクリング1万回試験後のミドルシнтаとチタンとの接着強さは図13に示すようにUCが 45.8 ± 12.3 で最も大きな値を示し, SAは 26.1 ± 7.1 , PCは 25.5 ± 11.5 , MCは 5.9 ± 2.2 であった. プリシнтаとチタンとの接着もUC

が 42.2 ± 22.2 で最も大きな値を示し，SA は 41.6 ± 9.8 ，PC は 29.0 ± 14.7 ，MC は 7.8 ± 3.8 であった．サーマルサイクリング前後で有意差検定を行った結果，サーマルサイクリング 1 万回で影響を受けたのはミドルシンタの MC と UC，プリシンタの MC で，MC は有意に接着強さが低下した．しかし，ミドルシンタの UC は有意に増加した．

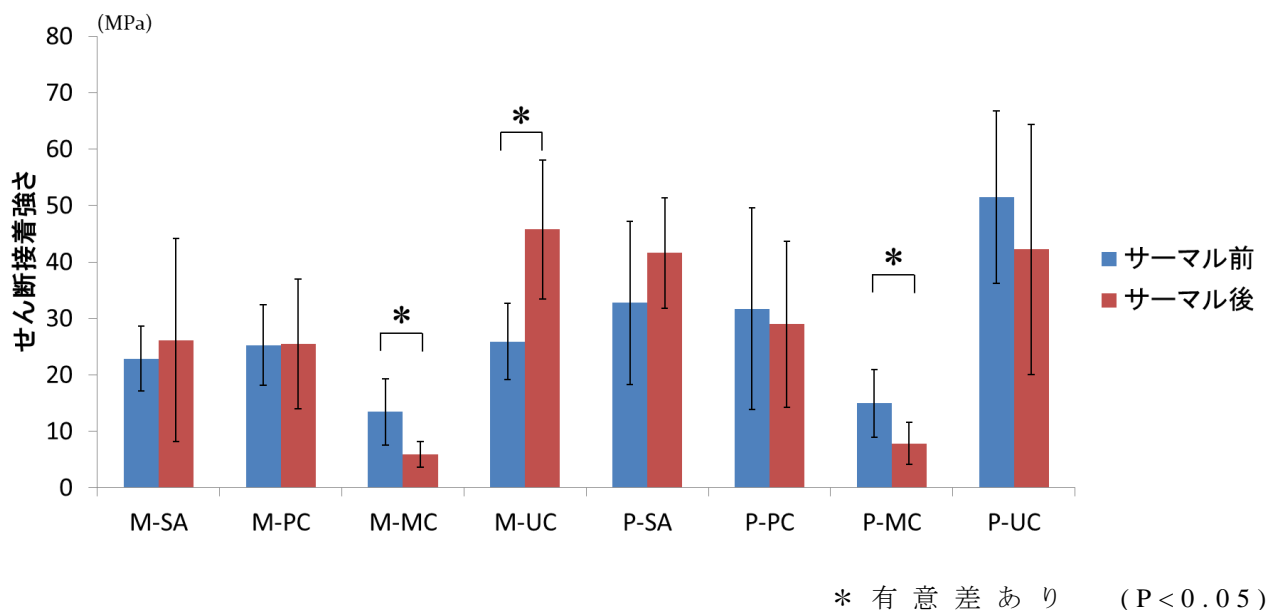


図 13 サーマルサイクル前後の NANOZR とチタンの接着強さの比較

M-:ミドルシンタ P-:プリシンタ

サーマルサイクリング後の接着破断面を観察したところ，サーマルサイクリング前と同様，NANOZR 面にセメントが多く残存しており，チタンとの接着の方がジルコニアより弱いことが窺え，耐久性に劣っていた．さらに，ミドルシンタとプリシンタの破断面には大きな差は認められなかった (図 14)．

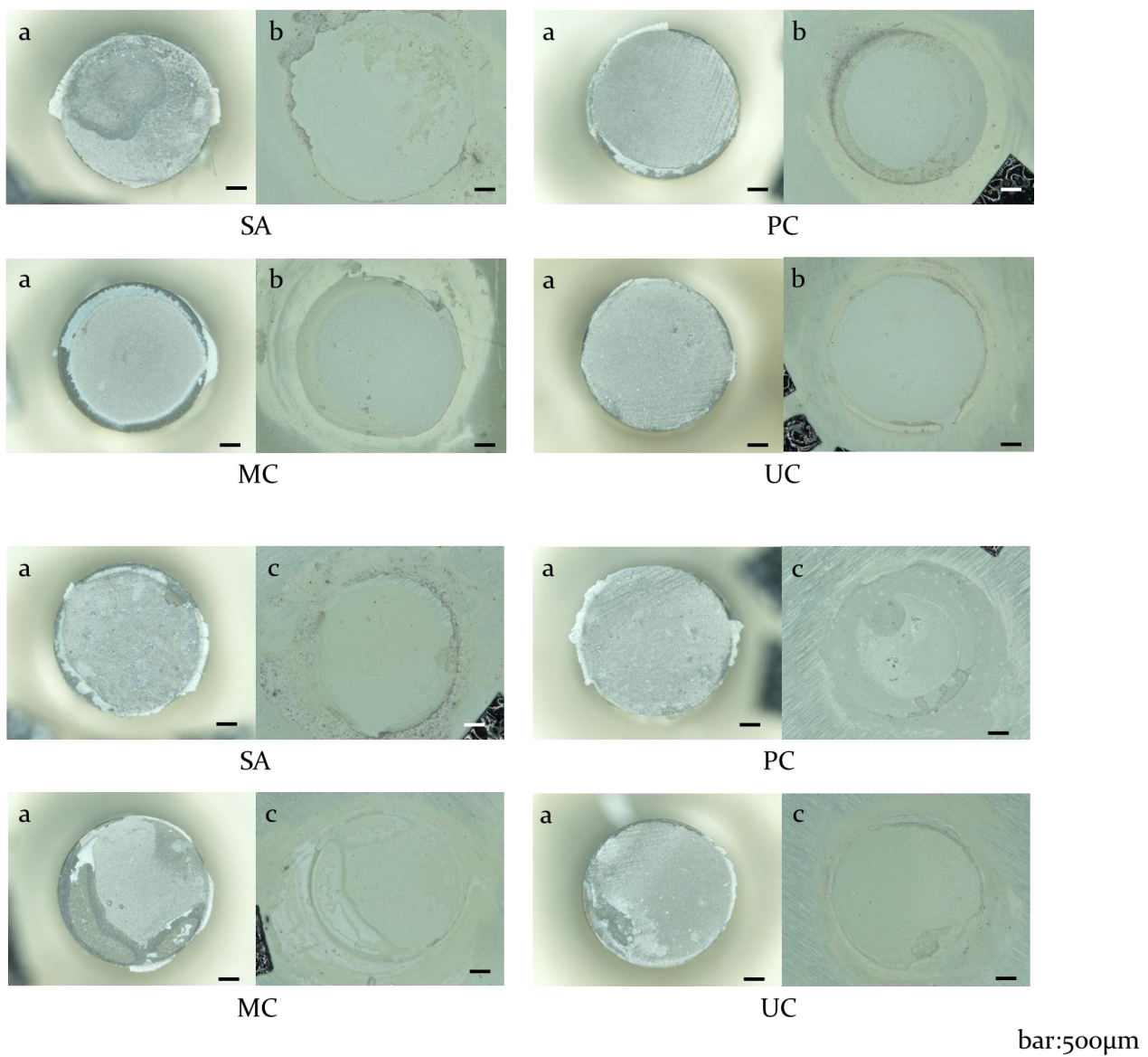


図 14 接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR のサーマルサイクル試験後の接着破断面の代表例
a;チタン b;ミドルシンタ c;プリシンタ

考 察

NANOZR を用いたフレームの厚みはメタル同様の 3mm 程度でよく、低温劣化の心配もないと考えられているが、チップングの予防にはコーピングの形態が重要で、十分な厚みの確保と応力の分散が考慮されなければならない¹²⁾。特に、CAD/CAM 応用のコーピングデザインは前装陶材の破折の予防に配慮^{13, 14)}されなければならない。力学的挙動の解析から、歯冠修復物（クラウン）の厚みは可及的に均一にして支台歯の隅角部を丸めて、応力集中を避け、クラウンを強固に支持するために支台築造材料には剛性の高い材質を用い、さらにクラウンとの一体化を図ることが望まれている。そこで今回、四角の面取り加工の半径の取り方を変化させた形状の異なる NANOZR ブロック試料を作製し、3点曲げ強さ試験を行った。その結果、焼成の方法の違いでは曲げ強さは変わらないと考えていたが、焼結方法の違いが曲げ強さに影響を与え、プリシタが最も大きな値を示した。今後、詳細な検討が必要であると考えている。また、四角の面取り加工の半径によっても曲げ強さは影響され、各ブロック試料の体積が同じでも試料に生じる応力分布が異なるためか、面取り加工の半径が長い方が大きな値を示した。したがって、金属に代わる材料としてジルコニアが用いられようとしているが、支台歯として応用する際には隅角部を丸めて、応力集中を避けることが重要であると思われた。

歯科領域へのジルコニア系素材の導入が増加するにつれて、ジルコニア系セラミックスに対する接着の問題がクローズア

ップされるようになった。また、現在はチタン製インプラントフィクスチャーが主流である。アバットメントはチタン製インプラントフィクスチャーの上部に固定されるために、その上部構造サイズ、形態に適合したチタン製アバットメントが各インプラントメーカーから既製品として販売されている。その上に CAD/CAM システムを利用したカスタムメイドで審美性と生物学的安全性に優れたジルコニア製フレームが製作され、レジン系接着剤でチタン製アバットメントに固定されるようになっている。したがって、チタンに接着性レジンセメントを用いてジルコニアと一体化することができれば、応力集中を防ぎ、内部応力を分散させる効果が高まり、咬合・咀嚼等による耐衝撃性が大幅に向上すると考えられる。そこで、接着性レジンセメントによるチタンと NANOZR との接着強さを検討した。チタン面はサンドブラスト処理およびプライマー処理によって接着強さが向上することは明らかであるが、ジルコニア面に対する接着技法は確立されていない。また、CAD/CAM 用フレームとして使用されているジルコニアやアルミナ等に接着するといわれ、歯質に対する前処理材を必要としないセルフアドヒーシブレジンセメントが臨床応用されているのでこれらの接着性レジンセメントについて評価した。その結果、今回使用した接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR との接着強さはミドルシンタでは 13.5～25.9MPa、プリシンタでは 15.0～51.5MPa の初期接着を示した。接着性レジンセメントはプリシンタの方がミドルシンタよりも接着強さが大きな値を示したことと接着性レジンセメント

のチタンに対する接着強さの大小がチタンと NANOZR との接着強さにかなり影響していると考えられた。

また，口腔環境下で予後 1 年間を想定した耐久性試験である 4℃ と 60℃ のサーマルサイクリング 1 万回試験後の接着強さはミドルシンタが 5.9～45.8 MPa，プリシンタが 7.8～42.2MPa を示した．有意に接着強さの低下を認めたのはミドルシンタとプリシンタの MC のみであった．ミドルシンタの UC は有意に大きな接着強さの値を示した．プリシンタの UC やミドルシンタとプリシンタの PC, SA についてはサーマルサイクリング試験前後で有意差が認められなかった．これはチタンやジルコニアは光透過性がないため，デュアルキュアタイプであってもレジンセメントの重合硬化は光重合システムに依存するところが大きく，その直下のレジンセメントは十分に重合硬化していない可能性がある．このためレジンセメントの接着強さが低くなるとされている¹⁵⁾ことから，温熱刺激により，後重合を起こし接着強さが増加したのではないかと考えている．シランカップリング剤のみのジルコニア表面処理ではサーマルサイクリングにより接着強さは低下するとの報告¹⁶⁾がある．生理的，機能的に口腔内環境で維持していくためには苛酷な条件下で長期にわたり接着強さが維持されなければならない．

また，ジルコニアを被着体とする場合の表面処理方法はいくつかの報告¹⁷⁻¹⁹⁾がなされ，被着面を粗造にし，シランカップリング剤を塗布する方法が行われている．今回行った 0.2MPa の噴射圧，直径 50μm のアルミナを用いたサンドブラ

スト処理で，ある程度被着面を粗造にすることは可能であった．今後アルミナの粒径を $100\mu\text{m}$ 以上の大きいものを用い，噴射圧をもっと上げて被着面処理を行った場合の接着強さについても検討したいと考えている．

また，ケイ酸原子を主成分とするガラス，シリカ，アルミナ等はシランカップリング処理によって形成されるシロキサン結合がレジンに対して化学的に安定で優れた効果を示す．シランカップリング剤は無機素材すべてに効果的に作用するわけではないため，ジルコニアにはシリカを残存させるトライボケミカル処理後，シランカップリング処理すると接着に有効であるとの報告がある¹⁸⁾．このように，シランカップリング処理は無機質表面の水酸基に対する反応性の違いから効果に差異が生じ，特にシリカを含まないジルコニアには効果が低いと思われる．ところが，使用した AZ プライマーやセラミックプライマーは今回使用した接着性レジンセメントと NANOZR を接着させるためのプライマーとして特に問題はなく，有効であった．これは，ジルコニアにはリン酸基の吸着作用があり，シランカップリング剤は酸性モノマー添加により活性化され²⁰⁾，ジルコニアの接着においてもリン酸エステル系モノマー含有の接着材が有効である²¹⁾ためと考えられた．また，林原ら²²⁾はシランカップリング剤よりも金属酸化物と強く反応するリン酸エステル系モノマー（MDP モノマー）が有効で，4-META，4AET，MAC-10 などの金属酸化物と高い反応性のある接着性モノマーも有効である可能性が高いと述べている．今回のジルコニアに対する接着強さ試験の結果，

リン酸エステル系モノマーを含む接着性レジンセメントの SA や UC が大きい接着強さを示した．これには接着性レジンセメントのリン酸エステル系モノマー含有量が関係しているのではないかと考えられた．

結 論

NANOZR ブロックの 3 点曲げ試験において焼結方法の違いではフルシタやミドルシタよりプリシタが，外形形態の違いでは四角の面取り半径の長い方が曲げ強さは大きな値を示した．また，接着性レジンセメントを介したチタンと NANOZR の接着強さは接着性レジンセメントとチタンとの接着強さよりも，NANOZR との接着強さに優れていた．さらに，ミドルシタよりプリシタの方が接着強さは大きな値を示し，接着耐久性にも優れていた．また，接着性レジンセメントの種類によっても接着強さは異なり，接着強さが大きな値を示したレジンセメントに含有するリン酸エステル系モノマーが接着強さの向上に影響していることが示唆された．

参考文献

- 1) 新谷 明 喜 . オールセラミック修復システム . *DE* 2002; 140: 1-4.
- 2) 中村 隆 志 . オールセラミッククラウン—組成と製作方法— . *DE* 2002; 140: 5-8.
- 3) 伴 清 治 . オールセラミッククラウン—機械的性質の評価 . *DE*. 2002; 140: 9-12.
- 4) Ban S, Sato H, Nawa M, Suehiro Y and Nakanishi H. Effect of sandblasting and heat treatment on biaxial flexure strength of the zirconia/alumina nano composite. *Key Engin Mater.* 2007;330-332:353-356.
- 5) Sato H, Ban S, Nawa M, Suehiro Y and Nakanishi H. Effect of grinding, sandblasting and heat treatment on the phase transformation of zirconia surface. *Key Engin Mater.* 2007; 330-332:1263-1266.
- 6) Nawa M, Bamba N, Sekino T and Niihara K. The effect of TiO_2 addition on strengthen and toughening in intragranular type of 12Ce-TZP/ Al_2O_3 nanocomposite. *J Europ Ceram Soc.* 1998; 18: 209-219.
- 7) Kohal RJ and Klaus G. A zirconia implant-crown system: a case report. *Int J Periodont Restor Den.* 2004; 24: 147-153.
- 8) Brodbeck U. The Zi-Real Post: a new ceramic implant abutment. *J Esthet Restor Dent.* 2003; 15: 10-24.
- 9) Kern M and Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater.* 1998; 14: 64-71.

- 10) Yildirim M, Fischer H, Marx R and Edelhoff D. In vivo fracture resistance of implant-supported all ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. 2003; 90: 325-331.
- 11) Blatz MB, Sadan A, Martin J and Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent*. 2004; 91: 356-362.
- 12) Rosentritt M, Steiger D, Behr M, Handle G and Kolbeck C. Influence of substructure design and spacer settings on the in vitro performance of molar zirconia crowns. *J Dent*. 2009; 37: 978-983.
- 13) Schmitter M, Mueller D, and Rues S. Chipping behavior of all ceramic crowns with zirconia framework and CAD/CAM manufactured veneer. *J Dent*. 2012;40:154-162.
- 14) Lorenzoni FC, Martins LM, Silva NR, Coelho PG, Guess PC, Bonfante EA, Thompson VP and Bonfante G. Fatigue life and failure modes of crowns systems with a modified framework design. *J Dent*. 2010;38:626-634.
- 15) Harashima I, Nomata T and Hirasawa T. Degree of conversion of dual-cured composite luting cements. *Dent Mater J*. 1991;10:8-17.
- 16) 高桑雅宣, 飯島 浩, 畑 好昭. 接着性レジンセメントのジルコニア・アルミナ複合セラミックス(3Y20A)に対する接着効果. 歯学. 1998;86:92-104.
- 17) Blatz MB, Sadan A, Martin J and Lang B. In vitro evaluation

of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent*. 2004;91:356-362.

18) Piwowarcz A, Lauer HC and Sorensen JA. The shear bond strength between luting cements and zirconia ceramics after two pre-treatments. *Oper Dent*. 2005;30:382-388.

19) Bottino MA, Valandro LF, Scotti R and Buso L. Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *Int J Prosthodont*. 2005;18:60-65.

20) 早川 徹，堀江港三，会田雅啓，金谷日出夫，村田義純．シランカップリング剤の活性化に関する基礎的検討（その１）各 pH のリン酸水溶液の効果．接着歯学．1991;9:164-169.

21) Kern M and Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater*. 1998; 14: 64-71.

22) 林原貞照，梶原浩忠，堀沙弥香，領崎良人，鬼塚 雅，田中卓男．セラミックス用市販接着システムの歯科用ジルコニアに対する接着耐久性．補綴誌．2007;51:733-740.

