

# 学位論文内容の要旨

愛知学院大学

論文提出者

吉原 健太郎

論文題目

Hot-press 法における

リン酸塩系埋没材に対するジルコニアの反応性

## I. 緒言

近年、歯冠補綴物としてオールセラミッククラウンが使用されるようになってきた。オールセラミッククラウンはアルミナやジルコニアといった強度に優れたセラミック材料をコーピングとして使用し、その上に透明性の高いセラミック材料を前装することで、安全かつ審美性に優れたクラウンの製作が可能となる。オールセラミッククラウンの加工法の一つに Hot-Press 法がある。この方法は完成されたジルコニアコーピング上にワックスを盛り上げることで歯冠形態に仕上げ、埋没材に埋没する。次いで、加熱によりワックスを焼却し、その結果生じた間隙に加熱軟化したセラミックを流し込むものである。

Hot-Press 法においてはリン酸塩系埋没材が広く使用されている。しかし、ジルコニアはリン酸と高い反応性を示すことが知られている。しかし、リン酸塩系埋没材のジルコニアへの具体的な影響は明らかにされていない。

## II. 材料および方法

### 1. 材料

本研究は 2 種類のジルコニアを使用した。(inCoris ZI, P-NANOZR) 2 軸曲げ試験用には  $\phi 16.0 \times 0.4$  mm の円盤状試料を、また、接着せん断試験用としては、 $\phi 8.0 \times 2.0$  mm の円盤状および  $10.0 \times 10.0 \times 2.0$  mm の板状試料をそれぞれ作製した。各試料は 400 番のダイヤモンドホイールにて研磨後、 $3.6$  °C/min で昇温し、 $1,450$  °Cにて 2 時間の最終焼成を行った。 $\phi 16.0$  mm

の円盤状の試料は2つのグループに分け、1つのグループは両面を粒子径 35  $\mu\text{m}$  のダイヤモンド研磨紙で研磨した。研磨面は粒子径 70  $\mu\text{m}$  のアルミナ粉末を使用して、噴射圧 0.4 MPa で 10 mm の距離からサンドブラスト処理を行った。もう1つのグループは最終焼成後、研磨処理までを行い、サンドブラスト処理を除外した。その後、臨床的に前装部の間隙を形成する目的で、2グループの試料の片面にパラフィンワックスを 1 mm の厚さに盛り上げた。 $\phi 8$  mm の円盤状の試料と板状の試料は、それぞれ片面のみを研磨し、サンドブラスト処理を行った。表面の処理を施した各試料は、3種類の埋没材に埋没して加熱した。次いで室温まで冷却後、試料を埋没材より割り出し、蒸留水で超音波洗浄した。さらに埋没と加熱を行わなかった試料をコントロールとした。(N=5)

## 2. 元素分析

2軸曲げ試験用に調製した試料の、ワックスを盛り上げていない面の表面性状は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。また、試料表面の元素分布は、電子線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて分析した。加熱前後のリン酸塩系埋没材と加熱後の各試料の結晶相の分析には、X線回折装置を使用した。また、2軸曲げ試験用に調製した試料の、ワックスを盛り上げていない面も表面を分析した。

## 3. 2軸曲げ試験

ISO-6872 に基づき、二軸曲げ試験を行った。円盤状の試料を直径 10 mm

の円周上に均等に3個配置された直径2 mmの球の上に設置し、接触面が1.1 mmの平面となっている鉄製の棒を試料の中心部に0.5 mm/minで押し当て、試料が破壊するまで加重した。2軸曲げ試験の結果には、3要因の分散分析にて、ジルコニアの種類、サンドブラストの有無、埋没材の種類をそれぞれ独立した要因として、2軸曲げ強さに及ぼす影響を検討した。その後の検定にはBonferroniの方法を使用して多重比較を行った。

#### 4. 接着せん断試験

φ8.0×2.0 mmの円盤状の試料と10.0×10.0×2.0 mmの板状の試料に対して、接着せん断試験を行った。5種類のレジンセメントを円盤状の試料に塗布し、30 Nの荷重を10秒間加えた。その後、余剰のレジンセメントを取り除き、硬化させた。接着した試料は37°Cの蒸留水中に24時間保管し、その後4°C、60°Cのサーマルサイクル負荷を、停留時間60秒で2,000回行った。せん断試験には万能試験機を使用し、せん断試験用治具を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/minで荷重した。破壊時の荷重(N)を接着面積(mm<sup>2</sup>)で除することにより、接着せん断強さ(MPa)を求めた。接着せん断試験の結果はレジンセメントの種類、リン酸塩系埋没材の種類、ジルコニアの種類を、独立した要因とし、3要因の分散分析を行い、各要因の接着せん断強さへ及ぼす影響を検討した。その後の検定にはBonferroniの方法を使用して多重比較を行った。

### III. 結果

## 1. 元素分析

### 1) SEM 像

各種リン酸塩系埋没材と接触させて加熱した場合、表面にサンドブラスト処理を行った試料では、行わなかった試料に比較して、より多くの反応物が形成されることが確認された。サンドブラスト処理後に Ceravety と接触させて加熱した inCoris ZI では多くの粒子状の結晶が観察された。PC-15 と接触させて加熱した inCoris ZI では、不定形の結晶が観察され、サンドブラスト処理を行った場合の方がより多くの結晶が確認された。Norivest と接触させて加熱した inCoris ZI では針状の結晶が観察され、サンドブラスト処理を行った場合の方がより大きな結晶が数多く出現した。

P-NANOZR に関してはサンドブラスト処理を行わなかった試料においても、コントロール群に比較して大きな差は存在しなかった。サンドブラスト処理を行った試料においては、1,000 倍の拡大率では不定形の反応物層が観察された。さらに 5,000 倍の拡大率では、PC-15 と接触させて加熱した試料において枝状の結晶が、Norivest と接触させて加熱した試料において方形の結晶が観察された。

### 2) EPMA 元素分析

EPMA 元素分析により以下のことが確認された。すなわち、Ceravety と PC-15 に埋没して加熱した inCoris ZI の表面に観察された粒子状および不定形の結晶は、いずれも P を多く含んでいた。また、Norivest と接触させ

て加熱した inCoris ZI 表面に観察された針状の結晶は P と Y を多く含んでいた。PC-15、Norivest に埋没して加熱した P-NANOZR の表面に観察された枝状、方形の結晶は Ce を多く含んでいた。

### 3) X線回折

X線回折分析においては以下のようなピークが確認された。すなわち、加熱前の各リン酸塩系埋没材では、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  のピークであった。対して、加熱後の各リン酸塩系埋没材では  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  のピーク。サンドブラスト処理後に Ceravety、PC-15 に埋没して加熱した inCoris ZI とサンドブラスト処理前後で各埋没材に埋没して加熱した P-NANOZR のすべてにおいて、 $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  のピーク。また、サンドブラスト処理前後で Norivest と接触させて加熱した inCoris ZI に関しては、 $\text{YPO}_4$  のピーク。P-NANOZR においてはサンドブラスト処理前後で Norivest に埋没して加熱した試料とサンドブラスト処理後に Ceravety に埋没して加熱した試料において、 $\text{CePO}_4$  のピーク。サンドブラスト処理後の各試料では、Monoclinic  $\text{ZrO}_2$  のピーク、さらに P-NANOZR では、サンドブラスト処理前に各埋没材に埋没して加熱した試料においても同様のピークが確認され、サンドブラスト処理後に埋没と加熱を行わなかった試料において、特にそのピークが著明に観察された。

### 2. 2軸曲げ試験

サンドブラスト後に埋没材に埋没して加熱した試料は、サンドブラスト処理のみを行った試料に対して有意に2軸曲げ強さが低下した ( $p < 0.01$ )。

一方で、サンドブラスト前に埋没材に埋没して加熱した試料は、埋没と加熱を行わなかった試料と比較して、2軸曲げ強さの有意な差は示さなかった。

3要因の分散分析の結果、サンドブラスト処理と埋没材の組み合わせが、2軸曲げ強さに高い寄与率を示した。

### 3. 接着せん断試験

サンドブラスト処理後の試料を、埋没して加熱した後に各セメントで接着し、せん断試験を行った結果、ジルコニアの種類と埋没材に埋没し加熱処理を行うことによる接着せん断強さには、有意な差は生じなかった ( $p < 0.05$ )。

3要因の分散分析の結果、レジンセメントの種類は接着せん断強さに対して有意な影響を与えることが確認された ( $p < 0.01$ )。

## IV. 考察

### 1. 元素分析

EPMA と XRD の分析結果から、SEM で観察された各結晶の組成と結晶構造が推測された。すなわち、inCoris ZI を Ceravety に埋没して加熱した際に観察された粒子状の結晶と、PC-15 に埋没し加熱した際に観察された不定形の結晶は、いずれも  $ZrP_2O_7$ 、Norivest に埋没して加熱した際に観察された針状の結晶は  $YPO_4$ 、サンドブラスト処理後の P-NANOZR を PC-15 に埋没して加熱した際に観察された枝状の結晶、および Norivest に埋没して加熱した

際に観察された方状の結晶は、いずれも  $CePO_4$  であると考えられる。これらの化合物はジルコニアとリン酸塩系埋没材に含まれるリン酸化合物が反応して生じたものと考えられる。

硬化後のリン酸塩系埋没材が加熱した際に生じる  $P_2O_5$  はジルコニアと反応し  $ZrP_2O_7$  を形成すると考えられる。

ジルコニアへのサンドブラスト処理の影響は、1, 100°Cでの熱処理によって除去可能であると報告されているが、Hot - press 法において、ジルコニアをリン酸塩系埋没材に埋没して加熱する温度は、1, 100°C以下であるため、サンドブラスト処理によってジルコニア表面に生じた残留応力の除去には不十分であると考えられる。すなわち、サンドブラスト処理の有無によりジルコニアとリン酸塩系埋没材の反応性に差が生じた理由として、サンドブラスト処理によるジルコニア表面積の増加、残留応力の影響が考えられる。

## 2. 2軸曲げ試験

部分安定化ジルコニア (PSZ) において、応力誘起型相変態の一つである正方晶-単斜晶の相変態が生じ、この相変態による体積の増大により亀裂の伸展を抑制する力が働き、機械的強度と靱性が向上していると報告されている。XRD において、ジルコニアの単斜晶のピークが確認されたが、これは同時にジルコニアの正方晶が減少していることを示唆している。今回の



試料では、ジルコニアの正方晶が減少することにより、応力誘起相転移が生じる割合が低下し、2軸曲げ強さの低下が生じたものと推察される。

### 3. 接着せん断試験

サンドブラスト後に埋没して加熱した試料と、埋没および加熱を行わなかった試料の間には、接着せん断強さの有意な差は見られなかった。これは、ジルコニア表面に形成された反応物の層が、強固に結合していることを示唆している。

### V. 結論

サンドブラスト処理を行ったジルコニアを、リン酸塩系埋没材に埋没して加熱することにより、ジルコニアとリン酸化合物の間に新しい化合物が形成された。そして、この反応によりジルコニアの機械的強度は低下することが明らかになった。