

## 歯科用セメントの曲げ強さにおけるサーマルサイクルの影響

楊 冬茹<sup>1</sup>, 張 志勇<sup>2</sup>, 師 偉策<sup>3</sup>, 寺島 伸佳<sup>4</sup>, 吉田 貴光<sup>4</sup>,  
洞澤 功子<sup>4</sup>, 永澤 栄<sup>4,5</sup>, 矢ヶ崎 裕<sup>5</sup>, 伊藤 充雄<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>河北医科大学・口腔医学院・口腔内科 <sup>2</sup>河北医科大学・第二医院・口腔内科

<sup>3</sup>河北省人民医院・口腔科 <sup>4</sup>松本歯科大学歯科理工学講座

<sup>5</sup>松本歯科大学・総合歯科医学研究所・生体材料学

### Influence of thermal cycle on bending strength of dental cements

DONGRU YAUG<sup>1</sup>, ZHIYONG ZHANG<sup>2</sup>, WEICE SHI<sup>3</sup>, NOBUYOSHI TERASHIMA<sup>4</sup>,  
TAKAMITSU YOSHIDA<sup>4</sup>, NORIKO HORASAWA<sup>4</sup>, SAKAE NAGASAWA<sup>4,5</sup>,  
HIROSHI YAGASAKI<sup>5</sup> and MICHIO ITO<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>*Department of Oral Medicine, Dental Hospital of HeBei Medical University*

<sup>2</sup>*Department of Oral Medicine, Second Hospital of HeBei Medical University*

<sup>3</sup>*Department of Dental, HeBei Province People's Hospital*

<sup>4</sup>*Department of Dental Materials, Matsumoto Dental University School of Dentistry*

<sup>5</sup>*Department of Biomaterials, Institute for Oral Science, Matsumoto Dental University*

### Summary

Various types of cementing materials were subjected to thermocycling (between 4°C and 60°C for 1,000, 3,000, and 10,000 cycles) and storage in 37°C in water for equivalent duration to the total thermocycling time. These samples were then subjected to bend strength and fracture strain tests. Fractographic studies were also conducted on fractured surfaces. The main results obtained are as follows ;

1. Bend strengths of LC, HG, EC and FL sample groups increased even after 10,000-cycled thermocycling treatment. On the other hand, LM sample group showed a decrease in bend strengths.
2. Bend strengths of LC, HG, EC, FL and LM sample groups which were stored in 37°C water for 375 hours were higher than those of the 24-hours storage in 37°C water.
3. Fracture strain of LC, HG, EC, FL and LM sample groups thermocycled for 10,000 cycles decreased. Similar result was obtained for same sample groups which were stored in 37°C water for 375 hours.
4. With fractured surfaces of LC, HG, and EC sample groups, spherical cavities were observed, suggesting that reaction gas was entrapped.

緒 言

歯科用合着材としてのリン酸亜鉛セメントは1878年に Rostaining 兄弟によって開発されたといわれている<sup>1)</sup>。その後、1968年に歯質と金属に接着性を有する、カルボキシレートセメント、1971年にはガラスアイオノマーセメントが、製品化されている<sup>1)</sup>。近年はガラスアイオノマーセメントにレジンを添加した製品が市販されている。一方、レジン系セメントは改良を重ね、歯質と歯科用金属に優れた接着性を有する改良品が市販されている。口腔内でインレー、クラウン、クラウンブリッジや矯正用ブラケット等を歯質に合着させて用いる場合、咬合圧、飲食時の加熱や冷却が繰り返され、時間の経過などによる合着材の材質変化が生じる。各材料はこのような、経時的変化に対する材質にそれぞれに特徴が有ることが報告されている<sup>2-9)</sup>。本報告は、現在臨床で合着用として使用されている5種類のセメントを選択し、4℃と60℃のサーマルサイクルによる材質変化を、曲げ強さとひずみ量の測定により検討した結果である。

材料と方法

実験に使用した材料を表1に示す。各材料の練和は、各メーカーの指定に従って行った。なお、各材料の表示は、以下表1に示した略号にて行った。

① 曲げ試験：

曲げ試験用の試験片は、各合着材を用い、図1に示す長さ25 mm、縦2 mm、横2 mmの寸法を有する金型で作製した。曲げ試験は、SV-301(今田社)にて曲げ強さを測定した。測定条件は支点

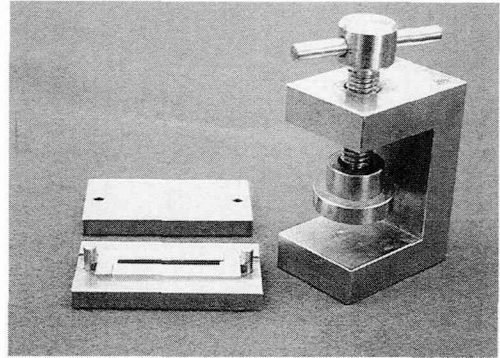


図1：金型

間距離20 mm、クロスヘッド0.5 mm/minで行った。たわみ量の測定はクロスヘッドの移動距離より求めた。測定は、試験片作製24時間後と、24時間経過後4℃1分間と60℃1分間を1サイクルとした条件で1000回、3000回と10000回サーマルサイクルを加えた試験片と、各回数のサーマルサイクルと同時間(1000回は38時間、3000回は113時間、10000回は375時間)37℃の保温槽中に保存した試験片について、同様に測定を行った。測定は各条件7個の試験片を用いて行った。

② 破断面の観察

曲げ試験を行った試験片の破断面に金蒸着を行い、X線マイクロアナライザ(日本電子)を用い観察した。

③ 統計処理

各試験結果は、それぞれの平均値と標準偏差を求め、各一元配置と二元配置の分散分析を行った。信頼限界99%はP<0.01、信頼限界95%はP<0.05とそれぞれに表示した。

表1：使用材料

Code	Cement	Manufacture	Batch No	Powder Liquid ratio
LC	LIVCARBO	GC	220491	2.0 g/1.0 g
HG	HY-BOND GLASIONOMER CX	SHOFU	L 029978 P 129743	2.0 g/1.0 g
EC	ELITE CEMENT 100	GC	210491	1.45 g/0.5 ml
FL	FUJI LUTING S	GC	0111063	CD システム専用 デインサーとカートリッジ
LM	LINKMAX	GC	0202161	CD システム専用 デインサーとカートリッジ

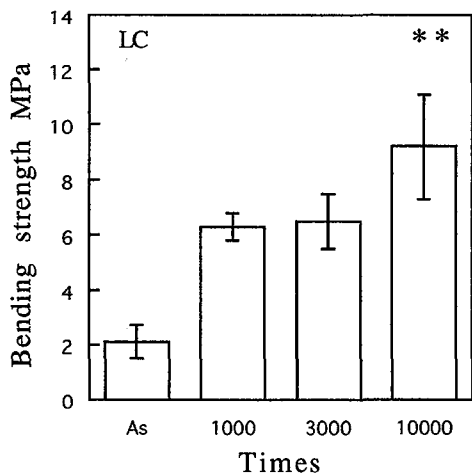


図2：LCの曲げ強さとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前) \*\*：P<0.01

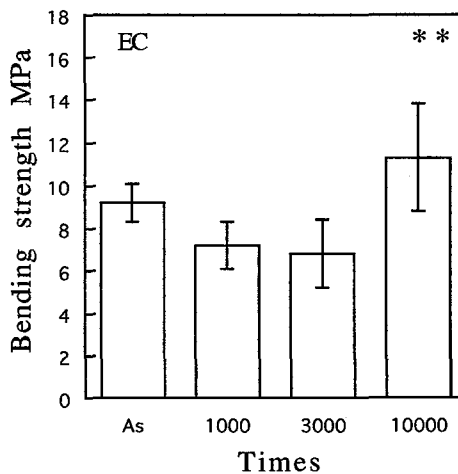


図4：ECの曲げ強さとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前) \*\*：P<0.01

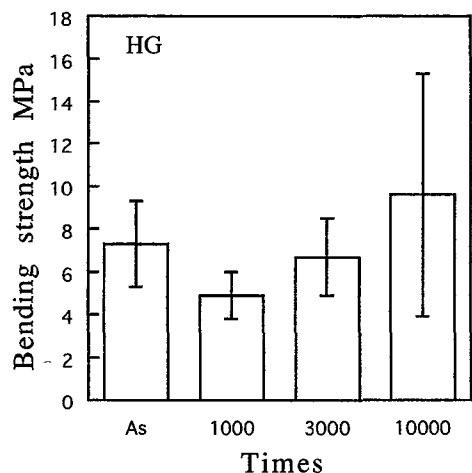


図3：HGの曲げ強さとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前)

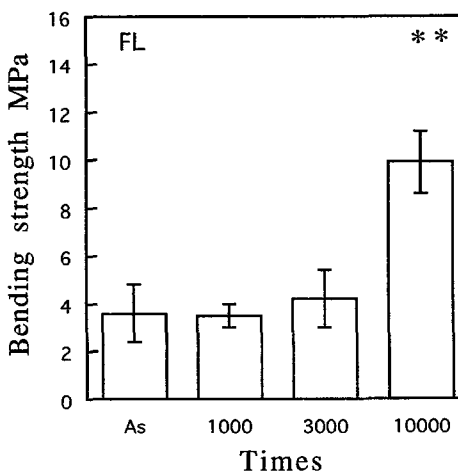


図5：FLの曲げ強さとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前) \*\*：P<0.01

## 結 果

サーマルサイクル後の曲げ強さと破壊ひずみ量

図2～6は、各材料の試験片を作製後、24時間後 (Asと表示) とサーマルサイクル後の測定結果を示す。

LCのAsの曲げ強さは $2.1 \pm 0.7$  MPa, HGは $7.3 \pm 2.0$  MPa, ECは $9.1 \pm 0.9$  MPa, FLは $3.6 \pm 1.2$  MPaそしてLMは、 $97.3 \pm 15.6$  MPaであった。1000回のサーマルサイクル後のLCの曲げ強さは、 $6.3 \pm 0.5$  MPa, HGは $4.9 \pm 1.1$  MPa, ECは $7.2 \pm 1.1$  MPa, FLは $3.5 \pm 0.5$

MPaそしてLMは、 $99.3 \pm 20.4$  MPaであった。3000回のサーマルサイクル後のLCの曲げ強さは、 $6.5 \pm 1.0$  MPa, HGは $6.7 \pm 1.8$  MPa, ECは $6.8 \pm 1.6$  MPa, FCは $4.2 \pm 1.2$  MPaそしてLMは $92.6 \pm 23.6$  MPaであった。10000回のサーマルサイクル後のLCの曲げ強さは、 $9.2 \pm 1.9$  MPa, HGは $9.6 \pm 5.7$  MPa, ECは $11.3 \pm 2.5$  MPa, FLは $9.9 \pm 1.3$  MPaそしてLMは $84.4 \pm 17.4$  MPaであった。

これらの測定値をそれぞれに分散分析した結果, LC, EC, FLの曲げ強さにサーマルサイクルの回数が有意 (P<0.01) に影響することが明

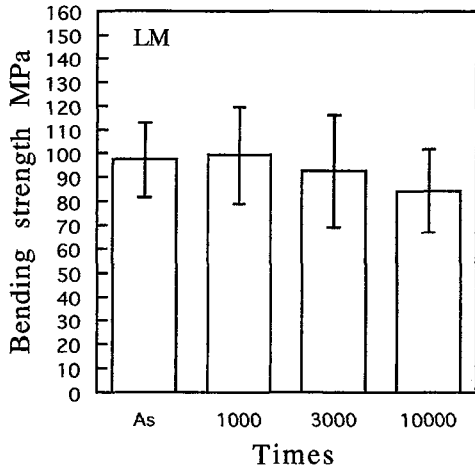


図6：LMの曲げ強さとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前)

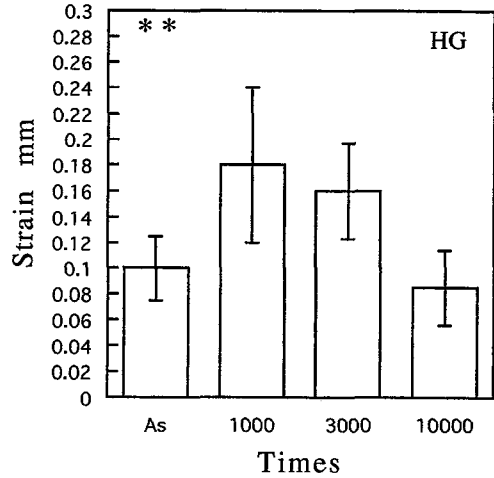


図8：HGの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前) \*\*: P<0.01

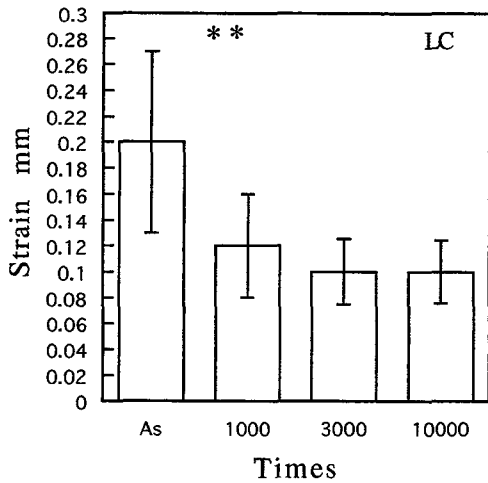


図7：LCの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前) \*\*: P<0.01

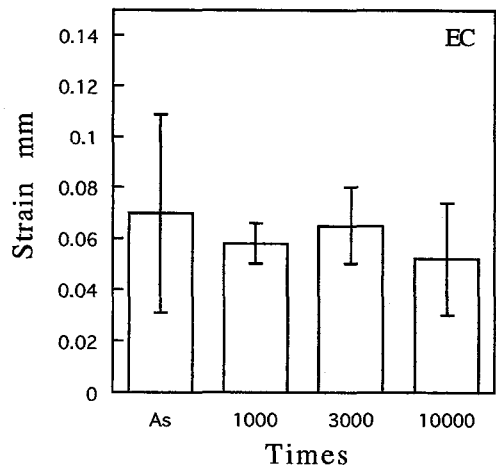


図9：ECの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係 (As：サーマルサイクル前)

らかとなった。

図7～11は破壊ひずみ量の測定結果を示す。

LCのAsの破壊ひずみ量は、 $0.2 \pm 0.08$  mm, HGは $0.10 \pm 0.03$  mm, ECは $0.07 \pm 0.04$  mm, FLは $0.46 \pm 0.06$  mmそしてLMは $0.66 \pm 0.17$  mmであった。LCの1000回のサーマルサイクル後の破壊ひずみ量は、 $0.12 \pm 0.04$  mm, HGは $0.18 \pm 0.06$  mm, ECは $0.06 \pm 0.01$  mm, FLは $0.32 \pm 0.06$  mmそしてLMは $0.55 \pm 0.1$  mmであった。LCの3000回のサーマルサイクル後の破壊ひずみ量は、 $0.1 \pm 0.03$  mm, HGは $0.16 \pm 0.04$  mm, ECは $0.07 \pm 0.015$  mm, FLは $0.29 \pm$

$0.08$  mm, LMは $0.47 \pm 0.10$  mmであった。一方、LCの10000回のサーマルサイクル後の破壊ひずみ量は、 $0.10 \pm 0.02$  mm, HGは $0.09 \pm 0.03$  mm, ECは $0.05 \pm 0.02$  mm, FLは $0.21 \pm 0.06$  mmそしてLMは $0.46 \pm 0.09$  mmであった。

これらの測定値を分散分析した結果、LC, HG, FLの破壊ひずみ量に、サーマルサイクルの回数が有意 (P<0.01) に影響することが明らかとなった。また、LMについても同様に有意 (P<0.05) に影響することが明らかとなった。

37℃の恒温槽での保存時間と曲げ強さの測定結果を図12～16に示す。37℃に38時間浸漬した後の

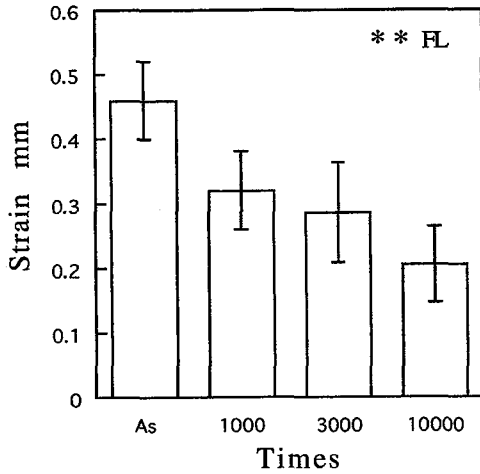


図10：FLの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係  
(As：サーマルサイクル前) \*\*: P<0.01

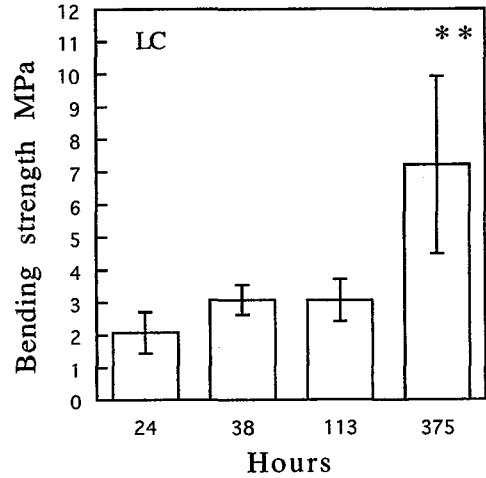


図12：LCの曲げ強さと浸漬時間の関係  
\*\*: P<0.01

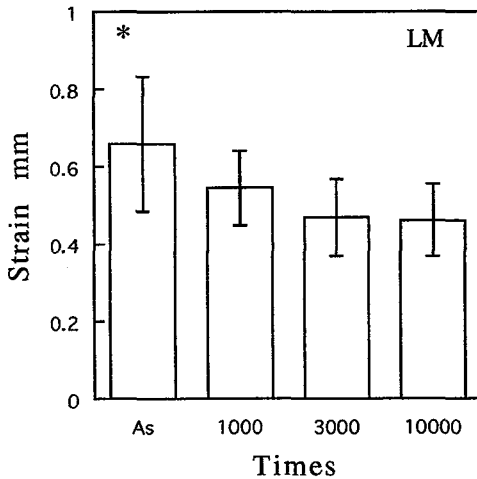


図11：LMの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係  
(As：サーマルサイクル前) \*: P<0.05

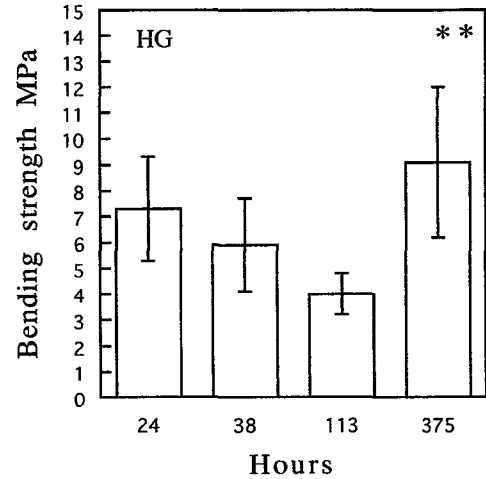


図13：HGの曲げ強さと浸漬時間の関係  
\*\*: P<0.01

LCの曲げ強さは、 $3.1 \pm 0.5$  MPa、HGは $4.9 \pm 1.1$  MPa、ECは $9.4 \pm 1.4$  MPa、FLは $3.5 \pm 0.5$  MPaそしてLMは $116.5 \pm 7.8$  MPaであった。113時間後のLCの曲げ強さは、 $3.1 \pm 0.7$  MPa、HGは $4.0 \pm 0.7$  MPa、ECは $8.2 \pm 1.2$  MPa、FLは $3.3 \pm 0.6$  MPaそしてLMは $102.5 \pm 22.2$ であった。375時間のLCの曲げ強さは、 $7.2 \pm 2.7$  MPa、HGは $9.1 \pm 2.9$  MPa、ECは $10.2 \pm 1.3$  MPa、FLは $6.0 \pm 1.0$  MPaそしてLMは $102.9 \pm 19.1$  MPaであった。これらの測定値を分散分析した結果、LC、HG、FLでは浸漬時間が有意(P<0.01)に曲げ強さに影響することが明らかと

なった。

37℃の恒温槽で保存した試験片の破壊ひずみ量の測定結果を図17～21に示す。38時間後のLCの破壊ひずみ量は、 $0.11 \pm 0.02$  mm、HGは $0.08 \pm 0.02$  mm、ECは $0.04 \pm 0.01$  mm、FLは $0.21 \pm 0.04$  mmそしてLMは $0.7 \pm 0.06$  mmであった。113時間後のLCの破壊ひずみ量は、 $0.12 \pm 0.05$  mm、HGは $0.14 \pm 0.03$  mm、ECは $0.08 \pm 0.03$  mm、FLは $0.4 \pm 0.06$  mmそしてLMは $0.63 \pm 0.09$  mmであった。

375時間後のLCの破壊ひずみ量は、 $0.06 \pm 0.01$  mm、HGは $0.08 \pm 0.03$  mm、ECは $0.035$

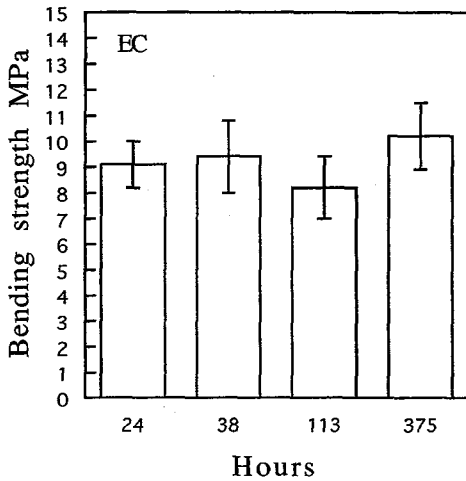


図14：ECの曲げ強さと浸漬時間の関係

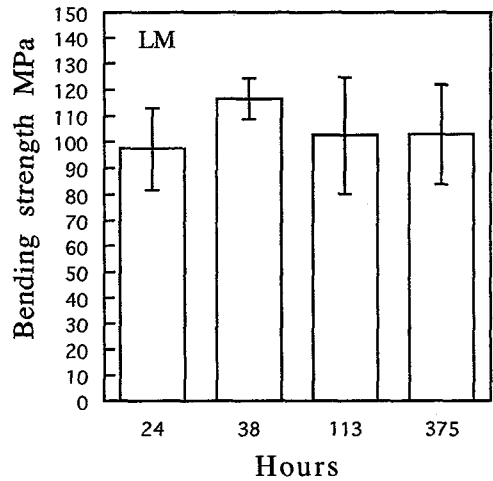


図16：LMの曲げ強さと浸漬時間の関係

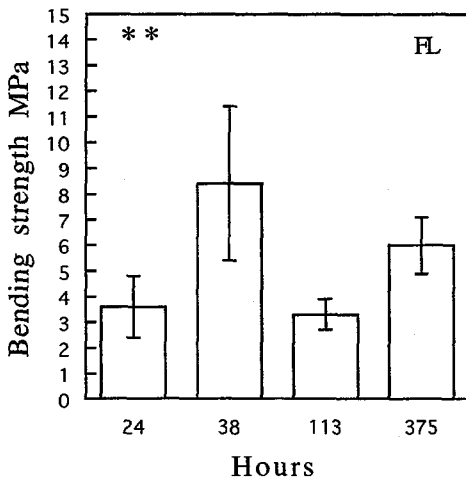


図15：FLの曲げ強さと浸漬時間の関係

\*\* : P<0.01

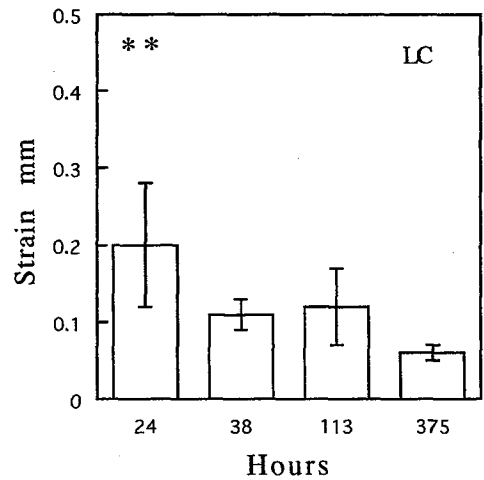


図17：LCの破壊ひずみと浸漬時間の関係

\*\* : P<0.01

±0.014 mm, FLは0.18±0.04 mmそしてLMは0.62±0.13 mmであった。これらの測定値をそれぞれに分散分析した結果, LM以外は有意 (P<0.01) に浸漬時間が破壊ひずみ量に影響することが明らかとなった。

#### 破断面のSEM観察

図22は, LMとLC, 10000回処理後に曲げ試験を行った破断面の観察結果を示す。図に示すようにLCには多くの球形の凹部と亀裂が観察された。また, HGとECにおいても同様に観察された。

一方, FLとLMは, この凹部と亀裂は観察されなかった。サーマルサイクル前とサーマルサイクル後の破断面には差が観察されなかった。全体的には平坦な状態が観察された。破断後に試験片を蒸留水中で保存したECのサーマルサイクル前と, サーマルサイクル1000回, 3000回を行った試験片には花卉のような結晶が成長している状態が観察された。しかし, サーマルサイクル10000回後に蒸留水中に保存した試験片には成長した結晶は観察されなかった。

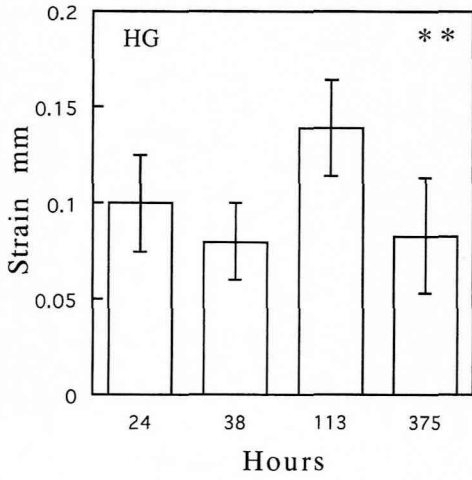


図18：HGの破壊ひずみと浸漬時間の関係  
\*\*：P<0.01

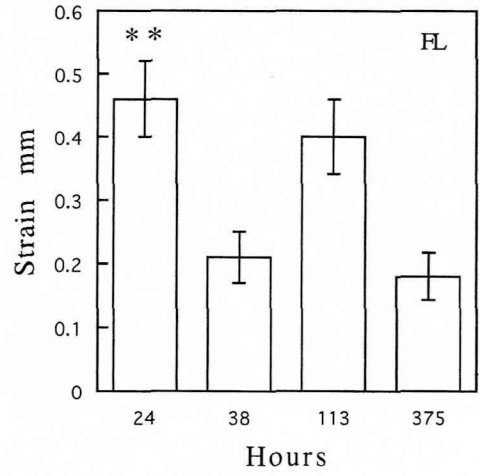


図20：FLの破壊ひずみと浸漬時間の関係  
\*\*：P<0.01

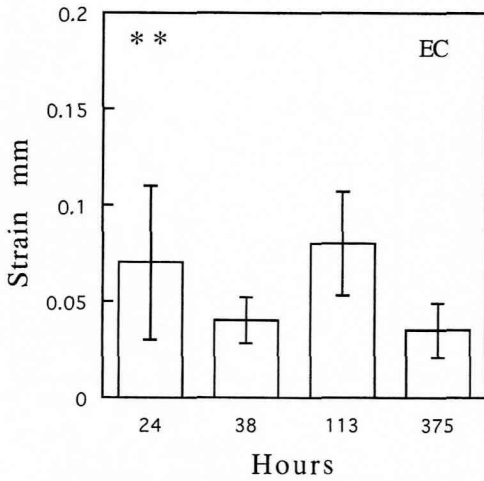


図19：ECの破壊ひずみと浸漬時間の関係  
\*\*：P<0.01

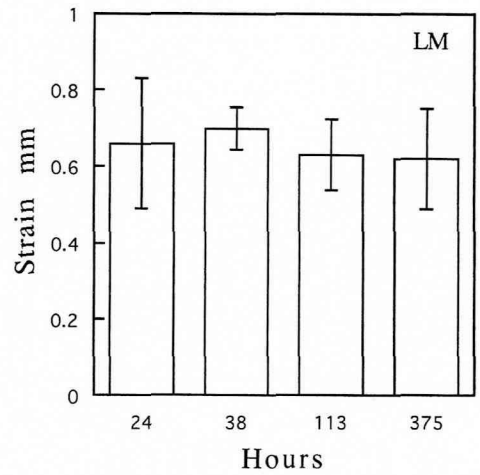
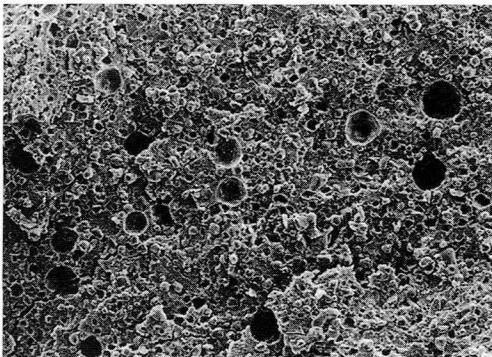
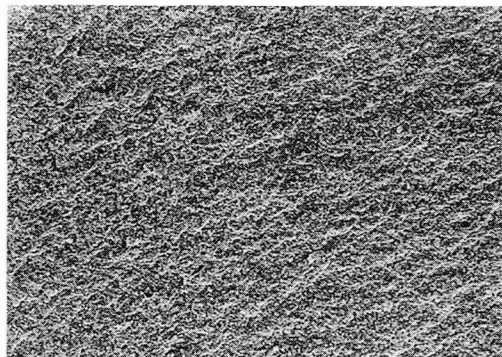


図21：LMの破壊ひずみと浸漬時間の関係



a



b

図22：LC (a) と LM (b) の破壊面の観察結果 (×300)

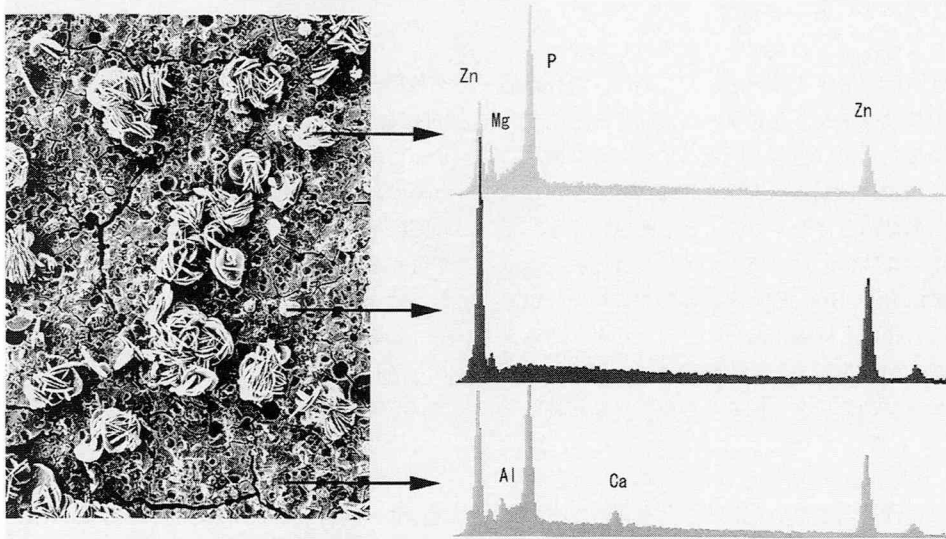


図23：浸漬後の試験片と成分分析結果

#### 成分分析

図23はリン酸亜鉛セメント EC の試験片の破断面の A, B, C 部の成分を点分析した結果を示す。A は破断面の花のような結晶体の部位で、P 成分が、最も高い量を示している。ついで Zn 成分であった。B は破断面の暗い凹のところ、P と Zn の成分が分布していた。P は Zn より少し高い結果であった。C は破断面の凸のところ、Zn が高く、P はあまり分布していなかった。このように曲げ試験後、蒸留水中に保存した試験片には花卉のような結晶体が観察された。しかし破折した直後の試験片には花卉のような結晶体は見られなかった。

#### 考 察

通常セメントの機械的性質を示すには圧縮強さによって行われており、ガラスアイオノマーセメント、リン酸亜鉛セメントそしてカルボキシレートセメントの順であることが報告されている<sup>5-8)</sup>。本研究による曲げ強さは、LM のレジ系セメント、EC のリン酸亜鉛セメント、HG のガラスアイオノマーセメント、FL のレジ含有ガラスアイオノマーセメント、そして LC のカルボキシレートセメントの順であった。セメントの強さは、試験片を作製してから測定するまでの時期が重要な因子となることが報告されていること

と、圧縮強さと曲げ強さを同一テーブルの中で比較は出来ないものと考えられる<sup>6,8,9)</sup>。本研究では、LM のレジ系のセメントの曲げ強さは EC, HG, FL, LC と比較して10~50倍大きい結果であった。一方、セメントの材質が劣化すると接着強さが減少することが考えられ、口腔内を再現したサーマルサイクルがセメントの材質におよぼす影響について検討した。その結果、LC はサーマルサイクルの回数が増加するにしたがって、曲げ強さは大きくなる傾向を示しており、HG の結果は有意差は認められていないが、サーマルサイクル前よりもサーマルサイクル1000回でわずかに曲げ強さは減少し、3000回ではサーマルサイクル前と同程度の強さを示し、ついで10000回での曲げ強さはサーマルサイクル前よりも約 2 MPa 大きくなる傾向を示している。EC の曲げ強さはサーマルサイクル1000回と3000回は差が認められず、この両者の曲げ強さはサーマルサイクル前の強さよりも約 2 MPa 小さいものであり、サーマルサイクル10000回の曲げ強さが最も大きくなる傾向であった。FL のサーマルサイクル後の曲げ強さはサーマルサイクルの数が増加するにしたがって大きくなる傾向を示しており、10000回の曲げ強さはサーマルサイクル前の曲げ強さよりも約 6 MPa 大きいものであった。この原因は、硬化が進行したことによるものと考えられる<sup>8)</sup>。一方、



LM については有意差は認められていないが、サーマルサイクルの数が多くなるにしたがって、曲げ強さは減少する傾向を示している。これは他の4種類のセメントと異なった傾向であった。

浸漬時間と曲げ強さの関係はすべての試験片において浸漬24時間後よりも、375時間浸漬した試験片の曲げ強さはわずかに大きな測定値を示しておりこの傾向は、サーマルサイクルと同様であった。またLC, HG, EC, FLの増加については、上谷らの報告と同様であった<sup>6,8,9</sup>。しかし、レジン系のLMに関しては浸漬のみの試験片の方が、サーマルサイクル後よりもわずかに曲げ強さは大きくなっている。野本ら、井上ら、宮沢ら<sup>10-12</sup>は、60℃に加熱されたレジンの重合度が進み、物性の向上につながることを報告しているが、本研究では37℃に浸漬した試験片のほうが強くなる結果であった。これは、サーマルサイクルを加えることによって、レジンの吸水による劣化と微細なクラックが発生していたことが考えられる<sup>10</sup>。しかし、LMの破断面の表面観察からは、クラックの存在は認められなかった。LC, HGとECの破断面を観察した結果では、クラックと球形の空隙が認められた。このクラックは、観察用試料の作製時に生じたものと考えられる。空隙が多いほど曲げ強さなどの機械的性質は劣化することが考えられる。この球形の空隙は反応によるガスの発生によって生じたものではないかと考えられるが今後検討する必要があると認められた。また、硬化するセメントに振動をあたえることによって、圧縮強さが大きくなったことが報告されており、練和時の空気巻き込みや、反応によって生じるガス等による空隙を減少させることはセメントの材質の向上が得られ、接着力が増加することが考えられる<sup>12,13</sup>。一方、サーマルサイクルによるひずみ量の最大減少率は30%であり、浸漬の最大値は6%であった。ひずみ量の減少はセメントの靱性の減少を示しており、繰返される咬合圧の負荷による接着力の低下につながると考えられる<sup>14</sup>。

ECの破断面上に生じた花卉のような結晶は水中保存中に生じたものであり、PとZnの成分が多く認められる結晶であった。したがって、花卉状の結晶は、余剰のリン酸溶液が溶出し、Znイオンと結合したものと考えられた。

## 結 論

各種着材に4℃と60℃のサーマルサイクルを1000回、3000回、10000回繰返し行うことと、各サーマルサイクルと同じ時間37℃の水中に保存した後の試験片の曲げ強さ、破壊ひずみ量、破断面の観察等について検討した。その結果以下の結論が得られた。

1. サーマルサイクル10000回のLC, HG, ECとFLの曲げ強さは増加した。一方、LMに関しては減少した。
2. 375時間37℃の水中に保存したLC, HG, EC, FLとLMの曲げ強さは浸漬24時間後よりも大きくなった。
3. サーマルサイクル10000回のLC, HG, EC, FLとLMの破壊ひずみ量は減少した。375時間37℃の水中に保存した試験片についても同様であった。
4. LC, HGとECの破断面の観察において球状の空隙が認められた。これは反応によって発生したガスによると考えられた。

## 文 献

- 1) 西山 實, 根本君也, 長山克也 (2002) スタンダード歯科理工学 2版: 255-6 学建書院 東京。
- 2) 森山明敷, 日比野 靖, 星野高之, 倉持健一, 山賀倉一郎, 中野 裕 (2002) 合着用グラスアイオノマーセメントの硬化に伴う硬さの経時的変。歯材器誌 21: 171-5。
- 3) 鍋木克彦 (1989) 各種合着用セメント泥に対する振動効果の基礎的研究。歯材器誌 8: 436-54。
- 4) 井上浩一, 岡 宏徳, 宇治郷好彦, 青山光徳, 永峰道博, 竹丸暁生, 松村和良, 井上 清 (1989) 接着性レジンセメントの接着強さにおよぼすサーマルサイクリングの影響。歯材器誌 8: 750-5。
- 5) Kakigawa, H. (1985) Durability of luting Cement in dynamic Conditions. J Kyusuhu Dent Soc, 39: 454-73。
- 6) 上谷逸朗 (1976) 合着用セメントの接着性に関する研究。歯材器誌 33: 213-30。
- 7) 山田茂正 (1981) 合着用セメントの保持力に関する基礎研究。九州歯会誌 35: 45-57。
- 8) 入江正郎 (1981) グラスアイオノマーセメントの接着性に関する研究。歯材器誌 38: 250-89。
- 9) 平野義也 (1983) 合着用グラスアイオノマーセ

- メントの経時的変化に関する研究. 歯材器誌 **2**: 691-707.
- 10) 野本理恵, 平澤 忠 (1992) 沸騰水浸漬および熱サイクルによる各種インレー用コンポジットレジンの耐久性評価. 歯材器誌 **11**: 647-55.
- 11) 寺地陸久, 宇治郷好彦, 佐藤公平, 竹丸暁生, 内海誠司, 松村和良, 井上 清 (1989) コンポジットレジンインレーに関する研究. 第4報光重合型コンポジットレジン材料強化ならびに光重合型接着レジンセメントの接着性について. 日歯保誌 **32**: 95-101
- 12) 井上浩一, 岡 宏徳, 宇治郷好彦, 青山光徳, 永峰道博, 竹丸暁生, 松村和良, 井上 清 (1989) 接着性レジンセメントの接着強さにおよぼすサーマルサイクリングの影響. 歯材器誌 **8**: 750-5.
- 13) 宮沢てる子, 永澤 栄, 伊藤充雄, 高橋重雄 (1978) セメントの被膜厚さについて. 松本歯学 **4**: 172-3.
- 14) 井田一夫, 大谷 宏, 森脇 豊 (1972) 歯科用セメントと象牙との接着性に関する研究. 第1報 セメントの種類および表面処理剤の影響. 歯材器誌 **26**: 37-46.