原 著 論 文

水中浸漬がリン酸亜鉛セメントの物性に及ぼす影響

第1報 水中浸漬時期の影響

高橋 英和 村上 光広 割田 研司 川和 忠治

Effect of Water Immersion on Properties of Zinc Phosphate Cement

Part 1. Effect of Water Immersion Time

Hidekazu Takahashi, Mitsuhiro Murakami, Kenji Warita and Tadaharu Kawawa

Abstract : Luting cements were widely tested according to a specification test. With specification tests, specimens are allowed to set sufficiently before testing the procedure. However, in clinical use, oral fluid easily touches the luting media before completely set. The aim of this study was to clarify the effect of water immersion time on zinc phosphate cement properties. This study tested compressive properties (compressive strength, proportional limit, and elastic modulus), solubility (P, Zn and Mg), surface hardness, and analysis of chemical components. Two different P/L ratios of zinc phosphate cement were selected; one was the same as the manufacturer's instruction and the other was a one-third powder reduced ratio of the former. Specimens were immersed immediately after setting, 2 min after setting and 60 min after mixing began. The properties tested in this study improved according to the delay of water immersion time. The effect of water immersion time of the manufacturer's instruction P/L ratio was greater than that of the reduced P/L ratio. These results emphasize the importance of moistureproofing during cementation in clinical treatment.

Key words : zinc phosphate cement, water immersion time, mechanical property, P/L ratio

I. 緒 言

近年、接着性を有するといわれる各種合着材が市販されているが、リン酸亜鉛セメントは合着材としての歴史も古く、現在も臨床で多く用いられている合着材の1つであろう。合着材の評価に規格試験¹⁻³⁾が多く用いられ

ているが、その試験の結果のみですべての合着材の物性の評価をするにはいくつかの問題点がある。すなわち、規格試験においては、合着材を十分に硬化させたのち水中に浸漬保管した24時間後の試料で検討されているのに対し、臨床使用時には、十分硬化する前に水分に接触する可能性があり、その水分は規格試験の精製水でなく唾液であることなどである。リン酸亜鉛セメントは酸化亜鉛の粉末とリン酸の水溶液で練和するため、硬化時に水分と接すると物性に大きな影響を受けることが考えられる。リン酸亜鉛セメント練和時に水分を添加した場合のセメントの物性については古くから検討^{4,5)}さ

昭和大学歯学部第一補綴学教室（主任：川和忠治教授）
1st Department of Prosthodontics, School of Dentistry,
Showa University (Chief: Prof. Tadaharu Kawawa)
平成3年7月11日受付

れているが、セメント練和後に水分が物性に及ぼす影響についての詳細な検討は少なく、練和10分後と60分後に水中浸漬した場合のリンの溶解量を検討した文献⁶⁾があるにすぎない。そこで、本研究では硬化初期に水中浸漬したとき、十分に硬化してから水中に浸漬したときのリン酸亜鉛セメントの圧縮特性、Zn, Mg, Pの溶解量、試料表面の硬さ、試料表面の成分の測定を、水中浸漬する時期がリン酸亜鉛セメントの物性に及ぼす影響について検討した。

II. 材料および方法

1. 材料

リン酸亜鉛セメントは Elite Cement 100 (ジーシー、粉 BATCH No. 70761 液 BATCH No. 240461) を用いた。

2. 方法

1) セメントの練和方法および粉液比

練和方法は JIS T 6602¹⁾ に準じた。練板はガラス板を電子冷却装置（デントロニクス、クールトロン）で 23°C とした。練和時の環境は、温度 23±1°C、相対湿度 50±10% であった。

粉液比はメーカー指示粉液比 (P/L=1.45 g/0.5 ml) と、クラウン合着時に変位の少ないとされている臨床的粉液比 (P/L=0.96 g/0.5 ml)⁷⁾ の2種とした。

2) 測定項目および実験方法

(1) 圧縮特性

圧縮特性は、ISO 規格試験²⁾のステンレス鋼製で内面をテフロン加工した $\phi 4 \times 6$ mm の金型を用いて製作した試料にて、圧縮試験を行うことにより求めた。この金型を、あらかじめ 37°C 相対湿度 100% の恒温槽内で 10 分以上保管した。セメント練和終了直後に金型を恒温槽より取り出し、これにセメント練和泥を填入した後、クランプで両面をテフロン加工した金属板を圧接した。練和終了 60 秒後に再び恒温槽内に金型を戻し、水中浸漬直前まで恒温槽中にセメントを硬化させた。水中浸漬直前に金型を恒温槽より取り出し、金型よりセメント硬化体を取り出した。この試料を 20 ml の精製水中に浸漬保管し、練和開始から 24 時間後に圧縮試験を行った。試料の水中浸漬時期は、硬化直後、硬化 2 分後、練和開始 60 分後の 3 条件とした。JIS³⁾ に従った予備実験によると、このセメントの硬化時間は、メーカー指示粉液比、臨床的粉液比でそれぞれ 9.2 ± 0.2 分、 13.5 ± 0.7 分であった。本研究では、セメント硬化体が金型からきれ

いに分離できる時間を硬化時間とし、メーカー指示粉液比では 10 分、臨床的粉液比で 18 分とした。万能試験機 (Instron, 1126 型) を用いて、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で圧縮試験を行い、チャート上で外挿法により圧縮強さ、比例限、弾性係数について求めた。試料は各浸漬条件で 10 個とした。

(2) 溶解量

溶解量は、 $\phi 10 \times 1$ mm のテフロン製金型を用いて作製した 2 個の円板状試料を、容量 50 ml の秤量瓶中の精製水 20 ml に懸垂した浸漬液を分析することで求めた。試料の作製手順は、圧縮特性と同様に、あらかじめ恒温槽に保管した金型を、練和終了直後に恒温槽より取り出し、これに練和泥を填入した。懸垂用のナイロン製デンタルフロスを挿入した後、両面をテフロン板で圧接し、練和終了 60 秒後に再び恒温槽内に金型を戻し、水中浸漬直前まで恒温槽中にセメントを硬化させた。水中浸漬直前に金型を恒温槽より取り出し、金型よりセメント硬化体を取りはずした。この試料を精製水 20 ml が入った秤量瓶中に、懸垂浸漬した。練和開始 24 時間後に円板状試料を取り出し、浸漬液を Zn, Mg, P の溶解量測定用試料とした。試料の水中浸漬時期は、圧縮試験と同じ 3 条件とした。

Zn, Mg については、原子吸光分光光度計 (Perkin Elmer, 373 型) を用い、Zn は 214 nm, Mg は 285 nm の波長での吸光度を測定し、溶解原子量を求めた。

P については、モリブデンブルー法²⁾を用い、比色計 (日立製作所, 100-20) により、815 nm の波長での吸光度を測定し、溶解原子量を求めた。

測定溶液は各浸漬条件で 5 個とした。

(3) 表面の硬さ

表面の硬さは、溶解量の測定と同様にして製作した円板試料で硬さ試験を行った。円板試料は練和開始 24 時間後に精製水中より取り出し、表面を精製水にて軽く洗浄し、表面の余剰水分をペーパータオルにて吸収後、微小硬度計 (明石製作所, MVK-E) で、試験荷重 50 g、保持時間 15 秒にてビッカース硬さを求めた。試料の水中浸漬時期は、圧縮試験と同じ 3 条件とした。測定試料は各浸漬条件で 6 個とし、各試験で中央部 10 点について表面硬さを測定し、その平均をおのおのの試料の硬さとした。

(4) 成分分析

成分分析は EPMA による試料表面および縦断面の元素分析と、X 線回折による結晶分析を行った。

EPMA には X 線マイクロアナライザー (KEVEX, 700

Q, および日立製作所, X 560) を用いた。測定試料は, メーカー指示粉液比, 臨床的粉液比における硬化直後および練和開始 60 分後浸漬の試料とし, 溶解量試験の測定と同様に円板状試料を製作した。試料は, 練和開始から 24 時間後に精製水より取り出し, 直ちに, アルコールを用いて脱水し, 臨界点乾燥, 炭素蒸着した。さらに, 臨床的粉液比での硬化直後浸漬の試料において, アルコール脱水後, エポキシ樹脂に包埋し, 浸漬面に垂直に縦断し, 縦断面での元素分析を行った。各測定部位ごとに 10 点の点分析を行った。

X 線回折には X 線回折装置 (理学電機, ガイガーフレックス 2028) を用いた。測定用ホルダーにメーカー指示および臨床的粉液比の練和泥を填塞し, メーカー指示粉液比では練和開始 60 分後に, 臨床的粉液比では硬化直後に精製水中に浸漬した。この試料を 24 時間後に取り出し, 自然乾燥させ, 測定試料とした。試料は各条件 1 個製作した。

III. 結 果

1. 圧縮特性

圧縮特性の結果を表 1 に示す。

圧縮強さは, メーカー指示粉液比, 臨床的粉液比の硬化直後で, それぞれ 108 MPa, 99 MPa であり, 練和開始 60 分後の値と比較するとそれぞれ 70%, 90% を示し, ISO の規格値²⁾である 70 MPa を上回り, 圧縮強さはいずれの浸漬条件でも十分な値であった。メーカー指示粉液比では, 硬化直後から硬化 2 分後の間に圧縮強さは有意に増加したのに対し, 硬化 2 分後と練和開始 60 分後では, 圧縮強さに変化はみられなかった。臨床的粉液比ではメーカー指示粉液比での結果と同じ傾向を示したが, いずれの条件間でも有意差が認められなかった。

比例限は, メーカー指示粉液比では圧縮強さと同じ傾向を示したが, 各浸漬条件間に有意差はみられなかった。臨床的粉液比では硬化 2 分後の値が大きく, 硬化直後との間に有意差がみられたが, 硬化 2 分後と練和開始 60 分後との差は小さく, 有意差は認められなかった。

弾性係数は, メーカー指示粉液比で, 硬化直後, 硬化 2 分後, 練和 60 分後で, 11 GPa, 14 GPa, 15 GPa と浸漬時期を遅らせることにより増加傾向を示したのに対し, 臨床的粉液比では, ほぼ 10 GPa と変化がなかった。

2. 溶解量

水中浸漬時期の違いによる Zn, Mg, P の溶解量を表

表 1 水中浸漬時期が圧縮特性に及ぼす影響

粉液比	水中浸漬時期	圧縮強さ (MPa)	比例限 (MPa)	弾性係数 (GPa)
メーカー指示	硬化直後 (練和開始 10 分後)	108.0 (33.1) [†]	81.2 (18.4) [†]	10.9 (1.7) [†]
	硬化 2 分後 (練和開始 12 分後)	158.7 (14.2) [†] **	119.1 (4.5) [†] **	13.9 (0.9) [†] **
	練和開始 60 分後	158.2 (14.6)	116.1 (19.0)	14.6 (1.1)
臨床的	硬化直後 (練和開始 18 分後)	98.9 (21.0)	85.9 (15.4) [†]	10.3 (1.5)
	硬化 2 分後 (練和開始 20 分後)	115.6 (12.4)	107.3 (14.4) [†]	10.3 (0.2)
	練和開始 60 分後	116.8 (9.9)	102.2 (12.8)	10.5 (0.8)

*: $p < 0.05$ ** : $p < 0.01$ () : SD

表 2 水中浸漬時期が溶解量に及ぼす影響

粉液比	水中浸漬時期	Zn (ppm)	Mg (ppm)	P (ppm)
メーカー指示	硬化直後 (練和開始 10 分後)	1.6 (0.7)	12.7 (2.6) [†]	22.0 (10.6) [†]
	硬化 2 分後 (練和開始 12 分後)	1.2 (0.2)	7.9 (1.5) [†] **	11.6 (6.1) [†] **
	練和開始 60 分後	1.4 (0.4)	2.8 (0.7) [†] **	2.4 (0.6) [†] **
臨床的	硬化直後 (練和開始 18 分後)	3.0 (1.4)	15.8 (3.2)	32.6 (11.5)
	硬化 2 分後 (練和開始 20 分後)	3.3 (1.9)	13.4 (2.9) [†] **	24.3 (7.8) [†] **
	練和開始 60 分後	1.9 (0.3)	6.0 (2.0) [†] **	8.4 (1.7) [†] **

*: $p < 0.05$ ** : $p < 0.01$ () : SD

表 3 水中浸漬時期が表面硬さに及ぼす影響

粉液比	水中浸漬時期	硬さ (Hv)
メーカー指示	硬化直後（練和開始 10 分後）	23.5 (2.1) [↓] **
	硬化 2 分後（練和開始 12 分後）	30.8 (3.4) [↓] **
	練和開始 60 分後	40.7 (1.7) [↓] **
臨 床 的	硬化直後（練和開始 18 分後）	21.7 (1.8) [↓] **
	硬化 2 分後（練和開始 20 分後）	25.0 (2.0) [↓] **
	練和開始 60 分後	27.8 (2.3) [↓] **

*: $p < 0.05$ **: $p < 0.01$ (): SD

2 に示す。

Zn 溶解量は、硬化直後ではメーカー指示粉液比で 1.6 ppm、臨床的粉液比では 3.0 ppm であり、同じ粉液比ではいずれの条件間にも有意差は認められなかった。

Mg 溶解量は、硬化直後ではメーカー指示粉液比で 12.7 ppm、臨床的粉液比で 15.8 ppm であった。浸漬時期を遅らせることで溶解量は、練和開始 60 分後ではメーカー指示粉液比で約 1/5 の 2.8 ppm、臨床的粉液比で約 1/3 の 6.0 ppm と減少し、臨床的粉液比での硬化直後と硬化 2 分後の測定値間を除き、いずれの条件間にも有

図 1 セメント試料表面の 2 次電子線像

表 4 セメント試料表面の成分分析

浸漬条件	析出物			析出物以外の表面				
	Mg	P	Zn	Mg	Ca	Al	P	Zn
メーカー指示粉液比 硬化直後	9.4 (1.5)	17.2 (0.3)	31.2 (1.8)	0.6 (0.7)	2.4 (2.5)	6.6 (1.1)	15.0 (1.2)	20.1 (2.7)
メーカー指示粉液比 練和開始 60 分後	5.3 (2.8)	15.4 (2.1)	24.4 (6.0)	0.3 (0.3)	0.8 (0.2)	5.7 (1.0)	15.1 (1.2)	20.6 (3.5)
臨床的粉液比 硬化直後	7.3 (1.3)	16.8 (0.5)	29.0 (1.4)	0.5 (0.4)	1.3 (2.0)	7.0 (1.1)	15.7 (1.1)	19.4 (2.3)
臨床的粉液比 練和開始 60 分後	3.5 (1.6)	15.3 (1.4)	27.5 (4.8)	0.6 (0.4)	0.7 (0.2)	6.6 (0.6)	15.9 (0.6)	15.9 (3.3)

unit : wt%

意差がみられた。

P の溶解量の変化は, Mg と同様の傾向を示した。硬化直後ではメーカー指示粉液比で 22.0 ppm, 臨床的粉液比で 32.6 ppm が, 練和開始 60 分後では, それぞれ 2.5 ppm, 8.4 ppm と, 浸漬時期を遅らせることにより, 溶解量は有意に減少した。

同じ浸漬時期では, いずれにおいても臨床的粉液比試料での溶解量が大きかった。

3. 表面の硬さ

浸漬時期の違いが試料表面の硬さに及ぼす影響を表 3 に示す。メーカー指示粉液比では硬化直後のビッカース硬さ 24 が, 練和開始 60 分後では 41 を示した。臨床的粉液比では, 硬化直後でビッカース硬さ 22 が, 練和開始 60 分後で 28 であった。浸漬時期を遅らせることによって硬さは経時的に有意に大きな値を示し, その変化量はメーカー指示粉液比の方が大きく現れた。

4. 成分分析

メーカー指示粉液比および, 臨床的粉液比での硬化直後に浸漬した試料の 2 次電子線像を図 1-a, b に, 練和開始 60 分後での浸漬試料の 2 次電子線像を図 1-c, d に示す。すべての試料に厚さ数 μm 以下の薄い板状の析出物が観察された。この析出物および, 析出物以外の表面での元素分析の結果を表 4 に示す。析出物の元素は Zn, Mg, P であり, 析出物以外の表面の元素は Zn, Mg, P, Al, Ca とごく微量の Si の存在が確認された。浸漬時期および粉液比による差はほとんどなく, すべての試料でほぼ同じ組成であった。

縦断研磨した試料の 2 次電子線像を図 2 に示す。縦断面では未反応の粉末粒子が観察され, その成分は Zn が $60.0 \pm 1.1 \text{ wt}\%$, Mg が $7.4 \pm 0.4 \text{ wt}\%$ であった。浸漬

図 2 セメント試料縦断面の 2 次電子線像 (臨床的粉液比, 硬化直後浸漬)

表 5 セメント試料の縦断面における成分分析 (臨床的粉液比, 硬化直後浸漬)

測定部位	分析された成分 (wt%)				
	Mg	Ca	Al	P	Zn
表面から 5 μm	0.6 (0.4)	0.6 (0.5)	4.3 (0.7)	12.6 (0.8)	16.3 (2.0)
表面から 15 μm	1.1 (0.9)	0.5 (0.2)	4.1 (0.5)	13.1 (1.1)	17.1 (1.7)
中心部	2.5 (0.4)	0.6 (0.2)	4.5 (0.5)	17.0 (0.4)	16.6 (1.0)

(): SD

面から数 μm がやや暗く観察され, 試料中心部になるほど明るくなっていた。浸漬面から 5 μm 内側, 15 μm 内側, 試料中央部 (表面から約 500 μm) の 10 点の元素分析の結果を表 5 に示す。観察された元素は表面と同じで

図3 X線回折図(上段:臨床的粉液比,硬化直後浸漬
下段:メーカー指示粉液比,練和開始60分後浸漬)

●: ZnO ▼: MgO *: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

あった。Zn, Al, Ca は, 測定部位による含有量の変化がほとんどないが, Mg, P は, 表面ほど含有量が少なかった。

メーカー指示粉液比で練和開始60分の試料, および臨床的粉液比で硬化直後の試料のX線回折の結果を図3に示す。

いずれの試料も酸化亜鉛 (ZnO) の強いピークと, ホーパイト (第三リン酸亜鉛, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), および弱い酸化マグネシウム (MgO) のピークが観察された。臨床的粉液比では, メーカー指示粉液比に比べて, ホーパイトのピークが, 酸化亜鉛および酸化マグネシウムのピークと比較して相対的に大きかった。

IV. 考 察

1. 実験条件

規格試験においては, セメント練和泥を恒温槽内に移す時間を ADA¹⁾, JIS³⁾ では練和終了から90秒後に, ISO²⁾ では練和終了から120秒以内と規定している。また, 精製水中にセメント試料を浸漬する時間を JIS³⁾ では練和開始から30分, ISO²⁾ では練和終了から60分, ADA¹⁾ では恒温槽内で60分と規定している。しかし, 臨床においては, セメント練和直後に合着し, 硬化したと判定すると, 余剰のセメントを除去し, 患者に洗口さ

せる場合が多い。そこで本研究では, できるだけ臨床的な条件に近似させ, 金型はあらかじめ口腔内温度を想定した恒温槽内にて保管し, 金型を恒温槽内に移す時間を規格より速い60秒とした。また, セメントの水中浸漬時期を, 臨床的な条件としてセメント硬化直後, 硬化直後からの初期の変化を知る目的で硬化直後から2分後, 規格試験に準じた練和開始から60分後の3条件とした。

メーカー指示の粉液比は, 規格試験に用いる標準稠度に近い場合が多く, この条件で鑄造冠を合着すると, 冠が変位することが指摘されており⁷⁾, 冠の変位を防止するために, 咬合面に流出孔を付与したり, 内面を一層削除したりする方法も検討されている⁸⁾。しかし, 臨床においては粉液比を小さくしたり, 練和時の練板温度を低くして流動性を改善して用いているのが現状であろう⁹⁾。そこで, 本研究では, メーカー指示の粉液比と, 合着時に鑄造冠の変位がおきないとされる臨床的粉液比の2条件で検討した。

2. 圧縮特性

ADA¹⁾, ISO²⁾, JIS³⁾ の規格試験においては圧縮特性として圧縮強さのみを検討している。しかし, 合着材により圧縮試験時の応力ひずみ曲線は大きく異なる¹⁰⁾ので, 本研究においては, 圧縮試験時の試料の挙動を示す特性値である比例限, 弾性係数についても検討した。しかしながら, 得られた結果をみると, 浸漬時期の違いによる応力ひずみ曲線の変化はあまり大きくなく, リン酸亜鉛セメントの圧縮特性を論じるには圧縮強さのみでも十分であると考えられた。

圧縮特性の変化は, いずれの粉液比でも, 浸漬時期を遅らせることで, リン酸亜鉛セメントは壊れにくく, 変形しにくくなることを示した。このことから, 早期の水中浸漬はリン酸亜鉛セメントの硬化を阻害するといえよう。浸漬時期の違いにより, 標準粉液比においては測定値間に有意差が認められたが, 臨床的粉液比では測定値間にほとんど有意差が認められなかった。この理由としては以下のことが考えられる。第一に, 硬化直後と練和開始60分後の水中に浸漬するまでの時間の違いが, メーカー指示粉液比では50分であるのに対し, 臨床的粉液比では42分と, 臨床的指示粉液比において水中浸漬するまでの時期の違いが短いため有意差がなかった可能性が考えられる。しかしながら, この水中浸漬するまでの時間の違いはあまり影響を及ぼさないものと思われる。第二には, 本実験での硬化の判定方法によると考えられる。本実験では金型からセメント試料がきれいに分

離できる時間をもって硬化とした。メーカー指示粉液比においては、硬化と判断されてからも実際には硬化反応がさらに大きく進行し、練和開始 60 分後では水中浸漬の影響を受けにくくなる。これに対し、臨床的粉液比では、硬化とされた時点から練和開始 60 分後まででは硬化反応にほとんど変化がなく、水中浸漬の影響はあまり変化しない。そのため、メーカー指示粉液比では、浸漬時期の違う圧縮特性測定値間に有意差がみられたものと考えられる。

浸漬時期の影響は、臨床的粉液比において小さく、臨床においては扱いやすいともいえる。しかしながら、メーカー指示粉液比では水中浸漬時間を遅らせることで、大きく圧縮特性が向上し、臨床的粉液比と比較すると優れた物性を示した。したがって、臨床においては、できるだけ粉液比を大きくして、硬化時に水分に触れないように注意して用いるべきであろう。

3. 溶解量

リン酸亜鉛セメントの溶解量は、ADA¹⁾、JIS³⁾ の規格試験においては、試料溶液を乾燥したときの残留量を崩壊量として求めている。しかし、溶解量が少ない場合は、測定の誤差が大きく、詳細な検討には適していない。そこで本研究では、粉末の主成分である、Zn、Mg は原子吸光分光法を用いて¹¹⁾、液の主成分である P はモリブデンブルーによる発色法²⁾ を用いて溶解量の浸漬時期による変化について検討した。その結果、水中浸漬の時期を遅らせることにより、Mg と P の溶解量は減少したのに対し、Zn の溶解量では水中浸漬の時期による影響がみられなかった。リン酸亜鉛セメントの硬化反応はまだ完全には明らかになっていない。しかしこの結果から考えると、硬化反応過程において、Mg、P は水に対して可溶性の状態から徐々に難溶性の状態に変化する。これに対し、Zn は、硬化反応中、水に対してほぼ一定の溶解性を有する状態として存在している可能性が考えられる。粉末中の Mg はリン酸との反応に関与しない¹²⁾との説もあるが、浸漬時期により Mg の溶解量が増加した本研究の結果からは、Mg は硬化反応になんらかの形で関与していると考えられる。

溶解性は、いずれの条件でも、同じ浸漬時期では、メーカー指示粉液比より臨床的粉液比において大きかった。このことは、冠変位の防止策として単にセメントの粉液比を小さくするだけでは、冠変位は起きなくとも、セメントの溶解性が増してしまうことを示している。そこで、臨床的には、練和時に練板を冷却したり、練和時

間を短くしてセメントの流動性を改善し¹³⁾て、粉液比をできるだけ大きいままで必要な流動性が得られるよう心掛けるべきであろう。

4. 表面の硬さ

試料表面の硬さは、いずれの粉液比でも浸漬時期を遅らせることにより増加した。また、溶解性試験で Mg および P の溶解量が浸漬時期により異なっていたこと、EPMA での縦断面観察で浸漬面表層の分析可能成分が少ないことから、この表面硬さの変化は、リン酸亜鉛セメントの可溶性の成分が溶出し、硬化体の成分が変化したためか、あるいは、硬化中の成分に水が入り込み、水分含有量が大きくなったためと考えられる。同じ物理的強度の指標である圧縮特性の結果と硬さを比較すると、水中浸漬による影響の傾向は同じであったが、硬さではいずれの浸漬条件間にも有意差が認められた。表 5 の EPMA の縦断面測定の結果から考えると、水中浸漬は表層ほど強く影響し、深部ではほとんど影響がないと考えられる。この水分の影響を受けた層の厚さは、浸漬時期が速いほど大きい。本研究の条件ではそれほど厚いものではないと考えられる。微小硬度計を用いた硬さ試験では、試料表層の 10 μm 程度のごく表層の評価を行っているのに対し、圧縮試験では直径 4 mm 高さ 6 mm の円柱状試料の全体での強度を試験している。そのため、表層が浸漬の影響を受けたとしても、試料全体としては水分の影響を受けた層の変化量が相対的に小さく、圧縮特性では浸漬時期間に有意差がなかったと考えられる。

硬化直後浸漬試料では、メーカー指示粉液比と臨床的粉液比では硬さにあまり差がないが、ほかの 2 条件ではメーカー指示粉液比が大きい硬さを示した。このことは、リン酸亜鉛セメントの硬化初期に水分と接すると、粉液比にかかわらず、セメント表面は大きく影響を受ける。しかし、硬化初期に水分に触れないようにすれば、粉液比の大きい方があまり浸漬の影響を受けないことを示している。

5. 成分分析

試料表面では板状の析出物がいずれの試料でも観察された。この成分は Zn、Mg、P であった。X 線回折より試料表面には、酸化亜鉛、酸化マグネシアおよびホーパイトの結晶の存在が示されている。得られた酸化亜鉛、酸化マグネシウムの回折ピークは試料の表面下の粉末成分に由来すると考えられる。ホーパイトの回折ピークは、試料表面に析出物の多い臨床的粉液比において強い

ことから、析出物は、ホーパイト $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の結晶物であると推察できる。しかし、表4に示すように析出物の成分としてMgが存在するので、リン酸マグネシウムの存在も考えられるが、図3に示すようにリン酸マグネシウムの回折ピークは観察されなかったので、析出物はホーパイトの一部がMgに置換されているものと考えられる。

析出物以外の表面の成分は、Mg, Ca, Al, P, Znであり、臨床的粉液比でややZn含有量が小さいものの、浸漬時期および粉液比による違いがなかった。リン酸亜鉛セメントの硬化は、リン酸が酸化亜鉛粉末の表面を溶解し、液中のアルミニウムがキレートして、アルミノリン酸亜鉛のゲルを形成する。したがって、硬化したセメントは基本的には非晶質のアルミノリン酸亜鉛のマトリックスが未反応の亜鉛粒子を囲い込んでいる有心構造であると考えられている¹⁴⁾。本研究の粉液比では、いずれも液成分より粉末成分が多いために、硬化が進行すると液成分は粉末を飽和した状態になる。そのため、基本的にはいずれの粉液比でも、マトリックスの成分は同じであると考えられる。しかし、表2に示すように浸漬時期によりMgおよびPの溶解量は異なっていた。このMg, Pが表面の元素分析で浸漬時期および粉液比による違いがみられなかった理由として、以下のことが考えられる。リン酸亜鉛セメント表面は水中浸漬することにより、MgとPは溶出しやすくなる。この水分の影響を受ける層の厚さは浸漬時期により異なっている。これら表層の可溶性成分は十分に水分が存在するため、成分分析時にはほとんど溶出してしまいが、表層下の可溶性成分はまだ完全に溶出していない。これは、表5の縦断面の元素分析で、試料深部と比較すると、Mg, Pの含有量のみが表層ほど減少していたことから推論できる。そのため可溶性成分が溶出した表面の成分組成はいずれの条件でも同じであった。浸漬時期の異なるセメント試料縦断面のMgとPの含有量を表層より分析し、これらの成分の減少が観測される層の厚さに差異があればこの考えは裏付けられよう。

V. 結 論

粉液比の異なるリン酸亜鉛セメントの、水中浸漬する時期をセメント硬化直後、硬化2分後、セメント練和開始60分後としたときの圧縮特性、溶解量、硬さ、成分について検討したところ、以下の結論を得た。

1. リン酸亜鉛セメントの圧縮特性は、メーカー指示

粉液比では浸漬時期を硬化直後より2分遅らせることにより有意に向上した。臨床的粉液比においても同様の傾向がみられた。

2. MgとPの溶解量は、いずれの粉液比においても水中に浸漬する時期を遅らせることによって有意に減少したが、Znの溶解量は水中浸漬時期による違いがみられなかった。

3. 試料表面の硬さは、いずれの粉液比においても水中に浸漬する時期を遅らせることによって向上した。

4. 水中浸漬によりホーパイトの結晶が表面に析出した。その量は、浸漬時期が早いほど多く、臨床的粉液比で多く観察された。析出物以外の表面成分はいずれの条件でもほぼ同じであった。しかし、試料深部と比較すると、表層ほどMg, Pが減少していた。

5. 以上より、メーカー指示粉液比と臨床的粉液比を比較すると、メーカー指示粉液比において浸漬時期の影響が大きく現れた。また、リン酸亜鉛セメントの物性は、いずれの試験においても水中に浸漬する時期を遅らせることによって向上したことより、臨床において硬化時の防湿操作が重要であることが示唆された。

本研究の一部は第79回日本補綴歯科学会学術大会で報告した。本研究に当たり、ご協力いただいた本学歯科薬理学教室、本学歯理工学教室ならびに本学XMA室の出張一博先生に感謝致します。

文 献

- 1) Council on Dental Materials and Devices: Revised American National Standards Institute/American Dental Association Specification No. 8 for Zinc Phosphate Cement, J Amer Dent Assoc, 96: 121-123, 1978.
- 2) ISO, 1566: Dental zinc phosphate cement, International Organization for Standardization, 1978.
- 3) 日本工業規格: JIS T 6602 歯科用リン酸亜鉛セメント, 日本規格協会, 1985.
- 4) Paffenbarger, G.C., Sweeney, A.B. and Isaacs, A.A.: A preliminary report on the zinc phosphate cements, J Am Dent Assoc, 20: 1980-1982, 1932.
- 5) Norman, R.D., Swartz, M.L., Phillips, R.W. et al: Properties of cements mixed from liquids with altered water content, J Prosthet Dent, 24: 410-418, 1970.
- 6) Swartz, M.I., Sears, C. and Phillips, R.W.: Solubility of cement as related to time of exposure in water, J Prosthet Dent, 26: 501-505, 1971.
- 7) 塩沢育己: セメント合着による全部鑄造冠の三次元的変位

- に関する研究, 補綴誌, 23 : 86~102, 1979.
- 8) 吉田恵夫, 佐藤 弘, 鹿沼晶夫ほか: セメント合着による
鑄造冠の浮き上がりについて 第1報 金属原型使用の場合, 補綴誌, 4 : 157~161, 1960.
- 9) 山根通裕: 失敗しないための私の工夫, 補綴臨床, 23 :
279~285, 1990.
- 10) 高橋英和, 石田和弘, 割田研司ほか: 合着用セメントに関
する研究—水中保管が圧縮特性値と重量に及ぼす影響—,
歯材器, 特 9 : 87~88, 1987.
- 11) Anzai, M., Hirose, H., Kikuchi, H. et al : Studies on
soluble elements and solubility of dental cement (II)
Solubilities of ZPC, CC, SC in the distilled water, J
Nihon Univ Sch Dent, 19 : 26~39, 1977.
- 12) Craig, R.G. : Restorative dental materials 6th ed., 132~
142, C.V. Mosby, St. Louis, 1980.
- 13) 高橋英和, 石川雅博, 大橋日出雄ほか: リン酸亜鉛セメン
トに関する研究—試作練板と操作条件が物性に及ぼす影響
について—, 補綴誌, 31 : 1011~1020, 1987.
- 14) Phillips, R.W. : Skinner's Science of Dental Materials
9th ed., 479~488, W.B. Saunders, Phila, 1991.