

〔原 著〕

鑄造歯冠用ガラス・セラミックス
(Bioram-C[®]) に関する研究
— 表面処理と接着強度 —

広瀬由紀人, 越智 守生, 白井 伸一,
澤田 教彰, 伊藤 仁, 坂口 邦彦

東日本学園大学歯学部歯科補綴学第II講座

(主任: 坂口邦彦 教授)

A Study on Castable Glass Ceramics (Bioram-C[®])
- Surface Treatment for Enhanced bonding Strength -

Yukito HIROSE, Morio OCHI, Shinichi SHIRAI,
Noriaki SAWADA, Hitoshi ITOH and Kunihiko SAKAGUCHI

Department of Crown and Bridge Prosthodontics, School of Dentistry,
HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY

(Prof. : Kunihiko SAKAGUCHI)

Synopsis

This study evaluated the tensile bonding strength of castable glass ceramics (Bioram-C[®]) to three dental adhesive resin cements: Super-Bond C&B, Chemiace and Panavia EX. Treatments of the castable glass ceramic surfaces for enhanced bonding to the adhesive were examined. The surface treatments of the ceramics were sand blasting by 40 μ m ϕ aluminum oxide and a silane coupling agent (KBM 503).

Castable glass ceramics were cast and after surface treatment, bonded end-to-end and tested for tensile strength 24 hours later. Failures in the bonding were studied by a scanning electron microscope and wave dispersive X-ray Micro-analyzer.

The findings were as follows:

1. Sand blasting by 40 μ m ϕ aluminum oxide with Super-Bond C&B gave the highest mean bonding strength.

本論文の概要は第7回東日本学園大学歯学会総会 (平成元年2月18日) にて発表した。
受付: 平成元年10月3日

2. A significant difference ($p < 0.01$) was observed between the surface treatment with the silane coupling agent and $40\mu\text{m}\phi$ aluminum oxide. The silane coupling agent employed in this study had a significant by higher average bonding strength. In examining the specimens, cohesive failure was observed in 70% of Super-Bond C&B and 50% of both Chemiace and Panavia EX bondings.

3. There were no significant difference between the three adhesives with the silane coupling agent.

Key words : glass ceramic, silane coupling agent, adhesives, tensile strength

抄 録

この研究は、キャストブル・ガラス・セラミックス (Bioram-C[®]) に対する 3 種歯科用接着性レジンセメント (スーパーボンド, ケミエース, パナビア) の引張接着強度を評価したものである。また, これら接着剤の接着性を高める表面処理を検討した。キャストブル・ガラス・セラミックスの表面処理は, 粒径 $40\mu\text{m}$ アルミナサンドブラスト処理とシランカップリング処理 (KBM 503) を行った。

キャストブル・ガラス・セラミックスを鑄造し, 表面処理を行い, 付き合わせで接着, 24 時間後に引張接着強度を測定した。破壊様式は, 走査型電子顕微鏡および波長分散型 X 線マイクロアナライザーで検索した。

そして, 以下の事が分った。

1. $40\mu\text{m}$ アルミナサンドブラスト処理を行った場合では, スーパーボンドが平均値において最も大きい接着強度を示した。

2. シランカップリング処理と $40\mu\text{m}$ アルミナサンドブラスト処理の間で有意差 (危険率 1%) が認められ, シランカップリング処理が有意に大きい接着強度を示した。試料の破壊様式を観察すると, スーパーボンドの 70% が, またケミエース, パナビアの 50% が凝集破壊であった。

3. シランカップリング処理における 3 種接

着剤の間には, 有意差は認められなかった。

緒 言

無機質非晶質体を一般にガラスといていたが, 最近では, 高度先端技術に寄与する高性能ガラスの需要が伸び, ハイテクノロジーガラス, ハイパフォーマンスガラス, ファインガラス, ガラスセラミックスなどと呼ぶことのできる「新しいガラス」を含めてガラスというようになってきている。当教室では, この新しいガラスのひとつであるガラスセラミックスを素材として歯科領域で臨床応用する目的で, 日本電気硝子社製, Bioram-C[®] の研究を行っている。ガラスセラミックスとは, アモルファス構造であるガラスを加熱することにより微結晶の集合体としたものである。結晶化したガラスは, その析出結晶がクラックを直進させずに結晶粒子の周辺を迂回させるため, ガラスより破壊靱性が大きくなることは予想されるものの, 破壊強度そのものは本質的に増大するものではない。ゆえに, 歯冠修復材として口腔内で機能を十分に果たすだけの機械的強度を維持してゆくためには, ガラスそのものの強度を増大させる配慮と同時に歯質 (支台歯), セメント, ガラスを一体化させることが重要である。そこで, 我々は, セメントとガラスが一体化することで破壊強度が向上するものと考え, 市販されている接着性レジンセメントのなかから Bioram-C[®] と強固

に接着するセメントを検索することにした。接着性レジンセメントは、過去の実験で陶材に対して接着性を示しており²⁾、陶材と組成の類似しているガラスにおいてはかなりの接着性を示すことが予想される。また、ガラスとセメントのより高度な一体化を追求するには、ガラスの接着表面とセメントを化学的に強固に結合させる必要がある。そこで、ガラス表面のシラノール基と強固に化学結合することが確認されている^{3,4)}シランカップリング剤の有効性に関して検討することにした。以上の2つのことを接着強度試験で評価を行い、若干の知見を得たので報告する。

材料および方法

1. 被着体試料の作製

Bioram-C[®] をアクリルレジンパターンを用いて通法に従い鑄造し910°C、2時間の結晶化操作後⁵⁾、図1に示す直径10mm、高さ8mmの円板および直径5.1mm、高さ25mmの円柱に調整した。被着面の調整は、円板試料については、

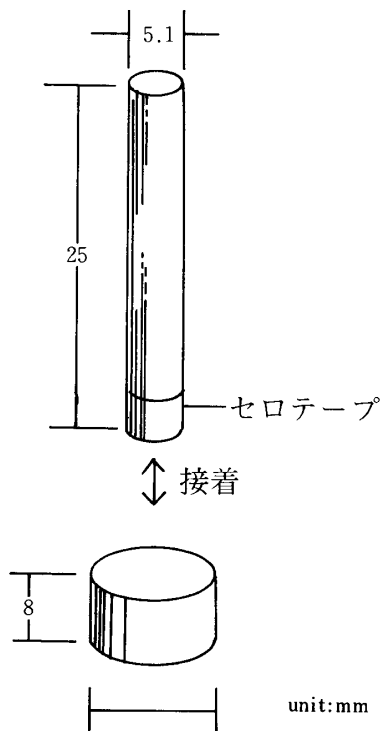


Fig. 1 Specimens of tensile strength

化学式	$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
分子量	248.4
比重 (25°C)	1.04
屈折率 (25°C)	1.429
沸点 (°C)	255

Fig. 2 Silane coupling agent (KBM 503)

それぞれの面を平面に仕上げ、円柱試料については、治具を用いて長軸中心線と90度をなすよう慎重にエメリーペーパー#600で仕上げた。

2. 被着体試料の表面処理

被着面の表面処理は、粒径40 μm アルミナ、3 kg f/cm²で15秒間サンドブラस्टィング後、15分間の超音波洗浄を2度行って自然乾燥させた（以下、本文中で“サンドブラスト処理のみ”と略し、図表中で“S”と略す）。本実験においては、この表面状態をシランカップリング剤でのガラス表面処理の有効性を判定する対照群試料とした。シラン処理におけるシランカップリング剤は、信越化学工業社製のKBM 503を選択した²⁾。KBM 503: *r*-Methacryloxy-propyltrimethoxy silaneの化学式を図2に示す。シラン処理は、水/アルコールを体積比1/9で調整したKBM 503の2.4%溶液を被着体試料被着面に塗布して風乾後、150°Cで15分間加熱し、15分放冷後に接着操作を行った（以下、本文中で“シラン処理”と略し、図表中で“S + Si”と略す）。

3. 接着剤

4-META系のスーパーボンドC&B、ケミエースおよびリン酸エステル系のパナビアEXの3種の接着性レジンセメントを使用した。粉液比および練和操作等は、各メーカー指示に従って行った。本実験に使用した接着剤を表1に示す（以下、図表においてスーパーボンドC&BはSB、ケミエースはCA、パナビアEXはPEと略す）。

Table 1 Kind of adhesives

製品名	略号	製造元	混液比	Batch No.
Super-Bond C&B	S B	サンメディカル	粉0.7g/液1g	粉 80301
				液 80401
				キャタリスト 819
Chemiacce	C A	サンメディカル	粉1g/液1.5g	粉 51201A
				液 40104
Panavia EX	P E	クラレ	粉3.2g/液1g	粉 P N-577
				液 P L-2028

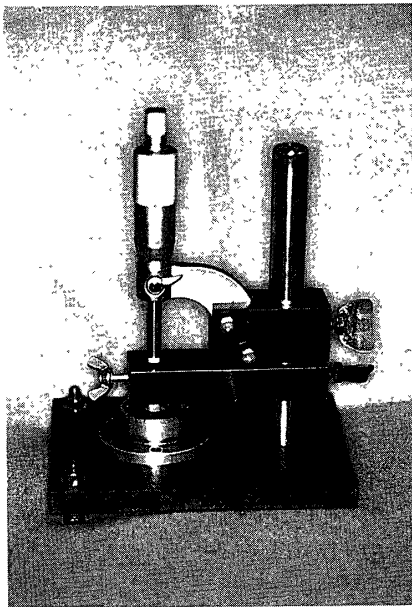


Fig. 3 Adhesion apparatus with micrometer

4. 接着試験試料の作製

被着体試料の接着は、JIS Z 8703の標準温度状態3級 (20±5°C) および標準湿度状態3級 (65±20Rh) の室内雰囲気のもと、円柱試料被着面側をセロテープでマスキングし、マイクロメーター付の治具 (図3) を用い接着間隙50μmに規定して20分保持した。以上の操作を行い1条件、各々10個の接着試験試料を作製した。

5. 接着強度の測定方法

接着強度の測定は、接着操作の終了した各試料を37°C恒温乾燥状態で24時間放置後、オートグラフ島津IS-5000を用いてクロスヘッドス

ピード2mm/minにて引張接着強さ試験を行った。接着強度の値は、接着部破壊の最大荷重として測定された破断時の荷重を単位面積あたりで算出した値とした。

6. 接着性の評価法

接着性の評価は、引張試験で測定した接着強度と接着部の破壊様式の観察結果の総合評価とした。破壊様式については、肉眼だけでは判定しにくいので、走査型電子顕微鏡で拡大観察を行った。さらに、被着体界面 (接着面) の破壊なのかセメントの凝集破壊なのかは拡大観察だけでは判定が難しい部分を、X線マイクロアナライザー波長分散型 (日立X-650形, 試料電流10.5mA, 加速電圧25KV) で定性分析を行って確認した。定性分析を行うにあたって、Bioram-C[®] に含有されている元素は、既知のデータ⁵⁾ を利用し、各セメントに含有されている元素については、X線マイクロアナライザーエネルギー分散型で成分分析を行った。

結 果

1. 接着性の評価

表2には各条件における引張試験成績が一覧となっており、それをヒストグラムにしたものを図4に示す。また試験後の破壊様式を表3に示す。

サンドブラスト処理のみにおいて、Duncanの

Table 2 Result of tensile adhesive strength

	S	S + Si
SB	145 (26)	224 (61)
CA	105 (30)	237 (92)
PE	103 (48)	172 (78)

mean : kgf/cm² () : S.D.

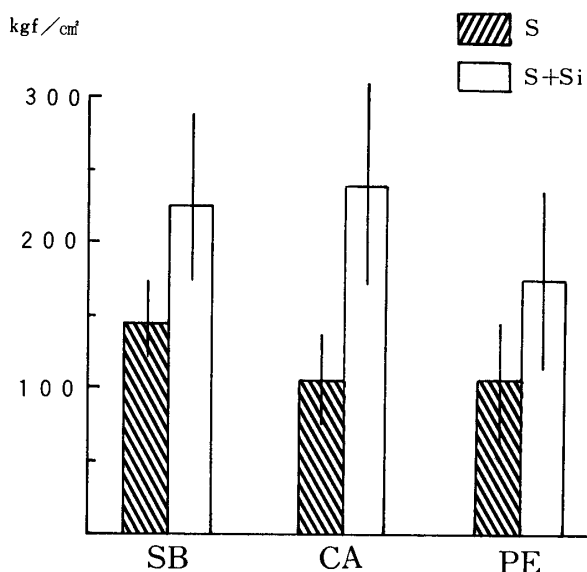


Fig. 4 Tensile bond strength

多範囲検定法でそれぞれの平均値の差の検定を行うと、スーパーボンドC&Bは他の2つのセメントの間に有意水準1%で有意差が認められたが、破壊様式は3つのセメントの全てにおいて混合破壊を示した。その破壊様式のSEM像を図5に示す。シラン処理における接着強度は、スーパーボンドC&Bで平均値224kgf/cm²、ケミエースで237kgf/cm²、パナビアEXで172kgf/cm²とサンドブラスト処理のみの場合より、それぞれ55%、126%、67%の増加を示した。2つの処理間で検定を行うと、有意水準1%でシラン処理が有意に大きく、各セメントでその効果が認められた。このことは、破壊様式の観察においてシランカップリング剤で表面処理を行うことによって凝集破壊を示すものが現れている

Table 3 Observed failure types

	S		S + Si	
	M	C	M	C
SB	10(2)	0	3	7(3)
CA	10(1)	0	5(1)	5(1)
PE	10(3)	0	5	5(4)

M : Mixed failure
C : Cohesive failure
() : Part of adherend failure

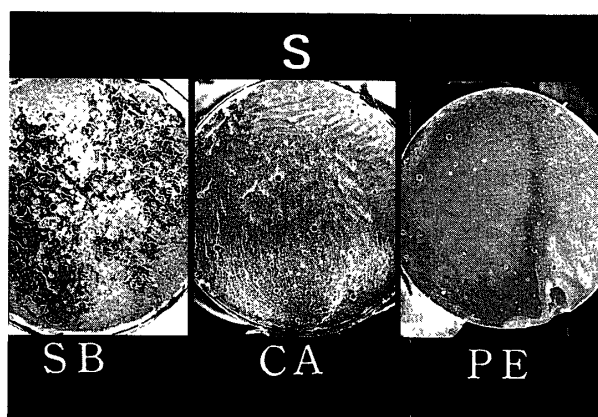


Fig. 5 SEM picture of interface failure (Original magnification × 20)

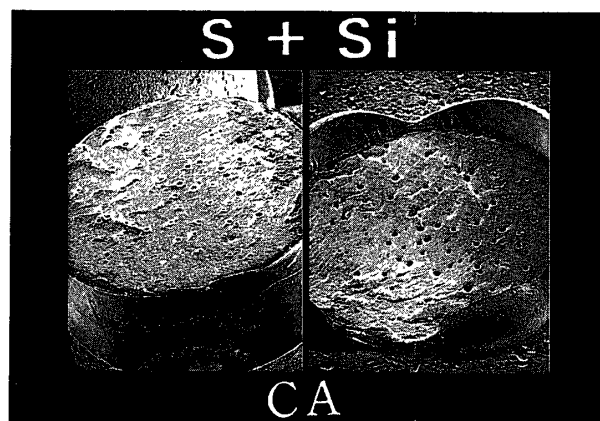


Fig. 6 SEM picture of cohesive failure (Original magnification × 20)

結果と一致する。図6に凝集破壊が観察された試料破断面のSEM像を示す。しかしシラン処理における各セメント間の接着強度には有意水準5%で有意差がなかった。

2. 破壊様式の観察

Bioram-C[®]には、表4に示すものが含有さ

れている⁵⁾。また、X線マイクロアナライザーエネルギー分散型により求められた各セメントに含有されている元素は、図7に示すものである。以上の事を参考にX線マイクロアナライザー波

長分散型で定性分析を行った結果、Bioram-C[®]にはマグネシウムが含まれているが、チタンが含まれないこと、各セメントにはチタンが含まれていて、マグネシウムが含まれていないことが確認され、この2つの元素を基準にして破壊様式の確認を行うことにした。具体的にシラン処理でのパナビアEXのSEM像を図8に示し、これを例にして説明する。SEM像中の白枠は、界面破壊を起こしたと思われる部分で、右がその拡大像である。図9に同一部位をX線分析したものを示す。左がチタンの分析を行った像で右がマグネシウムを分析した像である。パナビアEXにはチタンが含まれ、マグネシウムが含ま

Table 4 Elements of Bioram-C[®]

SiO ₂	50 wt%
Al ₂ O ₃	10
P ₂ O ₅	10
CaO	20
MgO	10
B ₂ O ₃	微量
CaF ₂	微量

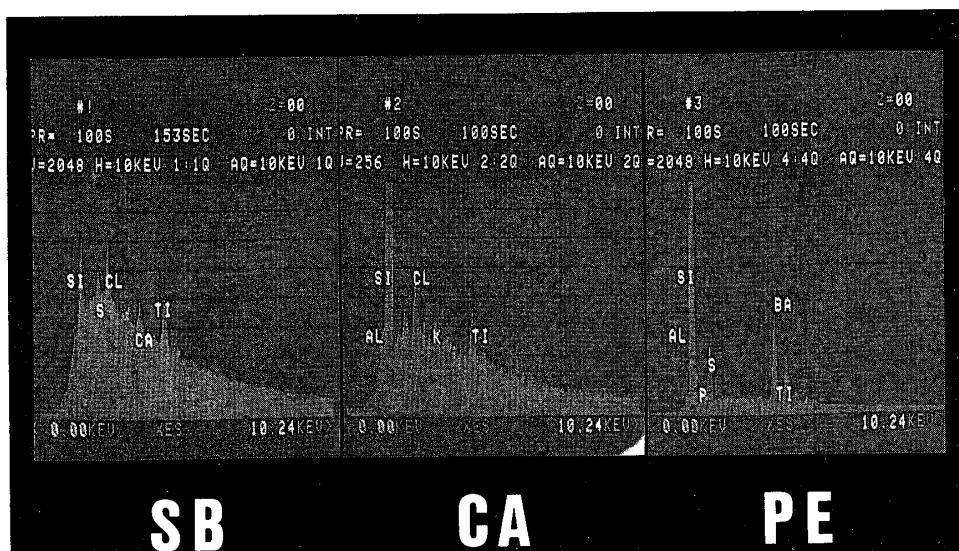


Fig. 7 Energy dispersive analysis of each adhesives

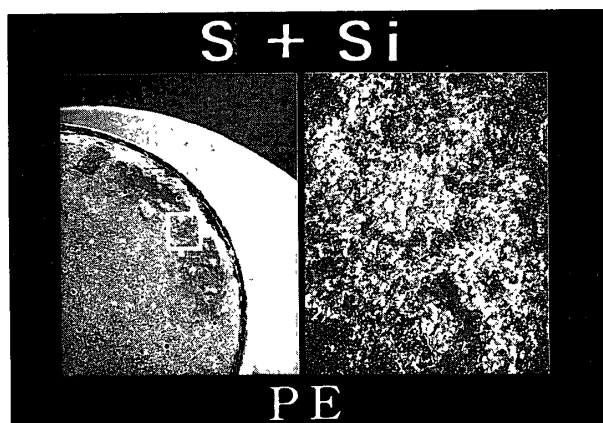


Fig. 8 SEM picture of cohesive failure (Original magnification are left × 25 and right × 500)

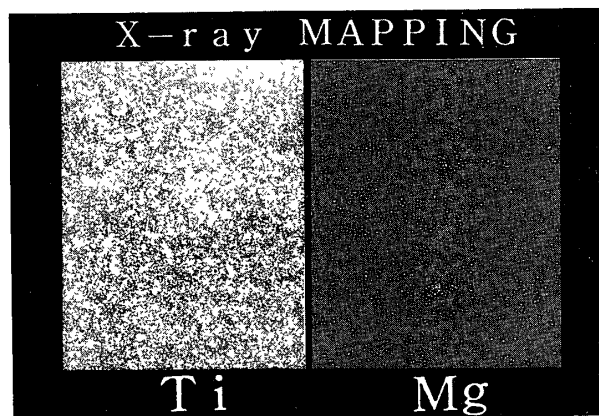


Fig. 9 X-ray energy pulse image analysis (Original magnification × 500)

れず、Bioram-C[®]にはマグネシウムが含まれ、チタンが含まれていない。従ってこの部分はセメントの凝集破壊である。

考 察

1. 実験方法について

接着強度の測定値が、接着試験法（引張試験と剪断試験）や試験条件、接着剤の種類、被膜厚さによって変化することはいうまでもない。野口ら⁹⁾は、剪断試験法を用いれば、引張試験法と比べて荷重方向の影響が少なく、セメントの機械的性質も加味された合着力として測定されるので歯科での接着を考えるには剪断試験法が適していると報告している。しかし、今回の実験は、被着体（Bioram-C[®]）に対するセメント自体の接着性およびシラン処理をしたBioram-C[®]を被着体とみなした場合のセメント自体の接着性を検討する目的で、引張試験法を選択した。また、接着部端面に応力が集中する剪断試験法では、コンポジット系の脆性材料であるパナビアEXやケミエース^{7,8)}と線状ポリマー状に重合し弾性を有するスーパーボンドC&B⁹⁾ではパナビアEXおよびケミエースに測定値で不利に働くのではないかと考えたためである。

2. 実験結果について

1) 接着強度と接着部の破壊様式について

2つの物体が近接して相互にくっつき合うことを接着（adhesion）という。そして接着を目的とする物質を一般に接着剤（adhesive）といい、接着される相手の物体を被着体（adherend）という。接着した2つの物体を引離すには、その接着系を引離す（破壊する）だけの力が必要で、この力を実験的に測定したものが接着強度である。実際に接着強度として測定されるのは、主として接着界面での結合力（接着力）、接着剤自体の強さ、被着体表面の強さという要素が総合的に含まれた値である。そして接着系の破壊は最も弱い場所で起こるものであり、接着強度

は必ずしも接着界面での接着力を示しているわけではない⁹⁾。試験片の破壊様式を分類すると

- (1) 凝集破壊（cohesive failure）
接着剤自体が破壊している。
- (2) 界面破壊（interface failure）
接着系の接着界面で破壊している。
- (3) 混合破壊（mixed failure）
凝集破壊と界面破壊が混合している。
- (4) 被着体破壊（adherend failure）
接着系の被着体が破壊している。

の4つに分類でき、接着強度の違い、表面処理の違いなどで破壊様式に特徴がみられる。スーパーボンドC&Bとケミエースにおいて、接着強度250kgf/cm²以上で、またパナビアEXにおいては、220kgf/cm²以上で凝集破壊し、混合破壊を示すものはなかった。数値には接着操作等で生じる内部歪の発生や気泡の混入等の影響が考えられるものの、各接着性レジンセメント自体の引張りの強さの最小値と思われる。

破壊様式はサンドブラスト処理のみでは、3種接着剤の全てに凝集破壊がみられなかった。これはサンドブラスト処理のみにおいてはBioram-C[®]の接着面と接着剤の結合が、化学的なものより機械的なものであった事を示している。4-METAおよびリン酸エステル系モノマーはAl₂O₃に対して強く、安定した接着強度を示すが、純シリカ（SiO₂ 100%）には強い接着強度を示さないことが報告されており¹⁰⁾、Al₂O₃を10%しか含まないBioram-C[®]では、その接着性を多く期待できないと推察される。しかし、スーパーボンドC&Bが他の2つの接着剤より接着強度が有意に大きかったのは、接着面に対する「ぬれ」が良かったことが一つの原因と考えられる。同条件における接触角を調べ接着強度と界面の相互作用力を検討する必要があるだろう。

シラン処理を行った試料は、サンドブラスト処理のみに比較して有意に大きな接着強度を示

した。各接着剤間の接着強度に有意差はなかったが、スーパーボンドC&Bでは70%、ケミエースおよびパナビアEXでは50%に凝集破壊が観察され、Bioram-C[®]に対する接着強度の向上に有効であることが示された。

2) シランカップリング剤の有効性

今回の実験の結果より、SiO₂を50%含有するBioram-C[®]においてKBM 503が化学的に結合していることが推測され、シランカップリング剤の有効性が認められた。過去に陶材と石英にシランカップリング材を応用した実験で、SiO₂ 100%の石英に対してシランカップリング剤の有効性が示されている¹¹⁾。またマイカ結晶系(体積比でマイカを約55%を含む¹²⁾)のキャストブル・ガラス・セラミックスのDicor[®]においてもその有効性が示されており、長期耐水性(1年後)を検討した結果においても安定した接着強度を示している¹³⁾。今後、この実験系でのシランカップリング剤の耐水性を加熱処理条件別に検討する所存である。しかし、臨床において口腔内で使用する場合には、煩雑な加熱操作をしないで済むような方法も検討する必要がある。

結 論

1, サンドブラスト処理のみににおいては、スーパーボンドC&BがケミエースおよびパナビアEXよりも有意に大きな接着強度を示した。しかし、破壊様式を観察すると3種の接着性レジンセメントの全てが混合破壊であった。

2, 各接着性レジンセメントの接着強度は、アルミナサンドブラスト処理のみに比較して、シランカップリング処理が有意に大きかった。

破壊様式を観察すると、スーパーボンドC&Bではその試料の70%が、またケミエースおよびパナビアEXでは50%が凝集破壊であった。

3, シランカップリング処理における3種の接着性レジンセメント間には、接着強度に有意差が認められなかった。

最後に本実験において、接着方法の示唆および有用なご助言を頂いた本学歯科理工学講座の大野弘機教授、ならびにSEM所見、X線分析にご協力を頂いた本学電子顕微鏡室の伊藤亜男氏に感謝致します。

文 献

1. 松井 昌: バイオセラミックスの展望, 2. Bioramicsの場における生体機能ガラスセラミックスの開発研究, I. 特に歯学的応用への展開, the Quintessence, 7: 421-436, 1988.
2. 窪田敏之: 歯科用接着性レジンのセラミックスに対する接着挙動について(第一報), 歯材器, 3: 739-746, 1984.
3. 近藤連一, 林 剛: 化学総説 8 複合材料, 184-200, 学会出版センター, 東京, 1975.
4. 高橋純造, 岡崎正之, 木村 博: シランカップリングとは, 歯科技工, 13: 945-950, 1985.
5. 白井伸一, 坂口邦彦: キャスタブル・ガラス・セラミックスの臨床応用, 東日本デンタルトピックス, 東日本学園大学歯学会, 6: 19-22, 1989.
6. 野口八九重, 越中 優, 中村かおり, 小園江芳之, 菊地敬成: 最近の歯質接着性セメントをテストする, DE, 69: 18-38, 1984.
7. 高橋英登, 横塚繁雄: 各種接着材の特性とその使用現況, 歯科評論, 563: 87-96, 1989.
8. 中村光夫, 中林宣男: 4-METAを含む新しいタイプの接着性レジンセメント(ケミエース)について, 歯科評論, 493: 87-100, 1983.
9. 増原英一: 歯科接着性レジンの基礎と臨床(上巻), クインテッセンス出版, 東京: 23-35, 1982.
10. 窪田敏之: 歯科用接着性レジンのセラミックスに対する接着挙動について(第二報), 歯材器, 5: 162-172, 1986.
11. 松村英雄, 田中卓男, 熱田 充, 中村光夫, 中林宣男: シランカップリング剤とカルボン酸系モノマーによる陶材, 石英, アルミナの接着, 補綴誌, 31: 1494-1498, 1987.
12. 古賀和憲: マイカ結晶系キャストブル・セラミックス“Dicor[®]”の概要とクラウンの製法について, Quintessence of Dental Technology, 11, 379-400, 1986.
13. Bailey, L. F. and Bennett, R. J.: DICOR[®] Surface Treatments for Enhanced Bonding, J. Dent. Res., 67: 925-931, 1988.