原著論文

キャストブル・セミラックス (OCC) の 機械的特性に及ぼす接着条件の影響

山崎 博子 飯島 浩 瓜生 佳弘

The Effect of Adhesive Condition on the Mechanical Properties of Castable Glass Ceramics (OCC)

Hiroko Yamazaki, Hiroshi Iijima and Yoshihiro Uryu

Abstract: In this study, tensile bond and three point flexural strength tests were performed to investigate the adhesive effect of Super-Bond and Panavia onto OCC (Olympus Castable Ceramics) and SUS as substrate. As the conclusions, 1) Fluoric acid treatment of OCC surface had little effect on tensile bond strength. 2) Adhesive strength improved when sand-blasted OCC was adhered with Super-Bond. Likewise, silane treatment combined with sand-blasting of OCC surface improved the adhesive strength when Panavia was used. 3) Maximum tensile strength was obtained with Super-Bond superior to Panavia when OCC surface was silane treated with the combination of sand-blasting. 4) From the results of three point flexural strength test with the OCC-adhesive resin-SUS 304 laminated specimen, maximum strength was obtained with Super-Bond superior to Panavia when OCC surface was sand blasted with alumina particles and the load was applied from OCC side. 5) On the contrary, maximum flexural strength was obtained with Panavia superior to Super-Bond when OCC surface was sand blasted with alumina particles and the load was applied from SUS 304 side.

Key words: castable ceramics, adhesive resin, adhesive bond strength, flexural strength, surface treatment

I. 結 言

歯冠修復に対する審美的要求は年々高まる一方であ

る。これに伴い種々の歯冠修復材料の改良・開発が盛んに行われている。この傾向はレジン系材料に著しいが、天然歯に類似した色調・透明感と生体親和性から、セラミックス系材料もますます注目を浴びている。

人工歯冠をロスト・ワックス法に準じて鑄造するOCC (Olympus Castable Ceramics) もその1つである。OCCはマイカ結晶と β -スポジウム結晶を析出するガラスセラミックスであり、従来のセラミックスの約3倍の曲げ強さをもつ¹⁾。しかし、セラミックス系

日本歯科大学新潟歯学部歯科補綴学教室第2講座 (主任: 畑好昭教授)

The Nippon Dental University, School of Dentistry at Niigata, Department of Crown and Bridge (Director: Prof. Yoshiaki Hata)

平成3年12月10日受付

材料に共通の変形しないがゆえに脆いという性質を OCC ももちあわせており、口腔内での適用に慎重さを欠くわけにはいかない。これに対して、セラミックスを接着性レジンで強固に接着裏装し、複合材料化することによって強度増加を図ることへの試みが論じられており^{2,3)}、渡辺ら⁴⁾が鋼球落下式衝撃試験で、増原ら⁵⁾がハンマーによる衝撃破壊試験で、その有効性のある程度確認している。

実際に口腔内では、セラミックス・クラウンの破折は必ずしも直接力の加わった部位で起こるわけではない。支台歯に合着したクラウンに加わる咬合力は、クラウン内部で圧縮と引張の応力として分布する⁶⁾。曲げ等引張応力に弱いとされるセラミックスの性質⁷⁾に対して、他のセラミックスで認められたレジンセメントとの接着効果が OCC でどの程度期待できるかは興味深い。

そこで、本研究は OCC とレジンセメントとの接着性を引張試験で確かめ、さらに「OCC-レジンセメント-被着体」の 3 層構造の接着体の曲げ応力に対する挙動を 3 点曲げ試験で観察して、OCC とレジンとの接着強さと、曲げ応力に対する OCC-レジンの複合効果の影響を明らかにすることを目的とした。

II. 実験用試料の製作

1. 引張接着強さ試験用試料の製作

引張試験用試料は、板状 OCC と、これに接着する SUS 棒よりなる。

1) 板状 OCC の製作

まず、OCC 粉末を高純度アルミナ製のつぼ内で $1,450^{\circ}\text{C}$ で溶融して板状の鋳型に流し、室温放冷した。その後、結晶化用電気炉に移し、 750°C で 2 時間係留してから 900°C まで昇温、炉内放冷というタイムスケジュールで結晶化を行った。結晶化の終わった OCC を $12 \times 12 \times 5 \text{ mm}$ の板状に調整し、接着に供する面を #1500 の耐水ペーパーで研磨した。完成した板状 OCC は、水洗したのち、アセトンで 15 分間超音波洗浄を行った。

2) SUS 棒の製作

直径 6 mm の棒状 SUS 304 を長さ 30 mm に切断し、被着断面を #800 の耐水ペーパーで研磨したのち、30 秒間 5 気圧のアルミナサンドブラストを行った。

3) 板状 OCC と SUS 棒の接着

実験条件に応じて表面処理を施した OCC の接着面

図 1 引張試験用試料

に直径 4 mm の穴を開けたセロハンテープ（厚さ $55 \mu\text{m}$ 、 $11 \times 11 \text{ mm}$ ）を貼付し、接着面積を規定する。スーパーボンドおよびパナビアをメーカーの指示に従って混和し、板状 OCC ならびに SUS 棒の接着面に塗布して垂直に接着し測定試料とした（図 1）。

セメント混和開始 2 分後、定荷重装置により 15 kg 荷重で 20 分間加圧してから、余剰セメントをナイフで除去した。一連の接着操作は室温 $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ の恒温室内で行った。荷重開始から 30 分後に接着した試料を 37°C 水中に 24 時間浸漬した。

2. 3 点曲げ試験用試料の製作

1) OCC と SUS 板の製作

引張試験用試料と同様に溶融、流し込み、結晶化した OCC を $40.0 \times 4.0 \times 1.5 \text{ mm}$ の板状に調整した。表面を #1500 の耐水ペーパーで研磨、水洗したのち、アセトンで 15 分間超音波洗浄して OCC 板を製作した。

OCC と接着させる SUS 304 も、OCC と同寸法に調整した。表面を #800 の耐水ペーパーで研磨したのち、被着面に 30 秒間、5 気圧のアルミナサンドブラストを施した。

2) OCC と SUS 板の接着

接着に用いるスーパーボンドとパナビアをそれぞれメーカーの指示に従って混和し、OCC および SUS 板の接着面にセメントをスパチュラで薄く一層塗布して、両者がずれないように接着した。

セメント混和開始 2 分後、定荷重装置で 20 分間 15 kg 荷重で加圧したのち、余剰レジンを除去した。接着後の試料の厚さは、すべて $3.0 \pm 0.1 \text{ mm}$ の範囲内にあり、JIS 規格 R 1601 の 3 点曲げ試験の試料の寸法に適合する（図 2）。

全長 L_r : 36mm 以上
幅 W : 4.0 ± 0.1 mm
厚さ T : 3.0 ± 0.1 mm
($t_1 = t_2 = 1.5$ mm)
 $T - (t_1 + t_2)$: セメント層
図 2 3点曲げ試験用試料

III. 実験方法

1. 実験 1 : フッ化水素酸処理が Super Bond C & B による引張接着強さに及ぼす影響

1) 板状 OCC の表面処理

焼成用陶材のフッ化水素酸 (以下フッ酸と呼ぶ) 処理は、接着性レジンとの接着強度の向上に有効であるといわれている⁹⁾。そこで、板状 OCC をドラフト中で UNI CLEAN (SHOFU INC., フッ酸濃度 13%, 以下ユニクリーンと呼ぶ) に浸漬してフッ酸処理を行った。浸漬時間を 0 秒 (コントロール), 30, 60, 90 秒の 4 条件とし、それぞれ試料を 4 個ずつ用意した。

因子と水準を表 1 に示す。浸漬後試料を流水下で洗浄し、蒸留水で超音波洗浄を行い、乾燥後接着に供した。合着材としては Super Bond C & B (SUN MEDICAL CO. LTD. 以下スーパーボンドと呼ぶ) を使用した。

2) 測定方法

島津オートグラフ AG 2000 の試料把持部両端に、引張方向を接着面と垂直にするためのユニバーサル・ジョイントをとりつけ、接着した試料をクロスヘッドスピード 2 mm/min で牽引し、引張接着強さを測定した。

2. 実験 2 : シランカップリング処理ならびにサンドブラスト処理が引張接着強さに及ぼす影響

1) 板状 OCC の表面処理

OCC の表面処理として、シランカップリング処理とサンドブラスト処理を行った。シランカップリング処理 (以下シラン処理と呼ぶ) は、無機質を主成分とする陶材と有機質であるレジンセメントを接着するため有効な表面処理である^{9,10)}。この実験では、接着にパナビアとスーパーボンド 2 種類のセメントを用いたが、スーパーボンドで接着する場合にはシラン処理材

表 1 因子と水準 (実験 1)

因 子	水 準			
	1	2	3	4
フッ酸処理時間 (秒)	0	30	60	90

表 2 因子と水準 (実験 2)

因 子	水 準		
	1	2	3
シラン処理	なし	あり	
サンドブラスト	なし	ガラスビーズ	アルミナ

として Porcelain Liner M (SUN MEDICAL CO. LTD.) を、パナビアでの接着の場合には、CLEARFIL PORCELAIN BOND (KURARAY CO. LTD.) を用いた。どちらも OCC の被着面に薄く一層塗布したのち乾燥した。

また、サンドブラスト処理 (以下サンドブラストと呼ぶ) は、アルミナサンドブラストを 5 気圧、ガラスビーズを 3 気圧で、両者ともノズルを試料表面に垂直に約 15 cm 離して 30 秒間行った。

因子と水準を表 2 に示す。シラン処理はあり、なしの 2 水準、サンドブラストはなし、ガラスビーズ、アルミナの 3 水準を 3 回繰り返して二元配置分散分析法による要因配置実験を行った。セメントはスーパーボンドとパナビアを用いて 2 通りの実験を行った。

2) 引張接着強さの測定

接着後の試料について島津オートグラフを用い、実験 1 と同様に行った。

3. 実験 3 : セメントの種類と OCC のサンドブラスト処理が 3 点曲げ強さに及ぼす影響

1) セメントの種類と OCC のサンドブラスト処理

セメントは、スーパーボンドとパナビアの 2 水準で比較を行った。実験 2 において、パナビアを用いる場合にシラン処理が接着強度に有効と判明しているため (後述)、パナビアでの合着には前もって OCC 被着面にシラン処理を施した。一方、スーパーボンドにはシラン処理が有効でなかったため (後述)、スーパーボンドの場合にはシラン処理をしなかった。

サンドブラスト処理は、アルミナ、ガラスビーズ、無処理の 3 水準で、引張試験と同様に OCC 板の被着面に行った。

それぞれの実験の試料数は、セメントの種類 2 水準、

表 3 因子と水準 (実験 3)

因 子	水 準		
	1	2	3
セ メ ン ト	スーパーボンド	パナビア	
サンドブラスト	な し	ガラスビーズ	アルミナ

サンドブラストの種類 3 水準で繰り返し 3 回, 計 18 個とした (表 3)。

2) 測定方法

島津オートグラフ AG 2000 を用い, JIS 規格 R 1601 に準じて 3 点曲げ強さを測定した。

接着後 40.0×4.0×3.0 mm となった OCC と SUS 板との接着体を, 支点間距離 30 mm で支持する。

支点間の中央から荷重を加え, OCC が破壊するまでの荷重を測定した。

なお, 荷重方向は OCC 側荷重と SUS 側荷重の 2 通りである。

IV. 結 果

1. 実験 1 : フッ化水素酸処理が Super Bond C & B による引張接着強さに及ぼす影響

フッ酸処理時間について一元配置分散分析を行った結果, 高度に有意となった (表 4)。各処理時間における接着強さの母平均推定値とその 95% 信頼区間を図 3 に示す。

各水準間で, Tukey の Q 検定を行った結果, フッ酸処理 30 秒と 90 秒との間は危険率 1% で有意差があったが, そのほかは有意差はなかった。フッ酸処理 30 秒で接着強さが最大となったが, コントロールとの有意差は認められなかった。しかし, 30 秒を越えると, 処理時間が長くなるほど, 接着強さは減少した。

2. 実験 2 : シラン処理ならびにサンドブラスト処理が引張接着強さに及ぼす影響

1) スーパーボンドの場合

シラン処理の有無 (因子 A) とサンドブラストの種類 (因子 B) について二元配置分散分析を行った結果, 因子 B のみ有効となった (表 5)。

因子 B の母平均推定値とその 95% 信頼区間を図 4 に示す。

Q 検定の結果, 接着強さが最大のアルミナサンドブラストは, 最小のサンドブラストなしに比べて, 危険率 5% で有意になった。

表 4 フッ酸処理が引張接着強さに及ぼす影響 (スーパーボンド)

factor	df	ss	ms	Fo	γ (%)
フッ酸処理時間	3	51891	17297	6.96**	54.4
e	12	29832	2486		45.6
T	15	81723			100.0

** $p < 0.01$

図 3 フッ酸処理が引張接着強さに及ぼす影響 (スーパーボンド)

表 5 シラン処理ならびにサンドブラストが引張接着強さに及ぼす影響 (スーパーボンド)

factor	df	ss	ms	Fo	γ (%)
A : シラン処理	1	5033	5033	0.99	—
B : サンドブラスト	2	56422	28211	5.54*	34.8
e	14	71330	5095		65.2
T	17	132785			100.0

** $p < 0.05$

図 4 サンドブラストが引張接着強さに及ぼす影響 (スーパーボンド)

表 6 シラン処理ならびにサンドブラストが引張接着強さに及ぼす影響 (パナビア)

factor	df	ss	ms	Fo	γ (%)
A: シラン処理	1	37010	37010	23.49**	26.9
B: サンドブラスト	2	63442	31721	20.13**	45.8
A × B	2	12266	6133	3.89*	6.9
e	12	18912	1576		20.4
T	17	131630			100.0

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$

図 5 シラン処理ならびにサンドブラストが引張接着強さに及ぼす影響 (パナビア)

表 7 シラン処理ならびにサンドブラストが引張接着強さに及ぼす影響—多重比較—(パナビア)

シラン処理		サンドブラスト				
		なし	ガラスビーズ	アルミナ		
なし	あり	1	2	3		
あり		4	5	6		
		2	3	4	5	6
1	6.50	73.63	52.16	61.90	238.13**	
2		67.13	45.66	55.40	221.63**	
3			21.46	11.73	164.50**	
4				9.73	185.90**	
5					176.23**	

** $p < 0.01$

2) パナビアの場合

シラン処理の有無 (因子A) とサンドブラストの種類 (因子B) について二元配置分散分析を行った結果、両者とも高度に有意となり、交互作用効果も有意となった (表 6)。各水準での母平均の推定値とその 95% 信頼区間を図 5 に示す。

表 8 セメントの種類と OCC のサンドブラストが OCC 側荷重の三点曲げ強さに及ぼす影響

factor	df	ss	ms	Fo	γ (%)
A: セメント	1	1567630	1567630	17.30**	36.1
B: サンドブラスト	2	1259058	629529	6.95*	26.3
e	14	1268848	90632		37.6
T	17	4095536			100.0

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$

図 6 セメントの種類が OCC 側荷重の 3 点曲げ強さに及ぼす影響

各水準間で多重比較を行った結果、シラン処理—アルミナサンドブラストの組合せが、他の組合せに対して高度に有意な接着強さを示した (表 7)。

3. 実験 3: セメントの種類と OCC のサンドブラスト処理が 3 点曲げ強さに及ぼす影響

1) OCC 側荷重の場合

セメントの種類 (因子A) と、サンドブラストの種類 (因子B) について二元配置分散分析を行った結果 (表 8)、交互作用効果は有意とならなかったが、有意になった因子A, Bそれぞれについて母平均の推定と q 検定を行った。

図 6 は、OCC 側荷重の 3 点曲げ強さの母平均推定値とその 95% 信頼区間を、セメントの種類 (因子A) により比較したものである。検定の結果、危険率 1% でスーパーボンドがパナビアより大きい値を示した。

図 7 に、各種サンドブラスト (因子B) による 3 点曲げ強さの母平均推定値と 95% 信頼区間を示す。平均値の差を比較した結果、3 点曲げ強さの最も小さいガラスビーズと最大のアルミナとが危険率 1% で有意となった。

図 7 OCC のサンドブラスト処理が OCC 側荷重の 3 点曲げ強さに及ぼす影響

表 9 セメントの種類と OCC のサンドブラストが SUS 側荷重の 3 点曲げ強さに及ぼす影響

factor	df	ss	ms	Fo	$\gamma(\%)$
A: セメント	1	2840140	2840140	35.81**	59.4
B: サンドブラスト	2	696517	348259	4.39*	11.5
e	14	1110312	79308		29.1
T	17	4646969			100.0

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$

2) SUS 側荷重の場合

セメントの種類 (因子 A) とサンドブラストの種類 (因子 B) について二元配置分散分析を行った結果, 因子 A は危険率 1% で, 因子 B は 5% で有意となった (表 9). 交互作用効果は有意とならなかった. そこで, 因子 A, B それぞれの母平均の推定と q 検定を行い, 図示した.

因子 A では, パナビアの方がスーパーボンドに比べ, 危険率 1% で 3 点曲げ強さが大きくなった (図 8). 因子 B では, 3 点曲げ強さが最大のアルミナと, 最小のサンドブラストなしとの間が危険率 5% で有意であった (図 9).

V. 考 察

1. フッ化水素酸処理がスーパーボンドによる引張接着強さに及ぼす影響

フッ酸を用いて陶材を処理した場合, 処理面が清浄となり, 陶材表層のシリカがエッチングされて凹凸ないしアンダーカットを呈し, 合着材による接着強さの向上に有効となる⁹⁾. ところが, OCC の場合には, フッ

図 8 セメントの種類が SUS 側荷重の 3 点曲げ強さに及ぼす影響

図 9 OCC のサンドブラスト処理が SUS 側荷重の 3 点曲げ強さに及ぼす影響

酸による表面処理が引張接着強さに必ずしも有効でないという結果を得た.

90 秒フッ酸処理後の OCC 試料の SEM 像 (走査型電子顕微鏡: 日立 管電圧 10 kVp) では (図 10), 処理面が粗造となり, 接着時にレジンセメントとの機械的嵌合が期待できそうにみえる. しかし, 引張試験後の SEM 像では OCC 表層の剥離 (被着体破壊) を示した (図 11). 一方, コントロールと 30 秒フッ酸処理の引張試験後の試料破断面では, 凝集破壊や混合破壊が認められた. このことからユニクリンを使用した長

1500 研磨後無処理

90 秒間フッ酸処理後

図 10-1, 2 接着前の表面処理像 (1)

無処理

フッ酸 90 秒

図 11-1, 2 接着したのち引張剥離後の OCC 表面

時間のフッ酸処理は OCC 成分のうちあるものを選択的に溶解し、その表層構造を劣化させるといえる。加えて、最大の接着強さを示したフッ酸処理 30 秒と、コントロールとで、接着強さに有意差は認められないことから、接着力向上を目的としたユニクリンによる表面処理はあえて必要ないと考えられる。

2. シラン処理ならびにサンドブラストが引張接着強さに及ぼす影響

1) スーパーボンドの場合

一般に接着の発現する機構としてまず、接着材がファンデルワールス力で被着体表面にぬれて硬化することがあげられる¹¹⁾。

スーパーボンドは、OCC 試料の研磨後、表面処理を施さない状態でも平均 229 kgf/cm² の接着強さを示した。スーパーボンドの接着は、おもに 4-META の親

水基によるものといわれている¹²⁾。

歯科用陶材は、マトリックス組織としておもにケイ素と酸素の網目状構造であるガラス質と、結晶性の SiO₂ あるいは Al₂O₃ 粒子から成るガラスセラミックスであり¹³⁾、これらの材料はともに酸化物である。酸化物は陽イオンの種類により共有結合性やイオン結合性の結合程度が異なる¹⁴⁾。一般に熔融してできたケイ酸塩ガラス (R₂O-SiO₂) の表面には、ある程度の水分が付着しているといわれているが、この水分は OH⁻ の形で Si⁴⁺ イオンに結合し、ガラスの表面構造に影響をもっている¹⁵⁻¹⁷⁾。しかも OH⁻ は水素結合によってさらに他の物質と付着する性質をもつ¹⁸⁾。OCC 表面の OH⁻ と 4-META の親水基との間の水素結合が、OCC とスーパーボンドとの接着に関与して、このような大きな接着強さが得られたものと推察される。

シランカップリング剤は、有機相と無機相の両者に

ガラスビーズサンドブラスト後

アルミナサンドブラスト後

図 12-1, 2 接着前の表面処理像 (2)

それぞれ反応し、化学的に結合する官能基を 1 つの分子中にもった有機ケイ素化合物である¹⁹⁾。歯科用には一般に、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン系が基剤となっており、ケイ素原子を主構成要素とするガラスやシリカ、アルミナ等に対して吸着・配向が起こりやすく、形成されるシロキサン結合 (Si-O-Si) も化学的に安定しているといわれている²⁰⁾。

ところが、スーパーボンドでは、シラン処理により、OCC に対する接着強さの平均値がわずかに大きくなるものの、その有意差は認められない。シランカップリング材のシリカへの作用機序として、化学結合、水素結合、物理吸着等があげられているが、そのうちの化学結合は 117°C 5 分間の加熱が最適条件といわれている⁸⁾。Porcelain Liner M は加熱処理に代わって活性化触媒としても働く 4-META を含有しており²⁰⁾、診療室での応用を想定した今回の実験では、加熱は行っていないが、塗布後加熱を行えばより一層効果が現れる可能性もある。また、シラン処理が有効とならなかった他の理由として、スーパーボンドと OCC 自体の接着性があまりにも大きいため、シラン処理の効果が著明とならなかったとも考えられる。新谷²¹⁾、土山²²⁾のリン酸カルシウム系結晶化ガラスの接着性に関する報告においても、スーパーボンドと接着しやすい傾向が認められ、4-META モノマーのガラスに対する親和性がうかがわれる。

図 10, 12 に #1500 研磨後、無処理・ガラスビーズサンドブラスト処理・アルミナサンドブラスト処理の OCC 表面 SEM 像を示す。ガラスビーズは無処理とほとんど差は認められないが、アルミナでは表面に均等な粗造面が認められる。ガラスビーズの球状に対して、

アルミナは角のある不定形であり、硬さもアルミナ (ヌーブ硬さ 640²³⁾~2100¹³⁾) の方がガラス (540¹⁴⁾) より大きい。そのため、ガラスビーズはアルミナに比べサンドブラストの研削効果が小さかった。ガラスビーズは一般に鑄造体の清掃等の目的で用いられる場合が多いので、処理面の形状を変えるには至らなかったといえる。すなわち、接着面の粗造化により、接着面積の増大および機械的嵌合効力の発現といった効果が現れ、アルミナサンドブラストはサンドブラストなしに比べて有意に大きな接着強さを示した。また、ガラスビーズサンドブラストは、無処理と比べてもほとんど差はなかった。

よって、スーパーボンドによる OCC の接着には、化学的表面処理 (シラン処理) よりも、機械的表面処理 (サンドブラスト) の方が有効である。

2) パナビアの場合

パナビアによる接着の主因子は、リン酸エステルが有する親水基である。Phenyl-P の親水基が、スーパーボンドと同様の機構で陶材と水素結合して接着効果に関与するといわれている¹²⁾。

板状 OCC の研磨後、表面無処理状態での引張接着強さは、平均 13.5 kgf/cm² であった。同じ実験系でないため直接的な比較はできないが、スーパーボンドに比べてかなり小さな値ではある。セメントの種類による接着強さの差の原因には、4-META とリン酸エステルとで、OCC に対する接着力に差があると推測される。また、セメントの組成上、フィラーを含有しているパナビアがスーパーボンドに比べて接着性モノマーと OCC 表層の親水性成分との接触率が低いであろうこともその一因と思われる。

図 13 引張応力の有限要素分析 (OCC 側荷重)

また、パナビアではシラン処理が引張接着強さに高度に有効となった。引張剥離後の試料をシラン処理の有無で比較すると、サンドブラストなしの条件下でもシラン処理では混合破壊像を示し、シラン処理なしではセメント-OCC 間で界面破壊像を示した。シランカップリング材の活性化に、酸が触媒として作用することが知られており、CLEARFIL PORCELAIN BOND ではシステム中のリン酸エステルモノマーがその役割を担っている²⁰⁾。酸性のリン酸エステルモノマーは、パナビアにも使用されているため、両者の併用により接着面部の酸性雰囲気が強くなり、活性化反応にあずかる水酸基が増加されて²⁰⁾、接着効果の発現しやすい環境ができたとも考えられる。この実験でも、スーパーボンドの場合と同様、シランカップリング剤をエア乾燥のみで用いたが、塗布後に加熱を行えば、より大きな効果が期待できる⁸⁾。

サンドブラストについては、アルミナサンドブラストがガラスビーズ、無処理よりも引張強さ向上に効果があった。

以上により、パナビアによる接着には、シラン処理とアルミナサンドブラストとの組合せが最大の引張接着強さを得る最適条件であるが、それでもなおスーパーボンドの接着強さには及ばなかった。

3. セメントの種類と OCC のサンドブラスト処理が 3 点曲げ強さに及ぼす影響

1) OCC 側荷重の場合

曲げ強さは、スーパーボンドで合着した方がはるかに大きかった。

OCC の破壊パターンを観察すると、パナビアでは OCC が SUS から剥離して飛散したが、スーパーボンドでは亀裂が入ったのみであった。これは、セメント自体の強さ（凝集力）と接着界面における接着力との

バランスの問題で、パナビアでは接着力が凝集力より小さく、スーパーボンドでは接着力が凝集力より大きいためだと思われる²⁴⁾。

実験 2 において、2 種類のセメントで別々に実験を行ったため、直接的な比較はできないが、引張接着強さはスーパーボンドの方が母平均推定値は大きく、OCC と接着しやすい傾向にある。それに加え、パナビアが脆性であるのに対して、スーパーボンドは粘弾性に富み、靱性が高い材料である。この違いが接着体の曲げ強さに影響を与えたものと考えられる。

アルミナサンドブラストによる表面の粗造化は、引張接着強さには有効であったが、曲げに対してはクラック発生の起点となり得るためかえって強さの低下をきたす危険性も考えられた¹⁹⁾。しかし、アルミナサンドブラストと無処理とでは、3 点曲げ強さに有意差が認められず、母平均推定値はむしろアルミナサンドブラストの方が大きかった。これは、セメントが粗造面の細部まで流れて OCC と接着したためと思われる。一方、ガラスビーズでは、接着強さに貢献するだけの粗造面は得られないため(図 12)、ガラスビーズサンドブラストではアルミナより曲げ強さが小さかった。

図 13 に OCC 面から 1 kgf/cm^2 の荷重を加えて 3 点曲げを行った際の引張応力分布を有限要素法によって分析した結果を示す。この分析はセメント層の存在を無視し、OCC と SUS が密着しているものとして行った。引張応力は支持面の SUS 表層中央部に局限している。つまり、OCC は弾性に乏しいため一点に加えられた圧縮荷重を全体で受けとめ、SUS 側に伝達する。引張応力の分布は、SUS 厚径の中程の深さから発生し、「曲げ」の中心は SUS 層内に存在する。よって、OCC 側荷重の 3 点曲げに際しては、OCC 内部での引張応力の発現を防ぐため、強力に接着させて圧縮応力のストレートな伝播を図ることが、強度の向上には好

ましい。

図 14 に、2 種のセメントで接着した板状接着体と、同寸法の SUS 単体の応力・ひずみ曲線を示すが、SUS 単体（実線）の 3 点曲げに対する比例限は $5,000 \text{ kgf/cm}^2$ であり、この時点ですでに 2 mm のたわみが生じている。OCC にはもちろんこのたわみに耐えるだけの弾性はない。ところが、スーパーボンドないしパナビアで SUS 304 とアルミナサンドブラストした OCC とを接着するとスーパーボンド（破線）で平均 $7,433 \text{ kgf/cm}^2$ 、パナビア（点線）では $6,959 \text{ kgf/cm}^2$ の荷重に達するまで、OCC は破壊しない。のみならず、スーパーボンドで接着した場合は、OCC とスーパーボンドで SUS が補強されたかのごとく SUS 単体の場合より比例限の荷重も大きくなっている。これは、異種の材料を接着し、複合材料化したことによって互いの長所が生かされた例と考えられ、臨床上、接着材の使用が OCC の強度向上に寄与するものといえる。

図 14 OCC 側荷重時の応力-ひずみ曲線

2) SUS 面からの荷重

接着剤の種類では、スーパーボンドによる接着試料が、パナビアによる接着試料よりも小さな荷重で破折した。パナビアの方が、スーパーボンドよりも OCC に対する引張接着強さは小さかったが、それゆえ、曲げが加わった場合には、パナビアは接着界面で剥離を起こしやすいと考えられる。パナビアが OCC ないしは SUS から剥離することにより、被着体間にずれが生じ、SUS から OCC への引張応力の伝播が一時中断される。その結果、OCC の破折の発現が遅れ、みかけ上パナビアによる接着がより大きな曲げ応力に耐えるというデータが出たのであろう。

一方、OCC 面のサンドブラストに関しては、引張接着強さの実験結果と同様、アルミナサンドブラストを施した方が、無処理よりも 3 点曲げ強さに効果的であった。これは、接着界面で剥離を起こしやすいパナビアの方が引張力を OCC に伝えにくかったという考察と矛盾する。しかし、パナビアによる破折試料の剥離パターンを観察すると、アルミナサンドブラストの 3 例中 2 例は SUS-セメント間の界面破壊を示し、無処理の 3 例中 2 例は OCC-セメント間での界面破壊が部分的に起こっていた。両者ともあと 1 例は OCC 面にひびが入ったのみで界面ははつきりしない。このことから、三層構造の剥離後もセメントと OCC とが接着していると、セメント層により保護された OCC は破折しにくいといえる。つまり、OCC 面を粗造化してセメントとの接着効果を高めることは、SUS 面荷重の 3 点曲げ強さにも有効となる。

SUS 側から荷重を加えて 3 点曲げを行った際の引張応力の有限要素分析を前項と同様に行った結果を図 15 に示す。

SUS 側荷重直下部に圧縮が局限し、引張は荷重点下

図 15 引張応力の有限要素分析 (SUS 側荷重)

の OCC 表面を中心に、OCC から SUS 深部にかけて分布している。すなわち、セメント層そのものに引張力が加わり、セメント層自体の機械的性質やセメントの材質等が今回の測定値に直接関与している。そのため、この実験結果だけで接着の影響について結論づけることは難しい。

ただ、引張に対してより抵抗性を高めるためには、セラミックスと強固に接着し、なおかつそれ自体の材質的強度の大きなセメントを使用することが望ましいといえる。

VI. 結 論

OCC と SUS 304 との接着体の引張試験ならびに 3 点曲げ試験を行い、OCC のレジンセメントによる接着にあたってその効果を高めるための表面処理条件について次のことがわかった。

1. フッ酸処理は、OCC 表面の構造に変化をきたし、引張接着強さを小さくする傾向がある。
2. スーパーボンドで OCC を接着する場合、OCC 表面のシラン処理効果は認められないが、アルミナサンドブラスト処理を施すと引張接着強さが向上する。
3. パナビアで OCC を接着する場合、OCC 表面にシラン処理とアルミナサンドブラストの組合せで最大の引張接着強さが得られる。しかし、スーパーボンドでの接着強さには及ばない。
4. OCC—セメント—SUS 304 の板上接着体には、OCC 側から荷重を加えた場合の 3 点曲げ試験では、パナビアよりもスーパーボンドで接着した方が、またガラスビーズサンドブラストよりもアルミナサンドブラストを施した方が大きな曲げ強さを示した。
5. OCC—セメント—SUS 304 の板状接着体に SUS 側から荷重を加えた場合の 3 点曲げ試験では、スーパーボンドよりもパナビアで接着した方が、また無処理よりはアルミナサンドブラストを施した方が、大きな曲げ強さを示した。

稿を終えるにあたり、終始ご指導・ご校閲を賜った日本歯科大学新潟歯学部歯科補綴学教室第 2 講座 畑 好昭教授に深甚なる感謝の意を表します。

また本実験に際し終始ご協力下さいました、オリンパス光学工業 (株) 袴塚康治、渡辺一博氏に厚くお礼申し上げます。

なお本論文の要旨の一部は昭和 63 年度日本補綴歯科学会関東支部学術大会において発表した。

文 献

- 1) 畑 好昭, 鈴木 基, 飯島浩ほか: キャスタブル・セラミックス (O.C.C.) の材料合成と物性, 補綴誌, 32: 52~61, 1988.
- 2) 増原英一: 歯科用接着性レジン基礎と臨床 (上), 69~97, クインテッセンス出版, 東京, 1982.
- 3) 新谷明喜: ファインセラミックスクラウンとの接着, 歯科ジャーナル, 25: 37~45, 1987.
- 4) 渡辺 明, 木原誠治, 大月敏正ほか: リン酸カルシウム系結晶化ガラス (CPCC) の衝撃破壊強度について, 第 72 回日本補綴歯科学会学術大会講演要旨, 補綴誌, 29: 513~514, 1985.
- 5) 増原英一, 舩田屋慎一: 接着性レジンによる支台へのジャケット冠の装着, 歯科技工, 15: 653~661, 1987.
- 6) 鈴木 基, 畑 好昭: 小臼歯セラミックスクラウン修復の有限要素法による応力解析, 補綴誌, 33: 416~421, 1989.
- 7) 山本 真: ザ・メタルセラミックス, 15~22, クインテッセンス出版, 東京, 1982.
- 8) 窪田敏之: 歯科用接着性レジンセラミックスに対する接着挙動について (第 2 報), 歯科材料, 5: 162~172, 1986.
- 9) 西山典宏, 早川 徹: シランカップリング剤について, AD, 5: 129~133, 1987.
- 10) 高橋英登: シランカップリング剤の臨床応用, 歯科ジャーナル, 25: 26~36, 1987.
- 11) 日本接着協会編: 接着ハンドブック, 7~16, 日刊工業新聞社, 東京, 1984.
- 12) 山本 秀, 宗像清貴, 関口正二ほか: 接着性セメントの陶材に対するせん断接着強さ, 補綴誌, 30: 207~215, 1986.
- 13) McLean, J.W. (保母須弥也, 野口八九重): The Science and Art of Dental Ceramics (マクリーンの歯科陶材学 (第 1 巻), 23~52, クインテッセンス出版, 東京, 1980) 1979.
- 14) 成瀬 省: ガラス工学, 201~217, 259, 共立出版, 東京, 1981.
- 15) Peri, J.B.: A Model for the Surface of γ -Alumina, J. Phys. Chem., 69: 220~230, 1965.
- 16) Peri, J.B. and R.B. Hannan: Surface Hydroxyl Group on γ -Alumina, J. Phys. Chem., 64: 1526~1530, 1960.
- 17) Young, G.J.: Interaction of Water Vapor with Silica Surface, J. Colloid Sci., 13: 67~85, 1958.
- 18) 土橋正二: ガラス表面の物理化学, 13~25, 講談社, 東京, 1979.
- 19) 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.
- 20) 高橋英登: セラミックス用接着剤の臨床応用, AD, 5: 135~144, 1987.
- 21) 新谷明喜: キャスタブル・セラミックス・クラウンの研究・開発の現状 その 2, Q.D.T., 12: 52~59, 1987.

- 22) 土山孝彦, 矢谷博文, 近藤康弘ほか: リン酸カルシウム系結晶化ガラス (CMP) の接着に有効な被接着面処理法の検討, 補綴誌, 33: 1408~1418, 1989.
- 23) 産業技術センター編集委員会編: セラミックス材料技術集 成, 253, 産業技術センター, 東京, 1979.
- 24) 小長井文夫, 新谷明喜, 横塚繁雄: リン酸カルシウム系結晶化ガラスと接着性レジンの接着強さ, 歯学, 77: 137~150, 1989.