

歯科用ガラスセラミックスに対するフッ化水素アンモニウムの

エッチング効果と接着への影響

Etching Effect of Ammonium Hydrofluoride on Dental Glass-Ceramics for Adhesive Bonding

西澤 悠作^{1,2)}, 駒形 裕也²⁾, 永松 有紀²⁾, 川元 龍夫¹⁾, 池田 弘²⁾

¹⁾九州歯科大学 顎口腔機能矯正学分野, ²⁾九州歯科大学 生体材料学分野

Yusaku Nishizawa^{1,2)}, Yuya Komagata²⁾, Yuki Nagamatsu²⁾, Tatsuo Kawamoto¹⁾, Hiroshi Ikeda²⁾

¹⁾Division of Orofacial Functions and Orthodontics, Department of Health Improvement, Kyushu Dental University

²⁾Division of Biomaterials, Department of Oral Functions, Kyushu Dental University

E-mail address: r16iked@kyu-dent.ac.jp (H. Ikeda)

1. はじめに

歯科用ガラスセラミックスは、審美性、生体適合性、機械的性質、物理化学的性質に優れることから、齲蝕（むし歯）治療に用いる歯冠修復物（クラウン）に使用されている¹⁾。通常、ガラスセラミックス製クラウンは、歯科用レジンセメントを用いて歯質に接着させる。この際、クラウンに対するレジンセメントの機械的嵌合効果を向上させるため、ガラスセラミックスの表面は化学エッチングされる。歯科用ガラスセラミックスはシリカを主成分とするガラス相を含むため、エッチング液としてフッ化水素酸（フッ酸）が用いられる²⁾。しかし、フッ酸は毒性が高く、歯科医師や患者にとって危険性がある。そのため、フッ酸に代わるエッチング液が求められている。そこで本研究では、歯科用ガラスセラミックスのエッチング液としてフッ化水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ）に着目した。フッ化水素アンモニウムは、フッ酸に比べ毒性が低く、ガラスの表面処理やシリカスケールの洗浄剤などの工業用途に活用されている。一方、歯科用ガラスセラミックスに対するエッチング効果は明らかになっていない。本研究の目的は、ガラスセラミックスに対するフッ化水素アンモニウムのエッチング効果と接着への影響を明らかにすることである。

2. 材料と方法

2. 1 材料

フッ化水素アンモニウムを蒸留水に溶解し、5種類のフッ化水素アンモニウム水溶液（それぞれ濃度 1wt% (AF1)、5wt% (AF5)、10wt% (AF10)、20wt% (AF20)、30wt% (AF30)）を調製し、エッチング液として用いた。比較エッチング液として、市販の歯科用フッ酸エッチング液（9.5%ビスコポーセレンエッチャント）を用いた。歯科用ガラスセラミックスとして、市販のCAD/CAM用ガラスセラミックスブロックを3種類（IPS e-max CAD、VITABLOCS Mark II、VITAENAMIC）用いた。各ガラスセラミックスブロックを厚さ 2 mm の板状に切り出し、試験片とした。IPS e-max CAD はメーカーの指示書に従

って焼成を行った。各試験片の表面を#1000のエメリー紙で研磨し、蒸留水で超音波洗浄した後、圧縮空気で乾燥させた。得られた各試験片を実験に用いた。

2. 2 エッチング方法

各エッチング液を試験片の表面に滴下し、室温（25°C）にて 60 秒間放置した。その後、エッチング液を蒸留水を用いて 15 秒間の流水洗浄と蒸留水中で 5 分間の超音波洗浄を行い、圧縮空気で乾燥した。比較群としてエッチングを行わずに研磨のみを行った試料を用いた。

2. 3 表面観察

エッチングした試料の表面は、操作型電子顕微鏡（SEM: JCM-7000, JEOL Ltd, Japan）を用いて観察した。

2. 4 剪断接着試験

エッチングを行った試料に対するレジンセメントの接着強さを剪断接着試験にて求めた。まず、エッチングを行った試料に対し、シランカップリング剤（モノボンドエッチアンドプライム）をマイクロブラシで塗布した。テフロンチューブ（直径 6.0 mm、5.0 mmφ、高さ 5.0 mm）をテープで固定し、接着面積を規定した。チューブ内にデュアルキュア型レジンセメント（Panavia V5, Kuraray Noritake Dental, Japan）を充填し、5分間の光照射を行った後、30分間室温にて放置することで硬化させた。レジンセメントを接着した試料を 37°C の蒸留水中に 24 時間浸漬した。浸漬終了後、万能試験機を用いて剪断接着試験を行った。得られた最大荷重を接着面積で除した値を剪断接着強さとした。また、剪断接着試験を行った試料の破断面を観察し、破壊様式を次のように分類した。界面破壊：セメントと被着体（試料）の境界で破壊した、被着体の凝集破壊：セメントは被着体に接着しており、被着体が破壊した。

2. 5 統計解析

得られた剪断接着強さは、一元配置分散分析（one-way

ANOVA) を用いて群間の比較を行った。統計ソフトウェアはEZRを使用した。有意水準P値は0.05とした。

3. 結果と考察

Fig.1に各エッチング液にてエッチングした試料のSEM観察の結果を示す。IPS e-max CAD (Fig.1(a))では、ガラス成分がエッチングされ、針状結晶が露出した。エッチングの体積は、フッ化水素アンモニウムの濃度に依存し増加した。5%以上の濃度でフッ酸と同等またはそれ以上のエッチング効果が見られた。特に、30%の濃度のエッチング液は、ガラス成分を顕著にエッチングした。同様に、VITABLOCS Mark II (Fig.1(b))でもフッ化水素アンモニウムの濃度に依存してガラス層がエッチングされた。特に10%以上の濃度においてエッチング量が顕著になった。フッ化水素酸と比較すると、異なったエッチングパターンであった。VITA ENAMIC (Fig.1(c))のエッチングにおいても、フッ化水素アンモニウムの濃度に依存してエッチング量が増加した。一方、フッ化水素アンモニウムとフッ酸のエッチングパターンは異なることがわかった。各ガラスセラミックスに対するフッ化水素アンモニウムとフッ酸のエッチングパターンが異なった理由は、エッチングのメカニズムの違いによるものと推測される。今後詳細に調べる必要がある。

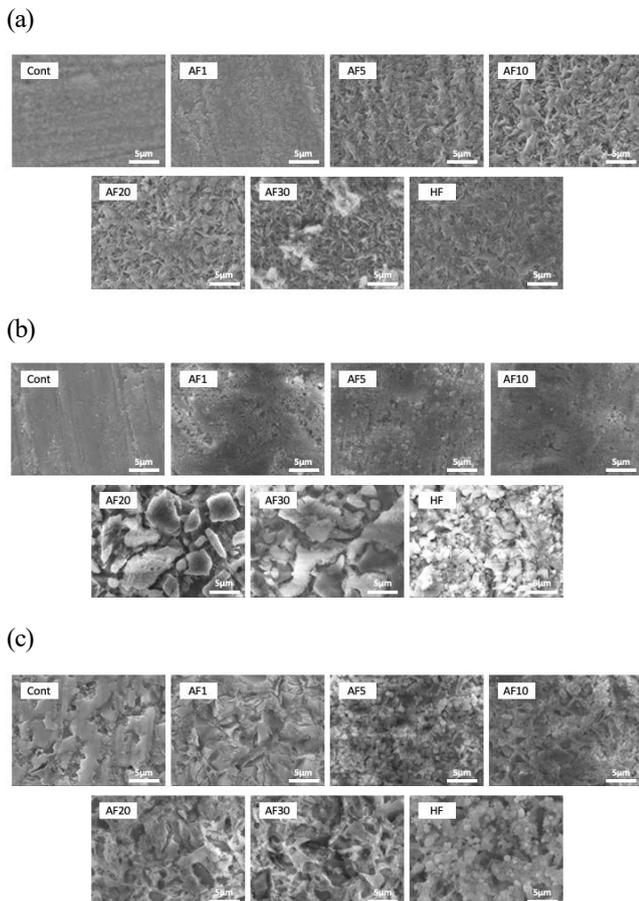


Fig. 1 SEM images of the etched surfaces for each glass-ceramic: (a)IPS e-max CAD, (b)VITABLOCS Mark II, (c) VITA ENAMIC.

Fig. 2に各ガラスセラミックスに対するレジンセメントの剪断接着強さの結果を示す。統計分析の結果、すべての群間に有意差は認められなかった ($P < 0.05$)。また、フッ化水素アンモニウムエッチングしたIPS e-max CADの破壊様式は、濃度に依らず全て界面破壊であった。一方、VITABLOCS Mark IIとVITA ENAMICの破壊様式は、濃度によらず全て被着体の破壊であった。これらの結果から、初期の接着においてはフッ酸と同様の効果があることが示唆された。

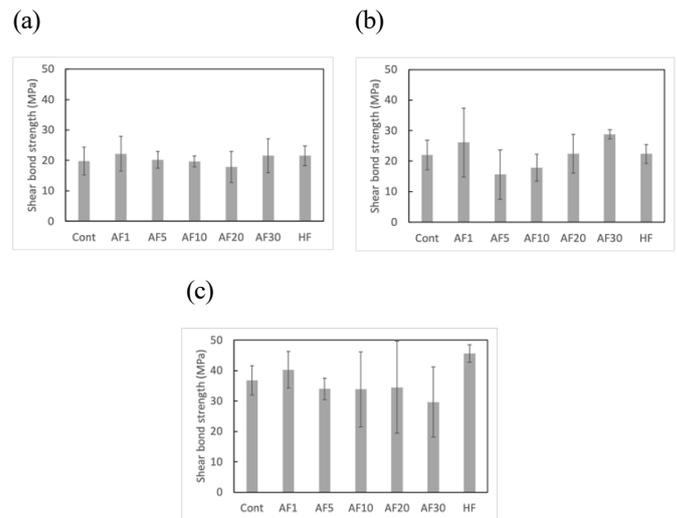


Fig. 2 Shear bond strength of the etched glass-ceramics: (a)IPS e-max CAD, (b)VITABLOCS Mark II, (c) VITA ENAMIC.

4. おわりに

フッ化水素アンモニウムの水溶液は、歯科用ガラスセラミックスのエッチングに効果があることが明らかとなった。また、フッ化水素アンモニウムは、ガラスセラミックスとレジンセメントの接着強さに対して、フッ酸と同等の効果があることが示唆された。今後、フッ化水素アンモニウムがガラスセラミックスの長期接着に及ぼす効果について検証する必要がある。

参考文献

- [1] Hooshmand T, Parvizi S, Keshvad A. Effect of surface acid etching on the biaxial flexural strength of two hot-pressed glass ceramics. J Prosthodont 2008;17:415-419
- [2] Kalavacharla VK, Lawson NC, Ramp LC, & Burgess JO (2015) Influence of etching protocol and silane treatment with a universal adhesive on lithium disilicate bond strength Operative Dentistry 40(4) 372-378