金属焼付ポーセレンの金属—ポーセレン接着面組織の走査

電顕および X 線マイクロアナライザーによる観察

平 安 亮 造 自 見 忠 谷 口 英 明
舛 田 耕 二 山 本 達 雄 稻 井 徹

Some considerations on metal-porcelain boundary by scanning
electron microscope and x-ray micro analyzer.

Ryōzō Hirayasu, Tadashi Jimi, Hideaki Taniguchi,
Kōji Masuda, Tatsuo Yamamoto, Tōru Inai

最近、金属焼付ポーセレンが著しく発展し、臨床に応用されるケースが多くなつたが、その理由として金属焼付ポーセレンが他の修復物よりすぐれた諸点がある。しかし臨床的には形態および色調の上から、ある程度、満足すべき状態であるが、根本的な理工的問題は必ずしも解決されているとはいえない。特に金属—ポーセレンの接着機構については多くの人々によって研究されているが、まだ十分に解明されているとはいえない。すなわち、機械的試験法による接着力の測定¹⁾²⁾やX線マイクロアナライザーによる接合部の組織成分の解析³⁾レプリカ法による透過電子顕微鏡像の所見⁴⁾などによって、その機構が検討されてきたが、その接着機構の理論はまだ確立されていない。Shell, M. Szantho von Radnoth, E. P. Lautenschlager⁵⁾などは金属—ポーセレンの接着について次の要素を考えている。

1. 機械的な力
2. 化学的結合

Van der waal's force

3. “ぬれ”による接着

機械的接着力は引張試験、剪断試験、曲げ試験などにより測定され、同時に、金属とポーセレンとの剝離面および破断状態が観察されている。概して、接着面よりむしろポーセレンが破断している。また金属の表面の状態によって接着力に差異がないといわれているが、macro的な粗さより、むしろ micro 的な粗さに関係があるよ

うに思われる。

一方X線マイクロアナライザーによる解析の結果、金属—ポーセレンの境界面で化学反応が2つの材料間に生じていることが報告されている。またレプリカ法による金属—ポーセレン境界面の透過電顕像の観察でもおそらく両材料間に化学的な結合が起こっているであろうと報告されている⁶⁾。

次に“ぬれ”の現象による接着は金属面の表面エネルギーに関係する。この場合、金属表面の清浄度が特に重要な因子となるであろう。

金属の表面にガス吸着や酸化物が存在すれば、表面エネルギーは低下し、溶けたポーセレンのぬれは劣ることになる。金属—ポーセレンの接着機構を検討するために、走査型電子顕微鏡を用いて接着境界域の観察を試み、併せてX線マイクロアナライザーにより接着境界域の組成変化をしらべ、若干の知見をえたので報告する。

I. 材料および方法

A) 材料

金属：

三金

石福 (KIK)

松風

Micro fine ceramco (H₈ 165)

ポーセレン：

Vita V. M. K.

ceramco B. F. vacuum porcelain

B) 方法

Dept. of Prosthetic Dentistry, School of Dentistry,
Kyushu Univ. (Chief: Prof. Ryozo Hirayasu)
九州大学歯学部補綴学教室 (主任：平安亮造教授)

鑄造体のディギャッシング：

- 1) 50%弗化水素酸溶液にて洗う
- 2) 980°C～15分（真空焼成）
- 3) 弗化水素酸溶液にて洗う
- 4) 980°C～5分（空気焼成）

オペーク：

850°C～980°C 600m/m 真空 5分間焼成

ボデー：

850°C～980°C 600m/m 真空焼成

X線マイクロアナライザーによる実験に用いた金属焼付ポーセレンは micro fine ceramco であり、ポーセレンはオペーク、ジンジバル、インサイザルとも真空焼成用金属焼付ポーセレンを用いた。

オペーク：ceramco B. F. vacuum porcelain opaque 60.

これを約0.3mm 築盛し、炉を約650°C に温度を上げてから炉前で約5分間予熱の後、入れてすぐ真空にし、約60mmHg の真空にして5～6分間で940°C まであげ、940°C になれば直ちに大気を入れ980°C まで温度をあげてから取り出し、ガラスコップでカバーした。

ジンジバル：B. F. vacuum gingival 60.

これを約1.2mm 築盛し、オペーク同様焼成した。

インサイザル：B. F. Incisal Light

これを約0.5mm 築盛し、ジンジバルと同様焼成した。

II. 走査型電子顕微鏡像の観察

金属焼付ポーセレンの金属表面の micro 的形態を観察すると、微細な凹凸があり（図1）、このため機械的接着力が当然考えられる。約10～20 μ 程度の凹凸の他に1 μ 内外の小さい pit も多数認められる。図2は金属にポーセレンを焼きつけた金属—ポーセレンの境界の横断面を示す像である。この写真からわかるように、金属表面は大小多数の凹凸があり、ポーセレンが侵入している状態が認められる。

図3は金属—ポーセレンの接着部を機械的に剝離した場合の金属面の像である。接界域は明らかに機械的に容易に剝離できる部位と接着力の強い剝離が困難な部位からなっていることが認められる。したがって、ポーセレンそのものの強度より強い金属—ポーセレンの接着力が考えられる。このことは Johnston, Custer らも引張試験、剪断試験によっても金属—ポーセレンの結合面よりむしろ陶材中に破折が起きることを報告している。焼付金属は鑄造組織であるから、形成された樹枝状晶に由来する凹凸、さらに酸化や熔融セラミック相による電解腐

図1 焼付を行なう前の KIK 金属の表面凹凸像
×3000

図2 金属 (KIK) ポーセレン (ceramco) の焼付面の横断面
×1000

食などに起因する表面の微細な凹凸は機械的な接着力に大きな寄与をなしているものと考えられる。図4はX線によつて得られた接着界域の凹凸を示す。ポーセレン界域に認められる微細な球状の析出物と接着部付近の金属界域内に認められる同様な析出物とは図5の組成像および後述する図11のX線像とを比較考察するとおそらく、 SnO_2 ではないかと思われる。

図6は金属—ポーセレンの切端部の接着状態の像である。金属とポーセレンの接着部には気泡もなく密着している。図7はその唇面の接着状態を示したものである。金属とポーセレンの接着している部分以外にはポーセレン中に気泡がある。これから“ぬれ”による接着が考え

図 3 金属—ポーセレン焼付面からポーセレンを剝離した金属面 $\times 1000$

Topography

図 4 金属は micro fine ceramco ポーセレンは ceramco B. F. vacuum porcelain X-ray によつてえられた金属—ポーセレン境界の凹凸像

られる。

III. X 線マイクロアナライザーによる観察

図 8～図 11 は組織成分の X 線像を示す。

すなわち、図 8 は金元素の分布を示す X 線像であるが、その境界域の分布状態は図 9 の硅素の分布状態と相反する様相を示している。このことは金の化学的な拡散というよりはむしろ、熔融ポーセレン相による金属相の侵食状態に対応していると考えられる。

Composition

図 5 金属は micro fine ceramco ポーセレンは ceramco B. F. vacuum porcelain 金属—ポーセレン境界の組成像

図 6 切端部の金属—ポーセレン接着状態 $\times 1000$

図 10 はインジウムの分布を示す X 線像であるが、ポーセレン成分と認められるインジウムの金属相への拡散はほとんど認められない。ただし境界面には若干の拡散が認められるが、上述の熔融ポーセレン相による、金属相の侵食とも関係があると考えられる。図 11 は錫の分布を示す X 線像である。この元素の分布状態は、接着機構に重要な寄与をする一因子であるということを示していると思われる。すなわち、ポーセレン中の錫成分は境界面に著しく偏析し、また一方、金属相中にも境界面か

図 7 唇面の金属—ポーセレンの接着状態
×1000

Si K α
図 9 金属は micro fine ceramco ポーセレンは ceramco B. F. vacuum porcelain

Au L α
図 8 金属は micro fine ceramco ポーセレンは ceramco B. F. vacuum porcelain

In L α
図 10 金属は micro fine ceramco ポーセレンは ceramco B. F. vacuum porcelain

ら樹枝状に析出している。von Radnoth および Lautenschlager の研究結果からみると、おそらくこの錫は金属錫としてではなく、 SnO_2 として晶出しているものと考えられる。しかし、この X 線像および、図 6, 7 から考察すると micro 的な機械的な接着力として、この SnO_2 相の樹枝状晶の晶出は接着力に重要な寄与を果たしていると考えられる。この錫の X 線像だけでは化学的結合機構を必ずしも認めることは困難である。

IV. 考察および結び

金属—ポーセレンの接着に関しては種々の実験的な報告がなされているが、接着機構の理論は必ずしもまだ十分に確立されていない。

著者らはこの接着機構解明への予備実験的な試みとして、主として走査型電子顕微鏡による接着界面の観察を行ない、補足的に X 線マイクロアナライザーによる成分解析を行なった。

Sn La
図 11 金属は micro fine ceramco ポーセ
レンは ceramco B. F. vacuum
porcelain

その結果、次のような知見をえた。

- 1) 金属表面には焼付前の処理および焼付時におけるポーセレンの侵食による微細な多数の凹凸が存在する。それらの表面状態から機械的接着力の重要な関与を認め

ることができると考えられる。

- 2) ポーセレン中の錫元素の接着力におよぼす寄与はきわめて重要であると考えられるが、本実験の範囲では、化学結合力としての関与のしかたについては断定することができないが、金属相中における樹枝状晶としての晶出状態からみると上述の機械的接着力にさらに付加されるものであると考えられる。

参考文献

- 1) Myer H. Layine and Frederic Custer: Variables affecting the strength of bond between porcelain and gold. J. dent. Res., 45: 32-36, 1966.
- 2) 保母須弥也: オーラルリハビリテーション. 東京, 昭和43年, 医歯薬出版.
- 3) 渡辺嘉一他: 金属焼付陶材の研究. 第12回補綴歯科医学会総会抄録集, 1969.
- 4) Von K. Eichner: Über die Bindung von Keramischen Massen und Edelmetall-Legierungen-Theorien und optische sowie elektronen-mikroskopische Untersuchungen. Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift., 94: 373-382, 1968.
- 5) M. Szantho von Radnoth and E. P. Lautenschlager: Metal surface changes during Porcelain firing. J. dent. Res., 48: 321-324, 1969.