歯科用合金と床用レジンとの接合性に関する研究

佐々木英博

A Study on Bonding Strength Between Dental Alloy and Denture Base Resin

Hidehiro Sasaki

I. 緒 言

金属床義歯はレジン床義歯に比較して、その機械的強度は一段と優れているので床の厚さを薄く、床面積を小さくすることができ、また温度の伝導性に優れ、その上異物感も少なく、なおまた滑沢に研磨することが可能であるため口腔内を清潔に保ち、衛生的であるなどの利点を有している。さらに、鑄造用耐火埋没材や高温鑄造技術が発達し¹⁻¹¹⁾、鑄造精度も改善された現在では、機械的性質、組織親和性、耐食性の点で優れ、軽量かつ安価な非貴金属合金は床用金属として広く応用されている。

一方、金属床義歯は完成後の調整、削除、改床などが容易でなく、審美性をも考慮され、近年金属フレームの床外形はしだいに縮小されて骨格化する傾向になった。このような義歯の金属部とレジン部との結合は機械的結合によって行われている。しかしながら、この結合方法ではその接合部すなわち結合力に問題があることから、口腔内での義歯の長期間の使用では、しばしば金属部とレジン部に分離が生じ、さまざまな障害の要因となる場合が多く見受けられる。

Henderson (1973)^{12,13)} は finishing line の設定位置および断面形態の重要性を指摘している。また、従来は金属部にアンダーカットを付与し、レジンとの保持力を補助的に強化するとともに、レジンの収縮を補償する形態がとられてきたが、重合直後にあってもすでに間隙が観察され、十分な保持力は期待できない。

そこで、finishing line 部の形態の改善、もしくは金属とレジンの接合力の増強を計らなければならないのが現状であるが、その方法や接合状態についての報告は少ない。二、三の文献を考察すると Dunn と Reisbick (1976)¹⁴⁾ は非貴金属に pitting corrosion を生じさせ、陶材との機械的維持装置に応用している。この方法を田中ら (1977)^{15,16)} はレジン前装冠の維持装置に、また、月星ら (1979)¹⁷⁾ は圧印床に応用し、レジンとの維持力を増強させている。一方、荻野ら (1977)^{18,19)} は床用鑄造用合金として最も多用されている Co-Cr 系合金に電着法を応用しているが、その接合力は比較的弱いものと思われる。また、安田ら (1978)^{20,21)} は新しい接着性レジン 4-META を使用することにより、Co-Cr 系合金に優れた接着力を得たと報告している。しかしながら、従来から金属とレジンとの化学的結合は無いものと考えられていることから、機械的結合力を強化させれば、さらに優れた結果が得られるだろうと考えられる。

そこで著者は、特殊な器具を使用せず、歯科用非貴金属の表面に etching²²⁾ をほどこすことにより、レジンとの接合力の強化を計り、その接合状態を解明するとともに、色素侵入阻止にいかなる効果を発揮するかについて実験を行った。すなわち、etching による合金表面の形状および接合部のレジン像を走査型電子顕微鏡（以下 SEM と略す）で観察し、同時に X 線マイクロアナライザー（以下 EPMA と略す）で元素分析を行い、電子分光化学分析装置（以下 ESCA と略す）で含有元素の挙動を探り、各合金の含有元素の成分が表面形状に及ぼす影響、さらに表面形状がレジンとの接合力に及ぼす影響について検討を行い、二、三の興味ある知見を得たので報告する。

城西歯科大学歯科補綴学第一講座（指導：柳生嘉博教授）
First Department of Prosthodontics Josai Dental University (Director: Prof. Yoshihiro Yagui)
昭和 57 年 6 月 14 日受付

表 1 歯科用鋳造用合金（三金社製）

名 称	Co-Cr系 サンコリウム	Ni-Cr系 サンコリウム	Ni-Co-Cr系 サニリウム
成分 (%)	Co 57 Cr 20以上 Ni 3以上 その他 17	Ni 67 Cr 20 その他 13	Ni 59 Co 15 Cr 15 その他 11
融点 (°C)	1390	1300	1245
LOT No.	A 70086 5-51	C 70017 F 70037	A 60035

表 2 電解研磨

研 磨 液	Y.TRYDENT Co.LTD トライルクス		
使用温度	40°C		
使用電流	Co-Cr	0.5A	10分
	Ni-Cr	0.3A	8分×2
	Ni-Co-Cr	0.3A	8分×2

II. 実験材料と方法

1. 実験材料

金属材料として、Co-Cr 系合金：サンコリウム（三金社製）、Ni-Cr 系合金：サンコリウム（三金社製）、Ni-Co-Cr 系合金：サニリウム（三金社製）の計3種類を使用した。各々の成分、融点、製造番号を表1に示した。また、合金の成分元素であるニッケル、コバルト、クロム、銅、タングステン、鉄、マンガン、および比較対照として金の計8種類の高純度金属（純度99.9%以上）をも使用した。

一方、レジン材料として、2種の加熱重合型床用レジン：URBAN #3（松風社製）とナチュラルレジン #0（ニッシン社製）を使用した。前者は合金および純金属との引張り接合強さ試験に、また、後者は色素浸透試験に使用した。

2. 試験体の作製

パラフィンワックス（GC社製）を縦15mm、横15mm、厚さ2mmの角型に作製し、隅角部にスプルー線としてレディキャストイングワックス R5（GC社製、長さ：7mm）で植立し、埋没材としてモデルインベストメント（ホイップミックス社製）を使用し、VACUMINA

表 3 腐食溶液

	腐 食 薬	腐食時間
溶液 1	蒸 留 水 60ml	0.5(min)
	硝 酸 (1.40) 20ml	1
	塩 酸 (1.19) 40ml	2
	過酸化水素 (30%) 20ml	5
溶液 2	硝 酸 (1.40) 10ml	10
	塩 酸 (1.19) 30ml	30
		60
		120

真空埋没器（ヨシダ製）で1分間練和し脱泡後、パイプレーターで振動を与えながら埋没を行った。なお、メーカー指示通り、混水比を0.24として、リングレス鋳造法を用いて行った。

また、鋳型は埋没後、24時間室温に放置し、係留式自動電気炉 UMF-5（ユニーク光電研究所製）を用いて加熱速度3°C/minで800°Cまで加熱して、30分間係留後高周波遠心鋳造機 URH-102型（ユニーク光電研究所製）を使用し鋳造を行い、その後、自然放冷した。

一方、研磨はペンシルブラスター（松風社製）を使用し、鋳造体に付着した埋没材を完全に除去したのち、注水下でカーボランダムジスクを使用してスプルー線を切断後、カーボランダムポイント、ペーパーコーン、耐水ペーパー #400の順に研磨を行い、表2に示す条件で電解研磨を行ったのち、自動研磨機（ビュラー社製）を用いて、酸化クロムにて鏡面研磨後に10分間超音波洗浄し金属試験体の完成とした。

3. 実験方法

1) 腐食試験

作製した合金試験体および電解研磨した三種の純金属（ニッケル、コバルト、クロム）を20°Cの恒温の表3に示す二種の etching 溶液中に60分間浸漬後、ただちに取り出して十分に水洗し、乾燥させた。試験体の浸漬前と後の重量を、それぞれ直示天秤 L200（島津社製）で計測し、減量率を重量パーセントで表した。

2) 表面あらさ測定

Etching は30秒1, 2, 5, 10, 30, 60, 120分の計8種類の時間で、各々行い、各時間につき試験体を各々10個ずつ etching 処理し、処理後は試験体を流水下で水洗し、乾燥後に表面あらさ試験機 SARFCOM 400 A（東京精密社製）を使用し測定した。測定条件として、ダイヤモンド触針先端直径5μm、荷重0.4g、Cut off 値0.8、測定距離2.5mmで、試験体の縦方向5カ所、横方向5

図 1 合金とレジンの引張り接合強さ試験

カ所、各条件 10 個について、それらの中心線平均 あらさを求めた。なお、それぞれの合金の etching 溶液は実験 II-3-1) の結果から Co-Cr 系合金の場合は溶液 2, Ni-Cr および Ni-Co-Cr 系合金の場合は溶液 1 を使用した。

3) 合金とレジンの引張り接合強さ試験

表面あらさ試験に使用した試験体の中央に直径 7 mm の床用レジンを通法に従い加熱重合し、引張り接合強さ試験体を作製し、オートグラフ IS-5000 (島津社製) を用いて試験した (図 1)。なお、測定条件として、標点間距離 30 mm, クロスヘッドスピード 2.5 mm/min で行った。

4) 合金表面および合金とレジンの接合状態の SEM 観察

表面あらさ試験で使用した合金表面と、合金とレジンの引張り接合強さ試験で破断した試験体上のレジン部 (凝集破壊したもの) を SEM にて観察した。これらの試験体はイオンスパッター 1B-2 型 (エイコー社製) を用いて金のイオンコーティングをほどこした。なお、イオンコーティング条件として、加速電流 6 mA コーティング時間 3 min で行った。SEM 観察は走査型電子顕微鏡 JSM-50 A 型 (日本電子社製) を用いて、加速電圧 15 kV で行った。

また、合金とレジンの接合状態を観察するために、それらの試験体を包埋用エポキシ樹脂 テクノビット 4000 にて包埋したのち、ファインカッター (平和工業商事社製) にて切断し、研磨したものも、同様にイオンコーティングしたのち SEM 観察した。

5) 合金表面および合金とレジンの接合状態の EPM-A・ESCA 分析

三種合金の鋳造前を Standard (S) とし、電解研磨後 (P), Etching 処理 ($E_{1,2,3}$) のそれぞれ 5 条件の試験体

表 4 EPMA 測定条件

島津社製		EMX-2A 型	
加速電圧		20 kv	
試料電流		15 nA	
倍 率		20 $\mu\text{m}/\text{cm}$ ($\times 500$)	
蒸着物質		Au (ap. 150 A°)	
検質に用いた特性 X 線			
Cr	K α	Mn	K α
Ni	K α	Cu	K α
O	K α	C	K α
Mo	L α_1		
W	M α_1		
Fe	K α	Co	K α
Al	K α	Si	K α

表 5 ESCA 測定条件

JEOL		JESCA -4	
X 線一管電圧		7 KV	
管電流		50 mA	
線 種		Mg K α	
etching 条件			
極板間電圧		1KV	
アルゴンイオン電流		1.5 mA	
etching 時間		3 min.	

について、定性および定量分析を行った。Etching 処理では etching 時間をそれぞれ Co-Cr および Ni-Cr 系合金の場合には 30 分 (E_1), 60 分 (E_2), 120 分 (E_3), Ni-Co-Cr 系合金の場合には 10 分 (E_1), 30 分 (E_2), 60 分 (E_3) の 3 条件について処理した。

分析装置および条件は表 4, 5 に示したとおりである。また、ESCA の場合、銅、タングステン、鉄についても分析した。一方、合金とレジンの接合状態を EPMA にて分析した。なお、測定条件は表 4 のとおりである。

6) 純金属とレジンの引張り接合強さ試験

純金属 8 種: ニッケル, コバルト, クロム, 鉄, 銅, タングステン, マンガン, 金を用いて、自動研磨機 (ビュラー社製) を用いて酸化クロムにて鏡面研磨し、床用レジンを通法に従ってそれらの表面上に加熱重合させ、引張り接合強さ試験を行った。

7) レジンレプリカの SEM 観察

合金とレジンの接合部を観察した試験体を表 3 に示すそれぞれの腐食液に浸漬し、合金が完全に除去されるまで etching を行った。その後、レジンを流水下で水洗し、さらに蒸留水中で 10 分間超音波洗浄を行い、乾燥させた試験体にイオンコーティングし、SEM 観察した。

図 2 熱サイクルの時間的配分

図 3 上顎金属床義歯設計例

8) 熱サイクル試験

熱サイクルは etching 処理 (Co-Cr の場合 60 分, Ni-Cr の場合 120 分, Ni-Co-Cr の場合 30 分) したそれぞれの合金に床用レジンを通法に従い加熱重合させ、試験体を 4°C, 37°C, 80°C の三種の恒温水槽に交互に浸漬した。図 2 に示すごとく、1 サイクルを 37°C の恒温水槽に 7 分間、80°C の恒温水槽に 3 分間、37°C の恒温水槽に 7 分間、4°C の恒温水槽に 3 分間に設定し、それぞれの試験体につき 3, 6, 18 サイクルのヒートショックを与えたのち、ただちに引張り接合強さ試験を行った。なお、この試験はそれぞれの条件につき 10 個ずつ行った。

9) 色素浸透試験

熱サイクル試験と同一時間で etching 処理した合金の中央にナチュラルレジンを通法に従い加熱重合させて試験体を作製し、0.25% 塩基性フクシン液に浸漬させ、1 週間および 4 週間後に取り出し、光学顕微鏡で観察し、それぞれの色素の浸透状態を比較検討した。

10) 臨床応用例

両側性遊離端局部床義歯の片側に etching をほどこし、片側は電解研磨の状態を通法に従い義歯を完成し口腔内装着した。応用例は表 6 に示すとおりである。義歯の設計は単純な構造の骨格型とした。金属の外形は従来の設計に変化を与えず、歯槽頂線上にとどめ、小連結子は板状とし、finishing line 部では金属形態にアンダー

表 6 両側性遊離端局部床義歯 16 例

No.	Name	Age	Sex	Location	Metal
1.		48	F	765 567 76 567 76 4567 7 67	Co - Cr
2.		35	F		"
3.		41	M	7654 567	"
4.		28	M	7 67	"
5.		35	F	765 7	"
6.		44	F	7654 7	"
7.		54	M	7654 67 76 67	Ni - Cr
8.		57	F	765 4567 76 67	"
9.		47	M		"
10.		61	M	765 4567 7654 567	Ni-Co-Cr
11.		42	F	7 567	"
12.		56	M	76 4567	"

カットを付与せず、レジンと直角に接合させた。なお、etching 不必要部にはパラフィンワックスを軟化して筆を用いて塗布し、マスキングを行った。

口腔内装着義歯の電解研磨側では 1～数カ月で、レジン部の分離が生じたため、図 3 に示すごとく、直径 2 mm の維持孔を付与して義歯を再製し、その後は 3 カ月ごとに患者をリコールした。

装着後 2 年半使用義歯は finishing line 部の表面を観察、さらに、義歯を包埋用エポキシ樹脂に包埋したのち、人工歯の近遠心中央を通り finishing line に直交するように切断し、断面を顕微鏡観察した。同時に、接合部における色素侵入の距離を計測し、各合金の etching 処理と無処理との場合および上顎と下顎の場合、さらに三種合金別について比較検討した。

III. 実験結果

1. 腐食試験

純金属の腐食試験の結果を図 4 に示した。コバルトの場合、溶液 2 で $15.18 \pm 0.12\%$ 、溶液 1 で $7.00 \pm 0.09\%$ 、ニッケルの場合、溶液 2 で $5.57 \pm 0.02\%$ 、溶液 1 で

図 4 高純度金属の質量変化 (%)

図 5 三種の歯科用合金の質量変化 (%)

10.34 $\pm$ 0.07%, またクロム の 場合, 溶液 2 で 0.06 $\pm$ 0.01%, 溶液 1 で 0.04 $\pm$ 0.01% の減量値を示した。コバルトおよびニッケルの場合は二種類の etching 溶液で異った傾向を示した。すなわち, 前者は溶液 2 に, 後者は溶液 1 で腐食されやすかった。一方, クロムの場合は二種の溶液ともほとんど腐食されなかった。

合金の腐食試験の結果を図 5 に示した。三種合金では, Co-Cr 系合金の場合, 溶液 2 で 12.80 $\pm$ 1.14% であったが, 溶液 1 ではほとんど腐食されなかった。また, Ni-Cr 系合金の場合, 溶液 2 で 3.67 $\pm$ 0.53%, 溶液 1 で 6.73 $\pm$ 0.76%, Ni-Co-Cr 系合金の場合, 溶液 2 で 1.80 $\pm$ 0.37%, 溶液 1 で 19.39 $\pm$ 1.33% の減量値であった。

2. 表面あらさ測定

Etching 処理時間による三種合金の表面あらさの変化を図 6 に示した。すなわち, Co-Cr 系合金の場合は溶液 2, Ni-Cr および Ni-Co-Cr 系合金の場合は溶液 1 を使用した。

三種合金の研磨試験体にサンドブラスター処理を行うと, 三種合金とも 1.0 μ m 前後のあらさ値を示した。一方, etching 処理を行うとあらさ値は増大し, Co-Cr 系

図 6 Etching 時間による表面あらさの変化

図 7 歯科用合金と床用レジンの引張り接合強さ試験

合金では 30 分, Ni-Cr および Ni-Co-Cr 系合金では 10 分の処理時間でサンドブラスター処理より高いあらさ値を示した。

さらに, Co-Cr および Ni-Cr 系合金は処理時間の延長に伴い, 表面あらさは増大傾向にあり, 特に, Co-Cr 系合金は 60 分後の値で急激な増大を示した。一方, Ni-Co-Cr 系合金は 30 分後に最大値 (2.1 $\pm$ 0.1 μ m) に達し, 以後は減少傾向を示した。

3. 合金とレジンの引張り接合強さ試験

合金とレジンの引張り接合強さ試験の結果を図 7 に示した。研磨試験体では開輪時にレジンの分離が生じ, 測定不可能な場合が多かった。しかし, サンドブラスター処理を行うことにより, 三種合金とも 60 kg/cm² 前後の接合力が得られた。

合金に etching 処理をほどこすと, 接合力は増大する傾向にあり, Co-Cr 系合金, Ni-Cr および Ni-Co-Cr

図 8 合金表面および合金とレジンとの接合状態の SEM 像

系合金は etching 処理時間が、それぞれ 60 分後、30 分後および 2 分後でサンドブラスターで処理した場合よりも優れた値を示した。また、Co-Cr および Ni-Cr 系合金の場合は、処理時間の延長に伴い接合力は増大する傾向を示し、とくに Co-Cr 系合金の場合は 30～60 分間で急激に増大する傾向を示した。一方、Ni-Co-Cr 系合金の場合は 30 分後に最高値 ($202 \pm 10 \text{ kg/cm}^2$) に達した。

この試験結果は表面あざ試験結果と同様な傾向を示した。

4. 合金表面および合金とレジンとの接合状態の SEM 観察

合金表面および合金とレジンとの接合状態の SEM 観察を図 8 に示した。etching 時間は、Co-Cr および Ni-Cr 系合金の場合 120 分、Ni-Co-Cr 系合金の場合 30 分である。

Co-Cr 系合金（図 8 の左上）の場合 etching 処理によりデンドライト構造が明瞭に観察され、しかも、デンドライト構造も腐食され、複雑な形状を呈していた。

Ni-Cr 系合金 (図 8 の左中) の場合, 腐食が進行するに従い, 塊状の残留物が認められた. Ni-Co-Cr 系合金 (図 8 の左下) の場合, この処理時間で, 直径 10~20 μm の円形腐食欠損像が観察された.

一方, 合金とレジンとの接合状態の観察 (図 8 の右) では, すべての合金とレジンとの間で凝集破壊が起こり, 合金の腐食欠損部中にレジンの残留が認められた. しかし, Ni-Cr 系合金の場合は他の二種合金に比較し, アンカー効果が少なく, レジンの侵入は極端に少なかった.

図 9 各操作段階における EPMA 分析

5. 合金表面および合金とレジンとの接合状態の EPMA・ESCA 分析

これらの分析結果を図 9, 10 に示した. EPMA 分析の結果では, Co-Cr 系合金の場合はニッケル, クロムと

図 10 各操作段階における ESCA 分析

図 11 Co-Cr 系合金とレジンとの接合部の EPMA 分析

二次電子線像	Ni
Co	Cr

図 12 Ni-Cr 系合金とレジンとの接合部の EPMA 分析

二次電子線像	Ni
	Cr

も鋳造前の合金 (S) と比較すると etching 処理した E_1 , E_2 , E_3 は共に減少する傾向を示したが, コバルトでは, 60 分の値すなわち (E_2) でわずかに増加していた。Ni-Cr 系合金の場合, ニッケルでは Co-Cr 系合金と同様に E_1 , E_2 , E_3 と処理時間が増すにつれて減少する傾向を示したが, クロムは逆に増加する傾向を示した。一方 Ni-Co-Cr 系合金の場合は, Co-Cr および Ni-Cr 系合金と etching 処理の E_1 , E_2 , E_3 が異なるが, 30 分後の (E_2) でコバルトおよびクロムが増加した。さらに, 60 分の (E_3) ではニッケルが増大し, コバルトおよびクロムが減少する傾向にあった。

ESCA 分析では, 合金の最表層部で三元素 (ニッケル, コバルト, クロム) とともに, 鋳造前の合金 (S) に比較して etching 処理時間が長くなるにつれて, 減少する傾向を示した。しかし, クロムはいずれの etching 処理時間でも極端な減少傾向を示さなかった。また, 他の添加元素である銅では三種合金とも電解研磨 (P) することによって鋳造前の合金 (S) よりも増大し, etching 処理することにより減少する傾向を示したが, Co-Cr 系合金では etching 60 分 (E_2) から 120 分 (E_3) にかけて急激に増

大した。また, タングステンは Co-Cr 系合金の場合減少するものの, 鋳造前の合金 (S) とほぼ同等であった。一方, 鉄は Ni-Cr 系合金で etching 30 分 (E_1) から 60 分 (E_2) にかけて急激に増大した。

一方, EPMA による合金とレジンとの接合状態の二次電子線像および X 線像を図 11, 12, 13 に示した。三種合金とも図 8 の左の写真で観察されたように, 合金表面は凹凸が激しく, 複雑な形状を呈し, 凸部にはクロムの残留が認められた。また, Ni-Cr 系合金の場合はクロムが塊状に残留するのが特徴的であった。

6. 純金属とレジンとの引張り接合強さ試験

純金属とレジンとの引張り接合強さ試験の結果を図 14 に示した。鏡面研磨した 8 種の純金属の表面あらさ値は約 $1.0 \mu\text{m}$ 前後であり, その中で, その値が大きかった鉄が 8 種中最も高い $3.7 \pm 0.4 \text{ kg/cm}^2$ を示し, 次いで, タングステン $1.7 \pm 0.3 \text{ kg/cm}^2$, 銅 $1.2 \pm 0.3 \text{ kg/cm}^2$, 金 $0.9 \pm 0.3 \text{ kg/cm}^2$, ニッケル $0.8 \pm 0.2 \text{ kg/cm}^2$, コバルト $0.7 \pm 0.2 \text{ kg/cm}^2$, クロム $0.6 \pm 0.3 \text{ kg/cm}^2$, マンガン $0.3 \pm 0.1 \text{ kg/cm}^2$ の順に小さくなった。

図 13 Ni-Co-Cr 系合金とレジンの接合部の EPMA 分析

二次電子線像	Ni
	Co
	Cr

図 14 高純度金属と床用レジンの引張り接合強さ試験

7. レジンレプリカの SEM 観察

合金とレジンの接合部の SEM 写真を図 15 に示した。Co-Cr 系合金の場合、直径 10~20 μm の円柱状あるいは樹枝状のレジンの侵入した像が観察された。また、Ni-Cr 系合金の場合、レジンは鋭角な凹凸部を呈し、アンカー効果がきわめて少なかった。一方、Ni-Co-Cr 系

合金の場合では、レジンは海綿のような多孔質の形態を呈していた。

8. 熱サイクル試験

熱サイクルによる合金とレジンの接合強さを図 16 に示した。引張り接合強さ値は、サイクル数が増すにつれて減少する傾向を示した。18 サイクル後の試験値とサイクル前の値とを比較すると、18 サイクル後の値は、Co-Cr 系合金で約 93%、Ni-Cr 系合金で約 65%、Ni-Co-Cr 系合金で約 93% となり、Co-Cr および Ni-Co-Cr 系合金は 7%、その値が小さくなるのに対し、Ni-Cr 系合金は 35% 低下していた。

9. 色素浸透試験

合金とレジンの接合部における色素浸透結果を図 17 に示した。Co-Cr および Ni-Co-Cr 系合金の場合は、4 週間後でも色素浸透がわずかに観察されたが、色素浸透に対する阻止効果は優れていた。一方、Ni-Cr 系合金の場合は 4 週間で色素がかなり多く浸透し、阻止効果はきわめて劣っていた。

図 15 三種合金のレジンレプリカの SEM 像

図 16 熱サイクル後の引張り接合強さ試験

10. 臨床応用例

口腔内装着後、2年半経過した Co-Cr 系合金で作成した義歯の写真を図 18, 19 に示した。また、その義歯の合金とレジンとの接合部の写真を図 20, 21 に示した。一方、接合部に色素が浸透した深さ値を表 7, 8 に示した。

図 18 は、電解研磨した側であるが、金属とレジンと

図 17 色素浸透試験

が分離した部分が観察され、合金とレジンとの接合がきわめて悪くなっていた。また、図 19 の写真は etching した側であり、金属とレジンに密に接合し、色素の侵入はわずかであった。一方、図 21 の写真は etching した側であり、電解研磨した側(図 20)に比較して明らかに合金とレジンの接合性は優れていた。

表 7, 8 では、色素侵入深さについて、etching 処理した右側と電解研磨した左側とを比較すると、前者は後者の約 1/2~1/3 となり、阻止効果が優れていた。また、

合金別では Co-Cr および Ni-Co-Cr 系合金は共に Ni-Cr 系合金よりも優れた阻止効果を示した。

IV. 考 察

金属床とレジン床の連結は小連結子による機械的結合が主であり、金属とレジンの化学的結合が期待できないことから finishing line の設定位置および断面形態の工夫が必要とされてきた。

Craig と Peyton (1967)²³⁾ は下顎の大連結子に加わる応力は finishing line 部に集中して、金属部の破折もこの部に多いと報告している。すなわち、金属部にアンダ

ーカットを付与すると、色素侵入を阻止するには効果的ではあるが金属部破折の危険性を生じる。あるいは、金属部の破折が生じないまでも応力の集中によって金属とレジンの分離が生じる²⁴⁻²⁸⁾。

そこで、応力集中の少ない断面形態あるいは金属部とレジン部の接合力を強化する方法が必要である。

1) Etching 処理が合金表面におよぼす影響

著者が使用した etching 溶液は強酸であるため操作上危険を伴い、かつ金属に劣化を招来してはならないことから、処理は短時間に行い、さらに、レジンとの接合力に有効な合金の表面形状が要求された。

金属を電解水溶液中に浸漬すると金属表面には局部電

図 18 Etching 応用義歯の電解研磨側

図 19 Etching 応用義歯の etching 側

表 7 各切断部位における色素侵入度

	症 例 番 号							
(mm)	7	6	5	4	4	5	6	7
0.0以上 0.5未満			1.6.10	6				
0.5 - 1.0	6	1.2.5. 6.9.	5					
1.0 - 1.5	1.2.5.9	10	7	7				
1.5 - 2.0	7.10	7			2.10	1		
2.0 - 2.5						2.10	7	7
2.5 - 3.0							1.2.9 10	1.2
3.0 - 3.5								6.9.10
3.5 - 4.0								
4.0 - 4.5								

表 8 各切断部位における色素侵入度

(mm)	症 例 番 号							
	7	6	5	4	4	5	6	7
0.0以上 0.5未満			8	3				
0.5 - 1.0	3	3	1.3.10	10		3		
1.0 - 1.5	6.4.8	1.8.10			8			
1.5 - 2.0	10.11					1.8		
2.0 - 2.5	12	12			12	12	3.4.8	3
2.5 - 3.0						10.11	1	4.8
3.0 - 3.5							12	1
3.5 - 4.0							10.11	10.12
4.0 - 4.5								11

図 20 Etching 応用義歯の電解研磨側切断面

図 21 Etching 応用義歯の etching 側切断面

池が形成され、電流が液中に流れ出す部分に腐食が起る。さらに、腐食は金属表面に均一に起るのではなく、環境側の物質と反応し易い領域が存在し、腐食反応の活性点となって反応が進行する²⁹⁾。合金表層部に腐食が起ると表面は粗造となり、レジンとの接触面積は増加するものと推測された。

三種の合金の主要構成元素はニッケル、コバルト、クロムである。この三元素の純金属を二種類の etching 溶液に各々浸漬し、その減量重量パーセントを追求した結果、同種金属でも腐食溶液の種類に依存し、異なった腐食傾向を示した。すなわち、ニッケルおよびコバルトを浸漬させると表面は沈澱皮膜に被われるが、腐食はさ

らに進行することから、この被膜には保護性はないと思われる。一方、クロムの腐食は極端に少なく、耐食性にすぐれていると考えられる。すなわち、表面に緻密に、しかも厚く不溶の被膜が形成されたものと思われる。さらに、溶存酸素がクロムの自己不働態化の不働化剤となることから³⁰⁾、etching 溶液の溶存酸素、 H^+ 、 Cl^- 、pH、などが腐食傾向の違いにおよぼす因子であると考えられた。

一方、合金の場合は、含有されるクロムが合金の不働態化を助ける働きがあり、Co-Cr 系合金は 20% 以上、Ni-Cr 系合金は 15%、Ni-Co-Cr 系合金は 15%、それぞれ含有されて、合金の耐食性を高めている。とくに、

Co-Cr 系合金の場合、溶液1で腐食が起らないのは溶存酸素が不働態化剤となっているものと考えられる。しかし、溶液2では Cl^- の影響を受け、不働態化が妨害され腐食が起るものと思われた。一方、Ni-Cr および Ni-Co-Cr 系合金では、表面が保護性のない沈澱被膜に被われながら腐食は進行することから、合金の腐食傾向の違いはクロムの含有パーセントの相異に依存するものと思われた。また、etching 処理時間の短縮はこの沈澱被膜を機械的に除去する操作により、可能であると考えられた。

Co-Cr 系合金を溶液2、Ni-Cr および Ni-Co-Cr 系合金を溶液1に浸漬した試験体の表面あらさ値の結果から、Co-Cr および Ni-Cr 系合金は増大する傾向にあった。しかし、Ni-Co-Cr 系合金の場合は30分後に最高値に達し、それ以後は徐々に減少する傾向を示したが、有意差は認められなかった。これらの腐食の方位性については、種々の仮説が提唱されているが³²⁾、第一表層が腐食され、除去された後に、第二表層が腐食され、除去される漸次的腐食、すなわち、二次腐食が生じるものと推測された。

主要構成元素中のクロム含有量パーセントにより、耐食性が異なることから表面形状が決定されるものといえた。また、EPMA、ESCA の元素分析結果から、還元物を生成し難い元素である鉄、クロム、ニッケル、モリブデンと Cl^- の影響を受け難いタングステン、モリブデンが表層部、とくに凸部に残留するものと思われた。

2) Etching 処理による合金の表面形状の interlocking 効果が接合におよぼす影響

加熱重合型レジンとは PMMA 系レジンであり、比較的簡単な術式で口腔組織と類似した色調が再現でき、咀嚼圧によっても変形が少なく、かつ破折した場合でも容易に補修ができるなどの利点を有している。このレジン合金試験体に加熱重合させ、引張り接合強さ試験を行った結果、研磨した試験体の場合は開輪時において、合金とレジンとが分離し測定不能であった。これに対し、合金表面をサンドブラスター処理あるいは etching 処理した試験体では、interlocking 効果が現われ、接合力は増大されるものと思われる。

Etching 処理をほどこした Co-Cr 系合金(30分処理)と Ni-Cr 系合金(30分処理)の場合は、表面あらさがそれぞれ $1.4\text{ }\mu\text{m}$ と $1.2\text{ }\mu\text{m}$ と、サンドブラスター処理したもののその値 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ と $1.0\text{ }\mu\text{m}$ より、若干大きくなるが、接合強さ値は 65 kg/cm^2 前後とサンドブラスター処理したものと、ほぼ同じ値であった。一方、Ni-Co-Cr

系合金(2分処理)の表面あらさ値は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ であり、サンドブラスターで処理した値 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ の約 1/2 であったにもかかわらず、接合強さは 88 kg/cm^2 となり、サンドブラスター処理したものの値 59 kg/cm^2 より強くなっていた。このことは、etching 処理した面は単純な凹凸ではなく、接合力に有意な形状を呈するものと思われる。

さらに、断面の観察結果からも明らかなごとく、etching 処理によってアンダーカットが形成され、このアンダーカット部へ侵入したレジンが引張り力に抵抗するものと思われる。とくに、Co-Cr および Ni-Co-Cr 系合金はアンダーカット量が多く、接合力に有意に作用することから、単に表面あらさが増大すれば接合力が増大するとは限らず、接合力は形成されたアンダーカットの量に依存するものと考えられた。

また、接合部においては合金側の破断面にレジンが一部残留することから、合金の腐食面ではレジンを持する力が強く、レジン自身の引張り強さを上回っているといえた。さらに、レジン内部に気泡が発現するとレジンの強度は低下すると報告されているが、接合部では重合時の熱が金属に伝導するため、合金と接するレジンには気泡が少ないことも、接合力が強化される一因と考えられる³³⁾。

しかし、etching 時間を延長すれば、接合力は増大するとは限らず、三種合金のうち Ni-Co-Cr 系合金の場合は処理時間30分以後は減少する傾向にあった。このことは、一旦形成されたアンダーカットが二次腐食により失われるものと思われた。一方、Co-Cr および Ni-Cr 系合金の表面あらさは増大する傾向を示したが、合金とレジンとの引張り接合強さ試験の etching 処理60分(E_2)値と120分(E_3)値とは有意差はなく、単にアンダーカットを求めている処理時間の延長は、合金に劣化を招来することから無意味であると考えられた。

次に、合金表面および合金とレジンとの接合部には EPMA と ESCA により、クロム、鉄、銅、タングステン、ニッケルが検出されたが、純金属とレジンとの引張り接合強さ試験の結果を見ると、鉄がわずか 3.7 kg/cm^2 であることから、合金の最表層部に残留した元素は、合金とレジンとの接合力には直接関与しないものと思われる。

3) 熱サイクルが接合力におよぼす影響

レジンとは口腔液や飲食物に不溶であるが、水分の影響を受けやすい。すなわち、水分の拡散により膨潤するといわれている^{34,35)}。レジンが膨潤すれば接合部に残留し

た内部応力は緩和されて、レジンに変形がおこる³⁶⁾。さらに、熱サイクルを与えると、環境の温度差によりレジンと合金との線膨張係数が異なることから、内部応力の緩和にずれが生じてレジンが分離し、接合力は低下するものと思われる。とくに、アンダーカット形態の少ない Ni-Cr 系合金では分離が著明であり、接合力も弱く、当然色素侵入の阻止効果も劣るものと思われる。

4) 臨床的意義

何ら維持装置を付与しない場合は、金属とレジンとの結合は皆無に等しく、今回の装着義歯の電解研磨側では、維持孔を付与して装着期間を2年半まで引きのばした。しかし、etching 処理は板状の小連結子のレジンと接触する面に行ったものであるが、明らかに接合力が強化されると同時に、色素の侵入も阻止することができるものといえた。また、従来の機械的結合による小連結子にこの方法を併用することによって、さらに接合力の増強が行えるものと考えられた。

以上のことから、合金に etching 処理を試みることにより、合金とレジンとの接合力は強化されること、および応力の影響が少ない finishing line 部での断面形態の形成で、十分に色素侵入を阻止することができるものと考えられる。さらに、近年登場した金属と接着するレジンの使用を考慮すれば^{20, 21)}、義歯の設計や問題とされている finishing line の位置および断面形態、さらに技工操作の省力化に対して有効な方法であることが示唆されよう。

V. 結 論

本研究は、歯科用合金と床用レジンとの接合性を強化する目的で、合金表面に etching をほどこし、レジンとの接合状態について、基礎的な立場から、表面あらかし、引張り接合強さ試験、合金表層部の EPMA および ESCA 分析、SEM による観察、熱サイクル試験、色素浸透試験を行い、さらに臨床への応用などで検討したものである。研究の結果、下記のような結論を得た。

(1) 三種歯科用合金の Co-Cr 系合金に溶液 2, Ni-Cr および Ni-Co-Cr 系合金に溶液 1 を使用し、etching をほどこすと、合金表面上には interlocking 効果のある形態を形成し、合金とレジンとの接合力は強化された。

(2) 合金の主要構成元素であるニッケル、コバルト、クロムに選択的に腐食がおこり、耐食性の優れたクロムが表面凸部に残留し、表層部にはアンダーカットが形成された。

(3) 接合力が強化されたことは、アンダーカット部へ侵入したレジンによって生じたアンカー効果、すなわち interlocking 効果によるものであり、合金表層部に残留したクロム、タングステン、鉄、銅などは、接合力に直接関与していなかった。

(4) 合金とレジンとは密に接合し、色素の侵入阻止に効果的であるが、熱サイクルによる温度変化は合金とレジンとの接合力を低下させた。

(5) Etching 法を応用した義歯の口腔内装着期間が2年半であったが、金属とレジンの分離あるいは色素侵入はわずかであったことから、この etching 法は簡単な操作で確実な接合力が得られ、臨床的には意義ある方法と思われた。

稿を終わるにあたり、ご指導とご校閲をいただきました城西歯科大学歯科補綴学第一講座柳生嘉博教授ならびにご助言とご校閲を賜った歯科材料科学講座橋本弘一教授に深甚の謝意を表します。また、本研究に御協力下さった歯科補綴学講座各位、歯科材料科学講座各位ならびに X 線分析室各位に深く感謝いたします。

Summary

As it is well known, the connection between the artificial teeth and metal plate in cast metal plate dentures is made by a resin material which is also used for the alveolar part of the denture for esthetic reasons. The bonding mechanism between alloy and resin involves a mechanical union between the two which requires an undercut or any other retentive device that can strengthen the force of adhesion.

However, in dentures used for a long time, the finishing line (the line formed by the connection of alloy and resin) will develop a crevice, with alloy and resin separating due to external forces such as masticatory pressure. Also, discoloration results and the crevice may develop bacterial contamination. All of these are a part of the problem which exists in the connection of resin and metal surface in the denture.

Considering the problem, the author tried a method of etching the metal to strengthen the mechanical union between metal and resin and to prevent their separation.

Three alloys were used in these experiments: Co-Cr, Ni-Cr, and Ni-Co-Cr.

The resin used was a heat-curing type known as URBAN.

The results of experiments were as follows:

1. Bonding strength between the etched surface and resin: Surface roughness increased as the etching time was prolonged. An increase in tensile strength was also noted with increasing etching time. For example, the Co-Cr alloy tested at $201 \pm 14 \text{ kg/cm}^2$ (max. value after 120 minutes); Ni-Cr, $101 \pm 9 \text{ kg/cm}^2$ (max. value after 120 minutes); and Ni-Co-Cr, $202 \pm 10 \text{ kg/cm}^2$ (after 30 minutes etching).

2. SEM observations and EPMA and ESCA analysis: Different surface conditions of the three alloys were revealed after the etching process. Only the chromium component of the various alloys remained after the etching process. Acid treatment of the three alloys revealed differing resistance to corrosion by these alloys.

3. Inhibition of dye penetration: The specimens were soaked in a 0.25% basic fuchsin solution for 2 weeks. With Co-Cr and Ni-Co-Cr alloys, the dye did not penetrate, while in the case of the Ni-Cr alloy, there was some staining.

4. Effect of thermal cycling: The tensile strength value after 18 cyclings of the specimen was 167 kg/cm^2 for the Co-Cr alloy; 68 kg/cm^2 for the Ni-Cr alloy; and 198 kg/cm^2 for the Ni-Co-Cr alloy. The results indicated a decreasing bonding strength with increasing numbers of thermal cycles.

5. SEM photographs showed different shaped, corroded areas of $50 \mu\text{m}$ depth in the connection region of each specimen. The Co-Cr and Ni-Co-Cr alloys had columnar-shaped corrosion areas, whereas the corrosion sites of the Ni-Cr alloy had the appearance of smooth hills and valley.

6. Clinical application: The effect of etching the metal plates in dentures was tested in 16 cases. After 2 1/2 years, the etched portion of the dentures showed a better inhibition of dye penetration than the control (non-etched) parts. This suggests that etching may be of value in clinical dentistry.

文 献

- 1) Asgar, K. and Peyton, F.A.: Effect of casting conditions on some mechanical properties of cobalt-base alloys, *J. Dent. Res.*, 40: 73~86, 1961.
- 2) Schnell, R.J., Mumford, G. and Phillips, R.W.: An evaluation of phosphate bonded investments used with a high fusing gold alloy, *J. Pros. Dent.*, 13: 324~336, 1963.
- 3) Gilhan-Dayton, P.A.: The phosphate bonding of refractory materials, *Brit. Cer. Soc. Trans.*, 62: 895~904, 1963.
- 4) 福持貞考: 歯科高温鋳造用埋没材の新しい組成に関する研究, 歯材器誌, 14: 85~105, 1966.
- 5) 宗近日出男: 歯科における精密鋳造用埋没材の新しい組成に関する研究, 歯材器誌, 15: 1~14, 1966.
- 6) Derek, W.J.: Thermal analysis and stability of refractory investments, *J. Pros. Dent.*, 18: 234~241, 1967.
- 7) 渡辺三雄: リン酸塩を結合材とする鋳造用埋没材に関する研究 第一報, 歯材器誌, 18: 12~15, 1968.
- 8) 佐藤悦造: 歯科鋳造用コバルト・クロム系合金に関する研究 第一報, 歯科理工誌, 11 (20): 15~28, 1970.
- 9) Curtis, P. Mabie, Jr.: Petrographic study of the refractory performance of high-fusing dental alloy investment, 1. high-fired, phosphate-bonded investments, *J. Dent. Res.*, 52: 96~110, 1973.
- 10) 西村文夫, 奥 征男, 野本 直: 真空融解鋳造による鋳造体の特性, 歯材器誌, 30 (3): 175~178, 1973.
- 11) 林 弘之: アルゴンアーク鋳造機による歯科用ニッケルクロム合金の鋳造について 第一報, 口病誌, 44 (4): 293~302, 1977.
- 12) Henderson, D. and Steffen, V.L.: McCracken's Removable partial prosthodontics, 38~39, The C.V. Mosby Co., St. Louis, 1973.
- 13) Henderson, D.: Major connectors: united it stands, *Dental Clinics of North America*, 17: 661~678, 1973.
- 14) Dunn, B. and Reisbick, M.H.: Adherence of ceramic coatings on chromium-cobalt structures, *J. Dent. Res.*, 55: 328~332, 1976.
- 15) 田中卓男: 電解ピッチング処理を応用した硬質レジン前装冠の維持装置に関する研究 第一報, 補綴誌, 21 (2): 323~334, 1977.
- 16) 田中卓男: 電解ピッチング処理を応用した硬質レジン前装冠の維持装置に関する研究 第二報, 補綴誌, 21 (2): 335~350, 1977.
- 17) 月星光博, 谷 嘉明, 井田一夫: 電解ピッチング処理による金属床と床用レジンとの接着性の改善について, 歯材器誌, 36 (3): 277~282, 1979.
- 18) 荻野征一, 他: 金属 (Co-Cr 系) とレジンとの接着に関する研究 (1), 日大歯学, 51: 702~707, 1977.
- 19) 荻野征一, 他: 金属とレジンとの接着に関する研究 (2), 日大歯学, 52: 190~196, 1978.
- 20) 安田 登, 他: Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line

- における金属とレジンの結合状態について 第2報, 補綴誌, 22 (3): 525~531, 1978.
- 21) 佐々木三男, 他: Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第3報, 補綴誌, 23 (2): 356~360, 1979.
 - 22) GÜNTHER PETZOW, (松村源太郎訳): 金属エッチング技術, アグネ社, 東京, 1977.
 - 23) Craig, R.G. and Peyton, F.A.: Strain on the framework of a mandibular free-end saddle partial denture under load, J. Biomed. Mater. Res., 1: 263~274, 1967.
 - 24) Kaires, A.K.: Partial denture design and its relation to force distribution and masticatory performance, J. Pros. Den., 6: 672~683, 1956.
 - 25) 久保田英雄, 他: パラタルバーの静力学的考察, 歯科学報, 57 (4): 125~129, 1957.
 - 26) Kaires, A.K.: A Study of partial denture design and masticatory pressures in a mandibular bilateral distal extension case, J. Pros. Den., 8 (2): 340~350, 1958.
 - 27) 関根 弘, 他: 義歯の力学的研究 (第4報) 口蓋杆の動力学的考察, 補綴誌, 6: 57~65, 1962.
 - 28) 関根 弘, 他: 義歯の力学的研究 (第5報) 舌側杆の動力学的考察, 補綴誌, 6: 121~127, 1962.
 - 29) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 39~41, 産業図書 K.K., 東京, 1972.
 - 30) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, 142~143, コロナ社, 東京, 1969.
 - 31) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, 148~199, コロナ社, 東京, 1969.
 - 32) 大谷南海男: 金属の塑性と腐食反応, 113~136, 産業図書 K.K., 東京, 1972.
 - 33) Tuckfield, W.J., Worner, H.K. and Guerin, B.D.: Acrylic resins in dentistry, Part III, Austral. J. Den., 47: 172~175, 1943.
 - 34) Skinner, E.W. and Cooper, E.N.: Physical properties of denture resins, Part I, Curing shrinkage and water sorption, J.A.D.A., 30: 1845~1852, 1943.
 - 35) Peyton, F.A. and Mann, W.R.: Acrylic and acrylic-styrene resins: Their properties in relation to their uses as restorative materials, J.A.D.A., 29: 1852~1864, 1942.
 - 36) 三宅茂樹: 歯科用レジンの重合時に発生する内部応力に関する研究, 九州歯会誌, 31 (6): 471~485, 1978.