Ni-Cr 系合金と陶材の接着ならびに適合精度

自見 忠 村上セシリア絹子 鬼塚 雅

Study on the Bonding between Ni-Cr Alloys and Porcelain and the Fitness of Metal Coping to Metal Die

Tadashi Jimi, Cecilia Kinuko Murakami, Tadashi Onizuka

I. 緒 言

陶材焼付金属冠は歯冠修復物として、すぐれた諸性質をもっており、臨床に多く応用されてきた。陶材焼付金属は貴金属系と卑金属系に大別される。前者は金属—陶材の接着、支台歯への適合精度に関して多くの研究^{1)~15)}がなされ、改良されて、現在ではほとんどトラブルも起こらないようになった。後者は金属—陶材の接着に関してまだ不明な点が残っており、接着強さにばらつきがあり、適合精度にも問題点があった。

最近、焼付用卑金属、陶材の研究改良がなされ、すぐれたものが製作され、臨床にも応用されてきた。この合金の大部分は Ni-Cr であり、一部少量の添加元素が含まれている。これらの元素は金属—陶材の接着、铸造性、機械的性質、適合精度などに重要な役割を果している^{16)~21)}。

著者らは国産の卑金属系焼付金属のうちから2種を選び、金属—陶材接着時における両者の構成元素の挙動、金属—陶材間の接着強さ、ならびに支台歯への適合精度について基礎的研究を行った結果を報告する。

II. 材料と方法

使用金属 A, B, C の組成を表1に、金属 A, B, C と陶材 a, b の発光分光分析の結果を表2に示す。

1) 金属—陶材界面の接着

界面の元素挙動を検べるため、金属 A, B について 1.2×4.0×30.0 mm のワックスパターンをそれぞれ20、

金属 C について15を作り、Whip-Mix 社製 Hi-Temp, Cerami-Gold Investment でメーカー指示に従って埋没、アルゴンキャスト（松風社製）を用いて铸造した。試料Aをセラモポイントで、試料 B, C をサンドブラストで表面処理した（試料 A, B は15、試料 C は10）。残りの試料をそれぞれバフ研磨、鏡面仕上げをした。これらの試料の表面あらさを図1に示す。試料 A, B, C のそれぞれに、図2に示す焼成サイクルで図3のように陶材を焼付けた。A, B, C 試料からそれぞれ10を選び、

表 1 化学分析値 (wt%)

	Ni	Cr	others
A	77.0	14.9	Al 1.0, Mo
B	72.2	18.0	Al 1.0, Mn 4.5, Mo 3.5
C	Au 86.0	Pt 6.0	Pd 5.0, In 3.0

A, B : non precious metal, C : precious metal

表 2 発光分光分析

元素	検出感度 p.p.m	金 属		陶 材	
		A	B	a	b
Ni	5	+++	+++	++	
Cr	1	+++	++++	+	++
Mo	5	++	+		
Al	2	++	+++	++	+
Sn	10			++++	++++
Sd	20		++	+++	++++
Na	0.5			+++	++
In	1	+	±		
Fe					

鹿児島大学歯学部補綴第1講座（主任教授：自見 忠）
Kagoshima University, Dental School Dept. of Prosthetic Dentistry 1 (Professor: Tadashi Jimi)
昭和57年9月20日受付

図 1

ポーセレン焼成スケジュール
 700°C → 960°C
 50°C/min, 700 mmHg

図 2

剪断強さの測定に、A, B, の一部を樹脂に包埋し、マイクロカッターで切断し、エメリーペーパー No. 6, バフ研磨まで仕上げ、走査電顕像(SEI)をとり、界面の性状を観察した。さらに、エックス線マイクロアナライザー(XMA)によって界面付近のNi, Cr, Mo, Si, Sn, In, Feの元素の線分析および面分析を行った。

2) 酸化膜

陶材焼付金属から陶材を剥離させた試料の金属表面と陶材側に接着した酸化膜面のSEIをとり、さらにXMAによって、Ni, Cr, O, Alについて分析を行った。

3) 金属-陶材界面における剪断強さ

図3に示す試料を製作し、Instron machine (フルスケール 50 kg) を用い、cross head speed 2 mm/min で、試料 A, B, C の界面における剪断強さを測定した。それぞれについて10行い、平均値、不偏分散、および A-B, A-C 間の5%危険率における有意差を求めた。

図 3 金属-陶材界面の元素挙動を検べるための試料および金属-陶材界面における剪断試験の試料と試験法

4) 適合精度試験

i) 金属 A, B の支台歯への適合精度、陶材焼付後の適合精度を検べるために、できる限り臨床上の上顎中切歯の支台形態に近い金型(図4)を作成し、それぞれの

A

B

図 4 A: 上顎中切歯の支台形態に近い金型のワックスパターン

B: A を鋳造した金型

金型にワックスパターンを採得、埋没、鋳造してコーピングを作成した(図5・A)。コーピングは A, B について 60 作成した。これらのコーピングをそれぞれの金型に試適し、唇面歯頸部の適合状態(金型のショルダー部とコーピングのショルダー部の間隙)が $25\mu\text{m}$ 以上のものを除外した。この間隙が $25\mu\text{m}$ 以内のものは、金型にコーピングを装着したものを矢状切断し、金型表面とコーピング内面との間隙を測定した結果、 $0\sim 30\mu\text{m}$ であった。除外されたものは金属 A で 3 (5%), 金属 B で 5 (8%) であった。金属 A のコーピングから 10 を選び、金型に装着し、樹脂で包埋、矢状切断面をとり、パフ研磨まで行った。つぎに 20 を選びオパークとボディーセレンを適法に従って焼成し(図5・B), そのうち 10 を金型に装着し、同じように矢状切断面をとった。残りの 10 を金型にセメント装着し、同様に断面を作成した。金属 B についても同様に行った。これらの断面試料を 3 次元デジタル測定顕微鏡 ($1\mu\text{m}$ まで測定可能)(図6)を

A

B

図 5 A: 金型に Ni-Cr 系合金のコーピングの試適
B: そのコーピングに陶材を焼成した陶材焼付金属冠

図 6 3次元デジタル測定顕微鏡

用いて、図7に示す A, B, C, D, E における間隙を測定した。

ii) 成形金型を用いて、図8に示すような金属 A, B それぞれのリングを作成した。リングの上下面と内面を研磨し、図9の A, B, C, D, EP, EM の距離を測定した。つぎにリングの側面 1/2 に前述の表面処理を行い、陶材

図7 コーピングの適合試験の測定箇所 A, B, C, D, E を示す

図8 焼成による金属の変形を測定するリングの鋳造体

を焼成した。さきに測定した A, B, C, D, EP, EM を測定し、焼成前後における寸法変化を測定した。

5) 室温から焼成温度までの金属面上の陶材 (築盛)

図9 陶材焼成による鋳造リングの変形量の測定部位 A, B, C, D, EM, EP を示す

EM: 金属側の高さ EP: 陶材焼成側の高さ

の挙動

オペーク陶材を金属表面に築成し (約 0.5 mm), 室温から 1,100°C まで, 50°C/min で昇温させた場合の陶材の挙動を高温顕微鏡を用いて観察した。

III. 結 果

1) 金属-陶材界面の接着

図10の SEI から、金属-陶材界面の陶材に全く気泡が認められず、陶材の金属に対するぬれのよいことを示している。表2から、界面付近の Ni, Cr, Al, Mo, Sn, Si, In, Fe の元素挙動について XMA によって分析を行った。図10は金属Aの金属-陶材界面付近の線分析、図11は面分析の結果である。Ni は偏析や拡散はないが、Cr は界面の金属側で濃度が一度減少し、再び増加している。Mo は陶材側に拡散がわずかに認められる。Si はほとんど変化が認められない。Al, Sn は界面の陶材側で著しい偏析が認められる。Al は金属中にも含まれているが、界面付近の金属側で一度やや濃度が減少している。

(×600) 20 kV, 0.01 μ A
図 10 金属 A の SEI と XMA による金属—陶材界面の線分析を示す

金属 B は、図 12 に示すように金属 A と大きな違いはない。Al, Sn の偏析も著しく、composition の陶材側の界面で金属と同じ明るさをもつ部分は、面分析の Sn と一致している。

また、鏡面仕上げの場合、陶材と金属は容易に剝離した。

2) 酸化膜

陶材が金属 A から剝離した金属表面の XMA による Al, O の線分析、面分析を図 13 に、金属酸化膜—陶材の酸化膜面のそれらを図 14 に示し、金属 B についてはそれぞれ図 15, 16 に示した。図 13 は陶材が金属から剝離した時に、金属表面に一部付着した状態 (図 13・B) を示す。Al, O の面分析でも左側に認められるが全体的に Al, O はきわめて少ない。図 14 は陶材とともに金属酸化膜が剝離した面を示したもので全体的に図 13 よりも Al, O が多い。図 15, 16 は金属 B のものであるが、ほとん

表 3 剪断強さ kg/cm ²			
	A	B	C
$\bar{x}$	107	88	113
$\sqrt{u^2}$	10.4	15.3	11.8
A—B間に			
$F_0 = 9.70 > F_{n1=1, n2=18} (0.05) = 4.41$ となり有意差がある			
A—C間に			
$F_0 = 0.33 < F_{n1=1, n2=18} (0.05) = 4.41$ となり有意差がない			

ど金属 A と同じである。

3) 金属—陶材界面における剪断強さ

金属 A, B, C についてそれぞれ 10 の剪断強さの平均値を求め、図 17 に示した。A-B, B-C 間の接着強さの平均値間には 5% の危険率で有意差があったが、A-C 間にはなかった (表 3)。

図 11 面 分 析

図 12 金属Bの界面における XMA による線分析, 面分析の結果

($\times 2,000$) 20 kV, 0.02 μ A

図 13 金属 A A : 陶材が剝離した金属面 B : A の線分析 (Al, O)
C : Al の面分析 D : O の面分析

($\times 2,000$) 20 kV, 0.02 μ A
図 14 金属 A A : 陶材側の剥離した酸化膜表面の SEI B : A の線分析 (Al, O)
C : O の面分析 D : Al の面分析

($\times 2,000$) 20 kV, 0.02 μ A

図 15 金属B A: 陶材が剝離した金属表面の SEI
B: その XMA 線分析 (Al, O)
C: O の面分析
D: Al の面分析

($\times 2,000$) 20 kV, 0.02 μ A

図 16 金属 B A : 陶材が剝離した場合の陶材側の金属酸化膜面の SEI
B : その XMA 線分析 (Al, O)
C : O の面分析
D : Al の面分析

図 17 剪断強さの結果

A, B : Ni-Cr 系合金
C : 貴金属系合金

表 4 コーピングの金型支台への適合試験結果

表 5 図 9 の測定部位の測定結果

(x は 10 の平均値, N=10)

リングの寸法変化測定結果					
(I) 鋳造のままのリング (μ)					
	A	B	C	D	E
No.1	9683	7655	9663	9679	P.4911
...	...	...	...	...	m.4873
No.10	...	...	...	...	...
(II) オペークポーセレンの焼成					
No.1	9668	9682	9672	9672	P.4915
...	...	...	...	...	m.4876
No.10	...	...	...	...	...
(III) (II) - (I)					
$\bar{x}$	-13	-9	4	-15	P.-2
					m.-3

4) 適合試験

図 18・A は鋳造のままのコーピングを金属支台に装着した矢状断面, B は陶材をコーピングに焼成したもの, C は B をセメント装着した場合の矢状断面を示す。表 4 は図 7 の A, B, C, D, E の測定結果を示す。陶材焼成によるコーピングの変形はあるが, 変形の傾向はつかめなかった。一般にセメント装着によって, コーピングが唇側にかたよる傾向があった。ショルダー部のコーピングの浮き上りは約 200 μm であったが, E では約 25 μm であった。

図 9 の鋳造リングに陶材を焼成する前と後の各部の寸法測定結果を表 5 に示す。一般に A が短かく C が長くなったが, 定量的に解析できなかった。

5) 金属に築盛した陶材は 700°C くらいまではあまり変化はなかったが 900°C をこえると陶材内部に陶材の凝集によって薄い部分が生じ, 金属の地肌がみえる部分があった (図 19)。

IV. 考 察

Ni-Cr 系焼付合金と陶材との接着を改良するために, ① 金属に少量の Mo, Al, Be などの元素の添加, ② 金属表面の Sand blast, point, などによる処理 ③ 金属表面への coating agent の使用, ④ 金属表面の貴金属系焼付合金の spray などが行われている。

微量元素の添加はその酸化物の挙動によって接着は直接あるいは間接的に関係をもつが, まだ不明な点もある。金属表面の凹凸は Custer ら²⁾によると smooth な場合よりも rough な方が 13~15% も接着強度がますと

図 18 A : コーピングを金型支台に適合させ、矢状面で切断した断面
 B : 陶材焼成後の適合状態を示す
 C : B のセメント装着した場合の適合状態を示す

報告されているが、機械的嵌合によるものか、接触面積の増加によるものか、はっきりしないが、両者の効果であろう。agent の効果については O' Brien²²⁾ らによると特に陶材のぬれによる効果を報告している。また妻鳥²³⁾ らの導線放電爆法を応用し、貴金属系金属を卑金属表面に数 μm の厚さに spray し、その上に陶材を焼付けることによって良好な成果をおさめており、伊藤²⁴⁾ は金属表面にセラミックの coating をプラズマジェット溶射機によって行い、この層の上に陶材を焼付けると報告している。

金属—陶材の接着について、A, B 金属の陶材焼成時

の界面の元素挙動を分析した。両金属とも Sn, Al が界面付近の陶材側で高濃度に析出しており、Pask ら²⁵⁾ の報告にあるように、化学結合が生じていると考えられる。Sn の偏析が金属状であるとすれば、恐らく金属中の Cr によって還元されたものであろう。Cr は比較的酸化されやすく、そのために界面に Cr の酸化膜ができる。Al は金属とオペーク陶材に含まれている元素で、Nally²⁶⁾ によれば、金属の酸化成分のイオンとオペーク陶材中のイオンの分布が一致しているか、それに近い状態では溶着をよくするとの報告があるが、この研究では不明確であった。Cr の偏析は多くの金属で認められているが、界面

A : 室温における陶材焼盛の状態

B : 700°C における金属面の陶材

C : 950°C における陶材

図 19 金属表面上の陶材の温度による挙動

で一度濃度が上昇するように思われる。また界面の金属側に入った部分で対応するような Cr-Mo の偏析がみられた。

陶材と金属は金属酸化膜を介して接着するが、金属から陶材を剥離させた場合に、金属酸化膜が陶材側に密着していることが多い。蟹江²⁰⁾によれば、950°C から Cr_2O_3 が生成され、960°C-30' で $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 、60' で $4\sim 6\ \mu\text{m}$ に膜厚が増加すると報告している。酸化膜が最も適当な厚みであるのがよいかは、まだはっきりしていないが、比較的緻密で均一であり極端に厚くない方がよいようである。

一般に金属—陶材の接着強さを測定する場合、界面における剪断強さの値を求めるのがよいとされている^{1,27)}。

この試験においては、金属 A と C の平均値間に 95% 信頼限界で有意差はなかった。このことは金属 A は貴金属系に匹敵することを意味する。しかし金属 A と B では有意差があった。界面における剪断強さの必要とする値は陶材自体の剪断強さとする約 $200\ \text{kg}/\text{cm}^2$ である²⁹⁾。したがって、金属 C の値でも、やや低い、試験方法によってかなりその値に差が生じる。金属—陶材の接着強さに関して、臨床上から、貴金属系であれば十分とする、金属 A は十分である。

陶材焼付金属冠の装着によって、歯肉の変色についての報告があるが、その原因の一つに唇面歯頸部の適合精度の不足があげられている²⁸⁾。本研究でも表 4 に示すように、鋳造のままのコピーングの適合精度は比較的良好であるが、陶材の焼成によって、かなり適合精度が劣っている。この原因は加熱による応力の緩和、Sag による変形、陶材の焼成時の収縮によるものである³⁰⁻³⁴⁾。歯頸部ショルダー部で $130\ \mu\text{m}$ 程度の間隙が生じた。最終的に、陶材焼付金属冠としてセメント装着した時には A 部で $300\ \mu\text{m}$ をこえるセメント層が生じる。しかし舌側部 E では $25\ \mu\text{m}$ であった。これはセメント層の測定方向が異なることもあるが、セメント装着時に舌側は chamfer 形成でセメントの流出が容易であり、逆に唇側ショルダー形成は流出が困難で、全体的に冠は唇側寄りに装着される傾向にある。表 5 に示す金属リングの陶材焼成による変形は A が短かく、C がやや長くなる傾向を示したが明確にすることはできなかった。

V. 結 論

1) 金属—陶材の接着に関して

i) 機械的結合

金属の表面の粗さが機械的接着に有効であるか、反応相による接着の表面積の増加に関係があるかは結論できなかった。

ii) 反応相による接着

A, B 両金属とも陶材との界面に Sn, Al の偏析が認められた。Sn の偏析は金属状ではないかと思われる。Cr は比較的酸化されやすく、そのために界面に酸化膜が生じやすい。

iii) 金属と陶材の界面における剪断強さは Ni-Cr 系金属と貴金属系金属との間に有意差はなかった。しかしその値にばらつきが大きい。

2) 臨床に近い支台歯形態に対するコピーングは陶材の焼成によって変形し、適合精度が悪くなる。

3) セメント装着では冠が唇側よりになる、また浮き上りは唇側ショルダー部で 250~350 μm 、先端でもほぼ同じ値を示した。

4) 金属リングに陶材を焼成することによっても変形が生じた。

5) 金属-陶材の接着に酸化膜が重要な役割をもつが、一般にあまり厚くなく、緻密で、均一な膜がよい。

6) 金属に築盛した陶材泥の温度に対する挙動は 900 $^{\circ}\text{C}$ 付近で陶材の凝集により収縮する。

稿を終るにあたって、ご助言たまわりました 九大 工学部柳ヶ瀬教授に謝意を表します。

Summary

Study on the Bonding between Ni-Cr Alloys and Porcelain and the Fitness of Metal Coping to Metal Die.

The base metal alloys for porcelain firing have recently been used because of the increase in the cost of precious metal alloys. And also, these alloys were preferred in the mechanical strength.

The base metal alloys remain unknown problems in bonding between the porcelain and alloys. Furthermore, in the case of base metal alloys, the fitness of metal coping to prepared teeth are less than in precious metal alloys.

The purpose of this study was to investigate the element behavior at the porcelain metal interface after firing, and to measure bonding strength and the deformation of metal coping obtained by firing.

The results were as follows:

1. The bonding between Ni-Cr alloy and porcelain.
 - 1) It was not concluded that roughness contributes mechanical interlocking or increase of reaction area from this experiment.
 - 2) The segregation of Sn, Al was marked at the porcelain/metal interface.
 - 3) Shear strength at the interface was not significant between Ni-Cr alloy and precious alloy.
2. The metal coping was considerably deformed by repeated firing.
3. The space for cementation of metal coping to metal die was 300~350 μm at marginal shoulder, 35~60 μm at labial side, 300~350 μm at edge, 20~45 μm at lingual side.

文 献

- 1) Shell, J.S. and Nielsen, J.P.: Study of the bond between the Gold Alloys and porcelain, *J. Dent. Res.*, 41(6): 1424~1436, 1962.
- 2) Myer H. Lavine and Frederic Custer: Variables Affecting the Strength of Bond between Porcelain and Gold, *J. Dent. Res.*, 45(1): 32~36, 1966.
- 3) Von K. Eichner: Über die Bindung von keramischen Massen und Edelmetall Legierungen-theorien und optische sowie elektronen mikroskopische Untersuchungen, *D.Z.Z.*, 23(3): 373~382, 1968.
- 4) R.C. Vickery and L.A. Bandinelli: Nature of Attachment Forces in Porcelain-Gold Systems, *J. Dent. Res.*, 47(5): 683~689, 1968.
- 5) Mike Kelly and Kamal Asgar: Tensile strength Determination of the Interface between Porcelain Fused to Gold, *J. Biomed. Mater. Res.*, 3: 403~408, 1969.
- 6) 平安亮造, 自見 忠, 他: 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, 補綴誌, 13(2): 86~90, 1969.
- 7) 西山嘉重: 金属焼付ポーセレンの焼付強度に及ぼす因子について, 歯科学報, 70(6): 759~777, 1970.
- 8) J.J. Tuccillo and J.P. Nielsen: Shear Stress Measurement at a Dental Porcelain-Gold Bond Interface, *J. Dent. Res.*, 51(2): 626~633, 1972.
- 9) J.P. Nielsen and J.J. Tuccillo: Calculation of Interfacial Stress in Dental Porcelain Bonded to Gold Alloy Substrate, *J. Dent. Res.*, 51(4): 1043~1047, 1972.
- 10) I. Goeller, J.M. Meyer, and J.N. Nally: Comparative study of three coating agents and their influence on bond strength of porcelain-fused-to gold alloys, *J. Prosth. Dent.*, 23(5): 504~511, 1972.
- 11) 岩間英仁: 貴金属と陶材の焼付強さ, 歯理工誌, 14(30): 82~89, 1973.
- 12) J.J. Tuccillo and J.P. Nielsen: Creep and Sag Properties of a Porcelain-Gold Alloy, *J. Dent. Res.*, 46(3): 579~583, 1967.
- 13) 横塚繁雄, 他: 陶材焼付鑄造冠の適合性, 補綴臨床, 6(3): 357~363, 1973.
- 14) H. Strating, C.H. Pameijer R.R. Gildenhy: Evaluation of the marginal integrity of ceramometal restorations, Part 1. *J. Prosth. Dent.*, 46(1): 59~65, 1982.
- 15) 小池君司: 適合性のよい金属焼付ポーセレン冠の製作—

- 鑄造体の変形とその対策一, 歯科技工, 5(6): 31~41, 1977.
- 16) R.G. Presswood et al.: A base metal alloy for ceramometal restorations, J. Prosth. Dent., 44(6): 624~629, 1980.
- 17) 織田英正: 陶材焼付賤金属鑄造冠の寸法精度に関する研究, 歯学, 62(1): 141, 1974.
- 18) 小司裕昭: 賤金属合金と陶材との焼付強さ, 歯理工誌, 18(43): 217, 1977.
- 19) 広瀬吉人: 陶材焼付用チタン添加 Ni-Cr 合金に関する研究, 歯理工誌, 23(61): 98~115, 1982.
- 20) 蟹江隆人: Ni-Cr 系合金と陶材の溶着中間層に関する研究, 広大歯学誌, 13(1): 26~49, 1981.
- 21) 岡本佳三: 焼付用陶材の物理化学的性質について, 歯材器誌, 1(2): 138~170, 1982.
- 22) W.J. O'Brien and G. Ryge: Contact Angles of Enamels on Metals, J. Prosth. Dent., 15(6): 1094~1100, 1965.
- 23) 妻鳥行高: 線爆溶射法を応用した陶材焼付金属冠に関する研究, 補綴誌, 23(4): 29~44, 1979.
- 24) 伊藤充雄: Co-Cr-Ni 系合金へのセラミックス溶射法を用いた陶材焼付に関する研究, 歯理工誌, 20(51): 167~187, 1979.
- 25) J.A. Pask: Role of Adherence Oxide in the Development of Chemical Bonding at Grass-Metal Interface, J. Am. Ceram. Soc., 49: 1~6, 1966.
- 26) J.N. Nally: Recherche exprimentale sur la nature de la liassion ceromco-metallique, SMFZ, 80: 250~278, 1970.
- 27) D.H. Anthony, A.P. Burnett et al.: Shear Test for Measuring Bonding in Cast Gold Alloy-Porcelain Composites, J. Dent. Res., 49(1): 27~33, 1970.
- 28) 尾島裕夫: 歯肉に対する金属焼付ポーセレン冠の影響に関する実験的研究, 補綴誌, 22(2): 1~26, 1978.
- 29) W.M. Johnston and W.J. O'Brien: The Shear Strength of Dental Porcelain, J. Dent. Res., 59(8): 1409~1411, 1980.
- 30) H. Starling, et al.: Evaluation of the marginal integrity of ceramometal restorations. Part 1., J. Prosth. Dent., 46(1): 59~65, 1981.
- 31) David V. Bridger et al.: Distortion of Ceramometal Fixed Partial Dentures during the Firing Cycle, J. Prosth. Dent., 45(5): 507~514, 1981.
- 32) 山田剛人, 他: 陶材溶着鑄造冠の適合精度について—第2報加熱処理による鑄造体の変形—, 歯科技工, 4(5): 69~79, 1976.
- 33) 山田剛人, 他: 陶材溶着鑄造冠の適合精度について—第3報 加熱による鑄造体の変化と陶材の焼成による鑄造体の変形—, 歯科技工, 6(3): 67~76, 1977.
- 34) 山田剛人, 他: Ni-Cr 系合金による陶材溶着鑄造冠の適合精度および溶着強度についての実験的検討とその問題点の考察, 歯科技工, 9(3): 261~284, 1981.