アドヒージョン・ブリッジ用メタルの

表面処理法に関する研究

—非貴金属系合金の場合—

田中 卓男 藤山えり子 清水 博史 熱田 充

Study on Surface Treatment of Non-precious Alloys for Adhesion Bridge

Takuo Tanaka, Eriko Fujiyama, Hiroshi Shimizu and Mitsuru Atsuta

1. 緒 言

最近、注目を集めている新しいタイプの補綴物として、アドヒージョン・ブリッジがある。これは歯質の削除量が少ないうえ、従来の前装冠や部分被覆冠を支台とする場合に較べて、歯科医、技工士いずれにとっても、その作業が容易なことが大きな利点になっているためと考えられる。

現在、アドヒージョン・ブリッジを歯面に固定するためには、歯質の方はエッチング処理が必要であり、またブリッジのウィング部の方はテーパのついた小孔を多数あけて、機械的保持部をつける¹⁾か、ウィング内面を酸化処理²⁻⁴⁾して合金と接着材料が化学的に結合、すなわち接着するようにしなければならない。

しかし、これらの方法は、支台歯への確実な固定をはかるためには、技工操作が複雑であり、特殊な器具を要したりすることから、アドヒージョン・ブリッジの作製の容易さという利点を大きく阻害する因子となっている。

そこで、本研究では、非貴金属系の Ni-Cr 系および Co-Cr 系合金について、操作が簡単でしかも確実な接着強度と耐久性が得られる、ウィング部内面の接着面を処理し得る方法を検討した。

その結果、Ni-Cr 系合金では過マンガン酸カリウムを

加えた酸化剤溶液で処理することで、良好な接着強度が得られることが判明した。また、Co-Cr 系合金ではアルミナ・サンドブラスト処理だけで、熱サイクルを 10,000 回加えた後でも 220 kg/cm^2 の接着強度が保たれることが明らかになった。本論文ではこれらの合金表面処理法ならびにその臨床応用例について報告する。

2. 実験材料と方法

1) メタルフレームの作製：本研究で用いた非貴金属系合金は、4 種類であり、その組成と共に Table 1 に示してある。各々の合金を、メーカーの指示に従い铸造し、 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ の平板型メタルフレームを作製した。铸造後のメタルフレームは表面を粒径 50μ のアルミナ粉末を用いて、サンドブラスト処理^{5,6)}を行い、次いで中性洗剤を加えた蒸留水中で 5 分間、その後さらに蒸留水だけで 1 分間の超音波洗浄を施した。洗浄を終ったメタルフレームは、清浄な圧縮空気で水分を払拭し、乾燥を行った。この後、メタルフレームの半数はそのまま接着試験に供したが、残りのものは、酸化剤溶液中での浸漬処理を行った。

2) 酸化剤浸漬処理：本研究で用いた酸化剤溶液は 3 % の硫酸水溶液に 1 wt % の過マンガン酸カリウムを溶解させたものである。

メタルフレームは、室温に保った酸化剤溶液中に、15~20 秒間浸漬した後、取り出し、蒸留水中で 5 分間の超音波洗浄を行ってから乾燥し、次の接着試験に供した。

Table 1 本研究で用いた合金とその組成

	合金名	製造会社	組成 (%)				用途
			Ni	Cr	Co	他	
Ni-Cr	1 Rexillum III	Jeneric Gold	86.0	8.5	—	5.5	メタルボンド
	2 SB-Bondloy	トーワ技研	56.4	17.4	—	26.2	
Co-Cr	1 Biocast	徳力	—	32.0	62.0	6.0	メタルボンド
	2 Durallium JD	Jelenko	—	26.0	68.0	6.0	金属床

Fig. 1 接着力測定用試験片（接着部の直径は 5.0 mm）

3) 接着試験片の作製：表面処理を終わったメタルフレームは、接着性レジン（オルソマイトスーパーボンド，サンメディカル社）を介して，接着力測定時にオートグラフに固定するためのアクリル棒を接着した。Fig. 1 は完成した接着力試験片を示し，接着性レジンのメタルへの接着部は直径 5.0 mm の円形である。

また，SB-Bondloy については，市販の陽極酸化装置（EZ-オキサー，トーワ技研）を用いて処理⁷⁾したメタルフレームについても接着試験片を作製し，比較対照用とした。

4) 接着力の測定：完成した試験片は，通法^{3,4)}に従って $4 \pm 1^\circ\text{C}$ と $60 \pm 2^\circ\text{C}$ の熱サイクルを水中で交互に 1 分間ずつ，最大 2,000 回まで加えてから，接着力を測定した。

測定はオートグラフ（DCS-500，島津製作所）を使用して，通法に従って行い，試験片の個数は，各条件ごとに 8～10 個とした。

また，Biocast および SB-Bondloy を用いて作製した

試験片の一部では，10,000 回の熱サイクルを与えてから，接着力の測定を行った。

3. 実験結果

Fig. 2 は，Ni-Cr 合金における酸化剤処理の効果を，2,000 回の熱サイクルを与えた後，測定した結果である。

Ni-Cr 合金では，サンドブラスト後，酸化剤処理を行うと，接着耐久性が向上し，熱サイクル 2,000 回後も 250 kg/cm^2 前後の強度が保持された。ところが，酸化剤処理をしない場合熱サイクル試験前には 250 kg/cm^2 以上あった接着強度が， 180 kg/cm^2 以下に低下した。

また，EZ-オキサーで処理した SB-Bondloy も良好な接着耐久性を示し，熱サイクル試験後も 280 kg/cm^2 の接着強度が得られた。

Fig. 3 は，Co-Cr 合金の場合である。Co-Cr 合金は Ni-Cr 合金の場合と異なり，酸化剤処理の有無にかかわらず高い接着強度と耐久性が得られたが，酸化剤処理を施したものでは接着耐久性がわずかながら低下する傾向を示した。

Table 2 は，熱サイクル 2,000 回後の各合金における接着強度と標準偏差を示したものである。酸化剤処理を施した試験片の場合，標準偏差が小さく，確実な接着が得やすいことが判明した。EZ-オキサーを使用した SB-Bondloy の場合，高い接着強度が得られているものの，標準偏差は大きく，試験片間に接着強度の著しいばらつきが認められた。

以上の結果から，Co-Cr 合金ではサンドブラストと超音波洗浄を行うだけで，安定した高い接着強度とその耐久性が得られることがわかった。

そこで，熱サイクル試験の回数を増し，さらに厳しい条件での接着耐久性を検討した結果が Fig. 4 である。

サンドブラスト処理だけの Co-Cr 系合金，Biocast は，熱サイクル 10,000 回においても 220 kg/cm^2 の接着強度

Fig. 2 酸化剤処理を施した Ni-Cr 合金に対する 4-META 系接着剤の接着耐久性

- Rexillium III : サンドブラスト+酸化剤処理
- Rexillium III : サンドブラストのみ
- SB-Bondloy : サンドブラスト+酸化剤処理
- SB-Bondloy : サンドブラストのみ
- ◎ SB-Bondloy : サンドブラスト+EZ-Oxisor

Fig. 3 酸化剤処理を施した Co-Cr 合金に対する 4-META 系接着剤の接着耐久性

- Biocast : サンドブラスト+酸化剤処理
- Biocast : サンドブラストのみ
- Durallium JD : サンドブラスト+酸化剤処理
- Durallium JD : サンドブラストのみ

Table 2 熱サイクル試験 2,000 回後の接着強度と標準偏差 (kg/cm²)

		合 金 名	サンドブラストのみ	サンドブラスト + 酸化剤処理
Ni-Cr	1	Rexillium III	148 ± 26	243 ± 13
	2	SB-Bondloy	186 ± 41	255 ± 30
	3	SB-Bondloy	292 ± 67 (EZ-Oxi 処理)	
Co-Cr	1	Biocast	270 ± 33	241 ± 10
	2	Durallium JD	245 ± 28	238 ± 31

Fig. 4 Co-Cr 系合金 Biocast に対する 4-META 系接着剤の接着耐久性の検討 (熱サイクル 10,000 回後)

- Biocast : サンドブラストのみ
- SB-Bondloy : サンドブラスト+EZ-Oxisor

Fig. 5 熱サイクル試験 10,000 回後における接着力測定時の破断面

- a) SB-Bondloy : サンドブラスト+EZ-Oxisor
- b) Biocast : サンドブラストのみ

を示し、接着部の耐久性が著しく高いことが判明した。

これに対し、EZ-オキサーで処理した SB-Bondloy では、10,000 回後、140 kg/cm² まで強度が低下した。

Fig. 5 は熱サイクル試験 10,000 回後の引張り試験時における試験片の破断面を示したもので a) は SB-Bondloy b) は Biocast の場合である。Biocast では、接着界面のごく一部に水の拡散による界面剥離を生じているが、大部分は凝集破壊を呈している。SB-Bondloy では、界面のかなりの面積に水の拡散が認められ、凝集破壊の部分は少ない。

4. 考 察

4-META 系接着レジンが、Ni-Cr 合金をはじめとする非貴金属系合金に強く接着することは以前から知られているが、これはこれらの合金の表面に生じるきわめて薄い酸化皮膜（不動態皮膜）と 4-META が強く結合するためと考えられている³⁾。

このため、非貴金属系合金、特に Ni-Cr 合金の表面に、接着に適した酸化膜を人為的に作り出そうとする試みが多数行われてきた^{3,6,8)}。しかし、これまで試みられてきた方法は、処理時間が長かったり、濃硝酸や塩酸など揮発性の酸の使用が必要なことから、一般臨床に応用されるには至っていない。

ところが、山下らが提唱した陽極酸化法⁷⁾は揮発性の酸を使用する必要がなく、処理時間も短いことから、アドヒージョン・ブリッジの臨床に広く使われるようになった。しかし、この陽極酸化法も、本研究内で示したように、接着強度にばらつきがあったり、長期の接着耐久性に難がある⁹⁾ことから、さらに安定した性能の得られる簡単な表面処理法の開発が望まれていた。

そこで、本研究では、接着性能の良さのみならず、操作性や安全性の高さといった点にも重点を置いて表面処理法の検討を行った。その結果、見いだされたのが過マンガン酸カリウムと希硫酸を組合わせた酸化剤を使用する方法である。

本酸化剤は、酸性溶液中で過マンガン酸カリウムが酸化作用を示すことを利用しており溶液の pH を変化させることにより、酸化作用の強弱をコントロールすることが可能である。本研究で用いた硫酸濃度（0.3%）および過マンガン酸カリウムの濃度（1.0%）は、合金処理が 15～20 秒の操作時間で終了することを目的に調整したもので、0.5% 程度の硫酸を使用したり、過マンガン酸カリウムの濃度を上げることにより、操作時間はさらに

a)

b)

Fig. 6 アルミナによるサンドブラスト処理後の Ni-Cr 合金表面の走査電顕像 (×1,000)

a) 3 気圧でのサンドブラスト処理

b) 5 気圧でのサンドブラスト処理

短縮される。なお、本酸化剤は溶液にしてから 1 日以上放置すると、過マンガン酸カリウムが還元されて二酸化マンガンが生じ、酸化作用が弱くなるので、数時間以内に調整したものを使用するのが望ましい。

さて、本酸化剤で Ni-Cr 合金を処理した場合、接着耐久性の向上は著明である。しかし、処理時間が長過ぎると接着耐久性は著しく低下する (SB-Bondloy で処理時間 2 分の場合、熱サイクル 2,000 回後、160±12 kg/cm²)。これは、処理時間の延長により、酸化皮膜が厚くなると共に、より安定した構造となり、接着材との反応が低下するためと思われる。

接着用表面処理として、アルミナによるサンドブラスト処理も重要である。サンドブラストのかわりに、カーボランダムポイントで研削した SB-Bondloy の場合、酸化剤処理を行っても、熱サイクル 300 回後の接着強度は 107±16 kg/cm² に過ぎず、これはサンドブラスト処理だ

けでも熱サイクル 2,000 回後, 180 kg/cm^2 の強度が得られるのに較べてはるかに低い値である。アルミナのサンドブラストにより良好な結果が得られるのは、合金の表面荒さの増加による機械的嵌合力の強化や、表面の汚れが機械的に除去され、接着材料のぬれが良くなることなどに起因するものと考えられる。

Fig. 6 は 50μ のアルミナでサンドブラスト処理をした Ni-Cr 合金の表面の走査電顕像で、a) は 3 気圧、b) は 5 気圧でアルミナ粒子を噴き付けた場合である。3 気圧の場合、5 気圧に較べ、表面の凹凸が浅く、いくぶん単調な形態を示しているようにみえる。実際に、3 気圧で処理した Ni-Cr 合金 (SB-Bondloy) では、熱サイクル 2,000 回後, 140 kg/cm^2 前後の接着強度しか得られず、5 気圧の場合の 180 kg/cm^2 に較べ、かなり低い値を示した。この場合、酸化剤処理は行っていないので、両者の接着耐久性の差は、サンドブラストによる面の形態の違いに起因する嵌合力の差と考えられる。

Ni-Cr 合金では、以上述べてきたとおり、サンドブラストだけの処理では接着耐久性が不足するので、酸化剤により酸化皮膜を人為的に生じさせることが必要である。これに対し、Co-Cr 系合金 2 種では、サンドブラスト処理と超音波洗浄で、十分な接着耐久性が得られた。これは、Co-Cr 系合金では合金の酸化される能力が高く、超音波洗浄時の、水中に溶存する酸素により酸化皮膜が発生し、接着に適当な厚さや構造にまで成長するためと考えられる。

熱サイクルを 10,000 回加えた後にも良好な接着耐久性を示したのは、SB-Bondloy に陽極酸化で生じさせた酸化膜は、電流の印加を終了した後では酸化膜を維持するに足る酸化環境が得られず劣化していくのに対し、Co-Cr 系合金では、溶存酸素程度の弱い酸化環境でも合金の酸化が生じ、酸化膜が維持され続けるためではないかと考えられる。

5. 臨床応用について

Co-Cr 系合金は優れた被接着性能を有するだけではなく、最近その毒性が問題になりつつある Ni や Be を全く含有しなかったり、铸造性が良好なことなど、数々の利点を有している。そこで、この Co-Cr 系合金を使用して、アドヒージョン・ブリッジを作製する方法を紹介する。

Fig. 7 は $\overline{6}$ が欠損している術前の状態で、今回、支台として利用した $\overline{7,5}$ は全くの健全歯である。

Fig. 7 $\overline{6}$ が欠損した術前の状態

Fig. 8 作業模型上に印記した歯質削除範囲

Fig. 8 は $\overline{7,5}$ の形成後、通法に従って印象採得を行い、作製した作業模型で、 $\overline{7,5}$ はいずれも舌側と隣接面に、エナメル質に局限したわずかな歯質削除が施されている。また咬合面には咬合圧負担と、装着時のガイドとなるやや深めのレスト部分が掘り込まれている。

Fig. 9 は、Biocast を用いて铸造したアドヒージョン・ブリッジのメタルフレームである。本症例では、高周波溶解铸造器を用いたが、本合金は铸造性が良好なため、酸素一都市ガスでも容易に铸造することができる。

Fig. 10 はダミー部にポーセレンを焼き付けて前装を終わったところである。この後、必要なら患者口腔内での試適を行ってから、ウィング部内面にサンドブラスト処理を行う (Fig. 11)。この際、 50μ 粒子のアルミナを用いて 5 気圧程度で行うことが、高い接着性能を得るための必要条件である。なおサンドブラストをかける時、前装部陶材やレジンが傷付くのを防ぐため、あらかじめ軟質のプラスチックフィルム (ラボラトリーフィルム, American Can Co.) などで、前装部を包んでおく。

Fig. 12 はサンドブラスト処理後、中性洗剤溶液と、さらに蒸留水中での超音波洗浄をそれぞれ 5 分間と 1 分

Fig. 9 Biocast を用いて鋳造したメタルフレーム

Fig. 11 ウィング部内面のアルミナサンドブラスト処理

Fig. 12 ウィング部内面の処理を終え、完成したアドヒージョン・ブリッジ

Fig. 10 ポーセレンの前装が終わったメタルフレーム

間行った後、圧縮空気で水分を払拭し、接着用のための処理を終えたアドヒージョン・ブリッジである。処理がすんだウィング部内面は接着作業が終了するまで、唾液などで汚染されないよう注意深く扱わなければならない。

接着作業は、通法¹⁰⁻¹³⁾に従って支台歯接着部の酸エッチング処理を施したのち、オルソマイト・スーパーボンドを使用して行う。

Fig. 13 は、口腔内に装着を完了したアドヒージョン・ブリッジで、現在に至る7カ月間、剝離やゆるみなどの異常は認められない。

本法で作製、装着したアドヒージョン・ブリッジは現在までに45症例（装着期間は最長で7カ月、最短は1カ月）あり、今のところ脱落などの事故例は皆無である。しかし、装着期間が短く症例数も少ないので、症例

Fig. 13 装着作業を終了したアドヒージョン・ブリッジ

数を増すと共に、さらに長期にわたる経過観察を続行中である。

また本処理法は、床用の Co-Cr 系合金にも有効であり、金属床のリライニングや、床用レジン内に固定するクラスプ脚部の表面処理に応用すれば、優れた成績を示すものと期待される。

6. 結 論

本研究では、非貴金属系合金の Ni-Cr 系および Co-Cr 系合金で作製したアドヒージョン・ブリッジのウィング部内面を、簡単な操作ですみ、しかも接着材との確実な接着強度と接着耐久性が得られる処理方法について検討を行い、次の結論を得た。

1) メタルボンド用 Ni-Cr 合金 2 種では、アルミナサンドブラスト後、酸化剤浸漬処理を行うことで高い接着強度と接着耐久性を得ることができた。本研究で用いた酸化剤は、3%硫酸に 1 wt% の過マンガン酸カリウムを溶解させたものである。

2) メタルボンド用および床用の Co-Cr 合金では、サンドブラスト処理と超音波洗浄を行うだけで、十分な接着強度と耐久性が得られ、酸化剤処理は必要としなかった。特に、陶材焼付用 Co-Cr 合金では、熱サイクル試験 10,000 回後においても 220 kg/cm^2 の接着強度が得られた。

文 献

- 1) Howe, D.F. and Denehy, G.E.: Anterior fixed partial denture utilizing the acid-etch technique and a cast metal framework, *J. Prosthet. Dent.*, 37: 28~31, 1977.
- 2) 田中卓男, 熱田 充: 4-META 系接着剤による金合金の接着—理論と臨床への応用, *日本歯科評論*, 479: 50~61, 1982.
- 3) 田中卓男, 永田勝久, 中林宣男, 増原英一: 鑄造用ニッケル・クロム合金に接着するオペークレジンの研究 (第 2 報), 不動態皮膜による接着耐久性の向上, *歯理工誌*, 20: 221~227, 1979.
- 4) 田中卓男, 永田勝久, 竹山守男, 中林宣男, 増原英一: 金合金に接着するオペークレジン研究, *歯理工誌*, 21: 95~102, 1980.
- 5) Thompson, V.P., Castillo, E.D. and Livaditis, G.J.: Etched casting resin bonded retainers. Part I: Resin bond to electrolytically etched non-precious alloys, *J. Dent. Res.*, 265: 2~8, 1981.
- 6) 山下 敦, 山見俊明: 架工義歯における接着性レジン of 応用—その 1. 歯科用非貴金属合金の種類と金属被着面処理が接着力に及ぼす影響について, *補綴誌*, 26: 584~591, 1982.
- 7) 山下 敦, 山見俊明, 石井雅之, 山口 威, 浦本利生: 架工義歯における接着性レジン of 応用—その 3. 接着性レジン用ニッケルクロム合金とその接着強さならびに接着耐久性について, *補綴誌*, 26: 1118~1127, 1982.
- 8) 田中卓男, 永田勝久, 中林宣男, 増原英一: 鑄造用ニッケル・クロム合金に接着するオペークレジン研究 (第 1 報), 接着力とその安定性について, *歯理工誌*, 20: 79~84, 1979.
- 9) 山下 敦, 山見俊明: 架工義歯における接着性レジン of 応用—その 2. Adhesion bridge (Adhesion splint) のデザインならびに臨床術式について, *補綴誌*, 26: 592~598, 1982.
- 10) 増原英一: 歯科接着性レジン of 基礎と臨床 (上巻), 69~97, クインテッセンス出版, 東京, 1982.
- 11) 堀内 章, 春日 均, 伊藤邦彦, 水沼 徹, 中村光夫, 中林宣男, 増原英一: 4-META 接着性レジンを用いた新しい橋義歯 Adhesion Bridge の臨床応用—1. 前歯部欠損補綴について, *日本歯科評論*, 473: 41~49, 1982.
- 12) 中林宣男, 竹山守男, 小島克則, 茂木正邦, 三浦不二夫, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究 (第 22 報), エナメル質と 4-META/MMA-TBB 系レジン of 接着について, *歯理工誌*, 123: 88~95, 1982.
- 13) 中林宣男, 小島克則, 竹山守男, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究 (第 11 報), 4-META/MMA-TBB 系レジン of 前処理象牙質への接着, *歯理工誌*, 123: 29~35, 1982.