低溶陶材—低融金属の接着に関する研究

池田 昭 柿内 貞二 鬼塚 雅 自見 忠

Study on the Bonding at the Interface between the Low-Fusing Porcelain and the Low-Fusing Metals

Akira Ikeda, Teiji Kakiuchi, Tadashi Onizuka and Tadashi Jimi

I. 緒 言

陶材焼付け金属冠の臨床応用は多く、使用する陶材は中溶がほとんどであり、金属、陶材の研究も進み、トラブルも少なくなったが、いまだいくつかの問題点を残している¹⁻³⁾。それらは、1) 高温焼成 (約 1,000 °C) による metal coping の変形、2) 金属の融点が高く (1,300°C)、高周波溶解、酸素ガス添加による溶解、3) 寸法精度のばらつきなどである。

陶材焼付け金属は貴金属系と卑金属系に大別できる。貴金属系では卑金属系と比較して安定した金属—陶材の接着強さがえられるが、卑金属系ではばらつきがある。これは接着強さに影響を及ぼす金属表面の酸化膜 (層) の性状に関係する。さらに卑金属系は支台歯 に対する metal coping の適合精度も貴金属系と比較して劣る。

低溶焼付け陶材は焼成温度が約 800°C で、焼付け金属の融点も 1,000°C 程度のもので使用されるので、1) 低融金属の使用が可能、2) metal coping の制作過程 (埋没、溶解、鋳造など) の容易さ、3) 陶材焼成による metal coping の変形が小さいこと、sag による変形が小さいことで、4) 支台歯に対する適合精度がよいこと、5) 卑金属を使用する場合に、酸化膜 (層) が過厚にならず、金属—陶材の接着強さが比較的安定であることなどの利点があげられる。しかしつぎのような欠点、1) アルカリ成分が多くなり、耐水性が弱くなること⁴⁾、2) 変色などが指摘される。

著者らは低溶陶材の臨床応用に対する基礎的実験とし

て、1) 陶材自体の剪断強さの測定、2) 金属—陶材界面の接着強さ (剪断強さ) の測定、3) 両界面付近の元素挙動の分析、および 4) 臨床例の観察などを行った。

II. 材料と方法

低溶焼付け陶材と金属の組成を表 1、2 に、熱膨張曲線を図 1、2 に示す。熱膨張測定に用いた試験片の大きさは、金属 10 mm ϕ $\times$ 50.0 mm、陶材オパーク 5 mm ϕ $\times$ 21.3 mm、デンティン 5 mm ϕ $\times$ 21.3 mm、エナメル 5 mm ϕ $\times$ 19.0 mm である。昇温速度は 5°C/min で、軟

表 1 ICP 発光法による陶材成分分析値

元 素	酸化物	%
Si	SiO ₂	6.4~7.2
Al	Al ₂ O ₃	16
Mg	MgO	0.94
B	B ₂ O ₃	1.9
Zr	ZrO ₂	5.4
Ti	TiO ₂	0.09
Sn	SnO ₂	4.2
Na	Na ₂ O	20
K	K ₂ O	16
Ca	CaO	130ppm

表 2 低融陶材焼付用金属の組成

composition of bonded metals			
precious metal		nonprecious metal	
Au	89.3	Ni	61.2
Pt	4.5	Cr	27.0
Ag	3.0	Mo	6.0
Pd	1.5	Others	5.8
Others	1.7		

鹿児島大学歯学部補綴第 1 講座
Kagoshima University, Dental School Dept. of Fixed
Prosthetic Dentistry 1
昭和 58 年 4 月 28 日受付

化点まで測定した。

1. 陶材の剪断強さの測定

図3に示す治具を用い、陶材焼成試料 3×2×20 mm をセットし、Instron machine で cross head speed 1 mm/min で加圧、破壊荷重を求めた。

図1 陶材焼付け金属の熱膨張曲線

$$\text{剪断強さ} = \frac{\text{荷重}}{2 \times \text{断面積}} \text{ kg/cm}^2 \dots\dots\dots (1)$$

(1) 式から剪断強さを算出した。オパーク、デンティン、エナメルをそれぞれ10ずつ行い、平均値を求めた。

2. 金属—陶材界面上の剪断強さ

図4に示すような試料と治具を用いて測定した。陶材焼成スケジュール(表3)に従って、陶材の厚さ1.5 mm に焼成し、金属—陶材界面上に剪断力が作用するように(図4)して、cross head speed 1 mm/min で矢印の方向に引張り、剪断強さを測定した。

$$\text{剪断強さ} = \frac{\text{荷重}}{\text{陶材—金属の接着面積}} \text{ kg/cm}^2 \dots\dots\dots (2)$$

金属と陶材の接着面積 5×5 mm とした。

陶材は低溶と中溶の2種、金属は低融金合金と Ni-Cr 系合金、高融の金合金、Ni-Cr 系合金の4種を用いた。それぞれについて10ずつ行い、平均値を求め、危険率1% t 検定により有意差を検べた。

3. X線マイクロアナライザー(XMA)による金属—陶材界面付近における元素挙動の分析

剪断強さ測定試料の断面をとり、切断面をバフ研磨まで行い、走査型電顕像およびXMAによって、図7、8に示す諸元素の線分析、および図9に示す面分析を行った。

4. 臨床例

1) 2112 に低溶焼付け陶材冠を装着した。metal coping は金合金である(図10)。

図2 低溶焼付け陶材の熱膨張曲線

表 3 低溶陶材焼成スケジュール

Firing Schedule	
opaque	2 ~ 3 min, 500°C→780°C→800°C in vacuum
dentine	3 ~ 5 min, 500°C→770°C→790°C in vacuum
enamel	2 ~ 3 min, 500°C→790°C

図 3 陶材の剪断強さの測定治具と方法

図 4 金属-陶材界面における剪断強さの測定治具と方法

- 2) ①①②③ は Ni-Cr 系合金に低溶陶材を焼成した。
3) ① 2 3 4 5 ③ 近心移動, ② の形態
↓
先欠

図 5 陶材の剪断強さ

図 6 金属-陶材界面上の剪断強さの測定値

- A : 中溶陶材用貴金属
B : 中溶陶材用卑金属
A1: 低融貴金属
B1: 低融卑金属
M : 中溶陶材
L : 低溶陶材

①②③④⑤ Ni-Cr 系合金で adhesion bridge とし, ③ に低溶陶材を焼成した。

図 7 Ni-Cr 合金に陶材を焼付けた界面付近の SE 像および線分析

a : SEI, b-c : 線分析 ($\times 3,000$)

III. 結 果

1. 低溶焼付け陶材の剪断強さ

オペーク、デンティン、エナメル剪断強さの測定値を図 5 に示す。中溶陶材 (V) と比較したがエナメルのみ危険率 1% t 検定で有意差があった。

2. 金属—陶材界面上の剪断強さ (接着強さ)

界面上の剪断強さの測定値を図 6 に示す。貴金属系と卑金属系 (Ni-Cr 系) 間で有意差は認められなかった。また低溶陶材と中溶陶材間にも有意差は認められなかった。

3. XMA による金属—陶材界面付近の元素挙動の分析

1) Ni-Cr 系合金—陶材界面付近の 2 次電子像 (SEI) では、界面の陶材側に Zr の 1~数 μm の金属粒子の偏析がみられる。それらは線分析、面分析においても Zr であることが確認された。金属側では Cr, Mo は濃度が相対応しており、陶材側への拡散がみられた。Ni は特別な挙動はない。陶材の成分である Si, Na, K, Ca, Sn らは特記すべき挙動を認められなかったが、Al は陶材側で偏析が認められた (図 7, 8)。

2) 金合金—陶材界面付近の 2 次電子像は、Ni-Cr 系合金の像と同じく、陶材側で Zr の金属様粒子の偏析が

図 8 Ni-Cr 合金に陶材を焼付けた界面付近の面分析像 ($\times 3,000$)

図 9 金合金に陶材を焼付けた界面付近の SE 像および線分析
a : SEI, b-f : 線分析 ($\times 3,000$)

認められた。Au, Pt, Ag, Pd らは特記すべき挙動が認められなかった (図 8)。陶材成分も特別な挙動が認められなかった。

4. 臨床例は 3 例であるが、適合精度も良好であり、4 カ月を経過したが、陶材面の変色などは認められなかった。歯肉に対する反応もまったく認められなかった。症例の写真は図 10, 11, 12 に示す。

IV. 考 察

低溶焼付け陶材の臨床応用は metal coping の制作、陶材焼成などの簡略さ、適合精度の向上、省エネルギーなどの観点から、臨床応用への検討のために、基礎的研究を行った。

低溶陶材は分析値からも推定されるように、アルカリ成分が多く、leusite の生成を阻害し熱膨張率を低下させるし、耐水性も低下させる。アルカリ量の析出を低下

A

B

図 10 A 21112 低融合金合金の metal coping
B 21112 低溶陶材を焼成した金属冠

させるために、 B_2O_3 のような添加酸化物の複合物が加えられている^{4,5)}。

熱膨張係数は $13.3 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ($150^{\circ} \sim 500^{\circ}C$) 程度で、中溶陶材の $13.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ($150^{\circ} \sim 500^{\circ}C$) とほとんど変わらない。圧縮強さ、抗折強さは中溶陶材と比較するとやや劣るが、剪断強さはエナメルで有意差を示した。オペーク、デンティンでは測定値にばらつきが大きく、有意差は認められなかった。

金属—陶材界面上の接着強さは剪断強さを測定する方法がよいとされている^{6,7)}。臨床で多用されている中溶陶材—金属の接着強さと低溶陶材—低融金属のそれとは 1% 危険率 t 検定で有意差を示さなかった。

金属—陶材界面付近の SEI, XMA による元素分析で、金合金、Ni-Cr 系合金において、陶材側に Zr の偏析を示したが、接着に関係するとは考えられない。貴金属系は金属構成成分元素が特別な挙動を示さなかったが、Ni-Cr 系合金は、Cr, Mo の金属側界面付近で濃度に変化があり、相対応している。Cr は酸化されやすいが、 $950^{\circ}C$ から Cr_2O_3 が生成される⁸⁾。図 7 から、Cr

図 11 ①②③ Ni-Cr 系合金に低溶陶材を焼成したブリッジ

図 12 ①②③④⑤ Ni-Cr 系合金を用いた adhesion bridge, ⑥ に低溶陶材を焼成した

は陶材中に、また Mo も同様に拡散している。陶材成分は陶材内部における変化はあるが、界面付近で特別な変化は認められなかった。

臨床例はまだ 3 例と少ないが、4 カ月の経過では、特別な変化は認められない。

V. 結 論

- 1) metal coping の制作過程が容易である。
- 2) 陶材の焼成温度が $800^{\circ}C$ 程度であり、これに付随する工程が簡略化される。
- 3) 卑金属系合金の使用の場合、酸化膜(層)が過厚にならず、陶材との接着強さにばらつきが少ない。
- 4) 金属—陶材接着強さは中溶陶材の場合と比較して、有意差は示さなかった。
- 5) 制作工程で省エネルギーになる。

昭和 57 年度 日本補綴歯科学会九州支部会にて発表した。

文 献

- 1) 日野恬男：金属焼付ポーセレンの失敗原因を探る（上），
歯界展望，45（5）：741～748，1975.
- 2) 日野恬男：金属焼付ポーセレンの失敗原因を探る（下），
歯界展望，45（6）：887～896，1975.
- 3) 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 — Victory II を中心として —，歯科技工，
9（3）：261～284，1981.
- 4) 加藤一男，他：陶材焼付鑄造冠用ポーセレンの諸問題，
歯科ジャーナル，7（5）：545～554，1978.
- 5) 荻野征一，他：金属焼付け陶材の研究—低融陶材の組
成物の検討—，歯材器，33（4）：379～386，1976.
- 6) Shell, J.S. and Nielsen, J.P. : Study of the Bond
between the Gold Alloys and Porcelain, J. Dent.
Res. 41（6）：1242～1436, 1962.
- 7) D.H. Anthony, A.P. Burnett et al. : Shear Test for
Messuring Bonding in Cast Gold Alloy-Porcelain
Composites, J. Dent. Res., 49（1）：27～33, 1970.
- 8) 蟹江隆人：Ni-Cr 系合金と陶材の溶着中間層に関する
研究，広歯学誌，13（1）：26～49，1981.