Bonding agent 材が陶材溶着強度に及ぼす影響について

伊藤 仁 北村 修一 大野 学
紀田 樹介 小松 貴 坂口 邦彦

Effect of Bonding Agent on Shear Bonding Strength Applied Between Ceramo-Alloys and Porcelains

Hitoshi Ito, Shuichi Kitamura, Manabu Ohno, Shigeyuki Kida,
Takashi Komatsu and Kunihiko Sakaguchi

I. 緒 言

陶材は、1886年に Dr.C.H. Land がはじめて審美的な補綴物として適用したのがきっかけとなり、歯科臨床に応用されるようになった。アメリカでは Permdent 社と Ney 社から金合金と低溶陶材、パラジウム合金と中溶陶材の組合わせが製品化され、またドイツでは 1963 年 Vita 社と Degussa 社によって Vita-VMK-Degudent という金属、および溶着用陶材が開発されたり。それ以来、陶材や陶材溶着用合金に関する研究は盛んとなり、陶材と合金の溶着強さ、溶着機構および陶材溶着鑄造冠のひずみや変形に関する研究が進み、最近では陶材溶着鑄造冠の作製技法が、わが国でも一般に普及されたと考えられる。

初期においては溶着操作過程で陶材の剝離、破折および、き裂を生じていたものが、最近ではこのような問題は一応解決されているが、口腔内装着後に陶材の破折やき裂を生ずる症例がみうけられるようになっている。これらの原因には渡辺 (1970)²⁾ も指摘しているように支台歯形成や咬合調整あるいは設計の不備などによる臨床的原因、歯冠補綴物作製時におけるコーピングの設計や作製操作の不備などの技法的原因、および使用材料の選択に関する原因などがあると思われる。

また鑄造性や適合性の悪いことも種々報告されている

東日本学園大学歯学部歯科補綴学第 2 講座 (主任：坂口 邦彦 教授)

The 2nd Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Higashi Nippon Gakuen University (Chief: Prof. Kunihiko Sakaguchi)

昭和 58 年 12 月 8 日受付

が、高周波誘導加熱鑄造や、高膨張率の鑄造用埋没材あるいはプラスチック・スパーサーの利用に関する研究³⁻⁵⁾が進み、かなり改善されつつある。しかしその適合性の悪いことの原因の 1 つとして陶材焼成時の金属の変形が指摘されている。事実メタル・コーピングの口腔内試適の段階で適合が良かったものが、陶材を溶着すると適合不良になることは臨床でしばしば経験することである⁶⁾。そこで、この陶材溶着のために行う加熱操作が変形の原因と考えられ多くの基礎的研究が行われているが、今回われわれは変形の大きい金合金を除いて、Pd-Ag 系合金および Ni-Cr 系合金を用い陶材と合金との溶着をより促進するものと言われているボンディング・エージェント材、さらにプラズマ溶射⁷⁾を使用した場合その溶着強度に及ぼす影響をおよぼすか、またその差異について幾何学的に単純化した形態の試料を用いて、せん断破壊力により測定し、最大溶着力をうるにはどのような溶着操作をすべきか、またそれにはどの因子が影響しているかを要因分析し、合金と陶材の溶着技法についての確実化、および臨床的に安定した溶着力をうることを解明する目的で実験を行った結果、興味ある知見をえたので報告する。

II. 実験材料および実験方法

1. 実験材料

実験材料として、陶材溶着用 Pd-Ag 系合金 1 種類、Ni-Cr 系合金 2 種類、陶材は真空焼成溶着用のものを 1 種類、さらにボンディング・エージェント材として、3 種類を用いた。

Metal alloys

JELSTER (#475097) (J 社) (以下 A 合金)
WIRON S (#117) (B 社) (以下 B 合金)
GEMINI II (#101375) (K 社) (以下 C 合金)

Porcelain
Uni-Bond (S 社)
Opaque A₃O (#100501)
Dentin A₃B (#067001)

Bonding agent
Plasma (M 社)
Ni-Al (アルサイン®B)
ZrO₂ (アルサイン®)
Sundust (#7651) (C 社)
GUH (#01345) (B 社)

熱膨張測定試料は陶材においては築盛用金型を作製し、精製水で泥状に混和した陶材を築盛し、コンデンスはパイプレーターを用い振動法と槌打法を併用して行い、十分乾燥後、オパーク陶材は -75 cmHg、デンチン陶材は -65 cmHg の減圧度で 700°C から 50°C/min の昇温速度で陶材量を考慮して各陶材の焼成温度より 20

°C 高温で焼成した。その後エメリーペーパー #600 で試料の両端を研磨し、直径 5 mm、長さ 50 mm の円柱状の試料を作製した。

合金は小型精密旋盤 (E 社, SL 型) を用いてインレーワックス (K 社, ADA 規格 class 1) の円柱状パターン (直径 4.0 mm、長径 3.1 mm) を作製し、これを鋳造した。鋳造後円柱の両端をエメリーペーパー #600 で平行面に仕上げ、長径 30.0 mm に調整した。

熱膨張測定機を Fig. 1 に示す。Table 1 は使用合金の元素を表示しており、さらに Fig. 2 は A,B,C 合金およびオパーク、デンチン陶材の熱膨張を示すグラフである。また Fig. 3 は Bonding agent 材である。

2. 円柱ロッドおよびせん断強度測定試料の作製

円柱ロッドを作製し、それに陶材溶着を行いその破折強度を測定するべく試料を作製した。せん断実験に用いた金属試料は、直径 3.00 mm のアクリリックスティック (B 社製) を長さ 10.00 mm 単位で切断したものを鋳造して作製した。円柱ロッドの直径を 25/1,000 mm 精度のマイクロメーターで計測した結果はすべて 3.00 mm±0.01 mm 以内の精度であることを確認した。つぎに試料陶材部は合金ロッドの外側にオパーク陶材を 0.3 mm、ボンディング・エージェン材を用いたものではボンディング・エージェン材の厚径をも含めて 0.3 mm、またプラズマ溶射を用いたものも、サーメットとオパーク陶材で 0.3 mm、デンチン陶材 1.7 mm を焼成し、総厚径を 2.0 mm、高径 3.0 mm の輪状型になるように陶材の溶着を行った。

すなわち、実験因子として A 合金はメーカー指示通りを実験群 1 (without) とし、ボンディング・エージェン材のプラズマ、サンダスト材の必要性は無いものと考え、GUH 材のみを行い実験群 4 とした。B 合金および C 合金は、メーカー指示通りを実験群 1、プラズマ溶射を行ったものを実験群 2、サンダストを用いたものを

Fig. 1 Instrumentation of thermal expansion

Table 1 Component of alloy

Alloys	Element (Wt %)									
	Pd	Ag	In	Zn						other
(A) Pd-Ag	60.0	28.0	6.0	6.0						0
(B) Ni-Cr	70.60	15.70	0.19	3.80	Be	Fe	Mo	Mn	Si	other
(C) Ni-Cr	80.81	12.00	0.15	3.12	1.74	0	2.06	0	0.052	0.068

A : Jelster B : Wiron S C : Gemini II

実験群 3, GUH 材を用いたものを実験群 4 とし, 合計 10 因子にもとづいて行った (Table 2).

オペークの厚さは, ボンディング・エージェント材をも含めたオペーク厚径 0.3 mm となるように通法に従って円柱上の陶材を筆で盛り上げ各試料とも超音波振動法 (S 社製, Ceramosonic condenser) で 1 分間コンデンスして行った.

プラズマ溶射は長方形板によりあらかじめ予備実験を行った結果, アルミナグリットブラスト圧 2.0 kg, プラズマ溶射ガンのノズル前方 15 cm, 1 秒間溶射が一番良好であった結果にもとづいて行った. 円柱ロッド陶材築盛部以外はマジックインキでマスキングを行い, 電気エンジン (M 社製) に特殊なアタッチメントを作製装着し, ここにロッドを固定して最低速回転 (3 回/sec) でプラズマフレームを 1 秒間あてた. このプラズマ溶射材の厚径をも含めて厚径 0.3 mm, 高径 3.0 mm の築盛を行った. オペーク陶材の築盛および焼成は 1 回で行った. デンチン陶材の築盛はデンチン陶材築盛部内壁に 0.1 mm 厚径のプラスチックシートをマトリックスとして用い, せん断試料合金部とのあいだに, 焼成後のオペーク厚さを含み築盛時のデンチン厚径が 2.0 mm, 高径 3.0

mm になるようにステンレス鋼 (SUS-304, JIS) で作製した (Figs. 4, 5).

焼成後のオペーク陶材厚さを含む築盛時のデンチン陶材厚さが 2.0 mm となるように精製水で泥状に混和した陶材を築盛し, オペーク陶材と同じ方法で 2 分間コンデンスし, 築盛を完了した. 陶材焼成は以下のごとく行った.

Firing Schedule

Degassing 3~5 min 650°C→1,000°C in vacuum

Opaque 3~5 min 650°C→970°C in vacuum

Dentin 3~5 min 650°C→940°C in vacuum

Glaze 3~5 min 700°C→960°C by air

Fig. 2 Thermal expansion of material

Fig. 3 Bonding agents (Plasma, Sundust, GUH)

Table 2 Combination of experimental materials

Bonding agent	Porcelain	Uni-bond		
	Alloys	A (Pd-Ag)	B (Ni-Cr)	C (Ni-Cr)
1 (without)		*	*	*
2 (with plasma)			*	*
3 (with sundust)			*	*
4 (with GUH)		*	*	*

Fig. 4 The metal mold for condensing dentin porcelains (Separate)

Fig. 5 The metal mold for condensing dentin porcelains (Set up)

Fig. 6 Test piece of shear strength (A: Jelster, B: Wiron S, C: Gemini II)

円柱合金ロッドはグレーズ焼成後、せん断固定台と陶材面とが平面で接するように歯科用ダイヤモンドディスク (H 社製, TSI 型) に直径 3.02 mm の穴をあけ、試料陶材底面と合金部長軸が垂直になるように修正を加えた。なおこの操作後に前述のマイクロメーターを用い、

Fig. 7 Setting the shear test position

Fig. 8 Setting on the shear test holder

陶材溶着厚径を測定した結果 3.00 mm $\pm$ 0.01 mm 以内であることを確認し、せん断強度測定試料とした。これは A,B,C 合金で同一条件の試料を 2 個ずつ、合計 20 個の試料を作製した (Fig. 6)。

試料作製後、試料固定台をせん断位置が円柱ロッド陶材溶着界面に平面で接するように耐衝撃用工具鋼 (SKS-4, JIS) 製の、内径 3.10 mm, 外径 11.00 mm のものを作製した (Figs. 7, 8)。

3. せん断強度測定について

合金と陶材の溶着強さは S 社製オートグラフ IS-2000 型積分計付引張試験機を用いた。クロスヘッドスピード 0.5 mm/min にて試料合金上に荷重を加え、チャートスピード 50 mm/min にて X-Y レコーダーに記録した。そして試料破折時の荷重量, kg/mm² あたりの破折強度を算出した。せん断位置が合金陶材溶着界面になるように耐衝撃用工具鋼 (SKS-4, JIS) 製のせん断輪と、ステンレス鋼 (SUS-304, JIS) 製のせん断輪ホルダーおよ

び試料の中心とオートグラフの中心が一致するように真鍮 (Bs BME2-F, JIS) のコネクターを作製²⁸⁾した。クロスヘッドは先端直径 2 mm の荷重方向に垂直な平面を備えた円錐台形にステンレス鋼 (SUS-304, JIS) で作製した。なおせん断輪はすべての試料とも同一のもので、最大目盛 400 kg で X-Y レコーダーに記録した (Figs. 9, 10)。

III. 結 果

Table 3. はせん断強度およびエネルギーを表し、Fig. 11 はせん断強度の kg/mm^2 とその仕事エネルギーを表したグラフである。

A 合金、すなわち Pd-Ag 系合金 Jelster のノーマルでは 4.49 kg/mm^2 だが、GUH 材を用いたものは 5.11 kg/mm^2 とやや強度を増している。また B 合金すなわち NiCr 系合金 Wiron S ではノーマルで 1.61 kg/mm^2 、プラズマ溶射したもので 3.09 kg/mm^2 と上がり、サンダストを用いたものは 2.79 kg/mm^2 、GUH 材では 2.91

kg/mm^2 であった。

C 合金すなわち Ni-Cr 系合金 Gemini II ではノーマルで 1.05 kg/mm^2 と最も低く、プラズマ溶射したもので 3.14 kg/mm^2 、サンダストを用いたものは 2.77 kg/mm^2 、GUH 材では 2.21 kg/mm^2 と減少を示した。

IV. 考 察

近時、陶材溶着用合金は多種市販されており、使用方法もほぼ確立され、特異な操作をしないかぎり陶材の溶着強度には問題はないように思われるが、それでもなお支台歯形成、咬合調整、設計の不備等による臨床的原因、技法的原因、使用材料選択時の原因等によって口腔内で破折およびき裂等を生じる症例が少なくない。

そこで合金と陶材界面の溶着強さについては、Lavine ら (1966)⁸⁾、Vickery ら (1968)⁹⁾ の曲げ試験、西川 (1977)¹⁰⁾ の剝離試験、渡辺 (1970)²⁾ の引張り試験、Shell ら (1962)¹¹⁾、森 (1978)¹²⁾ はせん断試験により、また Silver ら (1961)¹³⁾、坂口 (1975)¹⁴⁾ は臨床歯冠形態のもので行っているが、これらの実験から得た成績を総括し溶着に関係があると思われる因子について検討を加えたところ以下の考察を行うことができる。

一溶着用合金と陶材について

本実験において、まず陶材溶着用合金と、溶着用陶材の選択から始めた理由は、メーカーにより使用法の差があるということと、合金成分が違っていること、また陶材によって熱膨張率に差があり、組合せによって溶着強度に大きな差が出てしまうということを考えたためである。Fig. 1 の熱膨張測定機により Fig. 2 という結果が出たが、Jonston ら (1967)¹⁵⁾、保母 (1965)¹⁶⁾ は合金と

Fig. 9 Autograph IS-2000 of load machine

Fig. 10 Shear test

Table 3 Results of shear test

	Shear force (kg)	Shear strength (kg/mm ²)	Shear energy (kg·mm)	An area (mm ²)
A-1	105 $\begin{pmatrix} 112 \\ 98 \end{pmatrix}$	4.49	0.514	1333.2
A-4	130 $\begin{pmatrix} 132 \\ 128 \end{pmatrix}$	5.11	0.319	1016.4
B-1	35 $\begin{pmatrix} 42 \\ 28 \end{pmatrix}$	1.61	0.062	166.2
B-2	80 $\begin{pmatrix} 80 \\ 80 \end{pmatrix}$	3.09	0.126	408.3
B-3	62 $\begin{pmatrix} 64 \\ 60 \end{pmatrix}$	2.79	0.161	322.1
B-4	62 $\begin{pmatrix} 64 \\ 60 \end{pmatrix}$	2.91	0.164	445.6
C-1	24 $\begin{pmatrix} 24 \\ 24 \end{pmatrix}$	1.05	0.026	73.7
C-2	77 $\begin{pmatrix} 82 \\ 72 \end{pmatrix}$	3.41	0.134	380.7
C-3	65 $\begin{pmatrix} 68 \\ 62 \end{pmatrix}$	2.77	0.126	348.7
C-4	50 $\begin{pmatrix} 52 \\ 48 \end{pmatrix}$	2.21	0.081	226.3

A : Jelster B : Wiron S C : Gemini II
1 : Without 2 : Plasma 3 : Sundust 4 : GUH

Fig. 11 Shear test
A : Jelster B : Wiron S C : Gemini II
1 : Without 2 : Plasma 3 : Sundust 4 : GUH

陶材の熱膨張率は一致させるべきであるが、実際には合金のほうが陶材よりやや大きくなっており、そのために陶材に圧縮力が加わり溶着力が増すと述べている。

圧縮力による結合は、合金に陶材を溶着したものを室温まで冷却したときに、熱膨張の差だけ合金が余分に収縮することにより、合金が陶材を締めつける力が働くために生じる。Vickery ら (1968)⁹⁾ は溶着力のうち圧縮力は全体の 68% を占めると述べているが、O'Brien ら (1965)¹⁷⁾ および Ryge (1965)¹⁸⁾ は熱膨張係数の違いは応力が増加し、結合を破壊すると述べ、また野口 (1969)¹⁹⁾、Nielsen (1972)²⁰⁾ らは熱膨張係数の差は約 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内であるのが良いとしている。

—機械的結合について—

これは、合金表面の凹凸に陶材が嵌入して嵌合効果が行われるものである。平安ら (1969)²¹⁾、川原 (1971)²²⁾ の SEM による実験報告、Lavine ら (1966)⁸⁾、吉田 (1979)²³⁾、野口 (1976)²⁴⁾ の報告も、合金表面の粗造化が機械的結合を大きくすると述べている。後にのべるプラズマ溶射はこの機械的結合によるところが大きいものである。

—化学的結合について—

これは酸化や還元反応、共有結合、イオン結合および金属結合などによるもので貴金属系合金については、土屋ら (1975)²⁵⁾ が Sn や In が加熱により表面に析出し、

酸化物を生成し結合に関与しているとし Sn を特に重視している。

Ni-Cr 系合金については, Be, Mo, Si, Al, Fe などが添加されているが²⁷⁾, これのみではなく Ni や Cr も非常に酸化しやすく武井ら (1972)²⁶⁾ によると NiO_2 といったような酸化物が容易に生成され, 酸化膜がある程度の厚さに達すると Cr のみが酸化すると述べている。

—プラズマ溶射, 火炎溶射について—

これは非常に高温の非酸化熱源を使って, 種々の粉末材料 (ニッケル, アルミナ) およびジルコニア系陶材を比較的低温 (200°C) に保たれたメタル・コーピングの表面に, プラズマフレーム中のアルゴンガスによって, マッハ 1~2 のジェット気流で加速し吹きつける技法である。今回はこれの二次溶射, すなわちジルコニア系陶材を省いているが, 一次溶射被膜は母材金属の粗面に入って機械的に結合するとともに, 熔融粒子が母材表面に超接近して, ファンデル・ワールスの結合を示すともいわれている。

これにより歯冠形態試料のメーカー指示による焼成と, プラズマ溶射の比較では 45° 舌側方向荷重においての破折強度はほぼ同程度の 140 kg である。しかし破折までの仕事量 (エネルギー) は, はるかにプラズマ溶射の方が大きい。また円柱ロッドによる打ち抜き試験でも高い値を示している⁷⁾。

しかしながらこのプラズマ溶射を行うためには, 大規模な設備と費用が必要であり, さらにそのジェット音による騒音の遮断設備が必要となり普及が妨げられている。

そこで金属面に高融化合物材料を溶射する技法には, このプラズマ式のほかに電気式, ガス式などがあるが, われわれは以前よりこのプラズマ溶射法に準ずるものとして, ガス火炎溶射法に着目し種々実験を重ねて臨床に適用しているが, まだ多くの面で検討する必要があると思われる。

V. 結 論

歯科用陶材溶着用合金と陶材の溶着における強度, 溶着機構をより明らかにし, 溶着技法の確立および検索を目的として円柱ロッドに陶材を焼成した試料を作製し, Pd-Ag 系合金, Ni-Cr 系合金, 陶材, ボンディングエージェンツ材, プラズマ溶射を用い, せん断試験を行った結果は,

1. Pd-Ag 系合金ではノーマルよりも, GUH 材を用いたものが高い値を示した。
2. Ni-Cr 系合金では, ともにプラズマ溶射群が最も強度が高く, ついでサンダスト, GUH 材の順でノーマルが最も低かった。
3. Pd-Ag 系合金は Ni-Cr 系合金よりもともに高い溶着強さを示した。

なお, 本論文の要旨は日本補綴歯科学会, 東北・北海道支部学術講演会 (1983 年 5 月 28 日, 於会津若松市) にて発表した。

文 献

- 1) 保母須弥也: オーラルリハビリテーション, 466~527, 医歯薬出版, 東京, 1969.
- 2) 渡辺嘉一: 貴金属焼付け陶材の溶着に関する研究, 歯学, 58 (1): 1~32, 1970.
- 3) 小森富夫, 北上徹也, 坂口邦彦, 澤村直明, 他: 非貴金属系合金による陶材溶着鑄造冠についての研究補遺, その 1. 埋没材の硬化および熱膨張と鑄造体の適合精度, 歯科医学, 40 (4): 572~578, 1977.
- 4) 北上徹也, 坂口邦彦, 澤村直明, 久保一慶, 他: 非貴金属系合金による陶材溶着鑄造冠についての研究補遺, その 2. 蠟型採得時のプラスチックスパーサーと鑄造体の適合精度, 歯科医学, 41 (2): 366~372, 1978.
- 5) 坂口邦彦, 伊藤 仁, 武井栄芽, 北村修一, 他: 非貴金属系合金による陶材溶着鑄造冠についての研究補遺, とくに陶材溶着過程における変形について, 北海道歯科医師会誌, (36): 1~5, 1981.
- 6) 坂口邦彦, 伊藤 仁: 陶材溶着用 Ni-Cr 合金, その鑄造精度および陶材溶着について, 歯科技工別冊, 26~40, 1980.
- 7) 坂口邦彦: ニッケル・クローム合金による陶材溶着鑄造冠の臨床, 特にプラズマ溶射を中心に, 歯界展望, 53 (1): 101~116, 1979.
- 8) Lavine, M.H. and Custer, F.: Variables Affecting the Strength of Bond between Porcelain and Gold, J. dent. Res., 45 (1): 32~36, 1966.
- 9) Vickery, R.C. and Badinelli, L.A.: Nature of Attachment Forces in Porcelain—Gold Systems, J. dent. Res., 47 (5): 683~689, 1968.
- 10) 西川 誠: ポーセレン焼付け用合金の熱処理前後における表面構造の変化について, 歯学, 65 (1): 91~107, 1977.
- 11) Shell, J.S. and Nielsen, J.P.: Study of the Bond between Gold Alloys and Porcelain, J. dent. Res.,

- 41 (6) : 1424~1437, 1962.
- 12) 森 純基 : 陶材焼付用パラジウム-銀合金に関する研究 (第1報) 焼付強さ, 齒理工誌, 19 (47) : 159~167, 1978.
- 13) Silver, M., Klein, G. and Howard, M.C. : An Evaluation and Comparison of Porcelains Fused to cast Metals, J. pros. Dent., 10 (6) : 1055~1064, 1960.
- 14) 坂口邦彦 : ポーセレンクラウンの衝撃的および静的荷重時のひずみについて, 齒科医学, 38 (2) : 136~164, 1975.
- 15) Jonston, J.F., Mumford, G. and Dykema, R.W. : Modern Practice in Dental ceramics, 157~160, W.B. Sanders Co., Philadelphia, 1967.
- 16) 保母須弥也 : 金属焼付ポーセレン, 医歯薬出版, 東京, 1965 (第1版).
- 17) O'Brien, W.J. and Ryge, G. : Contact Angles of Drops of Enamels on Metals. J. pros. Dent., 15 (6) : 1094~1100, 1965.
- 18) Ryge, G. : Current American Research on Porcelain-Fused-to-Metal Restorations, Internat. dent. J., 15 (3) : 385~392, 1965.
- 19) 野口八九重 : 今日の齒科医療金合金, 齒科評論, (324) : 41~53, 1969.
- 20) Nielsen, J.P. and Tuccillo, J.J. : Calculation of Interfacial Stress in Dental Porcelain Bonded to Gold Alloy Substrate, J. dent. Res., 51 (4) : 1043~1047, 1972.
- 21) 平安亮造, 自見 忠, 谷口英明, 舛田耕二, 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) : 184~188, 1969.
- 22) 川原春幸 : 金属焼付陶材について, 歯界展望, 38 (5) : 745~755, 1971.
- 23) 吉田隆一 : 金属焼付ポーセレンのフッ酸処理, 補綴臨床, 9 (2) : 105~113, 1976.
- 24) 野口八九重 : 金属焼付ポーセレンの表面処理, 補綴臨床, 別冊, 25~39, 1976.
- 25) 土屋輝彦, 西川 誠, 増井一裕 : 金属と陶材との焼付時両者溶着界面における2, 3成分の挙動に関する研究 (第II報), 日歯保誌, 18 (2) : 198~205, 1975.
- 26) 武井 厚, 新居和嘉 : 80Ni-20Cr 合金の初期酸化層の形成過程, 日本金属学会誌, 36 (9) : 853~859, 1972.
- 27) 坂口邦彦, 伊藤 仁, 北村修一 : メタルボンド用非貴金属合金の功罪, 歯界展望, 58 (1) : 77~91, 1981.
- 28) 福住峯行 : パラジウム系陶材溶着用貴金属合金の表面処理条件が陶材溶着界面に及ぼす影響, 齒科医学, 43 (1) : 65~111, 1980.
- 29) 澤村直明 : 非貴金属陶材溶着用合金と陶材とのせん断溶着強度に関する実験的研究, 齒科医学, 44 (6) : 752~778, 1981.