原著論文

陶材焼付用合金と陶材との接合に関する研究

—種々の焼付用合金について—

井上 邦子 寺田 善博

Study on Adherence Between Porcelain and Alloys

— Various Alloys for Porcelain Firing —

Kuniko Inoue and Yoshihiro Terada

Abstract : This investigation compared the effects of types of alloy on the bond strength of the porcelain fused to metal complex, by using a shearing test method.

Eight commercial alloys (Au-Pt-Pd, Au-Pd, Pd-Ag, Pd, Ni-Cr (2 types), Co-Cr, Ti) and two porcelain brands were chosen in this study.

The highest values were found in the Co-Cr alloy samples. The bond strengths of the Ti samples were recorded medium values.

Diffusion profiles of elements of those alloys and porcelain which existed at the interface between metal and porcelain were obtained by using the scanning electron microscope (SEM) and the X-ray microanalyser (XMA).

High amounts of tin were found at the interface between metal oxide and porcelain in the case of Ni-Cr alloys.

Key words : dental porcelain, precious metal, nonprecious metal, Ti, bond strength

I. 緒 言

陶材焼付金属冠は、審美性、生体適合性の良い陶材と機械的強度が大きい金属を合わせた優れた修復物である。

陶材焼付用合金として、主に Au を 80% 前後含む Au-Pt-Pd 系貴金属合金が使用されており、陶材との接合強さや接合機構に関しては、すでに多くの報告があ

る。それらの報告では、合金中の微量元素である Sn, In, Fe が選択的に酸化されて、その酸化物が接合に寄与していると唱えている¹⁻⁷⁾。

しかし、このような高カラットの金合金では、ロングスパンのブリッジのような大きな補綴物の場合、比重が大きく、たわみやすいため、強度的には満足できる材料とはいえない。

そのため、低カラット金合金、パラジウム合金、ニッケルクロム合金、コバルトクロム合金等も使用されているというのが現状である。

その中でも、ニッケルクロム合金は、金合金に比較して機械的に優れた性質を持ち、比重が小さく低価格であるという理由から頻繁に使用されるようになり、陶材と

九州大学歯学部歯科補綴学第一講座
1st Department of Prosthetic Dentistry, Faculty of
Dentistry, Kyushu University
平成2年12月10日受付

表 1 使用合金の組成 (w%)

	Au	Pt	Pd	Ag	In	Fe	Ir	Sb	その他
A	77.3	9.8	8.9	1.2			0.1		2.7
B	40.0		47.0		9.0	3.0			1.0
C			60.0	28.0	6.0				6.0
D			81.0		6.0			9.0	4.0

	Ni	Co	Cr	Mo	Ti	その他
E	59.0		>20.0	<15.0		6.0
F	73.0		12.0	10.0		5.0
G		62.0	32.0	4.0		2.0
H					99.7	0.3

表 2 使用陶材の焼成スケジュール

	乾燥 (分)	焼成開始温度 (°C)	昇温速度 (°C/分)	焼成温度 (°C)	大気/減圧 (cmHg)
N社製 O1	2~5	700	55	940	72~76
O2	2~5	700	55	900~920	72~76
B	2~5	500~700	45~55	800~920	72~76
O社製 O	2	600	22~23	760	70
B	2~4	600	22~24	760	70

の接合についての研究報告も多い⁸⁻²¹⁾。しかし、今なお接合機構に関しては不明な点が多く残っている。そこで今回は、現在使用されている種々の陶材焼付用合金と陶材との接合強度および接合様式を総括的に再確認するために、市販のプレシヤス系合金 1 種、セミプレシヤス系合金 3 種、ノンプレシヤス系合金 3 種および耐食性、生体適合性に優れた歯科用新素材として近年注目されている Ti と陶材との接合強度を測定し、界面の走査電顕像観察と X 線マイクロアナライザーによる元素分析の結果を合わせて比較検討した。

II. 材料と方法

1. 実験材料

実験材料として、陶材焼付用 Au 合金 1 種類、Pd 系合金 3 種類、Ni-Cr 系合金 2 種類、Co-Cr 系合金 1 種類、さらに Ti (JIS 2 種) の計 8 種類の合金を用いた。使用した合金の組成は表 1 に示す。

2. 実験方法

研磨を考慮し、30.5×4.2×1.5 mm のサイズのアクリル板を 120 枚作製し、10 枚ずつリン酸塩系埋没材で埋没し、100°C で 60 分、400°C で 120 分、700°C で 60 分加熱焼却後、アルゴン雰囲気中で鍛造した。試験片は鍛造

後、# 120, 400, 800 の耐水研磨紙を用いて順次研磨し、最終的に寸法が、30×4×1.3 mm となるように調整した。

なお、Ti については、厚さ 1.5 mm の金属板を切り出して所定の寸法にし、研磨は他の試料と同様に行った。

試験片はおのおののアセトン中で超音波洗浄し、乾燥後、試験片中央にオバークポーセレンを 4×5×0.3 mm に焼成し、さらにボディポーセレンを合わせて厚さ 2 mm になるように焼き付けた。金属と陶材の接合面積は 20 mm² とした。陶材の焼成スケジュールを表 2 に示した。

1) 剪断試験

試験片と剪断試験用治具と組合せて、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min にて剪断荷重を測定した。おのおのの合金について平均値を求め t 検定により危険率 1% および 5% における有意差を調べた。

2) XMA による金属-陶材界面付近における元素挙動の分析

剪断強度測定用の試料を、おのおのの合金について 1 枚ずつ抜き取って断面をとり、常温重合レジン材料に包埋し、琢磨用アルミナ懸濁液 (粒度 0.3 μm) を用いたバフ研磨までを行い、カーボン蒸着をして、SEM 像観察および XMA による諸元素の線分析を行った。線分析については、波長分散型 XMA を用いて、SEM 像によっ

図 1 剪断試験の結果

	A							
B		B						
C			C					
D	**	*	**	D				
E	**	**	**	**	E			
F	**	**	**	**	**	F		
G	**	**	**	**	**		G	
H	**		**		**	**	**	

** 危険率1% で有意差あり
 * 危険率5% で有意差あり
 有意差なし

図 2 有意差の検定 (t-test)

図 3 試料 A の陶材—合金界面近傍の線分析結果

図 4 試料 A の陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性 X 線像 (Au, Pt, Ag, Si, Al, K, Sn)

て判別した。界面近傍 30 μm を 1 μm ずつステージを動かして点分析を行って求めた。

また、剪断試験後の剝離した陶材側に付着した酸化膜を調べるために、剝離界面の SEI を撮り、さらに XMA

によって諸元素の面分析を行った。

III. 結 果

1. 剪断試験

金属-陶材間の剪断強さの測定値を図 1 に示した。測定値間の有意差について図 2 に示した。

2. XMA による金属-陶材界面付近の元素挙動について

1) 合金 A について

界面付近の元素挙動について、XMA によって分析した結果を、線分析は図 3 に、剝離陶材面の面分析を図 4 に示した。なお、線分析図の縦軸は任意のスケールとした。

Au, Pt は界面より陶材に向かって拡散しているのが認められる。Pd は界面において著しく減少しており、拡散は認められなかった。陶材中の界面付近において Al の偏析が認められた。

剝離陶材面に、Au, Pt, Pd, Ag は検出されなかった。

2) 合金 B について

XMA の分析結果を、図 5, 6 に示した。

Au の陶材中への拡散が認められた。

Pd および In は界面付近において著しく減少しており拡散は認められなかった。

Fe は、合金中の界面付近において偏析し、1 度減少

図 5 試料 B の陶材-合金界面近傍の線分析結果

図 6 試料 B の陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性 X 線像 (Pd, In, Fe, Si, Al, K, Sn)

して、界面において再び増加した。

陶材中の界面付近において Al および Sn の偏析が認められた。

剝離陶材面に、Fe が点在していた。Au, Pd, In は検出されなかった。

3) 合金 C について

XMA による分析結果を、図 7, 8 に示した。

すべての元素が互いに拡散し合っていた。元素の偏析は認められなかった。合金中にも Sn が存在した。

剝離陶材面において In がかなり多く検出された。Pd, Ag は、わずかに点在して検出された。

4) 合金 D について

XMA による分析結果を、図 9, 10 に示した。

Pd, Si は、界面において急激に減少しており、拡散は認められなかった。

Sb, In が界面付近において、わずかに偏析していた。

剝離陶材面において Sb, In が検出された。Sb と In の分布領域は、ほとんど同様であった。Pd はわずかに点在していた。

5) 合金 E について

XMA による元素分析結果を、図 11, 12 に示した。

界面において、Sn が著明に偏析していた。Si の偏析はわずかであった。Si と Al は合金中にも存在した。

剝離陶材面において Ni, Cr が検出された。Cr の分布領域は、Ni に比較して広がった。

6) 合金 F について

XMA による元素分析結果を、図 13, 14 に示した。

界面において、Sn の偏析が明らかに認められた。その

図 7 試料 C の陶材—合金界面近傍の線分析結果

図 8 試料 C の陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性 X 線像 (Pd, Ag, In, Si, Al, K, Sn)

他の元素の偏析は認められなかった。Si, Al は、合金中にも存在した。

剝離陶材面において Ni, Cr が検出された。Ni と Cr の分布領域は同じであったが、Cr の検出範囲の方が Ni

に比較して広がった。

7) 合金 G について

XMA による元素分析結果を、図 15, 16 に示した。

界面付近の陶材中に、Al と K の偏析が認められた。その他の元素については、特別な挙動はみられなかった。

剝離陶材面に、Co と Cr が検出された。Cr の方が Co に比べると、広い範囲に分布していた。

8) 合金 H について

XMA による元素分析結果を、図 17, 18 に示した。

元素の偏析等の特別な挙動は認められなかった。合金中、および陶材中の元素は、界面付近において速やかに減少しており、拡散はほとんど生じていなかった。

剝離陶材面において、Ti が広く一面に分布していた。

図 9 試料 D の陶材-合金界面近傍の線分析結果

VI. 考 察

1. 剪断試験

接合強度を測定するために、現在までにあらゆる方法が試みられてきた²²⁻²⁷⁾が、試験法によって応力のかかり方はさまざまであり、どの試験法が良いかということは、断言することはできない。臨床的には界面にかかる応力は、ケースによって多種多様であり、ブリッジの場合などは、合金の硬さや曲げ強さも大きな要因となる。

今回の実験では、Co-Cr 系、Ni-Cr 系合金の接合強度が高く、それに反して Au 系、Pd 系は低いという結果となった。その原因として、まず合金の硬さが考えられ

図 10 試料 D の陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性 X 線像 (Pd, Sb, In, Si, Al, K, Sn)

る。実験に用いた合金の性質を表3に示した。これより、接合強度と合金の硬さが関連しているということがわかる。

また、Au系とPd系合金では、界面に多くの気泡が存在していたが、Pdは融解時に水素、酸素、窒素、炭素等のガスを吸収しやすいために、Pdの含有量が多い合金はポーセレン焼成後の冷却時にガス放出が起こることによって、気泡を可及的に少なくするため、合金Aについて、1,000°Cで10分間ディギャッシングしたものについて、同様の剪断試験を行った。その結果、接合強度は51.5 kg/cm²であり、ディギャッシングを行わなかったものとの間に有意差は認められず、界面を観察したところ、気泡はやはりかなり存在した。M. Walterは、パラジウム銀合金や合金と陶材の界面の気泡は結合力に対してマイナスの影響は与えていないと報告している²⁸⁾。しかし、気泡の少ないノンプレシャス系の接合強度が大きく、気泡の多いプレシャス系合金では接合強度が低いという結果から、接合強度に気泡が影響することが考えられる。気泡が多いことによって陶材と合金の接合面積が小さくなったためということも考えられるが、表面の研磨等の処理を統一しても、熱処理によって金属間化合物などの影響で表面あらさがおのおの合金で異なるため、機械的嵌合の効果も接合のための重要な要因となり解釈を複雑にしている。

系列の異なる合金の接合機構は全く異なるため、単純に接合強度を比較することは危険である。しかしながら、実際に臨床で使われている合金は多岐にわたって

り、どういう応力がかかりやすい場合に、どの合金を使用すべきかの示唆にはなると思われる。

今回の剪断試験の結果より、剪断力の加わる部分に使用する場合には、強度のみから考えると、Ni-Cr系合金やCo-Cr系合金が適しているといえる。しかし、操作

図 11 試料Eの陶材-合金界面近傍の線分析結果

図 12 試料Eの陶材側剝離面の二次電子像(SEI)と面分析による特性X線像(Ni, Cr, Si, Al, K, Sn)

性の困難さや金属アレルギーなどの欠点も有しているため、積極的に使用することには問題がある。

Ti については、まず他の合金試料と条件を一定にするために、同一の陶材を用いて焼き付けたが、焼成の段

階で、陶材は破碎し、剪断強度の測定は、不可能であった。

これは、Ti が 882°C に変態点を持ち、この温度において膨張係数が急激に変化するためと思われる。そこで、焼成温度が低く (760°C)、熱膨張係数が純チタンに近い陶材を用いて剪断強度を測定したところ、図 1 に示すように、プレシヤス系合金と、セミプレシヤス系合金に匹敵する値が得られた。

また、Ti は高温で酸化されやすく、表面に厚い酸化層を生成し、接合に対してマイナスの要因となるといわれている^{29,30)}が、今回の実験においても、剝離陶材面には Ti が広く分布しており、界面に酸化物が多く生成されていることが考えられる。今後、表面処理や、焼成雰囲気についての検討が必要である。

Ni-Cr 合金については、今回の実験では、2 種の合金を用いたが、両者とも、陶材中の界面付近において、Sn の偏析が認められた。

第 82 回日本補綴歯科学会学術大会において、Ni-Cr 合金と陶材との接合に対する Sn メッキの効果について報告したが³¹⁾、Sn メッキ由来と思われる Sn の偏析域より、陶材側に、Cr の偏析がみられた。また、今回の実験において、2 種の Ni-Cr 合金ともに剝離陶材面において、Cr が Ni より広い範囲に分布しており、以上の結果より、合金の最表層には、界面においては Cr_2O_3 が生成されていると思われる。このことは、80 Ni-20 Cr 合金への Si の添加はくり返し酸化による酸化寿命を著しく改善するが、これは酸化層の構造と関連しており、Si を

図 13 試料 F の陶材—合金界面近傍の線分析結果

図 14 試料 F の陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性 X 線像 (Ni, Cr, Si, Al, K, Sn)

図 15 試料Gの陶材—合金界面近傍の線分析結果

図 17 試料Hの陶材—合金界面近傍の線分析結果

図 16 試料Gの陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性X線像 (Co, Cr, Si, Al, K, Sn)

添加した合金は Cr_2O_3 のみの酸化層を形成するという Hickman の報告を支持していると考えられる³²⁾。また、渡辺らは、比較的 Cr が多く Mo も多い Ni-Cr 合金で

は、合金と陶材との反応中間層に存在する主要酸化物は Cr 酸化物であり、平衡解離酸素分圧の比較的高い SnO_2 を還元して、Cr が酸化すると報告している^{33,34)}。しかし、

図 18 試料Hの陶材側剝離面の二次電子像 (SEI) と面分析による特性X線像 (Ti, Si, Al, K, Sn)

表 3 合金の物理的性質

	融点(°C)	ビッカース硬さ(HV)	引張強度(kg/mm ²)	伸び(%)	比重(gr/cm ³)
A	1,260~1,150	200~240	66~77	11~12	18.0
B	1,210~1,280	247~248	64~65	6~7	13.7
C	1,150~1,290	250	77~81	20~23	11.7
D	1,232~1,304	189	66	20	10.7
E	1,290	290~300	55	2	8.0
F	1,290	275	70	3.5	8.3
G	1,275~1,295	275	62.9	>5	8.4
H	1,675	300	23.8	54	4.5

製造会社の公表した数値を引用した

この酸化還元反応の接合への関連については、言及されていない。

水素還元雰囲気中において、Ni-Cr 合金に陶材を焼き付けると接合強度が上がると報告した³⁵⁾、陶材中の SnO₂ は、雰囲気中の H₂ によって還元されて、ほとんど Sn になっていた。合金表面に、通法の陶材焼成で生成されるような酸化層を介在せずに金属と陶材が直接接しており、しかも酸素分圧が極端に低い環境のもとで酸化還元反応が進んだことで化学的接合が強まり、結果的に接合強度が向上したことが考えられる。この時反応に関与している可能性が高いのは Cr と SnO₂ であろう。さらに Cr₂O₃ が Al₂O₃ と互いに全率固溶するため、Cr の陶材中への拡散が進んで接合が強固になったと思われる。

前回の報告³¹⁾では、Sn メッキの場合、接合強度に向上がみとめられたが、Cr の挙動を考慮してみると上に述べ

たことと関連があると考え、Sn と Cr の反応についてさらに検討を重ねるつもりである。

V. 結 論

市販のプレシャス系合金 1 種、セミプレシャス系合金 3 種、ノンプレシャス系合金 3 種、および純チタンの計 8 種類の陶材焼付用合金と陶材との接合強度を測定し、界面の元素分析を行い、以下の結果を得た。

1. 剪断試験の結果、陶材との接合強度は、Co-Cr 系合金において最大値を示し、Pd-Ag 系合金において最小値を示した。

2. Co-Cr 系合金と Ni-Cr 系合金間に有意差はなく、Au-Pt-Pd 系合金と Au-Pd 系合金と Pd-Ag 系合金間に有意差はなかった。

3 Ti は Au-Pd 系および Pd 系と有意差はなく、陶

材との接合強度はこれらに匹敵した。

4. Au-Pt-Pd 系, Au-Pd 系, Pd-Ag 系, Pd 系では, 剥離陶材面に金属酸化物はほとんどみられず, 界面に気泡が多く存在したが, Ni-Cr 系, Co-Cr 系, Ti では, 剥離陶材面に金属酸化物がかなり多く認められ, 界面の気泡は少なかった。

5. Ni-Cr 系において, 合金との界面付近の陶材中に Sn の偏析が存在した。

本論文の要旨は, 第 84 回日本補綴歯科学会学術大会 (平成 2 年 10 月, 大阪) において発表した。

試料作製に協力して頂いた村上研究所に感謝致します。

文 献

- Shell, J.S. and Nielsen, J.P. : Study of the bond between gold alloys and porcelain, *J Dent Res*, 41 : 1424~1437, 1962.
- 岩間英仁 : 貴金属と陶材の焼付強さ 第 2 報 鉄, インジウム, スズの影響, *歯理工誌*, 17 : 11~18, 1976.
- Anusavice, K.J., Horner, J.A. and Fairhurst, C.W. : Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. I. Precious alloys, *J Dent Res*, 56 : 1045~1052, 1977.
- 宮川行男 : 金属陶材焼付界面における X 線回折 第 2 報 Fe, In, Sn を添加した 88% Au 陶材焼付用合金の金属表面酸化物, *歯理工誌*, 19 : 15~27, 1978.
- Stewart, G.P., Maruso, D. and Schmidt, J.R. : Topography and distribution of trace surface metal (Sn, In) on alloys for porcelain-metal restoration. Influence of surface treatments, *J Dent Res*, 57 : 237~243, 1978.
- Ohno, H. Kanzawa, Y. and Kawashima, I. : Structural study of oxidation zones on the gold alloys for porcelain bonding containing small amount of In and Fe, *Dent Mater J*, 3 : 36~48, 1984.
- Nakajima, H. : Fundamental study on porcelain-fused-to-metal, High-temperature oxidation behavior of Sn and In in gold alloys under various oxygen partial pressures, *Dent Mater J*, 4 : 153~174, 1985.
- 小司裕昭 : 賤金属合金と陶材との焼付強さ 第 2 報 80 Ni-20 Cr 合金の焼付強さに及ぼす Mn, Mo, Si, Sn, Ta, Ti 添加の影響, *歯理工誌*, 18 : 217~230, 1977.
- Anusavice, K.J., Ringle, R.D. and Fairhurst, C.W. : Adherence controlling elements in ceramic-metal systems. II. Nonprecious alloys, *J Dent Res*, 56 : 1053~1061, 1977.
- Peter Williams, T.R., Winchell, P.G. and Philips, R.W. : Dental porcelain/Ni alloy interface reactions and their effective prevention, *J Dent Res*, 57 : 583~591, 1978.
- 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 : 613~628, 1979.
- Carter, J.M., Al-Mudafar, J. and Sorensen, S.E. : Adherence of a nickelchromium alloy and porcelain, *J Prosthet Dent*, 41 : 167~172, 1979.
- Baran, G.R. : Phase changes in base metal alloys along metal-porcelain interface, *J Dent Res*, 58 : 2095~2104, 1979.
- 蟹江隆人 : Ni-Cr 系合金と陶材との溶着中間層に関する研究, *広歯誌*, 13 : 26~49, 1981.
- 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 : 98~115, 1982.
- 井上勇介, 堀部 隆, 岡本佳三ほか : 陶材焼付用ノンプレシヤス合金の EPMA および原子吸光分析, *歯材器*, 2 : 140~143, 1983.
- Baran, G.R. : Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys, *J Dent Res*, 63 : 76~80, 1984.
- Winkler, S. and Wongthai, P. : Increasing the bond strength of metal-ceramic restorations, *J Prosthet Dent*, 56 : 396~401, 1986.
- 本間久夫, 飯島一法 : 歯科用卑金属系合金に対する陶材の接合強さの改善に関する研究 接合体の界面組織, *東北歯誌*, 6 : 111~120, 1987.
- Pask, J.A. and Tomsia, A.P. : Oxidation and ceramic coatings on 80 Ni-20 Cr alloys, *J Dent Res*, 67 : 1164~1171, 1988.
- Baran, G.R. : Solution of Ni-Cr alloy oxides in an alkali alumino-silicate glass, *Dent Mater*, 4 : 354~359, 1988.
- Lubovich, R.P. and Goodkind, R.J. : Bond strength studies of precious, semiprecious, and nonprecious ceramicmetal alloys with two porcelains, *J Prosthet Dent*, 37 : 288~299, 1977.
- Chong, M.P., Beech, D.R. and Chem, C. : A simple shear test to evaluate the bond strength of ceramic fused to metal, *Aust Dent J*, 25 : 357~362, 1980.
- Barghi, N., McKeehan-Whitmer, M. and Aranda, R. : Comparison of fracture strength of porcelain-veneered-to high noble and base metal alloys, *J Prosthet Dent*, 57 : 23~25, 1987.
- Hammad, I.A., Goodkind, R.J. and Gerberich, W.W. : A shear test for the bond strength of ceramometals, *J Prosthet Dent*, 58 : 431~437, 1987.
- Mackert, J.R., Ringle, R.D., Parry, E.E. et al : The relationship between oxide adherence and porcelain-metal bonding, *J Dent Res*, 67 : 474~478, 1988.

- 27) Hammad, I.A. and Stein, R.S. : A qualitative study for the bond and color of ceramometals. Part 1, J Prosthet Dent, 63 : 643~653, 1990.
- 28) Walter, M. : Zur Porenbildung in der keramischen Verblendung von Palladium-Silber-Legierungen : Dtsch Zahnarztl Z, 43 : 145~149, 1988.
- 29) Adachi, M., Mackert, J.R., Parry, E.E. et al : Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6 Al-4 V alloy, J Dent Res, 69 : 1230~1235, 1990.
- 30) Kimura, H., Horng, C., Okazaki, M. et al : Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength, Dent Mater J, 9 : 91~99, 1990.
- 31) 井上邦子, 村上智子, 寺田善博ほか : 陶材焼付用 Ni-Cr 合金と陶材との接着について, 補綴誌, 33・82 回特別号 : 171, 1989.
- 32) 武井 厚, 新居和嘉 : 80 Ni-20 Cr 合金の高温酸化におよぼす Si 量の影響, 金属学会誌, 40 : 32~38, 1976.
- 33) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか : 焼付用非貴金属合金と陶材との界面における焼成時の反応について (Ⅱ), 歯材器, 8 : 667~677, 1989.
- 34) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか : 焼付用非貴金属合金と陶材との界面における焼成時の反応について (Ⅲ), 歯材器, 9 : 453~462, 1990.
- 35) 寺田善博, 平安亮造 : 水素雰囲気焼成による陶材と金属の接着について 第 1 報 歯科用陶材とニッケルクロム合金, 補綴誌, 34 : 186~190, 1990.