原著論文

接着性加熱重合型レジンの貴金属床義歯への応用

—表面改質法による改質表面構造と接着性—

小西 洋次 大野 弘機* 平井 敏博
越野 寿 石島 勉 遠藤 一彦*

Adhesion of Heat-curing Resin to Precious Metal Alloy Denture

—Surface Modification Method and Adhesive Ability—

Yoji Konishi, Hiroki Ohno*, Toshihiro Hirai,
Hisashi Koshino, Tsutomu Ishijima and Kazuhiko Endo*

Abstract : The present study was conducted to investigate the efficacy of surface modification methods for precious metal alloys, including Adlloy surface modification method, Type I, and Type II tin electroplating methods. The structures of modified surface having an effect on the adhesive ability of 4-META heat-curing resin and Au-Ag-Pd alloy were analyzed by ESCA in order to discuss the relationship between the surface structure and the adhesiveness.

The modified surfaces of the alloy showing high shear bond strength were composed of a flat pane covered with a Ga_2O_3 layer by the Adlloy method and jagged grains covered with SnO layer by the Type II tin electroplating method. On the other hand, the modified surface of the alloy with the Type I tin electroplating method showed no efficacy of adhesion and was composed of polygonal grains covered with an SnO_2 layer.

It was suggested that the differences of adhesiveness depended on the kind of oxide compounds promoted by each modification methods.

Key words : adhesive heat-curing type resin, surface modification method, precious metal, ESCA, SEM

I. 緒 言

金属床義歯はレジン床義歯に比較して多くの優れた点を有しているものの、従来より臨床において広く用いられている義歯床用レジンに金属との接着性がないために、接着境界部における着色や汚染が問題とされてきた。近年、接着性レジンが開発され、有床義歯補綴分野においては、

ニッケル・クロム合金やコバルト・クロム合金などの非貴金属合金床に対して、4-META系接着性レジンを使用することにより十分な接着性が得られ、金属床義歯の問題点であった金属とレジンのフィニッシングライン部における義歯の汚染や破損等の防止が可能になった¹⁻⁷⁾。しかし、非貴金属合金に比較して、適合性および耐食性などに優れ、生体に対する為害性も少ないとされている貴金属合金は接着剤に対しての活性が低く、義歯床用レジンとの優れた接着がなされず、金属床義歯を製作する上での問題となっている。この問題を改善するために、種々の貴金属表面処理方法が開発され、常温重合レジンに関しては、ほぼ十分な接着性が得られるに至った⁸⁻¹³⁾。しかしながら、義歯床用レジンとしては、従来より、加熱重合タイプが多く用いられており、常温重合タイプは加熱重合タイプに比較して理工学的性質が劣っているため、ほとんど使用されて

北海道医療大学歯学部歯科補綴学第1講座 (主任: 平井敏博教授)
*北海道医療大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 大野弘機教授)
Department of Removable Prosthodontics, Health Sciences University of Hokkaido School of Dentistry (Chief: Prof. Toshihiro Hirai)
*Department of Dental Materials Science, Health Sciences University of Hokkaido School of Dentistry (Chief: Prof. Hiroki Ohno)
平成8年9月30日受付

いない。したがって、補綴臨床の立場からも、加熱重合型レジンと貴金属合金との接着が望まれるところである。

われわれは、4-META 含有の加熱重合型接着性レジンと貴金属合金とを接着させるための有効な表面処理法を探索し、Adlloy 改質法 (Adlloy, 日本橋徳力社製) とスズ電析法 (クラエースミニ, クラレ社製) が有効であることを報告した¹⁴⁾。本研究は、Adlloy 改質法とスズ電析法による改質処理表面の差異について検討を加えたものである。

II. 実験材料および方法

1. 実験材料

被着合金として金銀パラジウム合金 (NEW PALLA GOLD, 金 12% パラジウム 20% 銀 55% 銅 10% その他 3%, 日本橋徳力社製) を用いた。また、被着合金表面には、以下に示す 3 種類の表面処理を施した。

1) Adlloy 改質法: 液状の Ga-Sn 合金 (Adlloy, 日本橋徳力社製) を、貴金属合金表面に擦りつけることにより、合金表面に一層の Ga と Sn の合金層を形成させる方法。

2) スズ電析法 I: クラエース MODEL-100 (クラエース MODEL-100, クラレ社製) を使用し、電析容器内での硫酸第一スズめっき浴によって、スズの結晶を合金表面に電気化学的に析出させる方法。

3) スズ電析法 II: クラエースミニ (クラエースミニ, クラレ社製) を使用し、電極先端の綿球に硫酸第一スズ水溶液を含ませて合金に通電させ、スズ (Sn) の結晶を合金表面に電気化学的に析出させる方法。

2. 実験方法

金銀パラジウム合金表面を鏡面に研磨した後、Adlloy 改質法、スズ電析法 I、スズ電析法 II の各表面処理法により合金表面を処理し、表面状態を走査電子顕微鏡 (走査電子顕微鏡 X-650・日立製作所製) および X 線光電子分光分析装置 (ESCA-850・島津社製) を用いて観察した。

X 線光電子分光分析装置 (ESCA) は、励起 X 線源 $AlK\alpha$ 線 (1,253.6 eV) を用い、加速電圧 7 kV、加速電流 30 mA、分析時の装置内真空度 $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-6}$ Pa の条件にて分析を行った。また、表面から深さ方向への分析を行うために、熱陰極形イオンガンを用い、加速電圧 2 kV、イオン電流 30 mA、真空度 5.0×10^{-4} Pa でアルゴンイオンエッチングを行った。なお、この条件でのエッチング速度は、純銀上で約 0.1 nm/sec である。また、帯電によるシフトの補正は、真空中の残留ガスに含まれる炭素化合物に由来する C 1s の結合エネルギー (285.0 eV) を基準として行った。

III. 結 果

スズ電析法 I およびスズ電析法 II を施した金銀パラジウム合金の処理表面を図 1 に示す。すなわち、スズ電析法 I においては均一な銀白色を呈しているのに対して、スズ電析法 II においては、不均一な黒色を呈していた。

走査電子顕微鏡による各表面処理法ごとの合金表面の SEM 像を図 2 に示す。なお、(a) は研磨したままで表面処理を行っていない合金表面であり、(b), (c), (d) はそれぞれ Adlloy 改質法、スズ電析法 I、スズ電析法 II により処理した合金表面である。また、(a) においては、鏡面研磨時に使用したアルミナ粒子によると考えられる線状の凹凸が観察され、(b) の Adlloy 改質後においては、比較的滑らかな表面形状が観察された。さらに、(c) のスズ電析法 I においては、合金表面に密集した多角形の粒子が、(d) のスズ電析法 II においては、微細なササの葉状の結晶が観察された。

金銀パラジウム合金に対して Adlloy 改質法を施した試験片を ESCA でアルゴンエッチングと分析を繰り返した。各々のエッチング時間における Ga 2p_{3/2} スペクトルを図 3 に示す。また、スズ電析法 I およびスズ電析法 II を施した試験片における各々のエッチング時間における Sn 3d スペクトルを図 4 に示す。スズ電析法 I、スズ電析法 II の低結合エネルギー側のピークは、Sn の金属状態を示している。金属状態よりも高結合エネルギー側のピークは、エッチングの進行に伴って強度が減少しており、それぞれ酸化物に由来するピークである。さらに、図 4 における両者の表層第一層目のスペクトルを重ね合わせた結果を、図 5 に示す。

IV. 考 察

接着性に直接関与する改質した金属表面の構造を解析することは、接着機構を解明する上で不可欠である。

Tin E.P. I Tin E.P. II
図 1 Surface modified by Type I Tin electroplating and Type II Tin electroplating method
スズ電析法 I, II による処理表面

図 2 SEM images of control (a), Adlloy method (b), Type I Tin electroplating (c), and Type II Tin electroplating (d)

走査電子顕微鏡による SEM 像 ($\times 3,000$)

(a) 研磨したまま, (b) Adlloy 処理, (c) スズ電析法 I, (d) スズ電析法 II

図 3 ESCA Ga 2 $p_{3/2}$ spectra obtained from specimen modified by Adlloy method
Adlloy 改質法における ESCA Ga 2 $p_{3/2}$ スペクトル

図 4 ESCA Sn 3d spectra obtained from specimens modified by Type I and Type II Tin electroplating methods

スズ電析法 I, II における ESCA Sn 3d スペクトル

図 5 Comparison of the Sn 3d spectra obtained from the first layers in Fig. 4

スズ電析法 I, II における表層 ESCA スペクトルの重ね合わせ

著者らは、4-META 系加熱重合型レジンと金銀パラジウム合金との接着試験片を用いた剪断試験を行い、各表面改質法により接着強度が大きく異なることを報告した (図 6, 7)。すなわち、図 6 に示す通り、重合直後において、スズ電析法 II により処理したものは、 249.9 kgf/cm^2 であったが、スズ電析法 I による表面処理では、 100°C の加熱によって表面改質効果が失われることが明らかになった。さらに、肉眼的所見として、スズ電析法 I により処理した試験片の表面は均一な銀白色を呈しており、一方、スズ電析法 II により処理した試験片の表面は不均一な黒色を呈していることを確認した (図 1)。スズ電析法 I は、スズ電析法 II と同様にスズ (Sn) の結晶を、合金表面に電気化学的に析出させるための方法であるにもかかわらず、両者の接着強度と処理表面の色が異なることの原因は、改質後の表面状態の差異にあると考えられる。そこで、本研究においては、スズ電析法 I とスズ電析法 II に加えて、貴金属との良好な接着性を得ることが可能な Adlloy 改質法による処理表面の差異を検討するために、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて、処理表面の形態的観察を行い、X 線光電子分光分析装置 (ESCA) を用いて、元素の化学結合状態を分析した。

走査電子顕微鏡による合金表面の SEM 像の観察結果から、Adlloy 改質法、スズ電析法 I およびスズ電析法 II により処理した合金表面は、各々の表面処理法によって全く異なった状態を呈していることが判明した。すなわち、Adlloy 改質法においては、比較的滑らかな表面形状が観察され、金銀パラジウム合金表面に液状の Ga-Sn 合金が拡散し、新たな合金層を形成することにより表面改質層を形成したものと考えられる。一方、スズ電析法 I およびスズ電析法 II においては、合金表面に Sn 電析層が形成されていた (図 2)。しかし、スズ電析法 I において合金表面に析出した粒子は、比較的滑沢な面により形成される多角形を呈しているのに対して、スズ電析法 II においては、複雑な表面形態を有するササの葉状の形態を呈していた。このことから、両者の表面形状の差異が接着性に影響を及ぼ

図 6 Shearing bond strength obtained from specimen made of 4-META heat-curing resin and Au-Ag-Pd alloy modified by each modification method (immediately after processing)¹⁴⁾
各表面処理方法による剪断強さ (重合直後)¹⁴⁾

図 7 Shearing bond strength obtained from specimen made of 4-META heat-curing resin and Au-Ag-Pd alloy modified by each modification method (water immersion for 5 days)¹⁴⁾
各表面処理方法による剪断強さ (浸漬 5 日後)¹⁴⁾

しているものと推測される。そこで、X 線光電子分光分析装置により、合金表面を構成する元素の化学結合状態と組成を検討することとした。なお、X 線光電子分光分析装置では、アルゴンイオンエッチングで合金表面を少しずつ削除して、エッチングと ESCA 分析を繰り返すことにより、1 nm 程度のごく薄い物質表面の元素の化学結合状態と組成を明らかにでき、さらに、物質表面から深さ方向における元素の状態分析が可能である¹⁵⁻¹⁸⁾。接着には、固体の極表面に存在する原子のみならず、表面から 1 nm 程度の層に存在する原子も接着剤の極性基との化学結合に関与すると推定されていることから¹⁹⁾、ESCA 分析は接着機構を解析するのに適した方法である。

X 線光電子分光分析装置 (ESCA) による図 3~5 の結果から、金属状態に対する酸化物状態の化学シフト (ΔE_B) を計測し、表 1 に示した。なお、表中には文献から引用し

表 1 Oxide shifts, ΔE_B in reference to the metallic state
金属状態に対する酸化物状態の化学シフト, ΔE_B

エネルギー レベル	ΔE_B の測定値			ΔE_B の文献		
	スズ電析 I	スズ電析 II	Adlloy	SnO ₂	SnO	Ga ₂ O ₃
Sn 3d	1.9	1.5	—	2.3 ^a	1.4 ^a	
G 2p _{3/2}	—	—	1.8			1.8 ^b

^a: 島津 ESCA データ集, ^b: Schön, 1973

図 8 Surface structure modified with each modification method
表面改質法と表面構造

た値を併記した²⁰⁾。Adlloy 改質法においては、改質後の合金表面は Ga₂O₃ で覆われていると考えられる。スズ電析法 I のシフトは 1.9 eV であり、SnO₂ 以外に SnO も混在していると考えられる。また、スズ電析法 II では、1.5 eV であり、ほとんどが SnO から構成されていると考えられる。なお、これらの酸化物被膜の厚さについては、Adlloy 改質法では、図 3 の結果から 2~3 nm と推定され、スズ電析法 I およびスズ電析法 II では、図 4 の結果から 5~6 nm と推定される。

これらのことから、Adlloy 改質法およびスズ電析法 II の優れた接着性は、図 8 に示すごとく、Ga₂O₃ および SnO の酸化物によってもたらされたものと推測された。

V. 結 論

貴金属表面改質法により得られる貴金属合金と、4-META 系加熱重合レジンの接着機構を検討することを目的として、走査電子顕微鏡および X 線光電子分光分析装置により、処理表面構造の分析を行ったところ、以下の結論を得た。

1. ESCA を用いた分析から、Adlloy 改質法により得られる合金表面は Ga₂O₃ により覆われていることが明らかになった。また、SEM による観察から、その表面は比較的平坦な構造を呈していた。

2. 優れた接着性を示したスズ電析法 II では、改質後の合金表面はササの葉状の粒子により構成されており、粒子表面は SnO を主体とする酸化物皮膜で覆われていた。

3. スズ電析法 II に比して、接着性の劣っていたスズ電析法 I では、改質後の合金表面は多角形の粒子により構成されており、粒子表面は SnO₂ を主体とする酸化物皮膜で覆われていた。

これらのことから、Adlloy 改質法、スズ電析法 I、スズ電析法 II によって得られる接着性の差異は、改質後の合金表面に形成される酸化物皮膜の性状によって左右されることが示唆された。

文 献

- 1) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治ほか. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 1 報 Finishing Line の断面形態が色素侵入に及ぼす影響. 補綴誌 22: 521-524, 1978.
- 2) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治ほか. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 2 報 新しい接着性レジンモノマー 4-META の Finishing Line への応用. 補綴誌 22: 525-531, 1978.
- 3) 佐々木三男, 安田 登, 茂木知治ほか. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 3 報 Finishing Line の断面形態について. 補綴誌 23: 356-360, 1979.
- 4) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治ほか. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 4 報 4-META coating system の臨床経過観察. 補綴誌 23: 361-366, 1979.
- 5) 佐々木三男, 安田 登, 茂木知治ほか. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 5 報 金属とレジンの接着が曲げ強さに及ぼす影響について. 補綴誌 24: 571-574, 1980.
- 6) 安田 登, 佐々木三男, 藍 稔. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 6 報 4-META dough system の臨床経過観察. 補綴誌 26: 223-227, 1982.
- 7) 安田 登, 佐々木三男, 篠ヶ谷竜哉ほか. Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について 第 7 報 4-META system の 5 年後の臨床経過観察. 補綴誌 29: 761-765, 1985.
- 8) 小島克則. SH 基を有する官能性モノマーの歯質および歯科用合金への接着に関する研究. 歯材器 5: 92-105, 1986.
- 9) 小島克則, 門磨義則, 今井庸二. トリアジンジチオン誘導体モノマーを利用した貴金属の接着. 歯材器 6: 702-707, 1987.
- 10) Tanaka T, Atsuta M, Nakabayashi N et al. Surface treat-

- ment of gold alloy for adhesion. J Prosthet Dent 60 : 271-279, 1988.
- 11) Ohno H. A new conversion method of metal surfaces for resin bonding—Conversion effects for pure metals in dental precious metal alloys—. Dentistry in Japan 27 : 101-108, 1990.
- 12) Ishijima T, Caputo AA, Mito R. Adhesion of resin to casting alloys. J Prosthet Dent 67 : 445-449, 1992.
- 13) Ohno H, Araki Y, Endo K. A new method for promoting adhesion between precious metals and dental adhesives. J Dent Res 71 : 1326-1331, 1992.
- 14) 小西洋次. 貴金属床義歯フィニッシングライン部漏洩防止に関する研究. 補綴誌 41 : 201-209, 1997.
- 15) 大野弘機, 松田浩一, 坂口邦彦. 新規購入の島津X線光電子分析装置. 東日本歯学誌 6 : 61-67, 1987.
- 16) 大野弘機, 遠藤一彦, 田辺道穂. ESCA を用いた微量試料の定量分析. 島津評論 47 : 97-101, 1990.
- 17) 大野弘機, 田辺道穂. ESCA による歯科用接着性レジンと合金との接着機構の解明. 島津評論 47 : 79-87, 1990.
- 18) Ohno H, Araki Y, Endo K. ESCA study on dental alloy surfaces modified by Ga-Sn alloy. J Dent Res 71 : 1332-1339, 1992.
- 19) 西山諄行. 表面の改質. 化学総説 44 : 1-6, 1984.
- 20) Schön G. Auger and direct electron spectra in x-ray photoelectron studies of zinc, zinc oxide, gallium and gallium oxide. J Electron Spect and Related Phenom 2 : 75-86, 1973.