原 著 論 文

多目的用途金合金の陶材焼付強さ

峯 勉 本村 一郎* 高橋 英和*

Bonding Strength between Universal Alloy and Dental Porcelain

Tsutomu Mine, Kazuo Motomura* and Hidekazu Takahashi*

Abstract : A new porcelain fused to a metal system consisting of a universal gold alloy and a low-firing porcelain for veneering was introduced with the idea that it is possible to fabricate all prosthetic appliances using only one alloy. However, the properties and bonding mechanism of this system have not been clarified. In this study, the bonding characteristics of the universal alloy and its porcelain were investigated. Three systems of the universal alloy and its porcelain and two conventional porcelain fusing to metal systems were selected. The bonding strengths were measured by a shear bond test ; fractured surfaces after the bond test and the interface between the alloy and the porcelain were observed using a scanning microscope and analyzed with an electric probe micro analyzer. The bonding strengths of the universal alloys ranged from 13.7 to 21.4 MPa. Moreover, porcelain segments remained on all fractured surfaces after the bond test and a tight interface between the alloy and the porcelain of the sectioned specimen was observed. The results suggested that usage of two universal alloys similar to a conventional porcelain fused to metal alloy is possible.

Key words : universal alloy, low-firing porcelain, bonding strength of porcelain fused to metal, shear bond strength, dental porcelain

I. 緒 言

従来、歯科用合金は補綴用途別に調整され、症例に応じて選択される。そのため、通常は臼歯部の全部鑄造冠と前歯部の陶材焼付鑄造冠では異なる合金を用いていた。実際の患者の口腔内に 20 種類以上の修復物が装着されていた例も報告¹⁾されており、口腔内において成分の異なる合金が接触することが考えられる。このような環境下では、修復物に局所的な電流が生じ、合金成分が溶解して腐食したり、溶解した金属元素によるアレルギー感作を引き起こす可能性がある²⁾。そのため、口腔内に使用する合金として

は、より生体安全性が高く、各種修復物に応用可能な合金の開発が望まれていた。

最近、インレーから金属床までのタイプ別金合金³⁾で定義される用途から、陶材焼付鑄造冠までの多目的な用途に適用可能とされる金合金（いわゆる多目的用途金合金もしくは高機能白金—金合金。以後、多目的用途金合金と記載する）と、これらの合金に合わせた専用低融焼付用陶材が各社から市販されている。多目的用途金合金は、陶材焼付用金合金でありながら黄金色を有し、多くはパラジウムを含有せず、従来の陶材焼付用金合金と比較して融点が高く、石膏系埋没材で鑄造可能とする特徴を有している。これら多目的用途金合金は、熱処理による時効硬化により ISO 規格の Type 3 もしくは Type 4 に相当する機械的性質を有し、熱膨張係数は $17\sim 18\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることが報告されている⁴⁾。また、多目的用途金合金の融解温度は $1,000\sim 1,100^{\circ}\text{C}$ であるため、焼成温度が $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ の専用低融焼付用陶材の使用が薦められている。しかしながら、多目的用途金合金とその専用低融焼付用陶材の焼付強さについてはいくつかの報告が散見される^{5~10)}ものの、従

昭和大学歯学部第一歯科補綴学教室（主任：川和忠治教授）

*東京医科歯科大学歯学部歯科理工学第一講座（主任：西村文夫教授）

The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Showa University (Chief : Prof. Tadaharu Kawawa)

*Department of Dental Technology 1, Faculty of Dentistry, Tokyo Medical and Dental University (Chief : Prof. Fumio Nishimura)

平成 10 年 1 月 31 日受付

来の陶材焼付金合金焼付用金合金と焼付用陶材の焼付強さと、各種の多目的用途金合金と専用低融焼付用陶材の焼付強さを比較した報告はほとんどない。

そこで、本研究では各種の多目的用途金合金とその専用低融焼付用陶材との焼付強さとその焼付機構を明らかにするために、焼付強さを既報¹⁾の圧縮せん断試験にて求め、破断面を観察するとともに、割断試料の金属と陶材焼付界面の観察を行い、従来の陶材焼付用金合金との比較検討を行った。

II. 材料および方法

1. 材料

1) 金属

陶材焼付用金合金は、多目的用途金合金として Carrara PdF (Elephant), Degunorm (Degussa), Mainbond EH (Heraeus) の3種類を、従来型金合金として Degudent H (Degussa), KIK Hard II (石福金属) の2種類を用いた。これら合金のメーカー表示の組成および融解温度を表1に示す。

2) 陶材

本研究では、メーカーが推奨する陶材焼付システムを使用し、その金合金と陶材の組合せを表2に示す(以下、Carrara PdFのシステムをCRR, DegunormのシステムをDGN, Mainbond EHのシステムをMBE, Degudent HのシステムをDGH, KIK Hard IIのシステムをKIKと略す)。

2. 方法

1) 陶材焼付用金合金鑄造試片の作製

透明アクリル板を10.0×10.0×1.0 mmに切り出し、鑄造用パターンとした。石膏系埋没材(クリストバライト, 松風; W/P=0.35)をDegunormとMainbond EHに、リン酸塩系埋没材(セラベストG, ジーシー; W/P=0.24)をCarrara PdF, Degudent H, KIK Hard IIに用いて、通法に従い埋没を行った。石膏系埋没材は練和開始

1時間後より200℃の電気炉で30分間、400℃の電気炉で30分間、700℃の電気炉で30分間加熱した。リン酸塩系埋没材は練和開始1時間後より200℃の電気炉で1時間、400℃の電気炉で1時間、800℃の(Degudent Hは850℃)電気炉で1時間加熱した。鑄造には電気炉融解遠心鑄造機(TS 3, Degussa)を用い、メーカー指示に従い炭素のつぼ内でCarrara PdFは1,230℃, 30秒間, Degunormは1,050℃, 30秒間, Mainbond EHは1,140℃, 30秒間, Degudent Hは1,350℃, 120秒間, KIK Hard IIは1,390℃, 30秒間, 融解係留したのち鑄造した。鑄造後、室温までリングを机上で放冷してから、鑄造体を取り出し、洗浄液(Niacid, Degussa)中に60秒間浸漬後水洗した。これらの鑄造試片を耐水研磨紙を用いて#600まで研磨し、平滑な面に仕上げた。

この表面をMainbond EHを除きアルミナサンド(PJ-S, ヨシダ)で、Mainbond EHでは125μmのシリカサンド(ヘラライト, Heraeus)でサンドブラスター(ペンシルジェットII, ヨシダ)を用いて試料間距離8 cm, 空気圧4 kg/cm²にて15秒間のサンドブラストを行った。Degunormでは酸化熱処理後にもう一度サンドブラストを、Mainbond EHでは洗浄液による洗浄を再度行った。

2) 鑄造試片への焼付用陶材の築盛, 焼成方法

鑄造試片を超音波洗浄器(Sonices, ヨシダ)にてアセトン中で10分間の洗浄を行った。

焼付用陶材の築盛, 焼成は、鑄造試片上に図1に示す手

表2 Combination of gold alloy and porcelain for metal fusing used in this study
本研究で用いた金合金と焼付用陶材の組合せ

Gold alloy	Porcelain	Mfg	Code of system
Universal alloy			
Carrara PdF	Carrara porcelain	Elephant	CRR
Degunorm	Deguceram gold	Degussa	DGN
Mainbond EH	Omega 800	Vita	MBE
Conventional alloy			
Degudent H	Deguceram	Ducera	DGH
KIK Hard II	VMK 68	Vita	KIK

表1 Gold alloys for porcelain fusing used in this study
本研究で用いた陶材焼付用金合金

Gold alloy	Mfg	Chemical composition								Melting range ℃
		mass %								
		Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Zn	In	Others	
Universal alloy										
Carrara PdF	Elephant	75.0	9.3		12.5		2.0		Rh, Ta, Ir	1,000~1,070
Degunorm	Degussa	73.8	9.0		9.2	4.4	2.0	1.5		900~ 990
Mainbond EH	Heraeus	70.0	8.5		13.4	7.5	0.6			895~1,010
Conventional alloy										
Degudent H	Degussa	84.4	8.0	5.0				2.5		1,100~1,210
KIK Hard II	Ishifuku	72.0	13.0	10.0	2.9				Sn, In, Ir	1,240~1,290

順で、焼付用陶材が直径 6 mm、厚さ 2 mm になるよう行った。陶材焼成には温度校正を行った陶材焼成炉 (AUSTROMAT 3001, DEKEMA) を用いた。

まず、鋳造試片表面中央部に直径 6 mm の穴を開けた厚さ約 0.1 mm のテープを貼付し、そこに Degcerum gold と Omega 800 ではボンディング陶材を、Carrara porcelain ではペーストオパークを、Deguceram, VMK 68 では粘稠度を小さくしたオパーク陶材を 1 層塗布してテープを除去した。これらを表 3 に示すメーカー指定の条件で焼成した。以後の陶材の築盛には内径 6 mm、厚さ 2 mm のテフロン・モールドを用いた。Carrara porcelain ではペーストオパークを、他の陶材ではオパークポーセレンをオパーク用練和液を用いて混和を行い、厚さ 0.2 mm に築盛、焼成後、ボディポーセレンをボディ用練和液を用いて混和を行い、厚さ 1.8 mm に築盛、焼成した。焼成収縮による形態の修正を行うため、前述のモールドを用いて、1 回の追加築盛、焼成を行った。追加焼成後、グレーズを行った。以後、鋳造試片に焼付用陶材を焼成したものを試

図 1 Preparation procedure for shear bond test specimen
焼付強さ試験片作製ステップ

験片と記載する。また、DNG においては焼成ごとに必ず洗浄液による超音波洗浄を行った。

3) 焼付強さの測定方法

完成した試験片の陶材側面が鋳造試片と垂直になっていることを、側方から万能投影機 (VD 16 型, ニコン) を用いて確認し、その部位をせん断試験における荷重部位とした。また、金属と陶材の焼付界面部の直交する 2 方向の直径をノギス (CD 6" S, 三金工業) を用いて測定し、焼付面積を求めた。この試験片を内径 20 mm、高さ 10 mm のアクリルモールド中央部に、位置決め用の治具を用いて金属と陶材の焼付界面がアクリルモールド上面と一致するように常温重合レジン (Para-Press, Kulzer) にて包埋した。これを図 2 に示す圧縮せん断試験用治具に装填し、陶材側にせん断用治具の刃が接触することで焼付界面と平行にせん断力を加えた。せん断試験は、万能試験機 (1123 型, インストロン) を用い、クロスヘッドスピード 1

図 2 Assembly for shear bond test
圧縮せん断試験の組立図

表 3 Firing time-table for porcelain
陶材焼付条件

	Carrara porcelain	Deguceram gold	Omega 800	Deguceram	VMK 68
Degassing	450 → 800 80°C/min, Air	450 → 800 55°C/min, Air	450 → 800 50°C/min, Air	1,000 Air	1,050 Air
Bond		450 → 800 55°C/min, 74 mmHg	450 → 800 50°C/min, 74 mmHg		
Opaque	450 → 860 80°C/min, 74 mmHg			575 → 990* 55°C/min, 74 mmHg	660 → 920* 55°C/min, 74 mmHg
Opaque	450 → 860 80°C/min, 74 mmHg	450 → 790 55°C/min, 74 mmHg	450 → 790 50°C/min, 74 mmHg	575 → 930 55°C/min, 74 mmHg	660 → 920 55°C/min, 74 mmHg
Dentin (First bake)	450 → 845 80°C/min, 74 mmHg	450 → 785 55°C/min, 74 mmHg	450 → 790 50°C/min, 74 mmHg	575 → 920 55°C/min, 74 mmHg	660 → 900 55°C/min, 74 mmHg
Dentin (Second bake)	450 → 840 80°C/min, 74 mmHg	450 → 785 55°C/min, 74 mmHg	450 → 790 50°C/min, 74 mmHg	575 → 910 55°C/min, 74 mmHg	660 → 900 55°C/min, 74 mmHg
Graze	450 → 840 80°C/min, Air	450 → 780 55°C/min, Air	450 → 800 50°C/min, Air	575 → 900 55°C/min, Air	660 → 940 55°C/min, Air

* : wash bake

upper column : start temperature, final temperature (C°)
lower column : heating rate, reduced pressure

mm/minで行った。試験片の破断に要した力を焼付面積で除したものを、焼付強さとして求めた。各条件で10個ずつのせん断試験を行い、得られた焼付強さを一元配置分散分析により検討した。

4) 焼付強さのワイブル統計解析

得られた焼付強さについてワイブル統計解析を行った。まず、各システムのせん断強さを小さい値から順に並べ、それぞれの累積破壊確率を対称試料累積分布法¹²⁾から求めた値、すなわち順序数から0.5を減じたものを試料数で割った商であり、本研究では5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95%, とした。この累積破壊確率を2回対数変換したものを縦軸に、せん断強さの対数値を横軸にとった散布図(ワイブルプロット)を作成し、最小二乗にて回帰直線を求めた。この直線の傾きをワイブル係数とし、回帰直線上で累積破壊確率が約63%の強さを尺度パラメーターとし、ワイブル係数と尺度パラメーターの値からそれぞれの95%信頼区間を計算した¹³⁾。

5) せん断試験後の破断面の観察

せん断試験後の試験片の金属側と陶材側破断面の肉眼、および走査型電子顕微鏡観察(SEM観察)を行った。SEM観察は金属側および陶材側の破断面を炭素蒸着し、走査型電子顕微鏡(DS-130 C, 明石ビームテクノロジー)を用いて、試料中心部を拡大率500倍で行った。また、同観察面におけるエネルギー分散型X線分光器から得られた特性X線の強さよりマイクロアナライザー分析ソフト(Delta V, KEVEX)にてSi, K, In, Sn, Pt, Auの元素含有率を求めた。

6) 陶材焼付界面の観察

試験片をエポキシ樹脂に包埋、硬化後、硬組織切断機(Isomet, Buehler)を用いて切断した。この切断試料を#1500の耐水研磨紙にて研磨したのち炭素蒸着を施した。切断面の陶材焼付界面をSEM観察するとともに、元素分析を行った。

III. 結 果

1. 焼付強さ

陶材の焼成が終了した試験片の陶材には銅や銀による明らかな黄変や緑変は認められなかった。

本研究で得られた各金合金の焼付強さを表4に示す。多目的用途金合金の焼付強さの平均は13.7~21.4 MPaであった。これに対し、従来型焼付用金合金の焼付強さの平均は20.5~21.4 MPaであった。これらの値を一元配置分散分析を行ったところ、焼付強さに有意差は認められなかった。

得られたワイブルプロットを図3と、ワイブル分析によって得られた特性値を表4に示す。ワイブルプロットより求めた相関係数はCRRで0.922, DGNで0.875, MBEで0.934, DGHで0.930, KIKで0.786といずれも有意であり($p < 0.05$)、ほぼ直線と考えられた。ワイブル係数は2.64~4.88で有意差は認められなかった。しかし、尺度パラメーターはCRRがDGN, DGH, KIKよ

図3 Weibull plots of shear bond strength of various porcelain fused to metal system

各種陶材焼付用合金システムのせん断焼付強さのワイブルプロット

表4 Results of shear bond strength, Weibull modulus and scale parameter
せん断焼付強さ、ワイブル係数、尺度パラメーターの結果

Code of system	Bond strength MPa	Weibull modulus	Range 95% of Weibull modulus	Scale parameter MPa	Range 95% of scale parameter MPa
CRR	13.7(3.2)	4.88	2.70~6.61	15.0	13.1~17.1
DGN	21.4(5.8)	4.41	2.44~6.00	23.4	20.2~27.2
MBE	18.1(7.4)	2.64	1.46~3.58	20.5	16.0~26.3
DGH	20.5(7.3)	3.46	1.92~4.69	22.7	18.8~27.5
KIK	21.4(8.8)	2.88	1.59~3.90	24.3	19.4~30.6

(): s.d.

り有意に小さい値を示した ($p < 0.10$).

2. せん断試験後の表面の観察

せん断試験終了後の試験片を図 4 に示す。破断面は合金ごとにやや異なった像を示した。CRR の破断面金属側では全般に暗い黄土色を呈しており、陶材築盛部にはところどころに陶材の付着が認められた。陶材側では、薄い灰色の層がオパーク陶材層の上に観察された。DGN の金属側破断面は、陶材築盛部は CRR より明るい黄土色を呈しており、荷重方向と直交する方向への縦縞状に陶材が付着していた。陶材側は、CRR より薄い灰色の層の一部に島状に暗い灰色の層が少量みられた。MBE の金属側破断面は陶材築盛部は金色を呈しており CRR、DGN とは異なった像を示していた。また、陶材側は CRR より薄い灰色の層が少量みられた。

これに対し、DGH の金属側の陶材築盛部破断面は暗褐色を呈し、陶材が小さな点状に付着していた。陶材側はほぼオパーク陶材と考えられた。KIK の金属側破断面の陶材築盛部は灰色を呈し、ところどころに陶材片の付着がみられた。陶材側は CRR と同様な薄い灰色の層が少量認められた。

このせん断試験後破断面金属側の代表的 SEM 像を図 5 に示す。また、各陶材焼付システム破断面中央部の 3 試料の元素分析結果の平均を表 5 に示す。

破断面金属側では、明るい梨地状の部分に島状もしくは縞状に黒い付着物が観察された。この面を元素分析したところ、Au, Pt, Al, Sn, K, Si および、一部システムで In, Cu 等が分析された。金合金の主要元素である Au, Pt は、SEM 像では明るくみえる部分に存在していた。金合金に含まれていない陶材の成分である Si, Sn は、主に SEM 像の暗い部分に存在していた。MBE では、合金に含まれていない Si が全面に存在していた。

破断面陶材側の SEM 像はほぼ金属側と同じであったが、陶材の気泡と考えられる円形もしくは不定型の空孔が

図 4 Specimens after shear bond test
せん断試験後の試験片

図 5 SEM image of fracture surface of metal side specimen
破断面金属側の SEM 像

表 5 Atomic analysis of fractured surface after shear bond test
せん断試験破断面の元素分析結果

Code of system	Chemical composition (mass%)					
	Si	K	In	Sn	Pt	Au
Metal side						
CRR	1.3(1.6)	2.3(1.6)	0.4(0.3)	2.6(1.9)	34.6(5.1)	58.9(9.7)
DGN	12.7(3.6)	10.3(2.1)	5.9(2.3)	9.0(2.4)	17.2(5.2)	44.9(13.6)
MBE	27.0(4.0)	12.7(2.4)	0.0(0.0)	4.4(0.7)	17.3(3.4)	38.7(5.4)
DGH	10.7(1.5)	8.7(0.8)	19.7(2.3)	11.6(2.3)	12.1(2.2)	37.3(2.1)
KIK	4.9(1.4)	4.8(1.3)	4.2(1.0)	1.5(0.5)	14.3(4.5)	70.4(6.7)
Porcelain side						
CRR	7.4(2.8)	8.6(2.7)	0.9(1.3)	9.2(2.1)	21.4(5.0)	52.6(13.1)
DGN	23.1(1.7)	18.1(3.3)	4.6(3.3)	19.1(5.1)	15.1(7.6)	20.0(13.0)
MBE	29.4(1.9)	17.7(1.0)	0.0(0.0)	7.1(1.3)	15.4(4.3)	30.4(4.2)
DGH	20.9(2.4)	15.9(2.0)	5.1(1.3)	28.2(2.6)	14.9(1.2)	15.0(0.8)
KIK	26.5(3.3)	21.1(1.2)	0.0(0)	8.8(0.5)	24.0(3.5)	19.6(6.7)

() : s.d.

図 6 SEM image of sectioned specimen
切断試料の SEM 像

認められた。元素分析を行ったところ、金属側とほぼ同じ元素が検出されたが、その分布の割合は異なり、Au は金属側より少ないものの、Si, K, Sn は金属側より多く検出された。

3. 切断面の観察

得られた切断面の SEM 像を図 6 に示す。金属陶材切断面の焼付界面では、焼付用陶材が合金によく密着した像が

観察された。DGN, MBE, KIK および DGH ではオペーク陶材もしくはボンダー内に若干の気泡が観察された。CRR では焼付界面に気泡が多く存在していた。

X線マイクロアナライザーによる面分析したところ、いずれの多目的用途金合金と専用低融焼付用陶材の組合せにおいても Au, Pt は合金側に、Si, K, In は陶材側に、Sn は全体的に分布していたが、従来の報告にある陶材金属界面への Sn や In の偏析は認められなかった。代表例

図 7 Typical atomic distribution of sectioned specimen (DGN)
 割断試料の代表的元素分布 (DGN)

として、図 6 に示した DGN 割断面の元素分析結果を図 7 に示す。また、今回の測定では従来型の金合金と焼付用陶材の焼付界面においても Sn や In の明瞭な偏析は認められなかった。

IV. 考 察

1. 研究方法

1) 多目的用途金合金と専用低融焼付用陶材

現在市販されている多目的用途金合金の組成はメーカー公表値によれば、ISO のタイプ別金合金³⁾として求められている金・白金族を 75 mass% 以上含有し、色調が黄金色を有するように成分を考慮してある。従来、銅や銀は陶材の変色を引き起こすため陶材焼付用金合金には使用できないとされていた。しかし、多目的用途金合金では熱処理による時効硬化性と、黄金色を得るために多くは銅が添加されており、その結果、融点が低くなっているのが特徴である。本研究では多目的用途金合金としてはパラジウムを含まず、銅の含有量が比較的多い Mainbond EH、銅の含有量が中程度の Degunorm、銅を含まない Carrara PdF の 3 種類を選択した。比較対象とした従来型金合金としては、比較的硬質とされる Degudent H と KIK Hard II を用いた。

また、多目的用途金合金は融点が低いことと成分中の銀や銅の変色防止のために、専用の陶材を用いる必要があるが、本研究ではメーカー推奨の低融焼付用陶材を用いた。

2) 陶材焼付方法

陶材の築盛焼成手順はメーカー指示に従った。多目的用途金合金に用いる専用低融焼付用陶材は、金属表面をサンドブラストをすることが指示されている。そのため、本研究では従来型金合金においても表面はアルミナサンドによる表面処理を施した。

従来市販されていた陶材焼成炉の多くは、温度校正を室

温付近と最終焼成温度付近の 2 点で校正されているものが多い。多目的用途金合金専用低融焼付用陶材の焼成温度は、従来型金合金用焼付用陶材より焼成温度が低いため、従来型陶材用焼成炉を用いると多目的用途金合金用焼付用陶材の焼成温度付近の温度調整が不十分であることが考えられる。また、温度管理の面から、観察窓があるとその部位の電熱線が省略されるため炉内温度の不均一化を招く恐れがある。そのため、本研究では低融用陶材専用の観察窓を有しない陶材焼成炉を用いた。

3) 焼付強さの測定方法

一般に材料用の接着強さについての評価法として、曲げ試験、引抜き試験、打抜き試験、せん断試験がある¹⁴⁾。このほかに、臨床形態を模した形態での負荷試験によって評価する方法⁷⁾や、最近では直接引張試験¹⁰⁾や捻り試験を用いて評価する試み¹⁵⁾もある。ISO¹⁶⁾ および DIN¹⁷⁾ では、平板を用いる三点曲げ試験が採用されている。有限要素法によると三点曲げ試験は辺縁部に応力が集中し、陶材を剥離する焼付強さを数値として評価できるとの報告¹⁸⁾もあるが、この方法では、焼成時の応力の影響を無視できないので望ましくないとの指摘¹⁹⁾もある。しかし、いずれの測定方法にも得失があり、決定的な方法が存在していないのが実状である²⁾。

せん断試験は他の試験方法と比較すると、陶材の焼成収縮による残留応力も少ないとされる²⁰⁾が、試験片の準備が比較的難しく、特にせん断荷重を焼付界面と平行方向に負荷するのが難しいとされている。しかし、著者らは以前よりボディ陶材を 2 回築盛、焼成することにより、陶材と金属の焼付部の立ち上がりを垂直とし、せん断荷重の負荷方向が焼付界面と可及的に平行方向にすることで、比較的測定値のばらつきを小さくしている¹¹⁾ので、現状では焼付強さを評価するには最も適した方法の 1 つであると考えられる。

現在の陶材焼付強さの測定法は試料に欠陥がないことを前提にして、陶材、陶材と金属界面、金属のいずれかの一、番弱いところが破壊される強さを測定している。陶材焼付鑄造冠のメタルフレームの設計を行うには、陶材各層や金属などの各構成要素間の接合強さが必要な場合があるが、そのためには各構成要素に積極的に欠陥を導入してから試験を行う方法²¹⁾などの検討が必要と思われる。

4) ワイブル統計解析

ワイブル統計解析は、信頼性のデーター分析や脆性材料の破壊の分析に用いられる破壊確率から考える分析法で、品質管理などに用いられている。一部の欠陥が全体の機能停止をきたすような系の分析に適するとされ¹²⁾、歯科材料の強さの分析にも利用されつつある²²⁾。ワイブルプロットはすべての試料の破壊原因が 1 種類であれば直線になるが、複数の破壊原因が混在すると曲線になるとされている。ワイブル係数は破壊原因の分布や信頼性をあらわし、

大きいほど材料が均質であり信頼性が高いと考えられ、セラミック材料では5~15、延性を示す金属では30~100といわれている。尺度パラメーターは累積破壊確率が約63%の強さをあらわし、材料自体の強さを示すとされる。

本研究においては、測定試料数が少ないが、せん断焼付強さをワイブル分析することにより、各焼付システムによって破壊原因が異なるか、焼付強さの信頼性が異なるか、強さ自体が異なるかを検討することが可能であると考えた。

2. 研究結果

金属と陶材の焼付強さは $1.7\sim 106.2\text{ MPa}^{17)}$ と、試験方法や測定する焼付面積により値が大きく異なる。本研究とほぼ同じせん断試験の測定条件の報告では、金合金の焼付強さは $10.2\sim 18.5\text{ MPa}^{18)}$ 、チタン用陶材とチタンの焼付強さは $14.2\sim 27.9\text{ MPa}^{11)}$ とされている。これらの値と比較して、本研究で得られた焼付強さはほぼ同じ値であった。

各焼付システムのワイブルプロットはほぼ直線的であり、いずれの焼付システムにおいてもせん断試験の破壊原因が単一のモードであったことが考えられた。これは、本研究ではせん断応力が陶材表面にまず負荷されるため、そこから破壊が起こるので、内部に破壊原因になりうる欠陥が存在しても、システムによる違いが認められなかったことが考えられる。そのため、ワイブル係数にも違いが認められなかったと思われる。尺度パラメーターはCRRが小さな値を示していた。これは、CRRの陶材の強さや焼付界面に問題があったことが考えられる。しかし、他の多目的用途金合金であるDGNとMBEの焼付強さは、従来型焼付用金合金の焼付強さとほぼ同じと考えられる。

金属と陶材が焼き付いているかは焼付強さのみで判断するのではなく、破断後の破断面の観察が不可欠である。また、破断面を観察することで、陶材焼付機構での弱い部位を知ることになり、焼付システムの改善には必要である。本研究においては、いずれの焼付システムも、ボンド陶材もしくはオペーク層自体と金属とボンド陶材、もしくはオペーク層の界面での剝離が混在していた。しかし、一部では陶材側で金合金成分が観察されたことより、金属表層も一部剝離していたと考えられる。断面のSEM像では、ボンド陶材もしくはオペーク陶材と金属は密着した像が観察されたものの、破断面陶材側で円形もしくは不定型の空隙が観察された。この金属表層の陶材の空隙が陶材自身の強度を減少させ、結果としてせん断試験時の破壊がこの部位から起こったと考えられる。また、焼付界面に気泡が多く存在していたCRRは、使用したペーストオペークの粘性が高く、陶材築盛面のサンドブラストによる凹凸部に十分に塗布されなかったためと、陶材自身の曲げ強さや破壊靱性値が比較的小さい²³⁾ために、焼付強さが他のシステム

の焼付強さより小さくなった原因と考えられた。

多目的用途金合金の焼付強さは、従来型の焼付用金合金と比較した報告によると、引抜き試験⁹⁾ではDGNが、引張試験¹⁰⁾ではCRRが小さな値を示した。また、臨床形態の破折試験⁷⁾ではDGNはやや小さな値であったが有意差がなく、三点曲げ試験⁹⁾ではDGNは大きな値であったが有意差がなかった。本研究の結果では、CRRは焼付強さには統計的な有意差が認められなかったものの小さな値であり、尺度パラメーターも危険率10%であるが統計的に小さな値であった。しかし、DGNとMBEは従来型の焼付用金合金とほぼ同じ値を示し、破断面にも陶材の付着が認められた。このことから、これらの多目的用途金合金を陶材焼付製造冠として使用することは臨床的に問題ないと考えられる。しかしながら、臨床的な評価は長期的な経過を観察した上で行う必要があろう。

金属と陶材の焼付機構は表面の機械的嵌合力、残留圧縮力、化学的結合が関与していると考えられるが、このうち、化学的結合力が大きいとされている。化学的結合の根拠として、X線マイクロアナライザーなどにより焼付界面で特定元素の濃度が高いことから推察されている^{24,25)}。しかしながら、本研究における陶材焼付界面の元素分析結果では、従来の報告にあるようなSnやInの陶材金属界面での偏析が認められなかった。透過型電子顕微鏡を用いた最近の研究では、界面に特定元素が若干の偏在を示すが、界面を超えての拡散はしていないと報告²⁶⁾されている。多目的用途金合金と陶材の界面においても特定元素の偏在と拡散が考えられるが、その量は少なく、今回分析した方法では検出されなかったと考えられる。そのため、多目的用途金合金の焼付機構における化学的結合の有無を論じるには、より高精度の分析法を用いる必要があると思われる。

機械的嵌合力を増大するためにサンドブラストは有効な手段とされ²⁷⁾、研磨した面よりサンドブラストした面の焼付強さが大きいとの報告¹⁸⁾もある。サンドブラストは表面のぬれ性を向上させると同時に、サンドの一部が試料表面に取り込まれる可能性が指摘されている¹¹⁾。MBEではシリカサンドでサンドブラストしたことによる焼付金属表面のSiの存在が認められたが、このSiの存在により焼付強さが向上することを期待されている。特に、サンドブラストが多目的用途金合金の焼付強さを向上するとの報告もある⁵⁾。しかしながら、サンドブラスト処理の効果については必ずしも肯定的な見解ばかりではなく、表面が粗れることにより焼付強さが減少するとの報告もある²⁸⁾。サンドブラスト処理による表面性状は、用いるサンドの種類や噴射圧により異なることが報告されている²⁹⁾。また、陶材焼付用陶材の粒度分布も製品により異なっていることが報告されている⁶⁾。したがって、陶材ごとに適したサンドブラスト条件があることが考えられるので、サンドブラストと陶材の焼付強さについてはさらなる検討が必要であらう。

また、多目的用途金合金の陶材焼付過程では、ディギヤシング後や陶材築盛・焼成過程途中で酸洗いを行うことが従来型の焼成手順とは異なる。これは、多目的用途金合金の銅含有量が大きいために、焼成時の酸化被膜が陶材色調に支障をきたすために行われると考えられる。しかし、酸化被膜は陶材の焼付機構に重要な役割をきたすとされるので、酸処理には注意が必要と思われる。サンドブラスト後の酸処理のみでは焼付強さは減少するが、再度のサンドブラストにより焼付強さが向上すると報告⁵⁾されていることから、必要以上の酸洗いは避けることが望ましいと考えられる。

いずれにせよ、多目的用途金合金の陶材焼付機構は従来型焼付用金合金と同じと考えられるが、さらなる詳細な検討が必要と思われる。

V. 結 論

多目的用途金合金と専用低融焼付用陶材の焼付強さとその焼付機構を明らかにするために、3種類の多目的用途金合金と2種類の従来型陶材焼付金合金について、焼付強さをせん断試験により測定し、破断面および割断面の焼付界面を走査型電子顕微鏡とX線微小分析を用いて検討したところ、以下の結論が得られた。

1. 多目的用途金合金と専用の焼付用陶材の焼付強さは Carrara PdF で 13.7 MPa, Degunorm で 21.4 MPa, Mainbond EH で 18.1 MPa であった。
 2. 従来型焼付用金合金の Degudent H は 20.5 MPa, KIK Hard II は 21.4 MPa であった。
 3. 焼付強さについて一元配置分散分析を行ったところ、多目的用途金合金と従来型焼付用金合金と有意差は認められなかった ($p > 0.05$)。
 4. 本研究で得られた焼付強さについてワイブル分析を行ったところ、破壊原因はほぼ単一モードで起こったと考えられた。また、Carrara PdF の尺度パラメーターは Degunorm, Degudent H, KIK Hard II より小さな値であった ($p < 0.1$)。
 5. 破断面金属側の肉眼観察および元素分析の結果、合金により若干異なる様相を呈していたが、陶材が金属表面に明らかに付着していた。
 6. 割断面の SEM 像では金属-陶材界面は密着した像が観察された。また、割断面の元素分析において金属と陶材の界面に明らかな元素の偏在は認められなかった。
- 以上の結果から、多目的用途金合金である Degunorm と Mainbond EH の陶材焼付強さは、従来型の陶材焼付用金合金と同程度であり、従来型陶材焼付金合金と同様に使用できると考えられた。また、陶材焼付機構はより詳細な検討の必要性が示された。

稿を終えるに臨み、ご指導ならびにご校閲を賜りました昭和大学歯学部第一歯科補綴学教室、川和忠治教授に深甚なる謝意を表します。

また、ご校閲を賜りました東京医科歯科大学歯学部歯科理工学第一講座、西村文夫教授に厚く御礼申し上げます。また、有益なご助言を賜りました昭和大学歯学部第一歯科補綴学教室、割田研司助教授に厚く御礼申し上げます。あわせて本研究にご協力下さいました教室員各位に謹んで感謝の意を表します。

本研究の一部は第 95 回日本補綴歯科学会学術大会 (平成 7 年 10 月 27, 28 日, 倉敷) および第 27 回歯科理工学会 (平成 8 年 4 月 21 日, 横須賀) において発表を行った。

文 献

- 1) 浜野英也, 井上昌幸. 歯科医療における金属. 井上昌幸, 中山秀夫編, 歯科と金属アレルギー 76-85, 東京: デンタルダイヤモンド社, 1993.
- 2) Anusavice KJ. Phillips' Dental Materials Science 10th ed, Philadelphia: Saunders, 1996.
- 3) ISO 1562. Dental casting gold alloys, 1993.
- 4) 高橋英和, 本村一朗, 磯波健一ほか. 黄金色を有する陶材焼付用金合金. DE 124: 19-24, 1998.
- 5) Meier B, Komma O, Kempf B et al. Ein neue Metall-Keramik-System Einige werkstoffkundliche Aspekte. Dental Labor 41: 1387-1394, 1993.
- 6) 新谷明喜. サイエンス編. 新谷明喜, 三善由高編, 歯科技工別冊 高機能白金・金合金とハイドロサーマル低溶陶材〜サイエンス & テクニック 49-150, 東京: 医歯薬出版, 1995.
- 7) 稲垣亮一, 丹野雅仁, 安藤直直ほか. 新しい多目的型金合金 (Degunorm) に関する研究. 東北歯誌 14: 216-223, 1995.
- 8) 吉村寿英. 高機能白金・金合金の表面処理の違いによるハイドロサーマル低溶陶材の焼付強度. 歯科技工 24: 593-600, 1996.
- 9) 大竹貴洋, 浜野英也, 佐藤尚弘ほか. 各種歯科用合金と新低溶陶材の焼付に関する研究—三点曲げ試験による焼き付け強さについて—. 補綴誌 40・96 回特別号: 218, 1996.
- 10) 南 弘之, 山邊成志, 嶺崎良人ほか. 引張試験による金属とポーセレンの接着強さの評価. 補綴誌 41: 657-662, 1997.
- 11) 本村一朗. チタンの表面性状が陶材との焼付強さに及ぼす影響. 補綴誌 39: 590-600, 1995.
- 12) 松尾陽太郎. 強度データの統計的評価. 西田俊彦, 安田栄一編, セラミックスの力学的特性評価 41-61, 東京: 日刊工業新聞社, 1986.
- 13) Thomas DR, Bain LJ, Antle CE. Influences on the parameters of the Weibull distribution. Technometrics 11: 445-460, 1969.
- 14) 福村勉郎. 第 1 章 接着強度の試験法. 日本接着協会編, 接着ハンドブック 第 2 版 705-734, 東京: 日刊工業新聞社, 1980.
- 15) Persson M, Bergman M. Metal-ceramic bond strength. Acta Odontol Scand 54: 160-165, 1996.
- 16) ISO 9693. Dental ceramic fused to metal restorative materials, 1991.
- 17) DIN 13927. Metall-Keramik-System, 1990.
- 18) Lenz J, Schwarz S, Schwickerath H et al. Bond strength of metal-ceramic system in three-point flexure bond test. J Appl

- Biomater 6 : 55-64, 1995.
- 19) Kelly JR, Myers ML, DeHoff PH. Proposed ISO "bond strength" test : residual stress and fracture behavior analysis (IADR Abstract No. 3085). J Dent Res 76 : 399, 1997.
- 20) Hammad IA, Goodkind RJ, Gerberich WW. A shear test for the bond strength of ceramometals. J Prosthet Dent 58 : 431-437, 1987.
- 21) Quian G, Nakamura T, Berndt CC et al. Tensile toughness test and high temperature fracture analysis of thermal barrier coating. Acta Metal Mater 45 : 1767-1784, 1997.
- 22) Ban S, Anusavice KJ. Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. J Dent Res 69 : 1791-1799, 1990.
- 23) 大貫佳鼓. 多用途金合金焼付低融陶材の機械的性質. 歯材器 16 : 27-37, 1997.
- 24) Lautenschlager EP, Greener EH, Elkington WE. Microprobe analyses of gold-porcelain bonding. J Dent Res 48 : 1206-1210, 1969.
- 25) 長山克也. 金属焼付ポーセレンに関する研究—陶材焼付用金合金の表面が焼付界面に及ぼす影響. 歯材器誌 38 : 359-389, 1981.
- 26) 田中康弘, 有働公一, 久保邦博ほか. 高カラット焼付金合金/ポーセレン界面の高分解能電子顕微鏡観察. 歯材器 16・29 回特別号 : 110, 1997.
- 27) McLean JW (保母須弥也, 野口八九重). The science and art of dental ceramics and their clinical use (マクリーンの歯科陶材学 71-79, 東京: クインテッセンス出版, 1980), 1980.
- 28) 衣松博玄. メタル・セラミックス界面の気泡と焼付強さに関する研究. 歯科学報 82 : 149-160, 1982.
- 29) 西村文夫, 高橋英和, 久保寺理夫ほか. 小型鑄造体のサンドブラスト研磨に関する基礎的研究. 歯材器誌 38 : 320-328, 1981.