原 著 論 文

陶材前装コーヌスクローネ用合金に関する研究

第1報 多目的用金合金の焼付強度

丸谷 善彦 清野 豊 芝 燐彦

Study on Porcelain-Fused Alloy for Conical Double-Crown Telescopic Prosthesis Part 1 Bond Strength of Multi-Purpose Gold Alloy

Yoshihiko Marutani, Yutaka Kiyono and Akihiko Shiba

Abstract : Multi-purpose gold alloys (Degunorm, Degudent LTG) were investigated as casting metal for conical double-crown telescopic prosthesis. Bond strength between porcelain and metal was compared to conventional ceramo-metal system. In addition, bond strength with some four treatments was also examined. The results were as follows :

1. Bond strength of multi-purpose gold alloy with its original low-fused porcelain was similar to those of conventional dental porcelain-fused metal.
2. Bond strength of Degunorm painted bonding agent after sandblasting showed the highest value under all test conditions in this study.
3. According to SEM observation, body-opaque interface after firing was definite. However, bonding-opaque interface was not distinguishable.
4. The values of Vickers hardness (Hv) for body, opaque and bonding porcelain were 712, 325 and 468 respectively.
5. Particle size of opaque porcelain was approximately 50 μ m, and was coarser than that of bonding porcelain.
6. Leucite was detected in all of porcelain powders before firing. However, the leucite peak of body powder drawn in the X-ray diffraction chart was not obviously steep because it was amorphous.

Key words : conical double-crown telescopic prosthesis, multi-purpose gold alloys, bond strength, low-fused porcelain, bonding porcelain

I. 結 言

コーヌスクローネを支台装置に用いた部分床義歯は、その優れた装着感と機能性を備えている。特に、二次スプリント効果による支台歯の動揺の軽減、あるいは骨植の増強はこれまでの支台装置には有していない優れた長所である

ことから、近年臨床に幅広く応用されてきている¹⁻³⁾。しかし、この優れた支台装置にも解決を図らなければならない課題がある。それは審美性の問題である。現在外冠前装には硬質レジンが用いられている。硬質レジン、近年モノマーの開発、プライマーの改善などにより接着性に優れ、その適用範囲が広くまた形態修正、調整、仕上げ研磨なども比較的容易であるなどの長所を有している^{4,5)}。しかし、マトリックスの吸水による色調の変化や耐摩耗性に劣るなどの短所も有している^{4,5)}ため、前装材料としては審美性に優れ、かつ生体内で安定している陶材の適用が望ましい。当教室では、外冠前装に陶材を適用すべく研究を

昭和大学歯学部第三歯科補綴学教室 (主任: 芝 燐彦教授)
The Third Department of Prosthodontics, Showa University
School of Dentistry (Chief: Prof. Akihiko Shiba)
平成 11 年 3 月 18 日受付

進めてきており、維持力を適正に調節すればコーヌスクローネの外冠に陶材の適用が可能であることを報告している⁶⁻¹⁴⁾。しかし、適性な維持力を付与しても、下顎 Kennedy I 級の症例では陶材の破折を招くことがある。そのため、より強固な陶材と金属との焼付強度を有するものが必要である。

近年、インレー、クラウンから金属床まで製作でき、さらに陶材焼付鑄造冠まで適用可能な多目的用金合金と、この金合金に合致した専用の低融焼付陶材が開発、市販された。多目的用金合金は陶材焼付用金合金とは異なり黄金色を有し、明るく透明感のある陶材により自然な美しさを再現できるという特徴を有している^{15,16)}。しかし、この多目的用金合金およびその専用低融焼付用陶材との焼付強度と、従来の陶材焼付用金合金および焼付用陶材との焼付強度について比較した報告は少ない^{17,18)}。

そこで、本研究では多目的用金合金および専用低融焼付陶材のコーヌスクローネ外冠への適用を目的として、これまでコーヌスクローネの陶材用外冠に適用してきた陶材焼付用金合金と陶材との焼付強度について比較検討した。また、多目的用金合金の表面性状の違いによる陶材焼付強度と金属-陶材界面について検討し、そして多目的用金合金専用陶材のボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の硬さ、熱膨張試験と成分分析についても検討したので報告する。

II. 材料と方法

1. 材料

本実験に使用した金属は2種類の多目的用金合金 (Degunorm と Degudent LTG, Degussa; 以下 DEG,

表 1 Alloys and dental porcelains tested in this study
各陶材焼付用金合金と陶材の組合せ

Alloy (Mfg; Code)	Porcelain (Mfg; Code)
Degunorm (Degussa; DEG)	Deguceram gold (Degussa; Deg)
Degudent LTG (Degussa; DLT)	Deguceram gold (Degussa; Deg)
KIK-HARD II (Ishifuku; KIH)	VITA-VMK 68 (VITA; VMK 68)
KIK-WING (Ishifuku; KIW)	VITA-VMK 68 (VITA; VMK 68)
DENTITAN (KRUPP; DET)	VITA-VMK 68 (VITA; VMK 68)

DLT と略す) を用いた。埋没材はクリストバライトミクロ (ジーシー) を使用し、陶材には多目的用金合金専用低融陶材 (Deguceram gold: Degussa; 以下 Deg と略す) を使用した。また、比較対照にはこれまでコーヌスクローネの外冠に適用してきた3種類の陶材焼付用金合金、すなわち白金加金合金 (KIK-HARD II, Ishifuku; 以下 KIH と略す), パラジウム合金 (KIK-WING, Ishifuku; 以下 KIW と略す), チタン含有コバルトクロム合金 (DENTITAN, KRUPP; 以下 DET と略す) を使用した (表 1, 2)。これらの陶材焼付用金合金はメーカーの指示の埋没材を使用し、陶材には歯科用陶材 (VITA-VMK 68, VITA; 以下 VMK 68 と略す) を用いた。

2. 方法

1) 焼付強度試験片の作製

陶材焼付強度試験に用いた鑄造試験片にはシートワックス (#24, ジーシー) を用い、10×30 mm のワックスパターンを製作した。鑄造用スプルーは直径 3.2 mm のレディーキャスティングワックス (R 32, ジーシー) を用いて、長さは 5 mm に規定した。各々の合金の埋没、鑄造条件は表 3 に示した。

割り出し後、粒径 90~125 μm のアルミナ粉末によるサンドブラスト処理を行い、クロスカーバイドバーで形態修正、さらに均一な面を得るため再度サンドブラスト処理を行った。ディギャッシングは 800°C 減圧下で 10 分間行い、ニアシッドによる酸洗い、スチーム洗浄を行った。試験片は各合金について 8 個作製した。

陶材は DEG, DLT には多目的用金合金専用低融陶材を用いた。陶材の築盛、焼成は十分にコンデンスを行ったのちボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の順で築盛し、全自動陶材焼成炉 (AUSTROMAT 3001, DEKEMA) を使用して焼成を行った。また KIH, DET, KIW は通法に従って鑄造を行い、陶材は VMK 68 を用いて築盛、焼成した。すべての試験片は焼成後に厚みが約 1.7 mm になるよう成形後、780°C で 1 分間、グレージングを行い最終仕上げとした。

2) 焼付強度表面処理の違いによる試験片の作製

DEG の表面性状の焼付強度への影響について検討する

表 2 Composition of porcelain-facing alloy tested in this study
本研究で用いた陶材焼付用合金の組成

Alloy	Mfg	Composition (wt%)								Melting point (°C)
		Au	Pt	Ag	Pd	Cu	In	Ir	Other	
Degunorm	Degussa	73.8	9.0	9.2		4.4	2.0	0.1	Zn 2.0	900~990
Degudent LTG	Degussa	73.1	1.5	16.0	5.8			0.1	3.5	985~1,065
KIK-HARD II	Ishifuku	72.0	13.0	2.8	9.7					1,240~1,290
KIK-WING	Ishifuku				81.0		6.0		An 9.0	1,150~1,290
DENTITAN	KRUPP			70.0	Co-24.0	Cr-4.0	Mo-2.0	Ti		1,300~1,400

表 3 Investing and casting conditions for each porcelain-facing alloy
各陶材焼付合金の埋没、鑄造条件

	Degunorm, Degudent LTG KIK-HARD II, KIK-WING	DENTITAN
埋没	石膏系埋没材 (CRISTOBALITE MICRO, ジーシー) W/P : 0.33 ml/g	リン酸塩系埋没材 (UNIVESTNON-PRECIOUS, 松風) W/P : 0.17 ml/g
加熱	700°C 20分	990°C 30分
鑄造	加圧鑄造 (Combilabor-CIG, Heraeus)	高周波遠心鑄造 (GLOBUCAST, KRUPP)

ための試験片の作製は、焼付強度試験片の作製と同様に行った。鑄造体焼付面の表面処理はクロスカーバイドバー、アルミナサンドブラスト処理の後、ボンディング陶材の塗布をしたもの（以下条件1とする）、クロスカーバイドバー、サンドブラスト処理後、ボンディング陶材の塗布をしないもの（以下条件2とする）、サンドブラストを使用せずクロスカーバイドバーによるメタル調整後ボンディング陶材を塗布するもの（以下条件3とする）、サンドブラストを使用せずクロスカーバイドバーによるメタル調整のみを行ったもの（以下条件4とする）の4種類を作製した。陶材の築盛、焼成は表4の条件で行った。

金属-陶材界面のSEM像の観察用試料は、各表面処理を施した焼付強度試験後の陶材破折部を精密低速切断機（アイソメット、Buehler）にて破折線と平行になるように約10 mmの幅で切断し、φ25 mmのアクリルチューブ内にレジン包埋後、エメリー耐水研磨紙#1200まで研磨処理を行ったものを用いた。

3. 硬さ試験片の作製

陶材には多目的用合金専用低融陶材を使用し、ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の各粉末を、試作の金型（幅10 mm、長さ10 mm、深さ5 mm）に填入し、超音波コンデンサーにて十分にコンデンスを行い、乾燥、離型後、メーカーの指示に従いAUSTROMAT 3001（DEKEMA）にて焼成し試験片を作製した。試験片はレジン包埋し、エメリー耐水研磨紙#1200まで研磨を行った。

4. 熱膨張試験片の作製

陶材には多目的用合金専用低融陶材を使用し、熱膨張試験片は焼成体の変形を防ぐために焼成用治具として、オールセラミックス用埋没材（OPTEC-hsp, ヨシダ）を用い、外径8 mm、内径6 mm、高さ20 mmの中空円柱体を作製した。その円柱体治具に熱解放のための小穴を空け、ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材を添入し、乾式で加圧形成後、治具とともに焼成炉AUSTROMAT 3001を用いて焼成した。焼成した円柱状試験片の両端を精密低速切断機（アイソメット、Buehler）に

表 4 Firing schedule for porcelain used
陶材焼成条件

	Deguceram gold	VITA-VMK 68
Degassing	450 → 800°C 55°C/min, Air	1,050°C Air
Bond	450 → 800°C 55°C/min, 74 mmHg	660 → 920°C 55°C/min, 74 mmHg
Opaque	450 → 780°C 55°C/min, 74 mmHg	660 → 900°C 55°C/min, 74 mmHg
Dentin (First)	450 → 780°C 55°C/min, 74 mmHg	660 → 900°C 55°C/min, 74 mmHg
Dentin (Second)	450 → 780°C 55°C/min, 74 mmHg	660 → 900°C 55°C/min, 74 mmHg
Graze	450 → 780°C 55°C/min, Air	660 → 900°C 55°C/min, Air

て平行になるよう切断し、直径4 mm、高さ12±0.5 mmの試験片を作製した。

5. 焼付強度試験の測定方法

陶材焼付強度の測定には三点曲げ試験を行った。測定には万能試験機（MD 1125型、インストロン）を使用し、陶材側を引張り側とした。測定条件は支点間距離20 mm、最大荷重20 kg、チャートスピードは200 mm/min、クロスヘッドスピードは0.5 mm/minとし、聴診法にて行った。測定は各々10個行い、そのなかの最大値と最小値を削除し、8個の平均値とした。4種類の異なる表面処理を施した試験片についても、同様な試験を行った。

平均値の有意差はStudentのt検定を用いて行った（ $t < 0.01$ ）。

6. 金属-陶材界面の観察

SEM像の観察は、走査型電子顕微鏡（S-550、日立）を用いて金属と陶材の破断面界面の観察を200倍、500倍で行った。また、電子線マイクロアナライザ分析装置（Quantatum-3600-0616, KeveX）を用いたエネルギー分散型X線（EDX）分析による同部位の元素分析も行った。

7. 硬さ試験の測定方法

ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の各試験片に対して、微小定荷重硬度計 (MVK-E, 明石) を用いて、荷重 1 kgf, 保持時間 20 秒の条件下でビッカース硬さ試験を行った。印記された圧痕より圧痕長を測定し、ビッカース硬さ (Hv) を求めた。

8. 熱膨張試験の測定方法

ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の各試験片に対して、定荷重示差熱膨張測定機 (サーモフлекс, リガク) を用いて、荷重 5 gf, 昇温速度 10°C/min にて室温から各焼成温度までの熱膨張曲線を記録し、転移点 (Tg) と軟化点 (Tm) をチャート上から求めた。

9. ボンディング陶材粉末、オペーク陶材粉末の観察とエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析

ボンディング陶材、オペーク陶材の SEM 像の観察は走査型電子顕微鏡 (S-550, 日立) を用い、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析は電子線マイクロアナライザ分析装置 (Quantum-3600-0616, Kevex) を用いて行った。

10. X 線回折分析

ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の各粉末を X 線回折装置 (RINT 2200, リガク) を用い、ターゲット Cu-K α , 管電圧: 50 kV, 管電流: 40 mA, スリット: DS=SS=1°, RS=0.15, $2\theta=3\sim90^\circ$ の測定条件で X 線回折分析を行った。

III. 結 果

1. 陶材焼付強度

1) 焼付用合金の違いによる陶材焼付強度

陶材引張側による三点曲げ試験から得られた陶材焼付強度の平均値と標準偏差を図 1 に示した。多目的用金合金の

図 1 Bond strength of each specimen
各陶材焼付用合金の焼付強度

焼付強度は、DLT の 62.6 MPa と DEG は 60.0 MPa とに比べて高い値を示したが、有意差は認められなかった。従来型の焼付用合金は、DET の 65.6 MPa, KIW の 61.8 MPa, KIH の 58.1 MPa, の順であった。また DET, KIH, KIW の間では危険率 5%, DEG, DLT と各 DET, KIH, KIW の間では危険率 1% で有意差が認められた。

2) 多目的用金合金の表面処理の違いによる焼付強度と陶材-金属界面の観察

三点曲げ試験における多目的用金合金の各表面処理条件における焼付強度を図 2 に示した。陶材焼付強度は条件 1, 60.0 MPa, 条件 3, 50.1 MPa, 条件 4 の 46.4 MPa, 条件 2, 45.4 MPa の順であった。t-検定を行ったところ条件 1 と条件 2, 3, 4 の間には危険率 1% で有意差が認められ、条件 2 と条件 3, 条件 3 と条件 4 の間には危険率 5% で有意差が認められたが、条件 2 と条件 4 の間には有意差は認められなかった。

焼付強度試験後の各試験片の陶材剥離面を示した (図 3)。条件 1 では陶材が金属側に強固に付着していたが、条件 2, 条件 4 では陶材は金属表面から剥離していた。

条件 1 と条件 4 の焼付強度試験後の破断面の SEM 像 200 倍, 500 倍を図 4 に示した。条件 1 の SEM 像では試

図 2 Bond strength with various surface treatments of multi-purpose gold alloy
多目的用金合金の表面性状の違いによる焼付強度への影響

図 3 Alloy surface after bonding test
陶材剥離面

図4 SEM image of cross sectional interface of multi-purpose gold alloy
a: condition 1 ($\times 200$), b: condition 1 ($\times 500$), c: condition 4 ($\times 200$), d: condition 4 ($\times 500$)
破断面のSEM像
a: 条件1 ($\times 200$), b: 条件1 ($\times 500$), c: 条件4 ($\times 200$), d: 条件4 ($\times 500$)

図5 Vickers hardness (Hv) of each porcelain powder
ピッカース硬さ

験片は金属, ボンディング陶材, オペーク陶材, ボディ陶材の4層がみられたが, オペーク陶材とボンディング陶材の境界は不明瞭であった, 条件4では金属, オペーク陶材, ボディ陶材の明確な3層がみられた, 亀裂線は条件1と条件4ともにオペーク陶材とボディ陶材の界面で消失しており, 金属面までは達していなかった。これは, 500倍に拡大したSEM像でも同様だった。またEDX分析でも, 条件1と条件4の間には各元素の拡散状態が明確では

図6 Thermal expansion curve of each porcelain powder
熱膨張曲線

なく, 大きな相違は認められなかった。

2. 硬さ試験

全自動陶材焼成炉を用いて焼成した各陶材のピッカース硬さの結果を図5に示した。ピッカース硬さはボディ陶材が712, オペーク陶材が325, ボンディング陶材が468の順でボディ陶材が最も大きい値を示した。

3. 熱膨張試験

各試験片の熱膨張曲線を図6に示した。熱膨張曲線より各試料のガラス転移点 (Tg) と軟化点 (Tm) を同定した結果, 軟化点はオペーク陶材が667°Cと最も高く, 次いでボンディング陶材の595°C, ボディ陶材の571°Cの順であった。ガラス転移点はオペーク陶材が485°Cと最も高く, 次いでボンディング陶材の476°C, ボディ陶材の472°Cの順であった。

4. ボンディング陶材, オペーク陶材のSEM像の観察とEDX分析

ボンディング陶材, オペーク陶材のSEM像とEDX分析の結果を図7に示した。SEM像の観察では粒子の形態はオペーク陶材のほうが全体的に粒子が粗く, 50 μm 程度の大きな粒子も観察された, 一方, ボンディング陶材は全体的に粒径が5~10 μm と小径の粒子で構成されていた。

EDX分析結果よりオペーク陶材の大きな粒子 (a) はSi, Al, Kに強いピークが確認され, その粒子はカリ長石あるいはリューサイト結晶ではないかと推察された。同様の粒子で表面が白くなっているもの (b) ではSi, Al, K以外にもSnのピークが検出された。一方, ボンディング陶材のやや大きな粒子 (c) はオペーク陶材の (b) とほぼ同じ組成であった。しかし, 数 μm の小さな粒子

図 7 SEM image and EDX analysis of bonding and opaque porcelain powder

a, b : opaque porcelain powder, c, d : bonding porcelain powder
 ボンディング陶材とオペーク陶材の粉末の SEM 像と EDX 分析の結果
 a, b : オペーク陶材の粉末, c, d : ボンディング陶材の粉末

(d) は Sn の強いピークのみが観察され、オペーク陶材と比較してボンディング陶材には Sn が多く含有されていることが判明した。

5. X線回折分析

ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材各粉末の

X線回折パターンを図 8 に示した。リューサイト結晶 ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) がすべての粉末で確認されたが、ボディ陶材はオペーク陶材、ボンディング陶材と比較してピークの高さが低くブロード状で非晶質が多く残存していることが判明した。

また、オペーク陶材、ボンディング陶材のなかにはボ

図8 X-ray diffraction pattern of each porcelain powder
低融陶材の各粉末のX線回折パターン

ディ陶材とは異なり SnO_2 の強いピークが認められた。しかしオパーク陶材、ボンディング陶材の間には大きな差異は認められなかった。

IV. 考 察

コーンスクロネの外冠前装には、審美性の向上を図るために陶材の適用が不可欠である。しかしながら、コーンスクロネの維持力は内冠と外冠の嵌合による外冠の弾性変形によって発現するため外冠に歪みが生じ、その歪みにより陶材の破折や剥離が生じることがあるので、すべての症例にはその適用は困難であるといわれている¹⁻³⁾。その対策としては、金属と陶材の焼付強度の増強、内外冠の適合性、適性な維持力の付与に加えて、外冠脚部の厚さと外冠と脚部の連結方法などがあり、その効用については当教室の一連の実験で報告してきている⁶⁻¹⁴⁾。

本研究に用いた多目的用金合金は、従来の陶材焼付用合金と比較して銅を多く含有しており、その結果強度と耐久性に優れ、融点が低く、またクリストバライト系埋没材を使用が可能で、作業の効率を図ることができるという利点を有している^{15,16)}。さらに、この合金は黄金色を有し、専用陶材を用いることにより、明るく透明度のある自然な美しさを再現できるという特徴もある¹⁸⁾。

そこで本研究では、コーンスクロネの外冠前装に適用可能かどうかについて比較検討した。

1. 試験方法について

多目的用金合金には DEG, DLT の 2 種類と焼付用陶材には Deg を用いた。2 種類の多目的用金合金を用いたのは両者を比較するためである。そのほかに、当教室でコーンスクロネ用陶材焼付合金として検討を重ねてきた、Co-Cr 合金の DET と歯科臨床で陶材焼付用として広く用

いられている KIH, KIW の 3 種類についても、陶材に VMK 68 を用いて同様な実験を行い比較検討した。これらの合金は、日常臨床でコーンスクロネの外冠陶材前装用合金として使用されているため、多目的用金合金と比較検討する目的である。

陶材焼付強度を測定する方法には引張試験、剪断試験、引き抜き試験、三点曲げ試験などがある。本研究では陶材引張側三点曲げ試験を採用した。それは、コーンスクロネの維持力が内外冠の嵌合による外冠の弾性変形によって発現し、着脱を繰り返すたびに変形が繰り返し生じ¹⁻³⁾、外冠の前装陶材を剥離する引張応力を想定したこと、また試料の作製が簡便であることから本実験には有用であると考へ採用した。

本研究で用いた多目的用金合金とその専用低融陶材システムでは、金属陶材焼付面にサンドブラスト処理とボンディング陶材の使用がマニュアル化されている。これらの表面処理後の金属の表面性状が、焼付強度にどのような影響を及ぼすかについては、すでにくつつかの報告があるが¹⁹⁻²³⁾、この多目的用金合金を用いたシステムでは、未だ十分に解明されていない。そこで本研究では DEG を使用して、金属陶材焼付面を粒径 90~125 μm サンドブラスト処理以外にクロスカーバイトバー処理、さらに両者に対しボンディング陶材を塗布するものとししないものについて検討を加えることにした。

破断後の試料の界面の観察、分析は金属-ボンディング陶材-オパーク陶材-ボディ陶材のどの位置で破折しているか、金属-陶材界面付近での元素の偏析はどのようなになっているかを知るうえで重要な要素であり、これは焼付システムの解明、改善には必要不可欠である。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡を用いて金属と陶材の破断部界面の観察を行った。電子線マイクロアナライザ分析装置を用いたエネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析による同部位の元

素分析も行った。

また本実験で使用した多目的用金合金は専用低融陶材の使用が義務づけられ、金属とオペーク陶材の間にボンディング陶材が介在し、ボディ陶材を含めた3層構造となっている。陶材を引張側として曲げ試験を行った場合、亀裂の起始点と伝播を調べるのは重要と考え、ボンディング陶材、オペーク陶材、ボディ陶材の相違点を調べ、その役割を解明する目的でSEM像の観察、成分分析、機械的性質について検討を行った。

2. 研究結果について

本研究において従来型の焼付用合金 KIH, DET, KIW に VMK 68 を組み合わせた従来型システムでの焼付強度は、DET 65.6 MPa > KIW 61.8 MPa > KIH 58.1 MPa の順であった。これは松山の報告⁶⁾や、試料の両端に固定部を付与したことにより形態にわずかな違いはあるが、Schwickerath らの報告²⁴⁾とほぼ一致するものであった。

一方、多目的用金合金の DEG および DLT の焼付強度は DEG 60.0 MPa, DLT 62.6 MPa であり、本研究においては従来型システムと比べ多目的用金合金と専用低融陶材との組合せの焼付強度はほぼ同等の値であった(図1)。しかしながら、金の含有量が多い多目的用金合金は、今回実験した他の合金と比較すると、たわみやすい材料であることを考慮すると、コーヌスクローネ用合金としては有用な材料といえよう。

金属と陶材との焼付機構は機械的結合、化学的結合、物理的結合が関与しており、なかでも化学的結合の寄与率が大きく、金属表面に形成される金属酸化物の酸化膜と陶材成分である金属酸化物との部分拡散により結合力が高まるといわれている²⁵⁻²⁸⁾。しかし、粗面形成に伴う機械的結合も無視できない。金属焼付面の表面形態と陶材焼付強度に関する研究は、河田が非貴金属を用いた研究で金属の違いにより最適前処理条件が異なっていることを報告している²⁰⁾、本村はサンドブラスト処理は粒子の一部が金属試料の表面に取り込まれることと、表面性状が粗くなることにより焼付強度が向上したと報告している²²⁾。また最近の研究では、多目的用金合金の焼付強度はサンドブラストの粒径によって影響を受けるという報告もある²³⁾。Carpender らはサンドブラストによる表面の粗れが、陶材泥漿の濡れ性を高め、面積が増大することにより焼付強度が向上するとしているが、一方で焼付強度が減少することもあると報告している¹⁹⁾。本研究においても、サンドブラスト処理を行ったもの条件2と行っていないもの条件4では、焼付強度に有意差が認められなかった。今後サンドブラストの粒子の大きさ、種類、時間、距離の影響についても検討を行う必要がある。

またボンディング、オペーク、ボディ各陶材の熱膨張の計測結果からは大きな差は認められなかった。このことか

ら、破折に影響を及ぼすと思われる焼成時の収縮に起因する残留応力が生じた可能性は少ないと考えられた。一方、ボンディング陶材に関する研究では、高橋らは金属系ボンディング陶材の使用により Ni-Cr 系、Co-Cr 系、Ag-Pd 系合金で陶材との焼付強度が向上したと報告している²⁹⁾。また石川らは、チタン専用陶材においてはボンディング陶材とオペーク陶材を用いて焼付けたものは、オペーク陶材のみで焼付けたものより高い値を示すことを明らかにした³⁰⁾。また試験方法は異なるが、引き抜き試験を用いた多目的用金合金の焼付強度試験において、ボンディング陶材を用いたほうが焼付強度が増加したとの報告もある³¹⁾。そこで本研究では金属焼付面の表面性状、ボンディング陶材の影響をみるために表面性状の違いとボンディング陶材の有無による焼付強度を検討した。

焼付強度は、条件1のサンドブラスト処理とボンディング陶材を塗布したものが最も良好で、t-検定でも条件2、3、4の間に有意差が認められたことから、本実験で用いた多目的用金合金の陶材焼付強度にはボンディング陶材が大きな影響を与えていることが判明した。

そこで、焼付機構でのボンディング陶材の役割を探るために破断面割断面の観察を試みた。陶材焼付強度試験後の破断面では最も焼付強度の高い条件1、そして焼付強度の低い条件4の亀裂はオペーク陶材とボディ陶材の界面で消失し、金属には達していなかった。しかしながら条件1と条件4を比較すると、条件4では金属-オペーク層付近で気泡が多く認められたのに対して、条件1ではオペーク陶材とボンディング陶材の境界は不明瞭であり、気泡の量が少なかった。これは、金属と陶材との界面の気泡は焼付強度を減少させるという Carpender ら¹⁹⁾や衣松³²⁾の報告と一致している。

一般に、InO₂ や SnO₂ などの酸化膜が金属と陶材の間に介在して陶材と金属との化学的結合力を向上させるが、それは界面付近で Sn や In の量に影響を受けるといわれている²⁶⁻²⁸⁾。しかしながら、本研究の EDX 分析では条件1と4の間は In, Sn, Si, Al, K の拡散状態に差異はなく、特定元素の明らかな偏析は観察されなかった、これは峯らの報告³³⁾と一致する。これを解明するためには、さらに高精度の方法で分析する必要があると思われる。

本実験でボンディング陶材が陶材焼付強度の向上に大きく影響することが判明したので、ボンディング陶材とオペーク陶材の粉末を走査型電子顕微鏡で観察した。X線回折分析では、両者ともにリユーサイト結晶と SnO₂ が存在し、明らかな差異は認められなかったが、ボンディング陶材のほうはオペーク陶材と比較して全体的に細かい粒子で構成されていた。さらに、EDX 分析の結果よりボンディング陶材はオペーク陶材と比較して基本的な組成は違いはないが、オペーク陶材は Si, Al, K の強いピークを有する粒径 50 μm ほどのリユーサイト結晶の割合が多く、そ

れに比べるとボンディング陶材ではSi, Al, KのほかにはSnのピークの検出された5~20 μm のリユースイト結晶と数 μm のSn, SnO_2 で構成され、全体的に粒度がオペーク陶材より小さかった。硬度は粒度の大きさが関与し、粒度が小さいほど焼成後の硬度が強くなる。このサンドブラスト処理した金属界面とのインターロッキング効果により、機械的嵌合力が増加して焼付強度が向上したものと考えられる。さらには、ボンディング陶材中にはSn化合物を多く含有してしている。このことも焼付強度を増加させた原因と考えられる。しかし、ボンディング陶材、オペーク陶材などの陶材粒子の大きさと金属表面の粗さが適合していないと、逆効果になることも考えられるので、表面処理条件と各陶材の濡れ性を含めた影響を検討する必要があると思われる。

V. 結 論

コーヌステレスコープデンチャーの外冠前装用に陶材を応用する試みとして、多目的用合金と専用低融陶材の組合せと従来型の焼付システムについて、焼付強度を三点曲げ試験により比較し、多目的用合金の表面性状の違いによる焼付強度への影響、焼付界面の走査型電子顕微鏡観察とX線微小分析および専用低融陶材の機械的性質と成分分析について比較検討を行ったところ、以下の結論を得た。

1. 多目的用合金と専用低融陶材の焼付強度は、従来型焼付用合金と比べてほぼ同等値を示した。

2. DEGの表面処理の違いによる陶材焼付強度は、サンドブラスト処理とボンディング陶材を使用した表面処理(条件1)が最も大きな値を示し、その陶材剥離面の金属側に多量の陶材が付着していた。

3. 界面のSEM像の観察では、ボディ陶材とオペーク陶材の境界は明瞭であったが、ボンディング陶材とオペーク陶材の境界は不明瞭であった、また界面付近での特定元素の明らかな偏析は認められなかった。

4. Vickers hardness (Hv)による硬さはボディ陶材が712と最も高く、次いでボンディング陶材の468、オペーク陶材の325の順であった。

5. ボンディング陶材とオペーク陶材のSEM像より粒子の形態は全体的にオペーク陶材のほうが粗く、大きなもので粒径が50 μm 程度のものも観察された。それと比較してボンディング陶材は5~10 μm と小径の粒子で構成されていた。

6. リユースイト結晶($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$)がすべての粉末で残存しておりボディ陶材はオペーク陶材、ボンディング陶材と比較してピーク強度が低く、非晶質が多く残存していることが判明した。

また、オペーク陶材、ボンディング陶材のなかにはボディ陶材とは異なり SnO_2 の強いピークが認められたが、

オペーク陶材、ボンディング陶材の間には大きな差異は認められなかった。

稿を終えるにあたり、本研究のご指導、ご校閲を賜りました昭和大学歯科理工学教室、宮崎 隆教授に心から感謝いたします。また実験を行うにあたりご協力をいただきました昭和大学歯科理工学教室ならびに第三歯科補綴学教室の諸先生方に感謝いたします。

本論文の要旨の一部は、第16回昭和歯学会総会(1996年12月14日、東京)、第97回日本補綴歯科学会学術大会(1997年10月17日、新潟)において発表した。

文 献

- 1) 芝 燐彦, 五十嵐順正. コーヌステレスコープデンチャー 179-185, 京都: 永末書店, 1984.
- 2) 芝 燐彦. コーヌスQ & A 基礎と臨床の手引き 27-42, 京都: 永末書店, 1990.
- 3) Shiba A. The Conical Double-Crown Telescopic Removable Periodontic Prosthesis 4-9, Ishiyaku EuroAmerica Inc: St Louis, Tokyo, 1993.
- 4) 草刈 玄, 飯原 仁, 皆川陽子ほか. 硬質レジンの問題点(上)一予後観察から一. 歯界展望 59: 553-541, 1982.
- 5) 草刈 玄, 飯原 仁, 皆川陽子ほか. 硬質レジンの問題点(下)一臨床対策一. 歯界展望 59: 1239-1336, 1982.
- 6) 松山忠司. コーヌス・テレスコープデンチャーの前装に関する研究 金属焼付陶材の前装への応用. 補綴誌 32: 561-576, 1988.
- 7) 芝 燐彦, 松山忠司, 瓜田真久ほか. コーヌステレスコープデンチャーへの金属焼付ポーセレンクラウンの適用一市販ポーセレン焼付用合金の焼付強さ一. QDT 24: 62-70, 1989.
- 8) 芝 燐彦, 松山忠司, 瓜田真久ほか. コーヌステレスコープデンチャーへの金属焼付ポーセレンクラウンの適用(続). QDT 26: 60-66, 1989.
- 9) 瓜田真久. コーヌス・クローネの外冠に関する研究一脚部荷重時の外冠の歪みと前装陶材破折一. 補綴誌 37: 687-697, 1993.
- 10) 万代倫嗣, 芝 燐彦, 松山忠司ほか. ポーセレン前装コーヌステレスコープ用合金に関する研究 第1報 コバルトクロム合金へのチタン添加による物理的性質について. 補綴誌 37: 989-1000, 1993.
- 11) 松山忠司, 芝 燐彦, 瓜田真久. ポーセレン前装コーヌステレスコープ用合金に関する研究 第2報 コバルトクロム合金へのチタン添加による焼付強度, 適合性と鋳造性について. 補綴誌 37: 267-274, 1993.
- 12) 小柳一哉. ポーセレン前装コーヌステレスコープ用合金に関する研究 第3報 チタン含有コバルトクロム合金への微量元素添加による焼付強度, 適合性と鋳造性について. 補綴誌 38: 662-673, 1994.
- 13) 松尾有香, 芝 燐彦, 万代倫嗣. ポーセレン前装コーヌステレスコープ用合金に関する研究 第4報 チタン含有コバルトクロム合金へのZr添加による物理的性質, 焼付強度について. 補綴誌 39: 870-880, 1994.
- 14) 清野 豊, 酒井敏博, 芝 燐彦. ポーセレン前装コーヌスクローネ用合金に関する研究 第5報 鋳造条件の違いが鋳造性お

- よび陶材焼付強度に及ぼす影響について. 補綴誌 39:1010-1017, 1995.
- 15) 新谷明喜, 古屋尚子. 高機能陶材焼付用白金-金系合金システムの材料評価. QDT 20:940-943, 1995.
- 16) 新谷明喜, 吉野友貴, 古屋尚子. 高機能白金-金合金 Golden-Gate-System の臨床評価. QDT 20:1083-1099, 1995.
- 17) 稲垣亮一, 丹野雅仁, 安藤申直ほか. 新しい多目的型金合金 (Degunorm) に関する研究. 東北大歯誌 14:216-223, 1995.
- 18) 高橋英和, 本村一朗, 礪波健一ほか. 黄金色を有する陶材焼付用合金. DE 124:19-24, 1998.
- 19) Carpender MA, Goodkind RJ. Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy. J Prosthet Dent 42:86-95, 1979.
- 20) 河田英司. 非貴金属系金属・セラミックス用合金の表面処理に関する研究. 歯材器誌 21:150-162, 1980.
- 21) 長山克也. 金属焼付ポーセレンに関する研究-焼付用合金の表面が焼付界面に及ぼす影響. 歯材器 38:359-389, 1989.
- 22) 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.
- 23) 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.
- 24) Schwickerath H, Mokbel MA. Grundlagen zur Prüfung des Verbundes, Metall-Keramik. Dtsch Zahnärztl Z 38:949, 1983.
- 25) 宮川行男. 金属・陶材焼付界面におけるX線回折(第1報)市販合金・陶材焼付界面. 歯理工誌 18:296-306, 1977.
- 26) 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.
- 27) 井上邦子, 寺田善博. 陶材焼付用合金と陶材の接合に関する研究. 補綴誌 35:457-468, 1991.
- 28) 坂 清子. Q & A セラモメタルサイエンス 42-46, 東京:医歯薬出版, 1989.
- 29) 高橋英登, 渡辺嘉一, 横塚繁雄. 陶材焼付非貴金属合金に対する Bonding agent の効果. 歯学 72:674-690, 1984.
- 30) 石川恵美, 岡田智雄, 新谷明喜ほか. 陶材焼付チタンクラウンの焼付強さおよび色調に及ぼすボンディングポーセレンとオベークポーセレンの配合比の影響. 補綴誌 42:42-50, 1998.
- 31) 石川恵美, 砂田徳保, 岡田智雄ほか. 高機能金合金焼付用陶材の焼付強さに関する研究-ボンディングエージェントの影響について-. 補綴誌 41・95回特別号:151, 1997.
- 32) 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:149-160, 1982.
- 33) 峯 勉, 本村一朗, 高橋英和. 多目的用途金合金の陶材焼付強さ. 補綴誌 42:510-519, 1998.

著者連絡先: 丸谷 義彦

〒145-8515 東京都大田区北千束 2-1-1

TEL 03-3787-1151

FAX 03-3787-6774