原 著

高機能金合金焼付用陶材の色調に及ぼす焼成回数・温度の影響

新 谷 明 喜 大 江 好 美 小 松 広 明
山 田 眞 理 仲 井 孝 之 渡 辺 嘉 一

日本歯科大学歯学部歯科補綴学教室第二講座（指導：渡辺嘉一教授）

(1999 年 9 月 30 日受付)

Influence of Firing Times and Temperature on Color Stability of Low-fusing Porcelains for High-functional Gold Alloys

Akiyoshi Shinya, Yoshimi Ooe, Hiroaki Komatsu,
Mari Yamada, Takayuki Nakai and Yoshikazu Watanabe

Department of Crown and Bridge School of Dentistry, The Nippon Dental University at Tokyo
(Director : Prof. Yoshikazu Watanabe)

The purpose of this study was to investigate the effect of firing conditions on color stability.

Three commercially available porcelains for high functional gold alloys, Carrara (CA), Deguceram Gold (DE) and Duceragold (DU) were used. In this study color stability was investigated under fire treatment of 1st, 3rd, 5th times and firing temperatures of 0, 20, and 40°C higher than the manufactures standard temperature (CA : 845°C, DE : 780°C, DU : 780°C). L* was decreased in CA 5 times, DE 3 times, DU by repeated firing. No difference was observed among L* of firing temperatures DE and DU, but L* was decreased in CA with firing temperatures of 40°C higher. a* was decreased in CA, DU, DE with repeated firing. a* was decreased 5 times at firing temperatures of higher. b* was decreased in DU, but b* was increased in CA and DE with 5 firings. b* was increased with 5 findings at firing temperatures of 40°C higher.

I. 緒 言

近年, Type 4 金合金と同等の機械的性質を持ち, 陶材焼付用合金としても用いることができる高機能金合金¹⁾が Golden-Gate-System など日常臨床に応用されている。この高機能金合金は従来の Au-Pt 系焼付用合金よりも熱膨張係数が大きく, 融点 (900~1,100°C) が低いなどの性質を持つ。このため高機能金合金焼付用陶材はリユースイト結晶を多量に含有させて熱膨張係数をより大きくし, 焼成温度を 800°C 前後に調整するために Na₂O, K₂O, CaO, B₂O₃などのフラックス成分を加えている。大貫²⁾は低溶陶材の機械的性質, 峯ら³⁾および塩沢ら⁴⁾は焼付強さ, 今村ら⁵⁾は破壊靱性に及ぼす焼成回数と焼成温度の影響, また, 石川ら⁶⁾は高機能金合金の腐蝕に関する研究, 報告を行っている。日常臨床に用いる際に色調についても, この陶材の特徴を明らかにする必要がある。

そこで本研究では高機能金合金焼付用陶材の色調に及

ぼす焼成回数, 焼成温度の影響について検討した。

II. 研究方法

1. 実験材料

表 1 に本研究に使用した陶材を示す。高機能金合金焼付用陶材として Carrara System の Carrara (以下 CA と略す), Golden Gate System の Deguceram Gold (以下 DE と略す), および Duceragold System の Duceragold (以下 DU と略す) の 3 種を実験に供した。なお本研究では最も明るい色調である A 1 色のデンティン陶材を使用した。

2. 実験計画および因子と水準

高機能金合金焼付用陶材の焼成回数と焼成温度の違いが色調に及ぼす影響について検討するために, 表 2 に示す因子と水準について三元配置による要因配置実験を行った。すなわち陶材の種類 (因子 A) を CA, DE, DU の 3 水準, 焼成回数 (因子 B) を 1 回, 3 回, 5 回の 3 水準, 焼成温度 (因子 C) を高機能金合金焼付用陶材の

表1 実験に使用した材料

陶材名	システム名	メーカー	略号	Lot No.
Carrara	Carrara System	Elephant Hoorn Holland	CA	# 7974
Deguceram Gold	Golden Gate System	Degussa	DE	212811446
DuceraGold	DuceraGold System	Ducera	DU	712277

表2 因子と水準

因子	水準		
	1	2	3
A: 陶材の種類	CA	DE	DU
B: 焼成回数	1回	3回	5回
C: 焼成温度	基準温度	+20℃	+40℃

表3 各陶材の焼成スケジュール

陶材	CA	DE	DU
乾燥時間 (min)	6	8	8
焼成開始温度 (℃)	450	450	450
減圧開始温度 (℃)	450	450	450
昇温速度 (℃/min)	80	55	55
焼成温度 (℃)	845	780	780
真空係留時間 (min)	2	1	1
真空値 (cmHg)	72	76	74
徐冷係留時間 (min)	—	3	3
徐冷係留温度 (℃)	—	700	700

表4 本研究における焼成温度

	基準温度	+20℃	+40℃
CA	845℃	865℃	885℃
DE	780℃	800℃	820℃
DU	780℃	800℃	820℃

メーカー指定の焼成温度(以下, 基準温度と略す), 基準温度より 20℃ 高い温度(以下+20℃と略す), 基準温度より 40℃ 高い温度(以下+40℃と略す)の3水準とした。これらについて組み合わせ27条件について繰り返し5回, 計135回の色調測定実験をランダム化して行った。

3. 測定用試験片の製作

1) 陶材の築盛法

本研究における円板状試験片の製作には直径11.70 mmの試験片製作用金型, belle de st.claire社製 Precision Shade Mold⁷⁾(以下PSMと略す)を使用した。陶材の築盛時の厚さは焼成後の収縮量と研磨調整量を考慮して2.50 mmに設定し, それぞれのシステム付属の専用リキッドにて高機能金合金焼付用陶材を混和後, バイブレーターにより十分にコンデンスを行いながら築盛した。

2) 陶材の焼成

高機能金合金焼付用陶材の焼成には松風社製陶材焼

成用真空電気炉 Shuttlemat SSM-1100(以下, Shuttlemat と略す)を使用した。表3に示すそれぞれのメーカー指示焼成温度を基準温度とし, +20℃は基準温度より20℃高い温度, +40℃は基準温度より40℃高い温度とした。それらを表4に示す。この温度条件にて各陶材について焼成を行った。2回目以降の焼成の際, 焼成行程が終了するたびに一旦炉外にて室温まで徐冷した。

3) 試料の研磨

焼成した試料の上面に対して, BUEHLER社製自動研磨装置 ECOMET 3を用い注水下にて耐水研磨紙, #240, #320, #600, #800, #1200, 専用バフの順序で表面研磨および厚さの調整を行った。調整の際, 精度1/100 mmのマイクロメーターを用いて各試験片の厚さが 2.00 ± 0.01 mmとなるようにした。研磨調整後, 精製水中で15分間の超音波洗浄を行い, 24時間の大気乾燥をさせたものを測定用試験片とした。

4. 測定方法

1) 色調の測定方法

色調の測定には日本電色工業社製積分球式同時測光式分光式色差計 SZ-Σ90を使用した。標準光として現在昼光照明において最も太陽光に近似しているとされる^{8,9)}, D₆₅光源を採用し測定を行った。また表色法は

表 5 各陶材の測色結果の平均値と標準偏差

	焼成回数	焼成温度	L*		a*		b*	
			平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差
CA	1 回	基準温度	70.20	0.41	-1.33	0.15	6.68	0.29
		+20℃	69.90	0.17	-1.25	0.02	7.28	0.46
		+40℃	68.45	0.47	-1.52	0.47	6.71	0.27
	3 回	基準温度	69.88	0.15	-1.52	0.14	6.55	0.30
		+20℃	69.70	0.16	-1.33	0.13	7.38	0.35
		+40℃	68.42	0.52	-1.37	0.04	7.05	0.59
	5 回	基準温度	69.90	0.37	-1.41	0.04	7.62	0.24
		+20℃	69.67	0.33	-1.46	0.04	7.86	0.25
		+40℃	68.20	0.53	-1.40	0.04	7.13	0.46
DE	1 回	基準温度	65.82	0.10	-0.66	0.06	6.58	0.32
		+20℃	65.66	0.21	-0.60	0.05	7.01	0.12
		+40℃	65.56	0.25	-0.64	0.04	6.77	0.14
	3 回	基準温度	65.59	0.68	-0.80	0.16	6.83	0.16
		+20℃	65.18	0.18	-0.69	0.05	6.83	0.14
		+40℃	64.48	0.25	-0.78	0.04	6.67	0.14
	5 回	基準温度	65.09	0.29	-0.75	0.03	6.94	0.08
		+20℃	64.97	0.61	-0.75	0.10	7.00	0.34
		+40℃	65.84	0.99	-0.96	0.06	6.88	0.18
DU	1 回	基準温度	67.81	0.10	-0.45	0.03	6.96	0.15
		+20℃	66.77	0.12	-0.55	0.06	7.20	0.21
		+40℃	67.12	0.09	-0.66	0.01	6.97	0.03
	3 回	基準温度	66.27	0.09	-0.69	0.07	6.82	0.25
		+20℃	66.20	0.12	-0.74	0.03	6.93	0.34
		+40℃	66.09	0.18	-0.79	0.03	6.84	0.05
	5 回	基準温度	66.00	0.19	-0.73	0.02	6.74	0.04
		+20℃	65.51	0.12	-0.79	0.00	6.79	0.01
		+40℃	65.31	0.37	-0.89	0.04	6.82	0.04

JIS Z 8729 CIE L*a*b*均等知覚色空間を使用した。1 試験片につき 3 回の測定を行い、その平均値を算出し、それらを各試験片の測定値とした。

III. 結 果

表 5 に L*, a*, b* の平均値と標準偏差を示す。X-R 管理限界を求め、等分散していることを確認した後に三元配置分散分析を行った。表 6 に L*, a*, b* の三元配置分散分析表を示す。

1. L* の測定結果

陶材の種類 (因子 A), 焼成回数 (因子 B), 焼成温度 (因子 C), 交互作用効果 A×B, A×C で信頼率 99% で有意となった。

図 1 に陶材の種類, 焼成回数の違いによる L* の変化を

示す。図中, 縦線は 95% 信頼区間を示す。L* の測定値は, 陶材の種類において CA が 3 種中で最大値を示し, DU, DE の順で小さくなった。焼成回数の増加に対し CA は 1 回, 3 回, 5 回で変化せず, DE は 3 回で低下し, 5 回で変化しなかった。DU は 1 回, 3 回, 5 回で低下し, L*a*b* 表色系立体模式図における黒方向に変化する傾向を示した。

図 2 に陶材の種類, 焼成温度の違いによる L* の変化を示す。図中, 縦線は 95% 信頼区間を示す。L* の測定値は, 陶材の種類において CA が最大値を示し, DU, DE の順で小さくなった。焼成温度の上昇に対し, 基準温度と比較して CA は +40℃ で低下した。DE と DU は変化が認められなかった。

L* の最大値は CA, 焼成回数 1 回の基準温度で

表6 三元配置分散分析の結果

	L*	a*	b*
A: 陶材の種類	**	**	**
B: 焼成回数	**	**	**
C: 焼成温度	**	*	**
A×B	**	*	**
A×C	**		
B×C		*	
A×B×C			

** : 信頼率 99% で有意

* : 信頼率 95% で有意

図1 L*に及ぼす陶材の種類, 焼成回数の影響

図2 L*に及ぼす陶材の種類, 焼成温度の影響

70.20 ± 0.41を示し, 最小値はDE, 焼成回数 3 回の +40°C で 64.48 ± 0.25 となった。

2. a*の測定結果

陶材の種類 (因子 A), 焼成回数 (因子 B) において信頼率 99% で有意となり, 焼成温度 (因子 C), 交互作用効果 A×B, B×C, において信頼率 95% で有意となった。

図 3 に陶材の種類, 焼成回数の違いによる a* の変化を示す。図中, 縦線は 95% 信頼区間を示す。a* の測定値は, 陶材の種類において DU, DE は近似した値を示し, CA は最小となった。焼成回数の増加に対し DU, DE, CA とともに低下し, L*a*b* 表色系立体模式図における緑方向に変化する傾向を示した。

図 4 に焼成回数・温度の違いによる a* の変化を示す。図中, 縦線は 95% 信頼区間を示す。a* の測定値は, 焼成回数 1 回では基準温度と比較して +20°C ではあまり変化なく, +40°C で低下した。3 回では基準温度と比較して +20°C と +40°C ではともに増加し, +20°C と比較して +40°C では低下した。5 回では焼成温度の上昇に伴い低下した。

a* の最大値は DU, 焼成回数 1 回の基準温度で

−0.45 ± 0.03 を示し, 最小値は CA, 焼成回数 1 回の +40°C で −1.52 ± 0.47 となった。

3. b*の測定結果

陶材の種類 (因子 A), 焼成回数 (因子 B), 焼成温度 (因子 C), 交互作用効果 A×B において信頼率 99% で有意となった。

図 5 に陶材の種類, 焼成回数の違いによる b* の変化を示す。図中, 縦線は 95% 信頼区間を示す。b* の測定値は, CA と DE ではともに焼成回数 5 回で増加し, L*a*b* 表色系立体模式図における黄方向に変化する傾向を示した。DU では焼成回数の増加に伴い低下した。

図 6 に焼成温度の違いによる b* の変化を示す。図中, 縦線は 95% 信頼区間を示す。b* の測定値は基準温度と比較して +20°C と +40°C ではともに上昇し, +40°C では +20°C と比較して低下した。

b* の最大値は CA, 焼成回数 5 回の +20°C で 7.86 ± 0.25, 最小値は CA, 焼成回数 3 回の基準温度で 6.55 ± 0.30 となった。

図3 a*に及ぼす陶材の種類、焼成回数の影響

図4 a*に及ぼす焼成回数・温度の影響

図5 b*に及ぼす陶材の種類、焼成回数の影響

図6 b*に及ぼす焼成温度の影響

IV. 考 察

1. 実験材料について

本研究に使用した高機能金合金焼付用陶材は専用焼付用合金の融点 900~1,040℃に適合させた結果、従来型焼付用陶材に比較して焼成温度が約 100~150℃低く設定されている¹⁰⁾。これらの陶材は従来型焼付用陶材とは異なり、融点、軟化点、ガラス転移点を下げるために熱水処理製法¹¹⁾によりガラスの網目構造に水塩基を組み込ませて製作される。また焼付強さに関与する熱膨張係数はリユーサイト結晶の添加量を増加させ、従来型焼付用陶材よりも高い値に、それぞれのシステムで組み合わせられる焼付用合金の熱膨張係数よりも低い値に設定されている¹²⁾。現在市販されている高機能金合金焼付用陶材は本実験で用いた 3 種類であり、焼成時の焼成回数、焼成温度など焼成スケジュールの変化に関する検討が必要である。

2. 焼成条件の設定について

従来型焼付用陶材の焼成条件の違いが陶材の物理的性質に及ぼす影響についての報告^{13~15)}は多々見受けられるが、その詳細はさまざまである。焼成温度の設定に際しては、あらかじめ行った予備実験でメーカー指定の焼成温度前後で焼成し検討した結果、指定温度以下の焼成条件では焼成面に粒子間の溶着不足による気泡が多数散在し、測定が困難であるため、メーカー指定の焼成温度以上に限定した。また最終加熱温度については CA, DE, DU のすべてにおいて焼成温度を上げていくと、40℃以上加えた温度付近から、焼成過多、いわゆるオーバーベイクの状態となり、低融点成分の揮散により発生したと思われる気泡が多数見受けられたため、前述と同様の理由により +40℃までとし、焼成温度の条件を基準温度、+20℃、+40℃とした。

3. 高機能金合金焼付用陶材の色調に及ぼす焼成回数・温度

本研究に使用した高機能金合金焼付用陶材 3 種のデン

表7 各陶材の1回基準温度の試験片と各試験片との色差

		ΔE^*							
		1 回+20℃	1 回+40℃	3 回基準温度	3 回+20℃	3 回+40℃	5 回基準温度	5 回+20℃	5 回+40℃
CA	平 均 值	1.31	1.84	0.69	1.52	2.15	1.97	2.47	2.36
	標準偏差	0.79	0.47	0.25	0.64	0.55	0.51	0.40	0.23
DE	平 均 值	0.89	0.50	0.86	0.84	1.39	1.04	1.40	1.15
	標準偏差	0.24	0.13	0.13	0.16	0.24	0.30	0.20	0.12
DU	平 均 值	1.21	0.76	1.66	1.70	1.81	1.91	2.38	2.60
	標準偏差	0.12	0.09	0.21	0.10	0.18	0.19	0.27	0.39

ティン陶材の測定値は、金子ら¹⁶⁾が報告した従来型焼付用陶材と比較して L^* , a^* , b^* のすべてにおいて低い値となった。また、天然歯色調を模倣し再現されている VITA シェードガイドの A1 の L^* , a^* , b^* と比較して L^* , b^* は高く, a^* は低い値となり, 高機能金合金焼付用陶材は VITA シェードガイドの A1 よりも黄色系がより強い傾向を示した。

高機能金合金焼付用陶材は低融化するためにフラックス成分として Na_2O , K_2O , CaO , B_2O_3 などの酸化物が従来型焼付用陶材よりも多く添加されているため L^* , a^* , b^* のすべてにおいて低い値を示したものと思われる。

リユーサイト結晶は光透過性に優れ, 焼成温度の上昇に伴い析出量は増加する¹³⁾といわれており, 星川ら¹⁸⁾は焼成温度が 1,300℃ 以上もしくは 600℃ 以下ではリユーサイト結晶は生成しないという報告をしている。高機能金合金焼付用陶材は高機能金合金の熱膨張係数に適合させるためにリユーサイト結晶の添加量が従来型焼付用陶材よりも多く含まれているが, L^* , a^* , b^* のすべてにおいて従来型焼付用陶材よりも低い値を示したのは, リユーサイト結晶の析出温度が本実験の焼成温度よりも高い温度で析出するためであると考えられる。 L^* において CA は DE, DU よりも高い値を示すことが明らかとなった。これは CA が他の陶材よりも焼成温度が高いためであると考えられるが, 焼成温度が +40℃ で L^* は低下したことから, これらは, すでに含有されているリユーサイト結晶によるもので, 焼成温度の設定条件の範囲においては新たなリユーサイト結晶の析出は見込めないことを示しているものと思われる。また a^* , b^* の結果の一部においても DE と DU は同じ傾向を示し, CA とは異なっていた。これらは CA の組成の違いに起因するものと思われる。

ΔE^* および色差の許容値は古屋ら⁹⁾の報告に基づき, ΔHab^* , ΔCab^* に心理量を考慮した係数を用いて, 以下に示す計算式に代入し算出した。

$$\Delta E^* = [(1.5 \Delta Hab^*)^2 + (\Delta L^*)^2 + (2 \Delta Cab^*)^2]^{1/2}$$

許容値: $\Delta E^* \leq 1.69$

表7に各陶材の焼成回数1回の基準温度と他の条件との色差 ΔE^* を示す。CA では焼成回数5回のすべての温度と, 焼成温度+40℃のすべての回数に色差が認められた。DE では色差は認められなかった。DU では焼成回数3回の+20℃, 焼成回数3回の+40℃, 焼成回数5回のすべての温度に色差が認められた。

高機能焼付用金合金の機械的性質は多数歯にわたる補綴物を製作することも可能であるとされ, 日常臨床におけるブリッジの設計や色調再現において陶材の築盛部位や焼成回数が増えるために焼成条件が変則的になると考えられる。本研究の測定結果から CA, DE, DU の色調は焼成回数の増加, 焼成温度の上昇に伴い明度が低下し, DE を除く他の陶材は許容値を上回る色差が認められることが明らかとなり, 今回の実験の条件において DE は色調への影響がない使いやすい陶材であることが示唆された。

本実験では最も明るい A1 色を用いて実験を行った。今後, 最も暗い C4 色の測定を行い, 比較検討することによって, より高い審美性を備えた補綴物を製作するための焼成条件と色調の関係の把握が必要とされる。

V. 結 論

本研究は3種の市販高機能金合金焼付用陶材, Carra-ra (以下 CA と略す), Deguceram Gold (以下 DE と略す), Duceragold (以下 DU と略す) を用い, 焼成回数を1回, 3回, 5回と焼成温度を各陶材の基準となる焼成温度 (CA 845℃, DE 780℃, DU 780℃), 基準温度+20℃, 基準温度+40℃に変化させた場合の色調に及ぼす影響について検討した。結果を要約すると以下のようになる。

1. 焼成回数の増加に対し L^* は CA は最小となり,

DU と DE は近似した値となり, CA は焼成回数が増加しても変化せず, DE は 3 回で低下, 5 回で変化なく, DU は増加に伴い低下した。

焼成温度の上昇に対し L* は基準温度と比較して CA は +40℃ で低下した。DE と DU は変化が認められなかった。最大値は CA の (焼成回数 1 回, 基準温度) 70.20 ± 0.41 , 最小値は DE の (焼成回数 3 回, +40℃) 64.48 ± 0.25 であった。

2. 焼成回数の増加に対し a* は DU, DE, CA の順で小さく, ともに焼成回数の増加に伴い低下した。最大値は DU の (焼成回数 3 回, 基準温度) -0.45 ± 0.03 であり, 最小値は CA の (焼成回数 1 回, +40℃) -1.25 ± 0.47 であった。
3. 焼成回数の増加に対し b* は CA と DE でともに増加し, DU は低下した。最大値は CA の (焼成回数 5 回, +20℃) 7.86 ± 0.25 , 最小値は CA の (焼成回数 3 回, +20℃) 6.55 ± 0.30 であった。
4. CA では焼成回数 5 回のすべての温度と, 焼成温度 +40℃ のすべての回数に色差が認められた。DE では色差は認められなかった。DU では焼成回数 3 回の +20℃, 焼成回数 3 回の +40℃, 焼成回数 5 回のすべての温度に色差が認められた。

謝 辞

稿を終えるに臨み, 御指導, 御校閲を賜りました日本歯科大学歯学部歯科補綴学教室第二講座 横塚繁雄名誉教授に深甚なる謝意を表すとともに, 御援助, 御協力を頂きました日本歯科大学歯学部歯科補綴学教室第二講座 今村 健先生, 教室員諸兄に心よりお礼申し上げます。

文 献

- 1) 加賀山文夫, 新谷明喜, 岡田智雄, ほか: 市販高機能金合金の機械的性質に及ぼす熱処理の影響. 補綴誌 42: 287-297, 1998.
- 2) 大貫佳鼓: 多用途金合金焼付用低溶陶材の機械的性質, 歯材器 16: 27-37, 1997.
- 3) 峯 勉, 本村一郎, 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.
- 4) 塩沢育己, 佐藤尚弘, 栗山 實, ほか: 各種歯科用合金と新低溶陶材の焼付強さに関する研究. 補綴誌 42: 867-874, 1998.
- 5) 今村 健, 新谷明喜, 横塚繁雄: 高機能金合金焼付用陶材の破壊靱性値に及ぼす焼成回数・焼成温度の影響. 補綴誌 43: 355-362, 1999.
- 6) 石川恵美, 大江好美, 五味治徳, ほか: 浸漬実験における高機能金合金の表面観察 組成と色調の変化に及ぼす酸洗浄の影響について. 第 99 回日本補綴歯科学会学術大会抄録集 42: 42, 1998.
- 7) 新谷明喜, 古屋尚子, 金子泰雄, ほか: ポーセレン色調評価システム Precision Shade Mold System を検証する. QDT 19: 25-34, 1994.
- 8) 日本色彩学会 (新編, 色彩科学ハンドブック, 6 版). 東京, 東京大学出版, 1989.
- 9) 古屋尚子, 新谷明喜, 横塚繁雄: 歯科領域における光電色差計の測色条件に関する基礎的研究. 歯学 80: 1125-1139, 1992.
- 10) 新谷明喜, 三善由高: 高機能白金・金合金とハイドロサーマル低溶陶材 セイエンス&テクニク 歯科技工別冊. 東京, 医歯薬出版, 1995.
- 11) Mattmuller, A., Wamann, J. and Biffar, R.: ハイドロサーマル・ポーセレン 最初の臨床経験報告. QDT 20: 28-36, 1995.
- 12) 吉井広明, 諏訪恵子, 吉田隆一: Pt-Au-Ag 系合金の諸性質 母合金とスズ, インジウム複合添加時の硬さ, 熱膨張係数, 引張強さならびに伸びについて. 歯学 81: 79-93, 1995.
- 13) 坂 清子: Q&A セラモメタルサイエンス. 東京, 医歯薬出版, 1989.
- 14) 小林甲一: 陶材色彩学的研究 とくに焼成温度, 減圧度, 昇温速度による色調の変化について. 日歯保存誌 33: 1151-1177, 1990.
- 15) 正田久幸: 金属焼付用陶材の焼成温度に関する研究. 歯材器 2: 708-727, 1983.
- 16) 金子泰雄, 新谷明喜, 横塚繁雄: ポーセレンの光沢度と色調に及ぼす表面仕上げの影響. 補綴誌 42: 102-114, 1998.
- 17) 星川 武, 赤木三郎: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおける白榴石の生成と熱膨張. 窯業協会誌 80: 36-42, 1972.