解 説

歯科材料の表面処理

坂 清 子*

Surface Treatment of Dental Materials

Kiyoko BAN*

Key Words : Dental Material

歯科分野での代表的な歯冠修復物を2つ挙げ、金属とセラミックスあるいは金属とプラスチックを結合させるための金属表面処理方法と、結合のためのメカニズムを解説した。

1. 結 言

歯科材料としての要件は耐久性、耐食性に優れ、しかも天然歯の色調に類似した自然感を有することである。そのため、外観から見えない部分には耐久性に優れた金属を、外観から見える部分にはプラスチック、セラミックスなどを使用し、両者を何らかの方法で強固に結合させており、結合のためには金属表面を種々の方法で処理している。今回はこうした歯科における金属の表面処理について紹介したい。

2. セラミックスと金属との結合における表面処理

2. 1 金属焼付ポーセレンの構造

金属焼付ポーセレンは歯冠修復物であり、耐久性、耐食性、自然感に最も優れたものとして約30年の歴史を誇っている。その構造を図1に示すが、0.2mm～0.5mmの厚みの金属の上に0.7mm～1.2mmの厚みのセラミックスを焼付けたものである。使用するセラミックスは単色ではなく、メタル表面には不透明色セラミックス、その表層には半透明色、さらに表層には透明色と表層になるに従って透明度を増した層状構造となっており、これらは金属の上に一体として焼付けられる。層状構造にする理由は、天然歯は中央に歯髄があり、その周りには象牙質、表層にはエナメル質があり、これらが一体となった微妙な色調を、術者らはわずか0.7～1.2mmと制限された厚みの中で再現しなければならないからである。焼付用ポーセレンとしては100色ほどの色調が揃っており、患者一人一人の特有の色調を再現する努力が歯科医師と

図1 金属焼付ポーセレンの構造

金属焼付ポーセレンはメタルキャップの上にポーセレン（セラミックス）を層状に重ねて焼成する。

歯科技工士相互の協力によって行われている。

2. 2 焼付用合金

金属焼付用ポーセレンに使用される合金には表1に示すものがある。歯科用合金として最も重要なことは耐食性に優れていることであり、その他の必要条件としては、機械的性質に優れていること、歯型はロストワックス法で製作されるので鑄造性が良いことも重要である。そして、焼付用合金の場合にはこれらの要件の他に、セラミックスとの熱膨張係数が類似していること、セラミックス焼成時に合金表面に生成する酸化物の成長が少ない組成であること、酸化物の色調がセラミックスの色調を阻害しないものであること、加熱処理によって変形が極力少ないこと、セラミックスの焼成温度より少なくとも100℃～150℃は高い固相点であること、セラミックスの色調を変色させない組成であることなどが挙げられる。現在、Au-Pt-Pd系のプレシャス系合金、Au-Pd系やAu-Pd-Ag系、Pd-Cu系、Pd-Ag系のセミプレシャス系合金、Ni-Cr-Mo系のノンプレシャス系合金があり、これらの熱膨張係数は $12.7 \sim 14.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ に設定されており、機械的性質については、口腔内で咬合力に耐えられる硬さ(Hv)は160～400、引張り強さ(kg/mm²)は50～120ほどである(表2)。またセラミックスの焼成温度は900～980℃であることから焼付用合金の融点は1050～1350℃位である。

* (株)カスプデンタルサプライ (〒480-11 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字下鴨田44-1)
Cusp Dental Supply Co., Ltd. (44-1, Ooaza-Nagakute Aza-Shimokamoda, Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi 480-11)

表 1 歯科用焼付用合金

分類	種類	組成 (wt.%)								融点 (℃)
		Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Sn	In	Ga	
プレシヤス系	Au-Pt-Pd	70～88	3～13	1～10	0.6～3	—	0.4～5	—	—	1050～1300
セミプレシヤス系	Au-Pd	10～52	0～10	38～50	0～1	0～4	0～9	0～9	—	1140～1310
	Au-Pd-Ag	37～53	1～3	25～39	12～20	—	—	2～4	0～5	1150～1260
	Pd-Cu	0～2	0～1	68～82	0～0.5	5～20	—	0～10	0～10	1100～1290
	Pd-Ag	—	0～1	55～60	28～33	—	0～12	0～7	—	1190～1320

分類	種類	組成 (wt.%)								融点 (℃)
		Ni	Cr	Mo	Fe	Al	Si	Be	Co	
ノンプレシヤス系	Ni-Cr-Mo	74～83	8～22	2～15	0～20	0～2	0～3	0～2	—	1200～1350
	Co-Cr	—	22～32	0～3.5	—	—	—	—	75	1290～1350

表 2 焼付用合金の機械的性質

		硬さ (Hv)	引張り強さ (Kg/mm ²)	伸び (%)
プレシヤスメタル		168	58.9	3.8
セミプレシヤスメタル	Au-Pd系	241	71.5	13.4
	Au-Pd-Ag系	210	58.9	5.5
	Pd-Cu系	294	95.7	2.7
	Pd-Ag系	200	67.9	8.9
ノンプレシヤスメタル Ni-Cr-Mo系		365	114.7	3.6

表 3 焼付用ポーセレンの組成 (wt.%)

SiO ₂	60.26	SnO ₂	0.02
Al ₂ O ₃	15.28	In ₂ O ₃	1.10
K ₂ O	9.47	ZrO ₂	0.35
Na ₂ O	5.87	Fe ₂ O ₃	0.028
BaO	3.33	TiO ₂	0.45
CaO	1.47	V ₂ O ₅	0.03
MgO	0.47		

2. 3 焼付用ポーセレン (セラミックス)

焼付用ポーセレンの組成を表 3 に示すが長石 (K₂O・Al₂O₃・6SiO₂) が80～95%であり、ほとんど長石ガラスと呼んだ方がふさわしい位である。そして、その他に融点を下げるためにCaO、MgO、B₂O₃などのフラックス成分が添加され、1200～1500℃で溶融したものを水中急冷しフリットとする。フリットは更に粉砕し、その後、一塊に固めて700～1100℃で一定時間保持して熱処理を行う¹⁾。熱処理後は粉砕し、2～90μmの範囲内で粒度分布を定めて仕上げる。焼付用ポーセレンの製造工程で熱処理を行う理由は、原材料のガラスは7～8×10⁻⁶/℃の熱膨張係数であり、このままでは合金に焼付かないので焼付用ポーセレンの熱膨張係数を合金に近似させるためである。この熱処理によってガラス中にはリューサイト結晶 (K₂O・Al₂O₃・4SiO₂) が析出し、リューサイト結晶自身は20×10⁻⁶/℃という高膨張の結晶であり、マトリックスガラスとの相互関係で合金の熱膨張係数に近似した12.0～13.5×10⁻⁶/℃の熱膨張係数となる。しかし、熱処理温度と焼付用ポーセレンの焼成温度

が類似しているため、熱処理が確実にされていないと焼付用ポーセレンの焼成過程でリューサイト結晶が成長したり、新たに析出したり、逆に減少したりするため焼付用ポーセレンの熱膨張が変動する。そして合金との熱膨張が不適合となり、ポーセレン中にクラックが発生することが問題となっていた (図 2)。しかし、近年熱膨張の変動のない焼付用ポーセレンが開発され、この問題は解決された^{2), 3)}。

2. 4 金属焼付ポーセレンの製作工程

金属焼付ポーセレン製作する前にはシェイドテークングといって、色見本を使用して患者の歯が色見本の何番にあたるか、また部分的に着色していればそれらをメモに記しておく。そして、虫歯になった部分を削り取り、患者の口の中をシリコン系印象材などで印象する。この印象材中に超硬質石膏を注入して硬化させると、患者の歯型模型ができる。その後、歯科技工士に模型が手渡され、削除部分の歯冠をワックスで回復した上で、ポーセレン焼成部分にあたる所のワックスを除去すると、ワックスキャップができ上がる。それに湯道を付着し、リン酸塩系鋳型材で埋没する。約 1 時間後に加熱炉に入れ 800℃まで昇温したものを取り出し、鋳造機内に設置し、同時に焼付用合金を溶融して鋳造しメタルキャップとなる。鋳型から掘り出したメタルキャップは湯道を切断し、歯科用研削材で表面を滑らかに整え、アセトンなどの溶液中で超音波洗浄を行う。洗浄したメタルキャップは、汚物の焼却、酸化膜の生成を目的として歯科用加熱炉で 700～980℃まで加熱する。焼付用ポーセレンは粉末状となっており、これを蒸留水で練和し、筆ですくい上げて、メタルキャップの上に盛り上げ、震動を与えて余剰水をティッシュペーパーで吸水し、密度を高めていく。同様にして何色もの色調を層状に盛り上げ、吸水を繰り返し、歯冠形態より約12%大きくして700～960℃前後で焼成後、ポーセレン表面を歯科用研削材で微細な表面性状を付与した後、再び超音波洗浄し、グレース焼成をして完成する。

図2 焼付用ポーセレンの熱膨張の変動

焼付用ポーセレンは焼付後の冷却速度、ろう着時、焼成の繰り返しのによって変動する。
図は1回焼成、急冷を基準とした場合の変動。

2. 5 合金とポーセレン（セラミックス）の結合機構

合金とポーセレンを焼付けるためには両者の熱膨張係数が近似していること、合金表面が清浄でポーセレンとよくぬれることが前提条件である⁴⁾。結合機構の理論としては

- ①化学的結合
- ②機械的結合
- ③ファンデルワールス力による結合

の3つがあるが⁵⁾、これらは単独で働くのではなく、3つが相互に働くが、これらの中でも最も大きく寄与するのが①の化学的結合であり、次いで②の機械的結合、③のファンデルワールス力による結合であり、ファンデルワールス力による結合はわずかであると言われている。そして①、②は表面処理と大きくかかわっているので次に詳細に述べる。

2. 5. 1 化学的結合

化学的結合とは合金を700～980℃に加熱処理し、合金表面に生成した酸化物とポーセレン中の酸化物が化学的に結合するという理論である。例えば焼付用合金としてAu-Pt-Pdのみ使用した場合、ポーセレンとはほとんど焼付かないが、この合金の中にSn, Inなどを0.3～5%添加すると強固に焼付く。そしてSn, Inなどの添加は合金の硬さ、引張り強さを向上させるので好都合である。Au-Pt-Pd合金にSn, Inを添加すると加熱処理によって合金表面にはSnO₂およびIn₂O₃の酸化膜が生成され、この酸化膜とポーセレン中のSnO₂, In₂O₃とが結合すると言われている^{6), 7)}。ポーセレンにおいても、メタルキャップ表面に焼成するポーセレンは不透明でメタル色を隠す必要があり、この部分に使用するポーセレンにSnO₂, In₂O₃を5～20%添加することは⁸⁾メタル色を遮へいし、合金との結合にも関与するので好都合であ

る。以上のようにプレシヤス系合金やセミプレシヤス系合金はAu-Pt-Pdが主体であることからSnO₂, In₂O₃の酸化膜を利用することが多いが、セミプレシヤス系合金の中でPd-Cu-Ga系合金の場合はGa₂O₃, SnO₂, CuOの複合酸化膜が生成され⁹⁾、ポーセレンとの結合に関与している。しかし、この酸化膜は焼成回数を増すと合金表面よりはく離しやすく、結合強度としては充分ではない。一方、Ni-Cr-Mo系のノンプレシヤス系合金の場合には微量添加元素としてBeが添加されているか、いないかで異なり、Beが1.5～2.0%添加されている場合にはBeOの単層の酸化膜となり、添加されていない場合にはCr₂O₃とNiCr₂O₄の酸化膜となる¹⁰⁾。BeOの酸化膜はち密で焼成回数の繰り返しのによっても成長が少ないので、ポーセレンとの結合は強固で口腔内装着後のく離のトラブルはほとんどない。一方、Cr₂O₃とNiCr₂O₄の酸化膜の場合には焼成回数を繰り返すと酸化膜が成長して厚くなり、口腔内に金属焼付ポーセレンを装着後、酸化膜がポーセレンに付着した状態ではく離することがしばしばある（図3、4）。従って現状においてはNi-Cr-Mo系合金を使用する場合にはBeを2%ほど添加した合金を使用することが多い。Beの人体に対する有毒性を心配することからBeにかわる元素をメーカー側がこぞって探している。

2. 5. 2 機械的結合

機械的結合とはメタルキャップの鑄造後にメタルキャップ表面を歯科用研削材で滑らかに仕上げるが、その時形成された微細な凹凸にポーセレンが入り込みインターロッキング効果で結合するという理論である。歯科用研削材としてはSiC砥粒およびAl₂O₃砥粒をビトリファイドボンドを結合材として焼き固めたものや、カーバイドバーが使用され、プレシヤス系合金の場合にはAl₂O₃の研削

図3 Beを2%含有したNi-Cr-Mo系焼付用合金の酸化膜
BeOの酸化膜はち密で加熱の繰り返しによっても成長が少ない。
960℃で10分加熱後の写真(3000倍)

図4 Beを含有しないNi-Cr-Mo系焼付用合金の酸化膜
加熱を繰り返すと酸化膜が成長し合金表面よりよく離れる。960℃で10分加熱後の写真(3000倍)

材かカーバイドバー、セミプレシャス系合金でも合金が軟かい場合にはプレシャス系と同様の研削材、硬いものではSiC研削材と Al_2O_3 のサンドブラスト処理の併用、ノンプレシャス系合金ではSiC研削材と Al_2O_3 のサンドブラスト処理の併用と使い分ける場合が多い。こうした理由は軟らかく伸びのよい合金を使用した場合では研削時にできたバリの中に研削材の成分が入り込み、それらが残留したままの状態ではポーセレンを焼成すると、ポーセレン焼成時に気泡が発生するからである。こうした気泡発生の原因となる研削材はSiCであり、 Al_2O_3 やカーバイドバーでは問題はないのであるが、これらの研削材は研削効率が低いため、硬く研削に時間を要する合金ではSiCを使用した後、50~70 μm の Al_2O_3 のサンドブラスト処理を行ってSiCの残留物を除去する方法が採用されている。そして、 Al_2O_3 のサンドブラスト処理はメタルキャップ表面に微細な凹凸が形成され、ポーセレンとの結合面積の増大にもつながるので、結合強度の増大に好都合である(図5)。従って、プレシャス系合金、セミプレシャス系合金においても Al_2O_3 やカーバイドバーでの研削の後、 Al_2O_3 のサンドブラスト処理をする場合が多い。以上は一般的に行われている機械的結合を求める方法であるが、Ni-Cr-Mo系合金を使用した場合に結合強度の不安から、結合強度を向上させるために行われていた手法を次に紹介する。

2. 6 機械的結合の特殊な方法

2. 6. 1 プラズマ溶射法

歯科にプラズマ溶射法を応用したのは伊藤らであり¹¹⁾、 Al_2O_3 や安定化 ZrO_2 、Ni-Alの粉末を溶射した場合、表面あらさは30~45 μm となり、 Al_2O_3 や ZrO_2 は色調が焼付用ポーセレンと類似していることもあり、メタルキャップと焼付ポーセレンの結合強度の向上と共に色調改善にもつながるため、注目を浴びた。しかし、装置が大型になりすぎることや作業中に騒音と強い紫外線を伴うことなどから普及するにはいたらなかった。

2. 6. 2 ガス火炎溶射法

この方法はプラズマ溶射法では前述した問題点があることから著者らが試みた方法であるが¹²⁾、 Al_2O_3 、 ZrO_2 を溶射した時では合金との密着性が低いため、単にNi-Cr-Mo系合金とポーセレンを焼付けた時より結合強度が低下した。そして、サーメット材やNi-AlあるいはNi-Crの金属溶射材についても検討を行った。金属溶射材の場合は比較的母亲合金との密着もよく、その結果メタルキャップ表面に機械的維持を付与したことによりポーセレンとの結合強度の増大にはつながった。しかし、金属溶射材の中で最も耐酸化性が少ないものといえどもポーセレン焼成中の加熱によって生成される緑色の酸化膜がポーセレンの色調を阻害したり、ガス火炎溶射法はプラズマ溶射法に比べて気孔率が高いため、ポーセレン焼成中にポーセレン中に気泡が生じやすかったなどの問題が生じて、この方法も普及するにはいたらなかった。

図5 焼付用メタルキャップの表面仕上げ

左: SiC砥粒による研削のみ

右: Al_2O_3 サンドブラスト処理後左右とも1000倍

3. プラスチック材料と金属との結合における表面処理

3. 1 機械的維持

プラスチックと歯科用合金の結合は一般的にはメタルキャップ表面に0.2mmほどの小粒の突起を付与し、機械的に維持を求めて行われている。その維持はワックスキャップ製作時にプラスチックのビーズを接着材を使用して接着し、その状態で鋳型に埋入し、加熱して合金を鋳造し、鋳造体となった時には機械的維持が多数付与された状態となる。そして、外観にふれる部分にはプラスチック材料が焼付用ポーセレンの時と同様に不透明色から透明色まで層状に盛り上げ、加熱重合または光重合を行って歯冠を形成する。プラスチック材としてはガラスとUDMA（ジウレタンジメタクリレート）をフィラーとしUDMAやTEGDMA（トリエチレングリコールジメタクリレート）をマトリックスとしたものが多く使用されている¹³⁾。また、合金としてはAu 12%-Pd 25%-Ag 50%タイプの金銀パラジウム合金、Au 62~83%-Ag 5~18%-Cu 5~16%-Pt 0.2~8%タイプの白金含有合金やNi 32~92%-Cr 6~20%タイプのクラウンブリッジ用Ni-Cr合金が使用されている。

3. 2 合金表面の酸化膜生成処理を応用した結合

白金加熱合金や金銀パラジウム合金を使用した場合にメタルキャップのプラスチック被着面を400~500℃で3分~10分加熱して Cu_2O の酸化膜を生成させ、その上にポリマーとモノマーを混合して盛り上げて重合すると金

属とプラスチックの結合が増大する¹⁴⁾。また酸化剤溶液浸せき法といって、酸化剤に浸せき後は CuO が生じるが、更に反応性に富んだ酸化膜 Cu_2O にするため120℃の電気炉で加熱する方法などがある¹⁵⁾。一方、Ni-Cr合金ではCrは元来不動態の皮膜をもつが、そのみでは結合強度が不足するので、酸化剤浸せきや陽極酸化の処理が必要である。酸化剤としては濃硝酸や過マンガン酸カリウムの希硫酸溶液を使用して行われる。濃硝酸では15~30秒、過マンガン酸カリウムでは5~20秒の浸せき後エアーで乾燥して終了する。陽極酸化法は電解液に過硫酸アンモニウムの水溶液を使用し、合金を陽極に固定し通電して酸化処理を行う。以上のように酸化の手法は合金別に分けられて行われるが、酸化処理したメタルキャップの上に盛り上げられるプラスチック材はこの酸化膜と反応性に富む必要がある。そのため、第一層目に盛り上げられるプラスチック材は4-META/MMA-TBB系が有名であり、これは4-METAモノマーのトリメリット酸無水物基の酸素原子が水素結合を形成するのではないかと報告されている。接着性モノマーとしては他にMDPモノマーがあり、これもリン酸基の酸素原子による水素結合であろうと報告されている¹⁶⁾。しかし、この結合が当初は強固であったとしても、プラスチック材は口腔内の唾液などの水分によって性質が変化することは避けることができないため、安全策として先述した機械的維持とを併用して行う場合がほとんどである。

3. 3 表面改質法への応用

この方法は①スズ電析法、②シリコーター法がある。

①のスズ電析法は合金表面を酸化させるのではなく、接着性モノマーと接着しやすいスズおよびその酸化物で合金表面を被覆する方法である¹⁷⁾。また②のシリコーター法はテトラエトキシシランを火炎で分解しながら合金表面に蒸着させると、合金表面はシリカやアルコキシシランで覆われる。その上にシランカップリング剤を塗って、プラスチック材を接着する方法である¹⁸⁾。以上のようにプラスチック材と金属との結合においても次から次へと新しい技法が試みられ、これらは金属表面処理の改良、開発にほかならない。

4. おわりに

人間の口の中はいつも唾液で満されており、食物の摂取によって加熱、冷却がたえず繰り返される環境下にある。そのため、歯科用材料としては耐食性に優れ、毒性のない材質はもちろんのこと、こうした環境下でも耐久性に優れた材質であることが重要である。今回は歯冠修復物の中で自然感と耐久性を兼ね備えた2つの代表的修復物を挙げて、それぞれに応用されている金属の表面処理を紹介した。現在、歯科においても他業種との交流、技術交換が盛んに行われており、これらの交換を基礎として将来ますます患者の役に立つ歯科材料、技術の発展を望むものである。

(1989-9-18 受理)

文 献

- 1) 星川 武; 大阪市立工業研究所報告, 1~105 (1979)
- 2) 坂 清子, 服部智子, 藤木智之, 榊原肇男, 笠井安紀子, 横地章生; 歯科技工, 14, (4), 423 (1986)
- 3) 坂 清子; 歯科技工, 15, (2), 182 (1987)
- 4) 中山正彦; 陶材, p.47 (医歯薬出版, 1979)
- 5) 三浦雅四, 岡崎邦夫; 歯科ジャーナル, 7, (5), 537 (1978)
- 6) 宮川行男; 歯理工誌, 18, (44), 296 (1977)
- 7) 宮川行男; 歯理工誌, 19, (45), 15 (1978)
- 8) 坂 清子; Q&Aセラモメタルサイエンス, p.11 (医歯薬出版, 1989)
- 9) 坂 清子; 実践セラモメタルテクニック, p.16 (医歯薬出版, 1986)
- 10) 野村順雄, 渡辺徹雄, 加藤治正, 長谷川二郎, 坂 清子; 第39回歯科理工学会抄録, p.44 (1980)
- 11) 伊藤充雄; 歯理工誌, 20, (51), 167 (1979)
- 12) 坂 清子, 榊原肇男; 歯科技工, 11, (2), 135 (1983)
- 13) 中林宣男; 硬質レジンの世界, p.63 (クインテッセンス出版, 1989)
- 14) 熱田 充, 松村英雄, 永野清司; 硬質レジンの世界, p.162 (クインテッセンス出版, 1989)
- 15) 田中卓男; 接着ブリッジの臨床と歯科技工, p.61 (医歯薬出版, 1985)
- 16) 増原英一; 接着ブリッジの臨床と歯科技工, p.59 (医歯薬出版, 1985)
- 17) 近藤康弘; 歯材器誌, 7, (1), 13 (1988)
- 18) 森 栄, 河村訓陸, 岩井正彦, 加藤治正, 長谷川二郎; 愛院大歯誌, 25, 170 (1987)