

陶材焼付用合金表面の酸化層とその表面粗さについて

山見 俊明*, 王 俊彦*, 玉本 光弘*
 中尾 勝彦*, 浜田 泰三*, 山田 早苗*

The Oxidized Layer and its Surface Roughness of Dental Alloys for Porcelain-Fused-to-Metal

Toshiaki YAMAMI, Jen-Yann WANG, Mitsuhiro TAMAMOTO, Katsuhiko NAKAO,
 Taizo HAMADA and Sanae YAMADA

(昭和56年3月26日受付)

緒 言

最近では、補綴臨床において、前歯部歯冠修復に陶材焼付鑄造冠の存在が必要不可欠なものの一つとなってきた。しかし、一方、このように一般的に使用されるようになった今日でもなお、金属と陶材との結合等、未解明の問題もまた多い^{1)~6)}。使用される金属も数年前までは貴金属合金が主で、非貴金属合金はその技工操作上の困難性、適合の不良性、陶材の変色あるいは陶材との結合に問題がある等の理由でほとんど用いられることがなかった。しかし、大きな力の加わる臼歯部や、スパンの長いブリッジの応用に際して、現在の高貴金属合金では機械的性質が不足していることや、社会情勢の変化から、その安価であることと合わせて、高貴金属合金以外の焼付用合金にもあらためて目が向けられるようになるなど、材料面での変遷も多い。

陶材焼付鑄造冠は、鑄造後支台歯との適合が良好であっても、degassing や陶材の焼成を重ねることによって鑄造冠の変形が進み、その適合性が低下することが一般に知られている。この変形も、冠辺縁に抵抗形態を付与することにより最小限にくい止めることができる^{7)~14)}。しかし、冠内面の酸化層の問題がまだ残る。そのため、臨床では冠内面の清掃と適合性の改善を図るため、サンドブラスト処理を行っている。しかし、実際には、サンドブラスト処理が省略されることもまた多い。そこで本実験は、陶材焼成に相当する加熱冷却後の冠内面の合金表面はどのような状態になっているかを調べる目的で、鑄造冠内面を想定してその性状変化の観察を行ったものである。使用した合金には、現状に対応するため貴金属合金のみならず非貴金属合金も選択した。また、本実験は、合金の成分の違いによる酸化層の性状、厚さの相違をとらえることを

目的として、陶材の存在による影響を完全に除外するため、陶材の築盛は行わず、合金のみで陶材を築盛した場合と同様の加熱冷却を行った。

材料ならびに方法

I. 実験材料

実験には、次の焼付用合金を選び使用した。高貴金属合金は Heraeus製 Herador H, 松風製 Ceramic Gold である。両者とも Au-Pt-Pd 系合金であるが、Herador Hは Pt と Pd の含有率が他のAu-Pt-Pd 系合金に比べ高く、物理的性質についても優れている。低貴金属合金は Au-Pd-Ag 系の Jelenko製 Cameo, および、Pd-Ag 系合金の Jelenko製 Jelstar, また、非貴金属合金は Ni-Cr 系合金の Bego製 Wiron 77 である。これらの合金の成分および物理的性質を表1に示す。

II. 実験方法

1. 実験 I : 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金表面の走査型電子顕微鏡による観察

(1) 試料の作製

試料は G-C 製 #24シートワックスを使用して、直径9.5mm, 厚さ0.55mm の円型パターンを作り、これを各合金のメーカー指示に従って、埋没、鑄造し作製した。埋没の際、試料面の均一化を図るため、パターンはリング軸方向に平行に植立し^{15),16)}、リング内にアスベストリボンを一枚内張りした。使用した埋没材は、Jelstarが Jelenko 製 Complete Investment の他は、すべて Whip Mix製 Ceramigold である。waxの焼却は各合金ごとにメーカー指示に従った。鑄造は、

*広島大学歯学部歯科補綴学第二講座(主任:浜田泰三教授)

本研究費の一部は昭和54年度科学研究費一般研究D(課題番号467323)によった。感謝して付記する。

表1 陶材焼付用合金の成分と物理的性質

Materials	Batch No.	Composition (%)								Melting range (C°)	Hardness (Hv)	Tensile strength (kg/mm ²)		Elongation (%)	
		Au	Pt	Pd	Ag	Ni	Cr	Mo	others			(s)	(h)	(s)	(h)
Herador H (Heraeus)		81.5	10.0	7.8					In 0.7	1150-1200	(s) 235 (h) 270	(s) 79 (h) 85	(s) 10 (h) 9		
Ceramic G (Shofu)	097959	86.0	6.0	5.0					3.0	1150-1210	(c) 158 (b) 159	40	4		
Cameo (Jelenko)	1017039	49.0		30.0	14.0				7.0	1204-1260	220	70, 32	10		
Wiron 77 (Bego)						68.5	20.0	6.0	5.5	1115-1255	(c) 270 (b) 275	81.9			
Jelstar (Jelenko)	914069			60.0	28.0				12.0	1232-1304	189	66.8	20		

(s) : soften (c) : after casting
(h) : harden (b) : after baking

Herador H, Ceramic Gold および Cameo の場合 Heraeus 製真空加圧鋳造機, Wiron 77 および Jelstar の場合都市ガス, 酸素混合炎を使用して鋳造を行い, 各合金の融点の約一割増をその鋳造温度とした。鋳造後, リングを大気中で5分間放冷したのち水中に投入し, 鋳造体を取り出した。リングより鋳造体を取り出した後, Herador H, Ceramic Gold および Cameo は, 55% 弗化水素酸中に浸漬し, 中川製作所製超音波洗浄機で15分間洗浄し埋没材を完全に除去した。また, Wiron 77 および Jelstar は, 埋没材除去後, 蒸留水中で同様に超音波洗浄を行った。次いで, 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却による合金の表面粗さの変化をとらえるため, 鋳造後未処理の状態が原点となるよう試料表面の片側のみを Union 製エメリー研磨紙で ϕ まで研磨を行いこれを試料面とした。

(2) 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却条件

合金の種類によって陶材焼成の条件は多少異なるが, 条件の統一を図るためほぼ同一条件とした。焼成過程の第1段階として, 第1回目の degassing に相当する加熱冷却を行った。Herador H および Ceramic Gold の場合, 研磨の終わった試料を, G-C製 Pyromat Vacuum Porcelain Furnace を使用して750mmHg減圧下で650°C から1000°Cまで昇温し, 1000°C で15分間けい留した。Cameo の場合, 650°Cから1050°Cまで昇温し, 同様に15分間けい留した。Wiron 77 の場合, 950°C から1000°Cまで昇温し, 1000°C で10分間けい留した。また Jelstar の場合, 大気圧下で650°C から1040°Cまで昇温し, 炉内からすみやかに取り出した。なお, 温度上昇速度はすべて33°C/min とした。次いで, Herador H, Ceramic Gold および Cameo の

場合は, 弗化水素酸中で15分間超音波洗浄を行った。つぎに, 第1回目と同様の条件で第2回目の degassing に相当する加熱冷却を行ったのち, 各合金とも, opaque 焼成に相当して, 650°C から930°Cまで750mmHg減圧下で, 930°C から980°Cまで大気圧下で昇温したのち電気炉より取り出した。つぎに, dentin-enamel 焼成に相当して, opaque 焼成と同様の条件で加熱冷却を行い, さらに, glazing に相当して, 大気圧下で650°C から980°Cまで昇温したのち電気炉より取り出した。

(3) 観察方法

Herador H, Ceramic Gold および Cameo は7過程, Wiron 77 および Jelstar は6過程のそれぞれの焼成過程に応じて, その表面の状態を日立製走査型電子顕微鏡S-430 を使用して観察, 写真撮影した。撮影倍率は, 1500倍, 3000倍および6000倍とした。観察用試料は, 各合金とも2個作製した。

2. 実験Ⅱ: 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金の表面粗さ

(1) 試料の作製および陶材の焼成過程に相当する加熱冷却条件

実験Ⅰと同様である。

(2) 測定方法

実験Ⅰと同様に7過程あるいは6過程について, その表面粗さを測定した。測定には, 東京精密製表面粗さ計 Surfcom 103Aを使用し, JIS B 0601-1976に従って十点平均粗さにより粗さ値を求めた。なお, 測定時触針圧は0.5gである。表面粗さ用試料は各合金とも3個とし, 1個の試料につき5箇所測定し, 合計15個の測定値の平均をもって各合金の表面粗さ値とし

た。

3. 実験Ⅲ：陶材の焼成過程に相当する加熱冷却終了後 (glazing 後) の合金表面の酸化層の厚さ

(1) 試料の作製

実験Ⅰで、glazing に相当する加熱冷却後の走査型電子顕微鏡による表面観察の終了した、各合金とも2個の試料を日本触媒化学工業製エポラック G227 に包埋した。これを Buehler 製精密低速切断機 Isometにより、試料中央部で試料面に直角に切断し、酸化層の厚さ測定用試料とした。

(2) 観察方法

試料の切断面を、ニコン製ノマルスキー方式微分干涉顕微鏡 XPF-NR を使用して、400倍の倍率で酸化層の厚さを測定した。各合金とも、1個の試料につき10箇所測定し、合計20箇所の測定値の平均をもって各合金の酸化層の厚さとした。

4. 実験Ⅳ：陶材の焼成過程に相当する加熱冷却終了後 (glazing 後) の合金表面の電子顕微鏡、エネルギー分散型微小X線分析装置 (EDX) の組み合わせによるトータルシステムによる面分析

(1) 試料の作製

実験Ⅱで、glazing に相当する加熱冷却後の表面粗さ測定を終了した、各合金とも1個の試料を使用した。各試料とも分析部位と表面粗さ計による観察部位が一致しないよう調整し、幅 3.5mm に切断作製した。

(2) 分析方法

日立製電子顕微鏡 H-500H、Kevex 製エネルギー分散型微小X線分析装置 (EDX) 5100型の組み合わせによるトータルシステムを用い、加速電圧25kV、試料電流 5×10^{-11} amp、計数時間100~200秒で、試料の面分析を行い、元素のカウント数を求めた。この数値より全元素に対する量的割合を算出した。また同時に、特性X線像により濃度分布を調べた。

結 果

1. 実験Ⅰ：陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金表面の走査型電子顕微鏡による観察

鋳造後研磨した状態の走査型電子顕微鏡写真を Herador H の場合で代表して写真1 (C) に示す。以後、走査型電子顕微鏡写真の撮影倍率はすべて3000倍

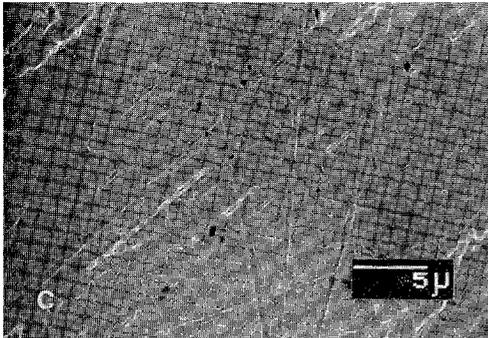


写真1 Herador H (C)
撮影倍率：3000倍 スケール：5 μm

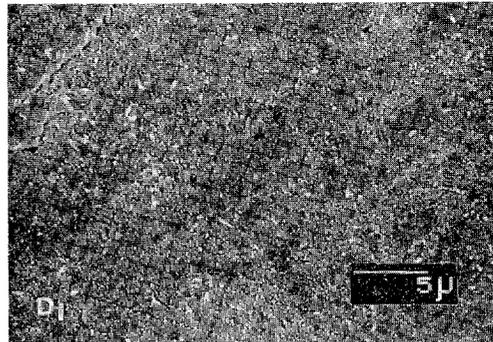


写真2 Herador H (DI)
写真1 参照

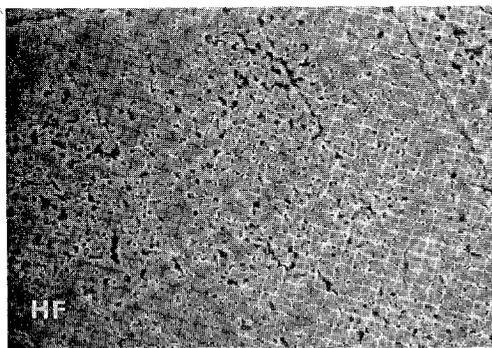


写真3 Herador H (HF)
写真1 参照

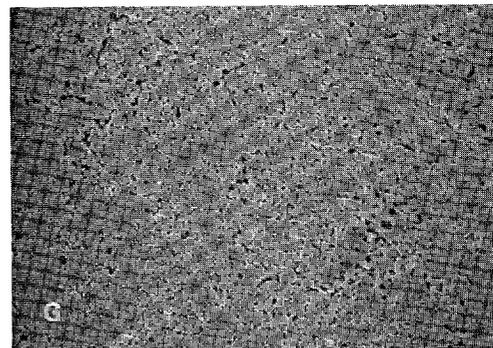


写真4 Herador H (G)
写真1 参照

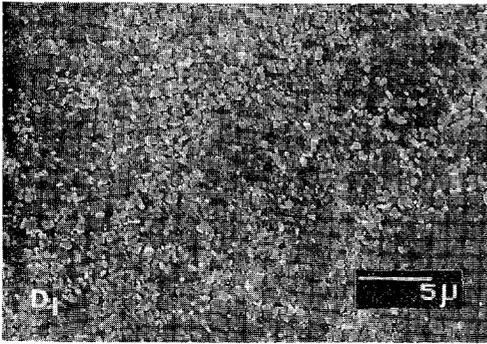


写真5 Ceramic Gold (DI)
写真1 参照

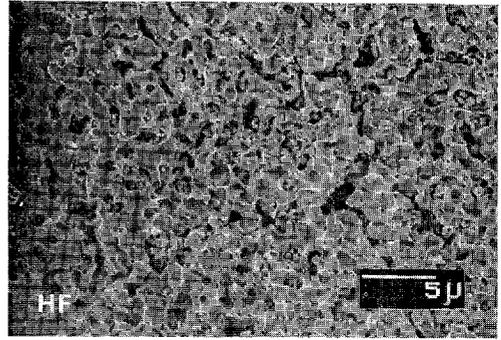


写真6 Ceramic Gold (HF)
写真1 参照

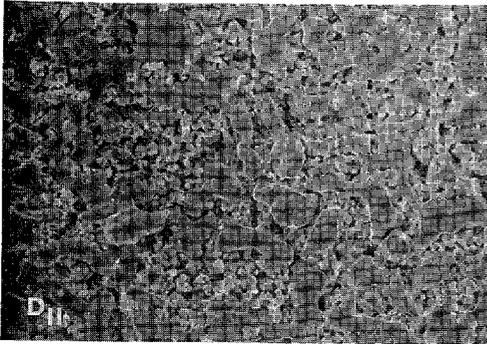


写真7 Ceramic Gold (DII)
写真1 参照

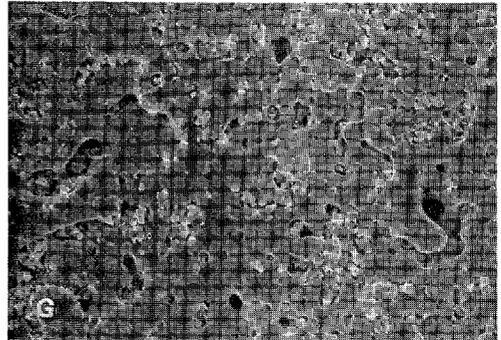


写真8 Ceramic Gold (G)
写真1 参照

である。鑄造後研磨した状態では、各合金ともエメリ一研磨紙の研磨きずが残り、同様の像を呈した。Herador H の場合、degassing 1 回目に相当する加熱冷却（写真2, DI）で細かい粒子状のものが全面で観察された。弗化水素酸による処理（写真3, HF）を行うと粒子状のものは観察されなくなり、無数に穴のあいたビスケットの表面様像を呈した。以後、glazing に相当する加熱冷却（写真4, G）までその像はほとんど変化しなかった。Ceramic Gold の場合、degassing 1 回目に相当する加熱冷却（写真5, DI）で Herador H の場合と同じく粒子状の像が観察されたが、その粒子の大きさは Herador H におけるものより3倍から5倍の大きさであった。弗化水素酸による処理（写真6, HF）を行うと樹枝状突起物が観察された。degassing 2 回目に相当する加熱冷却（写真7, DII）を行うと、これら樹枝状突起が連って融解細胞様像を呈した。この現象は次第に進行し、glazing に相当する加熱冷却（写真8, G）を行うと、各塊がほぼ完全に連った。Cameo の場合、degassing 1 回目に相当する加熱冷却（写真9, DI）で細胞様の塊が観察されたが、徐々にこの塊が増大する他、以後著変なく、glazing に相当する加熱冷却（写真10, G）で degassing 1 回

目に相当する加熱冷却における塊の約1.5倍の大きさとなった。Wiron 77 の場合、degassing 1 回目に相当する加熱冷却（写真11, DI）で隆起のない block 様の像を呈した。以後、この block 様部分の面積がいく分増大する他は著変なく、glazing に相当する加熱冷却（写真12, G）でその面積が degassing 1 回目に相当する加熱冷却の場合の約2倍となった。また、試料表面の肉眼的観察では、他の合金はすべて灰色を呈していたが Wiron 77 は緑色を呈していた。Jelstar の場合、degassing 1 回目に相当する加熱冷却（写真13, DI）で、大陸型島様像を呈し、しかもその陸地様部分に細胞質様隔壁が形成された。また、以後著変なく glazing に相当する加熱冷却（写真14, G）で若干陸地様部分の面積が増大したのみであった。

2. 実験Ⅱ：陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金の表面粗さ

鑄造後、研磨した状態（Cast）での各合金の表面粗さは0.38～0.48 μm を示し、平均は0.43 μm とほぼ一定の値であった（表2, 図1）。各合金とも、焼成過程の第1段階すなわち degassing 1 回目に相当する加熱冷却（Deg I）では、1%の危険率で有意差をもって表面粗さが増大した。なお検定に際し、分散の一樣

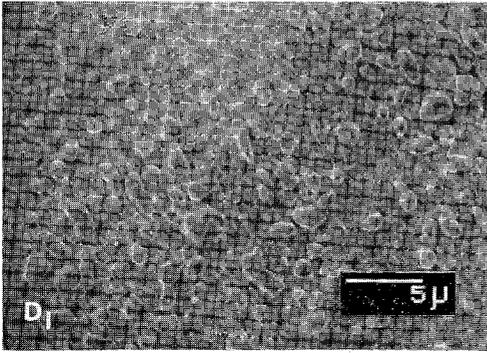


写真9 Cameo (DI)
写真1 参照

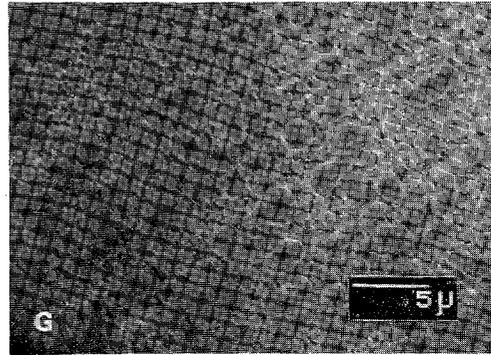


写真10 Cameo (G)
写真1 参照

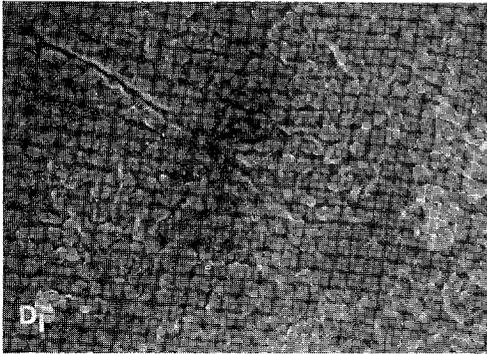


写真11 Wiron 77 (DI)
写真1 参照

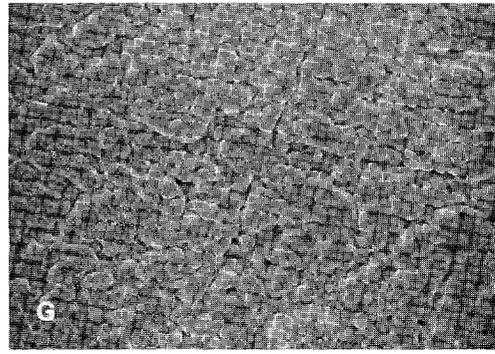


写真12 Wiron 77 (G)
写真1 参照

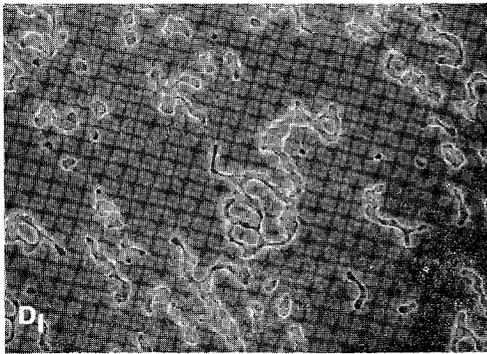


写真13 Jelstar (DI)
写真1 参照

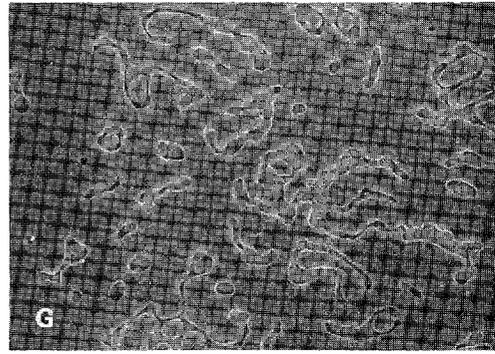


写真14 Jelstar (G)
写真1 参照

でない場合はウェルチの検定法¹⁷⁾に従った。また、以後特にことわらない限り、1%の危険率で有意差の検定を行った。最も大きく粗さが増大したのは Herador H の場合で $1.73\mu\text{m}$ を示した。次いで、Ceramic Gold の場合が $1.43\mu\text{m}$ であった。一方、他の3種の合金は、Wiron 77 の場合やや大きい値がみられたものの、Herador H および Ceramic Gold の場合より有意差をもって小さい値を示した。弗化水素酸による処

理を行うと、Herador H および Ceramic Gold の場合は、わずかではあるが有意差をもって増大した。しかし Cameo の場合、5%の危険率では有意差をもつもののあまり大きな変化は示さなかった。degassing 2 回目に相当する加熱冷却 (Deg II) を行うと Herador H および Ceramic Gold の場合にはさらに有意差をもって増大を続けた。一方、他の3種の合金は Cameo の場合が有意差をもって増大をしたが、Wiron 77 お

表2 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金の表面粗さ

	Cast	Deg I	HF	Deg II	Opaque	Dent-Ena	Glazing
Herador H	0.38 (0.04)	1.73 (0.14)	1.94 (0.12)	2.16 (0.17)	2.53 (0.14)	2.56 (0.14)	2.64 (0.22)
Ceramic G	0.44 (0.05)	1.43 (0.15)	1.58 (0.07)	1.93 (0.14)	1.96 (0.16)	1.95 (0.17)	2.15 (0.29)
Cameo	0.43 (0.09)	0.70 (0.07)	0.76 (0.12)	1.01 (0.13)	1.14 (0.19)	1.08 (0.11)	1.10 (0.13)
Wiron 77	0.48 (0.07)	0.99 (0.23)		1.03 (0.26)	0.96 (0.20)	1.05 (0.22)	0.96 (0.14)
Jelstar	0.40 (0.05)	0.75 (0.08)		0.81 (0.10)	0.78 (0.11)	0.81 (0.11)	0.81 (0.10)

Unit : μm
() : S.D.

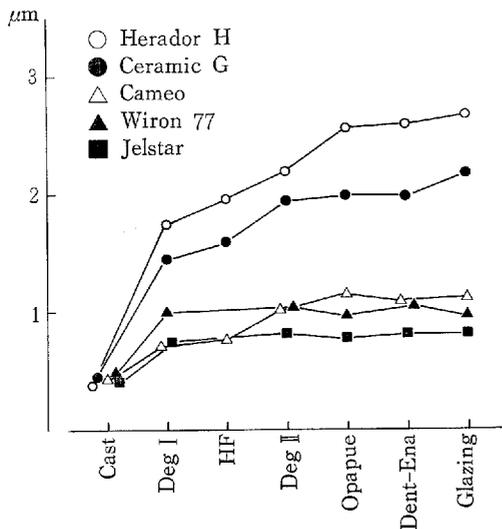


図1 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金の表面粗さの変化

よび Jelstar の場合とほぼ同程度の粗さであった。opaque 焼成に相当する加熱冷却 (Opaque) では、Herador H の場合が有意差をもって粗さが増大したが、他の4種の合金はほとんど変化を示さなかった。そして、以後 dentin-enamel 焼成 (Dent-Ena), glazing (Glazing) と焼成過程に相当する加熱冷却を繰り返しても、各合金ともほとんど変化しなかった。以上、鑄造後研磨した状態を含めて7過程 (6過程) の表面粗さを測定した結果、degassing 1回目に相当する加熱冷却以降の6過程 (5過程) で、大きく2つのグループが形成された。その1つは、Herador Hおよび Ceramic Gold のグループで、各過程における両者の値はそれぞれ有意差をもって異なるが、他のグルー

プ、すなわち Cameo, Wiron 77および Jelstar における表面粗さより常にその値が大きかった。しかし、得られたこれらの値はすべて $3\mu\text{m}$ 以下という微小な値であり、また酸化層の表面で得られた値であることから、酸化層の厚さについても検討を加える必要がある。そこで、次の実験を行った。

3. 実験Ⅱ：陶材の焼成過程に相当する加熱冷却終了後 (glazing後) の合金表面の酸化層の厚さ

酸化層の厚さは (表3, 図2), Jelstar の場合が最も厚く $24.88\mu\text{m}$ であった。次いで Wiron 77 の場合が $11.31\mu\text{m}$, Herador H の場合が $10.38\mu\text{m}$ であった。Jelstar の場合と、Wiron 77 および Herador H の場合には両者の間に有意差が認められたが、Wiron 77 の場合と Herador H の場合には両者の間に有意差は認められなかった。また、Ceramic Gold の場合 $7.88\mu\text{m}$ と最も薄く、Cameo が $8.06\mu\text{m}$ でこれに次ぎ、両者の間には有意差が認められなかったが、他の3種の合金との間には有意差が認められた。なお、測定に供した試料面の代表例を写真15, 16, 17に示した。写真中最小スケールが $2.5\mu\text{m}$ である。また矢印では含まれた部分が酸化層で、写真上部が合金、写真下部が包埋したエポラック G227である。偏光させてあるため、実際とは異った色調を呈している。

4. 実験Ⅳ：陶材の焼成過程に相当する加熱冷却終了後 (glazing後) の合金表面の EDX による面分析

glazing に相当する加熱冷却後の合金表面を EDX により面分析した結果、Herador H の場合、In が合金組成 (表1) には 0.7% しか含まれていないにもかかわらず、 55.4% の高率で出現した。これに反して、合金組成 10.0% の Pt は 3.5% 、同じく 81.5% の Au は

表3 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却終了後 (glazing 後) の合金表面の酸化層の厚さ

Materials	Herador H	Ceramic G	Cameo	Wiron 77	Jelstar
Thickness of metal oxide (S.D.)	10.38 (3.06)	7.88 (0.92)	8.06 (1.18)	11.31 (2.38)	24.88 (2.59)

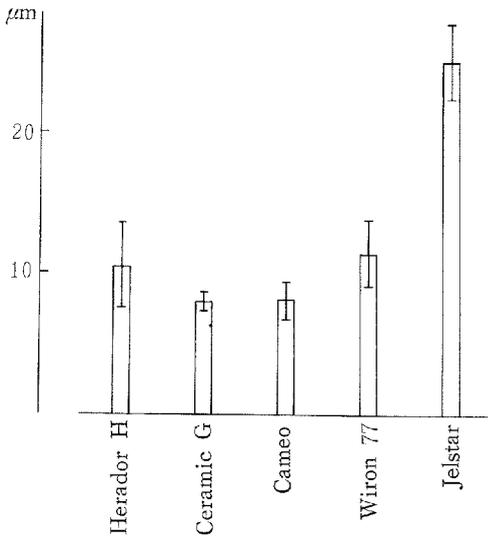
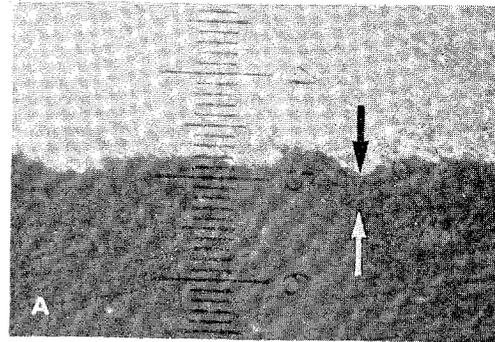
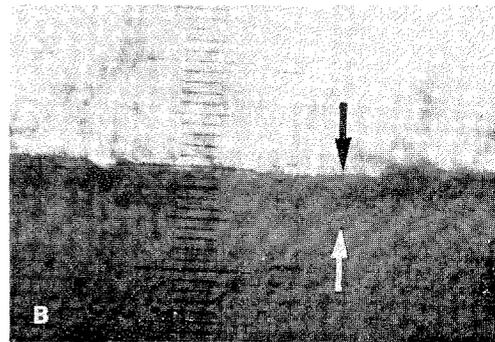
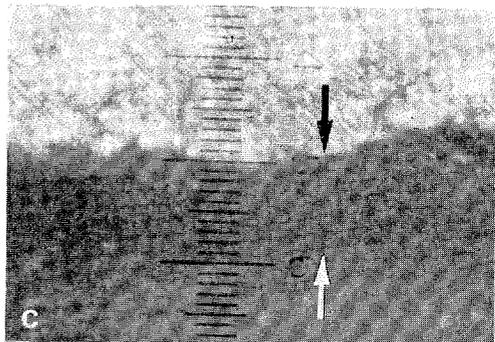
Unit : μm 

図2 陶材の焼成過程に相当する加熱冷却終了後 (glazing 後) の合金表面の酸化層の厚さ

1.8%の出現率であった。Ceramic Gold の場合、合金組成86.0%の Au が33.7%、同じく6.0%の Pt が2.1%、同じく5.0%の Pd が2.8%で、その他 Sn が7.3%の出現率であった。Cameo の場合、合金組成 49.0%の Au が19.5%、同じく30.0%の Pd が7.6%、同じく14.0%の Ag が5.5%で、その他 In が11.7%の出現率であった。Wiron 77の場合、合金組成68.5%の Ni が13.6%、同じく20.0%の Cr が24.6%、同じく6.0%の Mo が3.0%で、その他 Si が9.5%の出現率であった。Jelstar の場合、合金組成60.0%の Pd が21.7%、同じく28.0%の Ag が28.1%の出現率であった。各合金とも上記以外の成分は EDX による分析では検知し得なかった。ついで、元素のカウントの後、各元素の濃度分布の確認を行ったが、その特性X線像の代表例を写真18~21に示す。各元素とも、ほぼ均等に分布していた。

考 察

本実験の結果、陶材の焼成過程に相当する加熱冷却を加えた合金の表面は、走査型電子顕微鏡で観察すると、各合金とも合金成分の違いによると思われる異つ

写真15 Ceramic Gold (A)
撮影倍率：400倍 最小スケール：2.5 μm 写真16 Wiron 77 (B)
写真15 参照写真17 Jelstar (C)
写真15 参照

た観察像を呈した。glazing に相当する加熱冷却後、試料面を EDX により面分析しても、合金種により異つた成分比率を示していた。また、表面粗さは大きく

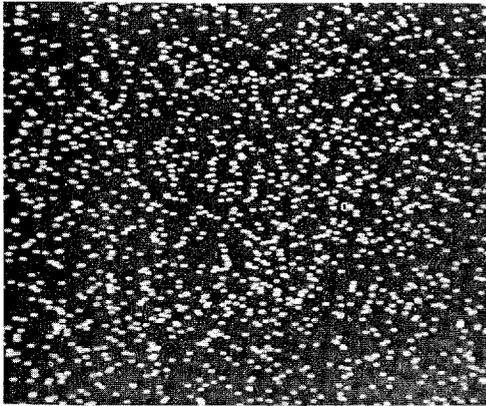


写真18 Herador H (InKα)

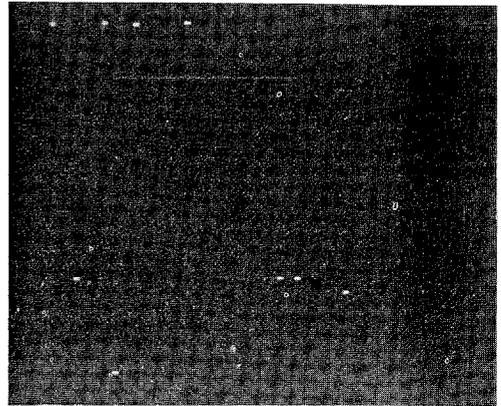


写真19 Herador H (PtKα)

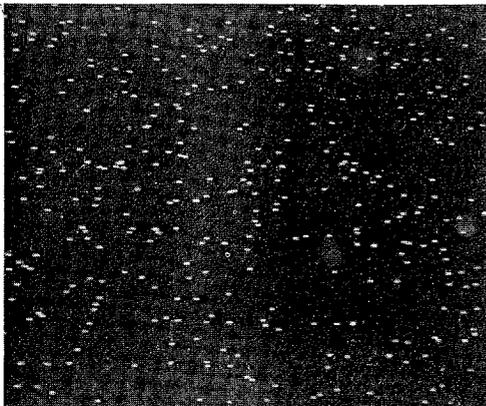


写真20 Wiron 77 (CrKα)

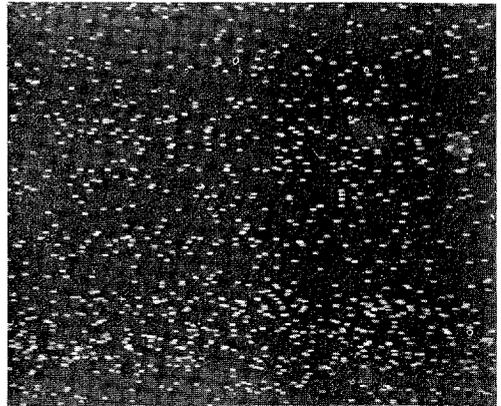


写真21 Jelstar (AgKα)

2つのグループにわかれて変化した。第1のグループは Herador H および Ceramic Gold のグループで、degassing 1 回目に相当する加熱冷却で $1\mu\text{m}$ 程度粗さが増し、以後徐々にその粗さが増大している。第2のグループは、Cameo, Wiron 77 および Jelstar の場合で、同様に degassing 1 回目に相当する加熱冷却で $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度粗さが増大しているが、以後はあまり大きな変化はしていない。第1のグループにおいて Herador H と Ceramic Gold は、合金成分がほぼ同じであるため両者は類似の経路をたどったものと思われる。そして、この両者間の表面粗さの差には In が一部関与しているものと思われる。glazing に相当する加熱冷却後の面分析の結果、Herador H の場合 In の偏析が多くみられた (写真18)。これは、陶材との溶着界面に In が偏析するという報告^{18),19)}を裏付ける。In は、酸化物の生成にはあまり大きな寄与をせず、Herador H の場合の走査型電子顕微鏡写真 (写真4) で示される無数にある凹部に偏析し、これが表面粗さを大きくしているのかもしれない。したがって、In の偏析がみられなかった Ceramic Gold の方が、In の

偏析をみた Herador H に比し若干ではあるが小さな表面粗さとなったのであろう。さらに、Herador H と Ceramic Gold の Pt の含有量の差も一部関与しているものと考えられる。Herador H は Ceramic Gold に比し、Pt をより多く含有し、面分析の結果からもわずかな出現率ではあるが、Herador H の方が Pt がより多い (写真19)。Pt を多量に含む合金合金は凝固温度区間が大きく、このため鋳造時に偏析を生じやすい。そして、凝固の初期および終末に発生した濃度差の大きい樹脂状品が加熱され、均質化に向かって元素の相互拡散が生じる²⁰⁾。この均質化の過程と表面粗さにおける変化との間に何らかの相関があるように思われるが詳細は不明である。第1のグループは走査型電子顕微鏡による観察で、degassing 1 回目に相当する加熱冷却の際の粒子様像から、弗化水素酸処理により像の変化を示したが、これは弗化水素酸による合金表面の酸化物質の選択腐蝕の結果であろう²¹⁾。しかし、この現象は Cameo の場合には著明な変化としては現われていない。Cameo の場合、成分の違いにより腐蝕が大きくはおよばなかったものと思われる。この結果は表

面粗さにおける変化と一致しており、Herador Hおよび Ceramic Gold の場合には粗さが増大しているが、Cameo の場合はあまり大きな増大はみなかった。第2のグループの Cameo の場合、第1のグループに比し表面粗さが大きく減少したのは、成分中の Agの影響によるものと思われる。Jelstar の Ag の含有率は、Cameo の2倍であるが、glazing に相当する加熱冷却後の面分析の結果では、Jelstarの Ag の出現率は、Cameoの Ag の出現率の約5倍を示している(写真21)。Cameo に比し Jelstar がより小さい表面粗さを示したことがこのことを裏付けている。Wiron 77 の場合、Cr によると思われる密な酸化物が生成され、この密な酸化物によって表面粗さが小さくなったのであろう。glazing に相当する加熱冷却後の面分析の結果からも Cr は最大の出現率を示していた(写真20)。第1のグループの Ceramic Gold の場合、走査型電子顕微鏡による観察像と表面粗さとの間にほぼ相関性が認められるようであるが、Herador H の場合は degassing 2回目に相当する加熱冷却以降の観察像と表面粗さとの間に相関性は認め難い。Herador H の場合、観察像に変化がないようにみえても、実際には表面の隆起が増しているのかもしれない。各合金の酸化層の厚さは、最も厚い Jelstar で24.88 μm 、最も薄い Ceramic Gold で7.88 μm である。Jelstar は、前述のごとく Ag が多く出現することから、この Ag がより厚い酸化層を形成したものである。Ag は、融点が960.5°C と低く、焼成過程では最低の場合でも980°C まで加熱されるため、析出しやすく、また酸化されやすい、その結果、大きな酸化物が生成されるのであろう。走査型電子顕微鏡による観察でも、これに次ぐ Ag の含有率の Cameo と Jelstar は類似した像を示している。しかし、Ag の酸化層への出現率の差から、Jelstar は Cameo に比しより大きな金属酸化物を生成し、これが酸化層を厚くし、より密に分布するため表面はなめらかとなり、表面粗さを小さくしたのであろう。Wiron 77の酸化層は、肉眼的に Crの酸化物の色である緑色²²⁾が観察され、面分析の結果と合わせ考えると、主な成分は Cr の酸化物と思われる。非貴金属合金は酸化層が厚いことが最大の欠点であるが、Wiron 77は Wiron Sに種々の物理的性質の改良を加えるとともに、酸化層を薄くすることを目的として作られた合金であるためか、貴金属合金とあまり大きな差異は示していないものの、Jelstar に次ぐ酸化層の厚さを示した。

いずれの合金を使用した場合でも、金属酸化物の生成および表面のあれは避けられないものである。鑄造冠の陶材焼成後の不適合の原因には、鑄造冠内面の性

状あるいは金属酸化物の層も一部関与しているという報告²³⁾もあり、陶材焼付鑄造冠の装着前には、これら金属酸化物および表面のあれに留意すべきである。

総 括

1. 陶材焼付用合金から、高貴金属合金の Herador H, Ceramic Gold, 低貴金属合金の Cameo, Jelstar および非貴金属合金の Wiron 77を選び、陶材の焼成過程に相当する加熱冷却の際の合金表面の性状変化について観察した。

2. 走査型電子顕微鏡による観察では、各合金ともその成分の違いによると思われる異った像を呈した。また、これらの像はほぼ表面粗さの変化に応じた変化像であった。

3. 表面粗さの変化は、degassing 1回目に相当する加熱冷却以降さらに変化の増大するグループと、degassing 1回目に相当する加熱冷却以降著変しないグループとの2つのグループにわかれた。

4. 酸化層の厚さは Jelstar が最も厚く、Wiron 77 および Herador H がこれに続き、Cameo および Ceramic Gold が最も薄かった。

5. glazing に相当する加熱冷却後の試料面をEDXで分析すると、合金組成とは異った比率で元素が分布していた。

実験に際し種々の御協力をいただいた、本学歯科理工学教室山本昌雄教授はじめ、歯科理工学教室の諸先生方、および栗原靖之博士に感謝致します。また、本実験遂行には本学中央研究室に所属する電子顕微鏡を使用した。関係各位に感謝する。

文 献

- 1) Shell, J.S. and Nielsen, J.P. (1962): Study of the Bond between Gold Alloys and Porcelain. *J. Dent. Res.* 41, 1424-1437.
- 2) 渡辺嘉一 (1970): 貴金属焼付け陶材の溶着に関する研究. *歯学* 58, 1-32, 昭和45.
- 3) 筒井英明 (1971): 金属焼付陶材の結合に関する基礎的研究. *口病誌* 38, 452-466, 昭和46.
- 4) 岩間英仁(1973): 貴金属と陶材の焼付強さ(第1報)焼付強さの測定法. *歯理工誌* 14, 82-89, 昭和48.
- 5) 森 純基 (1978): 陶材焼付用パラジウム-銀合金に関する研究(第1報)焼付強さ. *歯理工誌* 19, 159-167, 昭和53.
- 6) 村上繁樹, 内田康也, 近浦吉則 (1978): 金属焼付ポーセレンの溶着に関する実験的研究—微小焦点X線源による観察—(第1報). *九州歯会誌* 31,

- 425-431, 昭和53.
- 7) Brecker, S.C. (1956) : Porcelain Baked to Gold — a New Medium in Prosthodontics. *J. Prosthet. Dent.* 6, 801-810.
 - 8) Shelby, D.S. (1962) : Practical Considerations and Design of Porcelain Fused to Metal. *J. Prosthet. Dent.* 12, 542-548.
 - 9) Rosner, D. (1963) : Function, Placement, and Reproduction of Bevels for Gold Castings. *J. Prosthet. Dent.* 13, 1160-1166.
 - 10) Shillingburg, H.T., Hobo, S. and Fisher, D.W. (1973) : Preparation Design and Margin Distortion in Porcelain-Fused-to-Metal Restorations. *J. Prosthet. Dent.* 29, 276-284.
 - 11) Berman, M.H. (1973) : The Complete-Coverage Restoration and the Gingival Sulcus. *J. Prosthet. Dent.* 29, 301-309.
 - 12) Hobo, S. and Shillingburg, H.T. (1973) : Porcelain Fused to Metal: Tooth Preparation and Coping Design. *J. Prosthet. Dent.* 30, 28-36.
 - 13) Faucher, R.R. and Nicholls, J.I. (1980) : Distortion Related to Margin Design in Porcelain-Fused-to-Metal Restorations. *J. Prosthet. Dent.* 43, 149-155.
 - 14) 栗原靖之 (1979) : 陶材焼成時における焼付用合金の変形に関する実験的研究. *広大歯誌* 11, 93-112, 昭和54.
 - 15) 渡辺誠司 (1965) : 高速度カメラによる歯科精密鑄造の湯流れに関する研究 (第1報). *歯理工誌* 6, 37-50, 昭和40.
 - 16) 上新和彦 (1973) : ある鑄造欠陥に関する研究. *歯理工誌* 14, 12-19, 昭和48.
 - 17) Welch, B.L. (1947) : The Generalization of Student's Problem when Several Different Population Variances are Involved. *Biometrika* 34, 28-35.
 - 18) 野口正興 (1975) : 陶材焼付用貴金属合金と陶材の溶着に関する研究. *歯学* 63, 590-613, 昭和50.
 - 19) 伊藤 裕, 荒木章純, 石黒 真, 竹花庄治 (1979) : X線マイクロアナライザーによる陶材溶着界面の観察—ボンドゴールドの繰り返し鑄造による変化について—. *愛院大歯誌* 17, 49-57, 昭和54.
 - 20) 宮田 修 (1975) : 陶材焼付用貴金属合金に関する基礎的研究 (第一報) Au-Pt-Pd 三元合金の熱膨張. *歯理工誌* 16, 38-46, 昭和50.
 - 21) 柏瀬昌世 (1978) : メタル・セラミックスにおける金属表面処理と気泡との関係について. *歯科学報* 78, 1171-1189, 昭和53.
 - 22) 本荘 栄 (1971) : 陶磁器; 窯業ハンドブック. 新版. 窯業協会編, 2版, 技報堂, 東京, 1098-1099, 昭和46.
 - 23) 西村文夫 (1975) : 非貴金属による焼付ポーセレンについて. *歯科技工* 3, 42-49, 昭和50.