

## 陶材焼付け強度に及ぼす金属材料の前処理の影響

師 偉策<sup>1</sup>, 楊 冬茹<sup>2</sup>, 張 志勇<sup>3</sup>, 永澤 栄<sup>4,5</sup>,  
吉田 貴光<sup>4</sup>, 寺島 伸佳<sup>4</sup>, 伊藤 充雄<sup>4,5</sup>, 溝口 利英<sup>5</sup>, 矢ヶ崎 裕<sup>5</sup>

<sup>1</sup>河北省人民医院・口腔科, 松本歯大・中国研修生

<sup>2</sup>河北医科大学・口腔医学院・口腔内科, 松本歯大・中国研修生

<sup>3</sup>河北医科大学・第二医院・口腔内科, 松本歯大・中国研修生

<sup>4</sup>松本歯大・歯科理工学講座

<sup>5</sup>松本歯大・総合歯研・生体材料学

### Effects of metal treatments on bonding strength of metal-ceramics

WEICE SHI<sup>1</sup>, DONGRU YAUG<sup>2</sup>, ZHIYONG ZHANG<sup>3</sup>, SAKAE NAGASAWA<sup>4,5</sup>,  
TAKAMITSU YOSHIDA<sup>4</sup>, NOBUYOSHI TERASHIMA<sup>4</sup>, MICHIO ITO<sup>4,5</sup>,  
TOSHIHIDE MIZOGUCHI<sup>5</sup> and HIROSHI YAGASAKI<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Department of Dental, HeBei Province People's Hospital

<sup>2</sup>Department of Oral Medicine, Dental Hospital of HeBei Medical University

<sup>3</sup>Department of Oral Medicine, Second Hospital of HeBei Medical University

<sup>4</sup>Department of Dental Materials, Matsumoto Dental University School of Dentistry

<sup>5</sup>Department of Bio Materials, Institute for Oral Science, Matsumoto Dental University

### Summary

Currently, Ni-Cr alloy as a substrate for porcelain-fused metal has been shifted to Co-Cr alloy and precious metal alloys in China. In this study, effects of various pre-treatments done on Ni-Cr alloy, Co-Cr alloy and precious metal alloy on porcelain bond strengths were investigated.

Three surface treatments were tested, including sand-blasting, rough-surface polishing, and de-gassing treatment. Mirror-finish polishing was a control surface condition for this study. Dental porcelain was fired to three differently treated surfaces of three alloys. The porcelain bond strengths were evaluated by three-point bend flexural tests. Sample size was 6 (n=6).

The followings are main results and conclusions.

1. The Ni-Cr alloy was not influenced by surface treatments on its porcelain bond strength.
2. Porcelain bond strength with precious metal alloys exhibited lower values and was ad-

versely influenced by surface treatments.

3. With precious metal alloys, it is recommended to generate a larger surface roughness, so that sufficient mechanical retention force can be achieved.

## 緒 言

現在、歯冠修復用材料である陶材焼付け用合金は、Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、貴金属合金が用いられている。中国では、Ni-Cr 合金が主に用いられているが、Ni 元素に対するアレルギー反応が認められており、今後貴金属合金への移行が進むものと考えられる<sup>1-3)</sup>。

金属と陶材の結合において、機械的結合は大きな要因となり、サンドブラスト処理、研磨による粗面処理などがおこなわれている<sup>4)</sup>。また、ディギャッシング処理は、酸化膜と陶材とが化学的に結合する重要な要因として、一般的に行われている<sup>5)</sup>。本研究は、陶材焼付け用 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、金合金にたいして、サンドブラスト処理、研磨による粗面処理、ディギャッシング処理の各前処理を施し、金属焼付け陶材の曲げ試験を行い、陶材が安定した状態で合金と結合できる条件について検討した結果について報告する。

## 材料ならびに方法

### 1. 材料

#### 1) 陶材焼付け合金

実験に使用した陶材焼き付け用合金は、Ni-Cr 合金（ユニメタル：松風：#058323, Ni-77.0 wt%, Cr-14.9 wt%, その他-8.1 wt%：以下 Ni-Cr 合金と表示する）、Co-Cr 合金（デンチタン：クルップ：#7672601010, Co-69.5 wt%, Cr-24.0 wt%, Mo-4.5 wt%, Ti-2.0 wt%：以下 Co-Cr 合金と表示する）、金合金（KIK-HARD II：石 福：#1111404, Au-72.0 wt%, Pt-13.0 wt%, Pd-9.7 wt%, Ag-2.8 wt%, その他-2.5 wt%：以下 Au-Pt 合金と表示する）の3種類を選択した。

#### 2) 陶材

陶材には、低融陶材（ヴィンテージハロー：松風）のオベーク陶材（A1O：#099804）、ポディー陶材（A1B：#089806）とエナメル陶材（OPAL 57：#019907）を選択した。

### 2. 焼付け用金属試験片の作成

焼付け用金属試験片は、厚さ0.5 mm のアクリル板（CLAREX cast acrylic sheet：日東樹脂工業）を、幅10 mm、長さ25 mm（A グループ）と幅5 mm、長さ25 mm の JIS-T 6120はく離・クラック発生強さ試験<sup>6)</sup>に準拠した寸法（B グループ）に切断し、各メーカー指定条件にて、リン酸塩系埋没材（セラミゴールド：ウィップミックス）で埋没し、高周波遠心铸造機（THERMOTROL II：セキスイ電子）にて各グループ58枚を铸造し作成した。さらに、ディギャッシングの影響を見るために、Au-Pt 合金のみ B グループと同寸法の試験片を18枚作成した。

### 3. 表面処理

铸造した試験片は、埋没材を除去した後、400 #の耐水研磨紙（BUEHLER）にて研磨（以下、鏡面）、120 #の耐水研磨紙（BUEHLER）にて研磨（以下、粗面）と50 μm のアルミナにてサンドブラスト処理（以下、砂面）を行った。

### 4. 表面あらさの測定

表面処理した金属試験片は、5 分間超音波洗浄した後、表面あらさ測定機（Surfcom 130 A：三豊）にて表面あらさの測定を行い算術平均あらさ Ra（評価長3 mm、カットオフ0.8 mm）を求めた。また、同様に陶材焼成後の陶材面の表面あらさについても測定した。

### 5. 陶材の焼成

陶材の焼成は、オベーク、ポディー、エナメルの各陶材を A グループでは試験片全体に各0.5 mm になるように行い、一方 B グループでは JIS に従い<sup>6)</sup>中央部に陶材を長さ8 mm 厚さが1.1 mm になるように、ポーセレンファーマネス（MARK IV DIGITA：NEY）を用いて行った。なお、焼成条件はメーカーの指示（オベーク：焼成温度940℃、昇温速度55℃/分、真空焼成 ポディー：焼成温度920℃、昇温速度55℃/分、真空焼成 エナメル：焼成温度920℃、昇温速度55℃/分、真空焼成 グレージング：焼成温度910℃、昇温速度55℃/分、大気焼成）に従った。

## 6. 焼付け強さの測定

陶材と金属板の焼付け強さの測定は、オートグラフ (AG-500 D : 島津) を用いて、陶材面を引っ張り側とした3点曲げ試験 (荷重速度0.5 mm/分) により行った。得られたデータより、Aグループは曲げ強さ、弾性係数、破壊エネルギー、破壊時の歪を求め、Bグループは破壊荷重を求めた。

## 7. 統計的データ処理

得られたデータは、エクセル (マイクロソフト) を用いて、各条件6個の測定値の平均と標準偏差を求め、必要に応じて平均値の差の検定を行った。また、表面あらさと各データとの1次相関を求めt検定を行い検討した。

## 結 果

### 1. 表面あらさ

図1に、Au-Pt合金 (鏡面、粗面、砂面) の表面あらさの凹凸の形態を示す。砂面のあらさは非常に大きなものと成っている。図2は、各合金の算術平均あらさである。以下の各図とも図中のバーは標準偏差を表している。何れの合金においても、鏡面、粗面、砂面となるに従い表面あらさは指数関数的に増大した。また、Ni-Cr, Co-Cr合金の各条件におけるあらさは同程度であったが、Au-Pt合金では粗面、砂面のあらさが他2合金の2倍程度に増大し、鏡面、粗面、砂面間の差が大きかった。図3は、Aグループにおける陶材表面の算術平均あらさである。陶材表面の算術平均あらさは、合金面のあらさよりも大きく鏡面、粗面、砂面になるに従い増加の傾向を示したが、Co-Cr合金の粗面、砂面以外では、各合金間ならびに面処理条件による有意な差は認められなかった。

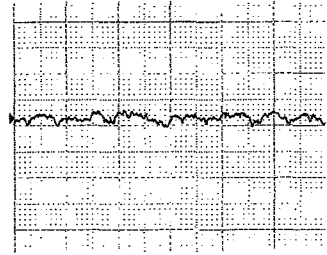
### 2. 機械的性質

図4はAグループの曲げ強さの測定値、図5は弾性係数、図6は曲げ破壊歪、そして図7は破壊エネルギーである。曲げ強さでは、有意差は認められなかった。

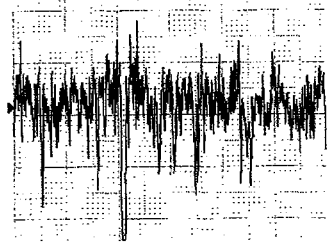
弾性係数は、焼付け合金の弾性係数がNi-Cr, Co-Cr, Au-Pt合金と低下するに従い、焼成試料の弾性係数も低下し、鏡面、粗面、砂面と表面あらさが増加するに従い低下した。

破壊歪は、Ni-Cr合金では、面処理条件に影

### 鏡面



### 粗面



### 砂面

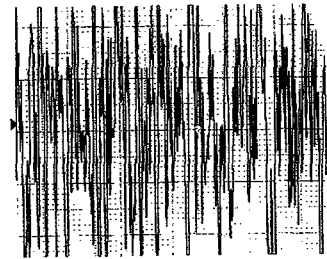


図1：Au-Pt合金の表面粗さの1測定例

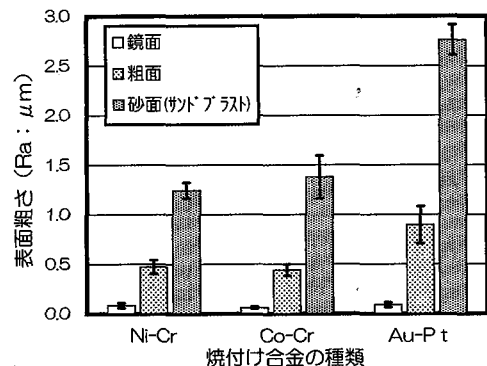


図2：合金と面処理の違いによる表面粗さ (Ra : 算術平均粗さ) の変化

響されないで一定な値を示したのに対し、Co-Cr, Au-Pt合金では表面あらさの増大に伴い弾性係数が増加する傾向を示し、特にAu-Pt合金では有意差が認められた。

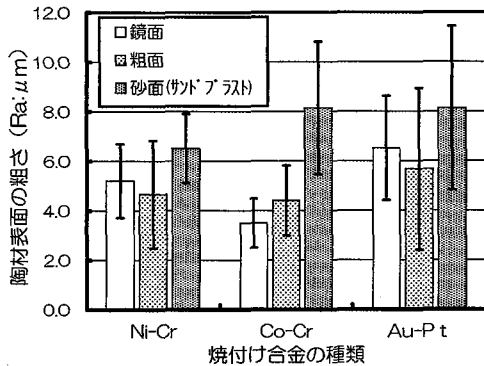


図3：各金属表面に焼成した陶材の表面粗さ (Ra：算術平均粗さ)

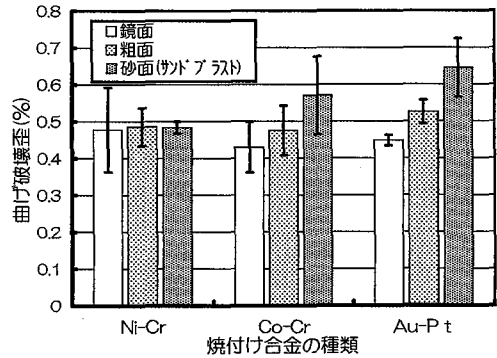


図6：陶材を全面に焼成した試料 (Aグループ) の曲げ破壊歪

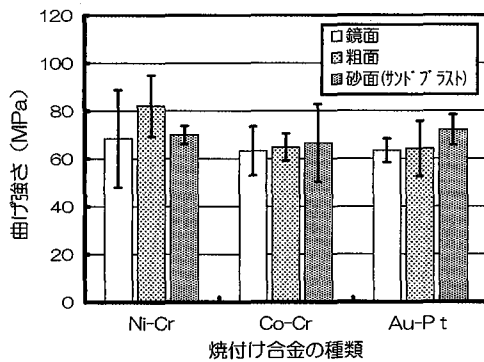


図4：陶材を試料全面に焼成した試料 (Aグループ) の曲げ強さ

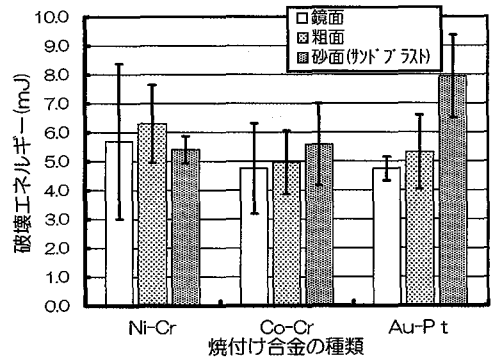


図7：陶材を全面に焼成した試料 (Aグループ) の曲げ破壊エネルギー

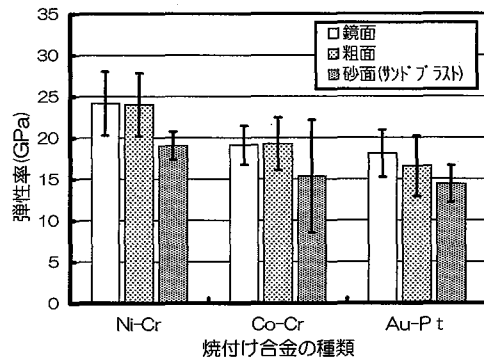


図5：陶材を全面に焼成した試料 (Aグループ) の弾性率

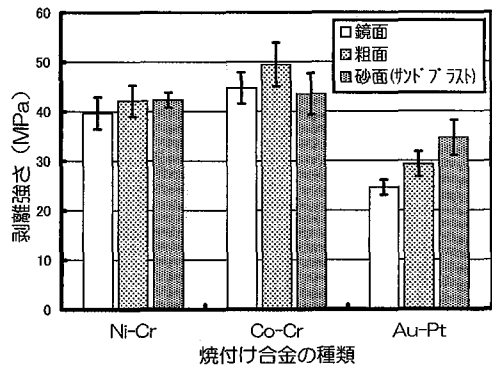


図8：陶材を中央部に焼成した試料 (Bグループ) の剥離強さ

曲げ破壊エネルギーは、Ni-Cr、Co-Cr合金では表面処理による影響は認められなかったのに対し、Au-Pt合金では表面あらしの増加に伴い有意に増加した。

Bグループ (JIS-T 6120準拠試験片<sup>6)</sup>) の剥離

強さを図8に示す。Ni-Cr、Co-Cr合金の剥離強さには、表面処理の影響をも含めて有意な差が認められないのに対し、Au-Pt合金の剥離強さでは、表面処理の影響に有意な差が認められ、かつ全体の平均も Ni-Cr、Co-Cr合金に比べ有意

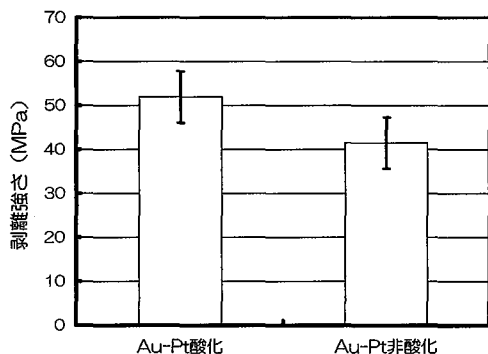


図9：デギャッシングの有無による剥離強さの変化 (Au-Pt 合金)

に低い値となった。

Au-Pt 合金におけるデギャッシングの有無による剥離強さの変化を図9に示す。デギャッシングした試験片の方が、デギャッシングをしない試験片よりも有意に大きな剥離強さを示した。

### 考 察

金属に陶材を焼き付けた試料の曲げ試験は、複合材料の曲げ試験となり、均一材料の曲げ試験のように単純に比較することは出来ない。特に、金属と幾重にも重なった陶材のような場合、各層の間に大きな物性の違いが存在し正確な解析は困難である。しかしながら、現実の補綴物としての陶材を焼き付けたクラウンは、曲げ試験と同様な応力によって破壊が生じ、曲げ試験による検討が最も臨床に近い条件による解析と考えられる。

A グループ (全面陶材焼付け試料) の曲げ強さは、図4に示したごとく焼付け合金の種類、金属面の処理の違いにかかわらずほぼ一定である。これに対し、弾性率 (図5)、破壊歪 (図6)、破壊エネルギー (図7) では、相違点が現れている。さらに、B グループ (金属中央部のみ陶材を焼き付けた試料) の剥離強さ (図8) では、Au-Pt が明らかに小さくなっている。

曲げ強さが、焼付け合金の種類や、表面処理の影響を受けないのは、最大引っ張り応力面 (エナメル陶材の表面) の性状に強く影響されているためと考えられる<sup>7)</sup>。そこで、A グループ全試料の陶材表面あらさと、曲げ強さとの相関性を検討した。図10はその結果である。Au-Pt 合金に弱い相関が見られる以外、Ni-Cr, Co-Cr 合金には

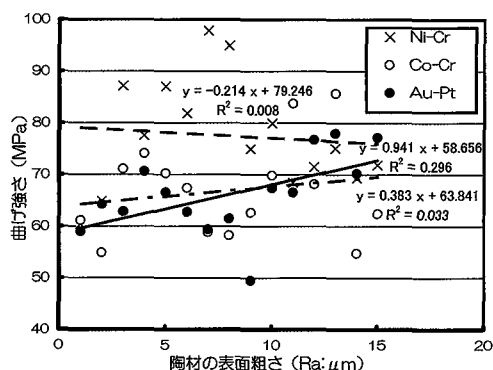


図10：陶材を全面に焼成した試料 (A グループ) の曲げ強さと陶材表面粗さの相関

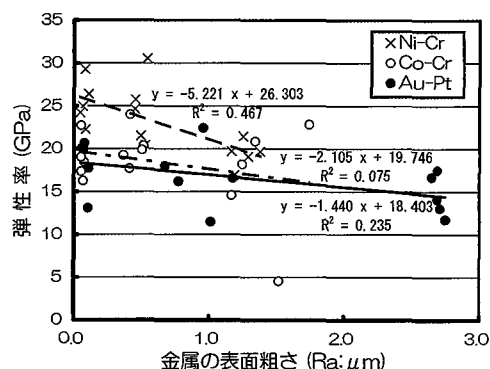


図11：合金の表面粗さと陶材焼成試料の弾性率の相関

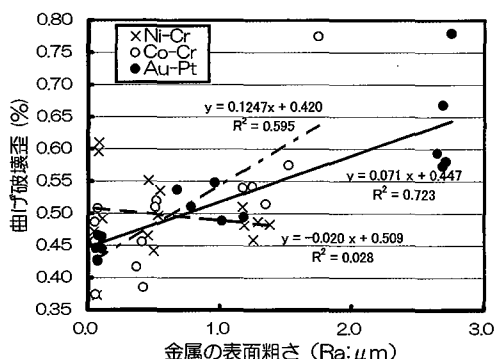


図12：合金の表面粗さと陶材焼成試料の曲げ破壊歪との相関

全く相関が認められない。したがって、金属焼付け陶材の曲げ強さは、陶材の表面あらさではなく、各層の構造による複雑な影響を強く受けているものと考えられる。

図11, 図12, 図13は、合金の種類や表面処理に

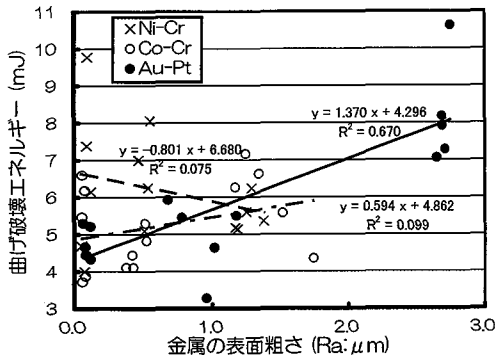


図13: 合金の表面粗さと陶材焼成試料の曲げ破壊エネルギーとの相関

において影響が認められた、弾性率、破壊歪、破壊エネルギーについて合金の表面あらさとの相関を求めたものである。

図11は、弾性率と合金の表面あらさとの相関を見たものであるが、Ni-Cr合金のみ有意に負な相関が認められた。また有意ではないが、Co-Cr, Au-Pt合金も負な相関の傾向にあり、焼付け合金の表面あらさが増大すると金属焼付け陶材の弾性係数は低下した。

図12は、破壊歪と合金の表面あらさとの相関を検討した結果である。破壊歪の場合には、弾性率の場合とは逆にCo-Cr, Au-Pt合金において有意に正な相関が現れており、Ni-Cr合金では相関が認められない。

最も弾性率が高いNi-Cr合金のみ弾性率と合金の表面あらさとの間に有意な負の相関があり(図11)、Co-Cr, Au-Pt合金では破壊歪と合金の表面あらさとの間に正な相関がある(図12)、という結果を合わせて考えると、弾性率の減少は、表面あらさの増大により金属部分の厚みが減少した影響(使用した合金より焼成陶材の弾性率のほうが高い<sup>8,9)</sup>)と考えられ、破壊歪の増大は合金と陶材の界面あるいはオベーク陶材層が粗になり、この部分が緩衝作用を及ぼしたものと考えられる。

図13は、破壊エネルギーと合金の表面あらさとの相関を検討した結果である。破壊エネルギーではAu-Pt合金のみ高度に有意な正の相関が見られる。金属焼付け陶材のような脆性破壊では、破壊エネルギーが最も重要な因子である。図8に示したAu-Pt合金の剥離強さは、合金の表面処理

によって影響されることが明らかである。また、図9に示したようにデギャッシングをしない場合の剥離強さが低いことを合わせて考えると、Au-Pt合金を用いる場合は合金の表面処理に充分に注意する必要がある、と考えられた。

## ま と め

中国における陶材焼付け合金の、Ni-Cr合金からCo-Cr合金、貴金属合金への移行にさいし注意すべき点を探るため、Ni-Cr合金、Co-Cr合金、貴金属合金を用いて陶材の焼付け強度と合金の表面処理の関係について検討したところ以下の結論が得られた。

1. Ni-Cr合金では焼付け強度に対する合金の表面処理の影響が出にくい。
2. 貴金属系合金では合金と陶材の接合強さが小さく、焼付け強度に対する表面処理の影響が大きい。
3. 貴金属合金を用いる場合、貴金属合金の表面あらさを充分に大きくして、大きな機械的嵌合力を得ることに留意すべきである。

## 文 献

- 1) Xu J and Guo J (1999) Analysis of the oxide film of Ni-Cr porcelain alloy. *Chin J Stomatol* **34**: 264-6.
- 2) He H, Xu L, Wen N, et al. (1999) Study of Low-fushing porcelain fused to Ti-75 alloy. *Chin J Stomatol* **34**: 267-8.
- 3) Sun F, Qian D, Wei K, et al. (2000) The application of auro-galvano-form ceramic crowns in clinic. *Chin J Stomatol* **35**: 447-9.
- 4) 西山 寛, 他編 (2002) スタンダード歯科理工学, 2版, 322-3, 学建書院, 東京.
- 5) K J Anusavice (1996) *Phillips' science of dental materials*, 10th, 598-9, W. B. Saunders Company, Philadelphia.
- 6) 日本規格協会 (2001) 歯科メタルセラミック修復物の試験方法, JIS T 6120, 8-11, 日本規格協会, 東京.
- 7) Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N and Marion L (2000) Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res* **53**: 304-13.
- 8) Nagasawa S, Yoshida T, Mizoguchi H, Ito M and Oshida Y (2001) Porcelain-metal bonding: Part I. Effects of repeated baking process. *Bio-*

- Medical Materials and Engineering **11** : 185-95.
- 9) 永沢 栄, 吉田貴光, 溝口利英, 伊藤充雄 (2000) 金属焼付陶材に関する研究 (第2報) -繰り返し焼成に対する焼付け金属の影響-. 歯科材料・器械 **19** : Special Issue **36** : 121.