

卒表論文

歯科材料における金属・陶材接合の
電子顕微鏡観察

高知工科大学

物質・環境システム工学科

物質工学講座

山中 由紀

2001年3月

～ 第一章 ～

序論

近年歯科材料における金属焼付陶材の普及は目覚しく、金属と陶材の溶着機構や焼付強さについての数多くの研究が行われている。歯科材料として最初に注目されたのは、1887年のことで、Landがポーセレントジャケットクラウンの試作中、白金に陶材が焼付いてしまい、金属と陶材の間に親和性の結合が出来ている事を見つけたと言われている。当時は結合に関する理論も確立されていなかったが、1950年以降にこの技術の長所が認識され、以後急速に研究が進展し、現在では技術的な面ではほぼ完成されている。^{1,2,3)}

また一般工業界においても、金属と陶材の結合あるいは接着に関する技術は様々なものがあり、セラミックスとメタルの複合合金サーメットや耐熱材料としてロケットエンジン等のノルズ、その他美術工芸品等に应用されていることから、その結合の理論はかなり明解なものになっている。¹⁾

一般的に市販されている焼付用金属は金合金が主で、パラジウム基合金、ニッケル - コバルト - クロム合金などがある。この合金に微量に含まれる鉄、インジウム、スズ、銀などの元素が陶材との結合の因子の一つと考えられている。陶材の主成分は、 SiO_2 、 Al_2O_3 などの金属酸化物である。陶材に含まれる微量の ZrO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 などの添加は金属との結合強度を高くすると考えられている。^{2,3)}このような金属・陶材の界面の結合機構として、金属と陶材の結合機構は機械的な絡み合い、分子間力による二次結合、イオン結合、共有結合、溶解拡散、金属結合、酸化還元反応による結合などが考えられており、これら

の組み合わせによるものだとされている。²⁾しかし、材料の改良にもっともつながらる結合機構のメカニズムについてはまだ明らかにされていないのが実状である。

本研究は、山本貴金属地金(株)社製と、松風社製の2種類の陶材と金属の接合部を比較する。一般的な歯科材料として知られている松風社製の陶材にはSnが含まれており、山本貴金社で新しく開発された陶材にはSnが全く含まれていない。また、Zr、Zn、Tiに関しては、山本貴金属社製の陶材に比べて松風社製の陶材にはほとんど含まれていない。上でも述べたように、金属や陶材に含まれるSnは両者の結合強度を高める働きがあるとされている。しかし、山本貴金属社製の陶材にはSnが含まれていないのにも関わらず、強い接着強度が得られている。この点に着目し、SEM観察し評価する。

～ 第二章 ～

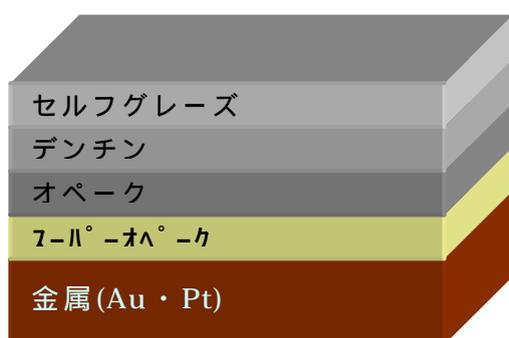
歯科材料（試料）の説明

2 - 1 試料

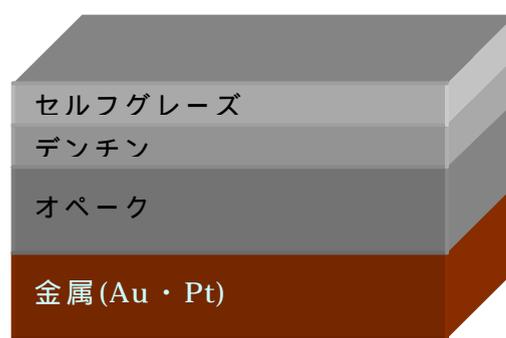
試料は金属 2 種類、陶材 2 種類の計 4 検体である。この A から D の試料の標記を表 1 に示し、それぞれの試料内容を図 1 に示す。

表 1 試料標記

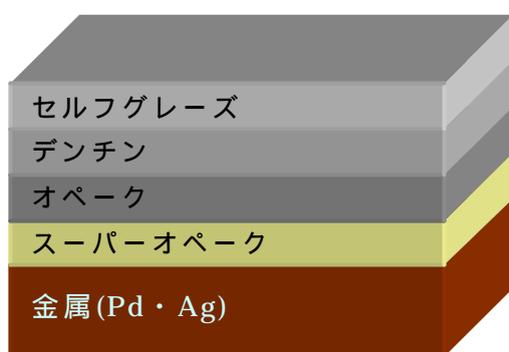
金属 \ セラミックス	ゼオセライト	他社品
スーパーエクセレント	A	B
ステイタス	C	D



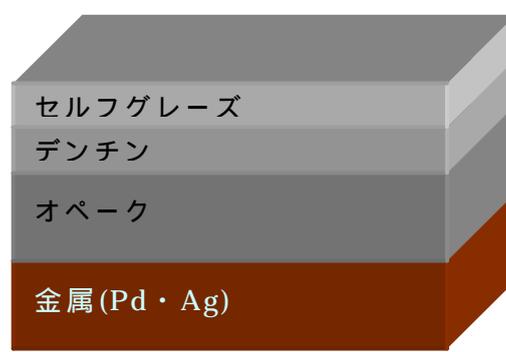
A の試料



B の試料



C の試料



D の試料

図 1 サンプルの模式図

2 - 2 試料の組成と溶着強度

< 使用材料 >

使用されている組成を、金属は表 2、陶材は表 3 に示す。

表 2 金属の組成と熱膨張率係数($\times 10^{-6} - 1 : 50 \sim 500$)

金属材料名	成分 (%)					熱膨張係数
	Au	Pt	Pd	Ag	その他	
ス-ハ°-イクセレント	86.0	11.2	-	-	2.8(Ir,In,Zn,Fe)	14.6
スライタス	-	-	60.5	27.0	12.5(In,Zn,Sn,Ru,Ga)	14.5

表 3 陶材の組成

	ゼオセライト(山本貴金属)			他社品(日本製)	
	ス-ハ°-ハ°-ク	ハ°-ク	デ`ンチン	ハ°-ク	デ`ンチン
SiO ₂	42.7	43.4	62.5	41.5	63.1
Al ₂ O ₃	11.2	8.78	16.0	14.9	15.6
K ₂ O	9.68	13.0	11.0	7.87	11.1
Na ₂ O	2.18	1.69	7.72	5.21	8.13
SnO				22.3	
ZrO ₂	0.01	24.8		0.66	
ZnO	10.1			0.03	
TiO ₂	19.9			2.13	
C.T.E	14.2		13.8	2.13	1.32

表 4 溶着の強度

A	46.2
B	41.4
C	19.7
D	27.2

2 - 3 作製方法

< 金属試料の作製と調整 >

ロストワックス法にて金属試料を作製

アナミナ系切削ポイントで陶材焼付面を一層研削

金属表面について、約 50 μ のアルミナ粒子を使用して 0.3 気圧でブラスティング後アルコールで超音波洗浄

金属酸化膜の生成：1000（大気）で 5 分間行っている。（スーパーエクセレントは酸化膜生成後、希硫酸処理）

< 陶材の焼成 >

オペーク陶材を一層塗布し乾燥・焼成

の上に、オペーク陶材でメタル色を遮断できるように塗布し乾燥・焼成

の上に、デンチン陶材を築盛し乾燥・焼成

を艶だし焼成

< 陶材の種類 >

スーパーオペーク・・・山本貴金属地金(株)のオリジナル；金属との溶着強さを向上させる陶材

オペーク・・・フレーム材として金属を使用するため、その金属色を遮断するデンチン陶材と同系色の陶材

デンチン・・・歯における象牙質の色調を表現する陶材

< 焼成時間 >

表 5 山本貴金属の陶材の焼成条件

セライト	乾燥時間 (分)	焼成開始 温度	昇温速度 (/分)	焼成温度 ()	係留時間 (分)	減 圧 (cmHg)
ス-ハ [°] -オハ [°] -ク	5	500	60	920	1	73
オハ [°] -ク	8	500	60	920	1	73
テ [°] ンチン	6~9	600	60	900	1	73
セルフク [°] レース	4	600	60	880	1	大気

表 6 松風の焼成条件

他社品	乾燥時間 (分)	焼成開始 温度	昇温速度 (/分)	焼成温度 ()	係留時間 (分)	減 圧 (cmHg)
オハ [°] -ク	3	600	50	940	1	73
テ [°] ンチン	5~7	600	50	920	1	73
セルフク [°] レース [*]	5~7	600	50	920	1	大気

～ 第三章 ～

SEM 観察

3 - 1 SEM 観察および点分析

SEM 写真から分かるように、金属と陶材との界面に黒く見える部分がある。このことから、金属部分、黒く見える界面部分、陶材部分の3つの点分析を行った。

サンプル A の金属部分には、表 2 の試料の組成にあるように、Au と Pt のピークがある。表 7 に示す質量分析の結果からも Au と Pt が金属部分のほとんどを占めていることが分かる。黒く見える界面部分は、C、O、Na、K、Ti、Al のピークが見られる。質量分析結果をみると O が 68% と一番多く、つづいて Si、が 11% で、その他の値は小さく、ほぼ同じである。金属の成分は全く含まれておらず、陶材の成分の O や Si が見られる。陶材部分には C、O、Na、Al、Si、K、Zr のピークが見られる。黒く見える部分の質量分析結果と同じように O が 51%、Si が 25% とほとんどを占めており、その他の値はほぼ同じであるが、Ti、Zr がごく少量に見られる。

サンプル B も金属部分はサンプル A と同じものなので、Au、Pt のピークが見られ、質量分析結果も Au は 82%、Pt は 17% と試料成分とほぼ同じ結果である。黒く見える界面部分は C、O、Na、Al、Si、Sn のピークが見える。Atomic% から O が 52% ともっとも多く、C が 33% である。Ti、Zn、Zr、Sn の値はほとんどゼロに近い。陶材部分には C、O、Na、Al、Si のピークが見られ、O が 49%、C が 37% とほとんどを占めている。

サンプル C は、金属部分には Pd、Ag のピークがあり、質量分析結果から Pt は 58%、Ag は 23% とほとんどを占めている。黒く見える界面部分は C、O、

Na、Al、Si、Zr、Kno ピークが見られる。質量分析結果を見ると O が 77% ともっとも多く、Si が 8% とつづいている。その他はほぼ同じ値である。陶材部分は C、O、Na、Al、Si、K のピークが見られ、質量分析結果では界面部分と同じ値である。

サンプル C と同じ金属のサンプル D は、Pt、Ag のピークが見られる。質量分析結果でも Pt は 52%、Ag は 24% とサンプル C とほぼ同じ結果が得られた。黒く見える界面部分は C、O、Na、Al、K、Sn のピークが見られる。質量分析結果は O が 51% ともっとも多く、C が 33% 含まれている。B と同じく Ti、Zn、Zr、Sn の値はほとんどゼロである。陶材部分は C、O、Na、Al、Si のピークが見られ、質量分析結果は O が 55%、C が 35% である。ここでの Ti、Zn、Zr、Sn の値はゼロである。

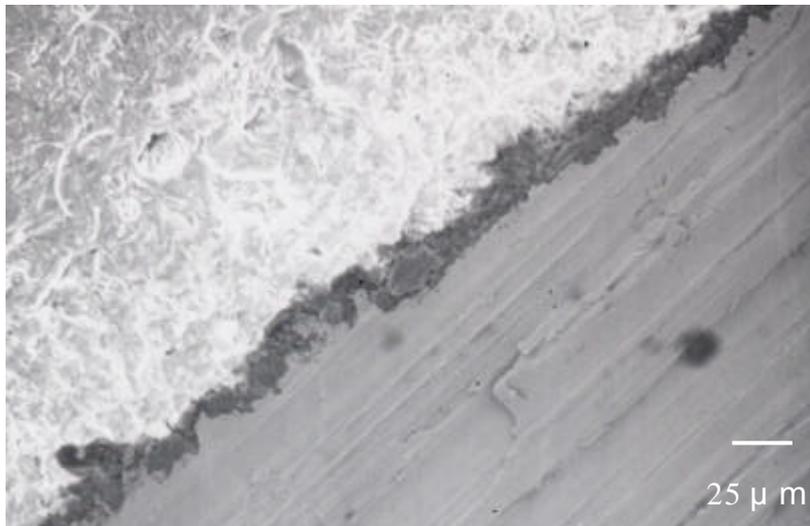
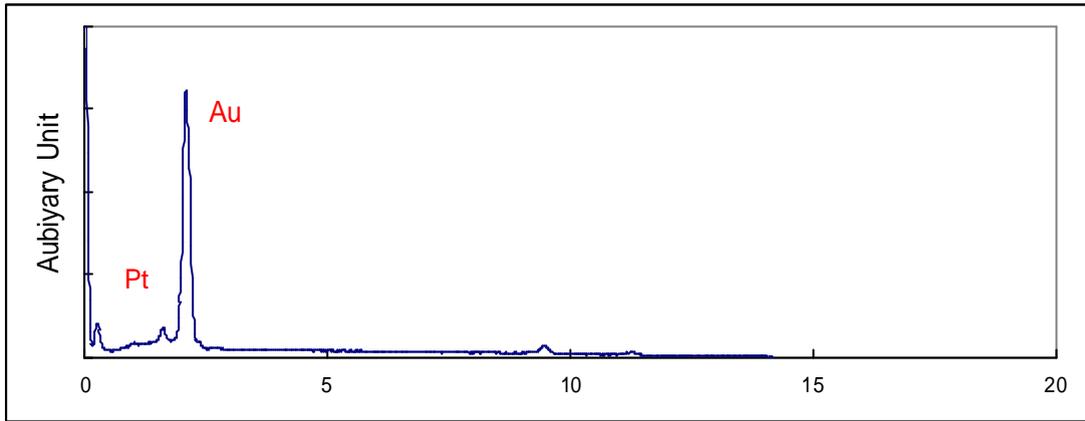
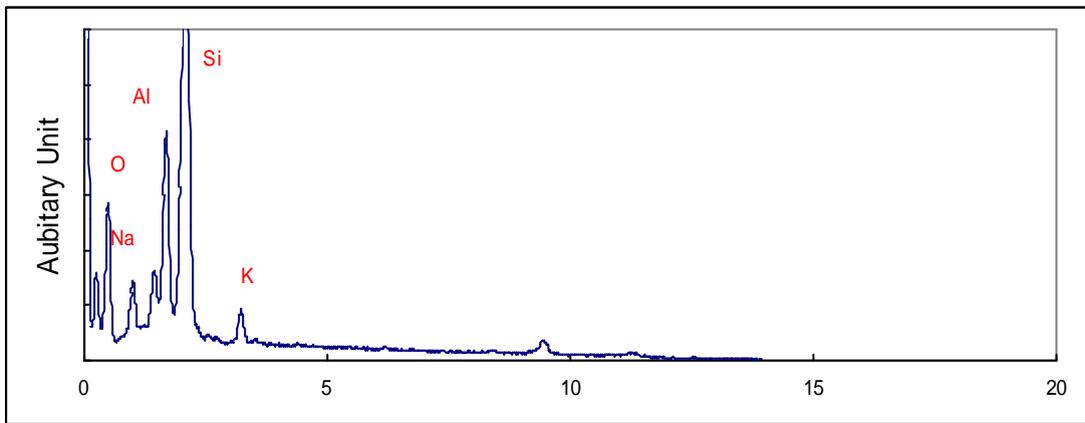


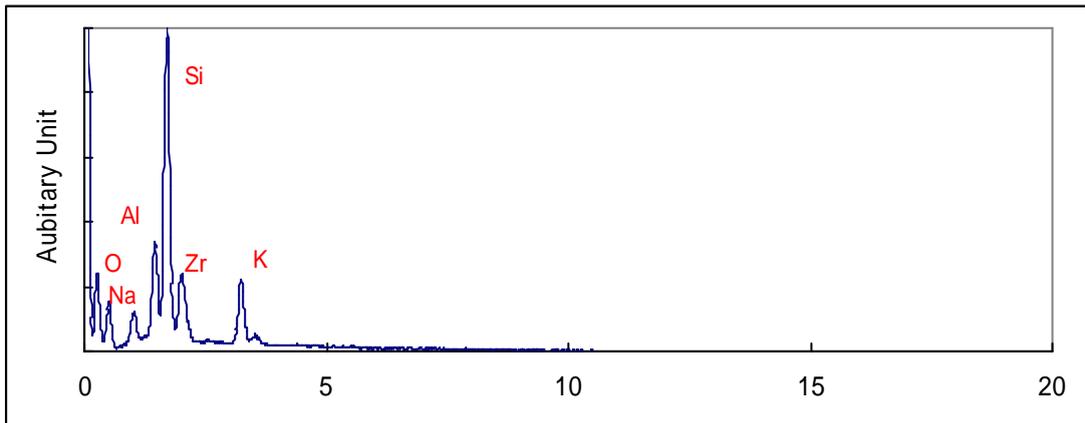
図 2 サンプル A の SEM 写真



金属部分



黒く見える部分



陶材部分

図 3 サンプル A の点分析結果

成分	Atomic%
Au	87.14
Pt	12.58
Zn	2.59
In	0.25
Fe	0.15

金属部分

成分	Atomic%
O	68.64
Si	11.23
Ti	8.85
Al	4.06
K	3.03
Na	2.81
Zn	0.95

黒く見える部分

成分	Atomic%
O	51.49
Si	25.33
Al	7.43
K	6.85
Na	3.98
Ti	0.11

陶材部分

表7 サンプル A の質量分析結果 (Atomic%)

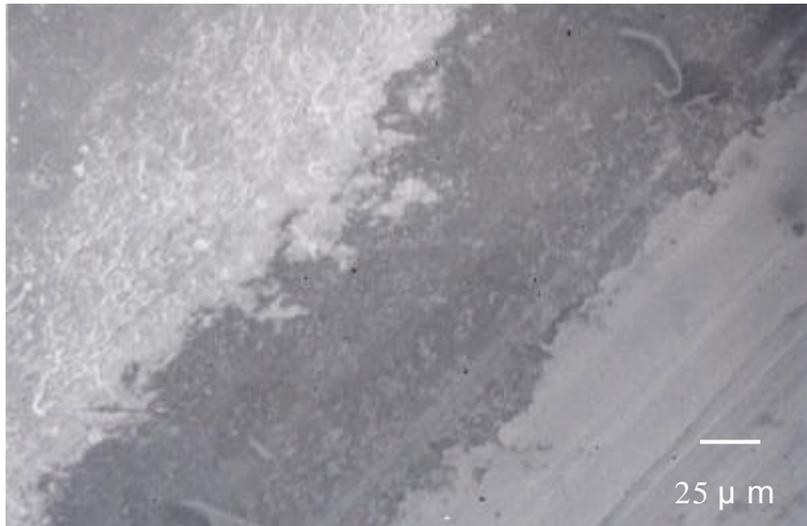
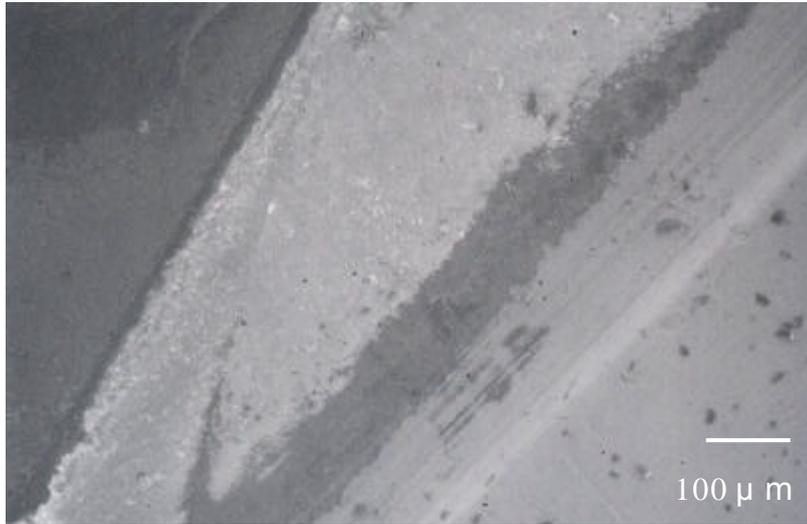
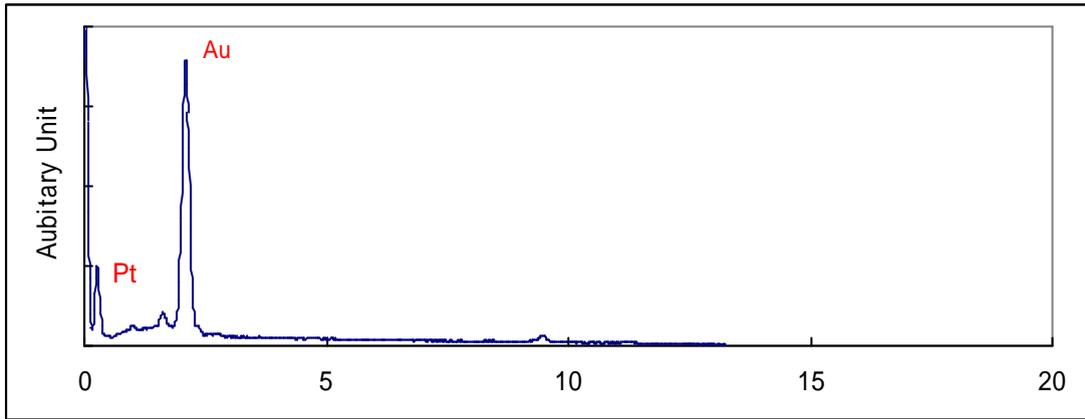
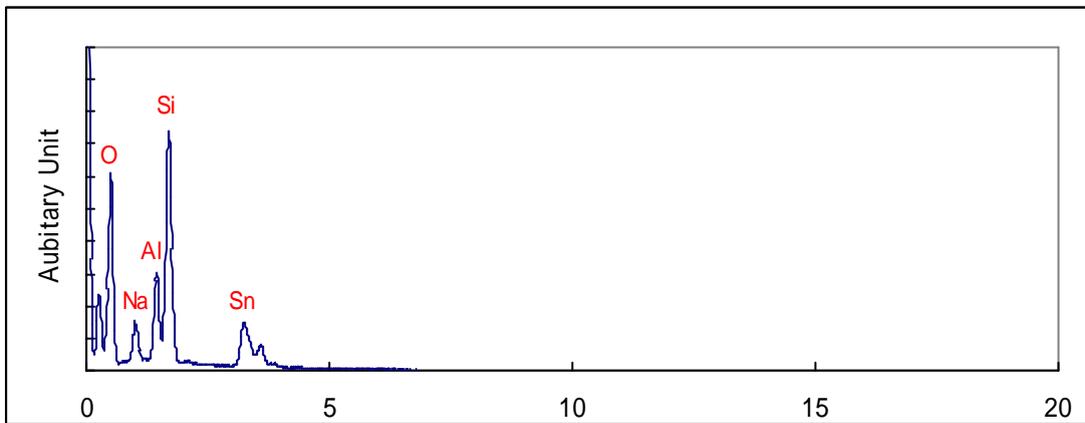


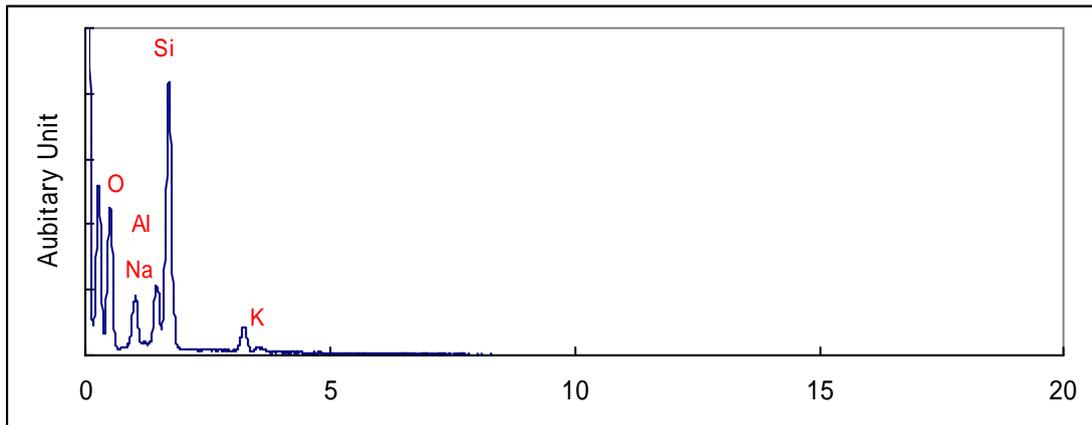
図 4 サンプル B の SEM 写真



金属部分



黒く見える部分



陶材部分

図 5 サンプル B の点分析結果

成分	Atomic%
Au	82.97
Pt	17.33
Zn	2.39
Fe	0.66

金属部分

成分	Atomic%
O	52.27
C	33.53
Si	6.79
Al	2.59
Na	2.18
K	1.53
Sn	0.89
Ti	0.04
Zn	0.03
Zr	0.03

黒く見える部分

成分	Atomic%
O	49.85
C	37.48
Si	6.79
Na	2.71
Al	1.19
K	0.86
Ti	0.00
Zn	0.00
Zr	0.09

陶材部分

表 8 サンプル B の質量分析結果 (Atomic%)

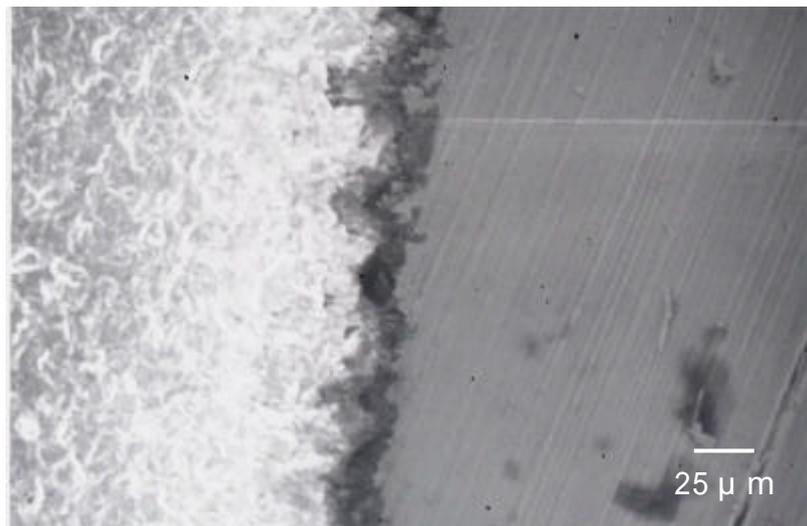
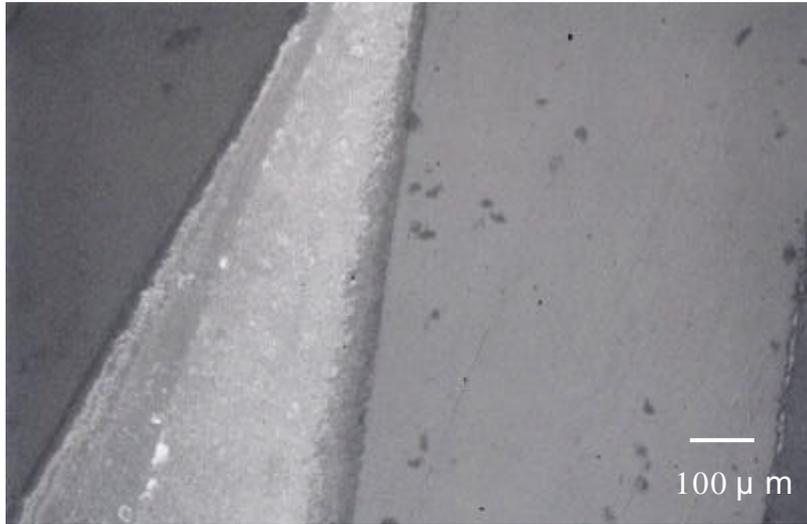
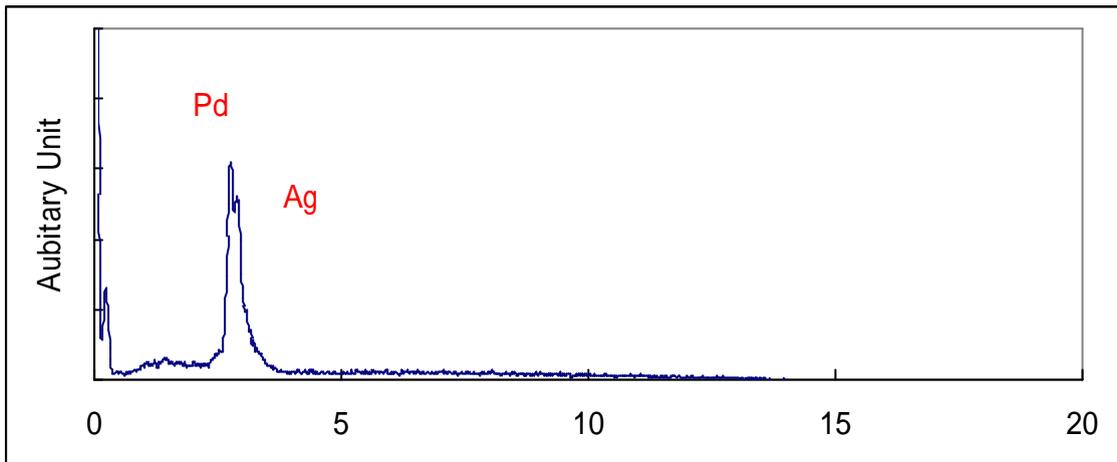
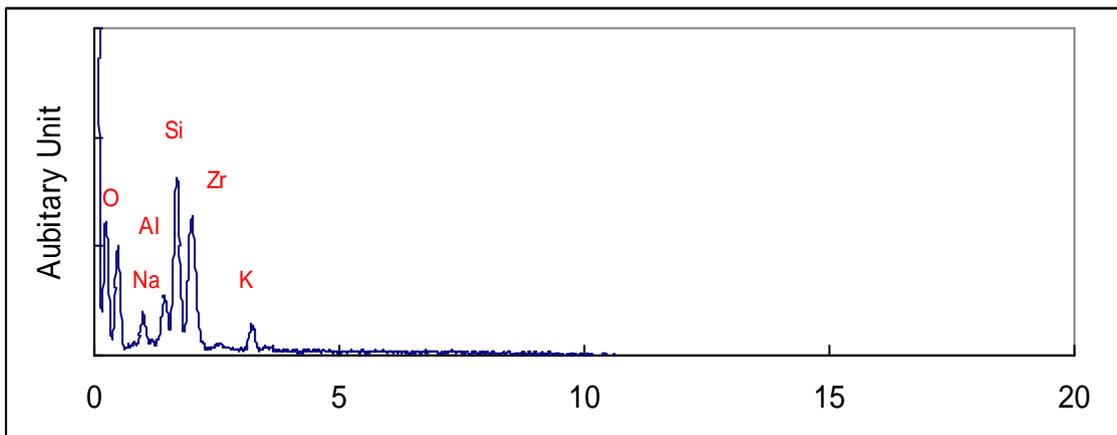


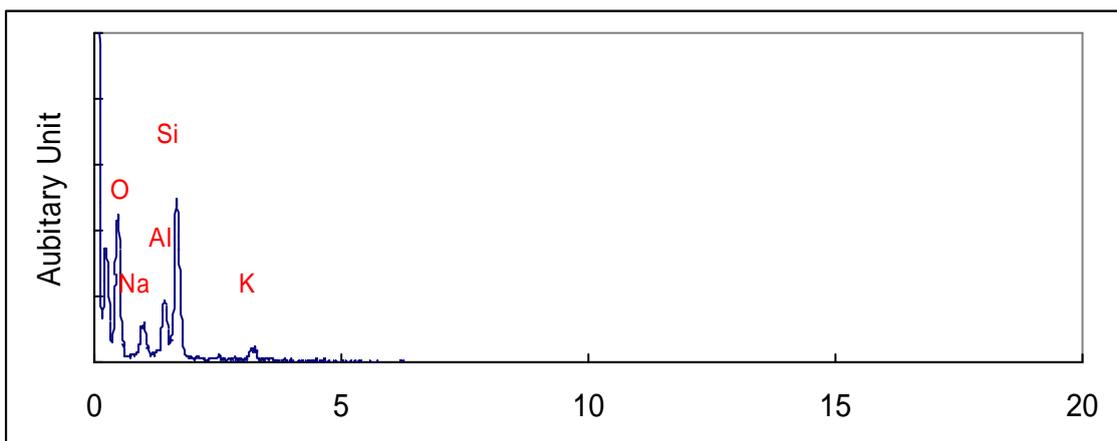
図 5 サンプル C の SEM 写真



金属部分



黒く見える部分



陶材部分

図 6 サンプル C の点分析結果

成分	Atomic%
Pd	58.75
Ag	23.97
Ga	5.82
In	4.21
Sn	4.16
Zn	2.62
Ru	1.02

金属部分

成分	Atomic%
O	77.13
Si	8.78
Zr	5.65
Na	3.79
Al	2.42
Zn	0.52
Ti	0.03

黒く見える部分

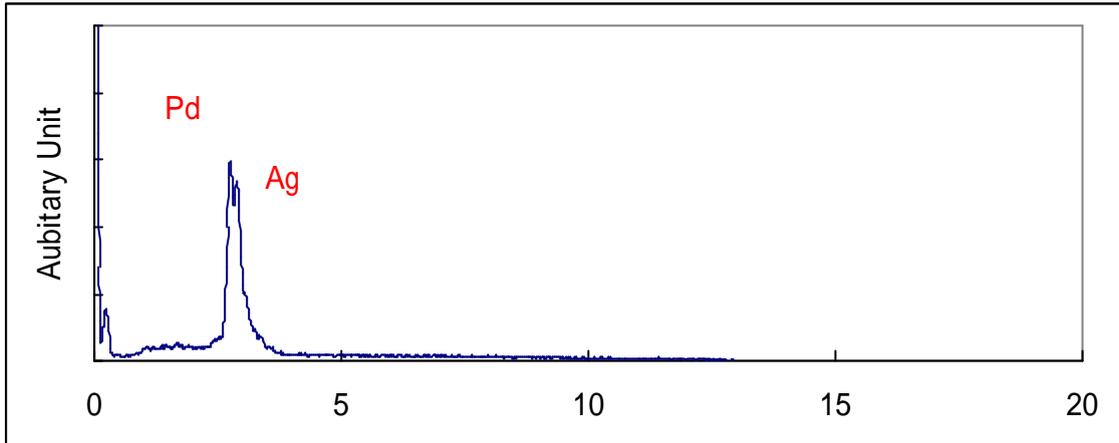
成分	Atomic%
O	80.76
Si	10.00
Na	4.66
Al	3.70
K	0.94
Ti	0.01
Zn	0.00
Zr	0.00

陶材部分

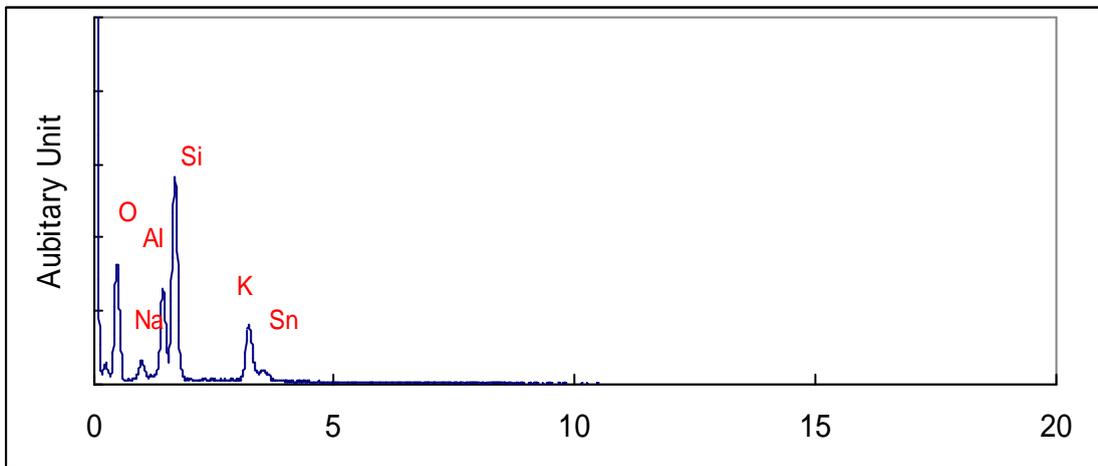
表 9 サンプル C の質量分析結果 (Atomic%)



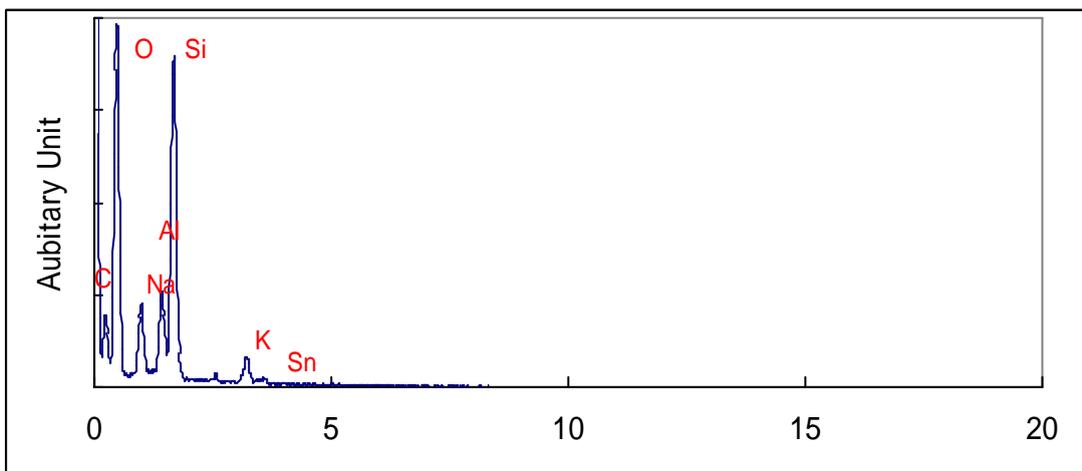
図 7 サンプル D の SEM 写真



金属部分



黒く見える部分



陶材部分

図 8 サンプル D の点分析結果

成分	Atomic%
Pd	52.35
Ag	24.46
C	19.46
Sn	2.69
Zn	0.89
Ga	0.11

金属部分

成分	Atomic%
O	51.87
C	33.51
Si	7.56
Al	3.18
K	2.38
Na	1.06
Sn	0.24
Zn	0.10
Zr	0.07
Ti	0.05

黒く見える部分

成分	Atomic%
O	55.29
C	35.77
Si	5.14
Na	1.99
Al	1.35
K	0.55
Ti	0.00
Zn	0.00
Zr	0.00
Sn	0.00

陶材部分

表 10 サンプル D の質量分析結果 (Atomic%)

3 - 2 線分析

サンプル A は金属側から陶材側に向けて線分析を行った。(図 9) 金属の成分の Au と Pt は金属側に見られる。また、O、Na、Al、Si、K は陶材側に見られる。しかし、Zr、Zn、Ti は陶材に含まれている成分だが金属側に拡散している。

サンプル B は陶材側から金属側に向けて線分析を行った。(図 10) サンプル A と同じく Au と Pt は金属側に見られ、O、Na、Al、Si、K は陶材側に多く見られる。Zr、Zn、Ti は陶材側から金属側に拡散しているが、Sn は金属と陶材の界面付近に存在している。

サンプル C は金属側から陶材側に向けて線分析を行った。(図 11) 金属の成分は Pd と Ag で、金属側に存在している。サンプル A・B と同じく O、Na、Al、Si、K は陶材側に見られる。また Zr、Zn も同じく陶材側から金属側に拡散している。しかし、Ti はサンプル A・B とは異なり金属と陶材の界面に多く存在している。

サンプル D も金属から陶材に向けて線分析を行った。(図 12) サンプル C と同じ金属の Pt と Ag は金属側で見られる。O、Na、Al、Si、K もサンプル A・B・C と同じように陶材側に見られる。Zr、Zn、Ti は陶材側から金属側に拡散しているが、Sn は金属と陶材の界面に多く存在していることが分かる。この結果はサンプル B とほぼ同じ結果である。

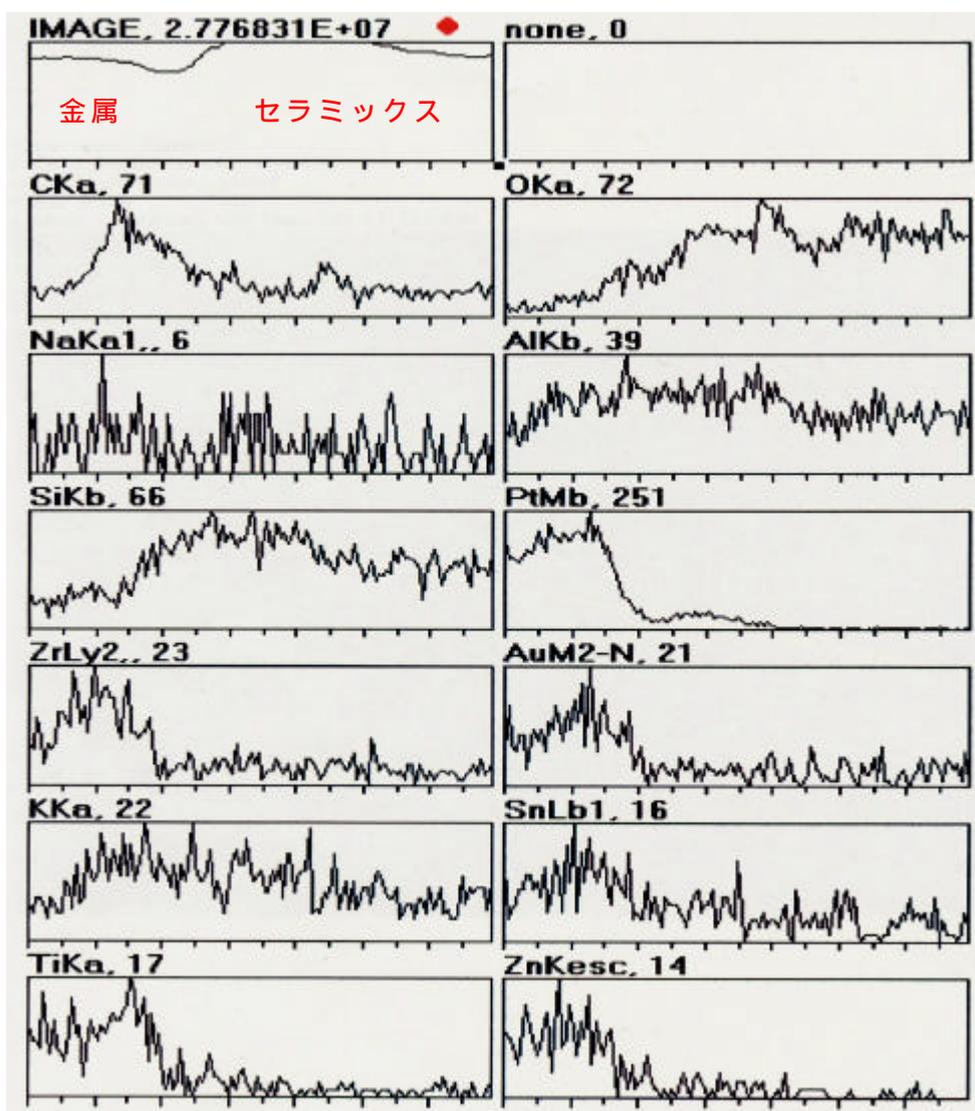


図 9 サンプル A の線分析部分の写真と線分析結果

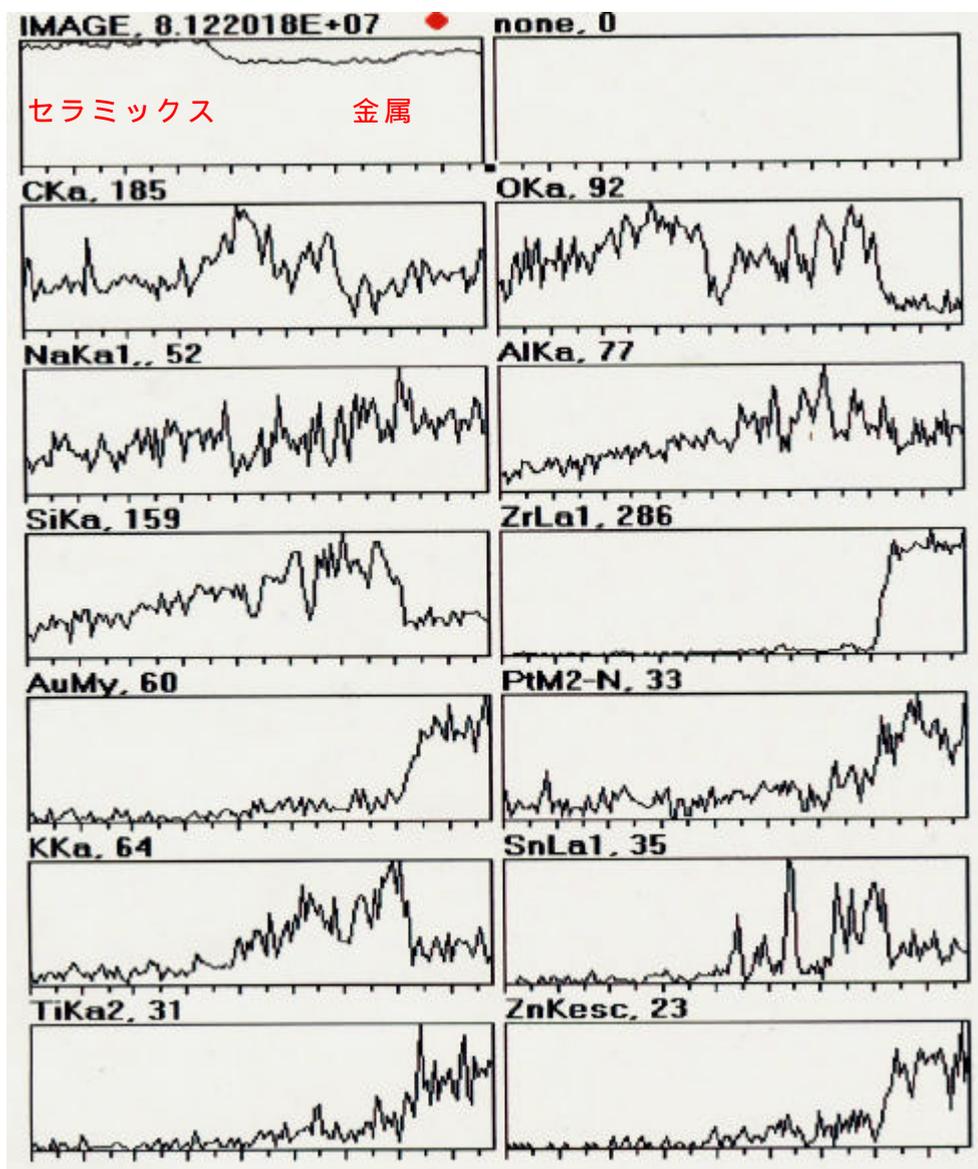


図 10 サンプル B の線分析の場所と線分析結果

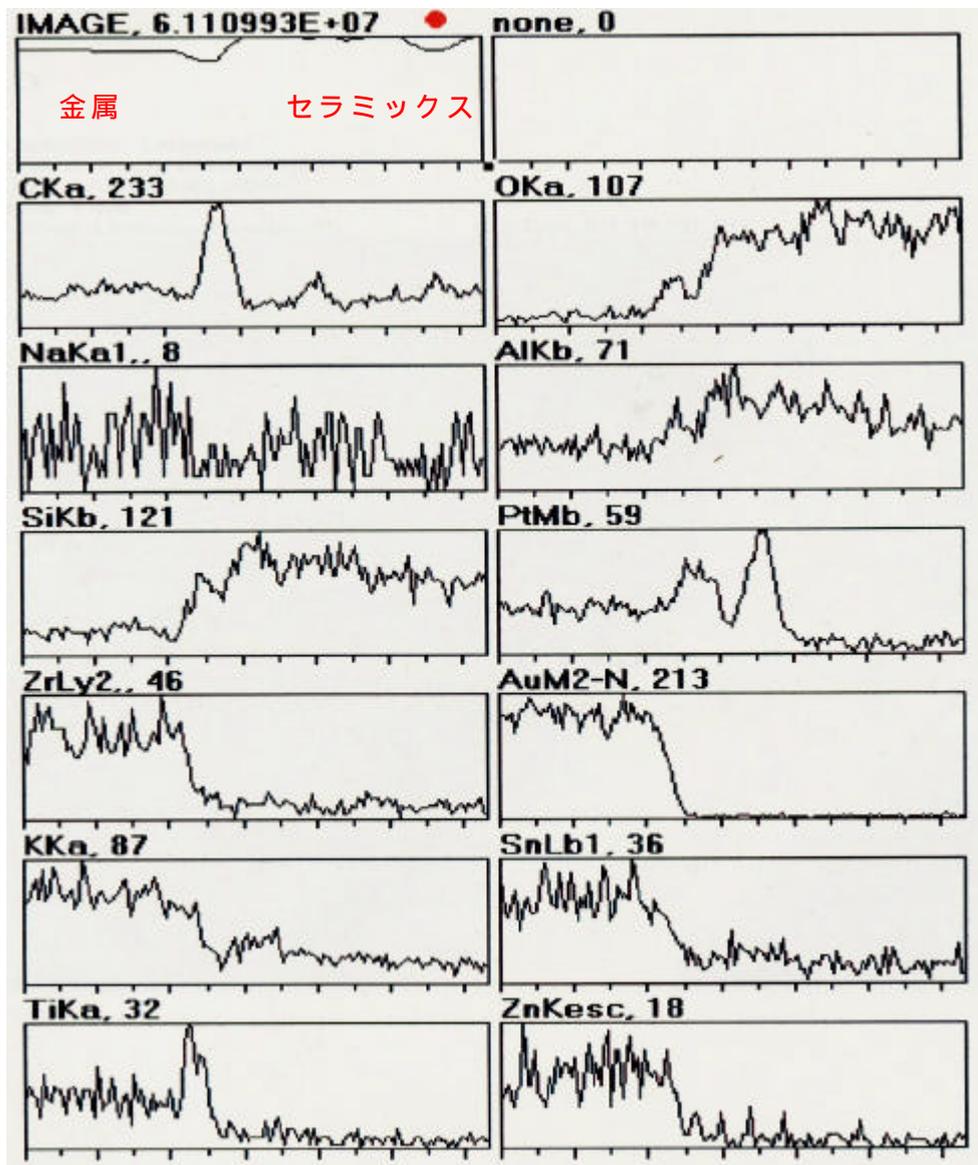
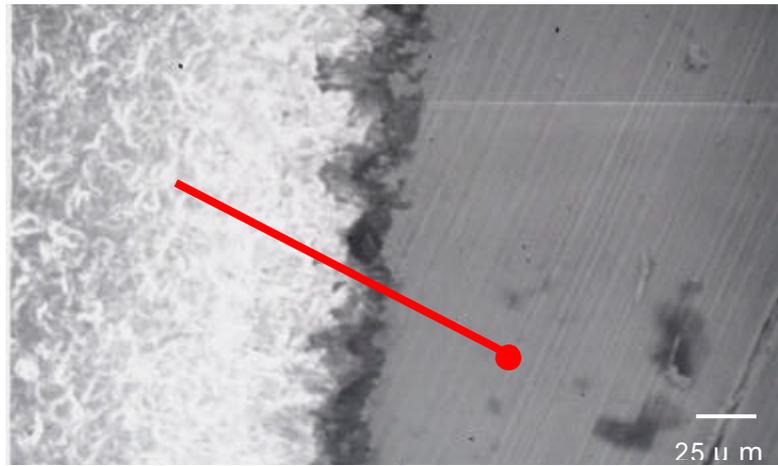


図 11 サンプル C の線分析の場所と線分析結果

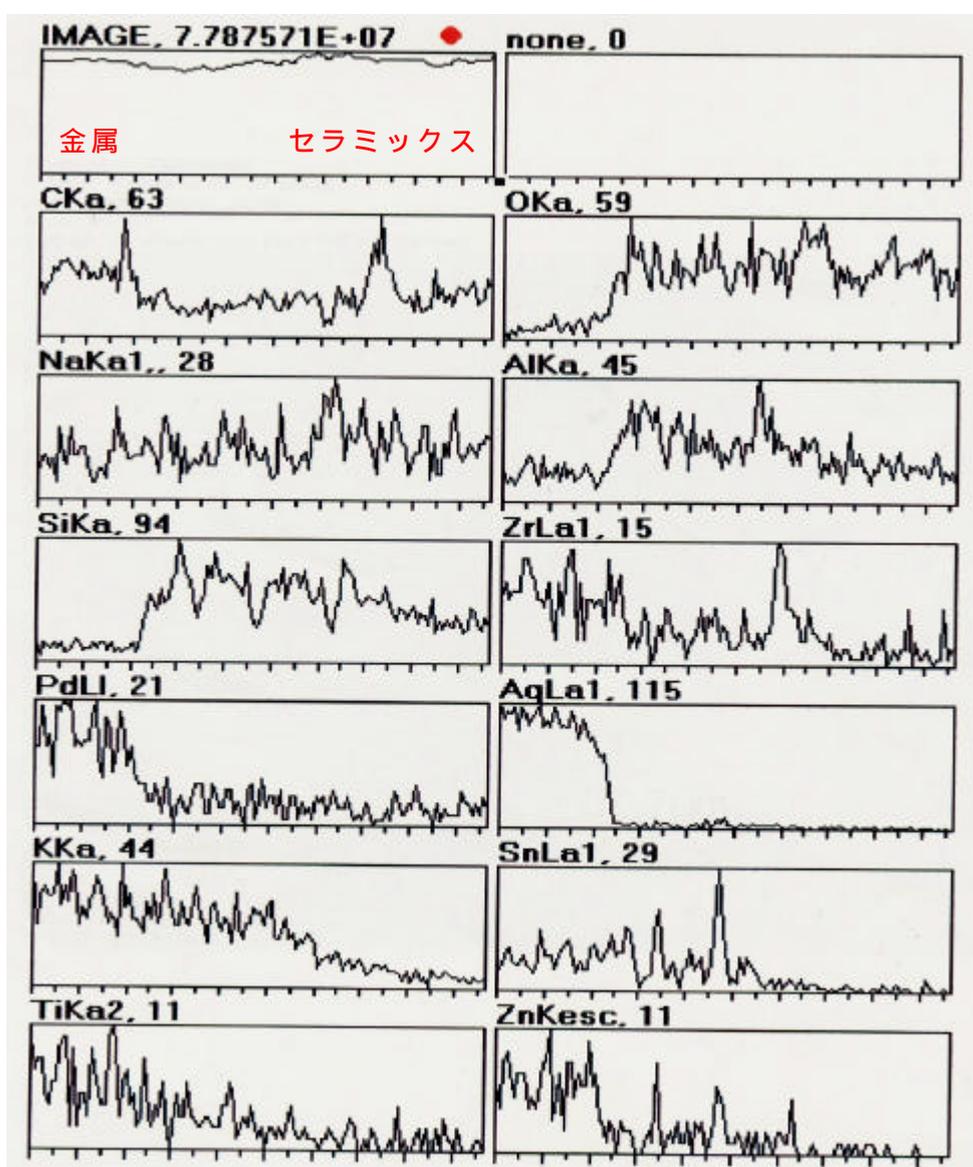
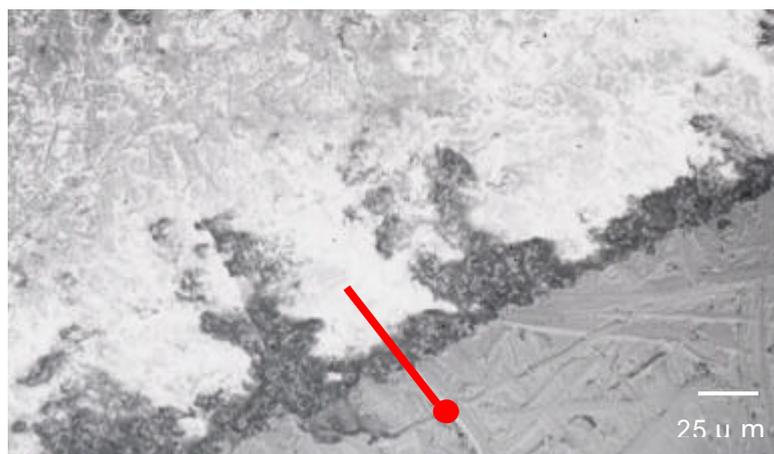


図 12 サンプル D の線分析の場所と線分析結果

～ 第四章 ～

考察

サンプル A・B・C・D の拡大した SEM の写真から断面構造を観察すると、4 つの試料の金属と陶材の界面には黒く見える部分がある。サンプル A と C は黒く見える部分が薄く、サンプル B と D は黒く見える部分が厚くなっている。つまり金属の種類に関係なく、山本貴金属社製の陶材（ゼオセライト）と金属の界面は黒く見える部分が薄く、松風社製の陶材（ヴィンテージハロー）と金属の界面は黒く見える部分が厚くなっている。また、サンプル A と C の黒く見える部分の幅は約 20nm と薄いですが、サンプル B の幅は約 75nm と点分析結果を見ると黒い部分の成分組成は、もとの陶材の組成とほぼ同じなので、金属との接合により陶材が変質したのではないかと考えられる。あるいは界面にすき間ができて、SEM 写真で見ると黒く見えている可能性も考えられる。

線分析結果から、すべてのサンプルの Zr、Zn は陶材側から金属側に拡散していることがわかる。Au 主成分の金属と山本貴金属社製の陶材（ゼオセライト）を接合したサンプル A では、Zr、Zn、Ti が陶材側から金属側に拡散している。同じく陶材はゼオセライトで、金属は Pd 主成分のサンプル C では、Zr、Zn は金属側に拡散していたが、Ti は界面に存在している。このように、サンプル A とサンプル C は 2 つとも陶材はゼオセライトだが Zr、Zn は金属側に拡散し、Ti は相手の金属の種類によって拡散する場合と界面付近に集まる場合がある。図 13 の金属および合金の状態図から 500 °C の場合、Ti は Au 合金に固溶するが、Pd 合金は $TiPd_3$ の金属間化合物が存在するため Ti は固溶しない。このことから、Au 主成分のサンプル A は Ti が金属側から陶材側に拡散しているが、Pd 主成分のサンプル C の Ti は界面に存在していると考えられる。

松風社製の陶材（ヴィンテージハロー）に含まれている Sn は、金属の種類に関係なくサンプル B、D とともに界面で高濃度である。また Zr、Zn、Ti は陶

材側から金属側に拡散しているが、濃度の絶対値は小さい。

これらの結果を図 14 にまとめた。松風社製の陶材のサンプル B、C は、Sn が金属側に拡散している。また山本貴金属社製の陶材のサンプル A、C は Zn、Zr が金属側に拡散し、Ti は Pd 主成分の金属では界面に存在していた。このことから、Zr、Zn、Ti が一般的な歯科材料に含まれる Sn の役割を果たし、金属と陶材の接合に深く関与していると考えられる。

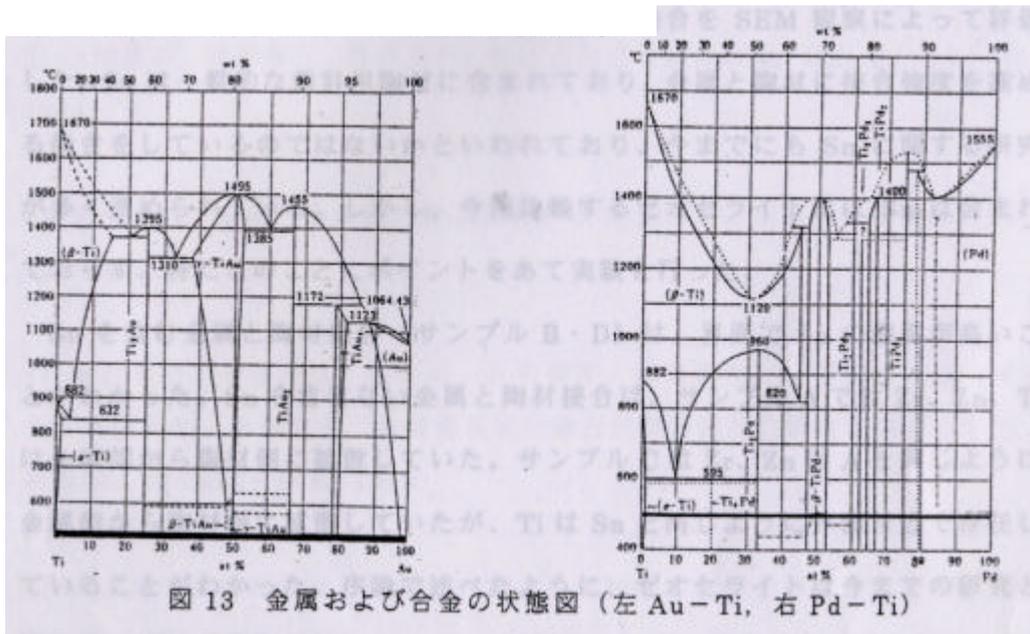


図 13 金属および合金の状態図 (左 Au-Ti, 右 Pd-Ti)

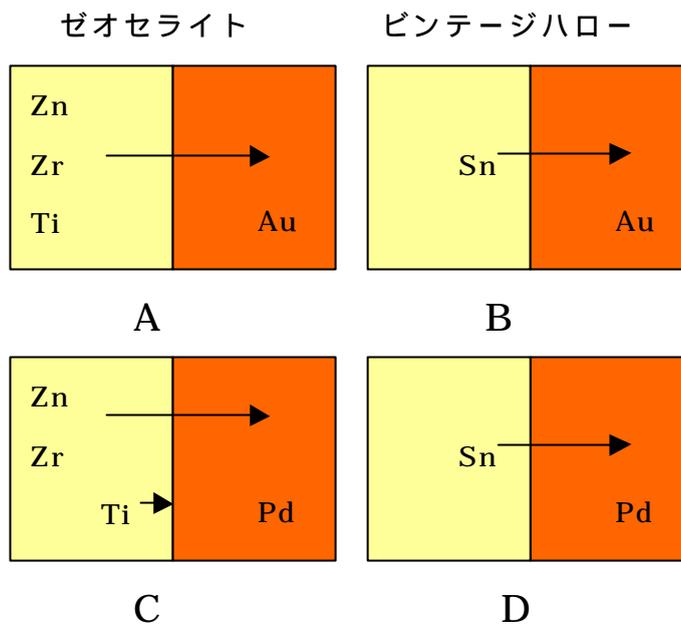


図 14 SEM 観察結果の模式図

～ 第五章 ～

結論

本研究では、2種類の歯科用陶材と金属との接合を SEM 観察によって評価した。Sn は一般的な歯科用陶材に含まれており、金属と陶材に接合強度を高める働きをしているのではないかとわれており、今までにも Sn に関する研究が多く進められている。しかし、今回比較するゼオセライトには Sn は含まれておらず、特にこのことにポイントをあて実験を行った。

Sn を含む金属と陶材接合（サンプル B・D）は、界面で Sn の濃度が高いことがわかった。Sn を含まない金属と陶材接合は、サンプル A では Zr、Zn、Ti は金属側から陶材側に拡散していた。サンプル C は Zr、Zn は A と同じように金属側から陶材側に拡散していたが、Ti は Sn と同じように界面付近で存在していることがわかった。序論で述べたように、ゼオセライトはこれまでの研究とは異なり、Sn が含まれていないのにも関わらず、高い接合強度が得られている。

このことから、Sn にかわってゼオセライトの Zr、Zn、Ti が接合強度に寄与されていると考えられる。SEM 写真からわかる界面の黒く見える部分の物質の解明、金属と陶材の強化機構の解明については今後の課題である。

～ 参考文献 ～

- 1) 筒井英明：金属焼付陶材の結合に関する基礎的研究，口病誌：452 - 466，
1971
- 2) 三浦維四，吉田惇三，筒井英明：陶材と金属の結合理論、DE，30：36 - 40，
1974
- 3) 宮川行男：金属・陶材焼付界面における X 線回折、歯科理工学雑誌，44：
296 - 306，1977
- 4) 塩沢育己，佐藤尚弘，栗山実，大竹貫洋，浜野英也，小椋直樹，長谷川成
男，高橋英和，西村文夫：各種歯科用合金と新低溶陶材の焼付に関する研究，
補綴誌，42：867 - 874，1998
- 5) 井上邦子，寺田善博：陶材焼付用合金と陶材との接合に関する研究，補綴
誌，35：457 - 468，1991
- 6) 渡辺嘉一：貴金属焼付け陶材の溶着に関する研究，歯学，58：1 - 32，1970
- 7) 野口正興：陶材焼付用金属合金と陶材の溶着に関する研究，歯学，63：590
- 612，1975 - 32，1970

～ 謝辞 ～

本研究を行うにあたり、試料を提供して下さった山本貴金属地金（株）様に、心より御礼申し上げます。また谷脇教授をはじめ、新田さんには実験方法や TEM および SEM の扱い方などいろいろとご指導していただき、厚く御礼申し上げます。

特に新田さんは、何の知識もない私にわかりやすく丁寧に教えてくださいました。実験や分析方法などでわからないことがあり相談した時も、自分の事のように夜遅くまで一緒に考えてくださいました。自分の実験は後回しで私の研究につきっきりでご指導していただき、本当に感謝の気持ちでいっぱいです。

本研究をつうじて、尊敬できる方にめぐり会うことができ、また私自身も少し成長できたように思います。

最後に、温かく見守っていて下さった研究室の皆さんに心より感謝申し上げます。