

論文題目

スポンジ状の表面構造を有する 14 カラット
金合金の陶材焼付鑄造冠への応用

平成 25 年度

北海道医療大学大学院歯学研究科

井田 有亮

【緒言】

歯冠補綴装置には、口腔内で長期間にわたって機能する耐久性とともに色調や透明性が天然歯と調和する審美性が要求される。陶材焼付鑄造冠は審美性に優れた補綴装置として臨床応用されているが、装着後に陶材が割れたり、剥離することがしばしば発生して問題となっている (Ozcan 2003)。そこで、表面をスポンジ状にした 14K 金合金製メタルコーピング (Ohno et al. 2005) と歯科用低融陶材とを接合することによって、陶材焼付鑄造冠の耐久性を向上させることを目的とした。

本研究では、合金と陶材との接合強度を剥離/クラック発生強さを測定して評価した。さらに、14K 金合金の耐食性や色調を調べることによって、本合金の歯冠補綴材料としての有用性を評価した。

【材料と方法】

14K 金合金 (Au-24Cu-14Ag-3Pd) と市販の低融陶材 (initial LF, GC) を実験に供した。コントロールとして、市販されている 2 種類の高カラット陶材焼付用金合金 (1) MC 85 (GC), (2) KIK Atlas (石福金属) を用いた。腐食試験においては、実験合金である 14K 金合金と、市販の高カラット金合金に加えて、我が国でもっとも頻用されている金銀パラジウム合金 (ニューパラゴールド, 徳力) も使用した。

①剥離クラック発生強さの測定

合金試料は、ISO 9693 に規定された試験片の大きさに鑄造した後、全面を耐水研磨紙を用いて研磨した。続いて、電気炉内での高温酸化処理 (800°C, 60 min) とチオグリコール酸溶液中での酸洗いを施すことによって、試験片表面にスポンジ状構造を形成した。合金試験片にオパーク陶材を築盛し、超音波振動を与えて陶材スラリーをスポンジ状に形成された細孔内に浸透させてから焼成した。その後、通法に従ってボデイ陶材を焼成して試験片を作製した。コントロールの試験片については、メーカーの指示に従って試験片を作製した。合金の弾性係数および陶材と合金試験片との剥離/クラック発生強さは、万能試験機 (AG-IS, 島津) を用いて三点曲げ試験を行うことによって測定した。

②接合界面と剥離面の分析

合金と陶材の接合界面は SEM/EDX (SSX-550, 島津) および WDS (JXA-8100, 日本電子) を用いて調べた。剥離/クラック発生強さを測定した試験片の破壊面も同様に調べた。

③熱膨張係数の測定

14K 金合金の熱膨張係数を押し棒式示差線膨張計を用いて測定した。シリカ棒をリファレンスとして、25°C から 500°C までの範囲における試験片の寸法変化を測定し、熱膨張係数を求めた。

④合金の腐食試験

14K 金合金、市販の陶材焼付用金合金および金銀パラジウム合金の試験片を 0.9% NaCl 水溶液 (37°C) に 7 日間浸漬し、溶出した金属イオンを、ICP-AES (Optima 5300DV, Parkin Elmer) を用いて定量し、合金の耐食性を評価した。

⑤陶材焼付試験片の色調の評価

14K 金合金と市販の焼付用貴金属合金 (MC85, GC) の試験片を製作し、合金の色調と合金にオパーク陶材を塗布して焼成した試験片の色調とを分光測色計 (CM512- m3A, KONICA MINOLTA) で測定した。色の表現型は IEC の $L^*a^*b^*$ 表色系を用い、色の違いを色差 ΔE_{ab^*} で評価した。

【結果および考察】

SEM 観察および WDS 分析の結果、熱処理と酸洗いを施した合金では、表面から内部に向かって約 20 μm の厚さでスポンジ状の構造が形成していた。また、合金と陶材とを接合した試料の断面を分析した結果、細孔の内部から Si の特性 X 線が検出され、陶材が細孔内に流れ込み焼結していることが確認された。スポンジ状の構造となっている部位は、バルクの組成に比べて貴金属の含有量が高く (88.4Au-2.2Ag-8.7Pd-0.7Cu)、その下層の約 70 μm の領域では組成が傾斜しており、徐々に合金バルクの組成 (59Au-24Cu-10Ag-3Pd) に近づくことが分かった。表面をスポンジ状にした 14K 金合金と陶材との剥離/クラック発生強さは 85.5 (± 9.6) MPa であり、MC85 と KIK で得られた値 (55.0 (± 14.1) MPa, 60.2 (± 5.7) MPa) と比較して、有意に高い値を示し

た．従来の金合金に比べて陶材が強固に溶着しており，陶材の割れや剥離等のトラブルが発生する頻度が減少するものと考えられる．14K 金合金と陶材を接合させた試験片の剥離面を観察したところ，合金表面の小孔内の陶材で凝集破壊を生じた部分と，合金表面が露出して界面破壊が生じた部分とが混在しており，混合破壊の様相を呈していた．

実験に使用した陶材の熱膨張係数 (β) は平均で $14.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ ($25 \sim 500^\circ \text{C}$) であり，陶材焼付用合金の熱膨張係数は $14.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ ($25 \sim 500^\circ \text{C}$) であった．これに対して 14K 金合金の熱膨張係数は $18.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ ($25 \sim 500^\circ \text{C}$) と大きかった．一般に，陶材焼付鑄造冠を製作する際の陶材と合金との熱膨張係数の差は $\pm 1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 程度が適正であるとされており，さらに合金が陶材に比べて大きい熱膨張係数を有していることが望ましいとされている．14K 合金は市販の陶材に比べて大きな熱膨張係数を有しているが，陶材が浸透し焼結しているポーラス層は貴金属成分 (Au, Pd) に富んでおり，その熱膨張係数は陶材とほぼ同じ $14 \times 10^{-6} / \text{K}$ とみなせる．ポーラス層の下部から $70 \mu\text{m}$ 深い領域までは，合金組成の変化に伴って熱膨張係数も $14 \times 10^{-6} / \text{K} \sim 18 \times 10^{-6} / \text{K}$ の範囲で連続的に変化しているものと推測される (Asaoka et al. 1984)．したがって，陶材/合金接合層には，陶材焼成後の冷却過程で大きな熱応力が発生しなかったため，陶材は合金に強固に溶着していたものと考えられる．

試験片から溶出した金属イオンを定量したところ，14K 金合金の研磨面からの Cu の溶出量は $1.4 (\pm 0.8) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった．市販の焼付用金合金からの溶出量である $0.1 (\pm 0.1) \mu\text{g}/\text{cm}^2$ に比べて Cu の溶出量は多かったが，金銀パラジウム合金からの溶出量 ($4.8 (\pm 3.1) \mu\text{g}/\text{cm}^2$) と比較すると少なかった．Au は，いずれの合金からも溶出していなかった (Hultquist & Herø 1984)．14K 金合金から溶出する金属イオンは，保険診療で多用されている金銀パラジウム合金と比較して少ないこと，およびポーラスな表面は陶材によって被覆されることを考慮すると，14K 金合金を用いた陶材焼付鑄造冠は口腔内での使用に耐える十分に高い耐食性を有していると考えられる．

14K 合金と市販の焼付用金合金 MC85 の色調の差は $\Delta E_{ab^*} = 3.13$ と小さかった．また，同色のオペーク陶材を築盛した試験片の色調の差は $\Delta E_{ab^*} = 1.25$ であり，両者の色調に明らかな差を認めなかった．

以上の結果から、表面をスポンジ状にした 14K 金合金をメタルコーピングに使用することで耐久性、審美性および経済性に優れた陶材焼付鑄造冠を製作できることが明らかとなった。

【文献】

- Asaoka K & Kuwayama N. Evaluation of Thermal residual stress after firing for porcelain/alloy veneer. *Dental Materials Journal*, 3(2), pp.139–147, 1984.
- Hultquist G & Herø H. Surface ennoblement by dissolution of Cu, Ag and Zn from single phase gold alloys. *Corrosion science*, 24(9), pp.789–805, 1984.
- Ohno H, Endo K, Hnaeda K, Tamura M & Hikita K. Mechanism by which porous structure is formed on the surface of gold alloy containing only Cu as base metal. *Dental Materials Journal*, 24(4), pp.503–507, 2005.
- Ozcan M. Fracture reasons in ceramic-fused-to-metal restorations. *Journal of Oral Rehabilitation*, 30(3), pp.265–269, 2003.