

金属と陶材の焼付機構研究の現状と問題点

塩川 延洋 渡辺 孝一

新潟大学歯学部歯科理工学教室（主任：塩川延洋教授）

（昭和59年11月20日受付）

Research Trends of Porcelain-Metal Bonding Mechanism and a few Problems

Nobuhiro SHIOKAWA and Kouichi WATANABE

Department of Dental Materials and Technology, Niigata University School of Dentistry
(Director: Prof. Nobuhiro Shiokawa)

はじめに

金属に陶材を焼付けることによって両材料の利点を生かし、欠点を補った陶材焼付冠は優れた複合構造物であり、近年、日常の歯科補綴臨床において広く用いられている。

陶材自体は焼成後の化学的安定性（たとえば唾液中に溶けない、変色しないなど）、耐摩耗性、審美性に優れているなどいくつかの長所があるが、反面引張り強さやせん断強さが劣るという欠点も合せ持っている。この欠点を補う手段として上に述べたように、支台歯に適合する鑄造金属冠に陶材を焼付ける技法が用いられている。この方法により陶材は補強され脆性による破損が軽減されている。しかしその前提として、当然金属と陶材が強固に結合している必要があり、歯牙形態でしかも不規則、不特定な咬合力が長期間に渡り繰り返しかかっている環境で剝離、破損しない焼付強さが求められている。そのため、この技法に関する研究は焼付強さおよびその機構に関連した報告が多い。

一方焼付用合金に関しては貴金属系が主流ではあるが、近年非貴金属系（主にNi-Cr系であるから以下Ni-Cr系合金と記す）もかなりの種類市販され、使用量も増加してきている。なおNi-Cr

系合金は冠、橋義歯用としても注目され、この方面の研究も盛んであるが、特にことわらない限り焼付用について述べる。

この綜説では主にNi-Cr系合金と陶材との溶着機構に関する内外の文献に当研究室での若干の結果を加えて研究の現状と問題点について展望する。Ni-Cr系合金そのものの特性や使用に際しての問題点²⁾などについては軽くふれるにとどめる。特に生体為害性については、データの解釈において高度でしかも幅広い専門知識が要求されるため、ここではほとんど言及しない。この点に関しては他にいくつか報告や解説^{3,4)}があるのでそれらを参照していただきたい。また貴金属系合金と陶材との溶着機構に関してはNi-Cr系合金の場合と対比する意味で取り上げるにとどめる。

第1章 Ni-Cr系合金の特徴と問題点

Ni-Cr系合金は貴金属系合金に比べて単に安価なだけでなく、理工学的な立場から見ていくつかの優れた点を持っている。たとえば弾性率は約2倍であり、密度は逆に1/2と小さい（これらの値は特定の合金を比較したものではないので目安である）。これらの長所を持っているが、貴金属系合金にはない（あるいは顕在化しなかった）いくつかの欠点もある。それは化学的不安定性⁵⁾（生

表 1 市販焼付用 Ni-Cr 系合金の組成⁸⁾

	Ni	Cr	Mo	Be	Al	Si	Others
A	75.09	12.46	3.32	—	1.82	2.26	Nb, Mg
B	58.47	21.92	13.09	—	1.84	2.03	Mn, Mg
C	63.15	22.34	8.09	—	—	0.69	Nb, Fe, Mg
D	64.86	22.84	7.83	—	—	3.04	Mg, Co
E	76.27	13.45	5.07	2.07	2.79	—	Mg
F	79.33	12.62	4.75	2.11	1.21	—	Mg

(wt %)

体為害性も含む)と鑄造の困難性とに大別でき、ここでは後者について簡単に述べる。

Ni-Cr 系合金の液相点はおよそ 1300~1350°C⁶⁾で貴金属系合金(焼付用)の液相点 1150~1200°C と比べて約 150~200°C 高いため、加熱時の酸化も考慮し、通常アルゴンアークもしくは高周波を用いて溶解されている。また埋没材については 1400°C 前後の溶けた合金(湯)に接しても化学的に安定で分解などせず、さらに鑄型としての強度を保っていなければならないのでせっこう系埋没材は使用できず、現在はリン酸塩系埋没材が多用されている。この埋没材はせっこう系埋没材と比べて操作性が悪く、練和時あるいは埋没時のわずかな条件の違いで硬化時膨張など物性値の大きな変動を招き⁷⁾、適合性不良の一因と考えられている。

Ni-Cr 系合金の他の問題として、成分のほとんどすべてが酸化し易い金属から構成されている点がある(主な市販合金の組成を表 1 に示した⁸⁾)。表 2 には関連する酸化物の平衡解離圧が示してあり⁹⁾、この値が小さい程酸化し易いことが知られている。ただし合金になると成分元素の種類や含有量、あるいは拡散速度などによっても酸化挙動が複雑に変化し、溶着機構とも関係があるので後の章においても言及する。合金溶解時にかなりの酸化物が生成されると、さまざまな悪影響が現われる。たとえば、強固な酸化被膜でおおわれるため、鑄込み時期の判定が困難で過熱(オーバーヒート)の原因となりやすい。また溶けた合金(湯)

表 2 酸化物の平衡解離圧*

酸化物	平衡解離圧 (atm)
NiO	3.2×10^{-11}
Cr ₂ O ₃	2.3×10^{-23}
BeO	4.4×10^{-42}
Al ₂ O ₃	4.0×10^{-37}
SiO ₂	9.3×10^{-30}
SnO ₂	1.3×10^{-14}
In ₂ O ₃	1.6×10^{-16}

(960°C)

*化学便覧⁹⁾の $\Delta H^{\circ}_f, \Delta G^{\circ}_f$ より算出

の流動性が悪くなったり、酸化物のまき込みにより内部欠陥が生じ易い。このため、通常は真空中あるいはアルゴンなどの不活性ガス中で溶解されているが、完全な酸化防止には不十分である。

上記以外にも鑄造収縮が大きいため、内部に欠陥が生じやすく、またその収縮を補償するためのリン酸塩系埋没材の使用とあいまって、適合精度の点からも満足すべき段階に達しているとはいえない。

第 2 章 溶着機構解明の現状(貴金属系合金)

歯科用合金と陶材との溶着機構に関しては、貴金属系合金が先に使用されはじめた事情もあって、この合金についての研究が歴史も古く、論文

表 3 市販焼付用 Au-Pt-Pd 系合金の組成¹¹⁾

	Au	Pt	Pd	In	Sn	Fe	Others
A	90.23	2.49	2.94	0.20	0.48	0.20	Ag, Cu
B	87.17	2.35	4.31	1.94	1.05	0.05	Ag, Cu
C	76.29	7.97	5.10	0.58	0.37	0.61	Ag, Cu, Ni
D	78.59	8.70	6.75	0.85	0.61	0.46	Ag

(wt %)

数も多い¹⁰⁾。表 3 に代表的な Au-Pt-Pd 系市販合金の成分組成を示した¹¹⁾ (この他に Au-Pd-Ag 系もある)。この表からすぐ分るように各合金で多少の差異はあるが, Au, Pt, Pd などの貴金属を主成分とし, In, Sn, Fe などの卑金属を総量で 2%前後添加した合金である。当然のことながら溶着機構を明らかにするため, 接着部分すなわち合金と陶材との溶着界面の形態観察もしくはその部分の分析が研究の中心となっている。

さて, 陶材を合金に焼付ける手順として, 鑄造体に陶材粉末 (水と混合したペースト状) を築成, 乾燥した後に昇温して焼成するのであるが, 通常はこの手順の前に degassing と称し鑄造体のみを加熱する処理を行う。すなわち陶材と接する合金表面が高温時に雰囲気 (焼成炉内大気) の酸素ガスと直接接触し, 酸化する機会が degassing と 1 回目の焼成時 (陶材がまだ多孔質のため) の 2 回である。焼成操作は 1 回だけでなく, 2 回 3 回と繰り返されるのであるが, 陶材により空気が遮断されている。

金属と陶材 (セラミックス) というまったく異質な物質が強固な結合をするためには, 何か接着材に相当する中間層が合金と陶材との界面に存在するであろうと当初から予想されていた。ちょうどこの時期 (1960 年代) から, 微小領域分析に威力を発揮する X 線マイクロアナライザー (EPMA) が一般に普及し始め, 断面観察および界面での元素の挙動が精力的に調べられた¹²⁾。結論的にいえば, 合金に微量添加された卑金属元素 In, Sn, Fe が degassing の時あるいは焼成の段階で選択的に酸化され, 合金と陶材との界面で酸化層を形成していることが明らかにされた (図 1

に分析例を示した)。比較的最近, 上記 3 元素の含有比率により生成酸化層の形態や構成酸化物の割合などに特徴的な違いのあることが Ohno¹³⁾ らの系統的な研究で解明されている。

またそれぞれの研究者はいろいろと工夫をこらした実験をし, 得られたデータを中心に考察し, さまざまな結合機構を提案している。たとえば共有結合, イオン結合, 金属結合などの一次結合によるとする説^{14,15)}, 合金表面が陶材でぬれることに着目した Van der Waals 力 (二次結合) によるとする説¹⁶⁾, さらに少しレベルの異なる解釈となるが, 界面の凹凸が関係する機械的結合とする説¹⁵⁾や合金と陶材の熱膨張率の違いにより生じる圧縮力によるとする説¹⁷⁾などがある。上に述べたように, 合金と陶材との界面に酸化層が存在することは多くの研究者により認められた疑いようもない事実であるが, その酸化層の具体的な役割りについての研究は非常に少ない。いいかえると, なぜ合金と酸化層あるいは酸化層と陶材は結合 (引張り強度で 2~3 kgf/mm² ¹¹⁾) をしているのか, 上記の諸説を逐一検討し, 断定できるような決め手となる実験データは示されていないのが現状である。少なくとも, そのような実験データを得る具体的な指針 (現時点で実行可能かどうかは別にして) が示されなければ, 上記の説は仮説のまままで終わってしまうであろう。

第 3 章 溶着機構解明の現状 (Ni-Cr 系合金)

前章において貴金属系合金を用いた場合の陶材との溶着機構について, 研究の現状などについて概略を述べた。Ni-Cr 系合金を用いた場合におい

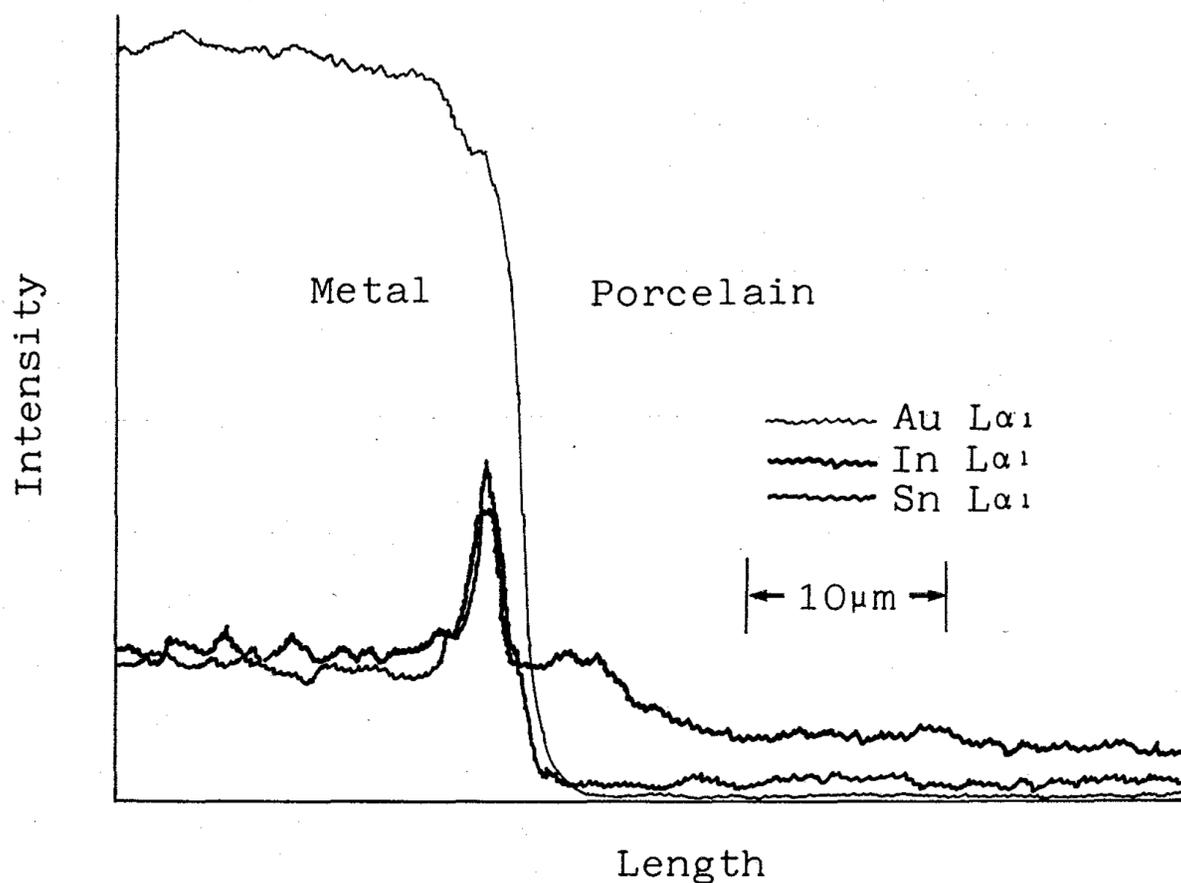


図1 EPMAによる断面の線分析¹¹⁾ (貴金属合金に陶材を焼付けた場合)

合金に微量含まれている Sn と In が選択的に酸化された結果、界面で濃度が高くなっている。

でも、金属と陶材という全く異質な物質が結合するという点から見ると類似の現象であることが予想される。そのため貴金属系合金を用いた場合と同様、まず合金と陶材の界面の分析に関心が集まったのは当然である。すなわち貴金属系合金の場合に成功したように、合金と陶材との接合断面を EPMA で分析し、各元素の分布状態 (偏析状態) を調べる手法を踏襲した研究が Ni-Cr 系合金に対しても行なわれた。ところが、合金の特殊性に起因する次のような困難が生じている。以下この問題について具体的に考えてみる。

合金の組成 (表1) と酸化物の平衡解離圧 (表2) から分るように、Ni-Cr 系合金の場合、主成分である Ni と Cr がそれ自体酸化し易い元素であるから、当然これらの酸化物が加熱時に生成されることが予想される。このため Ni-Cr 系合金の場合、EPMA の情報 (元素の特性 X 線) が合金からのものなのか、その表面にある酸化物からのものなのか区別できなければ酸化挙動を解明できない。ある原子が金属として存在するときと、酸化物になっているときとでは結合状態が違ふので、原理的には特性 X 線の波長がわずかに異なる

が、現在の EPMA の分析技術では2, 3の例を除いては分離・検出する精度はない。さらに都合の悪いことに、解明したい現象が5時間、10時間という長時間の酸化ではなく、たかだか5分程度と極めて短時間の酸化であるから、酸化膜も非常に薄く、いっそう分析が難かしくなる。

具体例として単に高温酸化した場合にどのような酸化物が生成されるか、EPMA の分析法について示す。図2は市販の Ni-Cr 系合金を 700°C、2分間大気中で酸化し、その表面を分析した例¹⁸⁾ である。SE 像とは2次電子像のことで、下の2枚は特性 X 線像と呼ばれるもので、Ni または Cr の特性 X 線強度を輝点の数として表わし、その密集度がおよその濃度分布を示している。SE 像から表面に酸化物ができていられることは推察できるが、酸化物の種類を調べようと特性 X 線像を見ると、その下の合金自体の Ni や Cr の分布状態が現われている。すなわち、あまりに酸化膜が薄いと (およそ 1 μm 以下) 下地からの情報が混入し、下地 (ここでは合金) にも分析対象元素が多量に含まれているため、酸化膜からの情報がかくされてしまう。

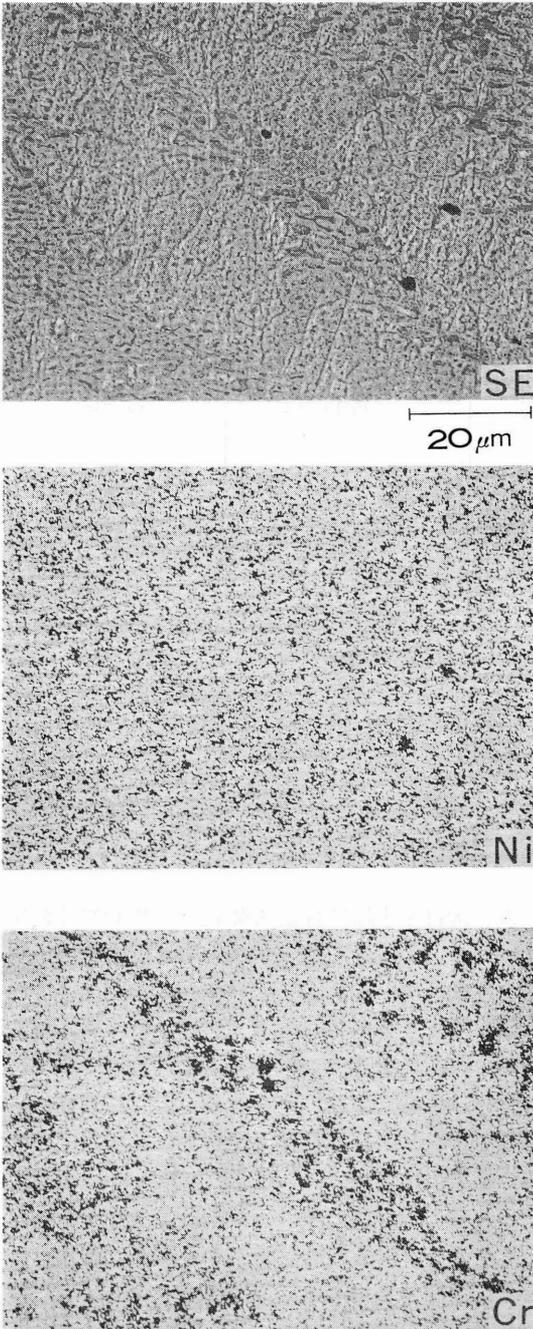


図 2 合金酸化表面の EPMA 分析¹⁸⁾

Ni-Cr 系合金を 700°C, 大気中で 2 分間酸化したときの上から SE 像, Ni 特性 X 線像, Cr 特性 X 線像。酸化膜の存在は SE 像から推定できるが, あまりに薄いため Ni または Cr の分布は酸化膜よりもむしろ合金の偏析状態を示している。

この問題を解決する一つの方法として, 表面のごく薄い層だけからの信号を検出する装置(表面分析装置と呼ばれている)を用いることが考えられる。その例として Baran が AES (オージェ電子分光) により表面をイオンエッチングしながら酸化膜を分析した報告がある¹⁹⁾。ただしその実験では 55 μm 径での平均的組成を分析しているだけであるから, 結果の解釈に十分注意が必要である。表面分析装置と呼ばれているものは, 分析深さが 20 Å 程度と非常に浅いため薄い酸化膜の場合でも威力を発揮するが, 一般的に横方向分解能が EPMA (1 μm) に比べて劣り, 微細な構造が存在してもその平均的な情報しか得られない欠点を有している²⁰⁾ (たとえば 55 μm 径の分析範囲では図 2 に示した写真の大きさに近い領域全体の平均的情報しか得られないので初晶部分や共晶部分が区別できない)。

横方向分解能が良く, 微小領域分析に適している EPMA の特長を生かし, しかも害となる下地からの信号を避けるテクニックとして, 当研究室で「ガラス裏打法」を考案した¹⁸⁾。この方法はレプリカ法と原理は似ていて, 合金表面に生成された酸化膜をガラス板上に移し取って EPMA で分析する技法である。たとえば薄い酸化膜であってもその構成元素(今の場合 Ni と Cr)の分布が鮮明に検出されている(図 3)¹⁸⁾。この結果から酸化膜が主に Ni 酸化物と Cr 酸化物とから構成されていることが分る。しかし NiO と Cr₂O₃ の単なる混合物であるか, NiCr₂O₄ という複酸化物であるかの判断は無論できない(これを行うのは一般に状態分析と呼ばれている)。

図 4 において断面について酸化膜を分析した結果を示した¹⁸⁾。試料酸化の条件は図 2, 図 3 と同じである。この図の Cr 量の変化は主に合金そのものの偏析(共晶部分)に由来している。すなわち, 酸化膜があまりに薄いため, 酸化膜構成元素どころか, その存在さえも明瞭ではない(貴金属系合金の場合は合金中に微量含まれている In や Sn などだけが選択的に酸化するため, 合金表面でこれらの元素濃度が増加し, 薄い酸化膜であっても区別がつく)。

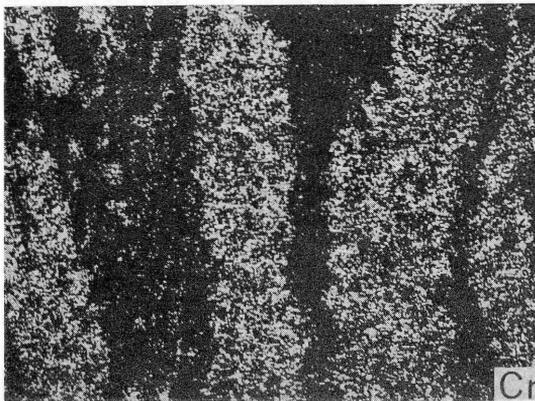
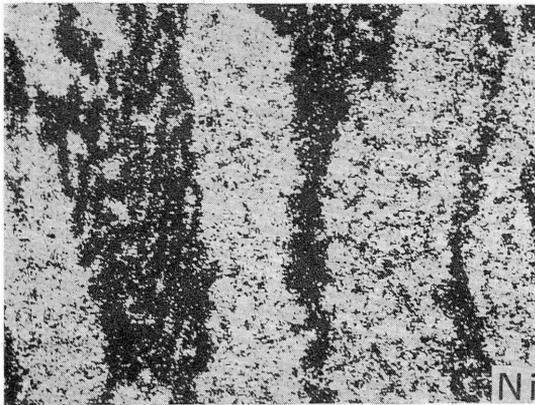
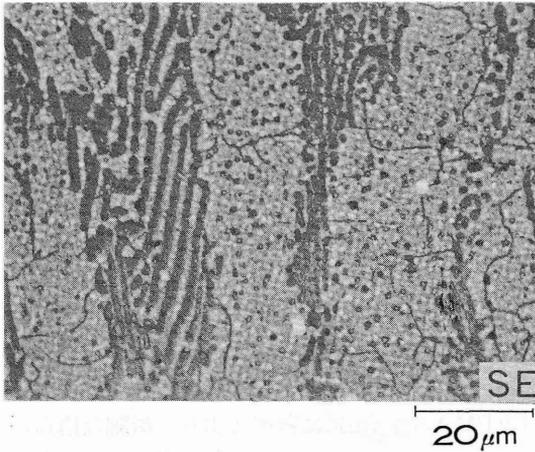


図 3 ガラス裏打法による酸化膜の EPMA 分析¹⁸⁾
合金および酸化条件は図 2 と同じである。酸化膜がガラス上にあるため、Ni と Cr の X 線信号は正確に酸化膜構成元素およびその分布を示している。なお SE 像で暗い縞模様の部分 (Ni も Cr も存在しない所) から Be (おそらく BeO の状態) が検出された。

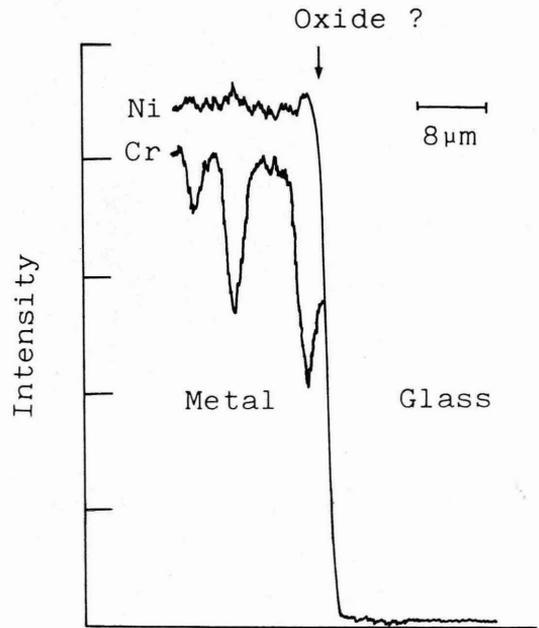


図 4 EPMA による断面の線分析¹⁸⁾
(Ni-Cr 系合金の酸化膜)

合金および酸化条件は図 2, 図 3 と同じである。Ni, Cr とも酸化膜を示すと思われる濃度変化は認められない (Cr 濃度の変化は合金の共晶部分に対応することが SE 像から確認された)。

次に陶材を実際に合金に焼付けた場合の分析例について述べる。従来は焼成時における界面での酸化挙動を調べる大部分の研究が接合断面について EPMA で分析している。図 5 にその分析例を引用した²¹⁾。著者はこの結果から、合金と陶材の境界に Ni 酸化物と Cr 酸化物が存在していると解釈しているが、酸化膜と合金および陶材と酸化膜の境界自体が主観による判断であるため、酸化膜の存在あるいはその構成元素を実証するためのデータとしては全く不十分である (図 1 と比べると違いが明らかである)。結論的にいうと、Ni-Cr 系合金については、特別な場合を除いて接合断面を分析することだけでは界面の酸化挙動を解明できない。

以上の問題を考慮し、当研究室では「ガラス裏打法」と類似の技法を採用している。すなわち、合金に陶材を焼付けた後に、断面について分析す

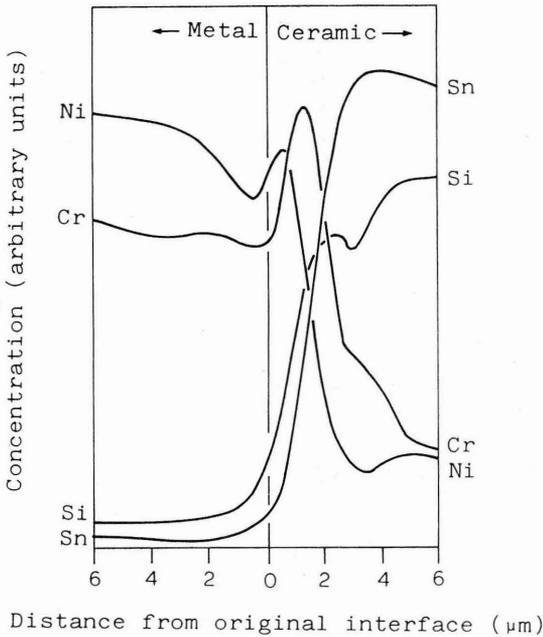


図 5 EPMA による断面の線分析²¹⁾
(Ni-Cr 系合金に陶材を焼付けた場合)

Ni と Cr の濃度変化は酸化膜が生成されたためか、合金自体の偏析のためか区別がつかない(図 1 と図 4 参照)。図中の original interface は原著者が想像して記入している。

るのではなく、合金部分だけを溶かし去って分析している²²⁾。合金と陶材との界面に焼成中に生成された酸化膜は陶材側に固定(結合)されているため、この方法により、その形態を壊すことなく界面全体に渡って酸化膜が分析できる。その例を図 6²²⁾に示した。SE 像において盛り上っている部分は、実際には合金側にくい込んでいる所である。また元素分析の結果から Ni (酸化物) や Cr (酸化物) の分布の様子が明らかである。この方法のもう一つの長所は、ルーチン・ワークとして X 線回折により状態分析ができることである(断面を分析する方法では試料形態から考え X 線回折がほとんど不可能であった)。X 線回折は分析領域が広いという欠点はあるが、結晶学的情報、たとえば NiO と Cr₂O₃ の単なる集合か NiCr₂O₄ であるかの有力な判断材料を与えてくれる。図 7²²⁾に図 6 の試料に対する X 線回折チャートを示した。この図から NiO と Cr₂O₃ として存在してい

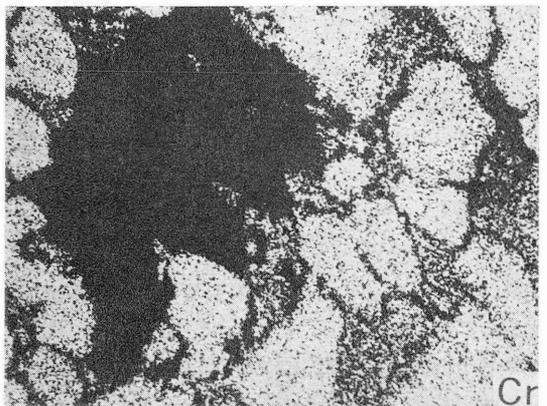
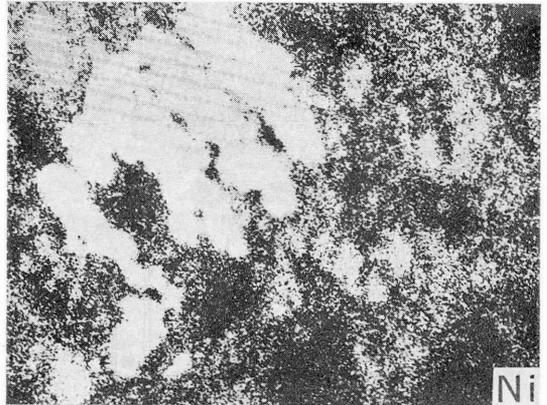
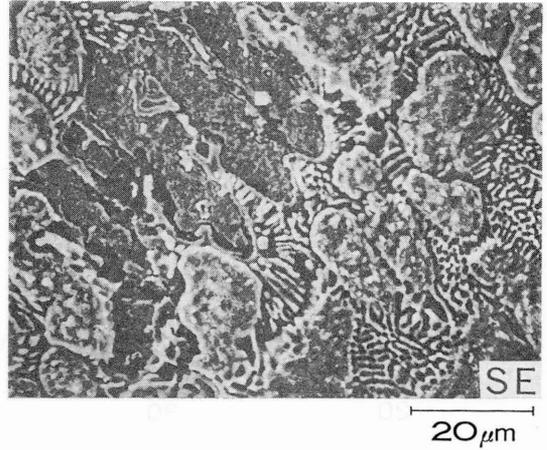


図 6 焼付界面を露出させた EPMA 分析²²⁾

960°C、2 分間係留の条件でオペーク陶材を焼成。酸化層が主に Ni 酸化物と Cr 酸化物とで構成されていることが分る。Ni 高濃度の部分は酸化膜が一部剥離した所で、この結果から 2 層構造をしていることが推定される。

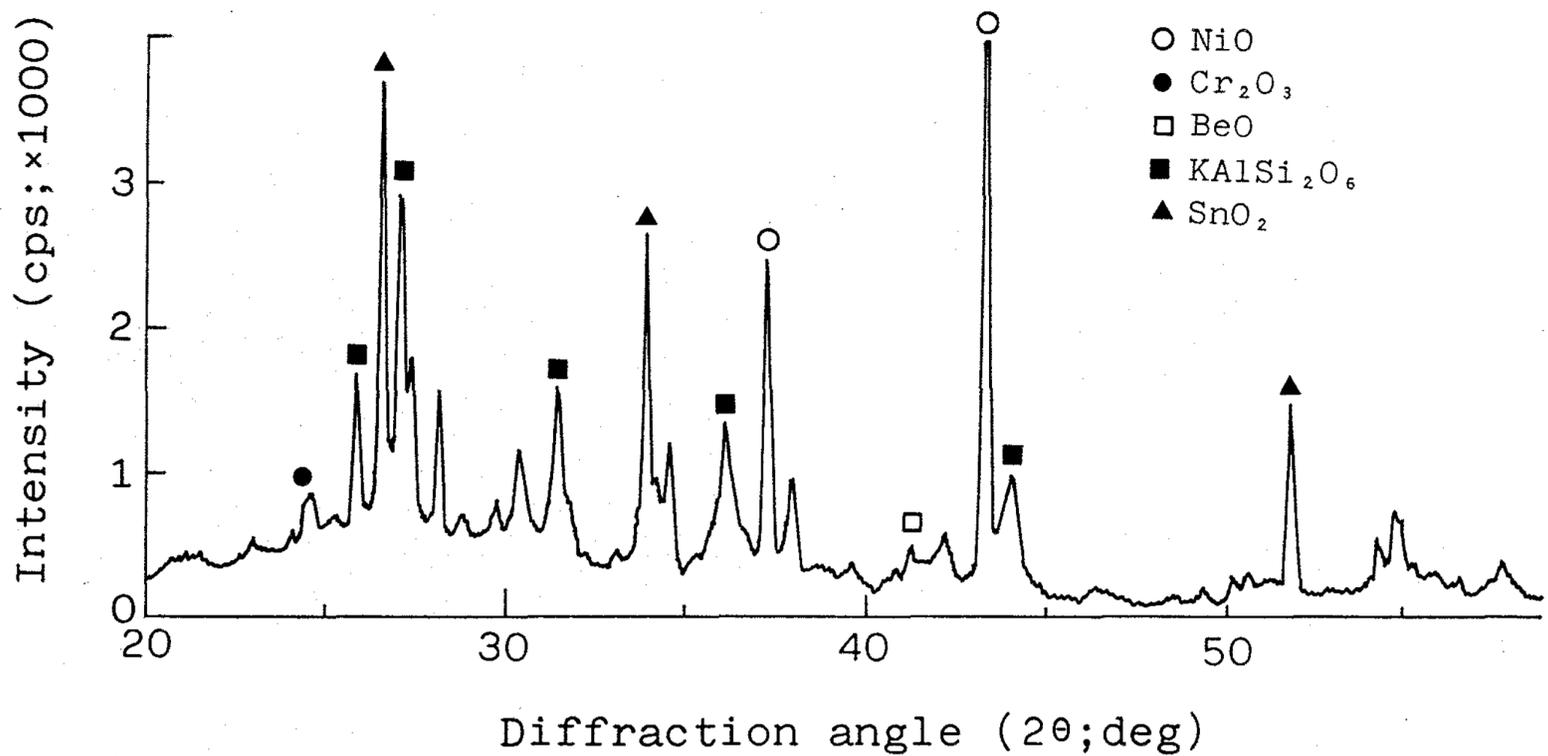


図 7 焼付界面の X 線回折 (1)²²⁾

図 6 と同じ試料。リューサイト (KAlSi_2O_6), SnO_2 など陶材構成化合物の他, NiO , Cr_2O_3 , BeO などの界面生成酸化物の回折線が認められる。

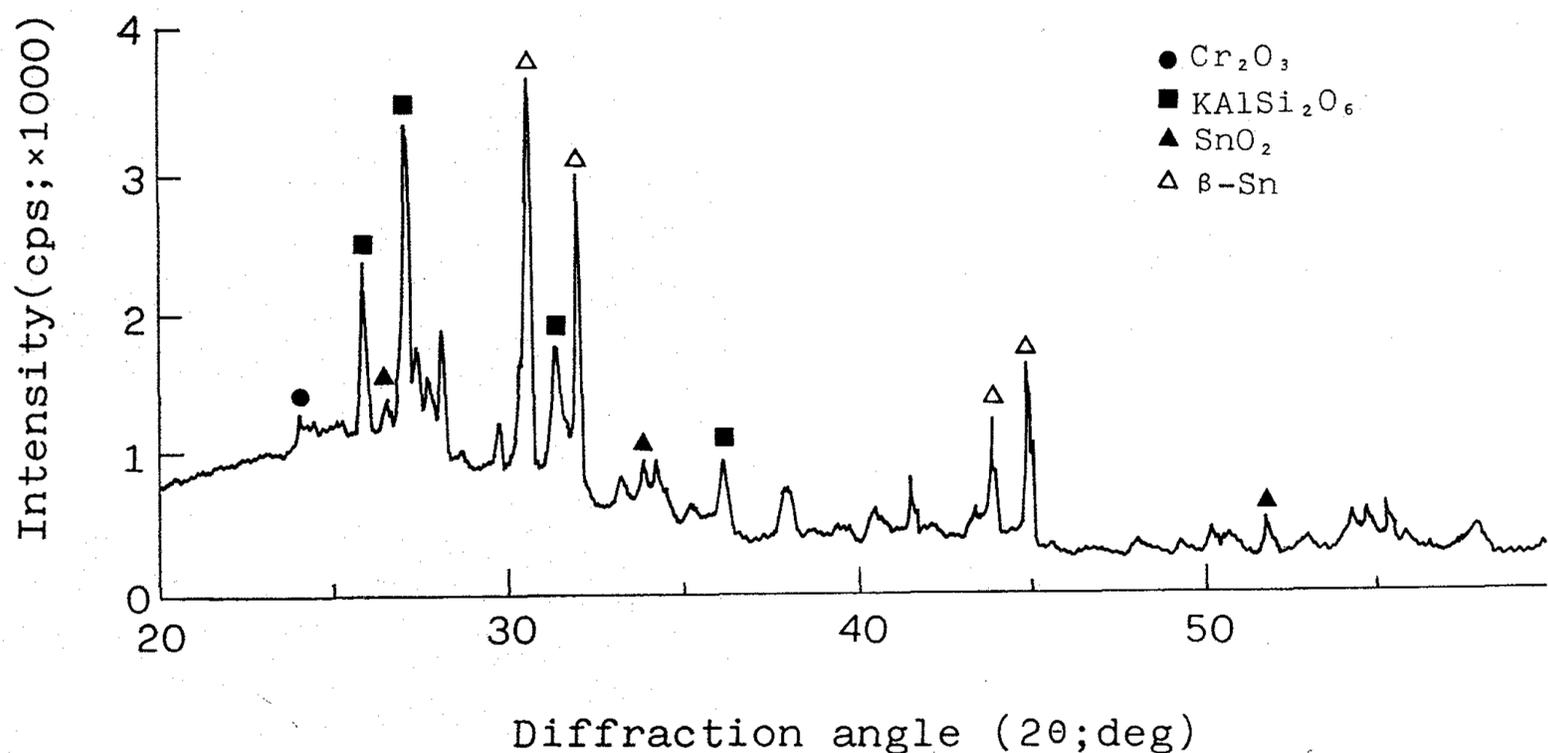


図 8 焼付界面の X 線回折 (2)²³⁾

比較的 Cr 含有量の多い合金を用い, 900°C , 2 分間係留の条件でオープン陶材を焼成。この合金の場合, 焼成時に NiO は生成されず, また陶材中の SnO_2 が $\beta\text{-Sn}$ (金属スズ) に還元されている (図 7 と比較)。

ることが分り, また EPMA で分析が難かしい BeO の存在も確認できる。図 8²³⁾ に市販されている陶材焼付用 Ni-Cr 合金ではあるが, 少し組成の異なる合金を用いた場合の X 線回折チャートを示した。見かけ上, 図 7 と著しく異なっていることが分る (陶材は同じものを用い, 焼成手順も図 7 の時と同じである)。この合金の場合, 陶材焼

成中に Ni 酸化物はできないことと, 陶材内の酸化スズが金属スズに還元されてしまったのが原因である。

このように陶材焼付用 Ni-Cr 合金といっても Ni や Cr の含有量の違いや, Al や Si など非常に酸化され易い元素の添加によって焼成時の界面反応は著しく変わってしまう。このため一律に界面

反応を論ずるのは無理があり, 種々の合金組成に対し, 酸化物の平衡解離圧などを考慮して系統的に調べる必要がある。溶着機構を考察する場合に界面で起っている酸化挙動(あるいは酸化還元挙動)を正確に把握するのは大前提ではあるが, 貴金属系合金よりもその現象ははるかに複雑であってまだその挙動がほとんど解明されていないのが現状である。

まとめにかえて

これまで述べたように, 貴金属系合金の場合は焼成時の界面酸化現象はほぼ明らかにされており, Ni-Cr系合金の場合は界面現象そのものがまだほとんど解明されていない段階であるとまとめることができる。ところが, 研究の進んだ段階にある貴金属系合金の場合においてさえ, 合金と陶材との溶着機構についてどのような点が解明されたかふり返ると, あまりに少ないことに驚かざるを得ない。たとえば共有結合あるいはイオン結合なのか, Van der Waals結合なのか, 判断を下すことは現時点ではほとんど不可能である。しかしこのことは少し考察してみると, ある意味において当然なことである。たとえば Van der Waals力は一次結合の数十分の1の結合エネルギーではあるが, その大きさを概算し, 実験結果と比べることで理解されるであろう。

以下の記述は基板上金属薄膜の付着力に関する理論であるが, 金属とガラス質という異質な物質同士が十分接近して存在しているという類似性があるため拡大解釈し, 合金と陶材とに置き変えて引用してみる²⁴⁾。分散力 (Van der Waals力の1つ) は誘導電気双極子間の相互作用であって, A, B2種類の分子間でのポテンシャルエネルギー $U(r)$ は

$$U(r) = -\frac{3\alpha_A\alpha_B}{2r^6} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B}$$

で与えられる。ただし, α_A, α_B はそれぞれA, B分子の分極率であり, I_A, I_B はそれぞれA, B分子のイオン化エネルギーで, r はAとBの分子間距離である。一般に分子が吸着されたときの1つの結合あたりの結合エネルギーは物理吸着で0.1

eV, 化学吸着で10 eVの桁であるので, ここでは結合エネルギーを1 eVと考えておく。結合の数が合金と陶材との界面に存在する原子数に等しいとしそれを $10^{15}/\text{cm}^2$ とすると, 1 eV/結合の総計はほぼ $1600 \text{ erg}/\text{cm}^2$ に相当する。力の大きさはポテンシャルの変化の仕方に関係するが(r で微分), 近似的にポテンシャルが距離に対し直線的に変わるとし, 距離 $3\text{Å} = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ で $1600 \text{ erg}/\text{cm}^2$ のエネルギー変化があるものとする, 力は $1600 \div (3 \times 10^{-8}) \doteq 5 \times 10^{11} \text{ dyn}/\text{cm}^2$

$$\doteq 5 \times 10^3 \text{ kg}/\text{mm}^2$$

となる。

したがって焼付けた陶材が分散力で合金に結合していると仮定するとき, 引張り法で測定したときの強さは $10^3 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ 程度の値になるはずである。ところが実際の引張り強度は $2 \sim 3 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ ¹¹⁾である。このように文字通り桁違いに異なる原因として, いくつかの仮定の検討が必要であろうが, 界面に存在する原子がすべて(上の計算では $10^{15}/\text{cm}^2$)分散力に寄与するのではなく, 合金と陶材相互に凹凸もあることであるから, その千分の1程度が寄与しているとも考えることも可能であろう。しかしその必然性(実験データまたは基本原理からの演繹)を証明しない限り, これは単に数値を都合のよいように合わせたにすぎず建設的な内容は何も述べていないのである。

溶着機構に一次結合を仮定した場合, Van der Waals力の数十倍であるからさらに理論と実験結果のくい違いが大きくなる。このように考えると歯科用合金と陶材との溶着機構として, 共有結合やイオン結合などの一次結合か, あるいはVan der Waals結合かなどと議論するのがいかに空しいことであるかに気がつくであろう(陶材自体は一次結合であるが, そこから予想される値程度に引張り強度は大きいであろうか)。金属と陶材との溶着界面構造の知見は精密にはまだ不明確であり, しかも破壊という, 恐らく構造の欠陥が大きく影響するであろう現象を理論的に解き明かすことは現在ではまだ不可能の段階であるといえる。すなわち解明すべき問題は「なぜ合金と陶材の溶着強度がたかだか $2 \sim 3 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ ¹¹⁾程度し

かないのか」という点であろう。そしてこの原因が解明されれば、おのずと溶着強さ向上の指針も明らかになってくるものと思われる。

金属学では「現実の物質はそれを構成する原子の凝集力（結合力）から期待される理想的強さの百分の1から千分の1にすぎない」という矛盾を解明する過程において転位論という一大分野を開花させ発展させた²⁵⁾。合金と陶材の「結合弱さ」という秘密を解明する過程でどのような新たな分野が開拓されるであろうか。

文 献

- 1) Phillips, R. W.: Skinner's science of dental materials. 8th ed., P. 502-530, W. B. Saunders Co., Philadelphia and London, 1982.
- 2) 長谷川二郎: 鑄造冠用ニッケル・クロム合金の諸性質. 歯科材料・器械, **3**: 547-553, 1984.
- 3) Kelly, J. R. and Rose, T. C.: Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics, A literature review. J. Prosthet. Dent., **49**: 363-370, 1983.
- 4) 佐藤温重: 歯科鑄造用ニッケルクロム合金の生物学的評価. 歯科材料・器械, **3**: 554-561, 1984.
- 5) 堀部 隆, 岡本佳三, 辻 楠雄, 菊池 寛: 鑄造用ニッケルクロム合金の腐食と変色. 歯科材料・器械, **3**: 605-613, 1984.
- 6) 小園江芳之, 菊地敬成, 越中 優, 野口八九重: Ni-Cr 合金の鑄造条件と機械的性質との関係について. 歯科材料・器械, **3**: 490-499, 1984.
- 7) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 塩川延洋: リン酸塩系埋没材の硬化挙動の基礎的研究(第1報) 硬化時間, 硬化膨張および圧縮強さにおよぼす温度の影響. 歯科材料・器械, **1**: 39-46, 1982.
- 8) 井上勇介, 堀部 隆, 岡本佳三, 松浦智二, 長岡幸一: 陶材焼付用ノンプレシヤス合金のEPMA および原子吸光分析. 歯科材料・器械, **2**: 140-143, 1983.
- 9) 日本化学会(編): 化学便覧. 基礎編 II, 改訂3版, 305-313頁, 丸善, 東京, 1984.
- 10) Pask, J. A. and Fulrath, R. M.: Fundamentals of Glass to Metal Bonding (VIII) Nature of Wetting and Adherence. J. Ameri. Ceram. Soc., **45**: 592-596, 1962.
- 11) 長山克也: 金属焼付ポーセレンに関する研究—陶材焼付用金合金の表面が焼付界面に及ぼす影響—. 歯材器誌, **38**: 359-389, 1981.
- 12) 平安亮造, 自見 忠, 谷口英明, 舛田耕二, 山本達雄, 稲井 徹: 金属焼付ポーセレンの金属—ポーセレン接着面組織の走査電顕およびX線マイクロアナライザーによる観察. 補綴誌, **13**: 184-188, 1969.
- 13) Ohno, H., Miyakawa, O., Watanabe, K. and Shiokawa, N.: The Structure of Oxide Formed by High-Temperature Oxidation of Commercial Gold Alloys for Porcelain-Metal Bonding. J. Dent. Res., **61**: 1255-1261, 1982.
- 14) Shell, J. S. and Nielsen, J. P.: Study of the Bond between Gold Alloys and Porcelain. J. Dent. Res., **41**: 1424-1437, 1962.
- 15) Borom, M. D. and Pask, J. A.: Role of "Adherence Oxide" in the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interface. J. Ameri. Ceram. Soc., **49**: 1-6, 1966.
- 16) O'Brien, W. J. and Ryge, G.: Relation between Molecular Force Calculations and Observed Strengths of Enamel-Metal Interface. J. Ameri. Ceram. Soc., **47**: 5-8, 1964.
- 17) Vickery, R. C. and Badinelli, L. A.: Nature of Attachment Forces in Porcelain-Gold Systems. J. Dent. Res., **47**: 683-689, 1968.
- 18) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 塩川延洋: 陶材焼付用非貴金属合金の表面に生成された酸化薄膜を分析するための新しい技術. 歯科材料・器械, **2**: 232-243, 1983.
- 19) Baran, G.: Auger Chemical Analysis of Oxides on Ni-Cr Alloys. J. Dent. Res., **63**: 76-80, 1984.
- 20) 黒崎和夫, 佐藤公隆(編): 局所分析. 14-17頁, 講談社サイエンティフィック, 東京, 1984.
- 21) Anusavice, K. J., Ringle, R. D. and

- Fairhurst, C. W.: Adherence Controlling Elements in Ceramic-Metal Systems. II. Nonprecious alloys. *J. Dent. Res.*, **56**: 1053-1061, 1977.
- 22) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 塩川延洋: 陶材焼付用非貴金属合金の陶材焼成中における反応生成物について(1), *歯科材料・器械*, Special Issue A **3**: 140-141, 1984.
- 23) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修, 中野周二, 塩川延洋: 陶材焼付用非貴金属合金の陶材焼成中における反応生成物について(2), *歯科材料・器械*, Special Issue B **3**: 7-8, 1984.
- 24) 金原 粲, 藤原英夫: 薄膜. 123-126頁, 裳華房, 東京, 1980.
- 25) 日本金属学会編: 転位論—その金属学への応用—. 181-182頁, 丸善, 東京, 1971.