カルシア系鋳型を用いて鋳造した生体用 β 型チタン合金の機械的性質*

堤 晴美**・新家 光雄**・赤堀 俊和**
仲井 正昭**・竹内 力***・桂 成基****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 60, No. 4 (2010), pp. 177-182

Mechanical properties of a β -type titanium alloy cast using a calcia mold for biomedical applications*

Harumi TSUTSUMI**, Mitsuo NIINOMI**, Toshikazu AKAHORI**
Masaaki NAKAI**, Tsutomu TAKEUCHI*** and Shigeki KATSURA****

A calcia mold, which is stable at high temperatures for dental precision casting of β -type titanium alloys such as Ti-29mass%Nb-13mass%Ta-4.6mass%Zr alloy (TNTZ) with high melting point, has been developed. The applicability of the calcia mold to casting TNTZ was evaluated with focusing on the mechanical properties of the casting in this study. The molten TNTZ was cast into the calcia mold of which dimensional accuracy was controlled by adding pure zirconium particles. The tensile and fatigue properties of TNTZ cast into the calcia mold were examined with comparing those of TNTZ cast into the magnesia mold, which is the conventional one for casting titanium alloys. The tensile properties of TNTZ cast into the calcia and the magnesia molds are not markedly different. The fatigue strength of TNTZ cast into the calcia mold in the low- and high-cycle fatigue life regions is slightly higher than that of TNTZ cast into the magnesia mold. Therefore, the calcia mold is expected to be applicable to the dental precision casting of TNTZ.

(Received October 2, 2009 Accepted October 20, 2009)

Keywords: β -type titanium alloy, dental precision casting, calcia mold, magnesia mold, tensile properties, fatigue properties

1. 緒 言

近年、工業用純チタン (Ti) や Ti-6Al-4V ELI 合金などの Ti 系バイオマテリアルが人工歯根を中心に、クラウン、ブリッジ、クラスプおよび金属床などの歯科補綴物に应用されている。しかし、これら Ti 系バイオマテリアルは、それぞれ低強度あるいは為害性を有する V の含有などの問題を有し、歯科補綴物に要求される特性を完全に満たしていないのが現状である。したがって、これらの問題点を改善した新しい Ti 系バイオマテリアルの研究・開発が進められている^{1)~3)}。その中でも、無毒性および非アレルギー元素から構成される Ti-29mass%Nb-13mass%Ta-4.6mass%Zr (TNTZ) は、良好な強度-延性バランスを示すことから、歯科補綴物の次世代バイオマテリアルとして臨床応用が期待されている^{4)~8)}。しかし、TNTZ の融点は 2300 K であり、Ti-6Al-4V ELI 合金 (約 1900 K) のそれと比較して著しく高い。そのため、既存の埋没材を用いて TNTZ の歯科精密鋳造を行った場合、歯科精密鋳造 TNTZ 表面に焼付きが生じる。表面の焼付きは、歯科精密鋳造体の機械的特性を低下させることが懸念されており、したがって、高温域で安定な埋没材の開発が求められている。

著者らは、これまでに、高温域で安定なカルシア粒子を用いた埋没材の開発に取り組んできた^{9),10)}。カルシア粒子は自由生成エネルギーが低く、酸化物の中で最も安定であることから、金属との表面反応を抑制することが期待できる^{11)~13)}。既報において、粒径の異なるカルシア粒子 (<0.3mm および 1~3mm) を混合して鋳型を作製することにより、欠陥やクラックのない平滑な表面を有するカルシア鋳型を得ることができ、また後述する複合コーティング技術を用いることで、小突起がなく平滑な表面を有する歯科精密鋳造 TNTZ を得ることに成功している⁹⁾。さらに、Zr 粒子をカルシア粒子に添加して鋳型を作成することにより、カルシア鋳型と歯科精密鋳造 TNTZ の寸法精度を精密に制御できることを報告している¹⁰⁾。また、カルシア鋳型を用いて作製した歯科精密鋳造 TNTZ は、既存の Ti 合金用鋳型材であるマグネシア鋳型を用いて作製した歯科精密鋳造 TNTZ と比較して、表面反応層と鋳造欠陥の体積分率を著しく抑制できる¹⁰⁾。上述の結果は、いずれもカルシア鋳型が TNTZ の歯科精密鋳造に適していることを示している。しかし、カルシア鋳型を用いて作製した歯科精密鋳造 TNTZ の機械的特性は、十分に明らかにされていない。カルシア鋳型が TNTZ の歯科精密鋳造に応用可能か

* 本論文は Materials Transactions, Vol. 51, No. 1 (2010), pp. 136-142 に掲載したものである。

** 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)。Institute for Materials Research, Tohoku University (2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi)。

*** ㈲竹内可鍛工業所 (豊橋市)。Takeuchi Katan, Ltd. (Toyohashi-shi, Aichi)。

**** 山八歯材工業(株) (蒲郡市)。Yamahachi Dental Mfg., Co. (Gamagori-shi, Aichi)。

を評価するためには、カルシア鋳型を用いて作製した歯科精密鋳造 TNTZ の機械的特性を詳細に調査する必要がある。そこで、本研究では、カルシア鋳型およびマグネシア鋳型をそれぞれ用いて作成した歯科精密鋳造 TNTZ の機械的性質について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

TNTZ 熱間鍛造丸棒材（直径 30 mm および厚さ 1000 mm）から機械加工により切出した直径 30 mm および厚さ 13 mm の TNTZ ディスクを供試材とした。TNTZ の化学組成は Nb: 29.2 mass%, Ta: 12.2 mass%, Zr: 4.3 mass%, O: 0.01 mass%, Ti: balance である。

2.2 ワックスパターン

本研究では、市販のパラフィンワックスを用いて、ドッグボーン型ワックスパターンを作製した。Fig. 1 に引張試験および疲労試験用のドッグボーン型ワックスパターンの概略図を示す。作製したワックスパターンには、湯口と湯道を取付けた (Fig. 1)。平滑な鋳造表面を得るために一部のワックスパターンには後述する 2 重コーティングを施した。

2.3 鋳型の作製

本研究では、粒径直径 0.3 mm 未満の微細な電融カルシア（以下 C_1 粒子）および粒径直径 1~3 mm の粗い電融カルシア（以下 C_2 粒子）の 2 種類を用いた。電融カルシアの化学組成を Table 1 に示す。硬化促進剤には、塩化カルシウム (CaCl_2) を 7% 混合させたメタノール溶液を用いた（以下 CaCl_2 混合液）。 C_1 粒子と CaCl_2 混合液を重量比 4:1 で混合し、 C_1 スラリーとした（以下スラリー A）。また、スラリー A にシリカ

Fig. 1 Schematic drawing of wax pattern for tensile and fatigue test specimens.

(SiO_2) ファイバ ($5 \times 5 \text{ mm}^2$, 厚さ 2 mm) を 0.3 mass% および 45 μm の純 Zr 粒子（膨張材として使用）を 12 mass% 添加し、スラリー B とした。ワックスパターンをスラリー A に浸漬し、室温大気中で 1.2 ks 乾燥後、スラリー B に浸漬し、同様に 1.2 ks 乾燥した（以下 2 重コーティング）。40 mass% C_1 粒子および 60 mass% C_2 粒子の混合カルシア粒子を埋没材として用いた。混合カルシア粒子に CaCl_2 混合液を重量比 93（混合カルシア粒子）：7（ CaCl_2 混合液）で添加した（以下鋳型材）。2 重コーティングを施したワックスパターンを直径 70 mm および高さ 100 mm の容器の底面に固定し、同容器に鋳型材を満たした。その後、同容器を真空デシケータ内（室温および減圧： $0.06 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ）にて 86.4 ks 静置し、容器から取り外した鋳型材を焼成炉にて Fig. 2 (a) に示す焼成処理を施し、カルシア鋳型を作製した。

また、比較材として、Table 1 に示す化学組成のマグネシア系埋没材（以下マグネシア埋没材）を用いた。埋没材および蒸留水を重量比 100（マグネシア埋没材）：13（蒸留水）で混合し、ワックスパターンを固定した容器に満たした。容器を室温大気中で 3.6 ks 静置後、容器から取り外した鋳型材を焼成炉にて Fig. 2 (b) に示す焼成処理を施し、マグネシア鋳型を作製した。以下、カルシア鋳型およびマグネシア鋳型をそれぞれ mold_{calcia} および mold_{magnesia} と称する。

2.4 鋳造方法

鋳造には、真空加圧式鋳造機を用いた。TNTZ ディスクを $10.2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ に保持したチャンバにて、300 A の直流モノアークにより 50 s 保持することで溶解し、0.7 MPa のアルゴンガス

Table 1 Chemical compositions of electrically fused calcia (a) and magnesia-based investment (b)

(a) Electrically fused calcia (mass%)				
MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
0.67	0.43	0.02	0.02	bal.

(b) Magnesia-based investment (mass%)				
SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO
1.64	0.59	0.55	0.37	bal.

Fig. 2 Schematic drawings of multiple baking processes for calcia (a) and magnesia (b) molds.

加圧下にて mold_{calcia} あるいは mold_{magnesia} へ鋳造した。以下、mold_{calcia} および mold_{magnesia} を用いて作製した歯科精密鋳造 TNTZ をそれぞれ TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} と称する。

2.5 引張試験

歯科精密鋳造 TNTZ の引張試験を行った。試験前に、TNTZ_{magnesia} のみ表面の厚い酸化皮膜層をサンドブラスト処理により除去した (TNTZ_{calcia} には厚い酸化皮膜層は形成しなかった)。引張試験は、容量 9.8kN のインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度 $8.33 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ で室温大気中にて行った。荷重の測定は、試験機のロードセルにより行い、変位の測定は、試験片の標点間部に直接貼付したひずみゲージおよび読取顕微鏡にて行った。試験後の引張破面の観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行い、引張破面に占める鋳造欠陥の面積を測定した。鋳造欠陥の体積率 V は下記の式で算出することができる。

$$V = D/A \quad (1)$$

D および A は、それぞれ鋳造欠陥の面積および引張破面の面積を示す。引張破面上のディンプルと鋳造欠陥を区別するために、直径 $10 \mu\text{m}$ 以上の鋳造欠陥のみを評価した。

2.6 疲労試験

疲労試験は容量 9.8kN の電気・油圧式疲労試験機にて、周波数 10Hz の正弦波および応力比 $R=0.1$ の引張-引張の条件下で室温大気中にて行った。本研究では、繰返し数 10^7 回以上にて破断しない最大繰返し応力を疲労限とした。試験後の疲労破面の観察は、SEM を用いて行い、疲労破面に占める鋳造欠陥の面積を測定し、 V を算出した。破面上のディンプル

と鋳造欠陥を区別するために、直径 $10 \mu\text{m}$ 以上の鋳造欠陥のみを評価した。

3. 結果および考察

3.1 歯科精密鋳造 TNTZ の引張特性

Fig. 3 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の引張特性の結果を示す。TNTZ_{calcia} の引張特性 (引張強さ、0.2% 耐力および伸び) は、TNTZ_{magnesia} のそれと比較してほぼ同程度である。しかし、TNTZ_{calcia} の引張特性の標準偏差は約 5% であり、TNTZ_{magnesia} の標準偏差 (約 10%) と比較して小さい。既存の歯科鋳造合金である Au-Ag-Pd 合金の引張強さおよび伸びは、それぞれ約 400~600 MPa および 10~40% である¹⁴⁾。したがって、TNTZ_{calcia} の引張特性は、既存の歯科鋳造合金の特性を達成しており、引張特性の点からは、TNTZ_{calcia} が歯科鋳造合金として応用可能であることを示している。

Fig. 4 に TNTZ_{calcia} の引張破面 SEM 像を示す。いずれの引張破面も等軸ディンプルを有する延性破壊を呈している。また、等軸ディンプルの平均直径は、 $10 \mu\text{m}$ 以上である。また、TNTZ_{calcia} の表面反応層領域では、ファセットを呈する脆性的な破壊形態となっている。いずれの TNTZ_{calcia} の引張破面においても、主のシュリンケージあるいはポアと考えられる鋳造欠陥が多数確認できる。

Fig. 5 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の引張破面から算出した鋳造欠陥の体積率を示す。TNTZ_{calcia} の鋳造欠陥の体積率は、TNTZ_{magnesia} のそれと比較して低い。Fig. 6 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の引張破面から得られた鋳造欠陥の直径に対する個数の分布を示す。TNTZ_{calcia} に分布している鋳造欠陥の直径とその数は、TNTZ_{magnesia} のそれと比較して小さくまた少ない。TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の引張

Fig. 3 Tensile properties of the TNTZ_{calcia} (a) and TNTZ_{magnesia} (b).

Fig. 5 Volume fractions of casting defects on tensile fracture surfaces of the TNTZ_{calcia} (a) and TNTZ_{magnesia} (b).

Fig. 4 SEM fractographs of TNTZ_{calcia} after tensile test.

Fig. 6 Distributions of casting defects on tensile fracture surface of TNTZ_{calcia} (a) and TNTZ_{magnesia} (b).

Fig. 7 Relationships between tensile strength and volume fraction of casting defects on cross sections of TNTZ_{calcia} and TNTZ_{magnesia}.

破面には、いずれも直径 $40\mu\text{m}$ 以上の粗大な casting 欠陥が多数存在した。これらの粗大な casting 欠陥は、試験片標点間部断面より測定した casting 欠陥からは確認できなかった。これは、き裂が casting 欠陥を選択的に伝播したためと考えられる。したがって、これらの歯科精密 casting TNTZ では、引張試験時に粗大な casting 欠陥を有する部位にて応力集中が生じ、同部位を起点として破断したと考えられる。

Fig. 7 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の引張強さと casting 欠陥の体積率との関係を示す。TNTZ_{calcia} は、casting 欠陥の体積率の増加にかかわらず、引張強さは一定の値を示す。一方、TNTZ_{magnesia} は、casting 欠陥の体積率の増加に伴って引張強さは顕著に低下する。TNTZ_{calcia} の casting 欠陥の数およびその直径が TNTZ_{magnesia} のそれと比較して小さくまた少ないため、TNTZ_{calcia} の引張強さのばらつきが TNTZ_{magnesia} のそれと比較して小さかったと考えられる。

3.2 歯科精密 casting TNTZ の疲労特性

Fig. 8 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の S-N 曲線を示す。また、比較のために、咀嚼力の最大応力を同図に示す¹⁵⁾。TNTZ_{calcia} の疲労強度は、低サイクル (10^4 サイクル以下) および高サイクル (10^5 サイクル以上) 疲労寿命領域のいずれにおいても TNTZ_{magnesia} のそれと比較してやや高い。また、正確な疲労限は得られなかったが、TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の概算の疲労限はそれぞれ約 150 MPa および約 140 MPa である。TNTZ_{calcia} の疲労限は、TNTZ 鍛造材のそれ (約 280 MPa 程度) と比較して著しく低い¹⁶⁾。これは、歯科

Fig. 8 S-N curves of TNTZ_{calcia}, TNTZ_{magnesia}, and forged TNTZ solutionized at 1063K for 3.6ks obtained from fatigue tests.

精密 casting TNTZ は多数の casting 欠陥を有しており、また、 casting 組織である粗大な dendrite 組織を有しているため、歯科精密 casting TNTZ の疲労き裂発生抵抗が、TNTZ 鍛造材のそれと比較して低下することに起因していると考えられる。

Fig. 9 および Fig. 10 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の低サイクルおよび高サイクル疲労寿命領域における疲労破面の代表的な SEM 像をそれぞれ示す。き裂の発生サイトは、多くの場合が casting 欠陥あるいは表面の α -case であった。なお、 casting 欠陥から疲労き裂が発生した場合、低サイクル疲労寿命領域における疲労強度はやや低下する傾向にあった。高サイクル疲労寿命領域において安定き裂進展領域および急速破断部では、鮮明なストライエーションおよび微細なディンプルがそれぞれ観察できる。高サイクル疲労寿命領域において TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} のいずれの場合も、疲労き裂は試験内部に存在する casting 欠陥から発生している傾向にあった。この場合、安定き裂領域では鮮明なストライエーションが、急速破断部には微細なディンプルが観察された。また、高サイクル疲労寿命領域におけるストライエーションの間隔は、

Fig. 9 Typical SEM fractographs of TNTZ_{calcia} in low- (a) and high- (b) cycle-fatigue life regions after fatigue tests.

Fig. 10 Typical SEM fractographs of TNTZ_{magnesia} in low- (a) and high- (b) cycle-fatigue life regions after fatigue tests.

(a) TNTZ_{calcia}

(b) TNTZ_{magnesia}

Fig. 12 Distributions of casting defects on fatigue fracture surfaces of TNTZ_{calcia} (a) and TNTZ_{magnesia} (b) in low-cycle-fatigue life region.

低サイクル疲労寿命領域におけるそれよりも狭い。一般的に、疲労強度は、材料の表面粗さに依存すると考えられている。しかし、歯科精密鋳造 TNTZ の主な裂発生サイトは、表面あるいは内部に存在する鋳造欠陥であった。鋳造欠陥の直径が大きいため、き裂が歯科精密鋳造 TNTZ の表面から発生したとしても、応力集中が表面よりも鋳造欠陥で発生しやすく、したがって、歯科精密鋳造 TNTZ の疲労強度は鋳造欠陥に大きく影響を受けると考えられる。

Fig. 11 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の低サイクル疲労寿命領域にて破断した疲労破面にて測定した鋳造欠陥の体積率を示す。TNTZ_{calcia} の鋳造欠陥の体積率は、TNTZ_{magnesia} のそれと比較して 2~3% 低い。

Fig. 12 に TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の低サイクル疲労寿命領域にて破断した疲労破面にて測定した鋳造欠陥の直径に対する個数の分布を示す。直径 60 μm を超える鋳造欠陥が TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} に存在する。これは、疲労き裂が鋳造欠陥を選択的に進展するため、前述の試験片標点部断面から測定した鋳造欠陥の直径と比較して、鋳造欠陥が粗大化したと考えられる。また、TNTZ_{calcia} および TNTZ_{magnesia} の鋳造欠陥の最大直径は、それぞれ 70 μm および 80 μm であった。TNTZ_{calcia} の鋳造欠陥の個数および最大の直径は、TNTZ_{magnesia} のそれと比較して、数は少なく、最大の直径は

Fig. 11 Volume fractions of casting defects on fatigue fracture surface of TNTZ_{calcia} (a) and TNTZ_{magnesia} (b) in low-cycle-fatigue life region.

小さい。したがって、 $TNTZ_{calcia}$ は $TNTZ_{magnesia}$ と比較して、疲労き裂発生抵抗が高いと考えられる。そのため、 $TNTZ_{calcia}$ では $TNTZ_{magnesia}$ と比較して、低サイクルおよび高サイクル疲労寿命領域において疲労強度が向上したと考えられる。

一般的に、食事中の咀嚼力は 20~230 MPa だといわれており¹⁵⁾、概算した $TNTZ_{calcia}$ 疲労限はこの咀嚼力より低い。したがって、歯科精密鑄造するためには、 $TNTZ_{calcia}$ の疲労強度の改善が求められる。上述したように鑄造欠陥は疲労強度の支配的な因子となる。したがって、鑄造欠陥を減少させることができれば、疲労強度を改善できることが予測される。また、 $TNTZ$ 鍛造材の疲労強度は、熱処理プロセスにより改善される¹⁶⁾。したがって、 $TNTZ_{calcia}$ の疲労強度は、熱処理プロセスを用いることで改善されることが予測される。

4. 結 言

本研究では、カルシア鑄型を用いて作製した歯科精密鑄造 $TNTZ$ の機械的特性を調査した。その結果、以下の結論を得た。

(1) $TNTZ_{calcia}$ と $TNTZ_{magnesia}$ の引張特性は、ほぼ同等である。

(2) 低サイクルおよび高サイクル疲労寿命領域における $TNTZ_{calcia}$ の疲労強度は、 $TNTZ_{magnesia}$ のそれと比較してやや高い。

謝 辞

本研究の一部は、科研費 (21760549)、東北大学金属材料研究所研究部共同研究、文部科学省グローバル COE プログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点 (東北大学)」、文部科学省特別教育研究経費大学間連携事業「生体-

バイオマテリアル高機能インターフェイス科学推進事業 (東北大学、九州大学)」、財団法人軽金属奨学会教育研究資金からの助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) K. Ida and I. Miura: Application of Titanium for Denture Field, (1998), 11-14.
- 2) Y. Okazaki, A. Ito, T. Tateishi and Y. Ito: J. Japan Inst. Metals, **57** (1993), 332-337.
- 3) T. Hanwa: J. Jpn. Soc. Biomat., **23** (2005), 83-90.
- 4) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans., **43** (2002), 2970-2977.
- 5) M. Niinomi: Biomaterials, **24** (2003), 2673-2683.
- 6) Y. L. Hao, M. Niinomi, D. Kuroda, K. Fukunaga, R. Yang and A. Suzuki: Metall. Mater. Trans. A, **34** (2003), 1007.
- 7) S. J. Li, M. Niinomi, T. Akahori, T. Kasuga, R. Yang and Y. L. Hao: Biomaterials, **25** (2004), 3341-3349.
- 8) M. Niinomi, T. Akahori, T. Manabe, T. Takeuchi, S. Katsura, H. Fukui and A. Suzuki: Tetsu-to-Hagané, **90** (2004), 154.
- 9) H. Tsutsumi, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, T. Takeuchi and S. Katsura: Mater. Trans., **50** (2009), 2057-2063.
- 10) H. Tsutsumi, M. Niinomi, T. Akahori, M. Nakai, T. Takeuchi and S. Katsura: Mater. Trans., **51** (2010), 128-135.
- 11) A. Sato, N. Matsumoto, Y. Yoneda, T. Takahashi and H. Iwanabe, Imono, **14** (1990), 244-253.
- 12) M. G. Kim, S. K. Kim and Y. J. Kim: Mater. Trans., **43** (2002), 745-750.
- 13) Y. Tamaoki and T. Miyazaki: Prosthodont. Res. Pract., **42** (1998), 528-534.
- 14) Japanese Industrial Standards, Dental Casting Gold-Silver-Palladium Alloy, T6106, (1985).
- 15) T. Akahori, M. Niinomi, H. Fukui and A. Suzuki: Mater. Trans., **45** (2004), 1540-1548.
- 16) T. Minamoto, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Nakano and H. Fukui: J. J. Dent. Mater., **22** (2003), 210-220.