原 著 論 文

チタンの表面性状が陶材との焼付強さに及ぼす影響

本村 一郎

Effect of Titanium Surface Texture on Bonding Strength of Porcelain Fused to Titanium

Kazuo Motomura

Abstract : In the future, titanium is expected to be commonly used as a prosthetic material. For application of titanium in dentistry, the technique to fuse porcelain to titanium is necessary and important because of the large aesthetic demand of the general public. However, the bonding strength of the porcelain system fused to titanium is not clearly confirmed. The purpose of this study was to define the effect of the titanium surface texture on the bonding strength of porcelain for titanium veneering. Two variations of the porcelain system for titanium were investigated, one using a bonding agent and the other using a bonding porcelain. The selected factors of the surface texture were the preparation process of the titanium plate (cut from an ingot, casting, chemically polished after casting), with or without sandblasting and with or without heat treatment for surface oxidation. The porcelain was baked according to the manufacturer's instructions. The bonding strengths of the porcelain fused to titanium were measured by a shear bond test. The bonding strength of the porcelain system with a bonding agent was weak due to the poor strength of the bonding agent itself, however, that with a bonding porcelain increased when the titanium surface was rough.

Key words : porcelain fused to titanium, surface texture, bonding strength, shear bond test

I. 緒 言

チタンは生体親和性、耐蝕性に優れた材料として、歯科領域においてインプラントや補綴物への臨床応用が進められている。高温活性が高いため難しいとされたチタンの製造においても、鋳型材の改良や鋳造機の開発により、チタン本来の性質をほぼ失わずに鋳造体を得ることが可能となってきた¹⁾。間接法により製作したチタンの全部鋳造冠は臨床応用が可能な範囲の適合性が得られることも報告されている^{2,3)}。固定性補綴物として前歯部への適応などを考えると、審美的な観点からレジンや陶材による前装技術の確立も同時に必要である。チタンとレジンの接合に

ついてはすでにいくつか検討され^{4,5)}その有用性も評価されているが、耐変色性、耐磨耗性の観点からはチタンの前装材としては陶材の応用が期待されている⁶⁾。

陶材焼付用金属としてチタンをみると、チタンの熱膨張係数は小さく、また陶材焼成時のぬれも良いところから陶材焼付用金属としては有望である。しかしながら、従来の焼付陶材の焼成温度である 950°C 前後の温度では以下のような問題点が指摘されている。すなわち、チタン特異の稠密六方晶から体心立方晶へと変わる 882°C を越えるために α から β への変態による体積変化が生じること、チタン表面の酸化により厚い酸化膜を生成し、この酸化膜自体がチタン表面から剥離してしまうこと、また従来の焼付陶材とチタンの熱膨張の不一致から陶材が剥離することが挙げられる⁶⁾。

近年、最終焼成温度が 800°C 程度の低融陶材を用いた陶材焼付技術のチタン焼付への応用が検討され^{7~11)}、いくつかの低融陶材がチタン用焼付陶材として市販されてお

昭和大学歯学部第一歯科補綴学教室 (指導: 川和忠治教授)
The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry,
Showa University (Director: Prof. Tadaharu Kawawa)
平成 7 年 2 月 1 日受付

表 1 本研究で用いた陶材システムの陶材と専用練和液
Porcelain systems and liquid used in this study

Product	Component of two systems	Lot. No
DUCERATIN		
Porcelain	Haft-Bond	24
	Gold-Bond	21
	Opaque	232
	Body	241
Liquid	Carving Liquid für alle Opakermassen	
	Carving Liquid für alle Dentin-u. Schneidmassen	
SUPER PORCELAIN TITAN		
Porcelain	Bonding	20227
	Opaque	20235
	Body	201131
Liquid	B.P Liquid	2040
	Opaque liquid	2050
	Forming liquid	20526

り^{12,13)}、その口腔内装着後の臨床経過の検討も行われている^{14,15)}。しかしながら、これらの陶材の物性、特に焼付強さと焼付強さに影響を及ぼす因子については十分に解明されていない。そこで、本研究ではチタンと陶材の焼付強さの関係を明らかにするために2種類のチタン用焼付陶材を用い、チタンの表面性状としてチタンの加工法、サンドブラストと酸化熱処理をとり挙げ、チタンの表面性状がチタン用焼付陶材との焼付強さに及ぼす影響について検討を行った。

II. 材料および方法

1. 材料

1) 金属

陶材焼付用金属として、純度 99.5% の JIS 2 種の純チタン (KS-50, 神戸製鋼) を用いた。

2) 陶材

チタン用焼付陶材として、チタン表面にボンディング剤を塗布、焼成して用いる焼付陶材システム (DUCERATIN, DUCERA; 以下, DDU と略す) とボンディング陶材を築盛、焼成して用いる焼付陶材システム (SUPER PORCELAIN TITAN, NORITAKE; 以下, NSP と略す) の 2 種類を用いた。各システムの構成を表 1 に示す。

2. 方法

1) 陶材焼付用金属 (チタン) 試片の作製

本研究ではチタンとチタン用焼付陶材の焼付強さに及ぼすチタンの表面性状についてチタンの加工法、サンドブラストと酸化熱処理の有無について検討し、以下の手順で陶材焼付用チタン板の表面性状を整えた。

チタンの加工法としては、チタン母材の性質を損なわない放電加工、鑄造作業により表面に埋没材との反応層が生

成される鑄造、鑄造体の反応層を除去するために化学研磨を施したものとした。放電加工による製作方法は、ワイヤ放電加工機 (JAPT 2 J, Japax) を用いて純チタン板を 10.0×10.0×1.0 mm の寸法に切断した (以下、放電加工と略す)。鑄造による製作方法は 10.0×10.0×1.0 mm のアクリル板を鑄造用パターンとし、チタン専用埋没材 (チタベスト CB, モリタ) を用いて埋没を行いメーカー指示のプログラムで昇温、焼成後アルゴンアーク差圧鑄造機 (サイクラーク, モリタ) にてチタン 10 g を用いて鑄造を行った (以下、鑄造と略す)。鑄造後、化学研磨を施す試片では、10.0×10.0×1.5 mm のアクリル板を鑄造用パターンとして上記と同様にチタンを鑄造し、その試片をフッ酸 2 mol, 硝酸 1 mol の化学研磨液¹⁶⁾ 200 ml 中に 60 分間浸漬して、表面の反応層を除去し、厚さが約 1.0 mm になるように作製した (以下、化学研磨と略す)。これらのチタン試片を #600 までの耐水研磨紙を用いて平滑な面に仕上げた。

サンドブラスト処理を行う試片では、平均粒径 50 μm のアルミナサンド (PJ-S, ヨシダ) あるいは、平均粒径 90~125 μm のアルミナサンド (Aluminiumoxide 90~125 μm, Krupp) をサンドブラスター (ペンシルジェット II, ヨシダ) を用いて試料間距離 8 cm, 空気圧 4 kg/cm² にて 15 秒間のサンドブラストを行った (以下、平均粒径 50 μm のサンドブラストを施した試片をサンドブラスト (50), 平均粒径 90~125 μm のサンドブラストを施した試片をサンドブラスト (125), およびサンドブラストを施していない試片をサンドブラスト (-) と略す)。

酸化熱処理を行う試片では陶材焼成炉 (KDF MASTER SPIRIT 120, デンケン) を用いて 500°C で大気圧から 74 cmHg の減圧下, すなわち 2 cmHg の雰囲気中で 800°C まで昇温し, 800°C で 3 分間係留後, 徐冷を行った (以下, 酸化熱処理を施した試片を酸化熱処理 (+), 酸化熱処理を施さなかった試片を酸化熱処理 (-) と略す)。

最終的な表面の粗さを表面形状測定機 (サーフコム, 東京精密) を用いて, それぞれの試片について測定長 2.5 mm, Cut off 値 0.8 で 3 回の計測を行い 10 点平均粗さ (Rz) を求めた。

なお, DDU では, チタンの加工法として放電加工, 鑄造の 2 つの条件を, またサンドブラストとしてサンドブラスト (-), サンドブラスト (50), サンドブラスト (125) の 3 条件の試片を作製した。

NSP では, チタンの加工法として放電加工, 鑄造と化学研磨の 3 条件を, またサンドブラストとしてサンドブラスト (-), サンドブラスト (50) の 2 条件を, さらに酸化熱処理として酸化熱処理 (-), 酸化熱処理 (+) の 2 条件の試片を作製した。

2) チタン試片への焼付陶材の築盛, 焼成方法

陶材の築盛前に, チタン試片を超音波洗浄器 (Sonices,

表 2 チタン用陶材の焼成条件 (DDU)

Firing timetable of porcelain for titanium veneering (DDU)	
	Firing temperature
1. Haft-Bond	480°C $\xrightarrow{55^\circ\text{C}/\text{min}}$ 755°C
2. Gold-Bond	450°C $\xrightarrow{55^\circ\text{C}/\text{min}}$ 755°C
3. Opaque porcelain	450°C $\xrightarrow{55^\circ\text{C}/\text{min}}$ 725°C
4. Body porcelain (First bake)	450°C $\xrightarrow{55^\circ\text{C}/\text{min}}$ 710°C
5. Body porcelain (Second bake)	450°C $\xrightarrow{55^\circ\text{C}/\text{min}}$ 710°C
6. Glaze	450°C $\xrightarrow{55^\circ\text{C}/\text{min}}$ 690°C

表 3 チタン用陶材の焼成条件 (NSP)

Firing timetable of porcelain for titanium veneering (NSP)	
	Firing temperature
1. Bonding porcelain	500°C $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 800°C
2. Opaque porcelain	500°C $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 780°C
3. Body porcelain (First bake)	500°C $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 770°C
4. Body porcelain (Second bake)	500°C $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 760°C
5. Glaze	500°C $\xrightarrow{50^\circ\text{C}/\text{min}}$ 760°C

ヨシダ) にてアセトン中で 10 分間の洗浄を行った。洗浄後のチタン試片上に表 2, 3 に示すメーカー指示に従い、焼付陶材を直径 5 mm, 厚さ 2 mm に築盛, 焼成した。

DDU では、ボンディング剤であるハフトボンドを 1 層塗布した後焼成し、ゴールドボンドも同様に 1 層塗布した後焼成した。以後の陶材の築盛には内径 5 mm, 厚さ 2 mm のテフロン・モールドを用いた。オパークポーセレンをオパーク用練和液を用いて混和を行い、厚さ 0.2 mm に築盛, 焼成後、ボディポーセレンをボディ用練和液を用いて混和を行い、厚さ 1.8 mm に築盛, 焼成した。焼成収縮による形態の修正を行うため、前述のモールドを用いて、1 回の追加築盛, 焼成を行った。追加焼成後、グレーズを行った。

NSP ではボンディングポーセレンをボンディングポーセレン用練和液を用いて混和を行い、厚さ 0.2 mm に築盛した。以降、DDU と同様にモールドを用いて、オパークポーセレンを 0.2 mm, ボディポーセレンを 1.6 mm と順次築盛, 焼成し、ボディポーセレンの追加築盛, 焼成と、グレーズを行った。なお、グレーズを除いては、前述の減圧下にて焼成を行った (以後、チタンに焼付陶材を焼成したものを試験片と記載する)。

3) 焼付強さの測定方法

グレーズ後の試験片を側方から万能投影機 (VD 16 型,

図 1 試験片作製ステップ

a : ハフトボンド焼成後, b : ゴールドボンド焼成後, c : ボンディングポーセレン焼成後, d : オパークポーセレン焼成後, e : ボディポーセレン焼成後 (1 回目), f : ボディポーセレン焼成後 (2 回目), g : グレーズ後, h : アクリルモールド内にレジンにて包埋

Preparation procedure for test specimens

a : After Haft-Bond firing, b : After Gold-Bond firing, c : After bonding porcelain firing, d : After opaque porcelain firing, e : After body porcelain firing (First bake), f : After body porcelain firing (Second bake), g : After glazing, h : Specimen embedded into resin mold with acrylic resin

ニコン) を用いて、焼成した陶材側面がチタン表面と垂直になっていることを確認し、その部位をせん断試験における荷重部位とした。また、チタンと陶材の焼付界面部の直径を、直行する 2 方向からノギス (CD 6" S, サンキン) を用いて測定し、焼付面積を求めた。この試験片を内径 20 mm, 高さ 10 mm のアクリルモールド中央部に、金属と陶材の焼付界面がアクリルモールド上面と一致するよう位置決め用の治具を用いて、図 1-g のように常温重合レジン (Para-Press, Kulzer) にて包埋した。図 2 に示す圧縮せん断試験用治具にこれらの試験片を装填し、陶材側にせん断用治具の刃が接触することで焼付界面と平行にせん断力がかかるように、万能試験機 (1125 型, インストロン) を用い、クロスヘッドスピード 1 mm/min でせん断試験を行った。試験片の破断に要した力を陶材と金属の焼付け面積で除したものを、焼付強さとして求めた。各条件で 10 個ずつのせん断試験を行い、得られた焼付強さを DDU では 2 元配置分散分析により、NSP では 3 元配置分散分析により検討した。

4) せん断試験後の破断面の観察

せん断試験後の試験片の金属側および陶材側破断面の肉眼および走査型電子顕微鏡観察 (SEM 観察) を行った。SEM 観察は破断試験片表面を炭素蒸着し、走査型電子顕微鏡 (DS-130 C, 明石ビームテクノロジー) を用いて、拡大率 500 倍で行った。また、同試験片の観察面における元素分析は、エネルギー分散型 X 線分光器 (KEVEX V, KEVEX) を用いて行った。また、鋳造, サンドブラスト (50) の処理を施した試片に DDU を焼付たものと、放電

加工, サンドブラスト (50), 酸化熱処理 (+) の処理を施した試片に NSP を焼付たものをエポキシ樹脂に包埋, 割断し, 陶材・チタン界面の元素分析を行った。

III. 結 果

1. 各種表面処理によるチタンの表面粗さ

陶材焼付用チタン試片の表面粗さの結果を表 4 に示す。

表面粗さの R_z の平均値は, サンドブラストを行わない状態では, $1.4 \sim 1.7 \mu\text{m}$ とほとんど同じ値であったが, サンドブラストにより $2.5 \sim 11.1 \mu\text{m}$ と大きくなった。サンドブラスト後の表面粗さの値は, 鋳造より放電加工の方が大きい傾向を示した。また, 酸化熱処理によりサンドブラストの有無にかかわらず, 表面粗さの値は増大し $1.9 \sim 5.6 \mu\text{m}$ となった。

2. 焼付強さ

本研究で得られた, DDU と NSP の焼付強さの結果を図 3, 4 に示す。また, DDU と NSP で検討した因子と水

準をそれぞれ表 5, 6 に示す。

せん断試験における DDU の各表面処理条件における焼付強さは, 16.1 MPa から 19.2 MPa であり, その標準偏差は最小 3.1 MPa から最大 5.5 MPa であった。また, 各表面処理条件での焼付強さについての 2 元配置分散分析の結果を表 7 に示す。いずれの要因においても有意差は認められなかった。

せん断試験における, NSP の各表面処理条件における焼付強さは, 14.2 MPa から 27.9 MPa であり, その標準偏差は最小 4.2 MPa から最大 11.4 MPa であった。また, 焼付強さの 3 元配置分散分析の結果を表 8 に示す。焼付強さの値はサンドブラストで危険率 1%, 加工法・サンドブラスト・酸化熱処理の交互作用で危険率 5% で有意差が認められた。各水準での平均の推定値とその 95% 信頼区間を図 5 に示す。サンドブラスト処理により焼付強さの推定

図 2 圧縮せん断試験模式図

a : 陶材, b : 金属, c : 荷重
Schematic illustration of the shear bond strength test used
a : Porcelain, b : Metal, c : Sliding blade applied load

図 3 各種表面処理が DDU での焼付強さに及ぼす影響
Effect of surface texture on bond strength obtained from DDU

図 4 各種表面処理が NSP での焼付強さに及ぼす影響
Effect of surface texture on bond strength obtained from NSP

表 4 各種表面処理によるチタンの表面粗さ

Surface roughness of titanium after surface treatment

Sandblasting	(-)	(50)	(125)	(-)	(50)
Heat treatment	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)
Cutting	1.7 (0.2)*	4.7 (0.5)*	11.1 (0.8)	1.9 (0.2)	5.6 (0.8)
Casting	1.4 (0.5)*	3.0 (0.8)*	9.4 (0.6)	2.2 (0.4)	3.5 (0.7)
Chemically polished	1.6 (0.4)	2.5 (0.3)	—	2.2 (0.5)	3.0 (0.3)

n=10 (*n=20) () : SD

値が 16.9 から 23.1 MPa と向上した。

3. せん断試験後の表面の観察

DDU および NSP の各試験片におけるチタン側および陶材側破断面の代表例を図 6, 7-1, 7-2 に示す。せん断試験後の破断面は DDU, NSP の陶材間で、また NSP では

表 5 検討した表面性状の要因と水準 (DDU)

Investigated factors and levels of surface texture (DDU)

Factors	Levels
A : Preparation procedure	A1 : Cut from ingot with electric discharged machine A2 : Casting
B : Sandblasting	B1 : Non treatment (-) B2 : Al ₂ O ₃ 50 μ m 15 sec (50) B3 : Al ₂ O ₃ 90~125 μ m 15 sec (125)

表 6 検討した表面性状の要因と水準 (NSP)

Investigated factors and levels of surface texture (NSP)

Factors	Levels
A : Preparation procedure	A1 : Cut from ingot with electric discharged machine A2 : Casting A3 : Chemically polished after casting
B : Sandblasting	B1 : Non treatment (-) B2 : Al ₂ O ₃ 50 μ m 15 sec (50)
C : Heat treatment	C1 : Non treatment (-) C2 : 800°C 3 min under 74 cmHg pressure (+)

酸化熱処理の有無により若干の違いが認められた。DDU のチタン側破断面では金属色表面にハフトボンドと思われる黒い被膜およびゴールドボンドの金色の被膜が一部分で観察され、陶材側破断面ではゴールドボンドと思われる金色の上に黒色の被膜が観察された。NSP の破断面ではサンドブラスト (-) のチタン側は灰色、陶材側はチタン側よりも明るい灰色の層が観察された。サンドブラスト (50) では、いずれの表面にもサンドブラスト (-) よりも暗い灰色の層が観察された。

DDU および NSP の各試験片におけるチタン側破断面

図 5 NSP における焼付強さの推定値

A1 : 放電加工, A2 : 鋳造, A3 : 化学研磨, B1 : サンドブラスト (-), B2 : サンドブラスト (50), C1 : 酸化熱処理 (-), C2 : 酸化熱処理 (+)

Estimation value of bond strength obtained from NSP
A1 : cutting, A2 : casting, A3 : chemically polished,
B1 : sandblasting (-), B2 : sandblasting (50),
C1 : Heat treatment (-), C2 : Heat treatment (+)

表 7 焼付強さの 2 元配置分散分析の結果 (DDU)

Result of bond strength with 2-way ANOVA (DDU)

Source	Sum of SQR	df	Mean SQR	Fcal
A : Preparation procedure	13.4	1	13.4	0.716
B : Sandblasting	65.8	2	32.9	1.761
A × B	8.4	2	4.2	0.224
Error	1,009.2	54	18.7	
Total	1,096.8	59		

表 8 焼付強さの 3 元配置分散分析の結果 (NSP)

Result of bond strength with 3-way ANOVA (NSP)

Source	Sum of SQR	df	Mean SQR	Fcal
A : Preparation procedure	23	2	11	0.22
B : Sandblasting	1,167	1	1,167	22.55**
C : Heat treatment	35	1	35	0.68
A × B	60	1	60	1.16
A × C	169	2	84	1.63
B × C	126	2	63	1.22
A × B × C	329	2	194	3.18*
Error	5,588	108	52	
Total	7,496	119		

*p<0.05, **p<0.01

図 6 セン断試験後の破断面 (DDU)

Fracture surface of titanium after the shear bond test (DDU)

図 7-1 セン断試験後の破断面 (NSP)

Fracture surface of titanium after the shear bond test (NSP)

図 7-2 セン断試験後の破断面 (NSP)

Fracture surface of titanium after the shear bond test (NSP)

の SEM 像を図 8, 9 に示す。DDU のチタン側破断面では薄い皮膜が表面を被覆し、局所的に剥離していた。この皮膜には条痕と球状の穴が観察された。これらは加工法やサンドブラストの有無による明らかな差は認められなかった。陶材側でも同様に薄い皮膜が存在し、その皮膜には球状の穴がいくつか観察された。これら試験片の元素分析の結果、Ti が 15~90%, Si が 0~57%, K が 1~14%, In が 0~1%, Al が 0~12% 観察された。NSP のチタン側破断面ではチタンと考えられる像が観察された。サンドブラスト (ー) では試片作製時の研磨条痕がみられ、サンドブラスト (50) では表面に粗造な像が認められたが、加工法による酸化熱処理による差は明確ではなかった。陶材側でもほぼ同様な像が観察された。これら試験片の元素分析の結果、チタン側では Ti が 86~98%, Sn が 1~2%, In と K が 1% 以下測定され、サンドブラスト試片では Al が 2~12% 同時に測定された。陶材側では Ti が 54~96%, Sn が 1~7%, Si が 1~2%, K が 0~5%, In が 0~1% 測定され、サンドブラスト試片では Al が 7~23% 測定された。

割断面の DDU および NSP の SEM 像と元素分析の結果を図 10, 11 に示す。DDU では陶材とチタンの界面で多くの部分が剥離している像が観察された。剥離していない部分での図中の SEM 像に示した白線における元素分析では、陶材焼付面より内部における Ti の検出量に大きな違いは観察されず、また陶材に含まれている Si, Sn 等がチタン内に拡散している明瞭な像も観察されなかった。NSP では陶材とチタンとの剥離している部分は少なく、剥離していない部分での図中の SEM 像に示した白線における Ti, Si, Sn, Al の元素分析の結果は、DDU と同様であり、各元素がチタン・陶材界面に拡散した明瞭な像は観察されなかった。

IV. 考 察

1. 研究方法

1) チタンおよびチタン用焼付陶材

チタンは陶材築盛、焼成時に酸化被膜が形成されることが、また熱膨張係数が従来の陶材焼付用金属よりも小さいため、チタンへの陶材焼付には陶材成分を改良し、チタンの酸化反応を抑え、さらにチタンとチタン用焼付陶材の熱膨張係数の一致や陶材焼成過程での雰囲気抑制の必要がある。初期におけるチタンへの陶材焼付は、機械的維持装置を付与して陶材をチタンに焼付けるシステムが販売されたが、必ずしも満足のいく結果ではなかった¹⁷⁾。次にチタンにボンディング剤もしくはボンディング陶材を用いる陶材システムと、最近ではオパーク陶材を薄練りにして塗布するウォッシュベイク法を用いる築盛、焼成する陶材システムが販売されている。そこで、本研究ではチタンの酸化防止にボンディング剤を用いる焼付陶材システム (DDU) とチタンの酸化防止にボンディング陶材を用いる陶材システ

図 8 セン断試験後の破断面の SEM 像 (DDU)

SEM photographs of fracture surface of titanium after the shear bond test (DDU)

図 9 セン断試験後の破断面の SEM 像 (NSP)

SEM photographs of fracture surface of titanium after the shear bond test (NSP)

ム (NSP) を用いて、表面性状が焼付強さに与える影響について検討を行った。

2) チタン試片の表面処理条件

チタンの臨床応用にあって、現状においては鋳造により使用することが多いと思われる。一般に金属は鋳造することにより偏析を起したり、結晶粒の粗大化等の鋳造欠陥が存在し、鋳造前の金属より機械的性質が劣化するとされている¹⁸⁾。特にチタンでは鋳造時に鋳型材との反応もあり、表面に反応層が存在することが多い¹¹⁾。本研究で用いたチタン専用埋没材は比較的チタン溶湯との反応が少ないとされているが、それでも表層が硬化することが報告され

ている³⁾。この鋳型との反応層を除去することで陶材の焼付きは向上したとの報告^{10,11)}もあり、本研究では臨床使用時の状態に近い鋳造によるものと、鋳造により生成された反応層を取り除くための化学研磨を行った。化学研磨は化学研磨液中に十分に鋳型との反応層を取り去る時間、浸漬した¹⁶⁾。また、チタンの物性を劣化することない加工法として放電加工¹⁹⁾が検討され、すでに陶材焼付冠の製法としてシステム化されたものも紹介されている²⁰⁾。そこで、チタンをワイヤ放電加工により加工した試片についても検討を行った。これらの試片の表面を陶材築盛前に微小硬さ試験機 (負荷荷重 200 g, 荷重負荷時間 15 秒) で測定し

図 10 断面の元素分析の結果 (DDU)

Atomic analysis of sectional interface of titanium and porcelain (DDU)

図 11 断面の元素分析の結果 (NSP)

Atomic analysis of sectional interface of titanium and porcelain (NSP)

たビッカース硬さの平均と標準偏差 () は、放電加工で 150.2 (4.9)、铸造で 357.3 (50.9)、化学研磨で 170.4 (8.3) であり、それぞれチタンインゴットの状態、表面反応層が存在している状態および表面反応層が除去された状態となっていた。

本研究で用いた陶材システムでは、サンドブラスト処理についてメーカー指示では、DDU で 110 μm 以上、NSP で 50 μm の粒径のアルミナサンドの使用を勧めている。そこで本研究ではサンドブラストの効果について、また DDU においては粒径の大きさの影響についても検討を行った。また、サンドブラストの時間および距離については、予備実験より試片表面に均一に処理を施すのに必要な時間および距離を選択した。

NSP においては積極的にチタン表層の酸化をさせることを勧めている。そこで本研究では NSP でのメーカー奨励の酸化熱処理の影響について検討した。

3) 焼付強さの測定方法

一般に材料用の接着強さについての評価法として、曲げ試験、引抜き試験、打抜き試験、せん断試験がある²¹⁾。これらの試験方法を用いて陶材・金属界面に平行または垂直な力を加えている。ISO²²⁾ および DIN²³⁾ では、陶材・金属の焼付強さの規格試験として平板上に陶材を焼付ける曲げ

試験が用いられている。曲げ試験は比較的試験片の作製は容易であるが、圧縮側、引っ張り側のいずれに陶材を配置するか、試験片の両面の平行性をどのように仕上げるのか、試験片の面取りをどのようにして行うか等の試験片作製上の技術的問題点がある。また、実際の陶材破折時に陶材・金属界面にどのような応力が負荷しているかを求める計算式の理論的な問題点もある。金属周囲に陶材を焼付けた試験片を使用する引抜き試験および打抜き試験を用いた報告もある^{7,24,25)}。これらの方法においては、陶材焼成時の収縮による凝集力が焼付強さの測定に影響を及ぼすことが考えられる。そのため曲げ試験、引抜き試験および打抜き試験の試験法では、本研究で目的とする金属の表面性状の違いが焼付強さに及ぼす影響を調べるには不适当であり、せん断試験²⁶⁻²⁸⁾が望ましいと考えられる。せん断試験は他の試験方法と比較すると試験片の準備が比較的難しく、特にせん断荷重を焼付界面と平行方向に負荷するのが難しいとされている。本研究ではボディ陶材を 2 回築盛、焼成することにより、陶材と金属の焼付部の立ち上がりが垂直となり、せん断荷重の負荷方向が焼付界面と可及的に平行方向となるようにした。その結果、測定値のばらつきを、予備実験で行った築盛、焼成が 1 回の値より小さくすることができた。

2. 研究結果

試片の表面粗さは、表 4 に示したようにどの加工法においてもサンドブラストを行うことにより粗さの増加が認められた。粗さはサンドブラストの粒径の大きさを 50 μm 、125 μm と大きくすることで増加した。これはサンドブラストにより表層の削除が行われ、表面が粗造になったためと思われる^{11,29)}。また、これらの試片は酸化熱処理によりわずかな粗さの増加を示した。これは酸化熱処理によりチタン表層が酸化して二酸化チタンとなって体積変化が起こり、粗造になったためと思われる。チタン加工法の違いによるサンドブラスト後の粗さ値に若干の差が認められたのは、加工法により表面硬さが異なったため、表面硬さが小さいほどサンドブラストにより表面が粗れたためと考えられる。

せん断試験後の破断面から、DDU ではボンディング剤であるハフトボンド内もしくはハフトボンドとチタンとの界面で破断し、NSP では陶材を焼付けていたチタンの表層で破断していたと考えられる。

Dérand ら¹¹⁾も DDU でのチタンと陶材の破断はボンディング剤内で起きているとしており、ボンディング剤は金属表面のぬれ性をよくするが、焼付強さについての改善になり得ないと報告している。本研究で用いたボンディング剤は、金色を呈するため色調の改善については大きな効果が期待できるが、焼付強さは向上していなかった。このことは、割断面の元素分析時にボンディング剤内およびボンディング剤とチタンとの間に間隙が生じていたことと関連していると考えられる。SEM 像で観察されたようなボンディング剤塗布による気泡が存在していたために、焼成時にボンディング剤の十分な強度が得られずに、ボンディング剤内およびボンディング剤とチタン界面に間隙が生じたと思われる。また、割断面ではボンディング剤に近い部分までチタン検出量の変化が観察されないことから、ボンディング剤はチタンの酸化防止には効果的であり、破断面の元素分析の結果により一部のボンディング剤はチタンと十分に焼付いていたことが示唆される。しかし、ボンディング剤の成分やチタンはチタン・陶材界面を超えて拡散していないために、陶材の焼付けは主に機械的な嵌合力や陶材の圧縮力によるためと考えられる。いずれにせよ、ボンディング剤自身の強度が不足しているために陶材の焼付強さは小さな値を示し、そのため、本研究で検討した表面性状では、焼付強さに及ぼす影響は少なかった。この陶材での臨床的経過に関しては焼付強さに問題があるとの報告がある¹⁴⁾。しかしながら、Dérand らはチタン表面に粒径の大きいサンドブラストを用い、オペークポーセレンをウォッシュベーク法で築盛、焼成することで焼付強さが改善すると報告しているので、この方法での焼付強さについての検討が必要と考えられる。

また、陶材粉末とチタンの微粉末を成分とするチタン用

図 12 焼付強さと表面粗さの関係における相関関係
Relationship between bond strength and surface roughness

ボンディング剤があり、チタンの酸化抑制に効果的であり、焼付強さが向上するとの報告³⁰⁾もあり、ボンディング剤の成分により焼付強さが大きく影響されることも考えられる。

NSP の破断面の元素分析により測定された Sn, In, K は、ボンディングポーセレンによるものであり¹³⁾、また Al はサンドブラストに用いたアルミナによると考えられる。チタン側、陶材側いずれの面においても Ti の含有量は大きく、せん断試験での破断は陶材直下のチタン内で起こったものと考えられる。割断面の観察でもチタンの最表層と陶材界面で、NSP は DDU よりもよく接合していた。元素分析では、チタンの検出量は陶材と接する部分で特に明瞭な変化を示してない。これらのことより、陶材焼成時にチタン表層が陶材の酸素や炉内の酸素と反応して酸化チタンを生成し、チタンの体積変化が起きたために、酸化したチタンと未酸化部のチタンの境界に微小なクラックが発生し、せん断試験時にその部分で破断したと考えられる。

本研究で検討した NSP での表面性状の因子としては、サンドブラストが焼付強さの向上に有効であった。チタンの陶材焼付に際し、サンドブラストは鋳型との反応層を除去するために有効であるとする Dérand ら¹¹⁾の考えがある。しかし、本研究では表層に鋳型との反応層のない放電加工、ほとんど反応層のない化学研磨においてもサンドブラストの効果があった。このことによる焼付強さの向上はチタン表層の鋳型材との反応層の除去ではなく、チタン表面の凹凸が大きな原因ではないかと考えられる。そこで、表面粗さと焼付強さについての相関関係について検討した(図 12)。DDU においては、表面粗さと焼付強さの関係は相関係数 $R=0.00$ であり、相関は認められなかった。一方、NSP において、 $R=0.62$ で、一回帰式 $y=2.01X+14.4$ となり、危険率 1% で有意に正の相関が認められた。このことより、NSP では表面粗さが大きいほど焼付強さは大きくなると考えられる。従来の陶材焼付用金属に関しては、Lubovich ら²⁴⁾は表面粗さが粗いほど陶材と金属の焼付強さは向上するとしている。また、Carpenter²⁵⁾

はサンドブラストによる表面の粗れが、ぬれ性を向上し、表面積の増大が期待でき、焼付強さが向上するとしているが、同時に気泡発生の原因になるともしている。衣松²⁷⁾は同様に表面が粗れると気泡が発生し、焼付強さが減少するとしている。したがって、NSPにおいても必要以上の表面粗さの増大は焼付強さを減少させる可能性もある。

また、アルミナサンドブラストによりアルミナがチタンに取り込まれていることが、本研究において観察された。このアルミナの取り込みは、チタン表面性状を改善すると同時にこの取り込まれたアルミナ粒子が陶材の焼付きに関与するのではないかと説³⁰⁾もあるが、現時点ではアルミナがチタンとの陶材焼付に有効かどうかは明らかではない。

チタンに関しては、鋳造体表面の鋳型との反応層を除去することで焼付強さが向上するとの報告^{10,11)}に対し、本研究の結果は異なった。このことは、以前の報告が曲げ試験法で測定され、チタン自体の曲げ特性が変化したこと、用いた陶材システムが異なること、鋳造試片作製に用いられている鋳造システムが本研究で用いたものよりも表面に反応層を作りやすいことなどが原因と考えられる。

酸化熱処理は、従来の陶材焼付操作時のディギャッシングに相当すると考えられる。ディギャッシングは金属中の吸蔵ガスを放出させ、表面に選択的に金属酸化物を作り、金属自身の鋳造応力の開放にも役立つと考えられる³¹⁾。しかしながら、チタンでは予備酸化すると表層に酸化チタンが生成され、焼付強さが減少するとの報告⁸⁾もされている。本研究では酸化熱処理による有意差は認められなかった。酸化熱処理を施した試片の、処理前後のチタン表層のビッカース硬さの平均と標準偏差()は、放電加工で150.1 (3.9) から170.0 (7.1)、鋳造で334.9 (43.4) から356.4 (40.8)、化学研磨で175.4 (10.9) から203.0 (10.1) へといずれも硬くなっている。このことは、チタン表層が酸化により硬化していることを示すが、チタン表層の硬化はクラウン装着時の調整や研磨を困難にすることからあまり望ましいこととは考えられない。焼付強さが向上しないのであれば、酸化熱処理は焼付操作には必要がないと考えられる。

Sommer ら⁹⁾はチタン用焼付陶材の焼付強さは25~30 MPaであり、前歯部の形態では300~400 Nの破折強さがあり、これは従来の金合金より若干劣るとしている。Boening ら¹⁰⁾はチタン用焼付陶材の焼付強さは13~52 MPaであり、表面条件によってはパラジウム合金での焼付強さと等しいと報告している。また、Dérand ら¹¹⁾はチタン用焼付陶材の焼付強さは24.3~35.4 MPaで、金合金の焼付強さより小さいと報告している。本研究で用いたチタン用焼付陶材システムにおけるチタンとの焼付強さは、DDUで16.1~19.2 MPa、NSPで14.2~27.9 MPaであった。DINでは陶材と金属の焼付強さが試片6個中4

個が25 MPa以上であることを求めている²³⁾。本研究の結果ではDDUではDINで求める25 MPaに達していないが、NSPでは放電加工・サンドブラスト(50)・酸化熱処理(一)と化学研磨・サンドブラスト(50)・酸化熱処理(一)の条件で25 MPa以上の焼付強さを示し、DINの規格値を満たすものと考えられる。しかしながら、本研究の結果と従来の報告^{9~11,24~27)}などを考え併せると、チタン用焼付陶材とチタンの焼付強さは、貴金属合金での陶材との焼付強さよりやや低く、非貴金属合金と同じかやや大きい値と推察できる。しかし、臨床的には十分な評価がなされている貴金属合金の焼付強さと比較すると、チタンのそれは必ずしも満足のいくものではない。

焼付強さを向上させる方法としては、陶材の焼成温度を高くすると陶材自身の強度が大きくなり、その結果として焼付強さは向上するとの報告^{9,28)}がある。しかし、チタンの陶材焼付においては、焼成温度を上げることはチタンの酸化につながるもので、できれば避けたい方法である。そのため、今後のチタンと陶材の焼付強さの向上に向けては大きく分けて3つの可能性があると考えられる。焼成時の酸化をより押さえることのできるチタン用陶材の開発、チタン表層の酸化を抑制することのできる表面改質法、焼成時に酸化を抑制する陶材焼成炉の開発である。チタン用焼付陶材は本研究で着手以降、いくつかの新製品が開発、市販され、その物性の改善が計られている^{12,13)}。また、チタン表面改質法としては表面の窒化が考えられ、酸化防止に有効であるとの報告もある³²⁾。また、高真空や不活性ガス雰囲気陶材焼成炉の検討³³⁾や開発がされているとのことであり、これらの進展により臨床的に十分耐えられる信頼性の高いチタン用陶材焼付システムが開発されるものと考えられる。

V. 結 論

チタン用焼付陶材の焼付強さに影響を及ぼすチタン表面性状の因子を明らかにする目的で、2種類のチタン用焼付陶材を用いて、せん断試験にてチタンと陶材の焼付強さを求め、またその破断面および割断面についても併せて検討を行い、以下の結論を得た。

1. チタン表面はサンドブラストにより粗さが増大し、アルミナサンドの粒径が大きいほど粗かった。また、酸化熱処理により若干粗さの増加が認められた。

2. ボンディング剤を用いる陶材システム(DDU)では、表面性状のいずれの要因も有意差は認められず、焼付強さは16.1~19.2 MPaであった。これはボンディング剤自体の強さが小さいためと考えられる。

3. ボンディング陶材を用いるシステム(NSP)では、サンドブラストにより焼付強さが16.9から23.1 MPaへと向上したが、他の要因では有意差は認められなかった。

焼付強さが向上したのは、サンドブラストにより表面性状が粗くなったためと思われる。

4. いずれの陶材システムにおいても、チタン表層へ陶材成分が拡散している像は観察されなかった。しかし、チタン表層での酸化が少ない像は観察された。

稿を終えるに臨み、ご指導ならびにご校閲を賜りました昭和大学歯学部第1歯科補綴学教室、川和忠治教授に深甚なる謝意を表します。また、ご校閲を賜りました昭和大学歯学部歯科理工学教室、宮崎 隆教授に厚く御礼申し上げます。また、有益なご助言を賜りました東京医科歯科大学歯学部歯科理工学第一講座、高橋英和助教授に厚く御礼申し上げます。あわせて本研究にご協力下さいました教室員各位に謹んで感謝の意を表します。

本研究の一部は第88回日本補綴歯科学会学術大会(平成4年10月、東京)および5th The International Collage of Prosthodontics(平成5年9月、Buergerstock)において発表を行った。

文 献

- 井田一夫, 都賀谷紀宏, 堤 定美ほか: チタンの歯科鑄造技術, 三浦維四, 井田一夫編, チタンの歯科利用, 45~77, クインテッセンス出版, 東京, 1988.
- 末瀬一彦, 岩井啓三, 角田 淳ほか: 純チタン・クラウンの補綴学的考察, 補綴誌, 28: 860~867, 1984.
- 本村一朗, 高橋英和, 村上光広ほか: 純チタンによる全部鑄造冠の適合精度について, 歯材器, 11(S19): 24~25, 1992.
- 藤島昭宏, 宮崎 隆, 鈴木 暎ほか: チタンとレジンの接着に関する基礎的研究, 歯材器, 10: 130~136, 1991.
- 藤島昭宏, 宮崎 隆, 久根下 齊: ワイヤ放電加工および陽極酸化処理を施したチタンと硬質レジンの接着強さ, 歯材器, 13: 545~551, 1994.
- 都賀谷紀宏, 鈴木政司, 増田喜男: 4. チタンのポーセレン焼付用合金としての利用, 三浦維四, 井田一夫編, チタンの歯科利用, 198~205, クインテッセンス出版, 東京, 1988.
- Togaya, T., Suzuki, M., Tsutsumi, S. et al: An application of pure titanium to the metal porcelain system, Dent Mater J, 2: 210~219, 1983.
- Kimura, H., Horng, C.-J. and Okazaki, M.: Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength, Dent Mater J, 9: 91~99, 1990.
- Sommer, M.C., Schwickerath, H., Marx, R. et al: Mechanische festigkeit von keramiken fur die vorblendung von titanrestorationen, Dtsch Zahnarztl Z, 46: 746~749, 1991.
- Boening, K.W. and Walter, M.H.: Metall-keramik-verbund von gegossenem titan, Dtsch Zahnarztl Z, 46: 750~753, 1991.
- Dérand, T. and Hero, H.: Bond strength of porcelain on cast vs. wrought titanium, Scand J Dent Res, 100: 184~188, 1992.
- 三宅宗次: チタン焼付用ポーセレン(低融陶材), 浜中人士, 宮崎 隆, 仁科匡生, 三宅宗次編, チタンの歯科技工, 147~149, 医歯薬出版, 東京, 1993.
- 本村一朗, 村上光広, 峯 勉ほか: チタン用焼付陶材の物性, 第8回歯科チタン研究会講演抄録集: 60~61, 1995.
- Walter, M.H., Boening, K.W. and Reppel, P.D.: Clinical follow-up study of machined titanium restorations, IADR Abstract No 884, J Dent Res, 73(IADR Abstracts): 212, 1994.
- Nilson, H., Bergman, B., Bessig, C. et al: Titanium copings veneered with proceram ceramics: A longitudinal clinical study, Int J Prosthodont, 7: 115~119, 1994.
- 玉置幸道, 宮崎 隆, 鈴木 暎ほか: チタン補綴物の研磨に関する研究(第6報) フッ化水素酸, 硝酸系化学研磨浴の検討, 歯材器, 8: 103~109, 1989.
- 末瀬一彦, 安田俊治, 山下秀介ほか: 純チタン-陶材焼付鑄造冠の焼付強度に関する研究, 第6回歯科チタン研究会講演抄録集: 5~6, 1993.
- 社団法人歯科理工学会編: 歯科理工学, 医歯薬出版, 東京, 1982.
- 稲用隆史: チタンの放電加工に関する研究(第1報) チタンの放電加工特性, 歯材器, 7: 606~621, 1988.
- Anderson, N., Bergman, B., Bessig, C. et al: Clinical results with titanium crown fabricated with machine duplication and spark erosion, Acta Odontol Scand, 47: 279, 1989.
- 福村勉郎: 第1章 接着強度の試験法, 日本接着協会編, 接着ハンドブック, 705~734, 日刊工業新聞社, 東京.
- ISO. 9693: Dental ceramic fused to metal restorative materials, 1991.
- DIN 13927: Metall-keramik-system, 1990.
- Lubovich, R.P. and Goodkind, R.J.: Bond strength studies of precious, semiprecious and nonprecious ceramic-metal alloys with two porcelains, J Prosthet Dent, 37: 288~299, 1977.
- Carpenter, M.A. and Goodkind, R.J.: Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy, J Prosthet Dent, 42: 86~95, 1979.
- 河田英司: 非貴金属系メタル・セラミックス用合金の表面処理に関する研究, 歯材器誌, 21: 150~162, 1980.
- 衣松博玄: メタル・セラミックス界面の気泡と焼付強さに関する研究, 歯科学報, 82: 149~160, 1982.
- Hammad, I.A., Goodkind, R.J. and Gerberich, W.W.: A shear test for the bond strength of ceramometals, J Prosthet Dent, 58: 431~437, 1987.
- 西村文夫, 高橋英和, 久保寺理夫ほか: 小型鑄造体のサンドブラスト研磨に関する基礎的研究, 歯材器誌, 38: 320~328, 1981.
- Gilbert, J.L., Covey, D.A. and Lautenschlager, E.P.: Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium, Dent Mater, 10: 134~140, 1994.
- 安藤進夫, 中村健吾, 並木 揚ほか: 市販ポーセレン焼付用合金の焼成時における変形, 歯材器誌, 13: 237~248, 1972.
- Oshida, Y. and Hashem, A.: Titanium-porcelain system part I: Oxidation kinetics of nitrided pure titanium, simulated to porcelain firing process, Bio Med Mat E, 3: 185~198, 1993.
- 仲曾根松夫, 斎藤 誠, 玉置幸道ほか: 一般歯科用陶材のチタン焼付けへの応用(第1報), 歯材器, 11(S20): 216~217, 1992.