原著論文

チタンと陶材の接合に関する研究

—還元性雰囲気中における前処理の試み—

石橋 邦子 下飛田 淳 寺田 善博

Bonding of Porcelain to Pure Titanium

—Heat Treatment in Reductive Atmosphere—

Kuniko Ishibashi, Atsushi Shimohida and Yoshihiro Terada

Abstract: Metal ceramic restorations have been used extensively for several years. A number of alternative noble and base metal alloys for porcelain have become available in recent years, but all of them have disadvantages. Some methods using titanium as a substrate for metal ceramic restoration have been tried because of the desirable properties such as excellent biocompatibility, mechanical properties, good corrosion resistance and relatively low cost. However, some disadvantages arise because of high reactivity of titanium with certain elements, especially oxygen, which makes good bonding to porcelain difficult.

The purpose of this study was to investigate the oxidation on the titanium surface during porcelain firing and to develop better bonding. The heat treatment of the metal in H_2 atmosphere before porcelain application had an effect on the bond strength between pure titanium and porcelain. It was considered that the titanium oxide volume should be controlled between the titanium and the porcelain for good bonding.

Key words: titanium, porcelain, bonding, reductive atmosphere, surface treatment

I. 緒 言

チタンは地殻中に存在する金属原子として, Al, Fe, Mg に次いで4番目に多い。地殻中では酸化チタンの形で存在するが, 酸化チタンを50~90%含有する鉱石は, Niの30倍, Cuの60倍であるといわれており, 原料は豊富に存在する。しかし, チタンは酸素, 炭素, 窒素, 水素との反応性が強く, ことに酸素との親和力は非常に大きく, このことがチタンの鑄造や加工を困難にしていた。近年チタンの鑄造加工に関する研究が多くなされており, 歯科応用の道が拓けてきた^{1,2)}。現在市販されている陶材焼付合金には力学的な問題や生体適合性の問題等があるため, 強度が高く, 生体為害作用の少ないといわれているチタン

を陶材焼付冠として利用することも試みられている^{3,4)}。しかし, チタンと陶材の接合強度は従来の陶材焼付合金に比較して劣っており, その原因の1つとして, 陶材焼成時にチタン表面に過剰に生成されるチタン酸化物が考えられている^{5,6)}。

本研究では, 陶材焼成時, 界面の過剰なチタン酸化物の生成量を減少させるために, チタンに水素雰囲気中にて前処理を行ってチタン表面に水素との化合物を作り, その上に陶材を接合させて, 陶材との接合強度を測定した。さらに, チタンと陶材との接合界面の反応生成物を分析することにより, 両者の接合機構について考察した。

II. 材料と方法

今回用いた試験用試料を表1に示す。剪断試験用試料は幅4mm×長さ30mm×厚さ2mmのサイズに切り出したJIS2種の純チタンを用いた。試料の陶材接合面は耐水研磨紙(400番~1,500番)を用いて注水下にて研磨し, 0.3

九州大学歯学部歯科補綴学第一講座 (主任: 寺田善博教授)
Prosthetic Dentistry I, Faculty of Dentistry, Kyushu University
(Chief: Prof. Yoshihiro Terada)
平成8年7月4日受付

表 1 Materials
材料

Materials	Brand Name	Manufacturer
Titanium	JIS 2 grade pure Titanium	Toho Titanium Co. Ltd.
Porcelain	VITA Titanium Porcelain®	VITA Zahnfabrik
Ni-Cr	Nichrome Bond®	Sankin Industry Co. Ltd.
Porcelain	Ceramco II paint-o-pake®	Ceramco Co. Ltd.

表 2 Pretreatment conditions of titanium plate
チタン試料の前処理条件

Code	Heating schedule for pretreatment
control	no heat treatment
450 H	heated at 25°C/min up to 450°C and kept at the temperature for 30 min under H ₂ atmosphere
500 H	heated at 25°C/min up to 500°C and kept at the temperature for 30 min under H ₂ atmosphere
550 H	heated at 25°C/min up to 550°C and kept at the temperature for 30 min under H ₂ atmosphere

表 3 VITA titanium porcelain firing schedule
陶材の焼成スケジュール

predrying	500°C	5 min
firing	↓	55°C/min Vac. 740 mmHg
final temp.	790°C	Hold time 1 min

μm アルミナ懸濁液とバフを用いて鏡面に仕上げた。山崎電気工業社製箱形雰囲気炉（バッチ式 ssNo. 24220, # 84103）を使用し、表 2 に示す条件で陶材焼成前処理を行った。水素は起爆性があり危険なため、炉内を窒素で置換した後に水素で置換した。炉の内容積は約 2.5 l であるため 200 l/h の流量で 5 分間流して置換を完了した。水素流量 150 l/h で灌流し、炉内を水素 100% に保ちながら前処理を行った。試験片はアセトン中で 5 分間超音波洗浄を行った後、試料中央に陶材を幅 4 mm×長さ 5 mm×厚さ 2 mm のサイズにメーカーの指示通り焼成した（表 3）。なお、築盛にあたっては超音波コンデンサー UL-1（ジーシー）を使用した。前処理を行っていない試料に同様に陶材を焼成しコントロールとした。それぞれについて接合強度を材料試験機オートグラフ S-500（島津）を用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で剪断試験を行った。剪断試験の方法に関しては井上らの報告⁶⁾に詳述した。また、金属試料に陶材を接合させた試料を垂直にディスクで切断し、即時重合レジンにて包埋し、切断面を研磨して元素分析用の試料とした。走査型電子顕微鏡 JSM-5400 LV（日本電子）を用いて接合面の断面を観察し、コントロールと水素雰囲気中で前処理を施した試料とで比較した。X 線マイクロアナライザー JXA-50 A（日本電子）を使用して、Ti, Si, Al について元素分析を行った。さらに X 線回折装置 RINT 2500 V（理学電機）を使用して、前処理

図 1 Bond strength of porcelain to titanium and Ni-Cr alloys

陶材とチタンおよび Ni-Cr 合金の接合強度

** : $p < 0.001$, * : $p < 0.005$

後および陶材焼成スケジュールにおける熱処理後のチタン表面の反応生成物を分析した。

なお、本実験に用いた箱形雰囲気炉にて生成される水素化チタンのピークを確認するために、チタン板を水素雰囲気中にて室温より 800°C まで加熱し、水素との化合物を生成させて X 線回折測定を行った。X 線回折測定は、Cu ターゲット、加速電圧 40 kV、電流値 200 mA、スキャンステップ幅 0.02°, スキャンスピード 1°/min で行った。走査範囲は 2θ が 20~100° とした。

III. 結 果

1. 接合強度試験（図 1）

1) 水素雰囲気中にて 500°C まで加熱処理を施した Ti と陶材との接合強度は 4.38 ± 0.82 MPa であり、これはコントロール群の接合強度、 1.99 ± 0.48 MPa の約 2 倍の強度であった。Student の t 検定を行ったところ 0.1% の危険率で有意な差があった。

2) 450°C で処理した試料群の接合強度は 2.10 ± 0.32 MPa であり、平均値ではコントロールを上回ったが、有意差はなかった。

3) 550°C で処理した試料群の強度は測定不可能であった。

2. 接合界面の SEM 像（図 2）

コントロール (a) の試料では断面試料を作る際に陶材がほとんど剥がれてしまい、残った部分について撮影した。陶材と金属の界面は明らかに接合していなかった。水素雰囲気中にて 500°C まで加熱処理を施した試料 (b) では、陶材と金属は密に接合しており、界面に約 1 μm の反応層が観察された。

3. 特性 X 線 (TiKα, SiKα, AlKα) 像（図 3, 4）

コントロール（図 3）、水素雰囲気中にて 500°C まで加熱

図 2 Secondary electron image of cross section of titanium-porcelain interface

a : control, b : 500 H

チタン陶材界面の断面の二次電子像

a : コントロール, b : 500 H

図 3 Secondary electron image and characteristic radiographic images of cross section of control titanium-porcelain interface

a : SEI, b : TiK α , c : SiK α , d : AlK α

チタン (コントロール) 陶材界面の断面の二次電子像および特性X線像

a : 二次電子像, b : TiK α , c : SiK α , d : AlK α

処理を施した試料 (図 4) とともに, 界面に Ti, Si, Al の凝集は認められなかった。界面の反応層と思われる領域は Ti が存在した。

4. Ti_xHy の X 線回折 (図 5)

加熱処理前のコントロールの試料では α -Ti のピークが

検出された。水素雰囲気中にて加熱した試料では α -Ti のピークは検出されず, TiH 1.924 と TiD 1.971 と思われるピークが検出されたが, 今回は 1 種の水素化合物として同定できなかったために, Ti_xHy と示すこととした。 α -Ti と Ti_xHy のピークのいくつかは重なり合っており, 両方が存在する場合区別することができない。よって

図 4 Secondary electron image and characteristic radiographic images of cross section of control titanium-porcelain interface

a : SEI, b : TiK α , c : SiK α , d : AlK α

チタン (500 H) 陶材界面の断面の二次電子像および特性X線像

a : 二次電子像, b : TiK α , c : SiK α , d : AlK α

図 5 X-ray diffraction patterns of α -Ti and Ti $_3$ Hf

○ : α -Ti, ● : Ti $_3$ Hf

α -Ti および Ti $_3$ Hf のX線回折パターン

Ti $_3$ Hf のピークのうち低角より3番目と7番目のピークが単独で存在するため、以下の結果でチタン表面のTi $_3$ Hfの同定には主にこのピークを用いた。

5. 金属表面のX線回折 (図6)

- 1) いずれの試料においてもTiO $_2$ のピークが検出された。
- 2) コントロールの試料に比べて、加熱処理をした試料ではTiO $_2$ のピークの強度が小さかった。

図 6 X-ray diffraction patterns of Control, 500 H and 550 H

○ : α -Ti, ● : TiO $_2$ (Rutile), ▼ : Ti $_2$ O $_3$, ⊙ : Ti $_3$ Hf

コントロールおよび、500 H と 550 H のチタン試料表面のX線回折パターン

- 3) 550°Cの試料ではTi $_3$ Hfのピークが検出された。

IV. 考 察

チタンは882°Cに変態点を持ち、この温度において稠密六方晶の α 相から体心立方晶の β 相に同素変態するため大きな体積変化を生じる。また、高温においてチタン表面に厚い酸化物を生じ、この酸化膜がチタン表面から容易に

剥離してしまうことより、従来の焼付用陶材の焼成温度がチタンに適用できない。またチタンの熱膨張係数は小さく、従来の陶材を使用することはできない。そこで、近年チタン焼付専用の低温焼成陶材が各社より市販されている。

通常、チタンに陶材を焼成する際に、チタン表面の酸化物の除去と機械的嵌合を付与するという目的で、チタン表面にサンドブラストを行っている。また、ボンディング剤やボンディング陶材を用いる陶材システムも最近市販されている⁷⁾。しかしながら本研究においてはそれらのボンディング剤などを用いず、機械的嵌合による接合ではなく、チタンと陶材の化学的な接合による真の接合強度を測定するために、チタンの表面を鏡面状態になるまで研磨した。また、チタンは高温において種々の元素との反応性に富むため、鑄造の際に埋没材の成分と反応し、チタン表面に化合物を生成してしまい、表面に化合物が存在する状態で陶材を接合させたとしても、チタンと陶材の直接的な接合を検討することができない。そこで今回は、鑄造によるチタン表面の反応層の影響を除外するためにチタン試料は鑄造したものではなく、あえて加工したものを使用した。予備実験として本実験で用いた VITA 社製の陶材以外に、3 社のチタン用の陶材に関しても接合強度を測定しようとしたが、いずれの陶材もサンドブラストした面には接合するが、鏡面状態の面には接合しなかった。そのため今回の実験では、VITA 社製の陶材のみについて検討した。

水素雰囲気中にて 500°C で加熱処理した試料群の強度は、Ni-Cr 合金を用いた試料群には及ばなかったものの、コントロール群に比較して約 2 倍の接合強度を示し、サンドブラスト処理などによって機械的な接合をも期待できる条件下では、臨床的に問題のない強度を得られる可能性が示唆された。

Ti₂Ni₃ 層が最も薄いと考えられる 450°C 処理群では、Ti₂Ni₃ 生成量が少なすぎ、焼成時のチタン酸化物生成の抑制が不十分となり、接合強度が改善されなかったと推察される。一方、最も厚い Ti₂Ni₃ 層をもつ 550°C 処理では、Ti₂Ni₃ 生成量が多すぎ、焼成後もかなり多量の Ti₂Ni₃ が残り、接合を著しく阻害したと思われる。接合強度を改善するためには、この層の厚さを至適な厚さに制御する必要があることが明らかとなった。

チタンと陶材との界面に陶材の成分である Al, K, Si 等が界面に凝集したとの報告があるが⁸⁻¹⁰⁾、今回の XMA による元素分析においてはその傾向を認められなかった。

高温においてチタン表面に過剰に生成されるチタン酸化物を抑制するために、陶材の焼成温度を低くしたり、焼成時の雰囲気を Ar 雰囲気にしたり¹¹⁾、真空度を上げたりという試みがなされてきた。またそれとは逆に陶材焼成前のチタンに大気中でのディギャッシングを推奨するメーカーもある¹²⁾。このように、チタンと陶材の界面の酸化物につ

いては賛否両論があるが、今回の研究結果より、チタン陶材焼付冠において界面の酸化層を抑制することにより接合強度が向上しており、酸化層が接合に悪影響を及ぼすという説¹³⁾を支持している。さらに、チタン表面を鏡面に研磨し、機械的嵌合力を発揮できない状態においても、チタンと陶材がある程度の接合強度を有したことは、チタンと陶材中の成分とが化学的に接合しているという根拠になると考えられる。しかし、チタンと陶材の界面の元素分析では陶材成分の凝集は認められなかったという結果より、界面における反応はごくわずかなものであることが予想される。さらに詳細な検討が必要である。

またチタンは水素吸蔵金属として有名であり、水素を大量に吸蔵することによって、金属の機械的性質は極端に劣るようになる。この水素吸蔵量は温度と時間に大きく左右される。しかし 650°C 以上に加熱することにより脱水素は容易であり、陶材の焼成温度 (800°C) では脱水素は確実に起こっていると思われる。この研究においては水素との反応層はごく表層のみに限定することが必要であり、その反応層は陶材焼成時に酸化されすべての水素が消費されなければならないので、厚みのコントロールが非常に困難である。今後、熱処理の温度、係留時間、昇温速度について詳細に検討し、臨床应用到に適した条件を模索する予定である。

V. 結 論

1. 水素雰囲気中にて 500°C まで加熱処理を施した Ti と陶材との接合強度は、コントロール群に比較して約 2 倍の強度であり、0.1% の危険率で有意な差があった。一方、450°C で処理した試料群の接合強度は平均値ではコントロールを上回ったが、有意差はなかった。しかしながら 550°C で処理した試料群では接合強度は低く、測定不能であった。

2. コントロールの試料では陶材と金属の界面は明らかに接合していなかったが、500°C で処理した試料では陶材と金属は密に接合しており、界面に約 1 μm の反応層が観察された。

3. コントロール、水素雰囲気中に 500°C で処理した試料ともに、界面における成分元素の凝集は認められなかった。

4. 金属表面の X 線回折では、いずれの試料においても TiO₂ のピークが検出されたが、コントロールの試料に比べて、加熱処理をした試料では TiO₂ のピークの強度が小さかった。また、550°C の試料では Ti₂Ni₃ のピークが検出された。

5. チタンと陶材の良好な接合を得るためには界面におけるチタンの酸化物生成の抑制が必要であると考えられた。しかし、チタンと陶材の界面に還元層が陶材焼成後も

残存すると、逆に接合強度を低下させる可能性があると考えられた。

本論文の要旨は第94回日本補綴歯科学会学術大会（1995年10月27日、倉敷市）にて発表した。

本研究は平成7年度文部省科学研究費補助金（課題番号：07771858）によった。

文 献

- 1) Taira M, Moser JB, Greener EH. Studies of Ti alloys for dental castings. *Dent Mater* 5: 45-50, 1989.
- 2) Boening KW, Walter MH, Reppel PD. Non-cast titanium restorations in fixed prosthodontics. *J Oral Rehabil* 19: 281-287, 1992.
- 3) Könönen M, Kivilahti J. Bonding of low-fusing dental porcelain to commercially pure titanium. *J Biomed Mater Res* 28: 1027-1035, 1994.
- 4) 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.
- 5) 中里隆志, 小田 豊, 住井俊夫: Tiと市販陶材の焼付強度について. 歯材器 12・特別号: 198-199, 1993.
- 6) 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—種々の焼付用合金について—. 補綴誌 35: 457-468, 1991.
- 7) 本村一朗. チタンの表面性状が陶材との焼付強さに及ぼす影響. 補綴誌 39: 590-600, 1995.
- 8) 堀 隆夫, 大川昭治, 近藤清一郎ほか. チタン焼付用陶材とチタンとの接合界面のXPSによる解析. 歯材器 12・特別号: 226-227, 1993.
- 9) 長山克也, 泉 俊郎, 菊井徹哉ほか. チタンと陶材の焼付けに関する研究—チタン表面および焼付け界面のEPMA, ESCA等による分析—. 歯材器 12・特別号: 224-225, 1993.
- 10) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか. チタンと焼付け陶材の界面反応生成物について. 歯材器 11・特別号: 60-61, 1992.
- 11) 本村一朗, 高橋英和, 西村文夫ほか. アルゴン雰囲気焼成炉を用いたチタンと陶材の焼付けに関する研究. 第9回歯科チタン研究会講演抄録集: 57, 1996.
- 12) Adachi M, Mackert JR Jr, Parry EE. Oxide adherence and bonding to titanium and Ti-6 Al-4 V alloy. *J Dent Res* 69: 1230-1235, 1990.
- 13) Kimura H, Horng C-J, Okazaki M et al. Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. *Dent Mater J* 9: 91-99, 1990.