総 説

チタン鑄造の問題点

玉置 幸道 宮崎 隆

Problems on Titanium Castings for Clinical Use

Yukimichi Tamaki and Takashi Miyazaki

Abstract : Although titanium has been a popular metal in dentistry, it was not actively applied in the clinic. Some of the reason were most importantly a hardened layer formed on the casting surface with a reaction between mold material and molten titanium that had different physical and chemical properties than titanium. Moreover, fit of prostheses is lost due to the removal of the reacted layer. On the other hand, internal defects are often observed by X-ray photography of titanium castings. Bubble-like defects formed by gas inclusion will lead to worse durability.

In order to obtain sound titanium castings, it is important to maintain surface transcription with high quality during the casting procedure and decrease casting error. A new investment may be a key to success. A development of titanium alloy seemed to be effective as prosthetic materials.

Key words : titanium, investment, reacted layer, porosity, mechanical property, titanium alloy

1. はじめに

チタンは、人類の長い歴史のなかで実用化されてわずか50年という非常に新しい金属である。耐食性が良く、合金化により高い比強度を有するので、航空宇宙関係や化学工業を始め、厳しい環境下での構造材料として使用実績が高いばかりか、近年は生体に対する為害作用の無い金属として、スポーツ、装飾品、医療福祉の分野でも利用が進みつつある¹⁻⁴⁾。

また、歯科領域においてはインプラント材料として数十年の使用実績があり、さらに一般補綴材料としても、合金に匹敵する耐食性を有すること、アレルギーなどの為害性がないこと、いわゆる純チタンの機械的強度がタイプ別合金に相当することなどの理由で、広範な臨床応用が期待されてきた^{5,6)}。

チタンの特性は生体材料・補綴材料として望ましいものであるが、一方で、高温できわめて反応性に富むため、歯科における金属技工に欠かせない鑄造加工法の適用が難し

く、これが補綴臨床導入への最大の難関であった。しかし、今日に至るまでの鑄造技術の急速な進歩や器材の開発(表1, 2)により、臨床使用に耐えうるチタン補綴物が製作できるまでに改善されてきている。この間の鑄造技術の進歩については、国際歯科材料会議、チタンの歯科利用に関する国際会議、日本歯科理工学会、および歯科チタン研究会などのシンポジウムで討論され、成書、文献などにも多くの情報が記載されている⁷⁻¹⁵⁾。

チタンに期待された臨床応用は、デンチャー系とクラウンブリッジ系に大別されるが、特にクラウンブリッジ系の臨床応用が、わが国においてはいまだに遅れている現状にある。これは、わが国の臨床で多用されている金銀パラジウム合金の存在も大きく影響していると考えられるが、鑄造体の品質に対する評価が定まっていないことも理由の1つにあげられる。そこで本稿では、現時点におけるチタン鑄造体の品質を中心にチタン鑄造の問題点と進歩をまとめてみたい。

2. チタン鑄造の問題点

歯科精密鑄造においては、図1に示すように、別途作製したワックス原型を埋没、焼却することにより原型形状を

転写した鑄型内空洞に、選択したインゴットを融解、鑄込み、凝固させ、原型形状を再現した鑄造体を得る。このように鑄造技術は、1) ワックス、鑄型、鑄造体への一連の形状転写、2) インゴットの融解と鑄込み、からなるが、この過程になんらかの障害が起こった場合には、鑄造そのものの失敗を招くか、あるいは適合性や機械的特性に不備が生じてしまう^{4,16)}。

チタンは、融点が $1,670^{\circ}\text{C}$ と従来の高融点のコバルトクロム合金よりもはるかに高いばかりか、高温で特に酸素との親和性が大きく活性が高いので、従来の高融合金用の鑄造機(ルツボを利用した高周波融解鑄造機)や埋没材を使用したのでは、適正な鑄造が行われなかった^{17,18)}。そこで、過去20年の間、チタン鑄造が可能な鑄造機の開発や埋没材の改良、開発が大学、企業、技工所で精力的に進められてきた¹⁹⁻³²⁾。

以下、チタン鑄造の問題点を鑄造体の品質の点からもう少し詳しくみてみよう。

表1 チタン鑄造機の発達

融解方法	：アーク溶解，高周波溶解
融解雰囲気	：高真空中，不活性ガス中 (Ar, He)
ルツボ	：セラミック，カーボン，銅
鑄造方法	：加圧吸引，遠心，加圧，複合型

表2 チタン鑄造機の変遷

第1世代		
Titanumer (Ohara)		Centrifugal (600 rpm)
Castmatic (Iwatani)		Gas (1~2 kgf/cm ²) / Vacuum
Cyclarc (Morita)		Gas (1~2 kgf/cm ²) / Vacuum
第2世代		
Ticast (Kobelco)		Centrifugal (3000 rpm)
Autocast (GC)		Gas (8 kgf/cm ²)
Mycast (U-Tech)		Gas (6 kgf/cm ²) / Vacuum
Vulcan (Shofu)		Centrifugal (220 rpm) / Gas (3 kgf/cm ²) / Vacuum

図1 鑄造技術の基本的概念

1. 鑄込み不足と鑄巣

通常鑄造用インゴットとして多用されている純チタン(日本工業規格の商用純チタン)は、1%に満たない極微量の酸素、窒素、炭素などを、図2のように侵入型元素として固溶しているため、液相点と固相点の溶融温度幅は非常に小さい。市販のチタン鑄造システムに採用されている鑄型の鑄造時の温度は、鑄型の種類によって室温から 800°C 程度まで多様であるが、いずれにしてもチタンの融点(約 $1,670^{\circ}\text{C}$)よりもかなり低いため、チタン溶湯は鑄型と接触した場所から瞬時に凝固が始まる。したがって、溶湯が鑄型内空洞を完全に充満する、すなわち完全な鑄込みを達成するのが難しく、大型のチタン鑄造床製作システムでは、コバルトクロム合金の鑄造床に比べて鑄造方案を非常に複雑にしなければ鑄込み不足を解消できなかった。現在では、鑄造機の進歩により単純な鑄造方案でも大型の鑄造床を鑄込むことが可能になった²⁹⁾。

一方、鑄造システムによっては完全な鑄込みを達成しても、湯の流れ方や通気性がよくない場合(図3)には、鑄造体内部にガスを巻き込んだ大きな鑄造欠陥(鑄巣)を生じることが認められた^{23,33)}。このことは、鑄造体の機械的強さに大きく影響するため、深刻な問題として受けとめられてきた。後述するように、鑄造システムのなかでも加圧

図2 固溶体の模式図

左：チタン，右：通常の歯科用合金

図3 内部欠陥の発生機序

図4 チタン鑄造体の表面反応層 (文献³⁶⁾を改変)

鑄造タイプに内部欠陥が多く発生するが、これには埋没材の通気性や溶湯の鑄型への注湯方法、鑄造圧力の掛け方・大きさ、さらに補綴物の設計など多くの要因が影響することが認められている。一般に内部欠陥は外部から判定できないので、通常、非破壊的にX線写真により評価される。現場では、これをもとに鑄造欠陥の発生を防止するために、それぞれの鑄造機と埋没材に合った鑄造方案の工夫が図られているが、完全に鑄巣の発生を防止することは難しい。

2. 表面の反応層

チタンは高温で非常に酸素との親和性が強い。そのため、各種酸化物で構成されている鑄型内に、熔融され活性の高い状態となっているチタンを注ぎ込むと界面で酸化・還元反応が起こり、チタンは酸素を取り込んで鑄造体表層に強固な反応層を形成することが工業的に認められている^{34,35)}。この層は一般にαケースと呼ばれ、チタン鑄造体の諸物性を低下させる根源となることから、一般工業界では最終製品に至るまでに完全に除去することを推奨している。

一方、一般的な歯科の高温鑄造用埋没材であるリン酸塩系埋没材は、クリストバライトや石英などのシリカ(SiO₂)を耐火骨材に、そして結合材としてリン酸塩を利用しているが、これら耐火骨材と結合材はチタン溶湯に分解され、鑄造体表層にαケースを含んだ複雑な多層構造の反応層を生成することが認められている³⁶⁾(図4)。この層は、鑄造体の機械的特性および耐食性を低下させ³⁷⁻⁴⁶⁾、さらに陶材前装などの技工にも不利になる。

反応層の厚さは鑄造体の寸法、埋没材の種類、鑄造温度などの影響を受けるが、50~200 μmに及ぶとされている。この層は、サンドブラスト処理、機械的な工具を用いた研磨、酸を用いた化学研磨などにより除去されるが、外部からの目視で反応層を判別できないため完全に除去するのが難しいこと、さらに歯科精密鑄造では鑄放しの状態で適合性を得るようにしているため、厚い反応層を除去すると適合性に悪影響を及ぼすなどの問題点が生じる。反応層を極力なくすことだけを考えると、鑄造時の凝固反応を早く終結させればよいわけであるから鑄型温度は低いほど好

図5 シリカを含んだ埋没材で製作したチタン鑄造体

ましいのであるが、そうすると満足いく鑄込みが達成できないかもしれないので、理想的にはチタン溶湯と反応性の低い鑄型の使用が効果的である。このような観点から、後述するようにチタン専用の埋没材の開発が精力的に進められてきたが、操作性との兼ね合いでいまだに反応性を犠牲にした埋没材も使用されている。

3. 適合性

1) 表面性状

もともと反応層は、チタンと酸化物との間での激しい反応によって生じた層であるから、他の歯科用合金と比べると鑄造後に鑄型から鑄造体を割り出したときの型離れはよくなく、鑄造体鑄放し表層は非常に粗面となることが多い。特に、シリカを基材とした鑄型を使用すると鑄型材が鑄造体を包み込むように焼き付き、それを除去しないことには鑄造の成否が判定できないこともある(図5)。そうすると、適合に関係のある内面に対してもサンドブラスト処理を行うことになり、切削性の高い砂を使って強圧で行われるような場合には、鑄造体自身も部分的に除去加工を受け、また変形を被る可能性が高い^{47,48)}。

クラウン・ブリッジに適用する場合は、シャープなマージン先端を再現することが望まれるが、市販の鑄造システムから作製されたチタン鑄造冠では不十分な結果が得られている⁴⁹⁾。したがって、精密鑄造の要件の1つである良好な細部再現性を得るためには、緻密で反応性の低い鑄型と、良好な鑄込みを得るための高い鑄造圧の付与が必要になる。

2) 鑄造収縮の補償

従来、歯科鑄造では金属の鑄造収縮を鑄型の硬化時および加熱時の膨張で補償し、適合性を回復してきた。チタンは融点は高いが熱膨張係数が小さいため、コバルトクロム合金よりも鑄造収縮量は小さい。

チタン鑄造の実用化は鑄造床から進められてきた経緯が

ある。耐火模型や外埋没の操作性、そして完全な鑄込みを達成することに主眼が置かれたため、鑄型自身の膨張を利用するよりも耐火模型を二次的に膨張させる方法などを工夫して適合性を回復する方法もとられた³⁰⁾。その後、多くの鑄造システムが開発され、それぞれ研磨工程も含めて臨牀的に許容できる適合性の鑄造床が作製できるようになったが、それぞれの埋没材の硬化時および加熱時の膨張量の値には大きな開きがあり、チタンの鑄造収縮を補償するのに適した埋没材の膨張量がどの程度なのかについては、いまだ結論が得られていない。また、リン酸塩系ではなく、結合材に工夫を凝らした専用埋没材では、埋没後に電気炉で焼却を始める時期により膨張に差が生じるとか、あるいは測定機器や試験片のサイズにより埋没材の加熱膨張の計測値に差が認められるなど、いまだ不明な点が多いのも事実であり⁵⁰⁻⁵²⁾、鑄造によるチタンの寸法変化を一層不透明なものにしている。

今後、チタンをクラウン・ブリッジ領域へ利用するためには、鑄造収縮の補償についてさらに解明する必要がある。そのためにも埋没材の物性（安定性、強度、硬化時および加熱時の寸法変化）が重要になる。

3. 鑄造機の進歩

鑄造を金属側からみると、1) インゴットの融解、2) 溶湯の鑄型への注湯、3) 溶湯の鑄型内部への鑄込み、の3段階に分けられる。これらの機構を組み込んだ専用鑄造機がチタン鑄造用に開発された^{7,8)}。

高融点のインゴットを融解するには、高周波融解、アーク融解、電子ビーム融解などがある。チタンはセラミックルツボとも反応性に富むため、グラファイトや銅のルツボを電極にしたアーク融解が主流になっている。また、チタンは融解中に周りの酸素と反応しやすいので、高真空中あるいは不活性ガス中の雰囲気で行う。

溶湯の鑄型への注湯は、圧力の付与とともに、鑄造性や鑄造欠陥の発生に影響する。特にガス加圧鑄造タイプで

は、この影響が大きく、各鑄造機でルツボの形状や傾注方法について工夫が凝らされた³¹⁾。

圧力の付与の方法は、ガスによる加圧（吸引を併用）と遠心力を利用する方法があり、チタン用鑄造機でも両方のタイプが市販されている。チタン用鑄造機の特徴や性能については紙面の制約上、成書や文献を参照されたい。

実用性からみると、チタン鑄造では失敗をなくすることが第一条件であり、そのためには両タイプの鑄造機とも改善すべき点があった。加圧型鑄造機では、アーク融解されたチタン溶湯のルツボ面への落下様式、圧力の大小、溶湯に圧力を掛けるタイミングなどが^{53,54)}、また、遠心型鑄造機では、初期の圧力を高める工夫、鑄造方案の工夫などが課題であった。現在では加圧型では傾注ルツボの使用と高いガス圧による確率の高い鑄造が可能となり（図6）、また遠心型では、鑄込み前に先行して鑄型を高速回転させる（図7）など、大幅な進歩がみられる。チタン専用の鑄造機の開発は最近落ち着いたようで、加圧型および遠心型ともに鑄造圧の大きい鑄造機では、大型の鑄造床も単純な鑄造方案で鑄込み不足なく鑄造することが可能である。

4. 湯流れと鑄造欠陥の解析

内部鑄造欠陥のない鑄造体の作製には、鑄造システムに応じた湯流れの解析が必要になる。チタンの代表的な鑄造欠陥である球状の鑄巣発生についてはいろいろな作用機序が考えられる。鑄造圧力の強弱、チタン溶湯と埋没材の濡れの良し悪し、鑄型の通気性の影響、スプルーの本数や太さなどについては個別に実験が重ねられ、一応の見解が出ている。しかし、チタン鑄造ではさまざまなシステムが開発されているため、器材が異なる場合にはその考え方を全く当てはめることができなくなる場合もある。

近年、X線微小分析の標的要素としてパラジウムを湯道に設置し、鑄造体内部の分布からチタン溶湯がどのように鑄型内部の空隙を埋めていくかに関する一連の研究が行われ、鑄造圧の付与方法や鑄造方案の違いに沿って、チタン

図6 全方向加圧型鑄造機の機構

図7 特殊な遠心型鑄造機の機構

溶湯の湯流れが大きく異なることが解明され、鑄造欠陥の防止にも期待されている⁵⁵⁻⁵⁹⁾。

5. 埋没材の進歩

1. 従来型リン酸塩系埋没材の取捨

一般に歯科鑄造用埋没材は、耐火骨材と結合材から構成される。耐火骨材としては、クリストパライトや石英に代表されるシリカが用いられてきた。結合材としては、石こうとリン酸塩が一般的であり、高融点の金属材料（焼付用貴金属系合金、非貴金属系合金）に対しては後者が用いられる。当然、チタンに対してもシリカを耐火骨材にしたリン酸塩系埋没材の使用が当初試みられた。しかし、シリカはチタンと激しく反応し、前述の反応層を生成する³⁶⁾。さらに昇温によって変化していく結合材のリン酸塩（ピロリン酸マグネシウム、第3リン酸マグネシウム）もチタン溶湯に触れると分解され、反応層を生成する。そこで、チタン溶湯に対してより安定な埋没材を目標に、従来のリン酸塩系埋没材の改良^{25,26,60-62)}、さらには、新規の耐火骨材や結合材の導入など活発な研究開発が行われてきた^{9,19,27,28,32)}。

表3に示すように、現在市販されているチタン鑄造用埋没材は大きくシリカ基材のリン酸塩系と非シリカ・非リン酸塩系に大別できる。何とか従来型の高温鑄造用埋没材を使用するために、粉末粒度配合や焼却温度を変化させた

り、チタンを早く凝固させ鑄型との反応を抑制するために、鑄型を室温まで冷却してから鑄造するなどの工夫がなされている。それでも焼き付きをなくすことはできず、表面の色調は黒色になる。この表面については、二次的な研磨工程を経て金属光沢の最終仕上げが行われるが、これでは歯科精密鑄造と呼ばれるにふさわしい補綴物の製作には大きなマイナスとなることは明らかである。

2. 新たなチタン専用埋没材の開発

90年代初め頃、シリカに代わる耐火骨材と、リン酸塩でない結合材からなる埋没材が開発され、チタン鑄造用として市販された（セレベストCB：セレック、チタベストCB：モリタ）。この鑄型から得られるチタン鑄造体は、型離れが良く鑄造体自体も黒変しないため、チタンの酸化の度合いがきわめて低い、すなわち、チタン溶湯に対して非常に安定な鑄型であることが理解できる。そのため、今まで鑄造後に必須とされてきたサンドブラスト処理も本来の砂落としという概念ではなく、あくまで表面を一層整えるという目的で行われ、場合によっては省略しても差し支えないこともある。それほど鑄造後の表面性状は良好であり、曇ったシルバー色を呈しているため、外観からも製作物全体のイメージがつかみやすい。

しかし、問題もある。1つは操作性に劣ることである。従来型の石膏系、リン酸塩系埋没材に慣れ親しんでいると、これら新規の埋没材は結合材の性格上硬化に時間がかかる（約1時間程度）ことや、流動性が多少悪いことは否めない。さらに、シリカのように比較的低温で相変態に基づき耐火骨材自体が膨張していくのに比べると、これらの埋没材の膨張機構は高温での反応生成物や添加膨張剤の作用によるため再現性という観点からも分が悪い（図8、9）。例えば鑄型は熱伝導が悪いので、ファーンズ内での鑄型の配置によっては、内部まで反応が十分に進行しないケースも考えられるし、添加膨張剤に関してはその割合が数%と小さく、鑄型内で均等に分布しないと均一に鑄型を膨張させることが難しくなる可能性がある。これらは、同

表3 市販チタン専用埋没材の組織

埋没材	耐火骨材	結合剤
Cr-Br 用		
Titavest CB	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , MgO	非リン酸塩
T-invest C & B	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	リン酸塩
Selevest CB	ZrO ₂ , MgO	非リン酸塩
義歯用		
Titavest ME, MZ	Al ₂ O ₃ , MgAl ₂ O ₄ , MgO	非リン酸塩
T-invest	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Li ₂ O	リン酸塩
Selevest SD, D	ZrO ₂ , MgO	非リン酸塩

図8 チタン用各種埋没材の加熱膨張曲線
(1) 化合物合成型

図9 チタン用各種埋没材の加熱膨張曲線
(2) 従来型、添加膨張型

図 10 各種鑄造システムによるチタン鑄造体の引張強さ (文献⁶⁴⁾より引用)

図 11 各種鑄造システムによるチタン鑄造体の伸び (文献⁶⁴⁾より引用)

じ埋没材の加熱膨張をさまざまな研究機関で計測した場合、その値が大きく異なってしまうという報告からも明らかである⁵⁰⁻⁵²⁾。また、一般的にこれらの埋没材は酸化物の純度が高く、しかも添加物にも高価なものが含まれているため従来の歯科用埋没材に比較して価格が非常に高く、補綴物を製作するコストを押し上げているものと思われる。

3. 市販チタン専用埋没材を用いたチタン鑄造体の評価

市販のあるいは研究開発中の埋没材から作製された鑄造体の特性については多くの研究報告がある。

鑄造体の機械的性質については、硬さ、耐力、および引張強さ (図 10) とともに、いずれの鑄造システムを用いた場合でもインゴットのそれらと異なる傾向である。また、鑄造体の伸びについてはインゴットよりも大幅に低下し、図 11 のように各システム間でも大きな差が認められている^{63,64)}。これは、一般的に融解雰囲気中および溶湯と鑄型との反応の際に溶湯自体が酸素などのガスを固溶して硬さと強さが増大し、加えて鑄型との反応により生じた反応層の生成により伸びが低下したと考えられる。サンドブラストなどの後処理を施した試験片については、システム間に大きな差が認められなくなる。それでも、システムによっては内部鑄造欠陥や反応層の厚さのバラツキにより、試験片間の物性値に大きなバラツキを生じる場合があり、このような信頼性の欠如が現在のチタン鑄造体の問題点であるといえる。現実の鑄造体では、単純な形状の試験片よりも内部鑄造欠陥の発生頻度が大きく、また反応層の均一な除去も難しいため、機械的性質の再現性を高めるためには内部鑄造欠陥を防止する鑄造方案の確立と、反応層の生成を極力抑える埋没材の使用や鑄造条件の採用が必要になる。

適合性に関してもシステム間を比較した同じような実験報告がある。小田ら⁵²⁾は、4種類の代表的な市販クラウン・ブリッジ用埋没材を用いて MOD 窩洞に対する適合性を比較したところ、いずれの鑄造体も小さく良好な適合を獲得するためには埋没材の改良が必須であるとしている。また、鶴田⁴⁹⁾らは加圧タイプの鑄造機による異なる 6 種類の埋没材から得られた ADA 規格に準じたフルクラウンの

適合性試験から、リングレス埋没やサンドブラスト処理により適合性が向上すること、メーカー指定の条件ではなく、鑄型温度を変更することにより良好な適合が得られることなどを明らかにしている。

筆者らは、10 年前に当時クラウンブリッジ用に商品化された埋没材を用いて、臨床形態の支台歯に対する適合性をタイプ III 金合金と比較した⁶⁵⁾。その結果、図 12~15 に示すように、チタン鑄造冠のセメント被膜厚さは臨床的に許容できる範囲内ではあったが、図 13 の金合金の適合に比べて劣っていた。同じ埋没材を用いて ADA 規格の MOD 金型を用いて適合性を評価したところ、膨張量の小さい埋没材からは過小の鑄造冠が、そして膨張量の大きい鑄造冠からは過大な鑄造冠が得られ、チタン鑄造冠においても適合性に埋没材の膨張量が影響していることが認められた⁶⁶⁻⁶⁸⁾。

一方、チタン鑄造体の適合性に関してはまだ見解が分かれていることも事実であり、都賀谷ら⁶⁹⁾は埋没材によっては通常の鑄造収縮の補償という概念がチタンに関しては適用しないことを報告している。チタンと鑄型の反応性が鑄型内での溶湯の自由な収縮を抑制することや、後処理や研磨の影響も無視できない。

筆者らは、現状入手できる耐火骨材のなかで最もチタンに対して安定性の高いカルシアを歯科用埋没材として応用する研究を行い¹⁰⁾、膨張剤の添加量を増加してカルシア鑄型全体の膨張量を大きくすると、それにつれてチタン鑄造冠の適合性が良くなることを見出した¹⁹⁾。膨張剤配合により鑄型の膨張を得る方法は、前述のように再現性で問題が残るが、このモデルでは鑄型の膨張量が約 1.5% のときに、MOD 金型に内側性、外側性ともに良好な適合を示していた (図 16)。カルシアでは鑄型材の焼き付きを全く無視できるため、鑄造収縮の補償という概念からは、クリストバライト埋没材と貴金属合金の鑄造の考え方に近い。したがって、チタンにおいても安定な埋没材を使用して膨張量を制御すれば、貴金属系合金と同等の適合性は得られると考える。

図 12 支台形態とセメント層の計測部位

図 13 金合金鑄造冠のセメント皮膜厚さ

図 14 チタベストCBを用いたチタン鑄造冠のセメント皮膜厚さ

6. 鑄造用インゴット

鑄造技術では、ワックス原型を忠実に金属材料で再現することが肝要であるが、用途に応じて選択したインゴットの物性が鑄造体に再現されることも必要になる。金合金については、よく知られているように鑄造用に組成と物性が規格化され、用途に応じて選択ができるようになっている。鑄造用合金は鑄造性を向上する目的で、あるいは結晶粒を微細化して、物理・化学的性質に幅を持たせる目的で種々の金属元素が配合されている。

一方、チタンにおいても商用純チタンの板材や棒材について（鑄造の用途ではなく）、JIS, ASTMなどで組成と物性が表4のように1種から4種まで制定されている。これまでのチタン鑄造では、これらの棒材を切断してインゴットに利用してきた。そして、このような規格で制定された板材や棒材の硬さや強さが、歯科用のタイプ別鑄造用金合金の物性値に酷似していることが、チタンが修復・補綴材料として適当であるという根拠になった。しかし、これはあくまでも鑄造前のインゴットの物性であり、融解中

図 15 CaOを用いたチタン鑄造冠のセメント皮膜厚さ
(図12～15は文献¹³⁾を改変)

図 16 MODとクラウン型による埋没材の膨張量と適合性との関係

表 4 チタンの機械的性質 (JIS)

Grade	H	O	N	Fe	Ti
1	<0.015	<0.15	<0.05	<0.20	Bal.
2	<0.015	<0.20	<0.05	<0.25	Bal.
3	<0.015	<0.30	<0.07	<0.30	Bal.
4	<0.015	<0.40	<0.07	<0.50	Bal.

Grade	引張強さ (MPa)	伸び (%)	硬さ (Hv)
1	275~412	>27	>100
2	343~510	>23	>110
3	481~618	>18	>150
4	550~750	>15	>180

に酸素などのガスを固溶する、あるいは埋没材と反応して反応層を生成すると、硬さや強さは増大するが伸びが低下してしまう（図17）。問題は、鑄造システム（特に使用する埋没材や鑄造条件）や後処理の工程により、同じインゴットを使用しても鑄造体の物性に大きなバラツキが生じることである。チタン鑄造体を手にした技工士や歯科医師が、ある場合はチタンはコバルトクロム合金よりも硬いと感じ、ある場合はコバルトクロム合金よりも軟らかくてたわみやすいと感じるのも、その条件では真実なのである（図18）。

近年チタンにおいても、これまでの鑄造用合金の開発の

図 17 酸素固溶によるチタンの機械的性質の変化
(文献¹³⁾より引用)

ように、他の成分を配合し合金化することにより、融点を下げて鑄造性を向上する試み、あるいは強度を向上する試みが研究されてきた⁷⁰⁻⁷⁵⁾。チタンを歯科領域を含めた生体に適用する利点は、高い耐食性、安全性、そして生体親和性である。筆者らはこれらを犠牲にしてまでも、鑄造性を改善するためにあえて合金化する必要性は低いと考えている。したがって、鑄造の難易度は高いが、あえて純チタンの鑄造で再現性の高い鑄造体を作製する技術の確立が、重要であると考えている。これまでのチタン鑄造の研究開発により、鑄造機の進歩はチタンの融解・鑄込みを容易にした。再現性の高い品質の高い鑄造体を作製する鍵は、埋没材にあるといっても過言ではない。

一方、鑄造技術が向上し、鑄造体にインゴットの物性が再現されるようになってくると、純チタンでは用途によっては強度が十分でないこともわかってきた。チタンの一般産業界での利用の歴史のなかで、強度の必要な構造材料として Ti-6 Al-4 V 合金が多用されてきた。しかし、組成中のバナジウムの細胞毒性が問題視され、生体材料としてバナジウムを含まない高強度チタン合金の開発が国内外で活発に行われるようになり、最近では歯科鑄造用として Ti-6 Al-7 Nb 合金が開発された^{76,77)}。これは純チタンよりも硬さ、耐力、引張強さはるかに大きく金属床にふさわしい物性を有している。鑄造技術が確立したことを前提にするならば、今後用途に応じた物性を有し、かつチタンの耐食性と安全性を兼ね備えた合金の開発は有用であろう。

7. 周辺技術

現在、歯科技工の分野では金属の成形・加工に鑄造を多用し、接合技術として鋳付けを利用し、最終仕上げまでに機械的な研磨、化学研磨、電解研磨などいろいろな方法を用いている⁷⁸⁾。金合金ではこれらの周辺技術の習得も容易

図 18 曲げ強さにおける表面反応層の影響

であったが、クロム系合金、チタンでは難しい。

チタンの鋳付けは、酸化を防止するために不活性ガス雰囲気中で赤外線加熱炉を利用して行われるが⁷⁹⁾、ニッケルや銅を配合した鋳を使用するので、高い安全性を期待してチタンを選択するユーザーの主旨に反する結果となってしまうかもしれない。そこで、鋳を使用しない溶接が注目され、レーザ溶接が実用化されている^{80,81)}。

チタンは活性が高いので、機械的な研削性は芳しくなく、工業界でも難削材料にあげられている。歯科技工の現場では、鑄造体の表面状態が各システムで異なっていることもあり、これまでチタンの研磨性に関する評価がバラバラであった。最近チタンの研磨に関する研究が進められ、コバルトクロム合金と同程度の操作性が達成できるようになっている。

一般に金属補綴物に審美修復を施すためには、金属表面に陶材やコンジットレジンの前装する方法が行われるが、チタンに陶材を焼き付けるには従来の陶材よりも熱膨張係数が小さく、また焼成温度が 700°C 程度の低溶陶材が必要になる⁸²⁾。また、良好な接合をするためには鑄造体表層の反応層を除去する必要があることも忘れてはならない。一方、チタンは近年開発が盛んな機能性の接着性モノマーに対する接着性が良好であるため、リテンションピーズを用いない前装が可能である^{83,84)}など、チタンに対するコンジットレジンの前装は、今後最も期待できる分野である。

8. おわりに

チタンには軽くて生体親和性に優れるなど優れた特性があるにもかかわらず、インプラント領域を除いて一般補綴臨床で普及が遅れている原因がどこにあるかを、「鑄造の問題点」から追及するようというのが編集委員会からの依頼であった。

これまで、歯科では修復・補綴用金属材料として、耐食性（安全性）、機械的強度、操作性（鑄造性、研磨性）な

どの諸特性を兼ね備えた高カラット金合金を最適金属材料と位置づけていたが、価格が高い故に経済性を優先し、他の特性を犠牲にしたいわゆる代用合金を臨床使用してきた経緯がある。

チタンが補綴材料として、特に欧州において十数年前から期待された背景には、当時金合金の代用合金として世界中で使用された、ニッケルクロム合金の生体安全性に対する懸念から、より安全性の高い代用合金に移行したいという需要があった。ニッケルクロム合金においては、低価格と良好な機械的性質が採用の基準になったが、貴金属系合金に比べるとはるかに操作性が悪く、現場の歯科技工士は臨床使用に耐える技工物を作製するのにたいへんに苦労した。したがって、チタンは金合金の代用合金のニッケルクロム合金、あるいは先行していたコバルトクロム合金のそのまた代用合金という位置づけで、当初技工の現場では難易度の高い鑄造に挑戦しながら、目標をクロム系合金と同等の品質の鑄造体作製において文字どおり悪戦苦闘してきた。

この 10 数年間における鑄造技術のハードおよびソフトの進歩、さらにはインプラント材料の生体適合性や金属とレジンの接着機構に関する研究が進み、チタンを取り巻く環境が変わってきた。すなわち、これまでの歯科材料のなかで最も鑄造難易度の高いチタンを対象に、鑄造機や埋没材をはじめとする器材の開発と、技工現場の技術革新が進められ、歯科鑄造技術そのものが格段に進歩してくると、鑄造の限界も見えるようになってきた。一方で生体材料としてのチタンに関して膨大な研究が行われ、チタンの骨組織に対する適合性には金属チタン表面を覆っている酸化物層が影響していることが認められた^{85,86)}。同様に、表面の酸化物層の存在は接着技術の適用にも有利になる⁸⁷⁾。よく知られているように、チタンは酸素の存在する環境下で表面に不動態皮膜と呼ばれる緻密で安定な酸化チタンの薄膜を容易に生成し、かつこの薄膜の安定性がきわめて高いので、金合金に匹敵する高い耐食性を有し、これにより安全性の高い金属であると認められている。さらに、この表面構造が体液中の特定のイオンを取り込みやすいという、金合金にない特性も有しているわけである。したがって、素材の特性からいうと、チタンは、金合金の代用のニッケルクロム合金のそのまた代用という位置づけではなく、生体の一部に適用する金属として選択の第一候補にあげられる材料であると考ええる。

そこで、それでは何故チタンが補綴領域になかなか普及しないのかということになるが、筆者らは以下の 4 点をあげたい。

まず第 1 点は、チタンに限らず新素材の特徴が一般臨床家に正しく理解されるには時間がかかることである。従来の歯科理工学をはじめとする歯学教育のなかでは、金合金をはじめとする貴金属系合金を中心に教育してきたため、

金属に対してすでに持っているイメージからすると、物理的・化学的特性の異なるチタンを理解するのが難しい。最近では、筆者らの大学に限らず歯科理工学でチタンが講義され、教科書にもチタンに関して記述されるようになっていたので、時間はかかるが浸透していくと考えられる。もっとも、一般産業界のほうでチタンが身近な素材になり、時計、眼鏡、スポーツ用品など体にやさしい高級素材として認知されるようになってきたため、意外に患者からの啓蒙を受けるかも知れない。

第 2 点は、チタン鑄造は技術的に難易度が高いので、これまでは導入した技工所に限られ、また技術レベルに格差があったため鑄造体の品質にバラツキがあり、チタンの特性に注目して選択したにもかかわらず、臨床の現場で不適当の評価を受ける症例も多々あったことである。これについては本文で述べたように、特にデンチャーの作製においては従来のコバルトクロム床と同等以上のチタン床作製ができる技術水準に達しているの、今後、金属床用の素材の強化（合金化も含めて）、素材にあわせた設計、鑄造機と埋没材の特性にあわせた鑄造方案の確立などが進められれば、チタンの鑄造床への実用化の期待度は大きい。鑄造は他の加工法に比べて自由度が大きいので義歯床の製作には利点が多いが、チタンの場合は修理などにレーザ溶接などの新技術が必要になる。

第 3 点として、特にわが国においてクラウン・ブリッジ領域にチタンの利用が遅れているのは、金合金の代用合金として金銀パラジウム合金が健康保険採用の金属材料として多用されてきた背景がある。本文中で述べたように、チタンのクラウン・ブリッジへの利用を適合性の点から評価すると、臨床的に許容できるレベルには到達しているものの、信頼性を高めるにはまだ解決すべき点が残っている。このことを別にしても、インゴットの価格が安いという理由だけでは、チタンは保険採用の金銀パラジウム合金と勝負できないのは明らかである。金銀パラジウム合金は金合金よりも鑄造性や耐食性は劣るが、機械的強度が十分にあるので幅広い用途に多用されてきた。この合金がわが国の保険を中心とした歯科医療を通じて国民の健康回復に貢献してきたことは事実である。一方、口腔内で異種金属が電解液である唾液を介して接触すると電池を形成し、電気化学的に安定性の劣る金属が陽極になって金属イオンを放出することが知られている^{88,89)}。金銀パラジウム合金は金合金、コバルトクロム合金、チタンよりも安定性に劣るので、これらとの組合せで、金属イオンの溶出が起こる可能性がある。また、このところのロシアの政情不安に起因するパラジウム価格の高騰は、われわれにパラジウムもまた投機の対象になる貴金属であることを思い出させた。パラジウムの価格が金と同等になったのでは、パラジウムと金を多量に配合した金銀パラジウム合金が価格の上でも金合金の代用合金にふさわしくないのは明白である。高齢化社

会を迎えて、補綴材料も含めて生体に利用する金属材料をもう一度整理する時期にきたのではないだろうか。少なくともチタンは金銀パラジウム合金を凌駕する物性を有している。

第4点は、現在の歯科界では、金属の成形加工技術として鑄造がすべてのように一般的に考えていることである。タービンとダイヤモンド工具による歯質の高速切削、弾性印象材による精密印象と間接法による技工、そしてロストワックス法による精密鑄造、これらの材料・技術の進歩が現在の修復・補綴治療を支えてきた。そして、金合金において確立した精密鑄造技術を代用合金に対しても適用できるように技術の革新が進められてきた。本文中で述べたように、チタン鑄造技術は大いに進歩し、そのなかで鑄造技術の限界もみえてきた。患者の症例、処置内容に応じて適正な材料を選択し、その材料の特性が十分に発揮できるように材料を成形・加工して生体に適用しなくてはならないのに、成形・加工法に縛られて、材料の組成を本来の特性を犠牲にして改変したり、成形・加工の履歴により特性が低下するのでは本末転倒である。したがって、鑄造にとらわれず、材料の特性を十分に発揮できる成形・加工法を選択する必要がある。現在、金属の加工法として、鑄造以外にも切削や電気加工（放電加工、レーザ溶接）などが実用化され、CAD/CAM に総称されるようにコンピュータを利用した製作法も導入されつつある^{90,91)}。本文中で述べたように、埋没材の一層の改良により、チタンにおいても金合金と同等レベルの精密鑄造体のクラウンの作製は可能である。しかし、操作性の問題もあり、すべてを鑄造に委ねるのは得策ではないと考えられる。したがって、今後は素材の特性を考慮した上で、品質向上のために最適な加工技術を選択する方法が望ましい。

以上をまとめると、チタンを補綴領域に広く応用するためには、高齢化社会を迎えて生体に適用する材料に要求される物性をもう一度整理し、チタンの有用性を臨床家が正しく認識することと、鑄造技術の有用性と限界を理解した上で高品質の補綴物を作製するために種々の加工技術を導入できるように環境整備していくことが必要であると考えられる。本稿では鑄造技術の進歩について概説したが、技術の進歩は質量ともに著しいものがある。筆者らはチタンの補綴領域への普及について大きな希望を有している。

文 献

- 1) 井田一夫. チタンの歯科領域における利用. QE 2: 114-126, 1983
- 2) 井田一夫. 歯科用チタン, その魅力と問題点を考える. QDT 9: 20-28, 1984.
- 3) 井田一夫. チタンの性質と利用—特に生体用材料として—. DE 82: 34-39, 1987.
- 4) 三浦維四. チタンと歯科. 井田一夫, 三浦維四編, チタンの歯科利用 11-14, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 5) 平 雅之. 歯科鑄造用金属としてのチタン. QDT 13: 51-60, 1988.
- 6) 井田一夫. ここまできたチタンの歯科鑄造. QDT 13: 43-50, 1988.
- 7) 浜中人士, 土居 寿, 米山隆之. チタン鑄造機の開発状況について. QDT 14: 76-81, 1989.
- 8) 宮崎 隆. 最近のチタン鑄造機開発の研究動向. QDT 15: 984-988, 1990.
- 9) 都賀谷紀宏, 後藤秀明, 井田一夫ほか. チタンの鑄造収縮を補償するためにはどのような鑄型材を使用したらいいか. 歯科技工 14: 1241-1244, 1986.
- 10) 高橋純造. チタン鑄造用鑄型材の研究開発の動向. QDT 16: 328-330, 1991.
- 11) Hamanaka H. Titanium casting—A review of casting machines. Transactions of 2nd International Congress on Dental Materials: 89-96, 1993.
- 12) Miyazaki T. Recent advance in investment materials for titanium castings. Transaction of 2nd International Congress on Dental Materials: 107-116, 1993.
- 13) Miyazaki T. Casting of titanium: Mold materials. Proceedings of The 3rd International Symposium on Titanium in Dentistry: 31-46, 1995.
- 14) 宮崎 隆. 高品質純チタン鑄造体成功の鍵を握る鑄型材開発の動向について. 歯科技工 17: 985-1001, 1989.
- 15) 井田一夫, 竹内正敏, 都賀谷紀宏ほか. チタン合金の歯科鑄造に関する研究 (第1報) 純チタンの鑄造. 歯材器誌 37: 45-52, 1980.
- 16) 宮崎 隆, 玉置幸道. チタン用鑄造機. DE 111: 37-40, 1994.
- 17) 宮崎 隆. チタンの特性. デンタルダイヤ 18: 22-28, 1993.
- 18) 浜中人士, 土居 寿, 米山隆之ほか. 高真空鑄造機とリン酸塩系埋没材によるチタンの鑄造. 歯科技工 15: 983-990, 1987.
- 19) 宮崎 隆, 谷由美子, 玉置幸道ほか. カルシア (CaO) 系鑄型材を用いたチタン鑄造に関する研究 (第2報) 鑄型の保管法および鑄造体の適合性の改善. 歯材器 6: 633-638, 1987.
- 20) 佐藤秀樹. アーク融解・加圧吸引鑄造機の試作 1. 鑄造機の原理, 使用法並びに各種検討事項について. 日歯保誌 29: 1245-1251, 1986.
- 21) 佐藤秀樹. アーク融解・加圧吸引鑄造機の試作 2. ジルコンコーティング法による純チタン鑄造体の表面アラサと寸法精度. 日歯保誌 30: 1570-1587, 1987.
- 22) 佐藤秀樹. アーク融解・加圧吸引鑄造機の試作 3. 純チタン鑄造体の表面アラサ, 寸法精度および変形. 日歯保誌 31: 1330-1341, 1988.
- 23) 佐藤秀樹. アーク融解・加圧吸引鑄造機の試作 4. 純チタン鑄造体の内部の鑄巣. 日歯保誌 31: 1342-1357, 1988.
- 24) Takahashi J, Kimura H, Lautenschlager EP et al. Casting pure titanium into commercial phosphate-bonded SiO₂ investment molds. J Dent Res 69: 1880-1905, 1990.
- 25) 高橋純造, 岡崎正之, 木村 博. チタン鑄造用リン酸塩系埋没材. 歯材器 8(特14): 77, 1989.
- 26) 高橋純造, 岡崎正之, 木村 博. チタン鑄造用リン酸塩系埋没

- 材 (3) 石英を耐火材として. 歯材器 9(特 16):195, 1990.
- 27) 都賀谷紀宏, 鈴木政司, 井田一夫ほか. チタン鑄造用マグネシア系鑄型材に関する研究—添加 Zr 粉の酸化膨張による鑄造体の適合性の改善—. 歯材器 4:344-349, 1985.
- 28) 亙理文夫, 西村文夫, 福本良平ほか. ジルコニア基埋没材の基礎的研究. 歯材器 6:551-554, 1987.
- 29) 桑野 暁, 滑川美尋. ノンシリカリン酸塩系鑄型材の開発とこれによる純チタン鑄造床製作の現状. 歯科技工 17:1002-1014, 1989.
- 30) 北村虎雄. オハラスシステムによる純チタンの鑄造加工法. QDT 13:61-66, 1988.
- 31) 郷上 勲, 坂口 亮. チタン鑄造システムの開発. QDT 14:3-7, 1989.
- 32) 宮崎 隆, 亀山和世, 鈴木 暎ほか. チタン鑄造用アルミナ系鑄型材も物性について. 歯材器 9(特 16):12, 1990.
- 33) 都賀谷紀宏, 堤 定美, 藪上雅彦. チタンの鑄造欠陥. 井田一夫, 三浦維四編, チタンの歯科利用 84-93, 東京:クインテッセンス出版, 1988.
- 34) 亙理文夫, 西村文夫, 野本 直. チタンと酸化物耐熱材間の高温反応性に関する研究. 歯材器 7:290-301, 1988.
- 35) 亙理文夫. 歯科鑄造におけるチタンと耐熱材との高温反応性について. 歯材器 8:83-96, 1989.
- 36) 宮川 修, 塩川延洋. チタン鑄造体の表層に形成される多層構造の組織. QDT 16:233-241, 1991.
- 37) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛ほか. 鑄造チタンの表面構造と機械的性質—三点曲げ試験体の AE モニタリング—. 歯材器 9(特 15):97-98, 1990.
- 38) 和田賢一. チタン鑄造体の曲げ特性に関する研究. 歯材器 12:225-241, 1993.
- 39) 大川成剛, 渡辺孝一, 金谷 貢ほか. 鑄造雰囲気の違いによるチタン鑄造体の機械的性質. 歯材器 15:330-335, 1997.
- 40) 土居 寿, 米山隆之, 小林郁夫ほか. 歯科鑄造したチタンの 0.9% NaCl 水溶液中における腐食疲労特性. 歯材器 16:310-315, 1997.
- 41) 小田 豊, 河田英司, 吉成正雄ほか. チタンおよびチタン合金の腐食に及ぼすフッ素イオン濃度の影響. 歯材器 16:317-322, 1996.
- 42) 三村博史, 宮川行男. チタン鑄造体の電気化学的腐食挙動 第 1 報 表面研磨の程度および溶液の種類の影響. 歯材器 16:283-295, 1996.
- 43) 三村博史, 宮川行男. チタン鑄造体の電気化学的腐食挙動 第 2 報 内層部における研磨仕上処理の影響. 歯材器 16:296-305, 1996.
- 44) 米山隆之, 中野 毅, 土居 寿ほか. 鑄造したチタンの力学的性質に及ぼす試験片直径の影響. 歯材器 16:156-160, 1996.
- 45) 土居 寿, 米山隆之, 小竹雅人ほか. 歯科チタン鑄造体の機械的性質に及ぼす不純物の影響. 歯材器 10:844-849, 1991.
- 46) 土居 寿, 米山隆之, 小竹雅人ほか. リン酸塩系埋没材を用いたチタン鑄造体表面の耐食性の検討. 歯材器 11:672-678, 1992.
- 47) 藤島昭宏, 宮崎 隆, 藤島由香里ほか. チタンの表面性状に及ぼすアルミナ・サンドブラスト処理の影響. 歯材器 15:218-226, 1997.
- 48) 鶴田昌三, 小山憲一, 紀藤政司ほか. チタンの鑄造精度と鑄型材の膨張との関係. 愛院大歯誌 29:481-490, 1991.
- 49) 苗 維平, 塩沢育巳, 井上昌幸ほか. チタンによる鑄造冠辺縁の検討. 第 10 回歯科チタン研究会講演抄録集:72-73, 1997.
- 50) 根本早春, 和田美記子, 小幡清夫ほか. チタン専用マグネシア系埋没材に関する研究—熱膨張に影響を及ぼす諸条件について—. 歯材器 14(特 26):208-209, 1995.
- 51) 根本早春, 和田美記子, 小幡清夫ほか. マグネシアを主成分とするチタン専用埋没材に関する研究—熱膨張と鑄造体の適合精度との関連性—. 歯材器 16:276-282, 1996.
- 52) 小田 豊, 沈 武, 住井俊夫. チタン鑄造体の適合性に関する研究—鑄造システムの比較について—. 歯科学報 94:641-646, 1994.
- 53) 井上義久, 黒岩昭弘, 大野孝文ほか. 湯口の形態がチタンの鑄込み率に及ぼす影響. 第 9 回歯科チタン研究会講演抄録集:25-26, 1996.
- 54) 黒岩昭弘, 大野孝文, 井上義久ほか. チタン鑄造に関する研究 (その 23) 全方向加圧鑄造において閉鎖リングを用いた鑄造特性. 第 9 回歯科チタン研究会講演抄録集:27-28, 1996.
- 55) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか. 歯科精密鑄造における標識元素溶解法を用いたチタン湯流れの研究 2. 板状鑄型における湯流れと欠陥の関係. 歯材器 10:77-96, 1991.
- 56) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか. 歯科精密鑄造における標識元素溶解法を用いたチタン湯流れの研究 1. 流れの可視化の原理と単純な鑄造体への適用. 歯材器 9:623-632, 1990.
- 57) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか. チタン鑄造は本当に難しいのか?—湯流れから探る鑄造失敗の原因 2. 加圧鑄造と遠心鑄造はここが違う. 歯科技工 22:260-268, 1994.
- 58) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか. チタン湯流れに関する遠心鑄造と圧力鑄造の比較検討. 歯材器 12:496-505, 1993.
- 59) 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修ほか. チタン湯流れ模様に及ぼす流速の影響. 歯材器 11:297-307, 1992.
- 60) 奥田禮一. チタン鑄造法開発の現況. デンタルダイヤ 18:29-44, 1993.
- 61) 小正 裕, 中村茂幸, 根住正博ほか. 熱膨張抑制剤を用いたチタン鑄造—第 2 報 練和液が表面反応層に与える影響—. 補綴誌 38:303-314, 1994.
- 62) 小正 裕, 根住正博, 中村茂幸ほか. 熱膨張抑制剤を用いたチタン鑄造—第 1 報 鑄造製と寸法変化について—. 補綴誌 37:1319-1328, 1993.
- 63) 金 聖泰, 小田 豊, 住井俊夫. 歯科チタン鑄造システムの評価に関する研究—鑄造性と鑄造体の機械的性質について—. 歯科学報 94:845-857, 1994.
- 64) 長谷川二郎. 歯科における純チタンおよびチタン系合金の現況—鑄造体の機械的性質—. 歯医学誌 44:64-71, 1992.
- 65) 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性について. 歯材器 11(特 19):24-25, 1992.
- 66) 玉置幸道, 堀田康弘, 齊藤 誠ほか. チタン鑄造体の適合に関する研究. 歯材器 12(特 21):134-135, 1993.
- 67) 玉置幸道, 堀田康弘, 齊藤 誠ほか. チタン鑄造体の適合に関する研究 (第 2 報). 歯材器 13(特 23):76-77, 1994.
- 68) 高橋英和, 村上光広, 藤生貴子ほか. カルシア系鑄型材を用いたチタン鑄造冠の基礎的研究. 補綴誌 35:923-930, 1991.

- 69) 都賀谷紀宏, 堤 定美, 谷 嘉明ほか. チタン鑄造体の鑄造精度に関する研究 (II)―酸化膨張型鑄型材を用いた Ti 鑄造体の精度に影響する因子―. 歯材器 15(特 27): 158-159, 1996.
- 70) 島野偉礎轄, 加藤謙一, 泉 俊郎ほか. Ti および Zr-Ti 合金の鑄造精度. 歯材器 15(特 28): 50-51, 1996.
- 71) 加藤謙一, 泉 俊郎, 島野偉礎轄ほか. Ti-40 wt% Zr 合金の物理・化学的性質. 歯材器 16(特 29): 60, 1997.
- 72) 小林郁夫, 土居 寿, 米山隆之ほか. 歯科鑄造したチタン-ジルコニウムの力学的特性. 歯材器 14: 321-328, 1995.
- 73) 高田雄京, 奥野 攻, 中島 裕ほか. 歯科鑄造用チタン合金を目的とした Ti-Ag, Ti-Cr, Ti-Pd 合金の機械的性質と腐食挙動. 第 10 回歯科チタン研究会講演抄録集: 76-77, 1997.
- 74) 小竹雅人, 小林郁夫, 土居 寿ほか. キャストクラスプへ適用した超弾性 Ti-Ni 合金の力学的検討. 第 8 回歯科チタン研究会講演抄録集: 44-45, 1995.
- 75) 高橋俊幸, 鹿沼晶夫, 菊地聖史ほか. 高カラット金チタン系合金の歯科応用の検討. 歯材器 15(特 27): 162-163, 1996.
- 76) 中野 毅, 土居 寿, 小林郁夫ほか. Ti-6 Al-7 Nb 合金の破断伸びに及ぼす真空度の影響. 第 11 回歯科チタン研究会講演抄録集: 54-55, 1998.
- 77) 飯山賢一, 儘田浩一. T アロイタフ (Ti-6 Al-7 Nb 合金) の耐久性について. 第 11 回歯科チタン研究会講演抄録集: 56-57, 1998.
- 78) 大川成剛. チタン修復物の研磨術式について. 第 11 回歯科チタン研究会講演抄録集: 84-85, 1998.
- 79) 郷上 勲, 坂口 亮, 竹内 積. 赤外線ろう付け器の臨床―真空排気アルゴンガス置換方式チタンろう付け装置―. 浜中人士, 宮崎 隆, 仁科匠生ほか, チタンの歯科技工 181-191, 東京: クインテッセンス出版, 1993.
- 80) 三宅宗次, 末瀬一彦, 西田彰宏ほか. チタンのレーザ溶接における歯科技工への応用 第 2 報 チタン溶接における寸法変化について. 第 11 回歯科チタン研究会講演抄録集: 14-15, 1998.
- 81) 李 元植, 宮崎 隆. レーザ・電鑄・放電加工の歯科技工への応用. 日本歯科技工士会編, 歯科技工学臨床研修講座 1: 172-180, 東京: 医歯薬出版, 1998.
- 82) 坂 清子. ノリタケスーパーポーセレンタイタンについて. 浜中人士, 宮崎 隆, 仁科匠生ほか, チタンの歯科技工 151-162, 東京: クインテッセンス出版, 1993.
- 83) 吉田展也, 竹内 操, 嶋倉道郎ほか. 純チタンによるノンリテンション法硬質レジン前装冠の臨床応用に関する基礎的研究―処理条件の違いによるチタン表面の濡れ性について―. 補綴誌 40: 266-275, 1996.
- 84) 熱田 充, 松村達雄. 各種合着用セメントの特徴と最近の進歩. 補綴臨床 27: 77-86, 1994.
- 85) 塙 隆夫, 浅岡憲三. 表面改質によるチタンの活性化. 生体材料 13: 178-183, 1995.
- 86) 宮崎 隆. インプラント材料の特性―生体適合性の向上をめざして―. 歯医学誌 17: 110-113, 1998.
- 87) 大野弘機. 金属表面の化学的性状とレジンとの接着機構. 猪越重久, 日野浦 光, 安田 登編, 歯界展望別冊 わかる, できる接着 46-53, 東京: 医歯薬出版, 1997.
- 88) 宮崎 隆, 玉置幸道, 藤森伸也. 腐食を生じやすい金属. 歯科医療 9(春): 21-31, 1995.
- 89) 小玉 剛. チタン合金の生体適合性に関する基礎的研究. 口病誌 56: 263-287, 1989.
- 90) 堀田康弘, 宮崎 隆. CAD/CAM システム. 日本歯科技工士会編, 歯科技工学臨床研修講座 1. 164-171, 東京: 医歯薬出版, 1998.
- 91) 疋田一洋, 上田康夫, 内山洋一ほか. CAD/CAM による純チタンクラウンの作製. 補綴誌 36・87 回特別号: 134, 1992.