クラウン・ブリッジ領域へのチタンの応用

川添 堯彬 末瀬 一彦

Application of Titanium for Fixed Restorations

Takayoshi Kawazoe and Kazuhiko Suese

Abstract : Although titanium has been cast for over 50 years, it has only been recently that nearly precise casting has been attainable. Titanium is well known for its general biocompatibility and very low allergic potential. The difficulties with cast titanium for dental purposes include high melting temperature and high reactivity, low casting efficiency, inadequate expansion of investment, casting porosity, and difficulty in polishing this metal. Recently, improvements in processing techniques such as casting, computer-aided manufacturing, and spark erosion have made dental titanium restorations possible, and titanium is widely used in fixed restoration. It is expected that titanium will be applied to hard resin facing crown, ceramometal crown, post of the abutment tooth and machine-milled metal of CAD/CAM system. However, when titanium is applied with hard resin adhering metal and porcelain fusing metal, problems of strong oxidation of the metal surface and coarse oxidative adhesion arise. Therefore, how the treatment of titanium surface affected the adhesive strength between titanium and hard resin and the oxidation heat treatment affected the bonding strength for clinical applications were investigated. Because of fine mechanical strength and positive biologic properties of pure titanium, it is suited for the fabricated post of an endodontically-treated tooth. Since the CAD/CAM system utilizes a milling machine, casting is unnecessary ; therefore, titanium can exhibit its original properties. The CAD/CAM system copes with pure titanium in a short time, and hard resin is adhered with it or porcelain is fused to it. Conventional soldering techniques do not work in titanium because of its passivated oxide layer and high reactivity. The laser welding technique using titanium to join the sectioned ends has demonstrated less heat affect and more accuracy than the conventional soldering technique.

Key words : titanium, facing crown, prefabricated post, machine-milled metal, laser welding

はじめに

チタンが耐蝕性および生体親和性に優れた金属であることは、すでに整形外科領域におけるボンスクリューや人工関節として、さらに歯科領域においてもインプラント材料として1964年 Vent-Plant インプラント (チタン合金 Ti-6 Al-4 V) が、また、1965年 Brånemark インプラント (純チタン) が臨床応用されて以来、数多くのインプラントシステムが開発されてきたことによっても実証されている。1980年代になって、高カラット金合金の代用金属

として使用されてきた Ni-Cr 合金や Pd-Cu 合金の生体への為害性が問題になってきてからは、特に歯科用金属としてのチタンに対する要求が高まってきた。一方、機械的特性においても優れた金属であることは、クラウン・ブリッジ用修復材料として好都合でもある。特に純度の高いチタンで製作された鑄造体はビッカース硬さで110、伸び率で40%以上を示し、その物性は Type II 歯科用金合金に近似している。また、チタンに微量のパラジウムや鉄などの金属を添加することによってチタンは硬くなり、合金化されたチタンで製作した鑄造体は、硬化熱処理を行った Type IV 歯科用金合金に相当する。

このように、優れた特性を備えたチタンであるが、クラウン・ブリッジ用材料として臨床応用するためには自由自

に形態成型ができなければならない。チタンが従来の歯科用合金と同じように広く臨床応用できなかった最大の理由は、ロストワックス法によって精密鑄造できなかったことである。すなわち、チタンの溶融温度は $1,700 \pm 25^\circ\text{C}$ で歯科用合金のなかでは最も高く、融解熱源が限られたアルゴンアークのような特殊な熱源を備えた鑄造機を必要とし、鑄型材においても鑄造体とのコンタミネーションや鑄肌あれを避けるためにマグネシウム、カルシア、ジルコニアなどを主成分とする鑄型材料が必要である。さらに、チタンは常温では表層に不動態被膜を生成し安定しているが、 900°C 以上になるときわめて酸化されやすく、融解したチタンははげしく酸素と化合し、固溶酸素の量がわずかであっても機械的特性は大きく変化する。このために、真空中またはアルゴンなどの不活性ガスの雰囲気なかでの融解装置が必要となる。

近年、基礎的研究の成果によって新しいシステムによる高温鑄造機の開発、鑄型材の改良によって鑄造欠陥の防止やクラウンの適合性向上が着実に進められ、現状の鑄造システムを用いることによって純チタンによるフルキャストクラウンは、ほぼ臨床的に許容できるレベルにまで達している^{1,2)}。一方では、前歯部のみならず臼歯部においても審美的な要求が高まるなか、外観にふれる部分では金属色の排除が望まれ、一般的に口腔内において暗黒色、グレー色調のきわめて強いチタンフルキャストクラウンの存在は適切ではない。シングルクラウンの場合には、近年特に開発研究が盛んに行われているオールセラミックスやハイブリッドセラミックスの応用も可能であるが、欠損補綴処置としてのブリッジへの適用にはいささか疑問の残る現在、金属に頼らざるをえない。そこで、チタンの歯科材料としての有用性を生かすべく金属コーピングを製作し、硬質レジン、ハイブリッドセラミックスあるいはポーセレンを前装する修復方法が期待される。

1. 硬質レジン前装冠としてのチタン

従来から硬質レジンと金属とはリテンションピースを用いた機械的結合法が主たる結合様式であったが、最近では金属プライマーの開発によって化学的結合が併用できるようになってきた。化学的結合法が利用できれば、辺縁封鎖性や色調再現にとってきわめて不利なリテンションピースなどの機械的維持装置を最少限に抑えることが可能となる。チタンの鑄造術式の困難性についてはすでに述べてきたが、細かなアンダーカットが要求されるリテンションピースやリテンションパウダーを完全に再現することは、よほど鑄造技術に習熟しないと困難である。また、チタン特有の表層の反応層を考慮すると、機械的維持装置の存在は反応層の除去の妨げになり、さらにはせつかくのリテンションピースそのものの特性が脆くなり、機械的維持装置としての役割が不安定になる³⁾。そこで、チタン表面

図1 Shear bond strength of commercial bonding systems to polished c.p. Ti and alumina (MPa)
NMC: New Metacolor, CSD: Cesead, THR: Thermoresin LC II, SLX: Solidex
研磨チタン面およびアルミナ板に対する各種硬質レジンの接着強さ (MPa) (藤島ら, 1997)

の改質をコントロールし、金属プライマーを用いた硬質レジンとの化学的結合、すなわちノンリテンションテクニックが有用であると考えられる。これまでにチタンと硬質レジンの接着性についてはいくつかの報告があり、硬質レジンに接着する前処理として行うサンドブラスト処理がチタン表面に及ぼす影響について検討した藤島ら⁴⁾は、アルミナ粒径の相違によって生成されるサンドブラスト面は大きく異なり、チタン表層にはアルミナ粒子が多数陥入して存在することを観察し、アルミナ粒子の残留は硬質レジンの接着性向上に悪影響を及ぼすことを報告している(図1)。また、サンドブラストや加熱処理などの表面処理法から検討した吉田ら⁵⁾、菊池ら⁶⁾は 600°C の加熱処理でチタン表面のぬれが向上し、接着耐久性が向上したことを、さらに 600°C 熱処理でチタン酸化膜表面の水酸基量が最大になること(図2)から、チタンと硬質レジンの接着には表面酸化膜中の水酸基が密接に関係していることを示唆している。さらに、Matsumura ら⁷⁾は接着プライマーの影響について検討し、チタンの硬質レジンに対する接着性の特異性を報告している。

近年、高分子化学の急速な発展に伴って、硬質レジンの機械的特性の向上と光重合法による操作性の簡便さが確立され、クラウン・ブリッジのみならず、テレスコープ外冠における硬質レジン前装の需要がますます増加すると考えられる。したがって、今後さらにチタンと硬質レジンとの良好な接着性を得るためには、鑄造チタン表面の改質策、接着性金属プライマーの改良、あるいはオペークレジンの組成や物理的性質の向上などが課題となる。

2. 陶材焼付鑄造冠としてのチタン

チタンは、高温で六方密格子 (α タイプ) から体心立方格子 (β タイプ) へと相転移するために、熱膨張係数の

図2 Ratio of hydroxyl group on the titanium oxidized surface
チタン酸化表面の水酸基量 (菊池ら, 1998)

図3 Marginal distortion incurred during the firing cycle for each porcelain fused to metal crown
陶材焼成過程における鑄造冠辺縁部の変形量 (江ら, 1997)

不連続性や酸素拡散係数の変化などによって変態温度以上では陶材と焼付が困難であり⁸⁾、また、チタンは高温での活性が高く、酸化物生成速度が大きくなり表面に粗雑な厚い酸化膜を形成するために、チタンと陶材との焼付は難しいとされてきた。そこで、従来から用いられてきた低溶陶材を純チタンに焼付させたり⁹⁾、メタルコーピングに維持装置を付与することによって機械的にメタルと陶材との接合を試みたりする¹⁰⁾検討も行われてきたが、必ずしも満足のいく臨床成績は得られなかった。しかし、チタンは比重が小さく、高温での強度がありサグレシスタンスも大きいことから、ディギャッシング時の変形量も小さく、陶材焼成過程を通じてメタルコーピングの変形は安定しており、アズキャストの適合性が焼成後も大きく変化しない¹¹⁾(図3)。また、純チタンでは貴金属合金に比べ熱膨張ヒステリシスが小さく、加熱による鑄造組織の変化も生じにくい。このような利点を有しているために、チタンは陶材焼付用メタルとしての魅力がある。近年、焼成温度が低く、熱膨張係数をチタンに近似させた陶材が市販されるようになり、臨床応用も進められている。陶材とチタンとの安定した焼付強度を得るためにはチタンの表面性状、特に酸化膜

Specimen	Bonding porcelain	Heat treatment		Holding	
		Temperature (°C)	Speed (°C/min)	Pressure (cmHg)	Time (min)
A	—	500~800	50	74	3
B	+	No treatment	—	—	—
C	+	500~750	50	74	—
D	+	500~750	50	74	3
E	+	500~800	50	74	—
F	+	500~800	50	74	3
G	+	500~850	50	74	—
H	+	500~850	50	74	3
I*	—	700~980	55	75	5

*precious alloy

図4 Bond strength of the porcelain titanium system using the three-point bending test
各前処理条件における純チタンと陶材との焼付強さ (江ら, 1997)

の生成状態をコントロールすることはきわめて重要で、チタンを760°Cで係留するとTi₂O₃が生成され、時間とともにその量は増加することが認められている⁸⁾。そこで、前処置として行う熱処理条件、表面粗さ、焼成温度、焼成時間、真空状態などから検討され^{12~14)}、低温での加熱によって酸素濃度の低い酸化膜の生成が焼付強度向上に有効であることが示されている(図4)。また、チタン表層に築盛されるオパーク陶材やボンディング材と表面性状との関係についても検討され¹⁵⁾、ボンディング陶材を用いるシステムでは表面粗さが大きいほど焼付強さは大きく(図5)、陶材自体の機械的強度の向上によって焼付強さがさらに高まることも予想される。現在までにすでに口腔内に装着された純チタン陶材焼付鑄造冠に対するフォローアップも行われ、一部では陶材のクラックやチッピングの発生が認められるものの、概ね良好な臨床経過が認められている¹⁶⁾(図6)。

今後の臨床的観察からシングルクラウンのみならず、臨床条件の厳しい多数ユニットのブリッジやテレスコープ外冠にも応用可能な焼付条件についてさらに検討を要する。

3. 支台築造ポストとしてのチタン

チタンの優れた機械的特性および耐蝕性などの化学的安

図 5 Relationship between bond strength and surface roughness

DDU : DUCERATIN, NSP : SUPER PORCELAIN TITAN

焼付強さと表面粗さの関係における相関関係 (本村, 1995)

図 7 Prefabricated post made of titanium
チタン製既製ポスト

図 6 Survival analysis for the event chipping and loss of ceramic veneered titanium restoration (left : chipping, right : loss)

チタン陶材焼付製造冠の生存率 (左 : チッピング, 右 : 脱落) (Kaus T et al 1996)

定性から支台築造用ポストとして有効であり、熱膨張係数が他の貴金属合金より小さく象牙質に近いので、変形も少ない。ポスト・コアにとっては、内部の鑄巣は致命的な欠陥となるため、鑄造ポスト・コアよりもむしろチタン線材を研削加工したポストが多く用いられている¹⁷⁾ (図 7)。種々な形態のねじ込み式ポストやセメント合着タイプのポストなどは、既製ポストとしてコンポジットレジンコアあるいは分割ポストコアとして用いられ、鑄造による組織変化や表面性状の変化がないために破折によるトラブルも少ない。

4. CAD/CAM システム・マシナブルメタルとしてのチタン

近年、コンピュータのハードおよびソフトの著しい進歩によって設計 (CAD) および加工 (CAM) システムが広く普及するようになり、歯科技工に導入することによって精密鑄造における複雑な技工操作が不要で、安定した均質な物性の修復物を製作することが可能である。チタンは高

溶融メタルであり、高温での活性が高いために鑄造操作によって表面性状の改質が行われ、本来のチタンがもつ有用な特性を半減させかねない。そこで、純度の高いチタンブロックを切削加工することによって製作可能な CAD/CAM システムは、チタンにおいても有意義である¹⁸⁾。コンピュータ NC 機械加工 (デンタル Cadim ; (株) アドバンス) (図 8) によって、形態再現性および適合精度に優れたチタン・クラウンの製作が可能である¹⁹⁾。本装置では、スキャニング・プローブによってレジンパターンを三次元形状計測を行い (図 9)、データワイヤーフレームを構築する (図 10)。このデータを基に、タングステンカーバイドの切削用エンドミルを用いて粗加工 (図 11) から仕上げ加工 (図 12) まで効率的にクラウンが製作される。Cadim が作業に要する時間は、最高で 1,000 mm/分であるが、精度が要求されたり、計測面積が大きい場合には長時間要する。しかし、前歯部のみならず臼歯部においても審美性が追求される昨今、チタンのフルクラウンの臨床的価値はきわめて低い。そこで、単純なパターンモデルを自

図 8 System of machining by the computer numerical control
コンピュータ NC 機械加工システム

図 9 Measuring of resin pattern form by scanning probe
スキャニングプローブによるレジンパターンの三次元形状計測

動計測することによって、高精度のスキャンデータからチタンブロックを切削、加工したり、支台歯形態をデジタイザーからデータ入力し、必要な厚みを確保することによって、短時間に、しかも適合の良好なメタルコーピングが得られる（図 13）。このメタルコーピング上に硬質レジン、ハイブリッドセラミックスあるいはポーセレンを築盛、焼成することによってチタン前装冠が完成する（図 14）。特に多数ユニットのブリッジやテレスコープクラウンの外冠では、チタンの比重が小さいことと相まって、その臨床的価値は大きいと考える。すべての技工作業は、精巧な道具、精度の高いデータと熟練した手技との組合せによって高品質な修復物の製作が可能となる。CAD/CAM システムも広く歯冠修復物製作に取り込まれつつあるが²⁰⁻²²⁾、現段階では精度、製作時間、製作コストなどに問題があ

図 10 Preparation of data wire frame
データワイヤーフレームの構築

図 11 Rough processing
粗加工

図 12 Final processing
仕上げ加工

り、切削に用いるミリングマシンの形態、データ収集が容易で設計しやすい支台歯形態など、改良点も多いと考える。

5. レーザー溶接としてのチタン

チタン修復物の臨床応用が広まるに伴って接合技術がま

図 13 Titanium coping fabricated by CAD/CAM system
CAD/CAM システムによって製作されたチタンコーピング

図 14 Restoration of veneered with hybrid ceramics on the titanium coping
チタンコーピングにハイブリッドセラミックスを前装したブリッジ

図 15 Melting form of different titanium surfaces under laser welding
Left : Sandblasting, Right : Fine polishing
表面性状の異なるチタン表面へのレーザー照射による溶け込み形状 (三宅ら, 1996)
Ti 表面仕上げ状態の比較 (DL 2000)
左: サンドブラスト仕上げ, 右: 鏡面仕上げ

ますます重要になってくる。従来から修復物の接合には銀付け法が用いられ、チタンの銀付け法についても種々の研究が行われてきた^{23,24)}。チタンでは特に酸化の問題から赤外線ろう付け器が開発されてきたが、一般的に銀付け法は作業工程が多く、中間材料も必要であり、さらに被銀材より溶融温度を下げ、拡散性を高める目的で非貴金属を含み、これらの一部には腐蝕性、毒性あるいはアレルギー性などに問題がある成分も含まれている²⁵⁾。口腔内に装着される修復物は可及的に同種金属が望ましく、特に適合精度の要求されるインプラントの上部構造には、接合金属を含めて同種金属であることが求められる。チタンは高溶融金属であり、加熱による表面の反応性が高く、粗雑な酸化膜が容易に生成されるために、精度が要求される複雑な修復物製作には、熱的供給エリアの少ない溶接法が求められる。近年、歯科技工分野において注目されているレーザー溶接法は、その技術的な容易さと溶接部の良好な仕上がりによって従来の溶接法に優るチタン接合を可能にし、熱歪みの少ない高精度の溶接が可能で、アルゴンガスシールドによっ

て作業模型上でチタン修復物の溶接が容易に行える²⁶⁾。最近、歯科技工用に開発されたレーザー溶接装置の普及に伴って、レーザー照射に伴う溶け込み形状^{26,27)}(図 15)、レーザー照射条件がチタンの機械的特性や溶接強度に及ぼす影響^{28,29)}、溶接部位の形態や隙²⁶⁾(図 16)、レーザー溶接に伴う寸法変化^{30,31)}などについての基礎的研究が進められている。クラウン・ブリッジ製作におけるレーザー溶接の適用症例としては、ブリッジにおける支台装置とポンティックとの連結固定、クラウンのスプリントやインプラント上部構造における個々の支台装置の連結、チタン鑄造欠陥の修正、チタン鑄造体変形の除去、喪失したコンタクトポイントの回復、クラウンマージンの延長、穿孔した咬合面の修理、フリクションを喪失したテレスコープクラウン外冠や既製アタッチメントの修正などがあげられる³²⁾。レーザー溶接は、今後さらに広く普及をされると考えられるが、溶接欠陥の発生や変形、溶接条件の確立など解決されるべき問題も残されている。

図 16 Tensile strength of laser welding joint under different joint spaces
溶接間隙の変化に伴うレーザー溶接の引っ張り強さ (三宅ら, 1996)

ま と め

わが国におけるチタンの生産力は世界第2位であり、その技術力においても基礎的および臨床的研究から世界をリードする恵まれた環境にある。チタンは生体親和性に優れ、機械的特性がクラウン・ブリッジ用金属材料として好適であるが、チタン特有の casting, 成形の困難性がその臨床応用を阻んできた。しかし、近年新しいシステムによる casting 機、鋳型材の改良によって casting 欠陥の防止、適合性の向上、表面酸化膜層の改質が行われるとともに、臨床応用に際してレジンに対する接着性、ポーセレンに対する溶着、さらにはレーザー溶接による接合などに関する研究が着実に進められ、一方では、チタン素材の優れた特性を損なうことなく加工できる CAD/CAM システムの開発などによってきわめて現実的な魅力ある金属材料に変貌してきた。近い将来、従来からの金合金によるクラウン・ブリッジを凌駕する金属材料となりうるであろう。

文 献

- 川添義彬, 末瀬一彦. チタンのクラウン・ブリッジへの応用. 三浦維四, 井田一夫編. チタンの歯科利用 163-170, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 宮崎 隆, 都賀谷紀宏, 奥野 攻ほか. チタン casting の研究動向をめぐって. 歯科技工 18: 903-938, 1990.
- 宮崎 隆. わかって楽しい歯科理工学 第3回 もっと知りたい金属材料. 歯科技工 26: 470-479, 1998.
- 藤島昭宏, 宮崎 隆, 藤島由香里ほか. アルミナ・サンドブラスト処理がチタンと硬質レジンの接着性に及ぼす影響. 歯材器 16: 227-231, 1997.
- 吉田展也, 竹内 操, 菊池利也. 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.
- 菊池利也, 吉田展也, 柳澤 勲. 純チタンによるノンリテンション法硬質レジン前装冠に関する基礎的研究—加熱処理がチタン表面性状に及ぼす影響—. 第11回歯科チタン研究会抄録集: 16-17, 1998.
- Matsumura H, Nakabayashi N. Adhesive 4-META/MMA-TBB opaque resin with poly (methyl methacrylate) coated titanium dioxide. J Dent Res 67: 29-32, 1988.
- 渡辺孝一, 大川成剛, 宮川 修. チタンと陶材の焼付時界面反応. 歯材器 12: 620-629, 1993.
- Togaya T, Suzuki M, Tsutsumi S. An application of pure titanium to the metal porcelain system. Dent Mater 2: 210-219, 1983.
- 田中朝見. 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 206-212, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 江 哲正, 末瀬一彦. 純チタン陶材焼き付け casting 冠の焼成過程における変形と焼き付け強度に関する研究. 歯科医学 60: 184-194, 1997.
- Hautaniemi J, Hero H, Juhanaja T. On the bonding porcelain on titanium. J Mater Sci Mater Med 3: 186-191, 1993.
- Adachi M, Mackert J Jr, Parry E. Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6 Al-4 V alloy. J Dent Res 69: 1230-1235, 1990.
- Kimura H, Horng C, Okazaki M. Oxidation effect on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. Dent Mater 9: 91-99, 1990.
- 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.
- Kaus T, Pröbster L, Weber H. Clinical follow-up study of ceramic veneered titanium restorations—Three-year results. Int J Prosthodont 9: 9-15, 1996.
- 川添義彬, 西村文夫, 岸本満雄. 種々のポスト・コアの方法. 脱落・破折の生じない支台築造法 93-132, 東京: 第1歯科出版, 1988.
- 内山洋一. CAD/CAM としての「次世代オーラルデバイスエンジニアリングシステム」とは. 歯科技工 24: 50-59, 1998.
- 仁科匡生, 町田宏夫, 原田宏造. 歯科技工におけるコンピュータ NC 機械加工. 歯科技工 22: 22-38, 1997.
- 宮崎 隆, 堀田康弘, 李 元植. CAD/CAM を利用した歯冠修復物の自動製作へのアプローチ. QDT 20: 15-28, 1995.
- 会田英紀, 上田康夫, 依本卓見. 歯科修復物の CAD システムに用いる標準歯冠モデルの作成. 補綴誌 41: 787-795, 1997.
- 莊村泰治, 高橋純造. CAD/CAM 法による歯科補綴物の製作—クラウンの製作について—. QDT 21: 17-26, 1996.
- 都賀谷紀宏, 藪上雅彦. 赤外線ろう付器による純チタンおよびチタン合金のろう付け. 歯科技工 18: 724-729, 1990.
- 嶋田潤一. 赤外線ろう付器を用いたチタンおよびチタン合金のろう付けに関する研究. 歯材器 10: 362-375, 1991.
- 菊池久二. チタンのろう付に関する研究. 歯材器 14: 213-218, 1995.
- 三宅宗次, 西田彰宏, 西村 謙. チタンのレーザー溶接に関する歯科技工への応用—チタン溶接後の機械的性質と溶接状態について—. 日歯技工誌 17: 58-64, 1996.

- 27) 柿本和俊, 小正 裕, 権田悦通. チタン系補綴物のレーザー溶接第1報 溶込み形状と金属組織. 補綴誌 38 : 560-570, 1994.
- 28) Tsong C, Chia KC. Mechanical properties of laser-welded cast titanium joints under different conditions. J Prosthet Dent 79 : 477-483, 1998.
- 29) Neo TK, Chai J, Gilbert JL. Mechanical properties of titanium connectors. Int J Prosthodont 9 : 379-393, 1996.
- 30) 三宅宗次, 末瀬一彦, 西田彰宏. チタンのレーザー溶接に関す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.
- 31) 柿本和俊, 氷見彰敏, 森口 愛. チタン系補綴物のレーザー溶接に関する問題点. 第11回歯科チタン研究会講演抄録集 : 62-63, 1998.
- 32) アンドレス ホフマン. レーザー—歯科技工における新しい技術—. QDT 22 : 53-66, 1997.