原 著 論 文

リン酸塩系埋没材を用いた純チタン鑄造床

—コーティング法による反応層の改善—

森口 愛 小正 裕* 柿本 和俊* 権田 悦通*

Pure Titanium Denture Base Cast Using Phosphate-Bonded Investment

—Improvement of Reactive Layer by Coating Method—

Ai Moriguchi, Yutaka Komasa*, Kazutoshi Kakimoto* and Yoshimichi Gonda*

Abstract : It was attempted to coat the refractory models by zirconia to improve a reactive layer of the pure titanium denture base cast using phosphate-bonded investment and to compare with a usual investing method.

When the coating refractory models were used, the small residual investment on the casting plate removing from the mold was observed.

The surface hardness of the castings prepared with TAIVEST was hardly different between the two samples. However, the surface hardness of the castings prepared with T-INVEST C & B was slightly greater control samples on the casting surface to a depth of about 30 μm , but there was little difference between the samples for the depth.

In the coating samples, the microstructure of the surface of the castings showed almost no evident chill layer. The control samples had a chill layer and a columnar crystal layer extending from the surface toward the interior.

Use of the electron probe microanalyzer (EPMA) to determine distribution of various elements in the superficial layer of casting plates showed the reactive layer contained Si and P in control samples. In coating samples, it showed a small reactive layer contained impure elements though there was a high density of Zr of the surface layer of the castings.

The results are suggested that it is possible to improve a reactive layer of the surface of pure titanium denture base cast using phosphate-bonded investment by coating of the surface of the refractory models.

Key words : titanium, castings, phosphate-bonded investment, coating material

I. 緒 言

純チタンは耐蝕性、生体適合性および比強度に優れているために、歯科領域への応用はますます盛んになってきている¹⁾。しかしながら、改善されるべき点も多々あり、さ

まざまな研究が行われている^{2~6)}。

著者らは純チタン鑄造の改善されるべき問題点の1つとして、反応層に着目し検討を重ねてきた^{7~9)}。鑄造体表層に生じる反応層の存在は純チタンの機械的性質、硬度に影響を及ぼすと同時に反応層に含まれる不純物の存在はその生体適合性にも影響を及ぼすものではないかと考える^{10~12)}。

従来から、鑄造床製作法はロストワックス法が多用されているが、純チタンは高温での活性が高いために、良好な鑄造体を得るためには使用する埋没材の選択が重要となる。著者らは安定した膨張が得られ、操作性、保存性およ

大阪歯科大学大学院歯学研究科歯科補綴学専攻

*大阪歯科大学歯科補綴学第一講座

Graduate School of Dentistry (Prosthodontics), Osaka Dental University

*First Department of Prosthodontics, Osaka Dental University
平成 11 年 5 月 17 日受付

表 1 Physical properties of investment materials
埋没材の物理的性質

	混液比 (L/P)	硬化時間 (min)	硬化膨張率 (%)	熱膨張率 (%)	圧縮強さ (MPa)	
					乾燥時	焼却時
TAIVEST	0.13	5.00	0.02	1.13	24.5	27.5
T-INVEST C & B	0.13	10.4	0.66	1.33	15.8	7.0

び経済性の点からリン酸塩系埋没材を使用してきたが、同時に鑄造時に生じる埋没材との反応層の改善にもさまざまな検討を加えてきた⁷⁻⁹⁾。

そこで今回、著者らは生体粘膜に直接接触する純チタン鑄造床粘膜面表層に生じる反応層を改善するため、耐火模型に純チタンと反応しにくいジルコニア^{13,14)}をコーティングすることを試みたので報告する。

II. 材料と方法

1. 材料

実験には CP チタン JIS 規格 2 種 (日本ステンレス社製) を用いた。

複印象材は複印象用シリコン印象材 (デュプリコン, 松風社製) を用いた。

埋没材は市販リン酸塩系埋没材のなかから、TAIVEST (大成歯科工業社製) および T-INVEST C & B (大成歯科工業社製) を用いた。使用した埋没材の物理的性質を表 1 に示す。

コーティング材はジルコニアゾル (AZS-NB, 日本触媒化学社製) にジルコニア粉末 (OZC-OS 6, 大阪セメント社製) を添加したものを用いた。

2. 鑄造床の製作

作業模型は、上顎無歯顎顎堤形態をモデル化した金属金型をシリコン印象材 (信越シリコン KE-113, 信越化学工業(株)) で印象し、超硬質石膏 (ニューフジロック, ジーシー社製) を注入して製作した。

耐火模型は、作業模型を複印象用シリコン印象材で複印象し、上記の埋没材を表 1 に示す混液比で練和し、注入して製作した。なお、耐火模型は各条件について 5 個ずつ製作した。

耐火模型表面のコーティングは、刷毛を用いてコーティング材を 2 度塗りした。なお、実験はコーティング材を塗布したコーティング試料と、比較対照としてコーティング材を塗布しないコントロール試料の 2 条件で、その使用組合せは表 2 に示し、以後略号を用いる。

蠟型は厚さ 0.55 mm のシートワックス (松風社製) を耐火模型に圧接し、口蓋後縁中央に直径 6 mm のスプルーを植立して製作した。

埋没はリングレス法で行い、鑄型の焼却には、自動昇温

表 2 Experimental conditions
実験条件

埋没材	条件	略号
TAIVEST	ジルコニアコーティング コントロール	T-ZR T-CONT
T-INVEST C & B	ジルコニアコーティング コントロール	CB-ZR CB-CONT

係留装置付電気炉 (AUTO FURNASE QM-I, ジーシー社製) を使用した。TAIVEST では室温から 850°C まで 5 時間で昇温, 850°C で 2 時間係留したのち、炉内放冷した。また、T-INVEST C & B では室温から 250°C まで 2 時間で昇温, 250°C で 1 時間係留後、800°C まで 2 時間で昇温, 800°C で 1 時間係留したのち、炉内放冷した。

鑄造は真空加圧鑄造機 (オートキャスト HC-III, ジーシー社製) を使用し、加圧条件 7 気圧で室温にて行った。

3. 実験方法

1) 耐火模型粘膜面の表面あらさ

表面あらさ形状測定器 (サーフコム 570 A, 東京精密社製) を用い、焼却前後の耐火模型粘膜面中央部において、測定長さ 2.5 mm, 測定速度 0.3 mm/s, カットオフ波長 0.8 mm の条件にて、10 点平均あらさ (Rz) を測定した。また、コーティング試料とコントロール試料との有意差検定をスチューデント式 t 検定を用いた。

2) 耐火模型との型ばなれの肉眼観察

鑄造後、鑄型から鑄造床を取り出し、鑄造床と耐火模型との型ばなれの肉眼観察を行った。

3) 鑄造床粘膜面の表面あらさ

鑄造床鑄放し面の表面あらさの測定を、粘膜面中央部について耐火模型の表面あらさと同一条件で行った。

4) 鑄造床粘膜面表面の走査電子顕微鏡観察

鑄放し面上の埋没材をエバンス彫刻刀にて除去した鑄造床粘膜面表面を走査電子顕微鏡 (JXA-8600 SUPER-PROBE, 日本電子社製) を用いて、コーティング試料では倍率 50 倍と 250 倍で、コントロール試料では 250 倍で観察を行った。

5) 鑄造床粘膜面表層の硬さ

鑄造床を精密低速切断機 (ISOMET LOW SPEED SAW, BUEHLER 社製) を用い、可及的中央で切断した後、エポキシ樹脂包埋し、耐水ペーパーおよび 0.3 μm 径

図 1 Area analyzed in casting
金属床表面の分析部位

のダイヤモンドペーストにて鏡面研磨したものを観察試料とした。铸造床粘膜面表面下の $30\ \mu\text{m}$ から $240\ \mu\text{m}$ までを $15\ \mu\text{m}$ 間隔で、微小硬度計 (MMT-3 型, マツザワ社製) を用い, 荷重 $0.245\ \text{N}$ ($25\ \text{gf}$), 荷重時間 $20\ \text{秒}$, 顕微鏡倍率 1000 倍の測定条件でビッカース硬さ試験を行った。また, コーティング試料とコントロール試料との有意差検定をスチューデント式 t 検定を用いて行った。

6) 铸造床粘膜面表面の金属組織観察

樹脂包埋試料を 47% フッ化水素酸: 61% 硝酸: 蒸留水を $8:3:31$ の配合比で混合した溶液で約 $2\ \text{秒}$ 間腐蝕したものを観察試料とし, 光学顕微鏡 (BX 60, オリパス社製) を用い, 顕微鏡倍率 500 倍で行った。

7) 铸造床粘膜面表面の EPMA 分析

Ti と埋没材の構成元素である O, Si, P, Mg, Al, Zr の 7 元素について, EPMA (JXA-8600 SUPER-PROBE, 日本電子社製) を用い, 濃度分布と定量分析を行った。図 1 の模式図に示す铸造床粘膜面表面 $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ の範囲を $1\ \mu\text{m}$ 間隔で計測して元素濃度分布をマッピング表示した。また, 定量分析は铸造床粘膜面表面から内部に向い $5\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 間隔で連続的に 20 カ所を分析した。なお, 定量分析は ZAF 補正法を用いた。

III. 結 果

1. 耐火模型粘膜面の表面あらさ

耐火模型粘膜面焼却前後の表面あらさ (R_z) の測定結果を表 3 に示す。焼却前の耐火模型粘膜面の表面あらさは, T-ZR で $5\ \mu\text{m}$, T-CONT で $7\ \mu\text{m}$, CB-ZR で $11\ \mu\text{m}$, CB-CONT で $19\ \mu\text{m}$ とコーティング試料のほうが TAIVEST では 5% の危険率で T-INVEST C & B では 1% の危険率で有意に小さい値を示した。焼却後の耐火模型粘膜面の表面あらさは, T-ZR で $30\ \mu\text{m}$, T-CONT で

表 3 Surface roughness of refractory models (R_z)
耐火模型の表面あらさ (R_z)

条件	焼却前	焼却後
T-ZR	$5\ \mu\text{m}$ (1.1)	$30\ \mu\text{m}$ (3.8)
T-CONT	$7\ \mu\text{m}$ (0.7)	$7\ \mu\text{m}$ (0.3)
CB-ZR	$11\ \mu\text{m}$ (0.8)	$12\ \mu\text{m}$ (1.5)
CB-CONT	$19\ \mu\text{m}$ (2.4)	$15\ \mu\text{m}$ (2.0)

() : S.D.

T-ZR

T-CONT

CB-ZR

CB-CONT

図 2 Macroscopic observation of residual investment materials on the surface of casting plates
铸造床と鑄型との型ばなれの肉眼観察

$7\ \mu\text{m}$ と TAIVEST ではコーティング試料のほうが焼却前とは逆に 1% の危険率で有意に大きい値を示した。一方, T-INVEST C & B では CB-ZR で $12\ \mu\text{m}$, CB-CONT で $15\ \mu\text{m}$ とコーティング試料とコントロール試料とに有意な差は認められなかった。

2. 埋没材との型ばなれの肉眼観察

掘り出し直後の铸造床と鑄型との状態を図 2 に示す。いずれの埋没材を用いてもコーティング試料を用いた場合のほうが埋没材の付着が少なく型ばなれが良好であった。

3. 铸造床粘膜面の表面あらさ

铸造床粘膜面の表面あらさの測定結果を表 4 に示す。铸造床の表面あらさは, 鑄型焼却後の結果と同様の傾向がみられた。すなわち, TAIVEST では T-ZR で $25\ \mu\text{m}$, T-CONT で $13\ \mu\text{m}$ とコーティング試料のほうが 1% の危険率で有意に大きい値を示し, T-INVEST C & B では CB-

表 4 Surface roughness of castings (Rz)
 鑄造床表面の表面あらさ (Rz)

条件	表面あらさ
T-ZR	25 μm (2.2)
T-CONT	13 μm (2.0)
CB-ZR	14 μm (1.5)
CB-CONT	13 μm (1.6)

() : S.D.

ZR で 14 μm , CB-CONT で 13 μm とコーティング試料とコントロール試料間に有意な差は認められなかった。

4. 鑄造床粘膜面表面の走査電子顕微鏡観察

図 3 に各条件で製作した鑄造床粘膜面の走査電子顕微鏡写真を示す。また、T-ZR と CB-ZR については各倍率における観察像の模式図を示す。コントロール試料ではいずれの埋没材を使用しても一様な金属表面が認められた。一方、T-ZR では模式図中の①と②に相当する部分、CB-ZR では模式図中の③と④に相当する部分において異なる金属表面が認められた。

5. 鑄造床粘膜面表層の硬さ

図 4 に各条件で製作した鑄造床粘膜面のビッカース硬さの測定結果を示す。いずれの試料においても鑄造床表面から約 120 μm までは鑄造床内部に比べて大きな硬さを示した。TAIVEST ではコントロール試料とコーティング試料間に検定の結果、有意差は認められなかった。一方、T-INVEST C & B では表層 30 μm でコントロール試料のほうが、コーティング試料よりも 1% の危険率で有意に大きい値を示したが、45 μm から 240 μm の深さでは両試料間に有意差は認められなかった。

6. 鑄造床粘膜面表層の金属組織観察

図 5 に各条件で製作した鑄造床粘膜面の金属組織を示す。いずれの埋没材を用いてもコーティング試料では、明確なチル層はほとんど認められず、柱状晶帯が粘膜面表面から約 120 μm 付近まで観察された。一方、コントロール試料では粘膜面表面から約 30 μm 付近までチル層、約 120 μm 付近まで柱状晶帯の順に存在した。また、腐食処理によって、チル層、柱状晶帯には強く腐食された部分が観察された。

7. 鑄造床粘膜面表層の EPMA 分析

図 6, 7 に各条件で製作した鑄造床粘膜面の Ti と埋没材の構成元素である O, Si, P, Mg, Al, Zr の濃度分布と定量分析結果を示す。

各元素の濃度分布は 12 段階の色調で表している。また、定量分析結果のグラフは縦軸に wt% を、横軸には鑄造床

図 3 SEM photographs of casting surface and schematic illustration
 鑄造床表面の SEM 像および模式図

粘膜面表面からの深さを示している。また、Ti の濃度分布で示す図中 a は、定量分析結果の図中横軸の 0 点と一致し、図中 a から右側が鑄造床内部を示している。

いずれの埋没材を用いても、Ti 表面から図中左側に O, Si, P, Mg, Al, Zr の存在が認められたが、その濃度分布はコーティング試料のほうがコントロール試料よりも存在する範囲が狭く濃度も低い値を示した。

1) TAIVEST を用いた鑄造床表層の EPMA 分析結果 (1) コーティング試料の場合

Ti は、表面から約 20 μm まで、内部と比較して濃度の低い部位が存在した。O は、表面から 15 μm まで、内部と比較して濃度の高い部位が存在していた。Si, P は、表面から約 20 μm まで、濃度の高い層が部分的に対応して存在していた。Mg, Al は鑄造床表層にはほとんど認めら

図 4 Surface hardness of castings
铸造床表層の硬さ

図 5 Microstructure of cross section around casting surface
铸造床表層の金属組織

れなかった。Zr は、表面から約 20 μm まで、濃度の高い層が帯状に連続して存在していた。

(2) コントロール試料の場合

Ti は、表面から約 30 μm まで、内部と比較して濃度の低い部位が存在した。O は、表面から約 15 μm まで内部と比較して濃度の高い部位が存在した。Si, P は、表面から約 30 μm まで、濃度の高い層が帯状に連続して存在していた。Mg, Al, Zr は、いずれの元素も铸造床表層にはほとんど存在が認められなかった。

2) T-INVEST C & B を用いた铸造床表層の EPMA 分析結果

(1) コーティング試料の場合

Ti は、表面から約 10 μm まで、内部と比較して濃度の低い部位が存在した。O は、表面から 10 μm まで、内部

と比較して濃度の高い部位が存在した。Si, P, Mg, Al は铸造床表層にはほとんど認められなかった。Zr は、表面から約 15 μm まで、内部と比較してやや濃度の高い部位が存在した。

(2) コントロール試料の場合

Ti は、表面から約 25 μm まで、内部と比較して濃度の低い部位が存在した。O は、表面から約 15 μm まで濃度の高い部位が存在した。Si, P は、表面から約 30 μm まで濃度の高い層と低い層が混在しながら帯状に存在していた。Mg はほとんど存在が認められなかった。Al, Zr は、表面から約 10 μm まで、内部と比較してやや濃度の高い部位が存在した。

IV. 考 察

純チタン casting 体表層には埋没材との反応によって、チタン特有の反応層が生じる^{7,15-17)}。反応層はサンドブラストや化学研磨などによって除去することは可能であるとした報告もあるが¹⁸⁾、必ずしも補綴装置の寸法精度にとって好ましいものではない。したがって、反応層の改善を目的とした純チタン casting 用埋没材の研究開発が進められているが^{19,20)}、著者らは前述したリン酸塩系埋没材の利点からその応用について検討を加えている。

今回、著者らは 1 つの試みとして、リン酸塩系埋没材を用いて製作した耐火模型表面を純チタンとの反応性が低い物質でコーティングし興味ある知見を得たので、以下、その結果について考察する。

実験に使用した埋没材は、コーティング法が反応層抑制に効果が認められるかどうかを検討する目的で、反応層が生じやすいと考えられる石英を主成分とした市販リン酸塩系埋没材 TAIVEST と、チタン casting 用リン酸塩系埋没材

図 6 Density and quantitative analysis of various elements in the casting (TAIVEST)
 鋳造床表層の各種元素濃度・定量分析結果 (TAIVEST)

図 7 Density and quantitative analysis of various elements in the casting (T-INVEST C & B)

铸造床表層の各種元素濃度・定量分析結果 (T-INVEST C & B)

T-INVEST C & B の 2 種類を用いた。

コーティング材としてジルコニアゾルに耐熱温度 2,720°C を有するジルコニア粉末を添加した塗型材を用い、耐火模型表面に塗布しジルコニア皮膜を形成させた。ジルコニア皮膜厚さは非接触型レーザ測定器にて測定すると約 23 μm であった。

1. コーティング法による耐火模型の表面性状について

コーティングしない耐火模型粘膜面の表面あらさは T-INVEST C & B が TAIVEST よりも大きい値を示した。これは T-INVEST C & B の耐火材粒子の結合力が弱い、複印象材からの撤去時に耐火模型の表面性状が悪くなったことがうかがえる。

コーティングした耐火模型の表面あらさは、T-INVEST C & B が TAIVEST よりも大きい値を示した。肉眼観察でもコーティングした耐火模型表面の状態はコーティング材が乾燥し、T-INVEST C & B では光沢のないざらついた表面性状、TAIVEST では光沢のある滑沢な表面性状を示した。これは T-INVEST C & B の耐火模型表層の耐火材粒子が粗いため、耐火材結晶粒子間にジルコニアの微細粒子が入り込み、TAIVEST では耐火模型の表面性状が良好で、ジルコニアの微細粒子が入り込みにくい、T-INVEST C & B よりも表面性状がよくなったと考えられる。

しかし、焼却後の耐火模型粘膜面の表面あらさは TAIVEST のほうが T-INVEST C & B よりも大きい値を示した。肉眼観察によると、TAIVEST ではコーティング材が耐火模型から鱗状に剝離し、ところどころに耐火模型本来の表面色が認められた。また、耐火模型粘膜面の口蓋中央の平坦な部分よりも、歯槽頂に近い斜面部分のコーティング材の剝離が多く認められた。これは蠟型の焼却時にワックスに引かれて剝離したものではないかと思われる。コーティング材の鱗状の剝離片は、埋没材の熱膨張がコーティング材の熱膨張よりも大きかったために生じたものと考えられる。一方、T-INVEST C & B ではコーティング材が耐火模型から粉末状に剝離していたが、一層のコーティング材は残り、耐火模型本来の表面色は認められなかった。これは、コーティング時に耐火模型表面に残った粗いジルコニア粒子がワックスに引かれて剝離し、埋没材粒子間に入り込んだジルコニアの微細粒子は剝離しなかったためではないかと考えられる。

2. コーティング法による鑄造床の表面性状について

走査電子顕微鏡による鑄造床表面の観察では図 3 のような像を示した。

TAIVEST において模式図で示す ① の部位は、コーティング処理を施していないコントロール試料と同様の金属表面像を示している。この部位は、前述の耐火模型本来

の表面色を呈していた部位と対応しているのではないかと思われる。この部の Zr 特性 X 線分析を行ってみたところ、Zr は認められなかった。また、図中 ② で示す部分には Zr 特性 X 線分析から Zr が認められた。これは肉眼観察においてコーティング材が耐火模型から剝離しなかった部分に対応しているのではないかと考える。図中 ② の溝部には Zr が認められなかった。このような現象はコーティングした耐火模型焼却時に、耐火模型の熱膨張がコーティング材の熱膨張よりも大きい、ため亀裂が生じ、亀裂部は耐火模型表面が露出した状態になっているためと考えられる。純チタンの溶湯は亀裂部の埋没材成分と反応しながら鑄込まれ、凝固する。凝固したチタン床表面には、コーティング材のジルコニアが焼き付いたチタン部分と、埋没材成分と反応したチタン部分とが存在することになり、図 3 のような金属表面像を呈すと考える。

T-INVEST C & B においては TAIVEST と異なる金属表面像を示した。耐火模型上のコーティング材は、図 3 に示すように焼却後も耐火模型上から剝離しなかったものと思われる。Zr 特性 X 線分析によると、コントロール試料では金属表層全体に Zr が認められた。これは T-INVEST C & B の埋没材成分に含まれるジルコニア由来するものと考えられる。コーティング試料では図中 ③ の部位に Zr が認められ、図中 ④ の部位には認められなかった。図中 ③ の部位には、耐火模型表層の埋没材結晶粒子間に入り込んだジルコニアが純チタンに焼き付き、図中 ④ の部位にはジルコニアが純チタンに焼き付かなかったと考えられる。

これまでに、ワックスパターンに使用するコーティング材の皮膜強度は、鑄型の焼却時ワックスに引かれて剝離しないこと、埋没材とコーティング材の熱膨張の差によって剝離しないこと、高温の純チタン溶湯流入によって剝離しないことなどの条件が必要であるといわれてきた²¹⁾。今回の実験において、TAIVEST では耐火模型の表面性状が滑沢なために、コーティング材との機械的な結合が得られず、焼却時にコーティング材が剝離してしまう結果となった。コーティング材が剝離し表面性状が粗となった耐火模型表層にチタン溶湯が流れ込むと、鑄造体表層の表面性状も粗となり、溶湯の乱流、鑄巣の発生の可能性も考えられる²²⁾。したがって、埋没材の表面性状や熱膨張などの条件に合った、コーティング法の選択が今後の重要な課題となることが示唆された。

3. コーティング法が反応層に及ぼす影響について

鑄造床粘膜面表層の金属組織観察において、いずれの埋没材を使用してもコントロール試料では、これまでに報告されているリン酸塩系埋没材を用いた場合に生じる反応層が存在していた。すなわち、鑄造体表層から金属凝固組織であるチル層、柱状晶帯が存在し、チル層部には、O が

多く含まれる α -case と腐蝕処理によって強く腐蝕された Si, P が多く含まれる層が存在した。これはチタン溶湯に溶け込んだ O と埋没材成分である Si, P のうち, O は固溶限が大きいため表層に残留し, Si, P は固溶限が小さいために結晶粒界にストリング状に偏析する^{7,15-17)}ことが原因であると考えられる。

一方, コーティング試料では, TAIVEST を用いて製作した製造床粘膜面表層に O, Si, P, Zr が多く存在する反応層が認められた。特に Zr および O の元素濃度は高く, これは純チタンの溶湯にジルコニアコーティング材が焼き付いたためと考えられる。また, Si, P の存在は先の考察 1 から, コーティング材の亀裂部に露出した耐火模型表層から埋没材成分が純チタン溶湯に溶け込んだか, または, 焼却時にコーティング材の微細な亀裂に沿って埋没材の成分が浸入し, 純チタン溶湯に溶け込んだためと考えられる。しかし, コントロール試料と比較すると Si, P の濃度は低かった。また, T-INVEST C & B を用いたコーティング試料は明確なチル層はほとんど認められず, 元素分析結果でもコントロール試料で認められた埋没材成分の O, Si, P, Zr は製造床粘膜面のごく表層にしか存在しなかった。

一般に, 純チタン製造体表層に不純物元素が取り込まれると硬度が上昇する^{7,8)}。このことは, T-INVEST C & B を用いて製作した純チタン製造床粘膜面表層の硬さは表層 30 μm でコントロール試料の方がコーティング試料よりも若干大きい値を示したと一致する。したがって, 耐火模型表層のコーティング材がリン酸塩系埋没材と純チタンとの間に生じる反応の改善に効果があったためと考えられる。

V. 結 論

リン酸塩系埋没材を用いた純チタン製造床の反応層の改善を目的として, 耐火模型をジルコニアでコーティングすることを試み, コーティング試料と従来の埋没方法でのコントロール試料を比較検討し, 以下の結論を得た。

1. 焼却前の耐火模型粘膜面の表面あらさは, いずれの埋没材でもコーティング試料のほうが小さい値を示した。焼却後の粘膜面の表面あらさは, T-INVEST C & B ではコーティング試料とコントロール試料との間に顕著な差は認められなかったが, TAIVEST ではコーティング試料のほうが大きい値を示した。
2. 掘り出し直後の製造床は, コーティング処理した耐火模型を用いた場合, 埋没材の付着が少なく型ばなれが良好であった。
3. 製造床鑄放し面での粘膜面の表面あらさは, 焼却後の表面あらさの結果と同じ傾向がみられた。
4. 製造床粘膜面表層の走査電子顕微鏡観察では, コー

ティング試料においてコーティング材のジルコニアが焼き付いた像が認められた。

5. 製造床粘膜面表層の硬さは, TAIVEST では両試料間に差は認められなかった。T-INVEST C & B では表層 30 μm でコントロール試料のほうがやや大きい値を示したが, 以後の深さでは両試料間に差は認められなかった。

6. 製造床粘膜面表層の金属組織は, コーティング試料では明確なチル層はほとんど認められなかった。一方, コントロール試料には粘膜面表面からチル層, 柱状晶帯の順に存在した。

7. 製造床粘膜面表層の元素分析において, コントロール試料では埋没材成分である Si, P が存在する反応層が認められた。一方, コーティング試料では, 粘膜面表面に Zr が存在するものの, 不純物元素が存在する反応層は減少していた。

以上の結果から, リン酸塩系埋没材を用いても耐火模型表層にコーティング処理を施すことによって, 純チタン製造床粘膜面表層に生じる反応層の改善が可能であることが示唆された。

稿を終るにあたり, ご助言とご鞭撻をいただいた大成歯科工業(株)久保文信社長, 大阪大学接合科学研究所の先生方に深謝いたします。

なお, 本研究は大阪大学接合科学研究所共同利用によって行った。

本論文の要旨は第 99 回日本補綴歯科学会学術大会 (1998 年 11 月 28 日, 仙台) において発表した。

文 献

- 1) 三浦維四, 井田一夫編. チタンの歯科利用 163-212, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 2) 宮崎 隆. チタン鑄造はプレシャスメタルの精密鑄造を追い越すことができるのか. 歯科技工 18: 904-909, 1990.
- 3) 都賀谷紀宏. チタン鑄造—私たちの取り組み方. 歯科技工 18: 910-913, 1990.
- 4) 奥野 攻. チタンの合金化とチタン鑄造機. 歯科技工 18: 914-917, 1990.
- 5) 奥野禮一. チタン鑄造システムの開発. 歯科技工 18: 918-921, 1990.
- 6) 新谷明喜. クラウン・ブリッジにおけるチタン鑄造の現状. 歯科技工 18: 922-925, 1990.
- 7) 小正 裕, 中村茂幸, 根住正博ほか. 熱膨張抑制埋没材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.
- 8) 中村茂幸, 小正 裕. 熱膨張抑制埋没材を用いたチタン鑄造—第 3 報 大粒子コロイダルシリカを練和液として用いた場合—. 補綴誌 38: 753-765, 1994.
- 9) Komasa Y, Moriguchi A, Asai M et al. Effect of impression material on surface reactive layer when casting pure tita-

- nium in phosphate investment. J Osaka Dent Univ 32(2) : 47-57, 1998.
- 10) 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層の耐蝕性の検討. 歯材器 11 : 672-678, 1992.
- 11) 土居 寿, 米山隆之, 小竹雅人ほか. チタン鑄造体表面反応層の機械的性質に及ぼす影響. 歯材器 11 : 817-822, 1992.
- 12) 大川成剛, 渡辺孝一, 宮川 修ほか. 市販チタン用埋没材と鑄造体の表層に形成される反応層および鑄造体の機械的性質について. 歯産学誌 6(6) : 55-64, 1993.
- 13) 亘理文夫, 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 : 212-217, 1987.
- 14) 亘理文夫, 西村文夫, 野本 直. チタンと酸化物耐熱間の高温反応性に関する研究. 歯材器 7 : 290-301, 1988.
- 15) Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S et al. Layered structure of cast titanium surface. Dent Mater J 8(2) : 175-185, 1989.
- 16) 橋本弘一, 黒岩昭弘, 和田賢一ほか. チタン鑄造体表層の反応生成物について. 歯材器 11 : 603-614, 1992.
- 17) Oda Y, Kudoh Y, Kawada E et al. Surface reaction between titanium castings and investments. Bull Tokyo dent Coll 37(3) : 129-136, 1996.
- 18) 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 15 : 296-305, 1996.
- 19) 宮崎 隆, 宮地俊幸. チタンの歯科鑄造について—鑄型材—. 歯科ジャーナル 30 : 371-377, 1989.
- 20) 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.
- 21) 金谷 貢, 野村修一, 石岡 靖ほか. 窒化物系セラミックスの歯科鑄造への応用—第3報 石膏系外埋没材を用いた場合のCo-Cr合金に対するコーティング材としての可能性. 補綴誌 34 : 1235-1246, 1990.
- 22) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛ほか. 巻き込まれた埋没材との反応によってできるチタン鑄造体の内部欠陥. 歯材器 10 : 393-403, 1991.

著者連絡先：森口 愛

〒573-1121 枚方市楠葉花園町 8-1

TEL 0720-64-3074