原 著 論 文

チタン焼結体の歯科補綴物への応用

彦坂 達也 田中 貴信 星合 和基 金澤 毅
中村 好徳 津田 賢治 大橋 秀也

Application of Sintered Ti Powder to Dental Prostheses

Hikosaka Tatsuya, Tanaka Yoshinobu, Hoshiai Kazumoto, Kanazawa Takeshi,
Nakamura Yoshinori, Tsuda Kenji and Ohasi Hideya

歯科補綴学的意義

チタン粉末を利用し、粉末冶金法で作製した多孔質材料は、すでに幅広い分野で用いられている。この技法を補綴物作製に利用できるならば、鑄造が容易でないチタンの活用が期待できる。本研究はTiシート作製方法や粉末の粉碎の処理の影響、および焼結温度を変化させた場合の焼結体の機械的諸性質の検討を行ったものである。また、耐火模型上で焼結を行い、焼結体への影響を確認した。

抄 録

目的：金属加工技術の1つである粉末冶金法にチタン粉末を利用して作製した多孔質材料は、幅広い分野で用いられている。この技法を補綴物作製に利用できるならば、融点以下の温度で焼結するため、鑄造が容易でないチタンの応用が拡大できる。そこでドクターブレードにより作製したTiシートから得た焼結体の機械的諸性質の検討および歯科補綴物への応用に関する検討を行った。

方法：球形Ti粉末にバインダーを添加した厚さ1mmのTiシートを作製し、900～1,150°Cの間を、50°C間隔6種の温度で焼結を行った。焼結体の評価としては、硬さ試験、曲げ強さ、引張強さおよび寸法変化率の測定を行い、さらにSEM観察で行った。また耐火模型上で焼結を行い、耐火模型の焼結体への影響を確認するため同様の評価を行った。

結果：機械的諸性質は、焼結温度を高く設定することで有意に増加し、さらに、粉末およびバインダー混合時に粉碎工程を加え、脱バインダー工程を加えることで、機械的諸性質においてより優れた焼結体が得られた。また、耐火模型材を用いた焼結では、模型のみの前焼成を100分以上行うこと、および焼結温度を1,050°C以上に設定することにより、チタン焼結体の機械的諸性質が実用レベルに達することが確認された。

結論：以上より、焼結チタンの歯科補綴物への応用が可能であると考えられた。しかし焼結体の収縮量のコントロールに関しては、今後も検討が必要である。

和文キーワード

チタン、粉末冶金、Tiシート、耐火模型、義歯床

愛知学院大学歯学部歯科補綴学第一講座（主任：田中貴信教授）

The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Aichi-Gakuin University (Chief: Prof. Tanaka Yoshinobu)

受付：2004年9月27日/受理：2005年1月7日

Received on September 27, 2004/Accepted on January 7, 2005

I. 緒 言

生体親和性に優れるチタンおよびチタン合金は、歯科補綴材料、特に金属床材料としても有望なもの¹⁾と考えられるが、これらは融点が高いうえ、高温で酸化されやすいため、鋳造加工には特殊な鋳造機を必要とする。さらに、シリカを主成分とする従来の歯科用鋳型材と反応する^{2,3)}ため特殊な鋳型材を必要とするが、それでも一般的に50~200 μm の反応層が形成される⁴⁾ため、鋳造後の研磨量が多くなることから、基本的にチタンは精密鋳造に不適な材料でもある。また、鋳造欠陥の発生や鋳造精度の問題も多く指摘されている^{5,6)}。そこで、本研究では、金属床義歯作製において現在主流である精密鋳造法に代わる方法として、粉末冶金法を導入した。粉末冶金法では、融点以下の温度で焼結するため鋳造が困難な金属材料の応用が容易となり、さらに、良好な材料歩留まり⁷⁾、加工コストなどの点で有利となる。しかし、歯科補綴物はオーダーメイドであり、均一な製品を大量生産する工業製品とは異なり、金型を用いることができないため、コスト面の利点が失われ、操作も煩雑になる。寸法精度に優れた補綴物を作製するためには、金型の代用品を模索する必要がある。そこで、金型の代用品として精密鋳造法で用いられている鋳型材を使用することがまず考えられるが、チタン鋳造時に問題となる鋳型材との反応層²⁾が粉末冶金法でも生じることは明らかである。またこの際、金属粉末の粒度分布、成形方法、さらには焼結時の収縮を軽減させ寸法精度に優れた補綴物を作製する方法など、数多くの問題が未解決である。

本研究では、チタン焼結体の理工学的諸性質の向上を目的とし、シート作製方法、バインダー添加量、粉末粉碎工程および焼結温度について検討を行った。また臨床応用に向け、耐火模型上で焼結を行った場合の焼結体への影響を確認した後、各種の焼結条件を検討した。

II. 実験材料および方法

1. 焼結条件の検討

1) Ti シート作製および焼結方法

表1に、今回実験に用いた、粒径45 μm 以下低酸素チタン粉末（住友シチックス、略号TILOP-45）⁸⁾

の組成を示す。TILOP-45にバインダーおよび有機溶剤を添加したものを混合攪拌後、スラリーを作製し、図1に示すように、ドクターブレード法⁹⁾にて作製した厚さ1.0 mmのグリーンシートを試料とした。バインダー量は6~15 wt%とし、各シートについて操作性および表面性状を検討した。次にバインダー添加量を10 wt%に固定し、以下の条件について比較検討した。TILOP-45にバインダーを10 wt%で添加したグリーンシート（Ti Atomize Powder sheet, 以下AP-10）、粉末充填密度の向上のためバインダー混練時に、前処理でTILOP-45に軽度のボールミルを加えた粉末にバインダーを10 wt%で添加したグリーンシート（Ti Milling Powder, 以下MP-10）およびMP-10の脱バインダー工程を省略した焼結体（No Debinding, 以下NDMP-10）について、焼結体の機械的強さならびに表面性状を比較検討した。

脱バインダー¹⁰⁾および焼結には、図2に示す高温真空炉（VFM 213-1010-SP, テクノシステム）を用い、試料を炉内試料台に置き、脱バインダーおよび焼結を行った。工程は図3に示す条件で行った。脱バインダーおよび焼結の保持時間はともに60 minとし、脱バインダーは、アルゴン雰囲気にて380°C、その後、減圧下（ 1×10^{-4} Pa）にて900~1,150°Cを50°C間隔の6種の温度で焼結した。

2) 機械的性質

試験片の形状は、三点曲げ試料は20×60×1 mmの短冊状に、また引張試験試料は、10×20×1 mmの平行部をもつダンベル状に金型を用いて切断した後、試

表1 Chemical composition of titanium powder for the experiment

実験に用いたチタン粉末の化学組成

Commodity	Manufacturer	Chemical analysis (%)
TILOP-45	Sumitomo Titanium	Fe : 0.032, O : 0.110, C : 0.008, N : 0.010, H : 0.007, Ti : balance

図1 Schematic illustration of the Doctor Blade Method

ドクターブレード法の模式図

料を炉内試料台上で焼結した。短冊状試験片の長軸をノギスにて測定し、焼結前試料との寸法変化率を求めた。また、硬さ試験をマイクロビッカース硬度計 (Model-MVK, 明石製作所) にて計測した。さらに、万能材料試験装置 (4481, インストロン) にて、引張試験および三点曲げ試験を、クロスヘッドスピード 1 mm/min で行った。各試験での試料数はそれぞれ 5 個とし、平均値および標準偏差を求めた。また統計解析処理には、統計解析用ソフト (SPSS 11.5 J, SPSS Japan) を用い、各試験結果について、試料および焼結温度を変量因子とする二元配置分散分析を行った。各水準間の検定には、Scheffé による多重比較を行い、統計学的有意水準には 5% を採用した。

3) 表面観察

各焼結後試料は、電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM JSM-6400 FX, 日本電子) を用いて表面観察を行い、エネルギー分散分析装置 (EX-14810, 日本電子) にて元素分析を行った。

2. 耐火模型材の影響の検討

1) 耐火模型作製

模型併用鋳型材 (チタベスト ME, モリタ製作所) を用いて 100×70×10 mm の耐火模型を作製した。これを室温で 5 時間放置した後、電気炉 (KDF-S 80, デンケン) にて、耐火模型のみの前焼成を行った。今回の実験では、前焼成温度を 900°C とし、保持時間 50 分, 100 分, 150 分の 3 種類について比較検討した。

2) 機械的性質

前焼成の終了した 3 種耐火模型上に MP-10 を片面接する状態で炉内試料台上に置き、前項、耐火模型を用いなかった場合と同一の方法で 50°C 間隔の 6 種の温度で焼結を行った。焼結後試料の機械的強度試験に関しても、前項、耐火模型を用いなかった場合と同一の

方法で行った。

3) 表面観察

前項、耐火模型を用いなかった場合と同一の方法で検討を行い、さらに、粒子表面結晶層を確認するため、X 線回折装置 (ローターフレックス RAD-rX, リガク) を用いて、 2θ を 10°~60° までステップ角 0.02° で測定した。

3. 曲面形態の耐火模型上での検討

模型併用鋳型材 (チタベスト ME, モリタ製作所) を用いて、図 4 に示すように、60×30×20 mm, R=50 mm の耐火模型を作製した。次に、耐火模型を 900°C, 150 分前焼成を行った後、これに Ti シートを含み、1,150°C, 1 h の焼結を行った。焼結後試料の測定は、図 4 に示す a, b, c, 3 点について、耐火模型上および作業用模型上の 2 条件で、試料と模型との間隙量を万能精密投影機 (PJ-2500, ミツトヨ) にて計測した。また、試料数は 5 個とし、平均値および標準偏差を求めた。

図 2 Vacuum furnace for the experiment
実験に用いた真空炉

図 3 Debinding and sintering process
脱バインダーおよび焼結工程

図 4 Schematic illustration of the concave
cast with each dimension
曲面模型の概形模式図と各部の寸法

III. 実験結果

1. Ti シートの性質の検討

1) バインダー量

Ti 粉末に、10 wt% バインダーを添加したシートは、気泡の混入やひび割れも認められない、きわめて加工性に優れたシートであった。しかし、6~8 wt% 添加シートでは、スラリーをキャリアフィルムにコートする段階で、図 5 (a) に示すひび割れが発生することに加え、シート成形後の加工が難しくなった。12~15 wt% 添加したシートでは、図 5 (b, c) に示すように、広範囲にわたる気泡の混入による面荒れが観察された。

2) 機械的性質

(1) 硬さ

図 6 に焼結体の硬さを示す。焼結温度の上昇に伴い、硬さが増すことが確認された。硬さの範囲は 99.0~205.0 Hv であった。硬さの増加は緩やかであり、シート間では、AP-10 と MP-10、AP-10 と NDMP-10 に有意な差がみられ、MP-10 および NDMP-10 試料群が優れていた。

(2) 曲げ強さ

図 7 に焼結体の曲げ強さを示す。焼結温度の上昇に伴い、曲げ強さが増すことが確認された。曲げ強さの範囲は 199.6~804.0 MPa であり、特に 900°C~1,000°C で曲げ強さの増加が顕著に現れた。また、シート間では AP-10 と MP-10、AP-10 と NDMP-10 に有意な差がみられ、MP-10 および NDMP-10 試料群が曲げ強さに優れていた。

(3) 引張強さ

図 8 に焼結体の引張強さを示す。焼結温度の上昇に伴い、引張強さが増すことが確認され、引張強さの範囲は 109.6~483.6 MPa であった。また、シート間では AP-10 と MP-10、MP-10 と NDMP-10 に有意な差がみられ、MP-10 が引張強さに優れていた。

(4) 寸法変化率

図 9 にチタン焼結体の寸法変化率について示す。焼結温度の上昇に伴い、収縮率が大きくなることが確認された。収縮率の範囲は -2.01~-10.3% であり、特に 900°C~1,000°C で収縮率の増加が顕著であった。またシート間では、3 種試料間で有意な差がみられ、AP-10、MP-10、NDMP-10 の順で収縮率が増加し、脱バインダーを行わなかった NDMP-10 の寸法変化率が大きかった。

3) 表面観察

図 10 に各焼結温度での MP-10 表面の電子顕微鏡像を示す。900°C では粉末間のネックの成長は弱く、粉末の原形をとどめている。しかし、焼結温度の上昇に伴い、ネックの成長および空孔の減少など、粒成長が発現している。それぞれ粉末が密に充填された部位では、隣接粒子間のネックの成長も大きく、二次元的な観察ではあるが、全周にネックが認められるものもある。また、焼結後の試料をエネルギー分散分析装置を用いた元素分析を行ったところ、粒子表面には新たな酸化物は認められなかった。

2. 耐火模型材の影響の検討

1) 機械的性質

(1) 硬さ

図 11 に、焼結体の硬さを示す。硬さは 142.6~

図 5 Example with poor sheet molding. (a) Crack (6 wt% binder addition sheet), (b, c) Air bubble (15 wt% binder addition sheet)

シート成形不良の一例。(a) ひび割れ (6 wt% バインダー添加シート), (b, c) 気泡 (15 wt% バインダー添加シート)

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	2	7,887.005	3,943.502	56.121	0.000
B	5	71,439.245	14,287.849	203.336	0.000
A×B	10	2,251.783	225.178	3.205	0.002
Error	72	5,059.248	70.267		

A : Seat, B : Sintering temperature

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	2	248,540.454	123,270.227	132.794	0.000
B	5	2,745,284.898	549,056.980	586.717	0.000
A×B	10	78,312.100	7,831.210	8.368	0.000
Error	72	67,378.475	935.812		

A : Seat, B : Sintering temperature

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	2	3,089.805	1,544.903	5.190	0.008
B	5	858,393.511	171,678.702	576.760	0.000
A×B	10	109,121.548	10,912.155	36.660	0.000
Error	72	21,431.567	297.661		

A : Seat, B : Sintering temperature

図 6 Vickers hardness of sintered titanium
焼結体の硬さ

図 7 Bending strength of sintered titanium
焼結体の曲げ強さ

図 8 Tensile strength of sintered titanium
焼結体の引張強さ

255.2 Hv の範囲であり、焼結温度の上昇に伴い、いずれの試料群においても硬さが増した。また、4 種試料間すべてにおいて有意な差がみられ、150 分前焼成時試料が硬さに優れていた。

(2) 曲げ強さ

図 12 に焼結体の曲げ強さを示す。強さは 43.4～811.6 MPa の範囲であり、焼結温度の上昇に伴い曲げ強さが増加した。また、耐火模型を用いなかったものと 150 分前焼成時の試料間以外で有意な差がみられ、この 2 種試料群が曲げ強さに優れていた。

(3) 引張強さ

図 13 に焼結体の引張強さを示す。強さは 42.2～437.7 MPa の範囲であり、焼結温度の上昇に伴い引張強さが増加した。また、耐火模型を用いなかったものと 150 分前焼成時試料間以外で有意な差がみられ、この 2 種試料群が引張強さに優れていた。

(4) 寸法変化率

図 14 にチタン焼結体の寸法変化率を示す。変化率は -4.59～-10.48% の範囲であった。焼結温度の上昇に伴い、収縮率が大きくなることが確認された。また、耐火模型前焼成 50 分試料と 100 分、150 分および耐火模型を用いなかった試料との間には有意な差がみられ、50 分前焼成時試料が寸法変化率に優れていた。

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	2	6.182 E-3	3.091 E-3	92.539	0.000
B	5	4.104 E-2	8.208 E-3	245.742	0.000
A×B	10	2.648 E-3	2.648 E-4	7.927	0.000
Error	72	2.405 E-3	3.340 E-5		

A : Seat, B : Sintering temperature

図 9 Dimensional change rate of sintered compact
焼結体の寸法変化率

2) 表面観察

図 15 に各種焼結温度で耐火模型を用いず、ファーンズ付属のモリブデンテーブル上で焼結した試料(a)および 50 分前焼成を行った耐火模型上で焼結した試料(b)の SEM 像を示す。耐火模型を用いなかった試料においては、950°C での粉末間のネックの成長は弱

図 10 SEM image in each sintering temperature (MP-10)
各焼結温度での SEM 像 (MP-10)

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	3	41,381.100	13,793.700	82.802	0.000
B	5	121,283.967	24,256.793	145.610	0.000
A×B	15	3,578.900	238.593	1.432	0.148
Error	96	15,992.400	166.588		

A : Seat, B : Sintering temperature

図 11 Vickers hardness of sintered titanium
(Sintered on investment)
焼結体の硬さ (耐火模型上焼結)

く、ほとんどの粉末が原形をとどめていた。しかし 1,050°C, 1,150°C ではネックの成長, および空孔の減少など, 粒成長が発現していた。さらに粒子表面の状態分析を SEM 観察および XRD (X-ray diffraction spectroscopy) にて行ったところ, 粒子表面に酸化反応物は認められなかった。50 分前焼成を行った耐火模型上試料では, 粉末表面に鋳型材の成分によるものと推察される反応物が確認された。

図 16 に前焼成の時間の異なる耐火模型上で焼結した試料の SEM 像を示す。同じ 1,050°C の焼結温度で

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	3	3,219,793.001	1,073,264.33	1,021.642	0.000
B	5	3,371,232.096	674,246.419	641.816	0.000
A×B	15	468,097.002	31,206.467	29.705	0.000
Error	96	100,850.727	1,050.528		

A : Seat, B : Sintering temperature

図 12 Bending strength of sintered titanium
(Sintered on investment)
焼結体の曲げ強さ (耐火模型上焼結)

あっても, 100 分以上前焼成処理を行うことにより, チタン粒子同士の融合がスムーズに進行しているのがわかる。

3. 曲面形態の耐火模型上での検討

図 17 に予備実験において耐火模型で挟んで焼結した試料の一例を示す。これらより, 一對の模型で挟み焼結を行った場合について, 間隙量を検討した。

図 18 に曲面形態焼結体の耐火模型および作業用模型との間隙量について示す。耐火模型上では 0.040~

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	3	1,124,672.832	374,890.944	517.205	0.000
B	5	907,935.836	181,587.167	250.520	0.000
A×B	15	158,823.989	10,588.266	14.608	0.000
Error	96	69,584.687	724.840		

A : Seat, B : Sintering temperature

図 13 Tensile strength of sintered titanium
(Sintered on investment)
焼結体の引張強さ (耐火模型上焼結)

Source	df	Sum of square	Mean square	F-value	P-value
A	3	4.483 E-2	1.494 E-2	116.969	0.000
B	5	4.874 E-2	9.748 E-3	76.307	0.000
A×B	15	1.912 E-2	1.275 E-3	9.980	0.000
Error	96	1.226 E-2	1.277 E-4		

A : Seat, B : Sintering temperature

図 14 Dimensional change rate of sintered compact
(Sintered on investment)
焼結体の寸法変化率 (耐火模型上焼結)

図 15 SEM image in each sintering temperature. (a) Sintered without investment, (b) Sintered on investment which performed calcination for 50 minutes
各種焼結温度での SEM 像。(a) 耐火模型なしで焼結, (b) 50 分前焼成を行った耐火模型上で焼結

0.077 mm, 作業用模型上では 0.083~0.200 mm の範囲であり, いずれも b 点で最大値を示した。

IV. 考 察

純チタンは工業用のみならず医療用材料としても広く注目され, さまざまな研究が行われており, 高周波鑄造法や CAD/CAM, 浮揚融解法などさまざまな新

加工技術が確立されつつある¹¹⁾。しかし, チタンは切削加工が困難なため Near-Net-Shape の部品の製造には, 精密鑄造法および粉末冶金法などが適用され¹²⁾, 時計や航空機などの部品として広く用いられている。歯科領域での粉末冶金法に関しては, インプラント材料など規格された製品には適用されているものの, 通常の歯科補綴物への導入はいまだ一般的ではない。そこで本研究では, 粉末冶金法に Ti シートを

図 16 SEM image of the sample sintered on investment from which calcination temperature differs

前焼成温度の異なる耐火模型上で焼結した試料の SEM 像

図 17 Typical sample plates sintered on a single cast. (1) and on the sandwich type cast. (2) Fitness of the plate to the cast is vastly improved in the latter
曲面模型で焼結した試料例。(1) 凹型鋳型のみでの焼成試料例。a, c 部で作業模型とに大きな間隙が発現した。(2) 一対の鋳型で挟んで焼成した試料例。適合性は大幅に改良されている

用いた歯科補綴物作製法の開発を目的として、種々の基礎的検討を行った。

1. チタン焼結条件

粉末冶金法の主要な工程は、粉末の形状付与、成形、およびそれに続く焼結による粒子の熱的結合であり、選択できる条件は幅広く、多様性に富む。また、焼結方法にも、加熱方法の違いにより、通電焼結、放電焼結、レーザー焼結、マイクロ波焼結などがあげられる。しかし、工業界で用いられているこれらの焼結炉は一般に大型で高価であり、金型を用いた大量生産に適した焼結炉であるため、歯科領域への導入には適さない。そこで、本研究で使用する焼結炉としては、特殊な出力装置や圧力装置を省き、可及的に単純な小型炉を選択し、ロータリーポンプとディフュージョンポンプを併用することにより、到達真空度 0.001 Pa

図 18 Amount of gap on duplicated and working model

耐火模型および作業用模型上での間隙量

以下の高真空炉を特注した。

2. チタンシート

現在の精密鑄造法に代わる方法として粉末冶金法を適用するためには、ドクターブレード法を用いて Ti シート作製し、作業用模型に圧接、焼結を行うことが最も簡便であると考えた。ドクターブレード法はセラミックス基盤やコンデンサーなどの電子部品製造用の薄板状で可塑性をもつ成形体（グリーンシート）を連続的に生産するための方法である^{9,13)}。この方法での Ti シート作製に関する報告は数少ない^{14,15)}。そこでまず、球形ガスアトマイズ Ti 粉末にバインダーと有機溶剤を混合、攪拌し、ドクターブレード法により Ti シートを作製したが、図 5 (b, c) に示すように、バインダーと有機溶剤の配合を多くすれば、柔軟でかつ圧接時の細部再現性に優れたシートとなるが、シート作製時の段階で気泡の混入などが多くみられた。また、逆に配合を少なくすれば、粉末は密に充填されて強度が向上するが、柔軟性に欠け¹⁶⁾、加工が困難なシートとなる。金属床作製に関しては、作業用模型上

でシートを圧接するため、柔軟かつ細部再現性に優れた 10 wt% バインダーを添加したシートが有用であると考えた。また、圧接する際のシートの柔軟性を増すため、低温加熱により溶融する熱可塑性樹脂をバインダーに混合した。これにより、パラフィンワックスと同等の柔軟性を付与することが可能となり、切断加工も容易となった。また、シート作製段階で厚さも任意に決定できるため、使用用途に応じてバインダーの種類、配合比を変化させることが可能である。

3. 焼結体の機械的特性

今回の結果から、焼結温度を上げることにより、硬さ、曲げ強さおよび引張強さが向上することが確認された。特に 1,050°C までの範囲で強さの上昇が著しく、これは、図 10 に示した SEM 像にも示されるように、ネックサイズの増加および空孔量の減少などの焼結密度の増加によって機械的強度が向上するためである^{17,18)}。機械的強度の点からみた場合、1,050°C 以上の焼結を行うことが必要であると考えられた。また、粒形の違いによる機械的強度への影響は、AP-10 に比較し MP-10 の機械的強度が優れていた。これは、ボールミルによる粉末充填密度の向上と、さらに球形粉末と粉碎粉末が混在することで密度が上昇したことにより、焼結が進行しやすく、強度の上昇につながったものと考えられる。

しかし、密度の増加に伴い収縮率は増加する。収縮率の増加を防ぐためには、図 3 で示したように、脱バインダー工程を十分に行うことが有効であることが確認された。これらのことから、バインダー量を可及的に少なくし、Ti 粉末が密に充填された Ti シートを作製することが、機械的強度の向上および収縮率の軽減につながるものと考えられる。

4. 耐火模型材の影響

これまでの Ti 粉末を用いた焼結体の検討では、Ti 粉末自体がきわめて高活性であるため、実際に作業用模型上で焼結を行った報告はない。そこで、前項までの結果および考察から、最も有用であると考えられた MP-10 を使い、予備実験として、種々の鋳型材上でシートの圧接、焼結を試みた結果、リン酸塩系鋳型材では、Ti 粉末粒子が鋳型材と反応し、粒子間の結合を阻害した。また、カルシア系鋳型材についても検討

したが、鋳型材自体の強度がシートの圧接には不十分であった。しかし、マグネシア系鋳型材では、Ti 粉末との反応が少なく¹⁹⁻²¹⁾、焼成後における耐火模型の強度も良好であり、本法には最適な材料であると判断された。一方、チタベスト ME (鋳造用耐火模型併用鋳型材) の特徴は、膨脹機構にチタンと反応しやすい SiO₂ を用いず、 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$ の反応を利用していることから、チタンとはきわめて反応を起こしにくいという特徴を有している。また、粉末冶金法は、鋳造時に溶融された金属と鋳型材が瞬時に接する精密鋳造法とは異なり、高温で長時間 Ti 粉末と耐火模型を同一空間で接触させるため、耐火模型の焼成を十分に行わなかった場合、焼却しきれなかった鋳型材成分が炉内に蒸散し、結果的に Ti 粉末と反応することで焼結体の強度を低下させてしまうものと考えられた。

本法で使用する鋳型材の条件としては、鋳造圧に耐えるほどの強度は必要とせず、Ti シート圧接が可能な強度があれば十分であるため、耐火模型の事前焼成を十分に行うことにより、結合強度が低下しても、Ti シート焼結時に、鋳型材からの影響を防ぐことが必要であると考えた。このことから、本実験では、この不純物と Ti 粉末の反応を防ぐため、Ti 焼結前に行う耐火模型のみの前焼成を十分に行うことにより、焼結体との反応を軽減できることを予想し、実験により確認した。今回 1,150°C の焼結でも耐火模型上にクラックなどは生じていなかったが、元来、本材料は精密鋳造用鋳型材であるため、膨脹量、通気性、粘度および面性状など、粉末冶金に適した専用の耐火模型材の検討を行う必要があるものと考えられる。

5. 曲面形態での適合度

臨床的な口蓋形態を想定した曲面模型で形態変化を観察した。予備実験として凹型模型上で焼結を行った結果、焼結収縮により、b 点を軸に、両端 a, c 点が上方への大きな浮き上がりを示した (図 17-1)。その間隙量は 2~3 mm となり、実際の金属床形態での適用は困難である。そこで、これに対処するため、凹型模型に適合する凸型模型も作製し、両方で Ti シートを挟んだ状態にして焼結を行ったところ、寸法変化が大幅に改善されることが判明した。

そこで、この方法にもとづき、曲面形態の試料につ

いて焼結を行った結果、いずれの試料に関しても、適合性は大幅に改善された(図 17-2)。中心部の b 点で間隙が最大であったが、これは、両端の a, c 点を軸に上方に焼結収縮したものと考えられる。しかし、耐火模型上での間隙量は平均 $60\text{ }\mu\text{m}$ であり、従来の金属床の適合精度²²⁾と比較して、ほぼ同一レベルにあるものと考えられる。また、耐火模型上に比較し、作業用模型上で間隙量が増加したことから、耐火模型自体の寸法変化が、間隙量増加の 1 つの要因であり、今後、前焼成時の加熱膨張率を抑えた耐火模型材の開発などの検討が必要であるものと考えられる。

V. 結 論

本研究では、粉末冶金法を利用した焼結チタンを補綴物に応用する目的として、Ti シートを作製し、焼結体の機械的強度の検討を行った。さらに金属床義歯作製に応用するため、耐火模型上でチタン焼結を行い、機械的強度への影響を観察し、以下の結論を得た。

1. 機械的諸性質は、焼結温度を高く設定することで増加し、特に $1,050^{\circ}\text{C}$ までの増加が顕著であった。
2. 粉末およびバインダー混合時に粉碎工程を加え、脱バインダー工程を行うことで、機械的諸性質に優れた焼結体が得られた。
3. 耐火模型を用いた焼結では、模型のみの前焼成を 100 分以上行うこと、および焼結温度を $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上に設定することにより、チタン焼結体の機械的諸性質がチタン鑄造体(引張強さ $437\sim 551\text{ MPa}$)²³⁾に近いレベルに達することが確認された。
4. シートを一對の耐火模型で挟んで焼結することにより、適合性を向上させることが可能となった。

本研究は平成 14~16 年度文部科学省科学研究費補助金(課題番号:14370649)の援助を受け、また本論文の要旨の一部は、第 110, 111 回日本補綴歯科学会学術大会(2003 年 10 月 25 日、長野および 2004 年 5 月 21 日、東京)において発表した。

文 献

- 1) 三浦維四, 井田一夫. チタンの歯科利用 171-177, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 2) 宮崎 隆. 埋没の原理と埋没材を理解する. 歯科技工 25: 1061-1062, 1997.
- 3) 鶴田昌三, 小山憲一, 紀藤政司ほか. チタンの鑄造精度

と鑄型材の膨脹との関係. 愛院大歯誌 29: 481-490, 1991.

- 4) 宮崎 隆. わかって楽しい歯科理工学. 歯科技工 26: 574-581, 1998.
- 5) 三浦維四, 井田一夫. チタンの歯科利用 84-93, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 6) 志村宣夫. 各種チタン埋没材によるチタン鑄造床の適合について. デンタルダイヤ 21: 150-152, 1996.
- 7) 京極秀樹. チタン合金の粉末射出成形・焼結技術. まてりあ 38: 340, 1999.
- 8) 白石博章, 有本伸弘, 森 盛. ガスアトマイズ法によるチタン粉末製造技術. チタニウム・ジルコニウム 42: 252-253, 1994.
- 9) 柳田博明. 微粒子工学体系 第一巻 基本技術 941-943, 東京: フジ・テクノシステム, 2003.
- 10) 粉体粉末冶金協会. 粉体粉末冶金用語辞典 303, 東京: 日刊工業新聞社, 2001.
- 11) 長谷川二郎. 最新歯科材料および技術・機器 6-7, 東京: シーエムシー, 2000.
- 12) 三浦秀士, 高木研一. 粉末冶金の科学 2-4, 東京: 内田老鶴園, 1996.
- 13) 日本金属学会. 金属便覧 629-630, 東京: 丸善, 2000.
- 14) 小笠原忠司, 多田健一, 東 和臣ほか. バインダを利用した Ti シート材の開発. 粉体および粉末冶金 49: 829-833, 2002.
- 15) 土井寛則. 焼結チタン合金の金属床への応用. 歯科学報 100: 171-188, 2000.
- 16) 三浦秀士, 高木研一. 粉末冶金の科学 218-219, 東京: 内田老鶴園, 1996.
- 17) 草加勝司, 河野富夫, 近藤鉄也ほか. Ti 粉末焼結体の引張特性. 粉体および粉末冶金 42: 383-387, 1995.
- 18) Kato K. Effect of sintering temperature on density and tensile properties of titanium compacts by metal injection molding. J Jpn Soc Powder and Powder Metallurgy 46: 865-869, 1999.
- 19) Ban S, Watanabe T, Mizutani N et al. Interfacial oxidations of pure titanium and titanium alloys with investments. Dent Mater J 19: 352-362, 2000.
- 20) 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. 歯材器 4: 344-349, 1985.
- 21) 孫 賢宣, 服部政之, 小田 豊. 耐熱性酸化物鑄型材とチタンの表面反応. 歯科学報 103: 657-672, 2003.
- 22) 長谷川幸洋. 鑄造床の適合度に関する研究. 愛院大歯誌 20: 129-153, 1976.
- 23) 長谷川二郎. 歯科における純 Ti および Ti 系合金の現状—鑄造体の機械的性質—. 日歯医師会誌 44: 1202-1209, 1992.

著者連絡先: 彦坂 達也

〒464-8651 愛知県名古屋市中千種区末盛通 2-11

TEL・FAX: 052-759-2152

E-mail: hikohiko@dpc.aichi-gakuin.ac.jp

Application of Sintered Ti Powder to Dental Prostheses

Hikosaka Tatsuya, Tanaka Yoshinobu, Hoshiai Kazumoto, Kanazawa Takeshi,
Nakamura Yoshinori, Tsuda Kenji and Ohasi Hideya

The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Aichi-Gakuin University
(Chief : Prof. Tanaka Yosinobu)

J Jpn Prosthodont Soc 49 : 242-252, 2005

ABSTRACT

Purpose : Powder metallurgy is a metal processing technology. Porous titanium produced from powder is widely used. The method is applied to titanium, which is not easy to cast as it sinters under melting point. In prosthetic dentistry, powder metallurgy can be applied to high fusing metal that is biocompatible. In this study, we examined the mechanical characteristics of the Ti sheet produced by sintering and discussed its application to dental prosthesis manufacturing.

Methods : Ti sheets of 1-mm thickness, in which a binder was added to spherical Ti powder, were produced with the Doctor Blade Method. The sintering was carried out between 900-1150°C at 6 temperatures. The sintered compact was evaluated by dimensional change rate, hardness test, bending strength, tensile strength and SEM observation. Another compact was sintered on the refractory cast.

Results : Mechanical strength significantly increased with sintering temperature. In addition, excellent mechanical strength was acquired by adding crushed powder and performing the de-binder process. In the sintering on the refractory cast, pre-baking for more than 100 minutes and sintering at over 1050°C was needed for practical application.

Conclusions : It thus seems possible to apply sintered titanium to dental prostheses. However, it will be necessary to examine the control of the shrinkage of the sintered compact in the future too.

Key words

Titanium, powder metallurgy, Ti sheet, refractory cast model, denture base