チタン-ポーセレン焼付強さにおよぼす チタン表面処理の影響

大 原 茂

九州歯科大学大学院歯学研究科歯科理工学専攻 (指導: 小園凱夫教授)

平成 7 年 12 月 25 日受理

Surface Treatment of Titanium for Porcelain Fusing

Shigeru Ohara

Department of Materials Science (Director: Prof. Yoshio Kozono)

Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

Titanium has many favorable characteristics for dental use such as low specific gravity, high strength, and excellent corrosion resistance and biocompatibility. The present study examined the effective application of titanium to ceramo-metal restoration in terms of surface aspects and bond strength with porcelain. The titanium surface was subjected to mechanical abrasion and/or oxidization heat treatment before fusing a commercial porcelain for the exclusive use with titanium. Tensile tests were carried out for butt-fused sandwich specimens.

When the titanium surface was polished with #600 emery paper, the bond strength with porcelain was as low as 0.4MPa. Sandblasting treatments of the surface could significantly improve the bond, in which the alumina sandblasting showed the highest strength of 35MPa exceeding those obtained between the conventional alloys and porcelain. In addition to the physical bonding induced by the increased surface roughness, the remaining alumina particles in the titanium surface layer were proved to act as an intermediary for chemical bond between titanium and porcelain.

Auger microanalysis revealed that an oxide film 50 to 60 Å thick existed on the titanium surface after polishing. The oxide thickness slightly increased to at most 300 Å by oxidization heat treatments up to 600°C, resulting in no significant improvement in bond strength with porcelain. The treatment at 800°C caused a rapid growth of TiO₂ layer 7 to 8 μm in thickness and the specimen showed a significant increase in bond strength. The fractography demonstrated that the porcelain tightly fused to TiO₂ and the fracture occurred in a mode of cohesive failure within the oxide layer. By heating at 900°C, the bond strength significantly decreased while the oxide thickness further increased. It indicates that the formation of TiO₂ may be effective for bonding with porcelain but the presence of too thick oxide will cause easy cohesive failure because of its coarse and brittle structure. Although the oxidization at 800°C was effective in the polished titanium specimen, no more additional effects of oxidiza-

tion could be found in the alumina sandblasted specimen.

The foregoing results suggest that in the titanium coping only the alumina sandblasting treatment prior to porcelain fusing may be enough for obtaining practically satisfactory bond strength.

Key words: Titanium / Porcelain / Bond strength / Sandblasting / Oxidization heat treatment

緒 言

チタンは軽量で強く、耐食性がよい^{1,2)}ばかりでなく、極めて生体安全性に優れている³⁻⁵⁾という歯科用として好ましい特性を有しており、近年歯科臨床への応用が広がっている。それに伴って、チタンのセラモメタル修復物への応用にも期待が高まっている^{1,6,7)}。一方、チタンは鋳造性が悪いという大きな欠点をもち^{8,11)}、またぜい弱で厚い酸化膜の形成などのためポーセレンとの焼付きは困難であるとされてきた^{7,12)}。チタンは高温で化学的活性が非常に高く、従来の合金を用いた場合と同様の概念にもとづくポーセレン焼付技術では、必ずしも満足すべき修復物は得られないものと思われる。

従来の貴金属合金においては、ポーセレン焼成前の金属表面処理として、ディギャッシング操作による薄い酸化膜形成の必要性が指摘されている¹³⁻¹⁶⁾。非貴金属合金は酸化膜を形成しやすいため、加熱処理による酸化は必ずしも必要ないか、あるいはむしろ行わない方が望ましいといわれている^{17,18)}。チタンはさらに酸化膜形成能が大きく、加熱による酸化処理に対して否定的な意見もみられる¹⁹⁾。最近では熱膨張率などを考慮したチタン専用のポーセレンが開発され、チタンによるセラモメタル修復物の製作は比較的容易になってきたが、製品の多くは800℃での酸化処理を行うよう指示している¹²⁾。

そこで本研究においては、純チタンを用いて被着面に機械的な表面処理および各種温度での酸化熱処理を行い、ポーセレンとの焼付効果を調べるとともに、高い焼付強さを得るための最適表面処理条件について検討を加えた。

実験方法

チタンポーセレン焼付試験片作製から引張試験による焼付強さ測定までの手順を Fig. 1, 2 に示す。チタンには直径 8 mm の JIS 2 種純チタンの丸棒（新日本製鐵, Fe < 0.25%, N < 0.05%, O < 0.20%, H < 0.015%, Ti

Fig. 1 Procedure of preparing specimen for bond strength test.

Fig. 2 Appearance of the specimen at each preparation stage.

- a: after polished
- b: after sandblasted
- c: after bonding porcelain was fused
- d: after body porcelain was fused

Table 1 Sand materials used for sandblasting treatment of the titanium surface

Code	Sand	Material (Manufacturer)	Average particle size (μm)
GB	Glass beads	GLASS BEADS (SHOFU)	74
CR	Carborandom	POLISHER C-80 (SHOFU)	177
AL	Alumina	HI ALUMINAS (SHOFU)	53

残)を用い、長さ 15 mm に切断してチタン試験片とした。チタン被着面の表面処理方法としては、注水下での研磨処理(耐水エメリペーパー #600)と Table 1 に示す 3 種類の研磨材粒子によるサンドブラスト処理を採用した。

また、チタン表面の酸化膜の影響をみるため、研磨後の試験片に対して数段階の温度で酸化熱処理を行った。臨床的形態のチタンコーピングを酸化熱処理する場合、メーカーは 800°C で 3 分間処理するように指示しているが、本実験ではチタン試験片が大きいので、熱容量を考慮して処理時間を 10 分間とし、ポーセレン焼成炉 (Model LT, Jelenko) を用いて次の条件で酸化熱処理を行った。

加熱温度: 100, 200, 400, 600, 800, 900°C

ふん囲気: 720 mmHg 減圧下

処理時間: 10 分

各処理を施したチタン被着面に対しては、走査型電子顕微鏡 (JSM-T 300, 日本電子) を用いた二次電子像 (SEM 像) および反射電子像 (組成像) 観察, X 線マイクロアナライザー (JED-2000, 日本電子) による元素分析, ならびに表面粗さ測定器 (サーフコーダ SE-2300, 小坂研究所) による表面粗さ測定を行い、表面性状を比較した。また、酸化熱処理を行った場合には、オージェマイクロアナライザー (JAMP-7100 E, 日本電子) による酸化膜の厚さの測定ならびに X 線回折 (XD-3 A, 島津製作所) による酸化膜の同定を行った。

前処理を行ったチタン被着面に、ポーセレン焼成炉 (Model LT, Jelenko) を用いてボンディングポーセレンならびにボディポーセレン (ノリタケスーパーポーセレン・チタン, ノリタケ) を焼成した。臨床的形態のチタンコーピングに対してこれらのポーセレンを焼成する条件として、メーカーはボンディングポーセレンの場合

では 800°C で、ボディポーセレンの場合は 770°C で最高 30 秒間 720 mmHg 減圧下において係留するように指示している。しかし、本実験ではチタン試験片が大きいので、熱容量を考慮して行った予備実験の結果から、焼成スケジュールは次のとおりとした。

ボンディングポーセレン

焼成温度: 500°C → 875°C

(昇温速度 50°C / 分)

減圧: 720 mmHg

係留: 875°C で 1 分間

冷却: 大気中炉冷

ボディポーセレン

焼成温度: 500°C → 850°C

(昇温速度 50°C / 分)

減圧: 720 mmHg

係留: 850°C で 1 分間

冷却: 大気中炉冷

ポーセレン焼成を終了した引張試験片を用いて、万能引張試験機 (TENSILON UTM-III-500, オリエンテック) によりクロスヘッドスピード 2 mm/分 で引張試験を行い、焼付強さを評価した。各条件につき、試験片数は 5 本とした。有意差の検定には分散分析を用いた。なお、引張試験後、肉眼、走査型電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザーによる破面観察も行った。

結 果

チタン被着面を研磨あるいはサンドブラスト処理した後の、表面 SEM 像ならびに表面粗さ曲線 (縦倍率 1000 倍, 横倍率 50 倍) を Fig. 3 および 4 に示す。エメリペーパー #600 で研磨した面には、SEM 像で研磨条が観察されたが、表面粗さ値はわずかに十点平均粗さ 1.0 μmRz であった。ガラスビーズ (GB) を用いてサンドブラスト処理した場合には、比較的単純で小さな表面

Fig. 3 SEM image of mechanically treated titanium surface.

- a: as-polished
- b: sandblasted with GB
- c: sandblasted with CR
- d: sandblasted with AL

Fig. 4 Surface profile and roughness (Rz: ten point height) of the mechanically treated titanium in Fig. 3.

- a: as-polished
- b: sandblasted with GB
- c: sandblasted with CR
- d: sandblasted with AL

荒れを示した。カーボランダム (CR) あるいはアルミナ (AL) によるサンドブラスト処理面では大きな凹凸を呈し、粗さはCRを用いた場合に最も大きくなった ($p < 0.01$)。反射電子を用いた組成像ならびにX線マイクロアナライザーによる分析から、サンドブラスト処理したチタン表面には、超音波洗浄しても除去できないサンド粒子の残存が認められた。Fig. 5, 6に示すように、とくにCRおよびALを用いた場合に残存が多く、断面の観察によってサンド粒子の一部はチタン表層に没入していることがわかった。

Fig. 7は、引張試験によるチタン-ポーセレン焼付強さを示す。研磨処理の場合、焼付強さはわずか0.4MPaであった。GBを用いてサンドブラスト処理すると焼付強さは若干高くなったが、CRならびにALを用いた場合には著しく強くなり、ALサンドブラスト処理によって35MPaという最も大きな焼付強さが得られた ($p <$

Fig. 5 Titanium surface sandblasted with carborandom.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Si

Composition and X-ray images show the existence of carborandom sand particles embedded in the surface layer of titanium.

Fig. 6 Titanium surface sandblasted with alumina.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Al

Composition and X-ray images show the existence of alumina sand particles embedded in the surface layer of titanium.

0.01).

引張試験後の破面を Fig. 8 に示す。破断様式として、チタン-ポーセレン間の界面破壊 (Fig. 8-a), ポーセレン内凝集破壊 (Fig. 8-b), および界面とポーセレン内に破壊がみられる混合破壊 (Fig. 8-c) が認められた。小さな焼付強さしか得られなかった研磨処理なら

Fig. 7 Bond strength between titanium and porcelain for different mechanical surface treatment of titanium.

びに GB によるサンドブラスト処理の場合、チタン側にわずかにポーセレン片が付着している試験片もみられたが、大部分は界面破壊であった。一方、CR および AL を用いてサンドブラスト処理した場合には、試験片の過半数が混合破壊を示し、他はポーセレン内凝集破壊であった。

サンド粒子が残存するチタン被着面で大きな焼付強さを示した CR および AL サンドブラスト処理について、再研磨試験片を作製して残存粒子とポーセレンとの化学的結合の有無の可能性を調べた。サンドブラストによって生じた凹凸が消失するまでエメリペーパーで研磨したときの、残存粒子の状態を Fig. 9 および 10 に示す。表面 SEM 像では研磨処理条件と同様の研磨条をもつ表面が観察されたが、表面および表層断面の組成像ならびに X 線像から、チタン表層に没入した CR あるいは AL 粒子が再研磨後も点在し、表面に露出していることがわかる。表面粗さ測定の結果、CR および AL サンドブラスト処理後の再研磨表面は、研磨処理面と同様の粗さ曲線ならびに粗さ値を示し (Fig. 11), 物理的には研磨処理面と同等のものであった。Fig. 12 はこれらの面とポーセレンとの焼付強さを示している。サンド粒子を含む再研磨処理試験片では、研磨処理の場合に比べて高い焼付

Fig. 8 Fracture surface by tensile test.

- a: adhesive failure at the interface of titanium and porcelain
- b: cohesive failure within porcelain
- c: mixed failure of partial adhesive and cohesive ones

Fig. 9 Titanium surface re-polished after sandblasted with CR, leaving the embedded sand particles in the surface layer.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Si

Composition and X-ray images show the re-polished surface is studded with the embedded carborandom particles.

Fig.10 Titanium surface re-polished after sandblasted with alumina, leaving the embedded sand particles in the surface layer.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Al

Composition and X-ray images show the re-polished surface is studded with the embedded alumina particles.

Fig. 11 Surface roughness of re-polished titanium after sandblasted shown in Figs. 9 and 10.

a: as-polished

b: re-polished after sandblasted with CR

c: re-polished after sandblasted with AL

Fig. 12 Effect of the embedded sand particles on bond strength between titanium and porcelain for re-polished specimen.

強さが得られたが ($p < 0.01$), CR と AL 間には有意な差は認められなかった ($p > 0.05$). 肉眼的破面観察から, CR の場合では大部分が界面破壊を呈しており, ポーセレン内凝集破壊はみられなかった. AL の場合, 試験片の過半数は混合破壊を示しており, 残りは界面破壊であった. CR の場合では, 粒子はチタン側表面に多く残存しており, AL の場合の再研磨処理では, ポーセレン側破面に AL 粒子がみられた (Fig. 13, 14).

研磨処理面に対して酸化熱処理を行った結果, 加熱温度が 800°C までは顕著な表面形状変化は認められなかったが, 900°C の場合では研磨条が丸味を帯びるよう

になっていた (Fig. 15). しかし, いずれの温度による酸化処理でも表面粗さ値に変化はみられなかった (Fig. 16).

Fig. 17 はオージェ分析によって得られたチタン表面の酸素についてのデプスプロファイルを示している. 横軸はスパッタリング時間, 縦軸は酸素相対強度をあらわす. 曲線はスパッタリングによって表面層を薄く削除しながら表面酸素濃度を測定して得られたもので, 酸化膜が消失したところで酸素相対強度はほぼ定常値を示すようになる. したがって, スパッタリング速度と酸素相対強度が定常値に達するまでのスパッタリング時間から, 表面からの深さ, すなわち酸化膜の厚さを求めることができる. チタンのスパッタリング速度を $70 \text{ \AA}/\text{分}$ とすると²⁰⁾, 研磨直後の試験片の酸化膜の厚さは約 $50 \sim 60 \text{ \AA}$ であると推定される. 同様に 200°C , 600°C 処理を行った場合の酸化膜は, それぞれ $160 \text{ \AA}$, $300 \text{ \AA}$ であった. 800°C 処理試験片では, 測定時間内に酸素相対強度の低下がみられず, 酸化膜が厚いため短時間のオージェ分析による厚さの測定は不可能であった. Fig. 18 は, 800°C 処理後の表層部断面をチタン専用酸化被膜除去液 (チタクリーン, モリタ) で 1 分間エッチングして得られた SEM 像である. 酸化膜層のみがエッチングされて, チタンマトリックスと明瞭に識別できる. この像から計測すると, 800°C 処理によって $7 \sim 8 \mu\text{m}$ の酸化膜が形成されていることがわかった.

Fig. 19 には, 研磨処理ならびに研磨後酸化熱処理を行ったチタン被着面の X 線回折結果を示す. 研磨処理ならびに 600°C までの加熱処理面においては, Ti 以外のピークは得られず, チタン酸化膜は検出されなかった. 800°C ならびに 900°C 処理面では, TiO_2 のピークが得られ, 厚く形成された酸化膜は TiO_2 であることが確認された.

研磨後酸化熱処理を行ったチタン被着面とポーセレンとの焼付強さを Fig. 20 に示す. 600°C 処理までは焼付強さにほとんど変化が認められなかったが, 800°C 処理によって急激に焼付強さは増加し, 10 MPa の強さを示した. 900°C 加熱で再び焼付強さは低下し, 600°C 以下の場合とほぼ同様の値となった.

焼付強さが最も大きくなった 800°C 処理試験片について, 引張試験後の破面観察の結果を Fig. 21 に示す. 破面ポーセレン側に, $5 \sim 6 \mu\text{m}$ の厚さのやや粗造な構造をもつチタン酸化膜の付着が認められた. ポーセレン焼成前のチタン被着面には $7 \sim 8 \mu\text{m}$ の厚さの酸化膜が形成されていたことから, 破折は酸化膜内の凝集破壊によ

Fig.13 Fracture surface of titanium side for the specimen re-polished after sandblasted with CR as shown in Fig. 9.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Si

Failure occurred leaving the carborandom particles in titanium side.

Fig.14 Fracture surface of porcelain side for the specimen re-polished after sandblasted with AL as shown in Fig.10.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Al

Failure occurred leaving the alumina particles in porcelain side.

Fig.15 Titanium surface subjected to oxidization heat treatment after polished.

- a: as-polished
- b: heat treated at 600°C
- c: heat treated at 800°C
- d: heat treated at 900°C

Fig.16 Surface roughness of the heat treated titanium shown in Fig.15.

- a: as-polished
- b: heat treated at 600°C
- c: heat treated at 800°C
- d: heat treated at 900°C

るものであることがわかった。

次にサンドブラスト処理のなかで最も有効であったAL処理面に対して酸化熱処理を行い、ポーセレンとの焼付強さにおよぼす影響を調べ、その結果をFig.22に示す。600°Cまでは加熱処理温度が高くなるにつれて焼付強さは低下する傾向を示し、600°C処理で最も小さくなった ($p < 0.01$)。800°C処理によって再び焼付強さは大きくなったが、ALサンドブラスト処理のみの場合と統計的な有意差は認められなかった ($p > 0.05$)。さらに900°C処理で弱くなる傾向を示したが、有意な低下ではなかった ($p > 0.05$)。

酸化熱処理で最も有効であった800°C処理を各種サンドブラスト処理面に対して行い、ポーセレンとの焼付強さへの影響をFig.23に示している。いずれの場合も、800°C加熱処理によって焼付強さは増加したが、とくに研磨面およびGB処理面において大きな増加がみられ、

Fig. 17 Depth profile of oxygen in titanium surface by Auger microanalysis.

— : as-polished
 - - - : heat treated at 200°C
 - · - : heat treated at 600°C
 · · · : heat treated at 800°C

Fig. 18 Cross-sectional observation of titanium surface layer heat treated at 800°C after polished.

A: titanium oxide layer
 B: titanium matrix

Oxide layer was clearly distinguished from the matrix by acid etching.

CR 処理面で最も増加量が少なかった。各サンド間で焼付強さを比較すると、サンドブラスト処理のみの場合と同様に AL を用いた場合が最も大きく、次いで CR, GB の順であった。

考 察

セラモメタル修復におけるポーセレンと金属との焼付きは、ファンデスワールス力、機械的嵌合力、化学的結

Fig. 19 X-ray diffraction patterns of titanium surface subjected to oxidation heat treatment after polished.

●: Ti
 *: TiO₂

Fig. 20 Effect of oxidation heat treatment on bond strength between titanium and porcelain.

合力などによると考えられ、金属の表面粗さによる機械的嵌合力ならびに表面酸化膜の化学的性状が大きな要因としてあげられている^{15, 16, 19, 21)}。研磨したチタン表面には SEM 像で研磨条が観察されるが、ミゾの深さは大きいものでも 1 μm 以下であり、ポーセレンに対して大きな機械的嵌合力を示すものではないと思われる。引張試験の結果、チタン-ポーセレン間で界面破壊が生じ、焼付強さは 0.4 MPa という小さなものであった。

サンドブラスト処理を行うと、チタン表面の研磨条は消失して不規則な凹凸を呈するようになり、サンドとして GB, CR, AL を用いた場合の表面粗さ値はそれぞれ

Fig.21 Cross-sectional observation of the porcelain surface layer after failure for the specimen of oxidation heat treatment at 800°C.

top: SEM image

middle: composition image by back-scattered electrons

bottom: X-ray image of Ti

Composition and X-ray images show the existence of titanium oxide layer remaining on porcelain.

Fig.22 Effect of oxidization heat treatment on bond strength for alumina sandblasted specimen.

Fig.23 Effect of oxidization heat treatment at 800°C on bond strength for mechanically treated specimens.

□: without heat treatment

■: heat treated at 800°C

1.8, 5.8, 2.8 μmRz であった。これらのサンドブラスト処理面においては、研磨面の場合と比較してチタン-ポーセレン間の焼付強さに著しい増加がみられた。また、焼付強さの増加に伴ってポーセレン内の凝集破壊が多く認められるようになり、これはチタン-ポーセレンの結合が強固になっていることを示すものである。サンドブラストの効果は、表面を荒らすことによる被着面積の増大と機械的嵌合力の発現にあると考えられている。しかし、本実験においてはチタン被着面の表面粗さ値に対して焼付強さをプロットした場合 (Fig. 24), 表面粗さ値と焼付強さとの間には一様な相関は認められなかつ

Fig. 24 Surface roughness of titanium versus bond strength between titanium and porcelain.

た。最も大きな焼付強さが得られたのは、中間の粗さ値を示した AL サンドブラスト処理面であった。CR を用いた場合には、AL 処理面の 2 倍を越える表面粗さを生じたにもかかわらず、焼付強さは低下しており、表面粗さよりサンドの種類の影響を強く受けることがわかった。電顕観察ならびに X 線マイクロアナライザーによる分析から、チタン表面に CR あるいは AL 粒子の残存が確認され、これらの粒子の存在がポーセレンとの結合に関与しているものと考えられる。チタン表層に取り込まれた AL 粒子の存在でチタンの露出表面積が小さくなったり、粒子が応力集中源となることによって、ポーセレンとの焼付強さが減少するという説もある²²⁾。本実験ではこれとは逆に、AL サンドブラスト処理は焼付強さを著しく改善する効果を示した。AL 粒子は一部チタン表層に突き刺さり、クサビ状に没入した状態で残存していた。CR においても同様の状態が観察されたが、焼付強さは AL の場合より、有意に小さかった。このような差異を引き起こす大きな要因の一つとして、残存サンド粒子の成分によるチタン-残留粒子間あるいはポーセレン-残留粒子間の親和性、拡散性ならびに反応性などの違いが考えられる。CR, AL の成分はそれぞれ SiC, Al_2O_3 であり、それらはともにポーセレンの構成成分と近く、ポーセレンと十分結合する可能性をもっていると推測される。一方、チタン-カーボランダム間の反応については文献が乏しいが、チタン-アルミナ間には高温で反応層を形成する可能性が報告されている²³⁻²⁵⁾。そこで、サンド粒子の介在による化学反応の可能性をみるために、サンドブラスト処理面を再度研磨し、没入したサンド粒子が表面に残ったままの平滑な研磨面を作製して

ポーセレンとの焼付試験を試みた。その結果、引張剥離による破面の観察から、CR 粒子はチタン側に多く残る傾向が認められた。一方、AL 粒子の多くはポーセレン内に認められ、CR はチタンと、また AL はポーセレンと比較的強く結合することがわかった。これらのサンド粒子の結合によってチタン-ポーセレン間の焼付きは著しく改善され、チタンのみの研磨面で 0.4MPa であったのに対し、サンド粒子を含む研磨面では 6~12MPa という大きな焼付強さが得られた。サンド粒子を含まない場合と含む場合とで表面粗さなど試験片の表面状態に違いはなく、得られた焼付強さの差異はサンド粒子の化学的結合力によるものであるといえる。CR と AL との間では、AL を用いた場合の方が焼付強さは大きくなる傾向にあったが、統計的には両者間に差は認められなかった。このようにチタン-ポーセレン焼付強さに対する CR と AL 粒子の化学的結合力の影響にはほとんど差が認められないにもかかわらず、サンドブラスト処理のままの表面における焼付強さは AL を用いた場合の方が明らかに大きくなった。チタン表面に残存しているサンド粒子の露出部は、焼成後ポーセレン内にクサビ状に保持されることになる。そのような条件下では、ポーセレンとの化学的結合力が比較的大きい AL 粒子の方が有利に作用するであろうと考えられ、その効果が大きな焼付強さを示す原因の一つとしてあげられる。また、サンドブラスト処理面の SEM 像ならびに表面粗さ曲線 (Fig. 3, 4) において、大きな粒度の CR ではチタン表面に幅広い山と谷が生じ、粒度の小さな AL では比較的シャープな表面荒れが生じていることから、機械的嵌合力としてはある程度小さな荒れを多く形成する方が有効であろうとも推測される。

金属焼付ポーセレンの化学的結合に関しては、従来の合金において酸化膜が強く関与しているといわれている^{15, 16, 19, 21)}。そのため貴金属合金では前処理として被着表面を清浄化すると同時に薄い酸化膜を形成する目的で、ディギャッシングを行っている。チタンの場合、酸化膜形成能が非常に強く^{1, 2, 26)}、他のポーセレン焼付用非貴金属合金と同様に意図的に酸化膜を形成するための熱処理は必ずしも必要ではないように思われるが、本実験で用いたチタン専用セラモメタルシステムでは 800°C で酸化熱処理を行うよう指示している。本実験において研磨直後のチタン表面をオージェによって分析した結果、50~60 Å の厚さの酸化膜が形成されていることがわかった。研磨後酸化熱処理を行うと 200°C で酸化膜はわずかに厚くなり、160 Å となった。600°C で表面に黄色系の

着色が認められるようになったが、オージェ分析の結果、酸化膜の厚さは約 300 Å に過ぎなかった。形成される酸化膜は 300 ~ 700°C では $\text{TiO} \sim \text{TiO}_2$ といわれている²⁷⁾。X線回折によって本実験で生じた酸化膜の同定を試みたが、600°C 加熱処理までは酸化膜の回折ピークは得られなかった。形成された酸化膜が薄いため検出できなかったものと思われる。SEM 観察ならびに表面粗さ測定によっても、研磨直後の試験片と比較して表面に形態的变化は認められなかった。ポーセレンの焼付強さにも研磨状態から 600°C 処理までほとんど変化がみられず、いずれの条件においても 2MPa 以下の値であった。生成する酸化膜の種類にもよるとは思われるが、膜厚の増加は Å オーダーのものであり、600°C までの減圧下 10 分加熱ではポーセレンとの化学的結合を改善する効果は得られないことがわかった。

800°C で加熱処理を行ったチタン試験片は、600°C 以下の場合とは全く異なった様相を呈した。700°C を越えると酸化反応が急速に進むといわれており^{28, 29)}、本実験においても 800°C 処理後の表面には短時間のオージェ分析では測定できないほど厚い酸化膜が形成されていた。SEM 観察ならびに表面粗さ測定では表面状態にほとんど変化はみられなかったが、試験片断面の SEM 観察によって 800°C 加熱で形成された酸化膜層が識別でき、その厚さは 7 ~ 8 μm に達していた。X線回折の結果、生成した酸化膜は TiO_2 のみであり、これは Kimura ら (1990)¹⁹⁾ の報告と一致する。ポーセレンとの焼付強さにも大きな改善がみられ、10MPa まで増加した。表面粗さには変化がみられなかったことから、物理的な結合に差異はないものと考えられ、焼付強さの増加は化学的結合力の改善によるものであるといえる。引張試験後の破面観察によれば、5 ~ 6 μm の厚さのチタン酸化膜がポーセレン側に付着した状態で破折していた。チタン被着面には 7 ~ 8 μm の酸化膜が存在することを考慮すると、破折はチタン酸化膜内の凝集破壊によるものであり、酸化膜表面は酸化膜層自体の引張強さを上回る強さでポーセレンと強固に結合していることがわかる。600°C 以下の処理と大きく異なる点として、800°C では TiO_2 が形成されることがあげられる。このようなことから、ポーセレンとの化学的結合にはある程度の厚さをもつ TiO_2 の存在が強く関与しているものと考えられる。しかし、断面 SEM 像にもみられるように酸化膜層が厚くなると粗造な構造となり、ぜい弱化するため表層がポーセレンと強固に結合しても、チタン-ポーセレン系全体としては十分な強さを発揮できなくなることが予

想される。Adachi ら (1990)³⁰⁾ は 1,000°C 加熱でこのような現象が起こることを示唆しているが、本実験では SEM 像において 800°C ですでにその傾向がわずかにみられるようになり、900°C で顕著となった。そのため焼付強さは 800°C をピークとして 900°C 処理では再び 1 MPa まで低下した。

以上のようにチタン被着面の前処理として機械的処理には AL サンドブラスト処理が、酸化処理には 800°C 処理がそれぞれ最も有効であることがわかった。しかし、機械的研磨処理と酸化熱処理を組み合わせる場合には、双方の効果が必ずしも加算されてあらわれるわけではなかった。研磨および各種サンドブラスト処理を行った面に 800°C 加熱酸化処理を行うと、酸化処理の効果は研磨あるいは GB サンドブラスト処理面で最も大きくあられ、CR サンドブラスト処理面において最も小さかった。用いたサンドの種類によって表面の荒れ方が異なるばかりではなく、サンド粒子の残存状態が異なるために、チタン表面の酸化の程度に差が生じ、焼付強さに影響をおよぼしたものと考えられる。AL サンドブラスト処理を行った面においても、酸化熱処理温度の影響は研磨面における場合と異なっていた。研磨面においては 600°C までの加熱処理によって焼付強さに変化はみられず、加熱処理の意義は認められなかったが、AL サンドブラスト処理面の場合、加熱処理温度が 200°C を過ぎると、600°C まで焼付強さが低下する現象を示した。本実験ではこの原因を明らかにすることはできなかったが、600°C 処理はむしろ焼付強さの低下を招くため、行わない方が得策であろう。800°C 処理を行うとおそらく TiO_2 が形成されるためと思われるが、焼付強さは再び増大した。その結果、サンドブラスト処理のままの場合より幾分大きな強さを示す傾向にあったが、両者間に統計的な差は認められなかった。さらに 900°C で処理すると、研磨面の場合と同様に酸化膜の肥厚によって焼付強さが低下する傾向を示したが、これも有意な変化ではなかった。本実験で用いたチタン専用セラモメタルシステムでは、メーカーはチタン被着面を AL サンドブラスト処理した後に 800°C での酸化熱処理を行うように指示している。しかし、本実験結果からは 800°C 加熱処理による大きな付加的効果は望めないことがわかった。作業中の加熱の繰り返しはコーピングの変形をもたらし、適合性を損なう原因となることもあるため、加熱回数は少ない方が好ましい。サンドブラストのみで前処理を完了できれば、無用な変形を防ぐばかりでなく、作業量の縮小ならびに作業時間の短縮にもつながり、チタンを用いる

ことの大きな利点となると考えられる。

従来の金属焼付ポーセレンにおける引張焼付強さとしては貴金属合金で平均16~35MPa, 非貴金属合金において5~35MPaの値が報告されている^{18, 31-36)}。金属-ポーセレンの焼付強さの測定値は試験片の形状, 寸法, 試験条件などの影響を強く受けるものである。したがって, 他者のデータとの厳密な比較はできないが, 本実験で得られたポーセレンに対するALサンドブラスト処理チタン面の焼付強さは, 従来の貴金属および非貴金属合金の場合を上回っており, 実用上十分耐えられるものといえる。

チタンは鋳造性に問題が残されてはいるが, 優れた生体安全性ならびに化学的, 物理的, 機械的特性を有しているとともにALサンドブラストのみでポーセレンと十分な焼付強さが得られるという利点から, 有用なセラモメタル修復用金属として応用が期待される。

結 論

純チタンを用いて機械的表面処理ならびに酸化熱処理を行い, チタン専用ポーセレンとの焼付強さにおよぼす影響を調べた結果, 次のような結論が得られた。

1. エメリペーパーによる研磨処理を行ったチタン被着面での焼付強さは小さく, 0.4MPaであった。

2. GBを用いたサンドブラスト処理では, チタン表面の荒れは少なく, 大きな焼付強さは得られなかった。

3. CRあるいはALによるサンドブラスト処理面にはポーセレンは強固に焼付き, とくにAL処理では従来の合金を用いた場合を上回る35MPaの強さを示した。

4. サンドブラスト処理後のチタン表層にはサンド粒子が残存しており, それが化学的結合にも関与していることが確認された。

5. オージェ分析の結果, 研磨直後のチタン表面に50~60 Åの酸化膜が形成されていることがわかった。

6. 研磨面に酸化熱処理を行った場合, 600℃までは酸化膜の厚さはÅオーダーで増加したが, 焼付強さにはほとんど変化がみられず, 低温での酸化処理の効果は認められなかった。

7. 800℃加熱で酸化膜は急激に厚くなり, 7~8 μmの厚さのTiO₂が形成されていた。これにより焼付強さは10MPaまで増加したが, 破壊はチタン-ポーセレン界面ではなく, 酸化膜内で生じていた。

8. 900℃ではさらに酸化膜は厚くなったが, 焼付強さは再び600℃以下の場合と同程度まで低下した。これらのことから, ポーセレンの結合にはTiO₂膜の形成が

有効であるが, 厚くなるとぜい弱化して凝集破壊し, 焼付強さの低下を起こすことが判明した。

9. サンドブラスト処理面に対して酸化熱処理を行った場合, 酸化の効果は用いたサンドの種類によって異なっていたが, いずれにおいても焼付強さはALサンドブラスト処理のみの場合を上回ることはできなかった。

以上のように, チタンコーピングにおいては, ALを用いたサンドブラスト処理のみで物理的ならびに化学的結合によって最大焼付強さが得られ, さらに酸化熱処理を加える必要はないことが明らかとなった。

稿を終えるにあたり, 終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜りました恩師小園凱夫教授, および多大なるご教示, ご校閲をいただきました九州歯科大学歯科補綴学第2講座内田康也教授ならびに歯科保存学第1講座寺下正道教授に深甚なる感謝の意をあらわします。また, 本研究遂行にあたり終始数多くのご助言, ご助力を賜りました歯科理工学講座の柿川 宏助教授, 田島清司講師, 永松有紀講師, 中村かつ代氏および松延聡子氏の皆様に心より感謝いたします。さらに, 本研究に数多くのご協力をいただきました山口県工業技術センター応用化学部化学科山田隆裕科長に心から厚くお礼申し上げます。

なお本研究の一部は, 平成7年度九州歯科大学後援会大学院生研究援助費によって行われた。また, 本論文の要旨は, 九州歯科学会総会(1995年5月13日, 北九州), 第73回IADR総会(1995年6月30日, シンガポール)において発表した。

引用文献

- 1) 郷上 勲, 西岡平晃: チタンおよびチタン合金の応用—金属焼付ポーセレン—. 歯科ジャーナル 30 (3): 329-338, 1989.
- 2) 平 雅之: 歯科鋳造用金属としてのチタン—純チタンとチタン合金の特性および他の合金との比較—. QDT 13: 51-60, 1988.
- 3) 横山有紀, 田島清司, 深水康寛, 柿川 宏, 村上 要, 内山長司, 小園凱夫: 純TiおよびTi-6Al-4Vの既製ポストとしての適合性, 第2報 培養細胞に対する毒性. 歯材器 10 (2): 281-285, 1991.
- 4) 横山有紀, 田島清司, 深水康寛, 柿川 宏, 村上 要, 内山長司, 小園凱夫: 純TiおよびTi-6Al-4Vの既製ポストとしての適合性, 第3報 長期浸漬の細胞増殖への影響. 歯材器 11 (6): 1006-1012, 1992.
- 5) 横山有紀, 田島清司, 深水康寛, 柿川 宏, 村上 要, 内山長司, 小園凱夫: 純TiおよびTi-6Al-4Vの既製ポストとしての適合性, 第4報 メタルコア鋳接と培養細胞

- の形態変化. 歯材器 12 (1): 51-58, 1993.
- 6) 田中朝見: 純チタンを用いた金属焼付ポーセレンの製法. QDT 13: 43-50, 1988.
 - 7) 井田一夫: チタンおよびチタン合金の歯科領域における利用について. 歯科ジャーナル 30 (3): 297-305, 1989.
 - 8) 黒岩昭弘: スプルーの条件がチタン鑄造の鑄込率に及ぼす影響. 歯材器 11 (2): 262-277, 1992.
 - 9) 佐藤秀樹, 奥田礼一: アーク融解・加圧吸引鑄造機の試作 4. 純チタン鑄造体内部の鑄巣. 日歯保誌 31 (5): 1342-1357, 1988.
 - 10) 堺 誠: 純チタンの鑄造床への応用に関する基礎的研究. 岐歯学誌 17 (1): 280-309, 1990.
 - 11) 大原 茂, 田島清司, 横山有紀, 柿川 宏, 小園凱夫: チタン鑄造床に及ぼすスプルーイングの影響 (第1報) チタン床の鑄造性. 歯材器 13 (3): 289-294, 1994.
 - 12) 坂 清子: チタン焼付用ポーセレン. 歯科技工 21 (8): 814-821, 1993.
 - 13) 野口八九重: 金属焼付ポーセレンの表面処理. 補綴臨床別冊 金属焼付ポーセレン (今田喬士編). 医歯薬出版, 東京, 1982, 25-39.
 - 14) 野口八九重: 非貴金属合金はどこまで使えるか. 歯科ジャーナル 7 (5): 527-535, 1978.
 - 15) 三浦維四, 岡崎邦夫: メタルの焼付機構. 歯科ジャーナル 7 (5): 537-541, 1978.
 - 16) 三浦維四, 吉田惇三, 筒井英明: 陶材と金属の結合理論. DE 30: 36-40, 1974.
 - 17) 新谷明喜: 陶材焼付用合金の臨床材料学—とくにノンプレシヤスアロイをめぐって. ザ・クインテッセンス 2 (6): 63-77, 1983.
 - 18) 富田良太郎: 賤金属焼付け陶材の溶着に関する研究. 第II報 Wiron ならびに CN-4 と陶材との溶着時の濡れならびに引張試験. 歯学 62 (1): 163-175, 1974.
 - 19) Kimura, H., Horng, C. J., Okazaki, M. and Takahashi, J.: Oxidation effects on porcelain-titanium interface reactions and bond strength. Dent. Mater. J. 9 (1): 91-99, 1990.
 - 20) 原田朋子, 田沼繁夫: 低エネルギーオージェ電子分光法によるコバルト-ニッケル合金の定量分析. 分析化学 41: 533-537, 1992.
 - 21) Kimura, H., Horng, C. J., Okazaki, M. and Takahashi, J.: Effects of retention beads and bonding agent on bond strength of the titanium-porcelain system. J. Osaka Univ. Dent. Sch. 31: 23-32, 1991.
 - 22) Gilbert, J. L., Covey, D. A. and Lautenschlager, E. P.: Bond characteristics of porcelain fused to milled titanium. Dent. Mater. 10: 134-140, 1994.
 - 23) 巨理文夫, 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 (2): 290-301, 1988.
 - 24) 巨理文夫: 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 酸化物単結晶による鑄型材の焼着および陶材の焼付性に関する基礎実験. 歯材器 8 (1): 83-96, 1989.
 - 25) 長山克也, 島野偉礎轄, 斎藤康之, 小屋一成: 陶材焼付チタン鑄造冠に関する研究(2)—焼付機構について—. 奥羽大歯誌 21 (3): 161-166, 1994.
 - 26) 井田一夫: ここまできたチタンの歯科鑄造—日本の現状, 世界の現状—. QDT 11: 43-55, 1986.
 - 27) チタニウム協会編: チタンの加工技術. 日刊工業新聞社, 東京, 1992, 101-172.
 - 28) 鈴木洋夫, 原田健一郎訳: チタンテクニカルガイド—基礎から実務まで— (Donachie, M. J. Jr. 著). 内田老鶴圃, 東京, 1993, 70.
 - 29) 橋本弘一, 黒岩昭弘, 和田賢一, 日比野 靖, 胡内秀規, 橋本孝雄, 長谷川裕司, 安藤芳昭, 赤岩祐一: チタン鑄造体表層の反応生成物について. 歯材器 11 (4): 603-614, 1992.
 - 30) Adachi, M., Mackert, J. R. Jr., Parry, E. E. and Fairhurst, C. W.: Oxide adherence and porcelain bonding to titanium and Ti-6 Al-4 V alloy. J. Dent. Res. 69 (6): 1230-1235, 1990.
 - 31) 岩間英仁: 貴金属と陶材の焼付強さ (第1報) 焼付強さの測定法. 歯理工誌 14 (30): 82-89, 1973.
 - 32) 野口正興: 陶材焼付用貴金属合金と陶材の溶着に関する研究. 歯学 63 (5): 590-613, 1975.
 - 33) Pask, J. A. and Fairhurst, C. W.: Bonding to porcelain. In: Alternatives to gold alloys in dentistry (ed. by Thomas, M. V.). Proceedings of a conference held at the National Institutes of Health, Bethesda, 1977, 275-292.
 - 34) 中村健吾: メタルボンドポーセレン用材料. DE 別冊 最新の歯科技術: 173-187, 1978.
 - 35) 平井憲隆: 貴金属焼き付けポーセレンに関する実験的研究—特に金属表面処理の違いによる金属と陶材との関係について—. 補綴誌 28 (3): 1-13, 1984.
 - 36) 本間久夫, 飯島一法: 歯科用卑金属系合金に対する陶材の接合強さの改善に関する研究—接合体の界面組織—. 東北歯誌 6: 111-120, 1987.