

**<論文要旨>チタンと陶材の溶着強さに及ぼすチタン表面処理法の影響とX線光電子分光法による最弱層の解析(北海道医療大学博士論文の内容および審査の結果要旨(平成12年度))**

著者名(日)	神成 克映
雑誌名	東日本歯学雑誌
巻	20
号	1
ページ	73-75
発行年	2001-06-30
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1145/00008591/">http://id.nii.ac.jp/1145/00008591/</a>

びin vitroにおける皮膚上皮の分化過程について, p21/waf-1とp27/kip-1の局在, 発現変化を明らかにした報告

であり, 本論文は病理学および歯科医学の進歩発展に寄与することが大であり, 学位授与に値すると判定した。

氏名・(本籍)	神 成 克 映 (北海道)
学位の種類	博 士 (歯学)
学位記番号	甲 第80号
学位授与の日付	平成12年 3月17日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 (課程博士)
学位論文題目	<b>チタンと陶材の溶着強さに及ぼすチタン表面処理法の影響と X線光電子分光法による最弱層の解析</b>
論文審査委員	主 査 教 授 坂 口 邦 彦 副 査 教 授 大 野 弘 機 副 査 教 授 松 田 浩 一

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 【目 的】

純チタンは, 生体親和性や耐食性に優れており金属アレルギーを起こす頻度も少なく, 適度な弾性や強度を有することから生体用金属として有用である。陶材は, 生体親和性に優れているとともに強度と審美性を兼ね備えた修復材料である。チタンと陶材の長所を有するチタン製陶材溶着鑄造冠は, 審美性の要求を満たすとともに, 金属アレルギーに対処できる歯冠修復物として期待されている。しかし, 純チタンを陶材溶着用金属として用いた場合, 2つの問題点が指摘されている。すなわち, 第1に, チタンの本質的問題として, 純チタンは800°C以上で酸素と激しく反応し, 表面に酸素濃度の高い $\alpha$ ケースと呼ばれる厚い酸化膜を形成すること, さらに882°C以上で $\alpha$ 相から $\beta$ 相に変態して体積変化が生じることである。これらのチタンの特性は, チタンと陶材の溶着強さを阻害する大きな要因となる。また, 第2に, チタンは熱膨張係数 ( $8.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) が従来の陶材溶着用金属 ( $12 \sim 15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ) よりかなり低いため, 従来の溶着用陶材が使用できないという問題があった。最近になり, 800°C以下で焼成可能なチタン専用の低溶陶材が各社から市販され, 臨床応用が可能となった。しかし, 前装陶材の剝離や破折などの問題が報告されており, 従来型の陶材溶着鑄造冠に比べ臨床における信頼性は確立されて

いない。

そこで, 本研究では, 高い溶着強さを有する信頼性の高いチタン製陶材溶着鑄造冠の作製技術を確立することを目的として, 異なる表面性状の試験片について溶着強さを測定した。すなわち, 純チタンと3種類の市販チタン溶着用陶材を用いて引張試験を行い, 溶着強さに及ぼすチタンの表面処理法について検討した。さらに, チタンと陶材との溶着構造における最弱層を解明するために, X線光電子分光分析装置 (以下, ESCA) を用いて, 3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面について構成成分の定量分析および状態分析を行った。

### 【実験材料および方法】

#### 1. 実験材料

金属材料としては, JIS規格3種の純チタンを用い, 陶材材料としては, 3種類のチタン用陶材, すなわち, Super Porcelain TITAN (NORITAKE社, 以下, NO), Titanium Porcelain (VITA社, 以下, VI), Duceratin (DUCERA社, 以下, DU) を用いた。なお, 溶着強さの対照群としては, 従来型のNi-Cr系陶材溶着用合金とその専用陶材を用いた。

#### 2. 実験方法

##### 1) 引張試験による溶着強さの測定

##### (1) チタンの表面処理条件

チタン試料の表面処理としては、バフ研磨、サンドブラスト処理、酸化熱処理の3種類とした。サンドブラスト後における酸化処理については、加熱温度を500~600°C (以下, H600), 500~700°C (以下, H700), 500~800°C (以下, H800), 500~850°C (以下, H850), 500~900°C (以下, H900) の5条件を設定した。対照群は、バフ研磨とサンドブラスト処理の2条件とした。

### (2) 引張試験片の作製

チタン棒(直径5mm, 長さ30mm)を作製し、試験片の一端には、引張試験用ジグを装着するための凹部を設けた。各種表面処理を行った試験片を、石英管(内径8mm, 外径9mm, 長さ29.3mm)に挿入し、垂直に電気炉内に設置した。さらに、純パラジウム製リング(内径5mm, 外径9mm, 厚さ0.7mm)をチタン溶着面と同一平面になるように石英管に設置し、その上面に各陶材を築成し、焼成した。

### (3) 溶着強さの測定

作製した試験片について、万能試験機を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で引張試験を行い、溶着強さを測定した。試験片の数は各条件につき10個とした。

## 2) ESCAによる最弱層の分析

### (1) 3点曲げ試験片の作製

チタン板(2×5×20mm)を作製し、メーカー指示の表面処理法、すなわち、NOではH800, VIではサンドブラスト, DUではサンドブラストを行った後、陶材を築成し、焼成した。

### (2) 溶着剥離面の分析

作製した試験片について、万能試験機を用いて支点間距離15mm, クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で金属側より中央に荷重を荷し機械的に剥離させた。続いて、剥離した表面について、ESCAを用いて構成成分の定量分析および状態分析を行った。

## 【結果および考察】

### 1. 引張試験による溶着強さの測定

NOの場合ではH700の条件で最大値(161.4kgf/cm<sup>2</sup>)を示し、対照群と比較して有意差は認められなかった。VI

の場合ではH700の条件で最大値(107.3kgf/cm<sup>2</sup>)を示し、さらにDUの場合ではサンドブラスト処理のみの条件で最大値(106.4kgf/cm<sup>2</sup>)を示したが、ともに対照群と比較して有意に低い値を示した。このことは、対照群の臨床実績から考えて、NOにおいては強度的に問題はないと考えられる。一方、VIおよびDUにおいては更なる詳細な検討が必要と思われる。

### 2. ESCAによる最弱層の分析

チタン側および陶材側の剥離面について定量分析を行ったところ、NOの場合ではチタン側および陶材側の両面において、チタンの濃度は低く、陶材成分の濃度が高い傾向を示した。一方、VIとDUの場合では両面においてチタン濃度は高く、陶材成分が低い傾向を示した。いずれの場合も破壊の様式は、チタン酸化層と陶材層での混合破壊であった。破壊面のチタン側について、両層の割合を調べるために、チタン濃度をチタン酸化層における破壊面積の指標として、Si濃度を陶材層における破壊面積の指標とし、 $Ti \times 100 / (Si + Ti)$ を求めたところ、NOでは59%, VIでは79%, DUでは86%であった。この数値が高いほどチタン酸化層における破壊面積が大きいことを示す。

剥離面チタン側について状態分析を行ったところ、Ti酸化物層の化学状態は全ての試験片においてTiO<sub>2</sub>と特定された。陶材層内での破壊部分は、NOではSiO<sub>2</sub>の架橋酸素の構造部分であり、VIおよびDUでは、SiO<sub>2</sub>の非架橋酸素の構造部分であった。従って、NOの場合では溶着界面におけるチタン酸化物層内の構造が強く、陶材層も架橋酸素の構造であることから引張試験による溶着強さも高い値を示したものと考えられる。一方、VIおよびDUの場合では溶着界面におけるチタン酸化物層の構造が脆弱であり、陶材層も非架橋酸素の構造であることから溶着強さも低い値を示したものと考えられる。

以上の結果より、安定した溶着強さを得るためのチタンの表面処理法は各システムによって異なることが判明した。チタンと陶材の溶着強さは、溶着界面におけるチタン酸化物層の構造や強さに依存し、この層を減少させるか、あるいは強化することがチタンと陶材の溶着強さを向上する方法であることが示唆された。

## 学位論文審査の要旨

チタン製陶材溶着製造冠は、生体親和性に優れているとともに、強度と審美性を兼ね備え、金属アレルギーに対処できる歯冠修復物として期待されている。しかし、前装陶材の剥離や破折などの問題が報告されており、従来の陶材溶着製造冠に比べ、臨床における信頼性は確立

されていない。そこで、本研究では、高い溶着強さを有する信頼性の高いチタン製陶材溶着製造冠の作製技術を確立することを目的として、純チタンと3種類の市販チタン溶着用陶材(以下、NO, VI, DU)を用いて引張試験を行い、安定した溶着強さを得るためのチタンの表面

処理法について検討した。さらに、チタンと陶材との溶着構造における最弱層の解明を行うために、X線光電子分光分析装置(以下、ESCA)を用いて、3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面について構成成分の定量分析と状態分析を行い、以下の結論を得た。

- 異なる表面性状の試験片について溶着強さを測定した結果、NOおよびVIではサンドブラスト処理後に500°Cから700°Cの酸化熱処理で最大値が得られた。DUではサンドブラスト処理のみで最大値が得られた。
- 溶着強さの最大値を示した条件と対照群(Ni-Cr合金)について有意差の検定を行った結果、NO(161.4 kgf/cm<sup>2</sup>)と対照群(167.9 kgf/cm<sup>2</sup>)との間に有意差は認められなかったが、VI(107.7 kgf/cm<sup>2</sup>)およびDU(106.4 kgf/cm<sup>2</sup>)では危険率1%で有意に低い値を示した。
- 3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面についてESCAを用いて定量分析を行った結果、NOでは陶材成分の濃度が高く、チタン濃度は低い傾向を示した。一方、VIおよびDUではチタン濃度が高く、陶材成分の濃度は低い傾向を示した。
- 3点曲げ試験によって機械的に剝離させた表面につ

いてESCAを用いて状態分析を行った結果、Ti酸化物層の化学状態は全ての試験片においてTiO<sub>2</sub>と同定された。ESCAによる最弱層の解析の結果、破壊は、NOの場合では大部分が陶材側のSiO<sub>2</sub>の架橋酸素の構造部分とチタン表面のTiO<sub>2</sub>酸化物層内で生じた。一方、VIおよびDUの場合では大部分が陶材側のSiO<sub>2</sub>の非架橋酸素の構造部分とチタン表面のTiO<sub>2</sub>酸化物層内で生じた。

以上の結果より、安定した溶着強さを得るためのチタンの表面処理法は各システムによって異なることが判明した。チタンと陶材の溶着強さは、溶着構造におけるチタン酸化物層の構造や強さに依存し、この層を減少させるか、あるいは、強化することが溶着強さを向上させる方法であることが示唆された。

以上のごとく本研究では、チタンと市販チタン溶着用陶材との溶着強さに及ぼすチタンの表面処理法の影響およびチタンと陶材との溶着構造における最弱層の構造を明らかにすることができた。このことは、歯科補綴分野における材料科学の発展に寄与するところ大であり、よって博士(歯学)の学位に値するものと考えられる。

氏名・(本籍)	久保裕治(北海道)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	甲第81号
学位授与の日付	平成12年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文題目	<b>紫外線照射時における義歯溶材料表面に形成したTiO<sub>2</sub>薄膜のCandida albicansに対する抗菌効果</b>
論文審査委員	主査 教授 坂口邦彦 副査 教授 馬場久衛 副査 教授 大野弘機

## 論文内容の要旨

### 【緒言】

歯科補綴物には、その構造や材質から口腔内でプラークが付着しやすく、微生物の増殖をおこしやすい性質がある。そのため、現在歯科用レジンに抗菌剤を固定化する

研究が行われている。しかし、歯科用レジン材料の物性の変化、変色、また常に口腔内に抗菌、殺菌作用があるということは菌交代症の問題や人間への影響が考えられる。そこで為害性が極めて少なく食品や化粧品等に利用されているTiO<sub>2</sub>に着目した。