

## チタン合金の表面処理条件が硬質レジンとの 接着耐久性に及ぼす影響

今井博史

### The Effect of Surface Treatment on Adhesion Durability of Lightcured Facing Resin to Ti Alloys

Hiroshi IMAI

The purpose of this study was to examine the effect of surface treatment on adhesion durability of lightcured facing resin to Ti alloy and compared with that of PT to know its possible application as a facing resin crown. In this experiment, Ti-40Zr alloy (TZ), Pure Ti (PT), 3 kinds of facing resins and 2 kinds of coupling agents were used. For the surface treatment of casting specimen, 5 conditions were set up including a control condition using a facing resin-attached primer and 4 test conditions using titanate, silane coupling treatment, heat treatment and titanate + heat treatment. While the formation of resin was performed with an exclusive metal casting, the adhesion specimen thus obtained was submitted to a thermal cycling test at 0 to 20000 followed by shear bond test to examine its adhesion durability.

The results obtained were as follows.

1. TZ showed a superior corrosion resistance with larger modulus of elasticity, elastic limit, and tensile strength and less elongation.
2. No relationship was observed between mechanical strength and adhesion durability of facing resin to TZ and PT in a thermal cycling test.
3. As for the bond strength in relation to varied metal surface treatments, heat treatment and titanate coupling agent + heat treatment showed a larger value compared with other treatments irrespective of the kind of resin or frequency of thermal cycling.
4. No significant difference was observed in the bond strength between TZ and PT under any of the varied conditions examined.

From the evidences mentioned above and taking its chemical and mechanical properties into consideration as well, it is suggested that TZ has more expected clinical utility as a facing resin crown than PT and that heat treatment of alloy is essential for ensuring the improved adhesion durability to a facing resin.

Key words : Ti-40Zr alloy, lightcured facing resin, adhesion durability, titanate coupling agent, heat treatment

表1 実験材料

	コード	メーカー
金属 ・Ti-40wt%Zr ・純チタン	TZ PT	神戸製鋼 大阪チタン
硬質レジン ・Bis-GMA系 ・UDMA系	Bis UD1 UD2	クラレ GC 松風
付属プライマー ・リン酸エステル系 ・チオリン酸系 ・カルボン酸系	MDP MEPS 4-AET	クラレ GC 松風
カップリング剤 ・チタネート系 (テトラ- $\Gamma$ -プロポキシチタン) ・シラン系 ( $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)	TC SC	日本曹達 信越化学工業

## 緒 言

チタニウム（以後Ti）は生体親和性や耐食性に優れる金属であることから、歯科応用を目的に多くの研究がなされている<sup>1-8)</sup>。しかしながら、純Tiはその機械的性質<sup>1-2)</sup>にやや劣ることから臨床応用可能な領域が限定されると考えられる。生体親和性に優れた金属をより広い臨床領域で応用可能とするためにTiと同族で全率固溶し、生体親和性、耐食性に優れるジルコニウム（以後Zr）を添加した合金を試作し、一連の研究を行ってきた<sup>9-15)</sup>。その結果、Ti-Zr合金（以後TZ）は純Tiと比較し引張強さが大きく、伸びが小さいなどの機械的性質を有する<sup>9,10)</sup>ことが明らかにされている。

一般的に金属の歯科応用を考えた場合、鑄造による加工性が必要となるが、TZに関する鑄造性<sup>12)</sup>、鑄造精度<sup>14)</sup>および適合性<sup>15)</sup>に関する検討では、Tiと同等であり、さらには高分子材料との接着性も良好<sup>16)</sup>であることが明らかとなった。一方、近年の硬質レジン前装冠はレジンの耐摩耗性などの機械的性質が改善<sup>17-20)</sup>され、陶材焼付鑄造冠に比較し、操作が簡便であることなどの理由から以前よりも臨床応用の頻度が高いと考えられる。補綴修

表2 耐食性試験に用いた溶液

溶 液	コード
1.00% NaCl	Sod
0.05% HCl	Hyd
1.00% CH <sub>3</sub> CH(OH)・COOH	Lac

復物としての前装冠の耐用年数<sup>21)</sup>を左右するのは硬質レジンおよびメタルフレームの機械的性質もさることながら両者が長期間、より強固に接着していることも重要な因子と考えられる。Tiに関する表面処理とレジンとの接着強さに関する報告<sup>6-8,22)</sup>はみられるが、TZの表面処理条件とレジンの接着耐久性に関する報告はない。そこで本研究においてはこれまでのTZに関する研究<sup>9-15)</sup>をもとにTi-40wt%Zr合金を選択し、本合金を用いた硬質レジン前装冠の臨床応用を目的に、前装冠用として必要な機械的性質、化学的性質について基礎的検討を加えた後、TZの表面処理条件が硬質レジンとの接着耐久性に及ぼす影響をTiと比較検討した。

## 材料および方法

### 1. 実験材料

実験に用いた金属、光重合型硬質レジンおよび各カップリング剤とそのコードを表1に示す。硬質レジンのシェードはA3であり、各レジンのベースモノマーはBis-GMA（セシード2，クラレ）系1種類，UDMA（UD1：アクシス，GC，UD2：ソリデックス，松風）系2種類を用いて実験を行った。また、カップリング剤にはチタネート系，シラン系各一種を使用し、金属試料はTi-40w%Zr合金とコントロールとして純Ti（以後PT）を使用した。

### 2. 実験方法

PTおよびTZの金属試料は標準マニュアルに準じてチタン専用埋没材（チタベストCB，モリタ）と加圧吸引型鑄造機（サイクラーク，モリタ）により鑄造を行い作製した。

#### 1) PTおよびTZの機械的性質

試料は直径2mm，長さ60mmのアクリル棒を埋没、鑄造して作製した後、X線写真により鑄巣の有無

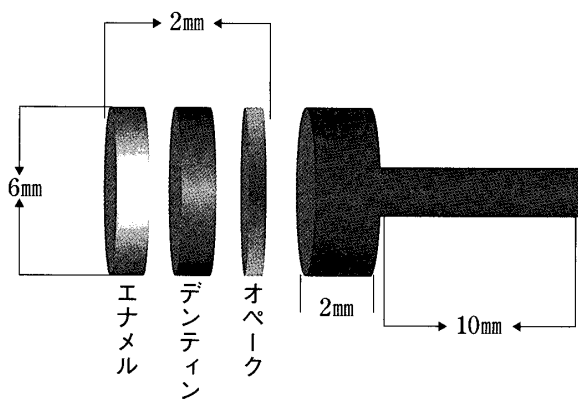


図1 接着試料

を確認し、铸造欠陥の無い試料をアルミナによるサンドブラスト処理とピッキング処理（チタクリン、モリタ）を行い実験に用いた。実験は10個の試料で万能試験機（インストロン1175、島津製作所）を用い、クロスヘッドスピード0.5mm/min、支点間距離20mmの条件で引張試験を行い、得られた応力-ひずみ曲線から弾性係数、弾性限、弾性エネルギー率（レジリエンス）、引張強さおよび伸びについて求めた。

### 2) PTおよびTZの化学的性質と組織観察

耐食性試験に用いた溶液とコードは表2に示す。浸漬試料は長さ15mm、幅10mm、厚さ1mmのワックスパターンを前述と同様に铸造し、アルミナによるサンドブラスト処理を行い、SiCペーパーにて#800まで順次研磨した後、アセトンによる超音波洗浄を行った。各溶液への浸漬は密閉容器で7日間37℃恒温槽中で行った。各金属を浸漬した溶液のTiおよびZrイオンの定量分析はICP発光分析装置（JW170、理学電機社）を用いて行った。金属未浸漬の各溶液をコントロールとした。また、金属組織の観察はSiCペーパーにて#1200まで研磨した後、アルミナ懸濁液を用いたバフ研磨、アセトンによる超音波洗浄を行い、HF、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O（1:7:12）の混合液で5秒間エッチングした後、金属顕微鏡（オリンパス社）を用いて行った。

### 3) 硬質レジンの機械的性質

各硬質レジンの機械的性質はオペーク、デンティンおよびエナメルのそれぞれで1条件あたり10個の試料により間接引張強さおよび圧縮強さについて検討した。各実験試料は直径3mm、高さ6

表3 金属表面処理条件

処理条件	コード
付属のメタルプライマーによる処理	CO
チタン系カップリング処理	TC
シラン系カップリング処理	SC
加熱処理(60分間)→付属のメタルプライマー処理	HT
チタン系カップリング処理→加熱処理(60分間)	TC+HT

mmのテフロン型に充填した後、マニュアルに準じて重合し、37℃蒸留水中に24時間保管した。その後、作製した試料は高温槽60℃、低温槽4℃、各槽浸漬時間30秒のスケジュールでサーマルサイクル試験を0、4000、8000、20000回行った。各試料はサーマルサイクル試験後に万能試験機を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で間接引張強さおよび圧縮強さ試験を行った。

### 4) 接着試料の作製

接着試験用金属試料は専用金型を用いて、直径6mm、厚さ2mmの被着体部と、直径2mm、長さ10mmの脚部からなるワックスパターンを埋没、铸造したものを用いた（図1）。铸造後は硬質レジンとの被着面を耐水研磨紙にて#120まで研削し、粒径50 $\mu$ mのアルミナサンドにてサンドブラスト処理を行い、さらに、アセトン中に浸漬して10分間の超音波洗浄を施した。金属試料の表面処理はアセトン洗浄後、表3に示すように付属プライマー処理条件をコントロール（CO）とし、チタン系カップリング剤であるTCおよびシラン系カップリング剤SC処理条件と加熱処理条件のHT（TZ：500℃60分、PT：600℃60分）およびチタン系カップリング剤で処理後に加熱処理したTC+HTの5条件で行った。硬質レジンの築盛にあたっては、築盛専用金型を使用し、レジン部の直径が6mm、厚さが2mmとなるようそれぞれのメーカー指定の操作手順により金属試料へ築盛し、重合した。

### 5) 接着耐久性試験

接着耐久性試験用試料はレジン重合後、37℃蒸留水中に24時間浸漬した後、硬質レジンの機械的性質の測定と同様な条件でサーマルサイクル試験を行った。試料はサーマルサイクル試験終了後、万能試験機（1310DW、アイコーエンジニアリン

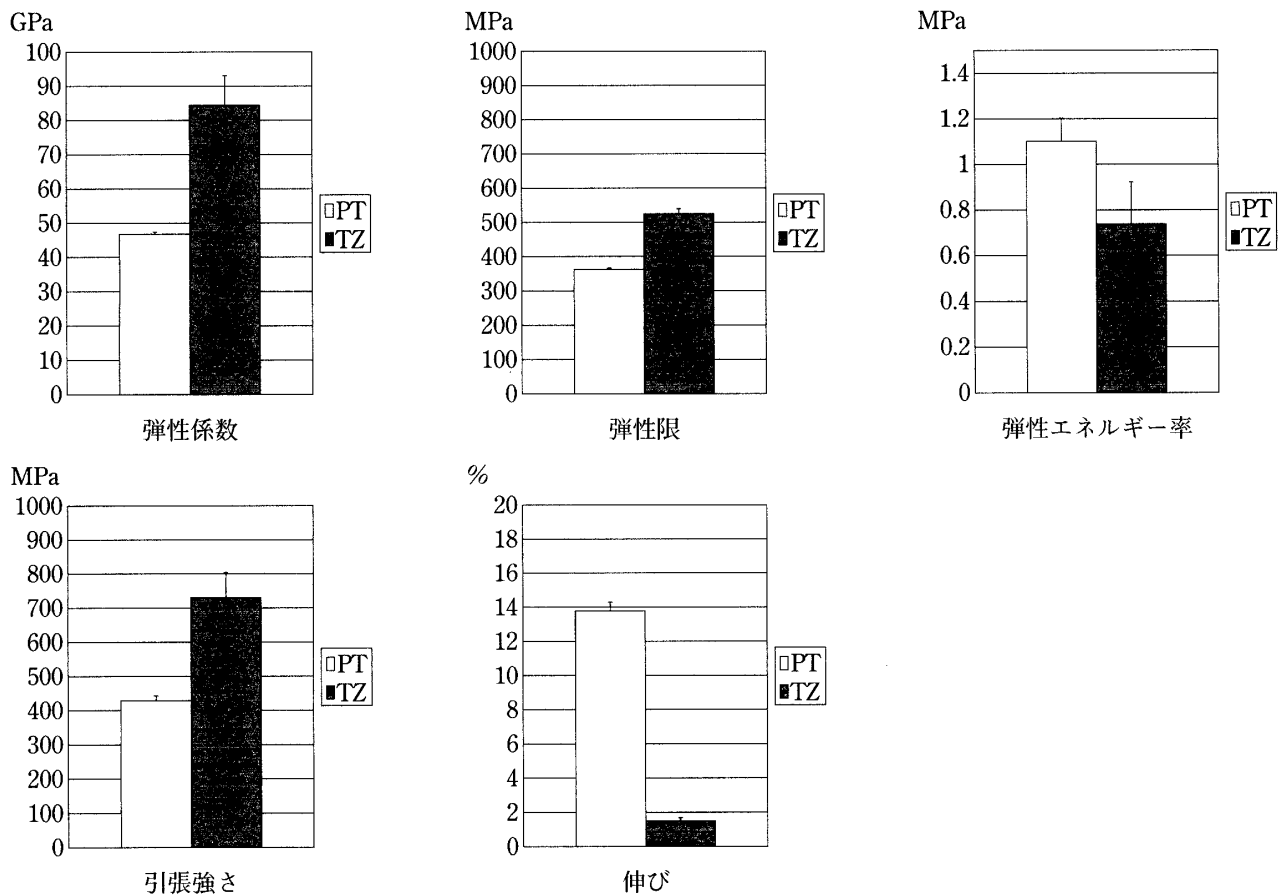


図2 チタン合金の機械的性質

グ)にてクロスヘッドスピード0.5mm/minで各条件10個の試料により圧縮剪断接着試験を行った。剪断接着強さの値はサーマルサイクル回数、表面処理条件およびPT, TZ間において二元配置分散分析およびTukey's HSD test (P<0.01)を行った。

6) 接着破断面の観察

圧縮剪断接着試験終了後の試料破断面を、各条件により走査型電子顕微鏡 (SEMEDX, 日立製作所 以後 SEM) を用いて観察した。

結果

1) PT, TZの機械的性質

図2にTZおよびPTの機械的性質を示した。弾性係数はTZが85GPa, PTが47.2GPaとなり, TZがPTの約1.8倍大きな値となった。また, 弾性限はTZが524.3MPa, PTが360MPaとなり, TZがPTの約1.5倍, 引張強さはTZが731.4MPa, PTが430MPaとなり, TZがPTの約1.7倍大きな値となった。一方, レジリエンスはTZが0.7MPa,

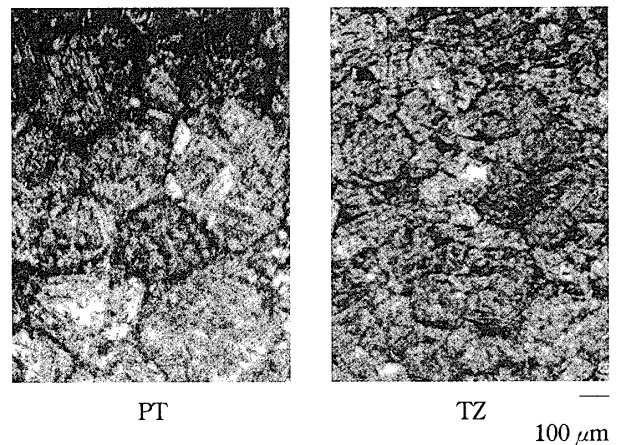


図3 PT, TZの金属組織

PTが1.1MPaとなり, TZがPTの2/3倍, 伸びはTZが1.5%, PTが13.8%となり, TZがPTの約1/9の値となった。

2) PT, TZの化学的性質と金属組織の観察

金属試料を7日間浸漬した各溶液の定量分析の結果についてはTiイオンを表4に, Zrイオンに

表4 Tiイオンの溶出

	Sod	Hyd	Lac
コントロール	0.036	0.043	0.051
PT	0.048	0.271	0.285
TZ	0.064	0.066	0.244

単位：p.p.m

表5 Zrイオンの溶出

	Sod	Hyd	Lac
コントロール	0.038	0.031	0.031
PT	0.044	0.045	0.033
TZ	0.034	0.044	0.028

単位：p.p.m

表6 Bisの間接引張、圧縮強さ

	サーマルサイクル	0回	4000回	8000回	20000回
	種類				
間接引張強さ	オペーク	32.5 (11.4)	35.9 (12.3)	33.8 (10.1)	21.3 (6.6)
	デンティン	38.2 (11.1)	38.4 (9.6)	36.8 (11.4)	25.7 (8.5)
	エナメル	37.5 (12)	37.8 (11.8)	37.6 (12.1)	25.6 (7.2)
圧縮強さ	オペーク	189.7 (66.4)	215.8 (73.4)	190.8 (68.5)	149.8 (48.2)
	デンティン	203.4 (50.9)	232.3 (47.5)	192.4 (39.3)	157.5 (34.2)
	エナメル	216.8 (43.2)	259.6 (52.3)	206.8 (43.8)	159.8 (35.5)

単位：Mpa, ( )S.D

については表5に示す。今回用いた分析装置は表からもわかるように金属を浸漬していないコントロールでも0.031-0.051 p.p.mのノイズが検出されるため各イオン溶出の判定はコントロールと比較し、大きく値に相違がみられるものとした。Tiイオンの溶出はPTではHydとLacに、TZではLacに認められた。ジルコニウムイオンの溶出はTZ、PTともに認められなかった。図3にPT、TZの金属組織の写真を示す。TZの結晶粒はPTに比較し

表7 UD1の間接引張、圧縮強さ

	サーマルサイクル	0回	4000回	8000回	20000回
	種類				
間接引張強さ	オペーク	29.7 (10.4)	35.8 (12.5)	30.9 (10.8)	22.8 (8.0)
	デンティン	37.1 (7.4)	41.1 (8.2)	33.1 (6.6)	25.5 (6.6)
	エナメル	37.2 (5.6)	42.6 (6.4)	36.7 (5.5)	25.3 (3.8)
圧縮強さ	オペーク	152.3 (53.3)	155.5 (54.4)	148.9 (52.1)	115.6 (40.5)
	デンティン	168.3 (33.7)	185.3 (37.1)	165.4 (38.2)	141.5 (31.2)
	エナメル	166.5 (24.9)	167.3 (21.2)	150.2 (22.5)	126.6 (22.8)

単位：Mpa, ( )S.D

表8 UD2の間接引張、圧縮強さ

	サーマルサイクル	0回	4000回	8000回	20000回
	種類				
間接引張強さ	オペーク	37.9 (13.3)	41.8 (14.6)	37.9 (11.5)	30.2 (9.1)
	デンティン	44.8 (9.1)	49.6 (10.5)	41.3 (14.5)	36.8 (12.9)
	エナメル	45.2 (6.8)	50.6 (7.6)	43.8 (6.6)	35.4 (6.5)
圧縮強さ	オペーク	175.3 (61.4)	214.8 (75.2)	169.7 (59.4)	146.9 (51.4)
	デンティン	215.3 (43.1)	246.1 (49.2)	202.2 (46.5)	177.2 (35.4)
	エナメル	190.1 (28.5)	242.3 (36.3)	182.7 (27.4)	162.9 (29.3)

単位：Mpa, ( )S.D

小さく、微細化していた。

### 3) 硬質レジンの機械的性質

Bisの間接引張強さと圧縮強さの結果を表6に示す。間接引張強さ、圧縮強さともにサーマルサイクル4000回で最大値を示し、20000回で最小値を示した。またデンティン、エナメルレジんに比

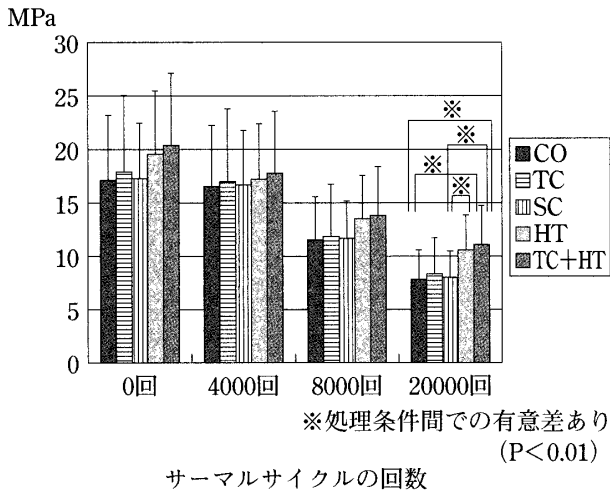


図4 Bisの接着強さ(PT)

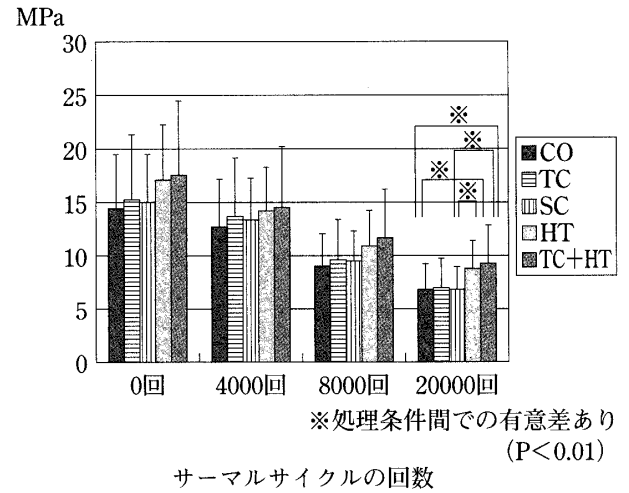


図7 UD1の接着強さ(TZ)

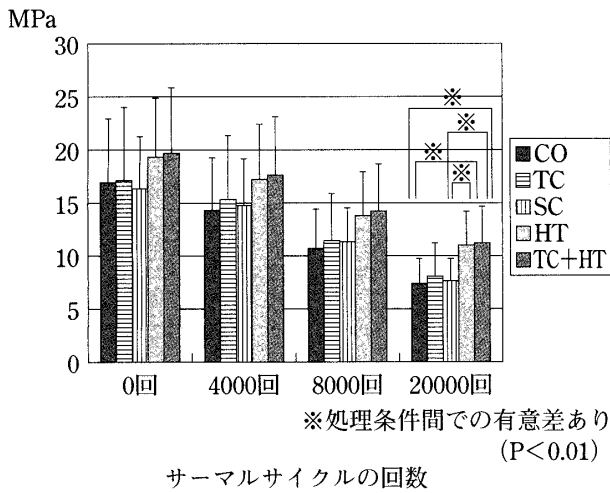


図5 Bisの接着強さ(TZ)

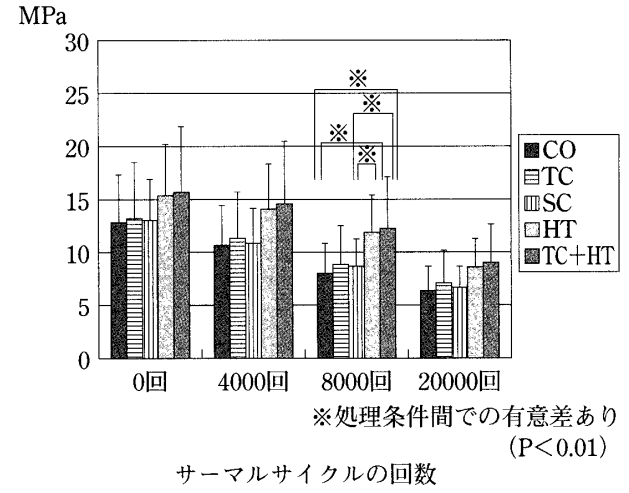


図8 UD2の接着強さ(PT)

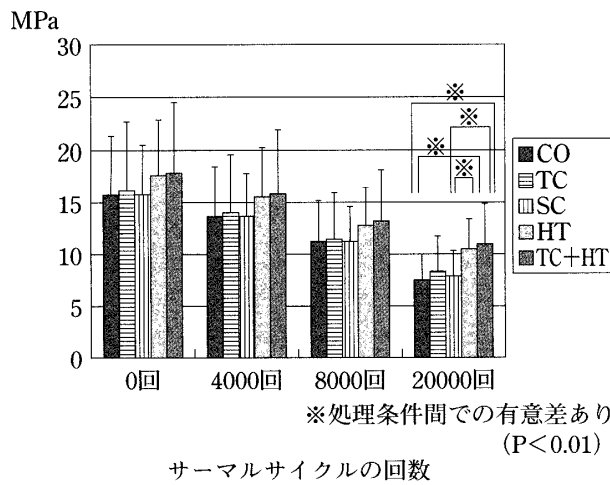


図6 UD1の接着強さ(PT)

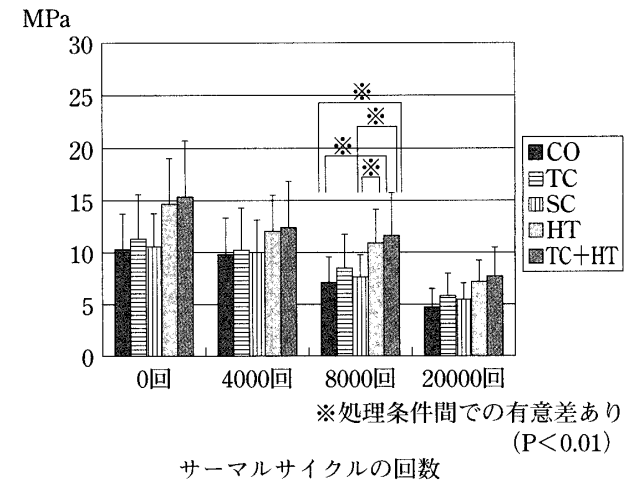


図9 UD2の接着強さ(TZ)

較しオペクレジンが小さい値となった。UD1の間接引張強さと圧縮強さは表7へ、UD2は表8へ示す。間接引張強さ、圧縮強さともにBisと同様な傾向となった。

#### 4) PT, TZと硬質レジンの接着強さ

PTに対するBisの接着強さを図4へ、TZに対する接着強さを図5に示す。PTの各表面処理における接着強さはサーマルサイクル数の増加に伴い、平均値でCOが17.2, 16.5, 11.5, 7.8MPa, TCが17.9, 17.0, 11.9, 8.3MPa, SCが17.3, 16.7, 11.6, 8.0MPa, HTが19.6, 17.2, 13.5, 10.6MPa, TC+HTが20.4, 17.7, 13.8, 11.1MPaとなった。CO, TC, SCにおけるサーマルサイクル回数間での接着強さの比較では0回, 4000回に比較し8000回, 20000回では有意に小さくなり, 8000回に比較し20000回では有意に小さくなっていったが, 他の回数間の比較では有意差が認められなかった(表9)。HT, TC+HTでは0回, 4000回に比較し8000回, 20000回では有意に小さくなっていったが, 他の回数間では有意差が認められなかった(表9)。また, 各処理条件での比較ではサーマルサイクル20000回においてCOおよびSCに比較しHT, TC+HTは有意に接着強さが大きくなっていった(図4)。TZではCOが16.9, 14.2, 10.6, 7.2MPa, TCが17.1, 15.2, 11.3, 7.8MPa, SCが16.3, 14.7, 11.1, 7.5MPa, HTが19.2, 17.2, 13.7, 10.8MPa, TC+HTが19.6, 17.5, 14.1, 11.1MPaとなった。各処理条件のサーマルサイクル回数間における接着強さの比較においてCO, TC, SCでは0回, 4000回に比較し8000回, 20000回では有意に小さくなり, 8000回に比較し20000回では有意に小さくなっていったが, 他の回数間の比較では有意差が認められなかった(表10)。HT, TC+HTでは0回に比較し8000回, 20000回では有意に小さくなり, 4000回に比較し20000回では有意に小さくなっていったが, 他の回数間の比較では有意差が認められなかった(表10)。各処理条件ごとの比較ではサーマルサイクル20000回においてCOおよびSCよりもHT, TC+HTで有意に接着強さが大きくなっていった(図5)。また, 同条件におけるBisのPT, TZに対する接着強さに有意差は認められなかつ

た。

PTに対するUD1の接着強さは図6に、TZに対する接着強さは図7に示す。PTの各表面処理における接着強さはサーマルサイクル数の増加に伴い、平均値でCOが15.8, 13.7, 11.2, 7.4MPa, TCが16.2, 14.0, 11.4, 8.3MPa, SCが15.8, 13.7, 11.2, 7.8MPa, HTが17.6, 15.6, 12.7, 10.3MPa, TC+HTが17.8, 15.9, 13.2, 10.8MPaとなった。各処理条件のサーマルサイクル回数間での接着強さの比較においてCO, TCおよびSCでは0, 4000, 8000回に比較し, 20000回では有意に小さくなっていったが, 他の回数間では接着強さに有意差が認められなかった(表9)。HT, TC+HTでは0, 4000回に比較し20000回で有意に小さくなっていったが, 他の回数間では有意差が認められなかった(表9)。各処理条件による比較ではサーマルサイクル20000回においてCOおよびSCに比較しHT, TC+HTでは有意に接着強さが大きくなっていった(図6)。TZではCOが14.5, 13.3, 8.9, 6.9MPa, TCが15.3, 13.7, 9.5, 7.0MPa, SCが15.1, 12.7, 9.6, 6.8MPa, HTが17.2, 14.1, 10.9, 8.8MPa, TC+HTが17.6, 14.5, 11.7, 9.3MPaとなった。各処理条件のサーマルサイクル回数間における接着強さの比較においてCO, TCおよびSCではサーマルサイクル0, 4000回に比較し8000回, 20000回での接着強さが有意に小さくなったが, 他の回数間では有意差が認められなかった(表10)。HT, TC+HTでは0回に比較し, 8000, 20000回で, さらに4000回に比較し20000回で接着強さが有意に小さくなっていったが, 回数間では有意差が認められなかった(表10)。各処理条件による比較ではサーマルサイクル20000回においてCOおよびSCに比較しHT, TC+HTでは有意に接着強さが大きくなっていった(図7)。UD1のPT, TZに対する接着強さには有意差が認められなかった。

PTに対するUD2の接着強さは図8へ、TZに対する接着強さを図9へ示す。PTの各表面処理における接着強さはサーマルサイクル数の増加に伴い、平均値でCOが12.8, 10.7, 8.1, 6.4MPa, TCが13.2, 11.2, 8.9, 7.2MPa, SCが13.1, 10.9, 8.7, 6.7MPa, HTが15.5, 14.2, 11.9,

表9 各表面処理条件におけるサーマルサイクル回数間での比較(PT)

Bis					UD1					UD2				
処理条件	サーマルサイクル回数	4000回	8000回	20000回	処理条件	サーマルサイクル回数	4000回	8000回	20000回	処理条件	サーマルサイクル回数	4000回	8000回	20000回
CO	0回		S	S	CO	0回			S	CO	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-	S		8000回	-	-	S		8000回	-	-	
TC	0回		S	S	TC	0回			S	TC	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-	S		8000回	-	-	S		8000回	-	-	
SC	0回		S	S	SC	0回			S	SC	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-	S		8000回	-	-	S		8000回	-	-	
HT	0回		S	S	HT	0回			S	HT	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-			8000回	-	-			8000回	-	-	
TC+HT	0回		S	S	TC+HT	0回			S	TC+HT	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-			8000回	-	-			8000回	-	-	

有意差あり：S (P<0.01)

表10 各表面処理条件におけるサーマルサイクル回数間での比較(TZ)

Bis					UD1					UD2				
処理条件	サーマルサイクル回数	4000回	8000回	20000回	処理条件	サーマルサイクル回数	4000回	8000回	20000回	処理条件	サーマルサイクル回数	4000回	8000回	20000回
CO	0回		S	S	CO	0回		S	S	CO	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-	S	S		4000回	-		S
	8000回	-	-	S		8000回	-	-			8000回	-	-	
TC	0回		S	S	TC	0回		S	S	TC	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-	S	S		4000回	-		S
	8000回	-	-	S		8000回	-	-			8000回	-	-	
SC	0回		S	S	SC	0回		S	S	SC	0回			S
	4000回	-	S	S		4000回	-	S	S		4000回	-		S
	8000回	-	-	S		8000回	-	-			8000回	-	-	
HT	0回		S	S	HT	0回		S	S	HT	0回			S
	4000回	-		S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-			8000回	-	-			8000回	-	-	S
TC+HT	0回		S	S	TC+HT	0回		S	S	TC+HT	0回			S
	4000回	-		S		4000回	-		S		4000回	-		S
	8000回	-	-			8000回	-	-			8000回	-	-	S

有意差あり：S (P<0.01)



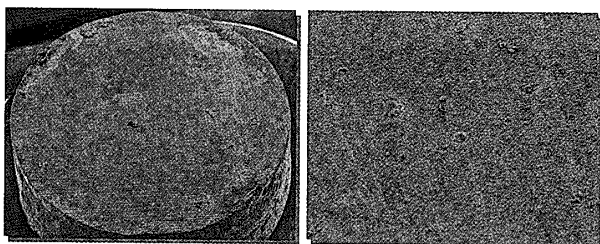


図10 金属側の破断面

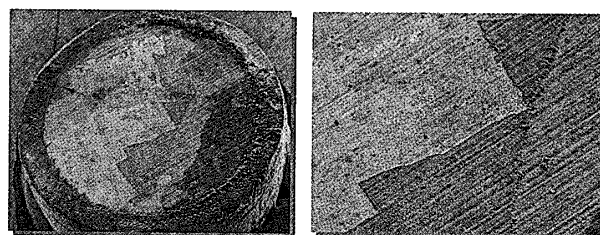


図12 金属側の破断面 (HT)

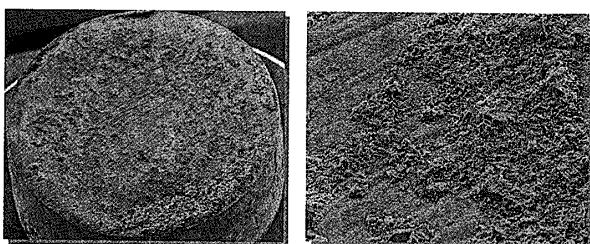


図11 金属側の破断面

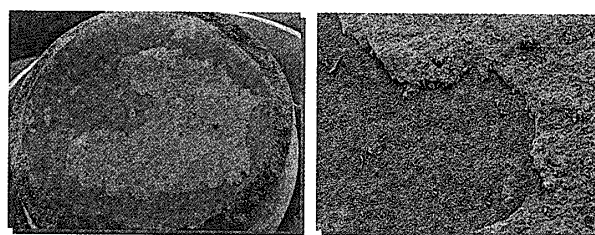


図13 レジン側の破断面 (HT)

8.7MPa, TC+HTが15.7, 14.7, 12.3, 9.1MPaとなった。全ての処理条件で0回, 4000回, 8000回のサーマルサイクル各間で接着強さの有意差は認められなかったものの, 0回, 4000回に比較し20000回では有意に接着強さが小さくなっていった(表9)。各処理条件による比較ではサーマルサイクル8000回においてCOおよびSCに比較しHT, TC+HTで有意に接着強さが大きくなっていったが, 他の条件では有意差が認められなかった(図8)。TZでは接着強さの平均がCOで10.2, 9.9, 7.1, 4.8MPa, TCで11.2, 10.2, 8.4, 5.7MPa, SCで10.6, 10.1, 7.6, 5.4MPa, HTで14.7, 12, 10.9, 7.1MPa, TC+HTで15.2, 12.3, 11.5, 7.6MPaとなった。CO, TCおよびSCにおいてはサーマルサイクル0回, 4000回に比較し20000回で接着強さが有意に小さくなっていったが, 他の回数間では有意差が認められなかった。HT, TC+HTにおいては0回, 4000回, 8000回に比較し, 20000回で有意に接着強さが小さくなっていったが, 他の回数間では有意差が認められなかった(表10)。各処理条件での比較ではサーマルサイクル8000回においてCOおよびSCに比較しHT, TC+HTで有意に接着強さが大きくなっていったが, 他の条件間では有意差が認められなかった(図9)。

硬質レジンとの接着強さはPT, TZともに付属プライマー処理であるCOが最小値となりTC+HTの条件が最大値を示した。また, サーマルサイクルの回数が増えるほど接着強さが低下し, 20000回で最小となった。PTとTZの各条件における接着強さに有意差は認められなかった。

#### 5) 接着試験後の破断面の観察

接着試験後の破断面のSEM像を図10-13へ示す。図10にみられるSEM像では合金表面にほとんどレジンの付着がみられず, この様な界面破壊の様相は付属プライマー処理条件であるCO, あるいは接着強さの値が小さい試料で多くみられた。図11にみられる混合破壊を呈する像はCO, TC, SCの接着強さの値が大きい試料で多くみられた。図12, 13では金属表面の層が剥離し, レジン側に付着している像がみられた。この様な像はCO, TC, SCの接着試料にはみられず, 接着強さが大きいHT, TC+HTの試料で多くみられた。

#### 考 察

生体親和性に優れた金属をより広い臨床領域で応用可能にするため, Tiと同族で全率固溶するZrを添加したTZを試作し, その化学的性質と前装冠用として必要な機械的性質について基礎的な検討を加えた後, 硬質レジンの接着耐久性に及ぼ

す合金表面処理条件について今日臨床応用が進められているPTと比較検討した。

#### 1) 前装冠用としてのチタン合金の有用性

本研究に使用したTZはTi-Zrの状態図<sup>12)</sup>、越中らの報告<sup>9,10)</sup>および島野らの報告<sup>13)</sup>を参考にTi-40wt%Zr合金を選択した。TZおよびPTの機械的性質は棒状に鋳造した試料の引張試験から得られた応力-ひずみ曲線から、弾性係数、弾性限、弾性エネルギー率、引張強さおよび伸びを求めた。多方向から大きな応力が負荷される口腔内においてはフレームに用いられる金属は機械的性質、とくに弾性係数および弾性限が大きく、伸びが小さくならない。今回の実験においてPTに比較しTZは弾性係数、弾性限および引張強さが大きくなり、弾性エネルギー率および伸びが小さくなっていた。これは合金化によりTZの剛性が向上したため弾性係数と弾性限は大きく、伸びが小さくなり、また、弾性限が大きくなったため引張強さは大きくなり、伸びが小さくなったため弾性エネルギー率が小さくなったと推察される。また、図3の比較からTZの結晶粒が微細化されていることも明らかとなった。結晶粒の微細化は応力による結晶同士のすべりを抑制するため強度が向上し、機械的性質もPTに比較し大きくなったと推察される。このような結果からTZはPTおよび他の歯科用金属<sup>23)</sup>と比較しても前装冠のフレームとしての応用が有用であると考えられる。

口腔内で使用される歯科用金属の所要性質として機械的性質に優れることもさることながら、特に近年では金属アレルギー<sup>24)</sup>が注目されていることから生体親和性に優れることは重要な性質の一つである。Tiは常温であれば強酸に強いが、アルカリ領域では弱い<sup>1)</sup>とされる。一方、Zrはアルカリおよび一部の酸以外には不溶<sup>25)</sup>とされることから、これらを合金化したTZのTiイオンおよびZrイオンの溶出傾向について、一般にこの種の実験に使用されている3種の溶液中に浸漬し、分光光度計を用いてPTと比較検討した。その結果Zrイオンは全ての条件で溶出が認められず、TiイオンはPTをHydとLacへ浸漬したときおよびTZをLacへ浸漬したときに溶出が認められた。この傾向の違いは前述したTi、Zr自体の化学的性

質に加え、図3の金属組織に観られる結晶粒、結晶粒界の微細化によるものと推察される。一般に金属の腐食は結晶粒界から生じる事が多い<sup>26)</sup>とされる。したがって、TZは合金化により結晶粒が微細化し、粒界層が全体的に薄くなったためPTに比較し耐食性が向上したものと考えられる。以上のことより機械的・化学的性質の見地からTZはPTに比較し優れており、前装冠のフレームとして臨床応用が有用であることが示唆された。

#### 2) チタン合金の表面処理条件と硬質レジンとの接着耐久性

口腔内で使用される修復物は唾液、飲食物および咀嚼圧などが混在する物理・化学的に厳しい条件下にさらされている。とくに、硬質レジン前装冠は前装面であるレジンとフレームである金属という性質の違う材料により構成されるため、物理的応力などが負荷されると応力が接合面に集中しやすく、そのために接着が破壊され、結果的に前装面が破折することも報告されている<sup>27)</sup>。したがって、レジンと金属の接着耐久性が向上すれば修復物としての耐用年数も長期化するものと考えられる。しかしながら、リテンションビーズなど維持装置では大きな接合強さが得られる反面、色調の表現という審美的問題以外に繰り返し応力が付加されるとビーズ部のレジン方向から破壊が生じる<sup>23)</sup>とされている。このようなことから、レジンと金属表面の接着性および接着耐久性自体の改善が重要であると考えられるが、TZと硬質レジンの接着に関する報告はない。そこで、著者は前装冠用として優れた機械的、化学的性質を有するTZの臨床応用を目的として、被着体であるTZの表面処理条件が硬質レジンとの接着耐久性に及ぼす影響と、接着強さに影響を及ぼす硬質レジンの機械的性質について、サーマルサイクル試験後に圧縮剪断接着試験とレジンの強度試験を行い、比較検討した。

接着強さに影響を及ぼすのはレジンと被着体との接着力も重要な因子であるが、レジン自体の機械的強さも一因子である。したがって、今回はTZとレジンの接着耐久性を考察する上で、サーマルサイクルによる硬質レジン硬化体の経時的な機械的強さの傾向を検索することも重要と考え、

接着試験と同様な条件により間接引張強さ、圧縮強さの実験も行った。その結果、サーマルサイクルの回数と間接引張強さおよび圧縮強さの傾向は実験に用いた3種の硬質レジン全てにおいて4000回で最大値を示し、20000回で最小値を示した。これは、光重合型の硬質レジン中に光照射後も残留モノマーが存在し<sup>18)</sup>、重合反応が進行していること、そして60℃の温水に浸漬されることから、重合が促進される<sup>28)</sup>ため0回に比較し4000回で強さが一時的に上昇したと推察される。一方、硬質レジンなどの複合材料がサーマルサイクルによって劣化するのには、吸水による加水分解<sup>29)</sup>と、マトリックスレジンとフィラーの熱膨張の差異<sup>27)</sup>で生じるレジンとフィラーの接着の破壊が原因と考えられ、これは経時的に負荷がかかるほど大きく影響を受ける。そのため、サーマルサイクル20000回で最小値となったと考えられる。また、デンティンおよびエナメルレジンに比較しオペークレジンの強さが全ての条件で小さくなっていった。これは、オペークの役割の一つである金属との接着性を向上させるため、接着性モノマーの添加によりモノマー量が多くなっている<sup>27)</sup>こと、さらに粘性を低下させ、金属とのぬれをより大きくするためデンティン、エナメルレジンよりもフィラーの含有量が少ないことにより<sup>27)</sup>、機械的強さが小さくなっていると考えられる。また、接着試験における接着耐久性の傾向を見ると0回を最大値として経時的に低下し、20000回で最小値を示した。機械的強さでは4000回で最大値となっているのに対し、接着耐久性では0回よりも4000回の方が低下していた。これは、レジンと金属の界面で生じる加水分解や熱膨張率の違いによる接着破壊の影響が大きいため<sup>28)</sup>と考えられ、接着耐久性を向上させるにはレジンの機械的性質を大きくするだけでなく、吸水や熱膨張率にも配慮したモノマーの開発が重要であることが示唆された。

今回、実験を行ったチタン合金の表面処理は5条件であり、COは金属試料をサンドブラスト処理し、超音波洗浄を行った後、各硬質レジン付属のメタルプライマーをマニュアルに準じて用いた条件である。

COにおける各硬質レジンの接着耐久性の傾向

と機械的性質の傾向は必ずしも一致しなかった。これは、金属表面へ直接用いるメタルプライマーの接着機構の破壊がレジンの劣化よりも早期に生じるためと考えられる。各硬質レジンで用いられているメタルプライマーの主成分はBisがMDP、UD1がMEPS、UD2が4-AETである。金属とメタルプライマーの接着機構としては一般に金属表面の活性な表面水酸基を介した水素結合やイオン化した金属原子とのイオン結合（キレート結合）などが推測されているが、MDPとMEPSは前者、4-AETは後者が主な接着機構と考えられる。本研究に使用したTiは空気中で変化せず、Zrは空気中で酸化膜を生成し強い耐食性を示す<sup>30)</sup>。本研究の結果では各サーマルサイクル回数におけるPT、TZに対する各メタルプライマーの接着強さに有意差は認められず、接着耐久性もUD1を除いて同様の結果を示した。UD1においてTZに対する接着耐久性がPTと比較して早期に減少したのは、チオリン酸系のプライマー成分がTZよりPTに対して親和性が高いためと考えられる。したがって、臨床的にはTZとUD1の組み合わせは好ましくないといえる。

SCの各サーマルサイクル回数における接着強さと接着耐久性はCOと比較し有意差がなかった。シランカップリング剤はコンポジットレジンにおける無機フィラーの表面処理<sup>31)</sup>にも用いられ、アルコキシル基が空気中および金属表面に吸着した水分などにより、加水分解されてTi、Zrと結合し、アルコシドを形成して、ビニル基などの有機官能基によりマトリックスレジンと結合すると考えられる。この接着効果を期待し本研究においては合金表面をシランカップリング剤で処理し実験を行ったがCOと比較して接着耐久性の向上はみられなかった。

TCのTZ、PTに対する接着強さと接着耐久性もCO、SCと有意差がなかった。チタネート系カップリング剤が及ぼす金属とレジンの結合としては、シランカップリング剤同様、金属とのアルコシドの形成とレジンに対する有機官能基との結合によるものであるが、吉田ら<sup>32)</sup>によると組成中にチタネート基が存在することからTZ、PT表面との親和性がシランカップリング剤より向上すると述べ

ている。この接着効果を期待し、合金表面のチタネート系カップリング剤処理を行ったが、COと比較して接着耐久性の向上は認められなかった。

レジンに対する金属の表面処理として、加熱処理に関する研究は多数報告されている<sup>6-8,16)</sup>。接着性レジンに金属酸化物と親和性が高く、加熱処理していない条件よりも接着強さが向上し<sup>16)</sup>、PTと硬質レジンの接着強さに関しても西田<sup>6)</sup>や吉田<sup>7)</sup>は、加熱処理の有用性を報告している。本研究においてもBisとUD1では、PT、TZに対しサーマルサイクル20000回でCO、SC、TCより有意に大きな接着耐久性を示し、UD2のPT、TZに対する接着耐久性も大きくなる傾向を示した。PTに対する接着強さの向上は加熱によるルチルの生成により表面粗さおよびプライマーとの親和性が増大し、ぬれが大きくなるためとされている<sup>8,16)</sup>が、吉田<sup>7)</sup>や菊池<sup>33)</sup>は600℃で熱処理を行ったPT表面とメタルプライマーとの間には強固な化学的結合が発現する可能性を示唆し、また門磨ら<sup>34)</sup>は金属とレジンの接着耐久性を左右する最重要因子は金属とモノマーとの結合の耐久性であると報告している。一般に接着性モノマーと金属との結合は、金属酸化物層を介し、表面水酸基層や化学的吸着水層とモノマーの親水基との間で生じる。PTの場合、600℃の加熱で吸着水および水酸基層は除去される<sup>35)</sup>ものの、吸着エネルギーの高い表層部では、Tiイオンに吸着した水分は隣接する酸素イオンと水素結合を形成<sup>36)</sup>し、再び表層部には水酸基が生成される。したがって、両者の結合は主に表面水酸基層とモノマーとの間で生じると考えられる。さらに、接着界面には吸着水層がほとんど存在しないため、界面への水分浸入が抑制され、吸着界面での加水分解による接着破壊も生じにくくなるため接着耐久性も向上したものと推察される。しかし、UD2のPTに対する接着メカニズムの主体は金属とのキレート結合によるものと推察されるため、CO、TC、SCと比較して、その接着耐久性に有意差が認められなかったものと考えられる。TZにおいても加熱処理で接着強さが向上したがTZの場合、相変態温度を考慮し500℃で熱処理を行っている。したがって、600℃で加熱したPTと違いルチルは生成していない<sup>3)</sup>と考えら

れる。また、TiとZrの酸化物の標準生成エネルギー温度<sup>37)</sup>からみると、500℃の加熱ではTiの酸化物が優先的に生成されるため、TZの表面にはTiO<sub>1.9</sub>やTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiOが生成されていること<sup>38)</sup>が推察される。したがって、500℃で加熱処理したTZ表面にもチタンの酸化物が生成しているものと考えられ、TZとメタルプライマーとの接着もPTと同様なメカニズムによるものと推察される。本研究においてもBisとUD1のPT、TZに対する接着耐久性（サーマルサイクル20000回後の接着強さ）は、CO、TC、SCと比較して有意に大きかった。これは加熱処理後の合金表面に存在する酸化膜と接着性モノマーの親和性と接着メカニズムおよび接着破壊に対する抵抗性によるものと考えられる。また、UD2のPT、TZに対する接着耐久性は、サーマルサイクル8000回後でのCO、TC、SCと比較して有意差が認められたが、20000回後では有意差が認められなかった。これはUD2の場合カルボン酸系のプライマーを用いているため、その接着メカニズムの主体は、カルボキシル基と金属イオンとのキレート結合によるものと考えられる。したがって、接着メカニズムに対する酸化膜の生成効果が少ないこと、サーマルサイクルによって早期に接着が破壊されるため、20000回後では有意差が認められなかったものと考えられる。以上のことから考察するとTZの接着耐久性の向上は、PTの場合と同様、加熱による酸化膜の生成により表面粗さの増大<sup>16)</sup>やプライマーとのぬれが向上したこと、また、吸着水層除去<sup>35)</sup>によりメタルプライマーと表面水酸基層や金属表面との強固な接着が形成されること、さらに水分の浸入による接着の破壊が生じにくくなるため接着耐久性も向上したものと推察される。

TZ、PTともに平均値で最大の接着耐久性を示したのはTCとHTの双方の効果を期待して行ったTC+HTの処理条件であったが、HTのみの条件との間に有意差は認められなかった。Katsuraら<sup>8)</sup>もPTを用いて同様な実験を行い、その有効性を報告している。CO、TC、SCよりも接着強さや接着耐久性が向上した理由として、前述したTZやPTとメタルプライマーとの接着メカニズムに加え、TCは空気中の水分により加水分解して

金属表面へ拡散した後、350°C以上で加熱されることで熱分解し、形成された酸化層<sup>8)</sup>とレジンモノマーとの親和性が向上したためと考えられる。

また、破断面の観察においては一般的にいわれるように界面破壊を呈している試料は接着強さが小さく(図10)、混合破壊を呈している試料(図11)は界面破壊を呈している試料より接着強さが大きく<sup>28)</sup>、本研究ではHT, TC+HTでのみみられた図12, 13に示す金属側の凝集破壊を呈する試料は接着強さが大きいものであった。破断面からもHTおよびTC+HTの処理条件はチタン合金とレジンの親和性と接着力が向上しているのが観察できる。しかしながら、加熱による酸化は温度と時間により左右され<sup>3)</sup>、成長しすぎた酸化膜は機械的に脆くなるとされている<sup>39)</sup>。今回はTZが500°C60分、PTが600°C60分で接着強さが向上していたが、一部金属表層酸化膜の剥離も認められた。このことは、レジンと表面水酸基層を介した酸化膜との接着強さが、酸化膜自体の機械的強さ、あるいは金属と酸化膜の接着強さより大きいことを示唆している。したがって、今後はレジンモノマーと親和性が高く、緻密で強固な酸化膜を生成させるためのチタン合金の熱処理条件の検討も必要と考えられる。

以上のことから、PTに比較し、TZの硬質レジンに対する接着耐久性は同等であり、機械的・化学的性質を考慮すると硬質レジン前装冠用として、TZの臨床応用の有用性が示唆された。また、TZと硬質レジンの接着耐久性の向上には加熱処理が必須であり、さらにチタネート系カップリング剤処理後、加熱処理することも接着強さ、接着耐久性の向上に有効であることが示唆された。

## 結 論

1. TZはPTに比較し、弾性係数、弾性限および引張強さが大きく、伸びが小さかった。
2. TZはPTに比較して酸に対する耐食性が大きかった。
3. サーマルサイクル試験における、硬質レジンの機械的性質の傾向と、接着耐久性の傾向は必ずしも同じではなかった。
4. TZと硬質レジンの接着耐久性はCO, SC,

TCによる表面処理よりもHT, TC+HTで大きくなった。

5. TZとTiの硬質レジンに対する接着耐久性は同等であった。

6. 破断面の観察では、接着強さの小さい試料は界面破壊を呈し、HTおよびTC+HTの条件では接着強さも大きく、金属酸化膜の凝集破壊を呈している試料もみられた。

## 謝 辞

稿を終えるにあたり、終始御懇篤なる御指導、御校閲を賜りました本学歯科理工学講座主任長山克也教授に謹んで感謝の意を表します。また、本研究の遂行に際し直接の御指導を賜りました本学歯科理工学講座岡田英俊講師に厚く御礼申し上げます。さらに、数々のご協力を戴いた講座員各位に感謝いたします。

本論文の要旨は、第33回奥羽大学歯学会(2002年6月郡山)において発表した。

## 文 献

- 1) 三浦維四, 井田一夫編: チタンのクラウン・ブリッジへの応用. チタンの歯科利用 第一版; 163-212 クインテッセンス 東京 1988.
- 2) 和田賢一, 黒岩昭弘, 長山克也, 橋本弘一ほか: チタン鑄造体の曲げ特性に関する研究—試料体の厚さ, 幅のおよぼす影響—. 歯材器 特別号 **19**; 108-109 1992.
- 3) 橋本弘一, 黒岩昭弘, 和田賢一, 日比野靖ほか: 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.
- 4) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也: 生体用新Ti合金の合金設計 I—置換型元素の効果—. 生体材料 **11**; 160-170 1993.
- 5) 奥野 攻: チタンの歯科応用. 生体材料 **14**; 23-29 1996.
- 6) 西田彰宏: 加熱処理したチタンと硬質レジンとの接着強度. 歯科技工 **24**; 1389-1395 1996.
- 7) 吉田展也: 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—純チタンと硬質レジンとの接着性について—. 奥羽大歯学誌 **24**; 1-20 1997.
- 8) Katsura, H., Araki, Y., Saito, S. and Ichimaru, T.: Effects of various surface treatment agents on the adhesion of the thermosetting facing resin to titanium. 岩医大歯誌 **23**; 177-187 1998.
- 9) 越中 優, 野口八九重, 増原英一: 合金化によるジルコニウム鑄造体の性状について. 歯材器特別号 **19**; 18-19 1992.

- 10) 越中 優, 岡崎美穂, 野口八九重, 増原英一: 合金化によるジルコニウム鑄造体の性状について(第2報). 歯材器特別号 **20**; 270-271 1992.
- 11) 泉 俊郎, 岡崎美穂, 菊井徹哉, 島野偉礎轄ほか: TiおよびTi-Zr合金の鑄造精度. 歯材器特別号 **24**; 56-57 1994.
- 12) 島野偉礎轄, 足立幸一郎, 今井博史, 長山克也: Zr-40Ti合金の鑄造性. 奥羽大歯学誌 **22**; 140-146 1997.
- 13) 島野偉礎轄, 金丸充徳, 菊井徹哉, 長山克也ほか: ジルコニウム-チタン合金鑄造体の反応層. 奥羽大歯学誌 **22**; 140-146 1997.
- 14) 泉 俊郎, 金丸充徳, 菊井徹哉, 島野偉礎轄ほか: Zr-40wt%Ti合金の鑄造精度に関する研究. 奥羽大歯学誌 **23**; 281-286 1996.
- 15) 島野偉礎轄: ジルコニウム-チタン合金の臨床応用-鑄造床の適合性-. 奥羽大歯学誌 **25**; 125-141 1998.
- 16) 菊井徹哉, 岡田英俊, 島野偉礎轄, 長山克也: Resin-modified Glass ionomer Cementの金属接着性について-接着強さに及ぼす酸化熱処理の効果-. 奥羽大歯学誌 **24**; 59-68 1997.
- 17) 吉田圭一, 松村英雄, 田中卓男, 熱田 充: 光重合型オペクレジンの物理的性質に関する研究(第1報)モノマー組成の検討について. 歯材器 **9**; 583-590 1990.
- 18) 熱田 充: クラウンブリッジ前装用コンポジットレジン. QDT **16**; 738-743 1991.
- 19) 平澤 忠, 原嶋郁郎: 歯科用レジンの理工学的性質. 歯科技工別冊接着・適合・審美にポイントをおいた歯科用レジンと歯科技工(中林宣男, 平澤 忠, 熱田 充, 松杜英雄編); 6-17 1992.
- 20) 熱田 充: 硬質レジン前装冠. 歯科技工別冊接着・適合・審美にポイントをおいた歯科用レジンと歯科技工(中林宣男, 平澤 忠, 熱田 充, 松杜英雄編); 75-90 1992.
- 21) 黒田百樹, 荒川 明, 中島史和, 松本信彦ほか: 歯冠修復物の耐用年数. 補綴臨床 **28**; 415-426 1995.
- 22) 藤島昭宏, 宮崎 隆, 久根下斉: ワイヤ放電加工および陽極酸化処理を施したチタンと硬質レジンの接着強さ. 歯材器 **13**; 545-551 1994.
- 23) 大橋正敏, 中井宏之, 橋本弘一, 堀江港三ほか: 歯冠用硬質レジン. 最新歯科理工学; 181-187 学研書院 東京 1987.
- 24) 井上昌幸, 中山秀夫: 金属アレルギーの予防. 歯科と金属アレルギー; 128-137 デンタルダイヤモンド社 東京 1993.
- 25) 木村啓造: ジルコニウム及びその合金. 材料大辞典2版; 257 産業調査会 東京 1984.
- 26) 西山 實, 根本君也, 長山克也: 金属材料. スタンダード歯科理工学 改訂版; 21-26 学研書院 東京 2002.
- 27) 木村 博, 寺岡文雄, 杉田順弘: 硬質レジンとメタルフレームの接合部の疲労特性(第1報)リテンションビーズと接着剤の効果. 歯材器 **9**; 741-746 1990.
- 28) 岡田英俊: グラスアイオノマーセメントの接着耐久性に関する研究. 奥羽大歯学誌 **28**; 226-238 2001.
- 29) 北崎寧昭: 高分子と金属との接着機構. 日本金属学会会報 **24**; 132-138 1985.
- 30) 江沢 洋, 釜江常好, 久保亮五, 佐藤文隆ほか: ジルコニウム. 理化学辞典 第4版; 623-624 岩波書店 東京 1994.
- 31) 高橋純造: シランカップリングとは. 歯科技工 **8**; 933-940 1985.
- 32) 吉田圭一, 松村英雄, 田中卓男, 熱田 充: チタネート系カップリング剤を応用した二酸化チタン-高分子複合体の諸性質. 歯材器 **8**; 629-635 1989.
- 33) 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-接着強さに及ぼすチタン表面水酸基量の解析-. 奥羽大歯学誌 **27**; 21-31 2000.
- 34) 門磨義則, 小島克則: スルフィド結合を有するモノマーにより表面処理した歯科用合金に対するMMA-PMMA/TBBOレジンの接着性. 歯材器 **11**; 940-946 1989.
- 35) 清野 学: 酸化チタン, 物性と応用技術 1版; 1-346 技報堂 東京 1991.
- 36) Egashira, M., Kawasumi, S., Kagawa, S. and Seiyama, T.: Temperature programmed desorption study of water absorbed on metal-oxide 1, anatase and rutile. Bull Chem Soc J **51**; 3144-3149 1978.
- 37) 長崎誠三, 大谷正康, 須藤 一, 諸住正太郎ほか: V非鉄材料酸化物の標準生成自由エネルギー. 金属データブック(日本金属学会編); 182-183 改訂2版; 丸善株式会社 東京 1984.
- 38) 芦浦保之: チタンの着色. チタニウム・ジルコニウム **23**; 75 1975.
- 39) 永井元彦, 福原義浩, 戸田一夫, 藤崎義則ほか: チタンの一般的性質および加工法(Ⅲ)溶接. チタニウム・ジルコニウム **26**; 1 1978.

著者への連絡先: 今井博史, (〒963-8611)郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部歯科理工学講座  
 Reprint requests: Hiroshi IMAI, Department of Dental Materials Science, Ohu University School of Dentistry 31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan