

# チタン鑄造体の加熱処理条件が硬質レジンとの 接着耐久性に及ぼす影響

星野 匠

## Influence of Thermal Oxidation Treatment Temperature and Time on Adhesion Durability of Light-cured Facing Resin to Titanium Castings

Takumi HOSHINO

Thermal treatment is an essential surface treatment to improve the adhesion durability of light-cured facing resin to titanium (Ti). The purpose of this study was to examine the influence of heating temperature and time for Ti castings on the adhesion durability of light-cured facing resin as well as to elucidate its optimal heating conditions.

Experiments were conducted in this study by means of thermal cycling test, shear bonding strength test, X-ray diffraction analysis, glow discharge optical emission spectrochemical analysis, surface roughness test and measurement of dimensional changes using three-dimensional coordinate measurement system.

In the experiment, pure Ti and three kinds of light-cured facing resin were used. Ti was heated at 600°C for 10, 30 and 60 minutes, at 700°C for 10, 30 and 60 minutes and at 800°C for 5, 10 and 30 minutes.

When Ti was heated at high temperature for a long time, not only the amount of rutile (TiO<sub>2</sub>) produced on the Ti surface but also the thickness of rutile layer increased. The surface roughness of Ti surface showed a significantly large value when heated at 800°C for 30 minutes. The deformation of Ti castings due to heating at 800°C for 10 minutes was small with almost no influence on the adaptability. The shear bonding strength of light-cured facing resin to Ti showed the highest value in all examined light-cured facing resins when heated at 800°C for about 10 minutes. Thus it was suggested that an appropriate shear bonding strength and adhesion durability of light-cured facing resin to Ti could be realized by heating at 800°C for 10 minutes.

Key words : Titanium, Light-cured facing resin, shear bonding strength, X-ray diffraction analysis, glow discharge optical emission spectrochemical analysis

### 緒 言

近年、生体と環境や材料との関わりが注目され

ているなか、チタニウム（以後Ti）は優れた生体親和性、耐食性を有し、機械的性質にも優れているため、生体修復用材料として応用が進められて

受付：平成17年3月11日，受理：平成17年4月6日  
奥羽大学歯学部生体材料学講座  
（指導 長山克也教授）

Department of Biomaterials Science, Ohu University  
School of Dentistry  
(Director : Prof. Katsuya NAGAYAMA)

いる<sup>1-2)</sup>。歯科領域においても臨床応用を目的に多くの研究がなされ<sup>2-10)</sup>、今日インプラント<sup>11-13)</sup>や義歯床領域<sup>14-18)</sup>等へ普及してきた。しかし、優れた性質を有するTiを広く臨床応用するために究明、立証しなければならない問題点もいくつか残されている。近年レジンの機械的性質の向上<sup>19-22)</sup>やメタルプライマーの開発<sup>23-39)</sup>および陶材焼付铸造冠に比較して操作や修理が簡便であることから、硬質レジン前装冠への応用も検討されている<sup>40-45)</sup>。Tiを硬質レジン前装冠に応用する場合、铸造精度や機械的性質と同様、Tiと硬質レジンとの強固な接着が望まれる。これまでにTi铸造体に対するレジンの接着耐久性については、いくつかの研究はなされてきたが<sup>8-10, 42-48)</sup>、未だ十分満足できる接着技法、接着耐久性は得られていないのが現状である。

一方、当講座におけるこれまでの研究結果から、Tiと硬質レジンとの接着耐久性を向上させるためには、加熱処理が重要な表面処理条件であることが明らかになった<sup>49)</sup>。しかし、硬質レジンとTiとの良好な接着耐久性を得るための最適な加熱処理条件は、未だ明確にされていない。そこで本研究においては、Ti铸造体の加熱温度および加熱時間が硬質レジンとの接着耐久性に及ぼす影響を、サーマルサイクル試験と剪断接着試験により検討し、またその根拠を究明するためにX線回折、グロー放電発光分析および表面粗さの測定を行い、さらに加熱処理による铸造体の変形の有無を明らかにするために三次元座標測定システムを用いて測定を行い、最適な加熱処理条件について検討したので報告する。

## 材料および方法

### 1. 実験材料

実験にはJIS第3種純Ti (Yoshida) を使用した。また、今日臨床で用いられているメタルプライマー (以後プライマー) 3種及びそれらに適応する光重合型前装用硬質レジン (以後硬質レジン) 3種を実験に用いた (表1)。以下、表中のコードにて略記する。硬質レジンのシェードはA3とした。

### 2. 実験方法

#### 1) 接着耐久性試験用試料の製作

金属試料は、専用金型を用い製作した直径6mm、

表1 実験材料

硬質レジン	メタルプライマー	コード	メーカー
Bis-GMA	リン酸エステル系 (MDP)	BMD	クラレ
UDMA系	チオリン酸系 (MEPS)	UME	GC
UDMA系	ホスホン酸系 (6-MHPA)	UMH	松風

表2 熱処理条件

加熱温度	加熱時間 (min)		
	600℃	10	30
700℃	10	30	60
800℃	5	10	30

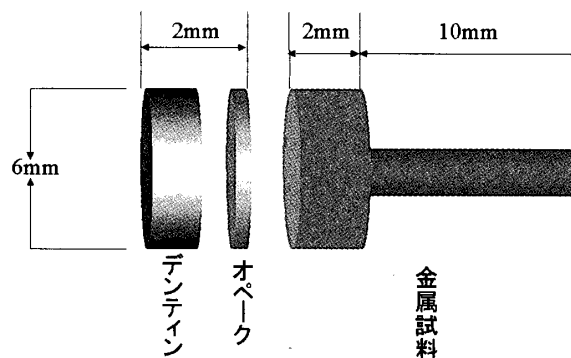


図1 接着試料

厚さ2mmの被着体部と、直径2mm、長さ10mmの脚部で構成されるワックスパターン (図1) を、Ti専用埋没材 (Titavest CB, Morita) と加圧吸引型铸造機 (Cyclarc, Morita) を用い、マニュアルに準じて铸造により製作した。铸造後、レジン被着面を耐水研磨紙#120で研削し、粒径50 $\mu$ mのアルミナによるサンドブラスト処理を行った後、アセトン中に浸漬して10分間の超音波洗浄を施した。金属表面処理は、専用のプライマー処理のみ施したものをコントロールとし、表2に示す各加熱処理条件で加熱を行った。加熱処理は各設定温度まで加熱したファーネス (KDF009H, Denken) 中に試料を入れ、大気中雰囲気にて所定の加熱時間放置した後、直ちにファーネスより取り出し、室温まで冷却を行った。冷却後、各金属試料に専用プライマーを塗布した。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接着耐久性試験用試料に築盛し (図1)、光重合器

(YDC-750, Yoshida) にてオペーク，デンティンを各メーカー指定の条件より十分な照射時間である5分間の照射によりそれぞれ重合を行った。

## 2) 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℃の水中に24時間浸漬した後，冷温槽（4℃：30秒），高温槽（60℃：30秒）のサーマルサイクルを0回及び20000回行い，剪断接着試験を万能試験機（1310DW, Aikoh Engineering）にて，クロスヘッドスピード0.5mm/minで行った。試料は1条件につき10個とし，剪断接着強さの値は各条件により平均値を求め，各硬質レジンおよび各サーマルサイクル条件で一元配置分散分析およびTukey's HSD Test ( $p < 0.05$ )を行い，またサーマルサイクル0回と20000回でStudent t-testを行った。

## 3) X線回折

接着耐久性試験用金属試料と同様の手法にて15mm×15mm×2mmの試料を鋳造により製作し，鋳造体表面を自動研磨機により耐水研磨紙#600まで研削した。その後，アセトン中に浸漬して10分間の超音波洗浄を施し，接着耐久性試験と同様の各加熱条件で加熱を行い，実験に供した。非加熱の試料をコントロールとし，X線回折装置（RINT 2500VHF/PC, Rigaku）を用い，50kV/300mAの条件で $2\theta$ ，25°から60°までの回折ピークについて検討した。また，薄膜X線回折法による分析を600℃60分および800℃10分の条件で入射角0.1，1.0および3.0°にて行った。

## 4) グロー放電発光分析

実験はX線回折と同様の試料を用い，グロー放電発光分析計（JY-5000RF, HORIBA）にて行った。酸素の標準試料には $ZrO_2$ を，Tiの標準試料にはTi-6Al-4Vを用いてそれぞれのスパッタリング速度を算出した。測定条件はアルゴンの圧力を700Pa，出力を35Wとし，高周波出力を13.56MHzとした。測定は試料表面から $O_2$ の存在が確認できなくなるまで行った。

## 5) 表面粗さ試験

被着面の表面粗さ試験には厚さ2mm，直径6mmの円柱状Ti試料を鋳造により製作し，SiC耐水ペーパーで#1200まで自動研磨した後，前述と同様の条件で加熱処理したものを用いた。測定は表

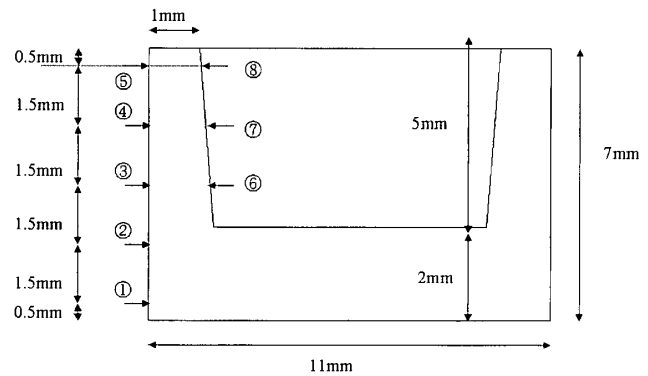


図2 鋳造体の寸法および測定点

面粗さ測定器（Surfcom590A, Tokyo Seimitu）を用いて行った。試料は1条件につき5個とし，剪断接着試験と同様の有意差検定を行った。

## 6) 鋳造体形状の三次元測定

三次元測定用鋳造試料は，当講座の研究<sup>50)</sup>で用いた外径11.0mm，基底部の直径9.0mm，高さ5.0mm，片側テーパ4°，マージン形態がショルダータイプのステンレス鋼製の円柱状金型（FC-R3, Tokyo Giken）により製作したクラウンタイプワックスパターンを接着耐久性試験用金属試料と同様の手法にて鋳造により製作した。鋳造後，粒径50 $\mu$ mのアルミナによるサンドブラスト処理を行った後，アセトン中に浸漬して10分間の超音波洗浄を施した。測定には三次元座標測定システム（RVA600F, Tokyo Seimitsu）を用い，試料の設置方法，座標系の設定方法および変形量の評価方法は当講座の研究<sup>50)</sup>に準じた。加熱処理前の鋳造体をコントロールとして用い，設計値を設定した後，800℃10分間の条件で加熱した鋳造体試料の測定を行い，変形量を試料半径の長さに対するパーセンテージで算出した。試料は1条件につき5個とし，測定部位はクラウンタイプ鋳造体の内側及び外側を歯軸方向について1.5mm間隔で8つの平面を測定，それぞれの測定点で平均値を算出した。図2に測定部位を示す。また，各測定部位について一元配置分散分析により検定を行った。

## 結 果

### 1. 接着耐久性

Tiに対する3種の硬質レジンの剪断接着強さを図3～8に示す。これらの剪断接着強さは，加熱

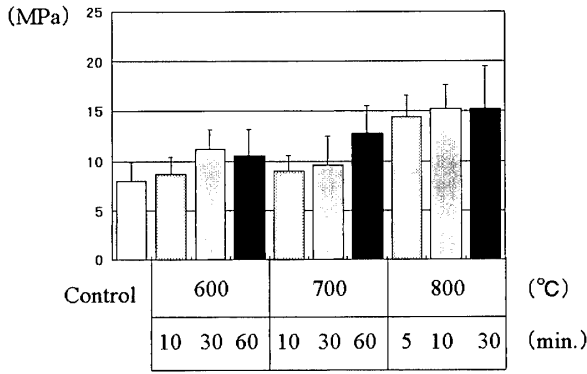


図3 BMDの接着強さ サーマルサイクルの回数：0回

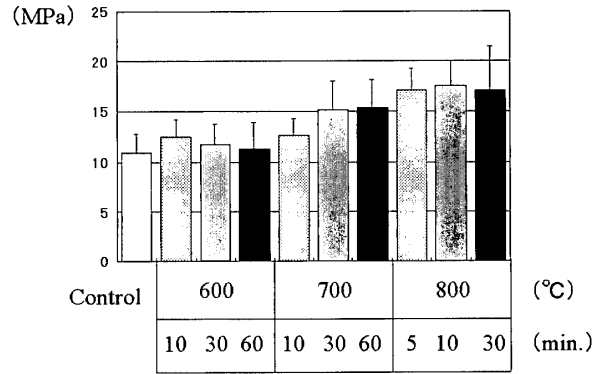


図6 UMEの接着強さ サーマルサイクルの回数：20000回

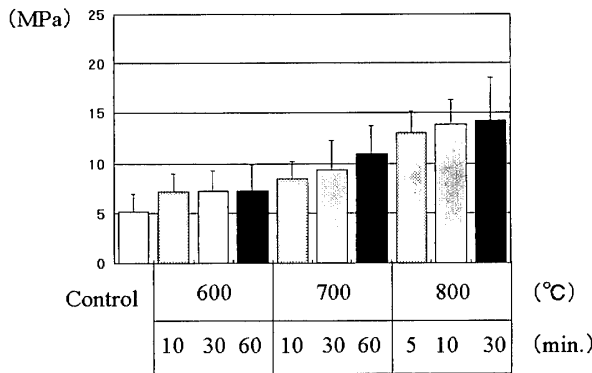


図4 BMDの接着強さ サーマルサイクルの回数：20000回

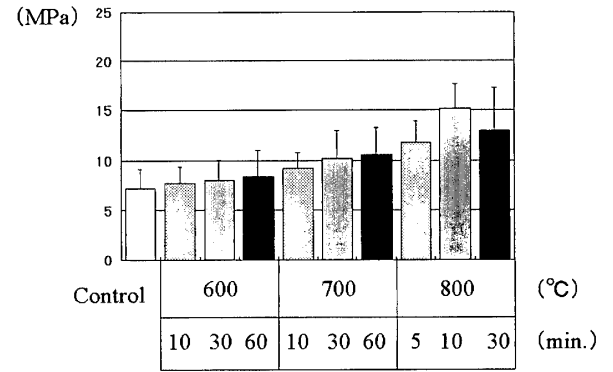


図7 UMHの接着強さ サーマルサイクルの回数：0回

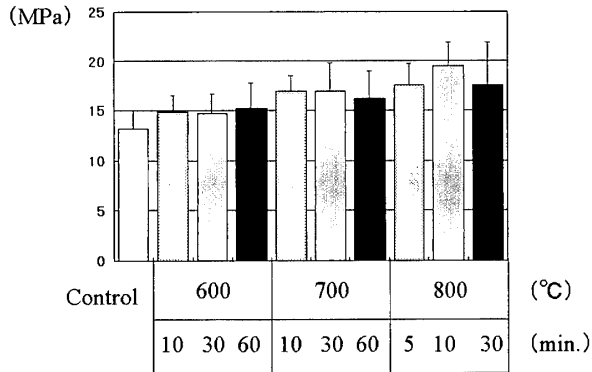


図5 UMEの接着強さ サーマルサイクルの回数：0回

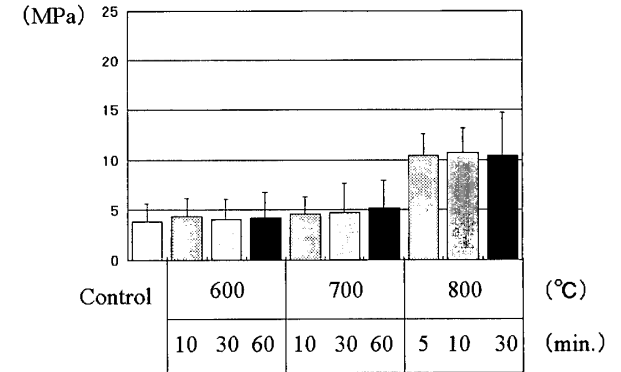


図8 UMHの接着強さ サーマルサイクルの回数：20000回

処理を行った条件がコントロールよりも全て大きな値を示した。また、加熱温度による比較を行った場合、加熱処理温度が600°C、700°C、800°Cと高くなるに従って接着強さの値が大きくなる傾向を示した。しかし、同一加熱温度の比較では、接着強さに及ぼす加熱時間の明確な傾向は見られなかった。各硬質レジン加熱温度によるTukey's HSD Testの検定結果を表3～8に示す。硬質レジンの種類により多少異なる傾向を示したものもあるが、800°Cの加熱処理条件ではコントロール

および低温の条件と比較して5%の危険率で有意差が認められた試料が多かった。

サーマルサイクルの有無について比較すると、全ての加熱条件で0回の場合より接着耐久性が減少した。その検定結果を表9に示す。全ての硬質レジンにおいて高温条件では全て有意差は見られなかった。

2. X線回折

X線回折の結果を図9に示す。コントロール群ではTiのピークのみが見られた。600°C加熱条件

表3 BMD 0回条件における加熱処理条件間での比較

		600			700			800		
°C	min.	10	30	60	10	30	60	5	10	30
Cont.								*	*	*
600	10								*	*
	30									
	60									
700	10								*	*
	30								*	
	60									
800	5									
	10									

\* : p<0.05で有意差あり

表4 BMD 20000回条件における加熱処理条件間での比較

		600			700			800		
°C	min.	10	30	60	10	30	60	5	10	30
Cont.							*	*	*	*
600	10							*	*	*
	30							*	*	*
	60							*	*	*
700	10									
	30									
	60									
800	5									
	10									

\* : p<0.05で有意差あり

表5 UME 0回条件における加熱処理条件間での比較

		600			700			800		
°C	min.	10	30	60	10	30	60	5	10	30
Cont.									*	
600	10								*	
	30								*	
	60								*	
700	10									
	30									
	60									
800	5									
	10									

\* : p<0.05で有意差あり

ではわずかな強度であったがルチルの一次ピークが認められた。さらに、加熱処理温度が高温になるに従ってルチルのピークが大きくなり、相反してTiのピークが小さくなった。また、同一加熱処理温度においては加熱時間が長くなるに従ってルチルのピークが大きく現れた。

600°C60分および800°C10分の加熱条件におけるTiの低角度の入射角による薄膜X線回折の結果を図10に示す。600°C60分では0.1°の浅い入射角においてはルチルのピークがTiと同程度に僅かに発現し、さらに800°C10分の条件では、ルチルのピークが顕著に認められ、Tiのピークはごく僅か認められる程度であった。しかし、3.0°の入射角では

表6 UME 20000回条件における加熱処理条件間での比較

		600			700			800		
°C	min.	10	30	60	10	30	60	5	10	30
Cont.								*	*	*
600	10									
	30								*	*
	60								*	*
700	10									
	30									
	60									
800	5									
	10									

\* : p<0.05で有意差あり

表7 UMH 0回条件における加熱処理条件間での比較

		600			700			800		
°C	min.	10	30	60	10	30	60	5	10	30
Cont.								*	*	*
600	10								*	*
	30								*	
	60								*	
700	10								*	
	30									
	60									
800	5									
	10									

\* : p<0.05で有意差あり

表8 UMH 20000回条件における加熱処理条件間での比較

		600			700			800		
°C	min.	10	30	60	10	30	60	5	10	30
Cont.								*	*	*
600	10								*	*
	30							*	*	*
	60							*	*	*
700	10								*	*
	30								*	*
	60								*	*
800	5									
	10									

\* : p<0.05で有意差あり

表9 加熱処理条件におけるサーマルサイクル回数での比較

レジン	Cont.	600			700			800			°C min.
		10	30	60	10	30	60	5	10	30	
BMD	*	*		*							
UME	*	*	*	*	*						
UMH	*	*	*	*	*	*	*				

\* : p<0.05で有意差あり

標準のX線回折とほぼ同様の結果であった。

### 3. グロー放電発光分析

各加熱条件におけるグロー放電発光分析の結果を図11~13に示す。コントロールにおいては、酸素の深さ方向の検出は0.1μm以下であった。加熱温度および時間が延長するにつれて試料深部まで酸素が検出され、800°C30分で最も深く試料内部

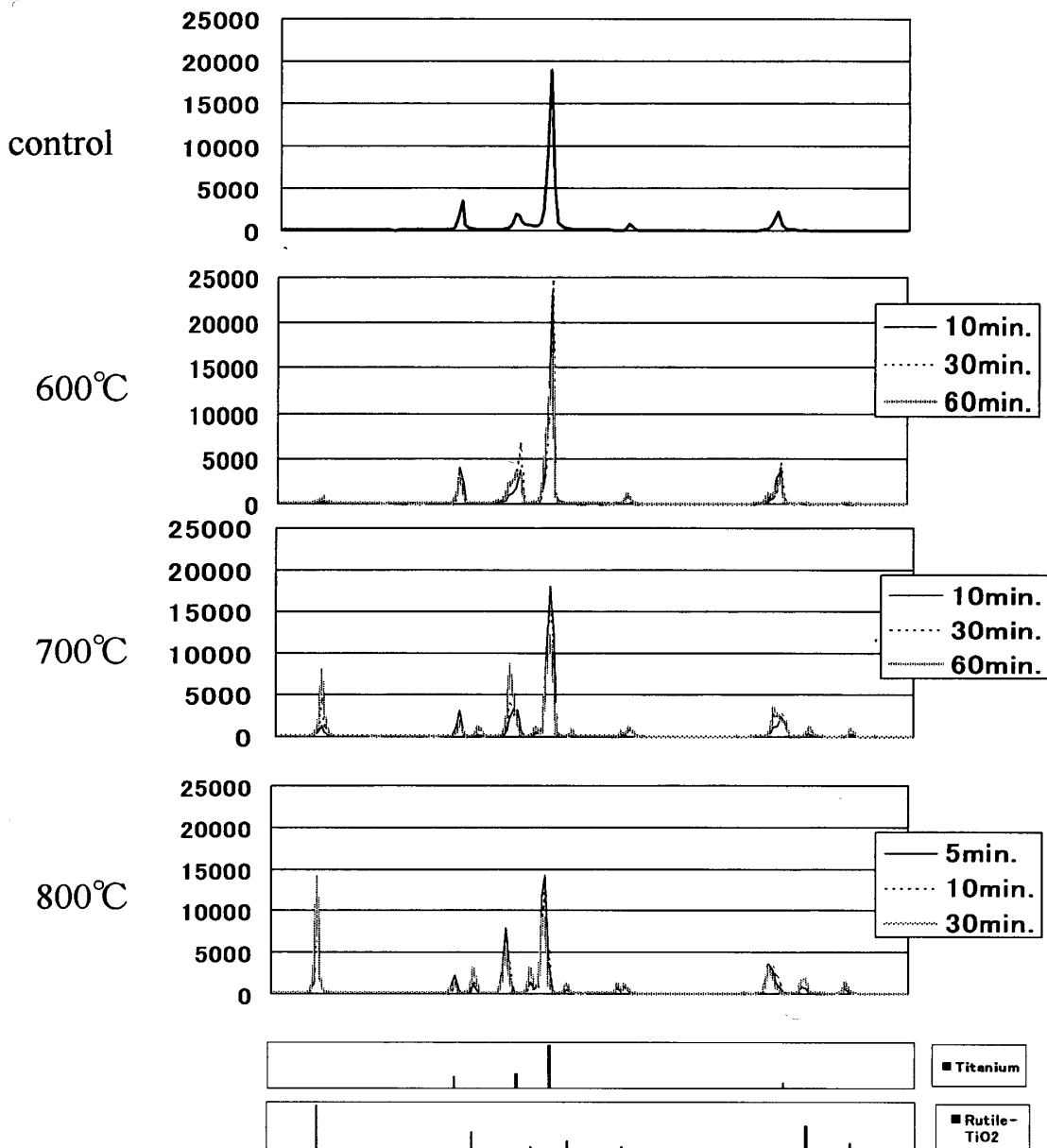


図9 標準X線回折

まで酸素が検出され、その値は $2.0\mu\text{m}$ 以上であった。

#### 4. 表面粗さ試験

Ti鑄造体被着面の表面粗さの測定結果を図14に示す。800°C30分の条件のみコントロールと比較して5%の危険率で有意に大きな値が得られた。

#### 5. 鑄造体の三次元測定

800°C10分の条件での三次元的変形の測定結果を図2の測定部位①～⑧についてそれぞれ図15に示す。硬質レジンと良好な接着強さを示した、800°C10分の条件における鑄造体は、全ての測定部位において極僅かな膨張が見られ、平均膨張率は0.02%程度であった。また、各測定部位に危険

率5%で有意差は認められなかった。

#### 考 察

生体親和性や機械的性質に優れ、比較的安価なTiをより広い領域で臨床応用するために、Tiと硬質レジンとの、より強固な接着を得るための加熱処理条件について、より詳細な根拠を究明するために接着耐久性、X線分析、表面粗さ及び三次元的寸法変化について検討を行った。

1. 加熱処理によるTi表面の酸化傾向について  
ほとんどの金属は、環境雰囲気との反応によって表面に酸化被膜を形成する。その酸化被膜の成

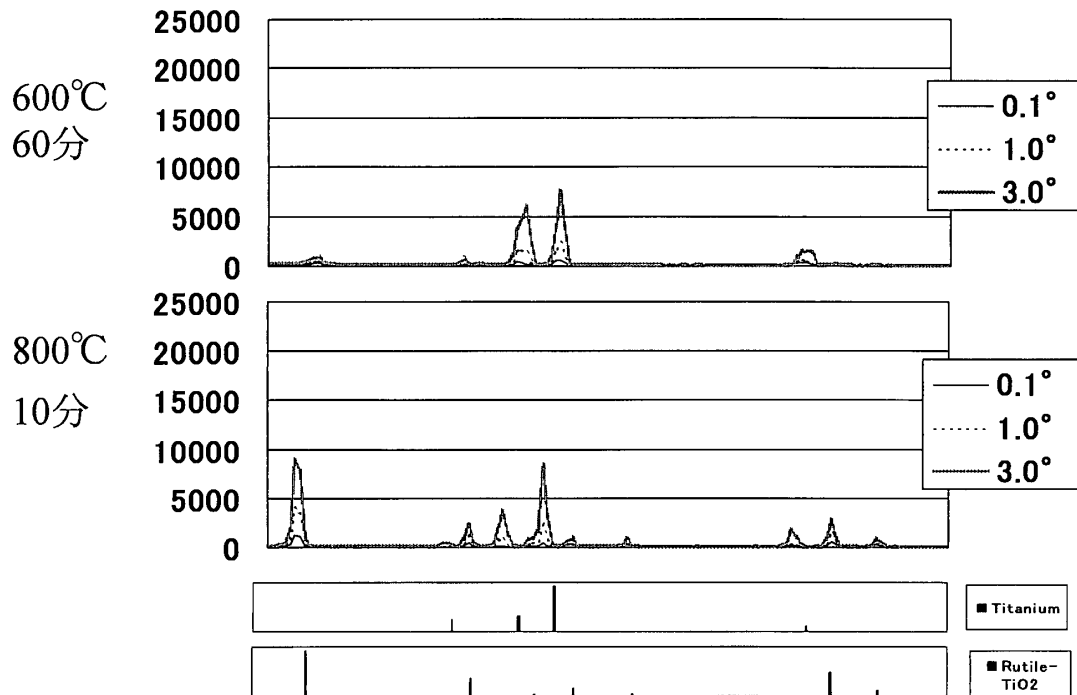


図10 薄膜X線回折

長は加熱温度に大きく依存しており、温度が上昇するに従って酸化被膜厚さは増加する<sup>51)</sup>。一般の金属と同様に、Tiを空气中で加熱した場合も酸化被膜は形成され、600°Cで加熱処理した場合、表面にTiO<sub>2</sub>の一種であるルチルが生成することが知られている<sup>5)</sup>。Tiと硬質レジンの接着強さに対する加熱処理条件に関する報告はいくつか見られるが<sup>9,41~43)</sup>、それらのいくつかはルチルの生成が接着における重要な因子ではないかと推測している。よって今回の実験では、加熱処理条件をルチルが生成される600°C以上とした。またTiは882°Cで結晶形態が六方最密構造である $\alpha$ 相から体心立方構造である $\beta$ 相への変態が生じ、その際に体積収縮が起こる<sup>1)</sup>ため、今回行った実験の条件は温度範囲を600~800°Cとし、それに700°Cを加えた3条件とした。

今回の研究においても、橋本らの研究<sup>5)</sup>と同様に600°Cでの加熱条件においては標準X線回折によってコントロールでは認められなかったルチルのピークが検出された(図9)。橋本ら<sup>5)</sup>と青山<sup>52)</sup>は加熱温度の上昇によりTiO<sub>2</sub>のピークが多く認められると報告しているが、本研究においても加熱温度の上昇により同様の結果が得られたが、さらに加熱時間の延長によってもルチルのピークが

大きくなった。このことからTiの加熱時間および温度の上昇に伴ってルチルの生成量は増加し、相対的に表層のTiの量は減少することが明らかとなった。さらに、Ti表面でのルチルの生成と表層構造を明らかにするために、薄膜X線回折によるTiのごく表層部における状態を標準X線回折の分析結果と比較した。試料の加熱条件はルチルの生成が顕著に認められ始める600°C60分と、いくつかの硬質レジンの接着強さが最も大きな値を示した800°C10分の加熱条件とした。薄膜X線回折の測定条件は、数百nmの深さ方向への測定に一般的に用いられるとされる<sup>53)</sup>1.0°の入射角を基準とし、深さ方向へのより詳細な情報を得るために0.1°と3.0°の入射角条件を追加した。600°C60分の条件では0.1°の浅い入射角、すなわちnmオーダーの極表層部におけるルチルとTiの一次ピーク強度を比較すると、ややTiが大きい値を示すもののほぼ同程度に発現している(図10)。しかし、1.0°、3.0°と入射角が増加するに従ってTiのピーク強度が大きくなり、ルチルのピーク強度との差が大きくなったことから、Ti表面におけるルチルの生成は極表層でのみ顕著であることが明らかとなった。800°C10分の条件の入射角0.1°における分析では、600°C60分の条件とは異なる傾向を示し、ルチル

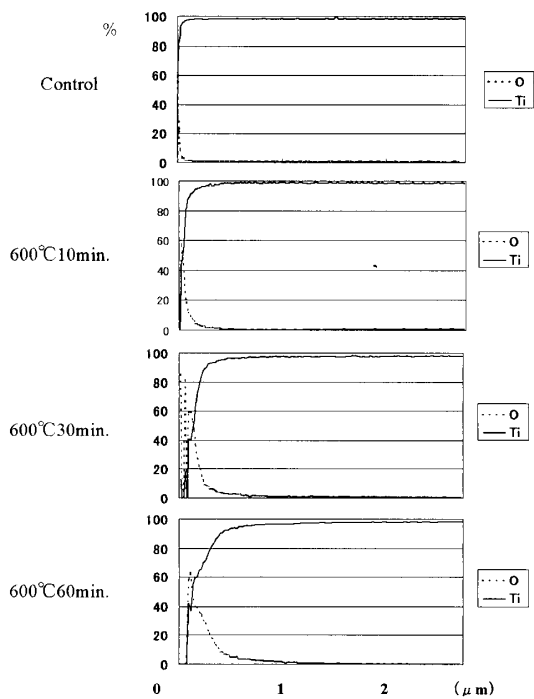


図11 グロー放電発光分析 (600°C)

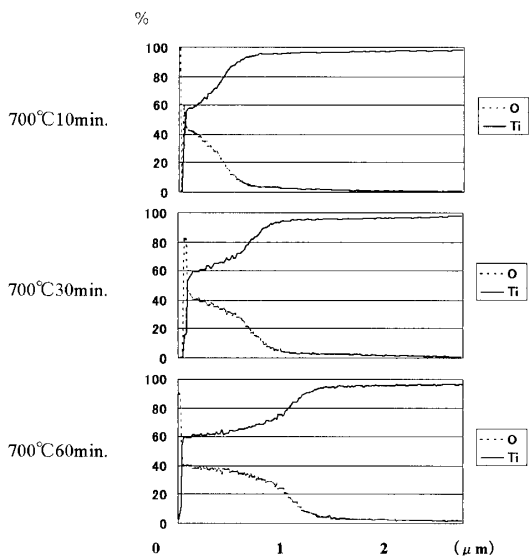


図12 グロー放電発光分析 (700°C)

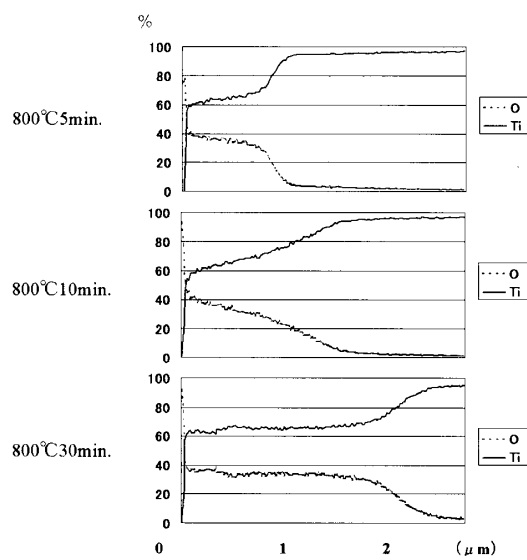
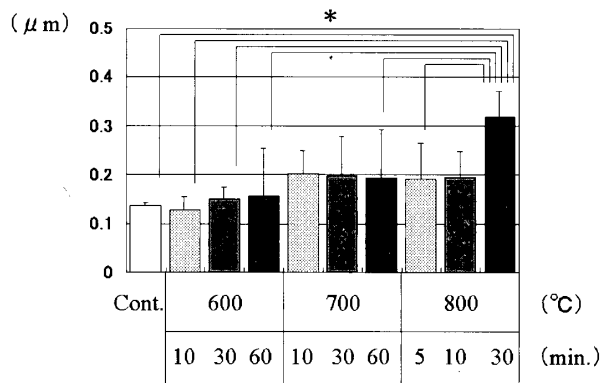


図13 グロー放電発光分析 (800°C)



\* : p<0.05で有意差あり

図14 被着面の表面粗さ (Ra)

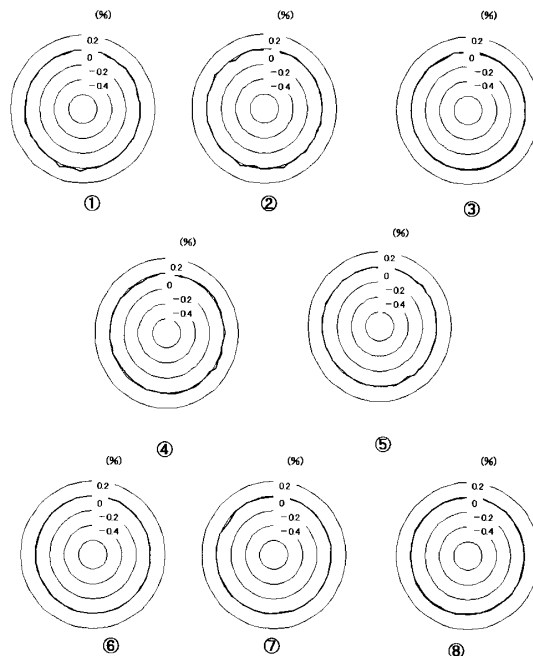


図15 三次元座標測定結果

の生成が顕著に認められ (図10), Tiのピークはルチルと比較して1/3程度であり, 高温条件では試料表層におけるルチル生成量がより多くなり, Tiの存在は少ないことが推察された。また, これらの結果を標準X線回折による回折パターンと比較すると, 600°C60分の条件では, 標準X線回折によるパターンの方がTiのピーク強度は大きく, 半値幅は小さく, ルチルのピークは極わずかにブロードなピークを示していた。また, パターン形



状は薄膜X線回折の入射角 $3.0^\circ$ による分析パターンに近い様相を示していた。これらのことは、 $600^\circ\text{C}$ 60分の加熱条件では、Ti表面に結晶性の低いルチルがわずかに生成していることを示唆している。一方、 $800^\circ\text{C}$ 10分の条件による回折パターンを比較すると、薄膜X線回折においてはいずれの入射角においてもTiのピーク強度よりルチルのピーク強度の方が大きく、とくに入射 $0.1^\circ$ のときにその傾向は大きくなっていった。このことはTi表面でのルチルの生成量が著明であることを示唆している。入射角 $3.0^\circ$ の回折パターンは標準X線回折によるパターンに近いものであり、またそのピーク強度においてはルチルよりTiの方が大きかったが、これは入射角などの分析条件の違いによる分析深さの影響であると考えられる。

加熱処理によりTi表層部においては、加熱時間の延長及び温度の上昇と共にルチルの存在量が増加することが明らかになった。しかし、深さ方向への明確な情報、すなわち酸化層の厚さを知るためにはX線回折のみでは不十分である。Ti試料の表面に主に存在するTiとルチルが深さ方向についてどのように分布しているかを分析するために、Tiと酸素についてグロー放電発光分析を行った。その結果、加熱時間の延長及び温度の上昇に伴って、より深い部位で酸素の存在が検知され(図11~13)、X線回折の結果(図9)もこれと同様に加熱時間の延長および温度の上昇により大きなピークを示す傾向にあった。これらのことから、X線回折の結果検出されたルチルの深さ方向における存在部位とグロー放電発光分析における酸素の存在部位はほぼ近似していると考察される。そこでグロー放電発光分析について $700^\circ\text{C}$ 60分と $800^\circ\text{C}$ 10分の条件を比較すると、 $800^\circ\text{C}$ 10分の条件の方がより深い部位で酸素が検出されている(図12, 13)。また、X線回折については $800^\circ\text{C}$ 10分の条件の方がルチルの一次ピークの強度は大きな値を示している(図9)。これらのことから、 $800^\circ\text{C}$ 10分の条件では表層の部位に限局してより多くのルチルの生成が起こっており、半値幅からその結晶性も $700^\circ\text{C}$ 60分の条件より良好であると推察される。よって、これらのことからより高温で短時間の加熱がより緊密な酸化層を生成することが示唆された。

## 2. 加熱処理がTi casting体の諸性質に及ぼす影響について

今回の実験から加熱処理がTi表面の酸化を促すことが明確となった。しかし、加熱処理によって casting体が著しく変形した場合、適合精度に悪影響を及ぼすことが懸念される。前述の通り、Tiは $882^\circ\text{C}$ で $\alpha$ 相から $\beta$ 相への変態が生じ、その際に体積収縮が起こる<sup>1)</sup>ことが知られているが、それ以下の温度であっても変形を惹起する可能性は否定できず、それに関する報告もなされていない。また、接着に重要な影響を及ぼす因子は化学的結合や表面のヌレなどがあるが、表面の粗造化による機械的結合も重要である<sup>51)</sup>と考えられ、金属とレジンの接着についてサンドブラスト処理などによる表面の粗造化が有効であるとの報告は多数見られる<sup>9, 40, 43, 47, 48)</sup>。今回の研究において、加熱温度および時間を上昇させることによってTi表面に生成する酸化層が増加することが明らかになっており、それに伴い表面の粗造化が進行する場合には接着強さにも影響を及ぼす可能性がある。よって、Ti casting体の加熱処理が casting体の変形および表面粗さに及ぼす影響を調査した。その結果、Tiの膨張は $800^\circ\text{C}$ 10分の条件で約0.02% (図15)、実測値では約 $1\mu\text{m}$ となり、この加熱条件では casting体の変形に及ぼす影響はほとんど無いと考えられる。すなわち0.02%の膨張率はJIS (T6606, T6607) に示されるセメント被膜厚さの数値および歯科精密 casting理論における適合精度 ( $\pm 0.1\%$ を理想とする)<sup>54)</sup> を考えても、影響の無い値であると考えられる。

青木は $800^\circ\text{C}$ の条件におけるSEM像では低温での加熱処理を行った場合と異なる凹凸が見られると報告している<sup>53)</sup>。今回の研究でも、Ti試料の表面粗さの結果は加熱温度の上昇と共にやや上昇する傾向が見られ(図14)、青木の報告と一致している。また $800^\circ\text{C}$ 30分の条件のみはコントロールと比較して危険率5%で有意差が認められた。 $800^\circ\text{C}$ 30分の条件においてはX線回折、グロー放電発光分析の結果からも表面にルチルの生成が顕著であることが確認された。このことは接着に対して良好な性質であると考えられるが、今回の結果からは $800^\circ\text{C}$ 30分の加熱条件においては接着強さは向上していない。これは、今井の報告<sup>49)</sup>およ

びグロー放電発光分析の結果から、酸化層の生長が過剰になり、酸化層が脆性化するため、金属酸化膜とレジンとの接着強さの測定において、酸化膜自体の破壊が生じる場合もあるため、接着強さは向上せず、標準偏差も大きくなったものと考えられる。

### 3. Tiの加熱処理条件と硬質レジンとの接着耐久性について

口腔内における修復物の環境は唾液、飲食物、咀嚼および温度変化などにより物理、化学的に大変厳しい条件にさらされている。硬質レジン前装冠においては硬質レジンとフレームワークである金属という性質の異なる材料によって構成されるため、物理的、機械的応力などが加わると接着界面に応力が集中しやすく、そのために接着の破壊が引き起こされ、結果的に前装材が破折剥離することも報告されている<sup>55)</sup>。従って、レジンと金属が強固に接着すれば歯冠修復物として長期使用が可能になると考えられる。しかしながら、リテンションピースなどの維持装置を用いた場合には、大きな接合強さが得られる反面、色調の表現や生活歯に適應する場合の歯質切削量の増大、さらには繰り返し応力が負荷されるとピース部のレジン方向から破壊が生じる<sup>55)</sup>とする報告もある。これらのことから、レジンと金属の接着性および接着耐久性の改善が重要であると考えられる。当講座において、Tiとレジンとの接着耐久性を向上させる因子として加熱処理が最も重要かつ簡便な方法であることを明らかにした<sup>49)</sup>。しかしながら接着耐久性を向上させる最適な条件については未だ明らかにされていない。そこで著者はチタン鑄造体の加熱温度および加熱時間が硬質レジンとの接着耐久性に及ぼす影響について、サーマルサイクル試験と剪断接着試験を行い、各条件で比較検討した。

各メタルプライマーの主成分はBMDがMDP、UMEがMEPS、UMHが6-MHPA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などが推測されているが、MDPとMEPSは前者、6-MHPAは後者が主な接着機構と考えられる。今回の実験結果から、3種の硬質レジンとTiについて加熱処

理を行った試料は全て非加熱試料であるコントロールと比較して大きな剪断接着強さを示した(図3~8)。これは前述のルチルの生成<sup>5)</sup>によりヌレが大きくなり<sup>10,40,56)</sup>、プライマーとの親和性が増大したためと考察される。加熱温度による比較を行った場合(表3~8)、加熱処理温度が600℃、700℃、800℃と高くなると接着強さの値が大きくなる傾向を示した。しかし、同一加熱温度の比較では、接着強さに及ぼす加熱時間の明確な傾向は見られず、比較的短時間で加熱処理の効果が得られることが示唆された。このことは、接着強さにはルチルの生成のみならず加熱による吸着水相の除去<sup>57)</sup>によるメタルプライマーの金属表面への接着性の改善が関与しているためと推察される。

同一の加熱条件におけるサーマルサイクル0回と20000回を比較した(表9)ところ、サーマルサイクル20000回後においては、全ての加熱条件で0回の場合より接着強さが減少した。しかし、加熱温度の上昇にともない接着強さの減少率が小さくなる傾向を示した。これは高温での加熱処理により、Ti表面でのルチルの生成が著明となり、ヌレと親和性が増大し、また吸着水相の除去により、酸化層とプライマーとの化学的接着が強固に形成されていることを示唆している。さらに、TiのX線回折、グロー放電発光分析及び表面粗さ測定の結果を併せて考察すると、800℃10分程度の加熱条件は酸化膜表面の吸着水相の除去に有効であり、またプライマーとの親和性を向上させるにも十分であり、Ti表面における酸化層とレジン、Tiと酸化層との接着強さおよびTi酸化膜自体の機械的性質が最も拮抗した状態であり、この条件が接着に最も良好な酸化膜を形成するために適切であることが明らかとなった。

以上のことから、硬質レジンとTiとの接着耐久性の向上にはチタンの加熱処理は必須であり、加熱処理条件は温度的には800℃、加熱時間は操作性も考慮して10分程度が最も接着強さが大きく、接着耐久性も優れていることが示唆された。

## 結 論

1. Tiを高温、長時間加熱することにより、Ti表面に生成するルチルの量および酸化層の厚さが

増加した。

2. Ti被着面の表面粗さは800°C30分の条件のみ有意に大きな値を示した。

3. 800°Cの加熱によるTi鑄造体の変形はごく僅かであった。

4. 接着強さと接着耐久性に最も有効な加熱処理条件は800°C10分程度であった。

## 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生体材料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生体材料学講座助手石田喜紀博士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37回奥羽大学歯学会（2004年6月郡山）において発表した。

## 文 献

- 1) 金属チタンとその応用編集委員会：21章 1 医療分野. 金属チタンとその応用；300-301 日刊工業新聞社 東京 1983.
- 2) 川添堯彬, 末瀬一彦, 藍 稔, 伊藤実希夫ほか：チタンの歯科利用（三浦維四, 井田一夫編）第一版；163-212 クインテッセンス 東京 1988.
- 3) 都賀谷紀宏：純チタンおよびチタン合金の歯科領域での応用可能性に関する研究. 岐歯学誌 **13**；60-93 1986.
- 4) 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.
- 5) 橋本弘一, 黒岩昭弘, 和田賢一, 日比野靖ほか：チタン鑄造体表面層の反応生成物について. 歯材器 **11**；603-614 1992.
- 6) 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.
- 7) 奥野 攻：チタンの歯科応用. 生体材料 **14**；23-29 1996.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) Adell, R., Lekholm, U., Rockler, B. and Branemark, P.-I. : A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Int J Oral Surg **6**；387-416 1981.
- 12) Albrektsson, T., Branemark, P.-I., Hansson, H. A., Kasemo, B. et al : The interface zone of inorganic implants in vivo. Annal Biomed Eng **11**；1-27 1983.
- 13) Albrektsson, T. : The response of bone to titanium implants, CRC Critical Review in Biocompatibility **1**；53-84 1984.
- 14) 都賀谷紀宏：純チタン鑄造床の製作工程を見る. 歯科技工 **12**；10901094 1984.
- 15) Yamauchi, M., Sakai, M. and Kawano, J. : Clinical application of pure Titanium for cast plate dentures. Dent Mater **7**；39-47 1988.
- 16) 巨理文夫, 西村文夫, 中村英雄, 福本良介ほか：新しく開発したジルコニア基埋没材によるチタン金属床の鑄造. 歯材器 **7**；792-800 1988.
- 17) 佐久間崇之：アーク融解・加圧吸引鑄造機の試作 7. 純チタン鑄造床の製作. 補綴誌 **33**；728-738 1989.
- 18) 黒岩昭弘, 五十嵐順正：金属床義歯へのチタンの応用. 補綴誌 **42**；547-558 1998.
- 19) 吉田圭一, 松村英雄, 田中卓男, 熱田 充：光重合型オパー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.
- 20) 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.
- 21) 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；6-17 医歯薬出版 東京 1992.
- 22) 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；75-90 医歯薬出版 東京 1992.
- 23) 竹山守男, 榎渕信郎, 中村宣男, 増原英一：歯科用即硬性レジンに関する研究（第17報）歯質および歯科用金属に接着するレジン. 歯理工誌 **19**；179-185 1978.
- 24) 松村英雄, 小島克則, 門磨義則, 増原英一：歯科用即硬性レジンに関する研究（第26報）—MMA-TBBO系レジンへの4-META, 4-METの添加効果—. 歯材器 **3**；480-489 1984.
- 25) 松村英雄, 小島克則, 門磨義則, 増原英一：歯科用即硬性レジンに関する研究（第27報）—芳香族カルボキシル基を有するモノマーの金属に対する接着性—. 歯材器 **3**；810-820 1984.
- 26) 小島克則：SH基を有する官能基モノマーの歯質および歯科用合金への接着に関する研究. 歯材器 **5**；92-105 1986.
- 27) 小島克則, 門磨義則, 今井庸二：トリアジオン

- ジチオン誘導体モノマーを利用した貴金属の接着. 歯材器 **6**; 702-707 1987.
- 8) 小島克則: 新しいタイプの含イオウ機能性モノマーを利用した貴金属の接着. 歯材器 **6** (特別号10); 112-113 1987.
- 9) Barzily, I., Myers, L. M., Cooper, L. B. and Graser, G. N.: Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surface. *J Prosthet Dent* **59**; 131-137 1988.
- 10) Naegeli, D. G., Duke, E. S., Schwalts, R. and Norling, B. K.: Adhesive bonding of composite to casting alloy. *J Prosthet Dent* **60**; 279-283 1988.
- 11) Yoshida, K., Taira, Y., Matsumura, H. and Atsuta, M.: Effect of adhesive metal primers on bonding a prosthetic composite resin to metals. *J Prosthet Dent* **69**; 357-362 1993.
- 12) 清水博史, 羽生哲也, 高橋 裕, 中 四良ほか: 金属接着性プライマーのパーシャルデンチャーへの応用 第1報: 金銀パラジウム合金と流し込み型床用レジンの接着. 補綴誌 **38**: 191-197 1994.
- 13) 山瀬 勝, 新谷明喜, 吉野友貴, 小城研二ほか: 金属と光重合型冠用硬質レジンの接着強さに及ぼすプライマーの影響. 歯学 **83**; 437-448 1995.
- 14) 白上憲和: 接着性プライマーによるチタン合金と床用レジンの接着性. 九州歯会誌 **50**; 105-118 1996.
- 15) Fujishima, A., Fujishima, Y., Ferracane, J. L., Miyazaki, T. *et al.*: Factors affecting the bonding of silicoater MD system for resin veneering to Cp Titanium. 昭和歯学誌 **17**; 41-47 1997.
- 16) 門磨義則: 長いアルキレン鎖を有する地位卵形モノマーによる歯科用貴金属の表面処理. 歯材器 **16**; 114-121 1997.
- 17) 小島克則, 門磨義則, 山内淳一: コンポジット系レジンセメントに適した歯科用金属接着性プライマーの研究. 歯材器 **16**; 316-321 1997.
- 18) 永野清司, 下江宰司, 松村英雄, 熱田 充: 新たに開発された貴金属用プライマーの特徴とレジン前装冠への応用法. 歯科技工 **27**; 445-450 1999.
- 19) 石川陽一, 菊地久二, 鬼頭健二, 太田 肇ほか: 硬質レジン用金属接着プライマーの開発に関する基礎的研究-Diallyltrimellitateの合成およびその接着性一. 日大歯学 **73**; 510-516 1999.
- 20) 吉田展也, 竹内 操, 菊地利也, 嶋倉道郎: 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. 補綴誌 **40**; 266-275 1996.
- 21) 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一. 奥羽大歯学誌 **27**; 21-31 2000.
- 42) 菊地利也, 吉田展也, 嶋倉道郎, 大谷正人ほか: 純チタンのノンリテンション法による硬質レジン前装冠への応用-熱処理時間が接着に及ぼす影響について一. 補綴誌 **41**; 481-488 1997.
- 43) 柳川明宏: 純チタンの表面処理の違いが前装用硬質レジンの接着強さに及ぼす影響. 歯科学報 **97**; 425-439 1997.
- 44) 川添堯彬, 末瀬一彦: クラウン・ブリッジ領域へのチタンの応用. 補綴誌 **42**; 559-566 1998.
- 45) 嶋倉道郎, 吉田展也, 菊地利也: チタンのノンリテンション法による硬質レジン前装冠への応用. 補綴誌 **42**; 567-573 1998.
- 46) 末瀬一彦, 岩井啓三, 角田 淳, 大塚 潔ほか: 純チタン・クラウンの補綴学的考察. 補綴誌 **25**; 860-867 1984.
- 47) 藤島昭宏, 宮崎 隆, 鈴木 暎: 各種表面処理を施した純チタンと硬質レジンの接着に関する基礎的研究. 歯材器 **10**; 130-136 1991.
- 48) 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.
- 49) 今井博史: 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. 奥羽大歯学誌 **30**; 101-114 2003.
- 50) 石田喜紀: 迅速鑄造用石膏系埋没材の膨張特性と加熱開始時間が鑄造精度に及ぼす影響. 奥羽大歯学誌 **30**; 205-218 2003.
- 51) 日本接着協会編: 接着ハンドブック (第2版) I 基礎編 6 金属の表面処理; 116-139 日刊工業新聞社 東京 1989.
- 52) 青山真理子: チタンの表面処理が歯科合着用セメントとの接着強さに及ぼす影響. 昭和誌 **14**; 387-400 1994.
- 53) 荒木宏侑: 薄膜X線回折法. 表面技術 **41**; 370 1990.
- 54) 野口八九重: 要説歯科理工学 第一版 第7章 鑄造; 145-203 書林 東京 1991.
- 55) 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) リテンションピーズと接着剤の効果. 歯材器 **9**; 741-746 1990.
- 56) 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一. 奥羽大歯学誌 **24**; 59-68 1997.
- 57) 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.

著者への連絡先: 星野 匠, (〒963-8611) 郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部生体材料学講座  
 Reprint requests: Takumi HOSHINO, Department of Biomaterials Science, Ohu University School of Dentistry  
 31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan