

日本歯技（日本歯科技工士会）Oct.1997

チタン鑄造体の陶材焼付機構と ノウハウについて

KNOW-HOW OF CERAMO-TITANIUM
BONDING SYSTEM



神奈川歯科大学附属歯科技工専門学校
仁科 匡生

School of Dental Technology / Kanagawa Dental College
Tadao Nishina

Titanium Technology

KNOW - HOW OF CERAMO - TITANIUM BONDING SYSTEM

チタン鑄造体の陶材焼付機構と ノウハウについて

仁科 匡生

神奈川県歯科技工士会所属
神奈川歯科大学附属歯科技工
専門学校教務主任

はじめに

チタンは、口腔環境に適した歯科材料として最も注目されている素材の一つである。またレーザー鑲着機などの出現でフルマウスブリッジも可能となり、このセラモチタン歯科技工は、ニューテクノロジーとしても期待されている。

しかし、歯科技工を行うに当たってチタンは、高温で酸化しやすく、また鑄造体表層には反応層、硬化層が生成される。もともとこの金属は、活性な金属のひとつで、鑄造することすら非常に困難なことであるにもかかわらず、さらに陶材を焼付けるために高温雰囲気さらすこととなり、チタンは、熱的化学反应が促進されるため酸化層の生成など、大変難しい技術なのである。

それゆえ、従来の貴金属と同法の技術を適用としても、そこにはその材質を熟知して取り扱わなければならない。また、技術的にも非常に熟練を要する一方、鑄造機器などチタン専用の機材設備を必要とする。

今回は、陶材にチタンポーセレン（ビタ社製）と純チタン KS - 50（セレック社）を用い、鑄造機タイキャスト・スーパーR（コベルコ科研社製）を中セラモチタンの焼付断面図

心にセラモチタンの Know - How とその技術の科学的裏付けについて述べることとする。

とくにチタンの表面処理やディギャッシングの有無、硬化層の有無、繰返し焼成などによる焼付強度について、また EPMA による元素分析結果をふまえながら、焼付機構についても図説する。

1) セラモチタンについて

fig. 1: (カラーページ参照)

セラモチタンの焼付断面図である。中央は、チタン金属結晶が観られるチタンでその周囲は硬化層によって研磨度が高く光沢下部分である。その周囲の薄い層がオペーク陶材そしてボディ陶材の順である。こうしたセラモチタン界面と、その周辺層の現象について熟知し、技術的ノウハウを構築マスターしなければならない¹⁾。

fig. 2: ビタ/チタンポーセレンとセレック・システムにおける陶材焼付チタン鑄造冠に用いる主な材料で純チタン(KS50)、チタン専用埋没材(セレベストCB)、ビタ・チタン専用陶材とその専用液である。

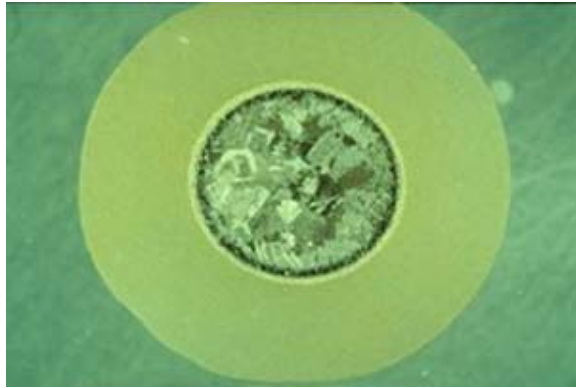


Fig. 1 セラモーチタンの焼付断面図



Fig. 4 Fig. 3 の基底面



Fig. 2 マテリアルで純チタン(KS50),チタン専用埋没材,ビタ・チタン専用陶材とその専用液



Fig. 5 | 2345ブリッジ



Fig. 3 ブリッジ



Fig. 6 | 456クステンション・ブリッジ

2)臨床ケース(2~6年経過中)

fig. 3: 7654 | ブリッジ(カラーページ参照)

fig. 4: fig. 3 の基底面である(カラーページ参照)

fig. 5: | 2345ブリッジ(カラーページ参照)

fig. 6: | 456エクステンション・ブリッジ(カ

ラーページ参照)

3)テクニクエラーについて

fig. 7: ボディ乾燥中に破裂した状態である。急激な乾燥による水蒸気爆発やメタルフレームの急激的な熱変化によるもので、とくにチタンは水分中の水素の吸収が激しいので、

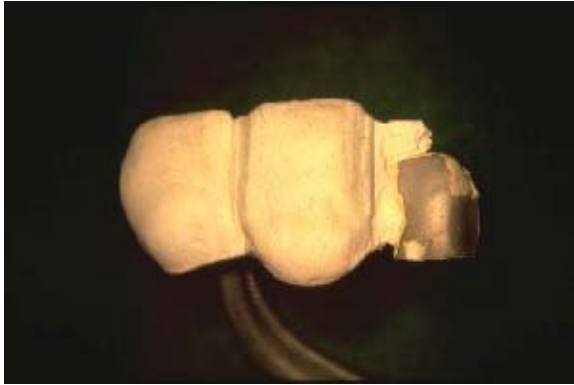


Fig. 7 ポディ乾燥中に破裂した状態



Fig. 9 スーパー ポーセレン チタン



Fig. 8 チタン表面処理の不備による剥離



Fig. 10 ドゥセラティン

乾燥機などで除水・乾燥をよくする。

fig. 8: チタン表面処理の不備による剥離。陶材焼付面処理の不備などによるもので、活性化された焼付面処理の保存など、より細やかな注意が必要とする。

4) 市販チタン専用陶材について

fig. 9: スーパー ポーセレン チタン(ノリタケ社製)

fig. 10: ドゥセラティン(ドセラム社製)

fig. 11: チタンポーセレン(ピタ社製)

5) 鑄造方案について

fig. 12: ワックスパターンにおけるスプルーの形態は、湯だまりの働き、給湯効果、鑄造庄の持続、ガスだまり、不純物の収集など、湯



Fig. 11 チタンポーセレン

だまりに鑄巣を集める⁴⁾。

fig. 13: 方円筒のパターンを、トールス・スプルーに直角に交わるようにして検討した結果、遠心力方向に対して軽いガスや不純物を浮上し、負圧部に集中する。したがって負圧部となるように湯だまりの設置が望ましい。



Fig. 12 スプリーの形態は,湯だまりに鑄巢を集める



Fig. 15 セレベストCB 埋没材の流動性が良い



Fig. 13 負圧部となるように湯だまりの設置が望ましい



Fig. 14 太いスプリーを遠心力に直角に用いたほうがよい

fig. 14: スプリーにおいても求心力のほうにこうした孔などが集中するので,できるだけ太いスプリーを遠心力に直角に用いた方がよい。

fig. 15: セレベストCB 埋没材の流動性は,大変よ



Fig. 16 高速スピニング遠心鑄遠機

く作業時間も十分にある。しかし,硬化膨張は約 80 分かけて - 0.4 と収縮するため,ベンチセットは 90 分から 120 分行き安定させる。また,鑄型の焼却は,室温から 850 まで毎分 2 の昇温速度で加熱し,係留 1 時間後,200 まで炉内放冷を行った後,鑄造する。

6) 遠心鑄造について

fig. 16: タイキャスト・スーパー-R(コベルコ科研社製)は,回転速度 3000rpm の高速スピニング遠心鑄造機である⁵⁾。

fig. 17: チタン鑄造機には遠心鑄造のほかに,圧迫・吸引鑄造などを組み合わせた差圧鑄造などがある。また鑄込方法にもいろいろ種類がある。

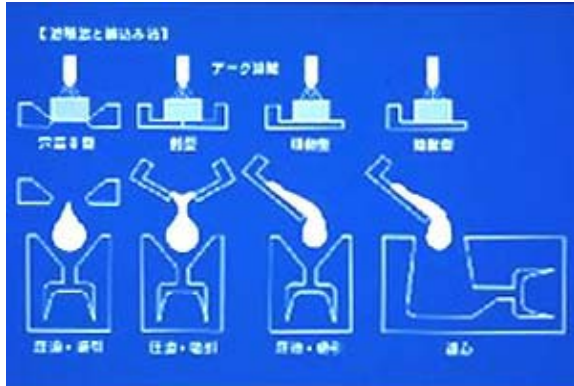


Fig. 17 チタン鑄造機には遠心鑄造のほか、組み合わせた差圧鑄造などがある



Fig. 19 炭素電極が傾注した状態

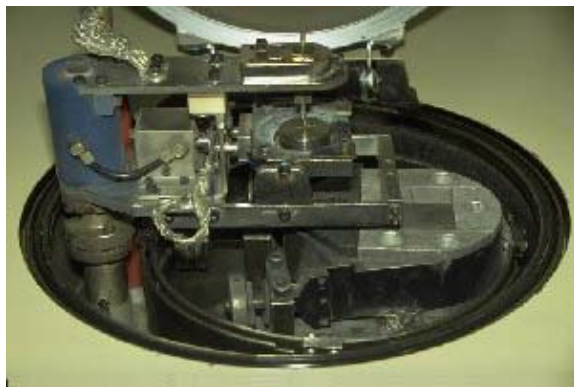


Fig. 18 チタンインゴットのセット終了状態

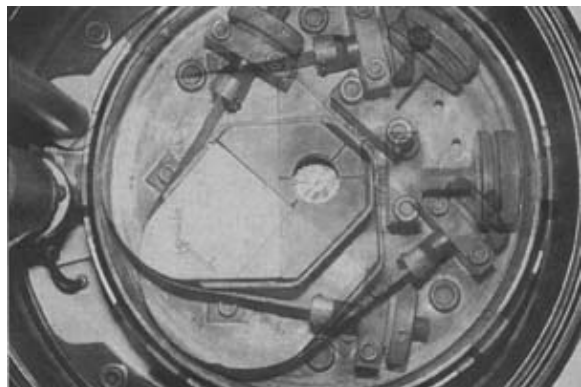


Fig. 20 鑄込口を中心に回転する

fig. 18: チタンインゴットのセット終了状態
 【KS50 (JIS2 種) 各種 量別溶解セット値】
 インゴット (g) 41g 30g 20g
 電極間距離 (mm) 3mm 3mm 3mm
 電流値 (A) 250A 230A 190A
 鑄造の時間 (秒) 70 秒 55 秒 55 秒
 これら溶解基準は、その鑄造機の整備状況によって変える。

fig. 19: 鑄造終了後の状態で、炭素電極が傾注した状態である。鑄造時は真空排気、アルゴンガス置換後、アーク溶解にて鑄込まれる。

fig. 20: 鑄込口を中心に回転している鑄型内に溶湯を鑄込む。すなわちスピニング方式のため加圧が増えていくこととなる。それゆえ鑄造圧も金属溶解量や湯流れを考慮しなければならない。

fig. 21: 鑄込まれた金属は、図のような鑄型内を遠心力で流入していく。

fig. 22: (カラーページ参照)

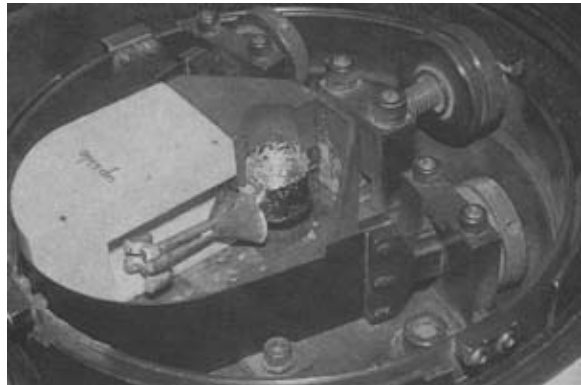


Fig. 21 鑄込まれた金属は、鑄型内を遠心力で流入していく

マグネシア系の埋没材では、鑄込まれたチタンは、チタン表層は埋没材からきれいに剥がれ、埋没材との焼着もほとんどない。

fig. 23: (カラーページ参照)

こうした鑄造体の汚染。鑄造チャンバー内の汚染や不適当な溶解雰囲気下ではチタ

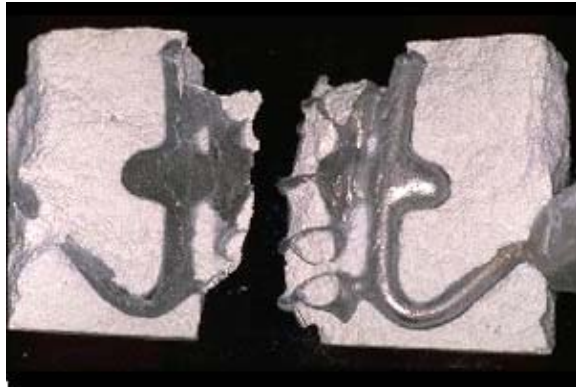


Fig. 22 マグネシア系の埋没材。チタン表面は埋没材からきれいに剥がれ、埋没材との焼着もほとんどない

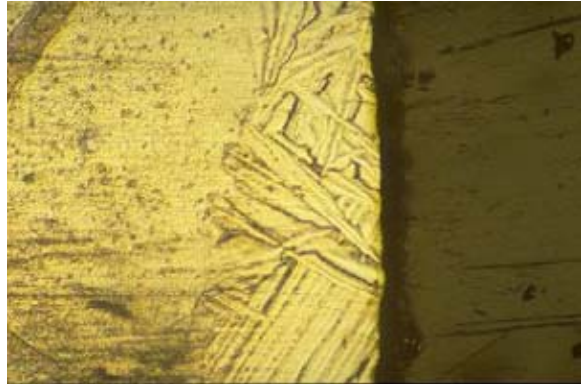


Fig. 25 as cast の表面断面組織



Fig. 23 鑄造チャンパー内の汚染や不適当な溶解雰囲気下ではチタンの純度を落とす

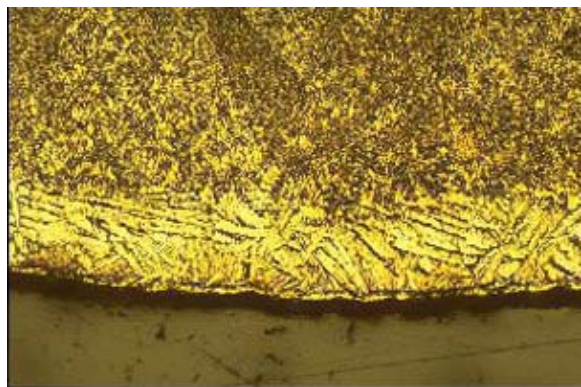


Fig. 26 陶材焼付面では、反応層を十分に取り除く必要がある

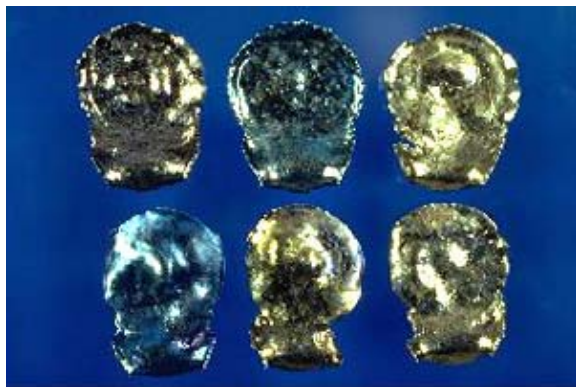


Fig. 24 湯のこりのチタン表面は、チャンパー内のバロメータ

の純度を落とすこととなる。

fig. 24: (カラーページ参照)

湯のこりのチタン表面は、そのときのチャンパー内のバロメータである。

fig. 25: セレベストCBのチタン鑄造体の as cast の表面断面で、凝固殻は針状の結晶組織を

なしている。また、チタンの埋没材との反応が最も少ない一つである。

fig. 26: 埋没材によってはこの凝固殻は異なるが、リン酸塩系埋没材を用いた場合は、反応層は、表面から酸化層、酸素を多く含む - case 層、シリカとリンを豊富に含んでいる Si / P - rich 層など、多層構造となり、その層も厚くなる 2)・3)。したがって陶材焼付面では、それらの層を十分に取り除く必要がある。

fig. 27: 埋没材と反応したチタン表面断面。こうした鑄造体は、陶材焼付面にとっては好ましくない。またクラウン内面の適合もまったく異なる。陶材焼付チタンには、最も反応の低い酸化マグネシウム系埋没材、またはチタン専用埋没材を勧めたい。

fig. 28: 2~7のブリッジの適合である。

fig. 29: 陶材焼成後の適合である

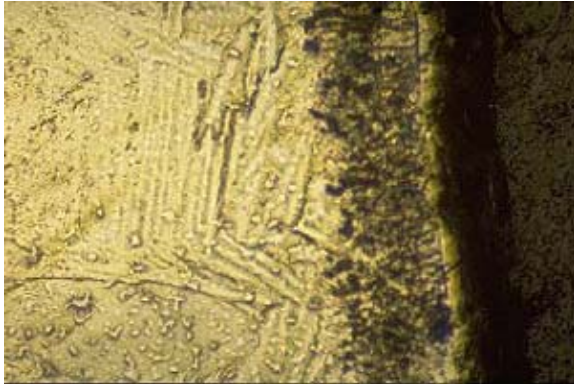


Fig. 27 埋没材と反応したチタン表層断面



Fig. 29 陶材焼成後の適合



Fig. 28 | 2～7のブリッジの適合



Fig. 30 一方向性を保ちながら最終調整

7) メタルフレームの調整

fig. 30: 陶材焼付面の形態修正は、硬化層を取り除

いた後、けば立ちに櫛を入れるように一方向性を保ちながら最終調整を行う。

fig. 31: チタン表層は硬化層など可及的削除しながらも0.35～0.4mm程度の厚みにする。したがって使用している埋没材によってもワックスパターンの厚みは変わってくる。

fig. 32: メタル表面処理は、250 μ mのアルミナブラストを施し、水洗、超音波アルコール洗浄、アルコール保存する。

fig. 33: 表面荒さ50 μ m(左)と250 μ m(右)の比較であるが、約3倍の荒さとなる。この表面に十分に陶材をインターロッキングさせる。

fig. 34: (カラーページ参照)

ポーセレンファーネス焼成中の酸化膜生成状態の変化について検討したものであ



Fig. 31 0.35～0.4mm程度の厚みにする

る。上段250 μ m:下段50 μ mの表面処理による50間隔で100～1000までを、大気、減圧、アルゴン雰囲気、3分間係留の色別酸化状態である。ブルーカラー酸化状態を基準に、温度コントロールすなわち正確なヒートレートで焼成する。

fig. 35: 一層万遍なくオパーク陶材を塗布する。こ



Fig. 32 水洗,超音波アルコール洗浄,アルコール保存



Fig. 35 オペーク陶材を塗布

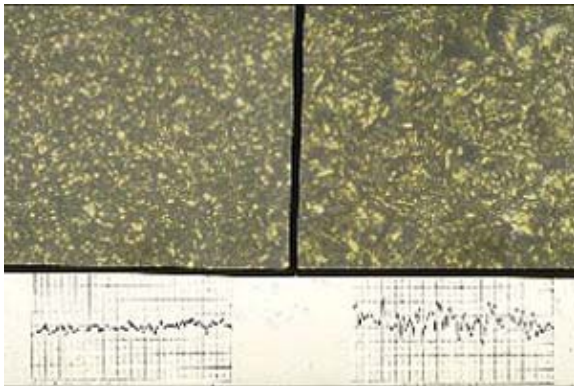


Fig. 33 左 50 μm, 右 250 μm の表面あらさ



Fig. 36 スィンウォッシュ・テクニックでオペイキングされた焼付面

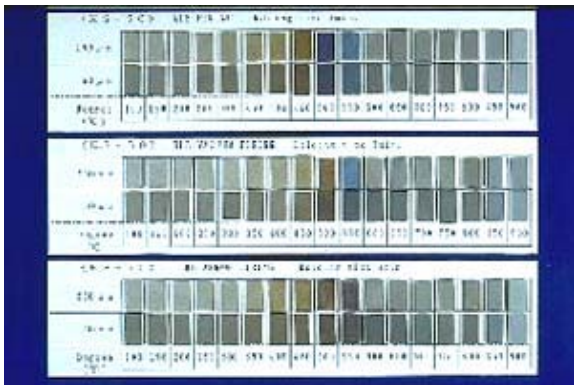


Fig. 34 ポーセレンファーンエス焼成中の酸化膜生成状態の変化

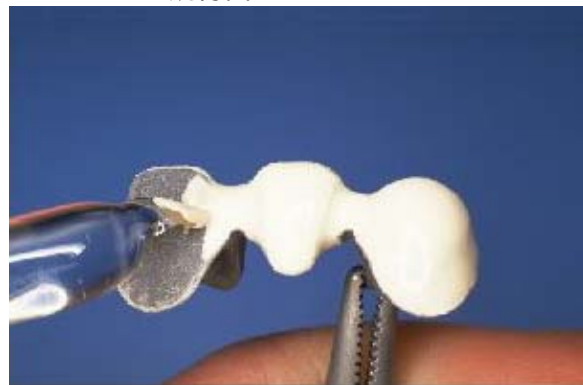


Fig. 37 オペーク陶材を盛り上げる

のスィンウォッシュ・テクニックでは、ディギャシングは行わなくてもよいが、表層は不純物を巻き込んだり汚れを伴う表面処理の場合はしたほうがよい。

fig. 36: スィンウォッシュ・テクニックで焼成された焼付面であるが、チタン独特の色合いが出る。このとき焼付面の密閉処理ができてい

るか、顕微鏡下でチタン金属の露出面がないことを確認する。

fig. 37: 陶材の被膜された上に金属色の透過とボディの色調に欠かすことのできない厚みのオペーク陶材を盛り上げる。

fig. 38: 2次オペーク陶材の焼成終了。適法に従い、陶材の築盛焼成・形態修正を行う。



Fig. 38 2次オパーク陶材の焼成終了



Fig. 40 インサイザル, モディファイアの盛り上げ



Fig. 39 従来の陶材と同じ方法で行う



Fig. 41 形態修正

fig. 39: 陶材の築盛, 多色盛りなど, 従来の陶材と同じ方法で行う。

fig. 40: 切端部のインサイザル, モディファイアの盛り上げ。

fig. 41: 形態修正

8) 陶材築盛・焼成について

fig. 42: 陶材のコンデンスとは, 粒子間が強力に付着しあつた強い凝集体(ペレット)にすることで, その粒子を引きつけ合う3つの作用がある。

分子間引力 = 分子と分子の間に働く相互力

水分による毛管力 = 粒子間に付着した架橋液膜の表面張力

静電気力 = + と - に荷電した粒子間, 粒子 ~ 壁間の付着力

fig. 43: グレージング完成
チタン陶材焼成サイクル

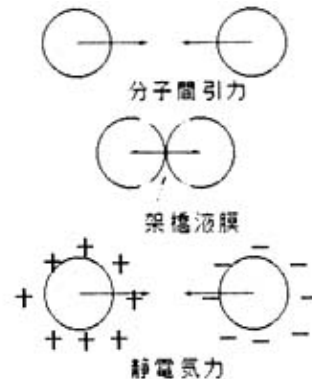


Fig. 42 粒子を引きつけ合う3つの作用

焼成ステップ

Firing Cycle 係留 ヒーティングプレート
1 Thin - Wash

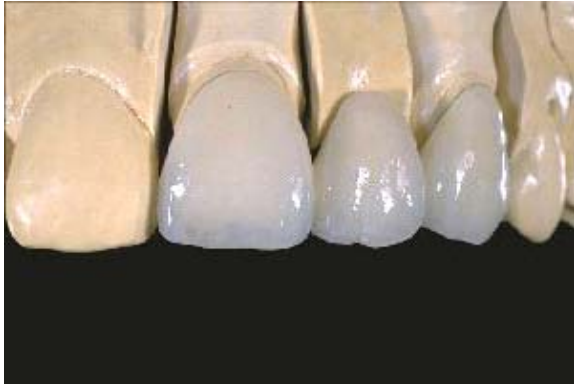


Fig. 43 グレージング完成

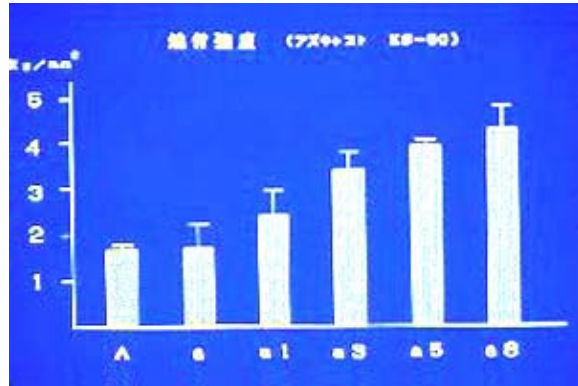


Fig. 46 繰り返し焼成の焼付強度は約 2.5 倍にも上昇

実験条件		
試料		
試料A	直径 2.9mm	
試料B	直径 5mm → (嵌盤) → 2.9mm	
焼成回数		
焼法	ボディ陶材焼成	グレージング
1回	ボディ陶材焼成 (+1)	グレージング
3回	ボディ陶材焼成 (+3)	〃
5回	ボディ陶材焼成 (+5)	〃
8回	ボディ陶材焼成 (+8)	〃

Fig. 44 焼付強度と硬化層の実験条件

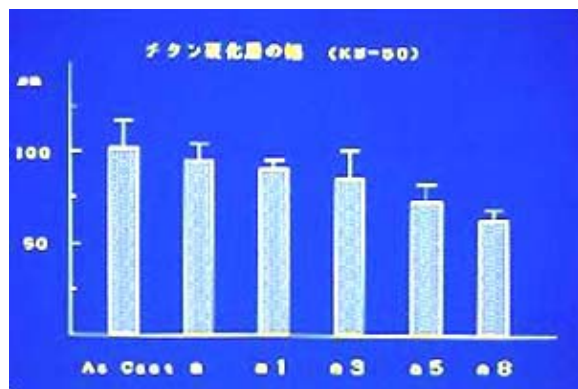


Fig. 47 硬化層と繰り返し焼成との関わり

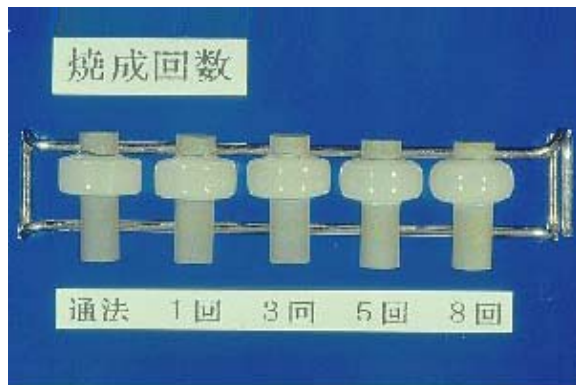


Fig. 45 繰り返し焼成をした試料

- 5 1st + 2nd Correction
400 ~ 760 1min. 51 / min.
- 6 Glaze
400 ~ 770 1min. 123 / min.

焼成台 = 急上昇, 急降下約 12 秒間
= 緩上昇 5 分 30 秒, 降下 7 秒,
入り口炉内でアニーリング 3 分間
予備乾燥も含めた加熱ヒレキを考慮する。また陶材の脱水期, 有機物燃焼期はゆっくりと焼成すべきであるが, とくにチタンは熱に敏感である。表面に陶材が濡れて焼付くまでは熱の加え方に注意する。

- 400 ~ 790 1min. 130 / min.
- 2 2nd Opaque
400 ~ 790 1min. 130 / min.
- 3 Shoulder Porcelain
400 ~ 770 1min. 53 / min.
- 4 Dentine
400 ~ 770 1min. 53 / min.

9) 焼付強度と硬化層について

fig. 44: 焼付強度と硬化層について検討したときの実験条件である。

fig. 45: 繰り返し焼成をした試料であるが, 回数が増すとオーバーグレイズしている。実際には温度を低く設定し焼成される。

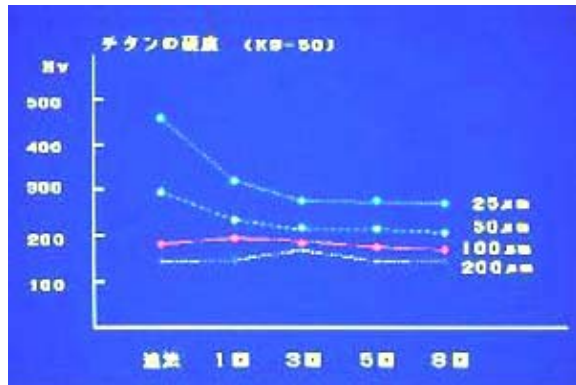


Fig. 48 繰り返し焼成時のピッカース硬度

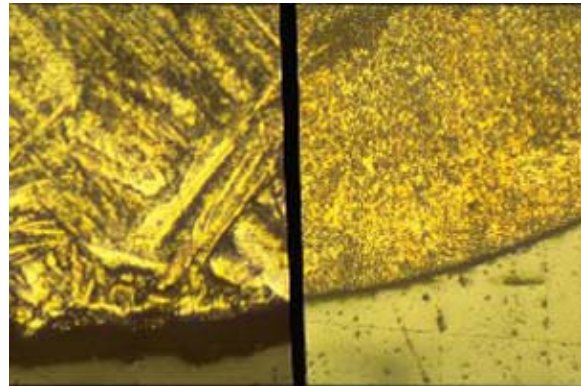


Fig. 50 左側は, as - cast で針状の結晶がある硬化層有りの表層部。右側は, 5mm から 2.9mm まで硬化層を取り除いた表層部

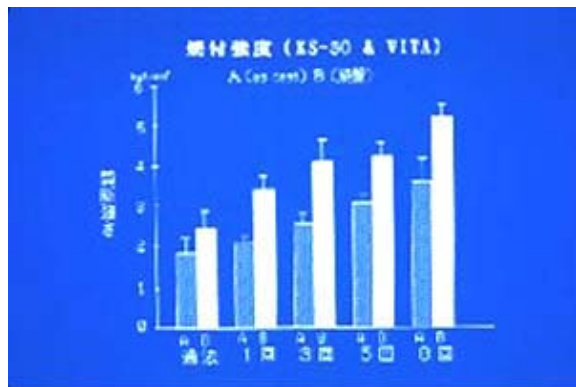


Fig. 49 硬化層を旋盤したほうが強い傾向を示す

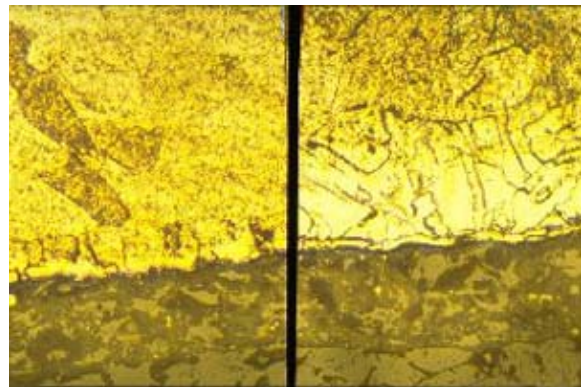


Fig. 51 左側は試料Aで, as - cast。右側は, 硬化層を削除した試料B

fig. 46: 回数を増加すると焼付強度は約 2.5 倍にも上昇する。

fig. 47: 硬化層の幅で, アズキャストでは, 平均約 100 μm, 試料 a で = 約 95 μm, a 8 では = 約 63 μm と焼成回数を増すごとに減少した。硬化層と焼付強度の関わりをしめしている。

fig. 48: チタン外周より, 25, 50, 100, 200 μm におけるピッカース硬度で, 25 μm では, 460 ~ 271Hv, また 50 μm では, 288 ~ 206 (Hv) と硬さも減少する。

fig. 49: as - cast 面の A, a は同じであったが, 回数増加と共に増加し, 硬化層の幅は減少する傾向を示している。また, 硬化層の有無では, 無しがいずれの回数においても as - cast 面より焼付強度は上回った。したがって, 陶材の焼付には硬化層のないハーフベイクタイプより, よりラジアルなタイプに, またはサーカムフレシヤルなタイプにしたほうがよい。

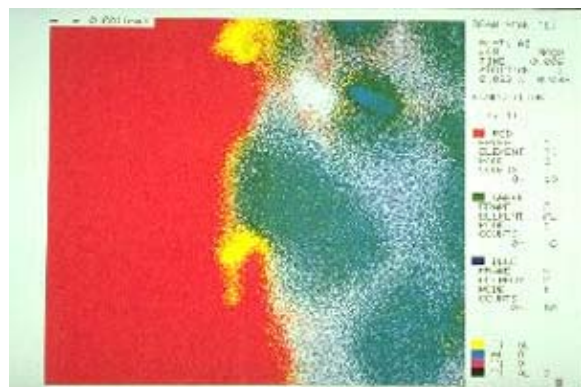


Fig. 52 as - cast 焼付界面の EPMA による Ti-Al-O の各元素マップと, その三元素をマッピングした像

10) 焼付界面の分析

fig. 50: (カラーページ参照) 左側は, as - cast で針状結晶がある硬化層有りの表層部 (試

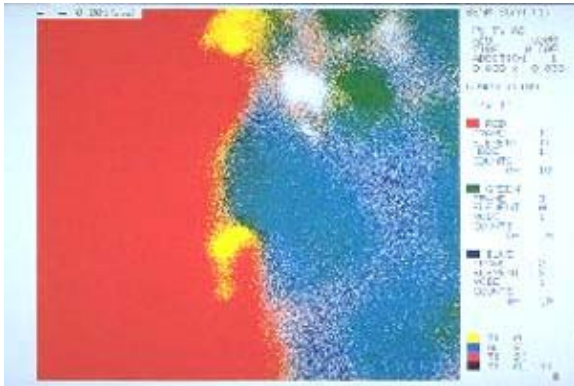


Fig. 53 グリーンの部分に Al。アルミニウムの部分からチタンに拡散していく状態

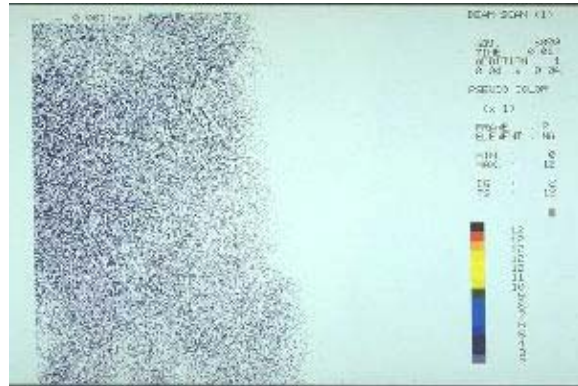


Fig. 56 ナトリウム (Na)

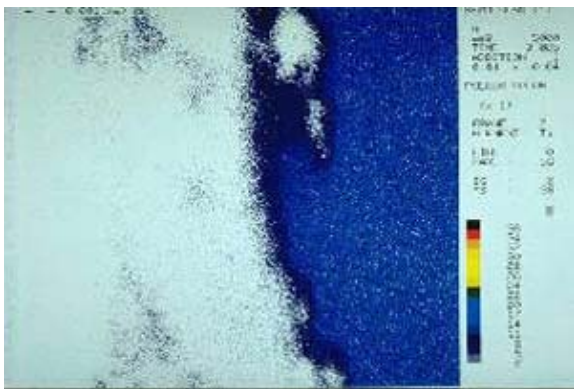


Fig. 54 チタン (Ti) のマッピング

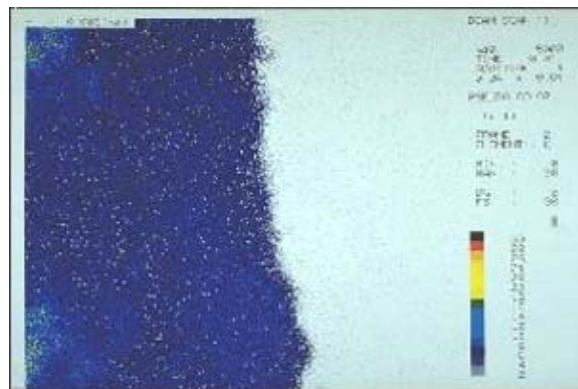


Fig. 57 カリウム (K)

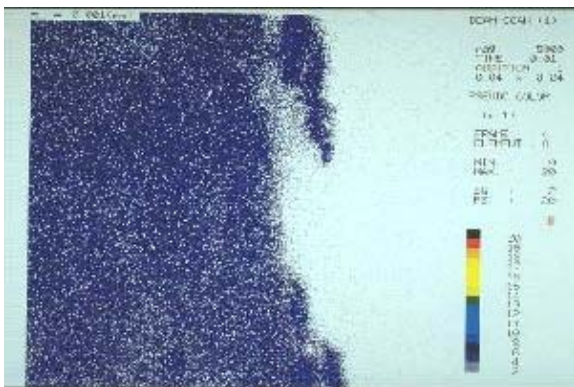


Fig. 55 酸素 (O)

等軸粒形の結晶が観察できる。

イ) as - cast のチタン焼付界面について

fig. 52: (カラーページ参照) as - cast 焼付界面の EPMA による Ti-Al-O の各元素マップと、その三元素をマッピングした像で、アルミニウムが凝集し、チタン界面に析出し、黄色の部分には Ti-Al の濃度高い共存層を形成している。

fig. 53: (カラーページ参照) グリーン部分が Al で、アルミニウムの部分からチタンに拡散していく状態である。このアルミニウムの部分随所に凝集しているが、これはおよそ 600 頃から陶材は化学的結合水が遊離し、シリカとアルミナとに分解しているからである。

fig. 54: (カラーページ参照) チタン (Ti) のマッピング。チタンの部分に孔が存在する。

fig. 55: (カラーページ参照) 酸素 (O) も、その

料 A), 右側は, 5mm から 2.9mm まで硬化層を取り除いた表層部 (試料 B)。

fig. 51: (カラーページ参照) 試料 A, B に陶材を焼き付けた陶材焼付表層部で、左側は試料 A で, as - cast 時の針状の結晶は、板状や等軸の結晶粒に成長している。右側は、硬化層を削除した試料 B が、表層に微細な

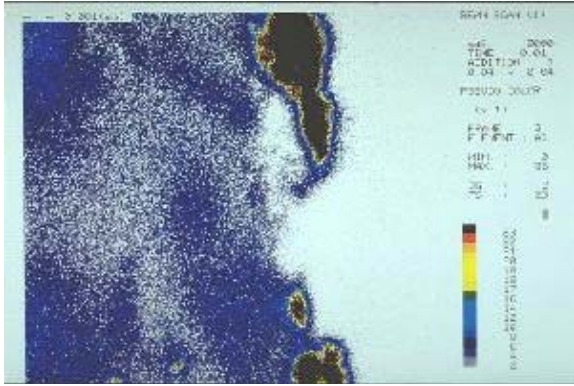


Fig. 58 アルミニウム (Al)

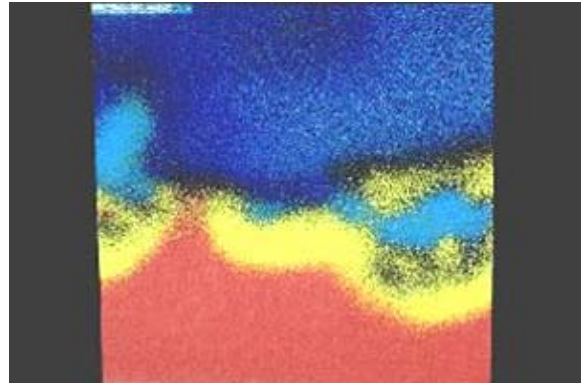


Fig. 60 チタン (Ti), シリカ (Si), アルミニウム (Al), 酸素 (O) の 4 元素

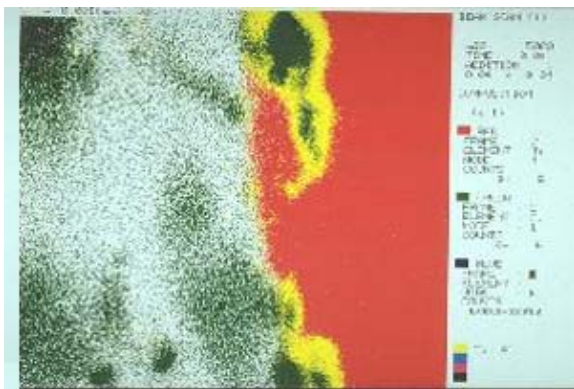


Fig. 59 Al と Ti の 2 元素のマッピング

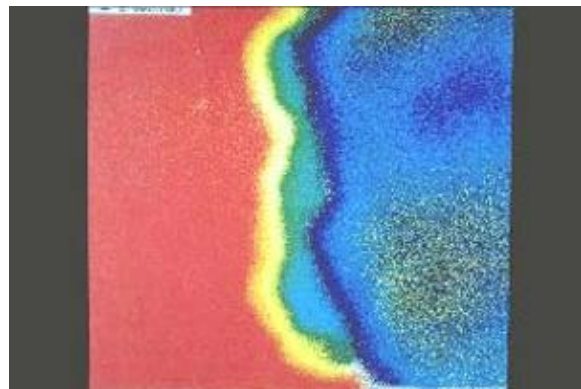


Fig. 61 アルミナの上に陶材が存在していると思われる

チタンの孔に存在する。

fig. 56: (カラーページ参照) ナトリウム (Na) は, その孔には存在しない。

fig. 57: (カラーページ参照) カリウム (K) もまた, 孔には存在しない。

fig. 58: (カラーページ参照) アルミニウム (Al) 孔には濃い濃度で存在する。したがって, チタンの孔にはアルミニウムと酸素, すなわちアルミナが存在している。

fig. 59: (カラーページ参照) Al と Ti の 2 元素のマッピング, 黄色の部分には Ti - Al の層である。チタンの表層には Ti-Al が分布しているが, 孔の部分では最も反応が大きい。すなわちチタンアルミナイドと同現象である。

fig. 60: (カラーページ参照) チタン (Ti), シリカ (Si), アルミニウム (Al), 酸素 (O) の 4 元素で, Al のチタンへの拡散した Ti - Al 層にはシリカもまた他の元素も影

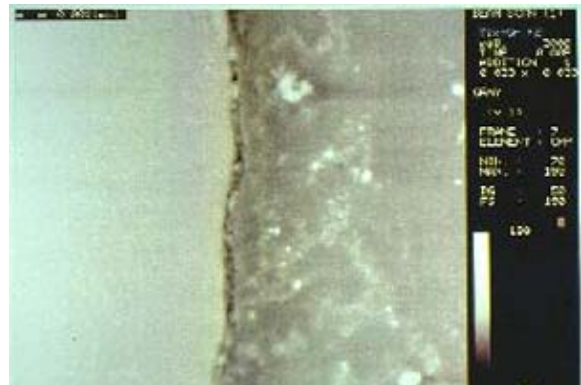


Fig. 62 チタン (Ti) ポーセレン界面の SEM 像

響しにくい。

fig. 61: (カラーページ参照) Ti, Si, Al, O であるが 4 元素でアルミナプラストによるアルミナの上に陶材が存在していると思われる。

□ 硬化層除去されたチタンの焼付界面

fig. 62: (カラーページ参照) チタン (Ti) (左側白)

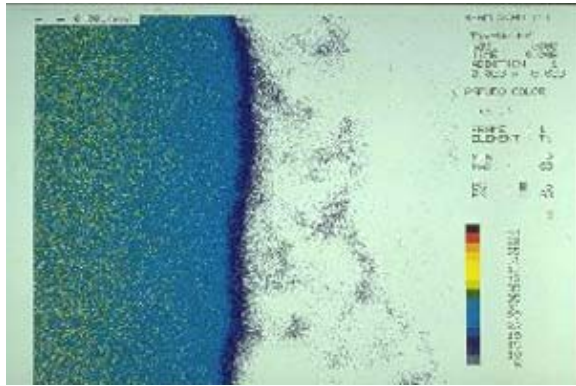


Fig. 63 チタンのマッピング

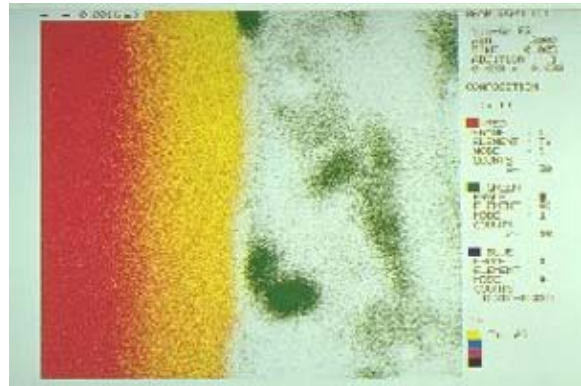


Fig. 66 チタン(Ti), アルミニウム(Al)2 元素のマッピング

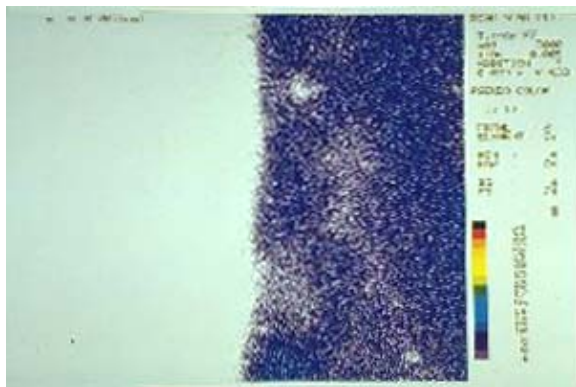


Fig. 64 シリカ(Si)の分布

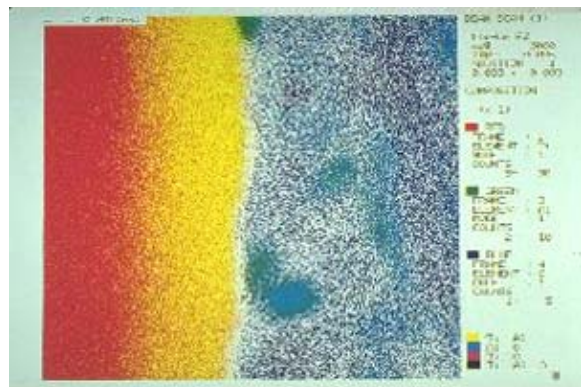


Fig. 67 Ti, Al, O の3 元素マッピング

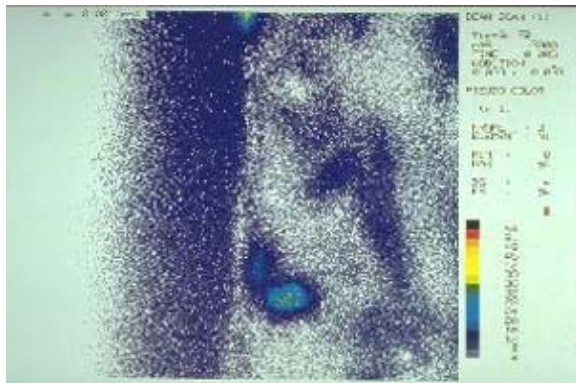


Fig. 65 アルミニウム(Al)の分布

いところ)ポーセレン界面のSEM 像

fig. 63: (カラーページ参照)チタンのマッピング。

fig. 64: (カラーページ参照)シリカ(Si)の分布。

fig. 65: (カラーページ参照)アルミニウム(Al)の分布。

fig. 66: (カラーページ参照)チタン(Ti)アルミニウム(Al)2 元素のマッピング。黄色の部分はTi - Alの層である。

fig. 67: (カラーページ参照)Ti, Al, Oの3 元素マッピング。硬化層のないTiでは, Alの侵入拡散が活発に行われ, その度合いも大きい。このことは硬化層はアルミニウムの侵入を妨げていることとなる。

fig. 68, 69: (カラーページ参照)

KS - 50のTi-Al層における酸素とSiの4 元素の像で, 左側が, 硬化層なしのBで, 右側が, 有りのAで, 上段が酸素, 下段がSiである。

適法の試料Bでは, Alの拡散が大きく, 黄色のTi - Al層の幅も増大し, 8回では, Alは, A, Bともに焼付界面に凝集し, Bでは, Ti - Al層の濃度がより増大する傾向にあった。

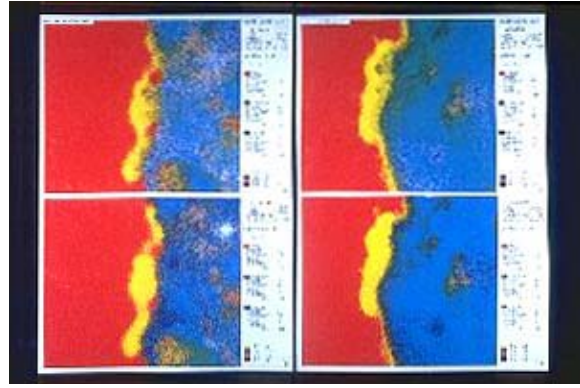
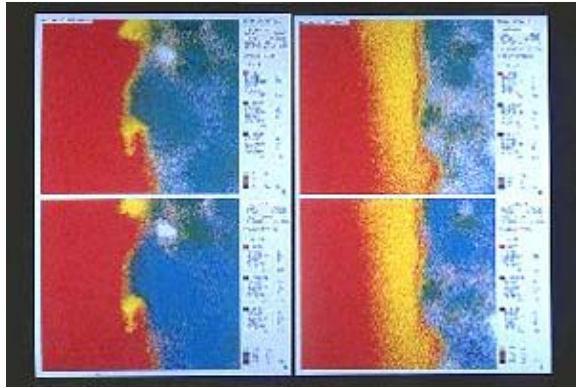


Fig. 68, 69 Ks - 50 の Ti-Al 層における O と Si の 4 元素の像

まとめ

セラモーチタンの技術的ポイントを述べてきたが、チタン鑄造体には、チタンが鑄型壁に接触すると過冷却によって針状の結晶を成長させるとともに埋没材の成分と反応し、反応層を形成する。このとき埋没材の元素が多いといろいろな反応が生じ多層構造となる。そこで埋没材の選択には、とくにチタンボンド用としては、十分慎重に選択しなければならない。

技術的には個々の鑄造機によって異なるが、根本的には従来のシステムの応用でよいが、本鑄造機では遠心鑄造のため、また鑄造圧が強いため、その鑄造方案に工夫すると鑄巣のコントロールがより効果的である。

焼成に当たっては、焼付表面処理として、メタルフレームの硬化層は削除し、スィンウォッシュ・テクニクか、またはディギャスイングを行うこと。ラジアルな形態で可及的焼き付け面積を大きくすること。さらにはアルミのチタン侵入拡散と Ti - Al 層の凝縮が焼き付け強度に大きく影響していることも考慮する。そのため新しいアルミナプラストには新しいものを使用することなど挙げられる。

メタルボンドにせよ、インプラントにせよ、これからチタンの時代である。いろいろな分野で使われ始め、市民も大変興味を持っている。筆者らはチタン研究会に参加し、こうしたチタンに関わる研究発表を応用することによってこの技術も誕生した。これからもチタンの研究を進めていきたいと思っている。

最後に本稿の研究は

本校(神歯大・歯科技工専門学校)の教員及び専攻科生の卒論を引用していることを付け加えて終わりとする。

(参考文献)

- 1) 仁科匡生, 原田宏造, 若菱仁はか: 歯科技工におけるセラモーチタンについて第2報
第7回チタン研究会講演集, 33~34, 1993.
- 2) 宮川修他, 渡辺孝一, 宮川修ほか: チタン鑄造において新しくわかったこと特に市販埋没材とチタン鑄造体表面の反応層について
歯科技工, 21(7): 673~685, 1993.
- 3) 浜中人士, 宮崎 隆, 仁科匡生, 三宅宗次: チタンの歯科技工
QDT 別冊
- 4) 仁科匡生: 歯科技工における鑄造設計(14)凝固のコントロール. - チタンの凝固 -
QDT, Vol. 17, 22~29, February 1992.
- 5) 都賀谷紀宏: チタン鑄造の研究動向をめぐって. チタン鑄造の私たちの取り組み方
歯科技工, Vol. 18, No. 8, 1990, 8.

