

歯科 CAD/CAM システムに適したチタン合金の開発

菊地 聖史

鹿児島大学大学院医歯学総合研究科
先進治療科学専攻顎顔面機能再建学講座
歯科生体材料学分野

Development of titanium alloys for dental CAD/CAM systems

Masafumi Kikuchi

Department of Biomaterials Science, Field of Oral and Maxillofacial Rehabilitation, Advanced Therapeutic Course,
Kagoshima University Graduate School of Medical and Dental Sciences,
8-35-1 Sakuragaoka, Kagoshima 890-8544 Japan

Abstract

Dental prostheses are usually made by a casting process. Most currently available dental alloys are therefore developed to facilitate dental casting. Cutting and grinding of dental materials have been regarded as finishing processes rather than forming methods. Current CAD/CAM technology is a considerable advancement over conventional dental casting, and machining has become one of the important forming methods. However, few dental alloys have been developed for good machinability (ease of cutting or grinding). Titanium is widely known as an excellent biomaterial because of its superior biocompatibility and corrosion resistance, but it remains one of the most difficult dental materials to process. Some dental applications demand materials with high strength as well as improved machinability. To this end, in this study, experimental titanium alloys were developed for dental CAD/CAM systems. The alloying elements chosen were copper, silver, and gold from β -eutectoid elements and zirconium, niobium, and hafnium from β -isomorphous elements. Among the experimental binary titanium alloys tested, certain Ti-Ag alloys were found to provide both better machinability and higher strength compared to unalloyed titanium. The improved machinability could be attributed to the finely dispersed brittle second phase that reduces elongation. The Ti-Ag alloys showed both corrosion resistance comparable to unalloyed titanium and anti-biofilm characteristics with no bactericidal activity. The spontaneous formation of calcium phosphate on the alloys in simulated body fluid was also confirmed. Ti-Ag alloys are thus good candidates for use as machinable dental biomaterials.

Key words: titanium alloy, machining, cutting, grinding, dental CAD/CAM system

1. はじめに

どんなに優れた性質を有する材料であっても、希望する形状に加工できなければ、その利用価値は著しく低下する。したがって、加工法や加工性は、新しい歯科生体材料を開発する上で忘れてはならない視点である。材料の加工法には様々なものがあるが、加工前後の質量変化に基づいて分類すると、表1のように除去加工、変形加工、結合加工の3種類に大別することができる^{1,2)}。歯科用合金の加工法のうち、鑄造やワイヤーベンディングなどは変形加工に、ろう付けや溶接などは結合加工に分類される。

除去加工の代表に機械加工がある。機械加工とは、機械的エネルギーを利用した除去加工の総称であり、切削加工や研削加工がこれに相当する。従来、歯科用合金の機械加工は、ハンドピースを用いたフリーハンドによる調整や研磨が主であり、歯のような複雑な形状を得る手段としては余り用いられてこなかった。機械加工は、他の加工法と比べて材料除去のエネルギー効率と生産性が高く、工場で生産された均一な材料を用いることで加工物の品質の安定化が図りやすい。そのため、機械加工は、歯科CAD/CAMシステムにおいても主流の加工法となっている^{3,4)}。

現在、歯科CAD/CAMシステムの被削材としては、審美性に優れ、金属アレルギーの心配がないセラミックスが多く用いられている⁵⁾。金属の一般的な特徴として、延性に富むことや電気や熱をよく伝えること、不透明で金属光沢を持つことなどが挙げられる。一方、金属の酸化物であるセラミックスは、金属とは全くといっていいほど性質が異なり、一般に脆性を示し、硬さが大きいので、機械加工性が悪い。そこで、マイカ(合成雲母)を加えるなどして機械加工性を改善したマシナブルセラミックスが開発されたが、機械的強度が十分でないという問題が残されている⁶⁾。

材料が破壊されるまでの粘り強さを表す指標として破壊靱性値がある。高強度セラミックスとして知られるジルコニアは、破壊靱性値が5~20 MPa·m^{1/2}であ

り⁵⁾、他のセラミックスと比べて値が大きい。機械加工性が非常に悪い。そこで、仮焼体またはプレス体を機械加工したのちに最終焼成するという方法が考えられた。この方法は、最終焼成時に収縮するという問題があるが、あらかじめ材料の収縮率をロット毎に調べておき、それに基づいて加工データを膨張させることで補償するという、CAD/CAMならではの対策がとられている⁵⁾。

様々な歯科生体材料の中でセラミックスが注目を集めている一方で、構造部材(骨組みとなり、荷重を負担する材料)としての信頼性(長期間安定して機能すること)が重視される用途には、依然として金属材料しか選択肢がないのも事実である。医療用体内埋込みデバイスは、主に力学的信頼性の点から、実に70%以上が金属製であると言われている⁷⁾。口腔インプラントのフィクスチャーも現在の主流はチタン製である。これは、チタンがオッセオインテグレーションの獲得能や耐食性に優れているからであるが、機械的性質に優れていることも大きい。

チタンの破壊靱性値は、純度や熱処理条件などによっても異なるが、一例を挙げれば66 MPa·m^{1/2}であり⁸⁾、前記ジルコニアの値と比較しても大きいことが分かる。延性や靱性など、金属のセラミックスに対する優位性は、材料の結合様式の違いからくる本質的なものである。したがって、金属は、将来的にも重要な生体材料の一つとして適材適所で用いられると考えられる。

除去加工である機械加工は材料の損失が多くなりがちであることから、歯科CAD/CAMシステムの被削材として高価な貴金属は使いにくい。そこで、チタンやチタン合金、コバルトクロム合金などの非貴金属が専ら用いられている⁵⁾。コバルトクロム合金は、代表的な生体用金属の一つであり、耐摩耗性に優れていて、耐食性も比較的良好であることで知られる⁷⁾。しかし、機械加工性が悪いので、被削材として理想的なものではない。また、金属アレルギーのリスクを少しでも低減するためには、アレルギーとなる可能性が水銀やニッケル、スズと並んで高いコバルトやクロムを合金組成として含んでいないことが望ましい⁹⁾。フィクスチャーにチタンを使う場合、異種金属接触腐食抑制の観点から、アバットメントや上部構造など口腔内で使用する他の金属は、すべてチタン系で統一することが望ましいと考えられる¹⁰⁻¹²⁾。

チタンは、酸素や炭素、窒素などを固溶しやすく、高純度のもので得にくい。外科用インプラントの金属

表1 加工前後の質量変化に基づく加工法の分類と例

加工法(質量変化)	例
除去加工(減少)	
・機械加工	切削加工, 研削加工
・特殊加工	放電加工, 化学研磨
変形加工(不変)	塑性加工, 鑄造, 粉体成形
結合加工(増加)	溶接, 接着, コーティング

材料に関する規格である ISO 5832では、純度の高い方から Grade 1 ELI (Extra Low Interstitial: 侵入型固溶体の量を特別に低く抑えたもの)、Grade 1~4の5種類が規定されている。また、チタン合金は、Ti-6Al-4V と Ti-6Al-7Nb の2種類が規定されている。

歯科 CAD/CAM システムが登場する以前は、歯科用金属の精密加工法が事実上鋳造しかなかったため、チタンも初めは鋳造用としての利用が試みられた¹³⁾。鋳造用金属は、歯科生体材料の一般的な要件に加えて、鋳造性に優れていることが求められる。具体的には、鋳型の形状を細部まで再現できること、融点が高いこと、酸化されにくいこと、ガス吸収が少ないこと、鋳造収縮が小さいこと、偏析を起しにくいこと、埋没材との反応性が低いことなど、多くの条件を満たす必要がある。チタンは、融点が1,668℃と非常に高いだけでなく、高温で極めて高い化学反応性を示すこと、他の歯科用金属より密度が小さいことなどから、初期には歯科鋳造が困難であった。研究開発が進んだ現在では、各社からチタン専用の鋳造機や埋没材が発売され、チタンやチタン合金の歯科鋳造が実用化されている。しかしながら、鋳造収縮や鋳造欠陥の発生、αケースと呼ばれる表面硬化層の生成など、鋳造にまつわる様々な問題の完全な解決には至っていない。

チタンを鋳造ではなく、CAD/CAM で機械加工すれば、工場で生産された一定品質の材料をそのまま利用できるため、使用者が材料を溶解することによる材質劣化の問題を回避でき、チタンの持つ優れた性質を最大限に引き出せる可能性がある。しかし、チタンは、鋳造が難しいだけでなく、機械加工性が悪い材料、すなわち、難削材としても知られている¹⁴⁾。難削材の機械加工は、加工時間が長く工具寿命が短いという時間的・経済的コストの問題だけでなく、十分な加工精度や加工面品位を得にくいなどの品質上の問題もある。

チタンは、鋳造体の表面硬化層のイメージからか、硬い金属と思われがちだが、本来のピッカース硬さは100~120程度であり^{8,13)}、特に硬い金属であるとは言えない。チタンが削りにくいのは、硬さが大きいからではなく、他の複合的な原因による。チタンの特徴のうち、機械加工性と関係の深いものを表2に示す¹⁴⁻¹⁶⁾。チタンの機械加工性の問題を解決するためには、装置や工具の改良だけでは限界があり、材料自体の改良、すなわち、機械加工性に優れた快削チタン合金の開発が必要であると考えられる。

工業用快削合金の例を表3に示す。工業用快削合金は、一般に、基本となる金属にほとんど固溶しないよ

表2 チタンの特徴と機械加工上の問題点

特徴	問題点
熱伝導率が小さい。	切削温度が高くなる。 鋸歯状切りくずを生成する。
ヤング率が小さい。	加工中に変形する。 びびり振動が生じやすい。
化学的活性が高い。	工具を摩耗させる。 切りくずが燃えやすい。

表3 工業用快削合金の例

合金 (規格)	快削添加物
硫黄快削鋼 (JIS SUM22)	S
複合快削鋼 (JIS SUM24L)	S, Pb
快削ステンレス鋼 (JIS SUS303)	S, P
快削アルミ (JIS A2011)	Pb, Bi
快削銅 (JIS C14500)	Te
快削黄銅 (JIS C3604)	Pb
快削チタン合金 (大同特殊鋼 DT2F, DAT52F)	S, Ce, La

表4 歯科用金属材料、チタン、チタン合金の比較

金属 (規格)	耐力 (MPa) (最小値)	伸び (%) (最小値)
歯科用金属材料 (ISO 22674)	Type 1	80
	Type 2	180
	Type 3	270
	Type 4	360
	Type 5	500
Ti (ISO 5832-2 Grade 1 ELI)	140	30
Ti-6Al-4V (ISO 5832-3)	780	10
Ti-6Al-7Nb (ISO 5832-11)	800	10

うな元素 (快削添加物) を細かく分散させることで機械加工性を向上させている¹⁷⁾。チタンの快削化は工業的にも要望があることから、硫黄や希土類元素のセリウム、ランタンを快削添加物として使用した快削チタン合金が開発されている¹⁸⁾。硫黄の役割は脆性の付与であるが、硫黄だけでは機械的性質が低下し、機械加工性も顕著な改善が見られない。そこで、希土類元素も添加することで、機械的性質を低下させずに切削抵抗の減少と工具寿命の延長を実現している。この工業用快削チタン合金の耐食性は、チタンより顕著に劣るものではないが、歯科用合金の成分としてはなじみの薄い添加元素の溶出が推定されるため、歯科用合金としては検討を要するとの報告がある¹⁹⁾。

チタンのもう一つの問題点として、純金属のままでは用途によって強さが十分ではないということが挙げられる。表4に歯科用金属材料、チタン、チタン合金のISOの耐力と伸びの規格値 (抜粋) を示す。耐力は、材料を加工したのち弾性域で使用するときの強さの目

安となる。ISO 5832-2 Grade 1 ELI チタン（非 casting 材）の耐力は、140 MPa 以上と規定されている。これは Type 1 に相当することから、歯科用金属材料として強い方ではないことが分かる。チタンは、しばしば強い金属であると言われるが、正確には密度あたりの引張強さ、すなわち、比強度が大きい。Ti-6Al-4V や Ti-6Al-7Nb は、Type 5 の規格値を大きく上回る耐力を有しているが、高強度であるがゆえに機械加工性がチタンよりさらに悪い¹⁶⁾。なお、これらのチタン合金は、工業用金属材料の中で最大級の比強度を有している。

安全性や耐食性などの観点から、歯科用を前提とし、チタンより機械加工性や機械的性質に優れたチタン合金の新規開発が望まれる。従来の歯科用合金に関する研究開発は、その多くが変形加工用、特に casting 用であり、機械加工用についてはほとんど行われてこなかった。casting 用合金の場合は、前記のような要件があるが、それらは機械加工用の場合必ずしも問題とならない。casting 性の良い金属が機械加工に適しているとは限らず、逆に歯科 casting が困難であっても、機械加工性に優れていれば利用できる可能性がある。本稿では、歯科 CAD/CAM システムによる機械加工に適したチタン合金開発の概要について述べる。

2. チタン合金の組成の検討と試作

チタンが持つ優れた生体適合性や耐食性を犠牲にすることなく合金化するためには、添加する元素をよく吟味する必要がある。歯科用合金の場合、工業用では使いにくい貴金属元素であっても、添加量が多くなれば候補となる。図 1 に 2 元系チタン合金の分類を示す²⁰⁾。チタンの結晶構造は、常温では六方最密構造 (hcp, α) であるが、加熱すると 882°C で変態し、体心立方構造 (bcc, β) となる。チタンに添加するとこの変態温度を上昇させるような元素を α 安定化元素、反対に低下させるような元素を β 安定化元素と呼び、主要な金属元素は後者に属する。 β 安定化元素は、さらに β 共析型と β 全率固溶型に分類される。

β 共析型合金は、条件によってチタンと金属間化合物 (γ) を作る。金属間化合物は、一般に脆性なので²¹⁾、合金中に微量析出させることにより快削添加物のような効果が期待される。また、 β 全率固溶型合金は、金属間化合物を作らないが、条件によって脆性な準安定相 (ω) を析出する可能性があることから²²⁾、同様の効果が期待される。本研究では、添加元素の候補として、 β 共析型元素の中から歯科用合金で長い使用実績のある銅、銀、金を、また、 β 全率固溶型の中

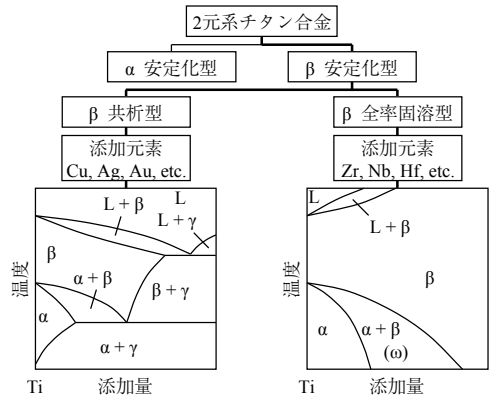


図 1 2 元系チタン合金の分類

表 5 添加元素の融点と特徴点

合金の型	添加元素	融点 (°C)	共析点, 包析点 (mass%, °C)
β 共析型	Cu	1,085	7.0 Cu, 790 ($\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$)
	Ag	962	15.6 Ag, 855 ($\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Ag}$)
			52.9 Ag, 940 ($\beta\text{Ti}+\text{TiAg} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ag}$)
	Au	1,064	15.3 Au, 832 ($\beta\text{Ti} \leftrightarrow \alpha\text{Ti}+\text{Ti}_3\text{Au}$)
β 全率固溶型	Zr	1,855	-
		Nb	2,469
	Hf	2,231	-

からチタンと同等の生体適合性を有すると考えられるジルコニウム、ニオブ、ハフニウムの計 6 元素を選んだ。各添加元素の融点と特徴点（共析点、包析点）を表 5 に示す。

合金の試作には、スポンジチタン (Ti \geq 99.8%, S-90, 大阪チタニウムテクノロジーズ) を用いた。このスポンジチタンを単独あるいは添加元素を加えて図 2 に示すアルゴンアーク溶解炉 (TAM-4S, 立花理工) で溶かし、チタンと 2 元系チタン合金のボタン状インゴットを製作した。アーク溶解に際しては、高純度アルゴンガスを使用し、さらに、材料を溶かす前にゲッターを溶かすことで材料の酸化を極力抑えた。本研究は、機械加工用のチタン合金の開発を目的としているが、インゴットを試験片形状に成形するため、マグネシア系埋没材 (セレベスト CB, セレック) とチタン用 casting 機 (Castmatic-S, 岩谷) を用いて casting した。引張試験用以外の casting 体は、研磨によって表面硬化層を除去した。



図2 アーク溶解炉とスポンジチタン (右上)

3. 研削性試験によるスクリーニング

材料の機械加工性を機械的性質などの性質から推測することは必ずしも容易ではないので、実際に機械加工して評価する必要がある。切削加工も研削加工も材料の不必要な部分を切りくずとして除去する点では同じであり、どちらも歯科で用いられているが、切削が一定の刃先形状を備えた工具で削るのに対し、研削はランダムな形状の砥粒によって削る点異なる¹⁾。被削材が切削工具より硬くて「歯が立たない」場合は別として、切削は、一般に研削より効率的に被削材を除去することができる。一方、研削は、硬い被削材にも適用でき、切削より加工面が美しく、到達可能な加工精度も高い²³⁾。したがって、切削で加工した後、研削で仕上げるのが一般的である。歯科 CAD/CAM システムにおいても、被削材が金属の場合、加工工程の大部分は切削であるが、本研究では、多くの試作合金の中から機械加工性に優れた組成をスクリーニングするため、最初に比較的簡便な研削性試験を行った。

本研究で用いた定荷重式の研削性試験装置を図3に示す。定荷重式の試験装置は、歯科用カーボランダムホイールの切れ味試験装置として JIS T5209 に掲載されているほか、バーやポイントの切れ味評価や材料の研削性に関する研究にしばしば用いられている²⁴⁻²⁷⁾。本研究では、カーボランダムホイール (No.4, 松風) を用い、荷重が100 gf、周速が500, 750, 1,000, 1,250, 1,500 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ の5条件、時間が1分間とした。研削性の定量的評価は、研削効率を表す研削量 (単位時間あたりの被削材の除去体積) と工具寿命を表す研削比 (研削量÷工具の摩耗量) によって行った。どちらも値が大きいほど研削性に優れていることを意味する。

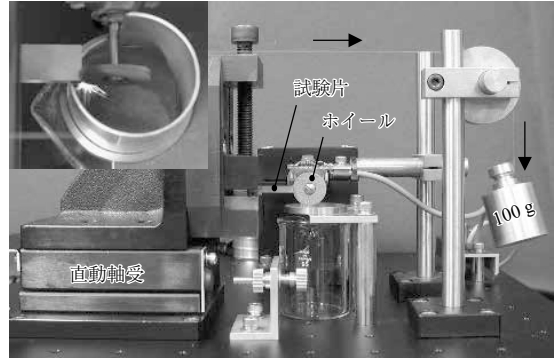


図3 研削性試験装置と試験中の様子 (左上)

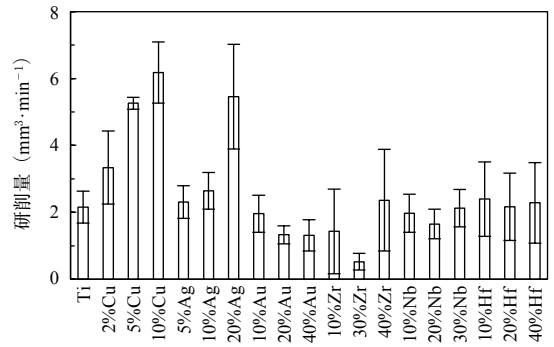


図4 試作チタン合金の研削量

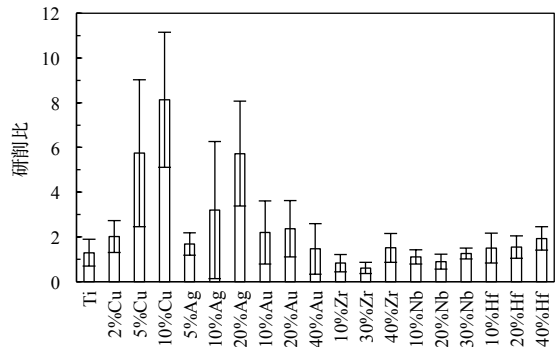


図5 試作チタン合金の研削比

試作チタン合金の研削速度 $1,500 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ における研削量を図4に、同速度における研削比を図5に示す²⁸⁻³²⁾。研削性が特に優れていたのがチタン銅合金とチタン銀合金で、どちらも添加元素の量が多くなるほど、また、研削速度が大きくなるほど研削量が大きくなる傾向が見られた。Ti-5%Cu と Ti-10%Cu は、 $750 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上で研削量がチタンより有意に大きくなり、 $1,500 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ においてそれぞれチタンの2.4倍と

2.9倍であった。また、研削比は、Ti-10%Cuが750 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上でチタンより有意に大きかった。チタン銀合金の研削量は、銀の添加量が10%以下ではチタンと有意差がなかったが、Ti-20%Agは、750 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上でチタンより有意に大きくなり、1,500 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ においてチタンの2.5倍であった。また、研削比も1,500 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ でチタンより有意に大きかった。

チタンジルコニウム合金の研削量は、低速ではジルコニウムの添加量と共に増加する傾向が見られ、Ti-40%Zrは1,000 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ で、Ti-50%Zrは1,000 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ と1,250 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ でチタンより有意に大きかった。しかし、研削比においては有意差がなかった。チタンニオブ合金の研削量は、ニオブの添加量が25%以下ではチタンと有意差がなかったが、Ti-30%Nbは、500 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ と750 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ においてチタンより有意に大きく、それぞれチタンの2.4と2.2倍であった。しかし、1,000 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上では、チタンとの有意差がなくなった。研削比は、いずれの速度においてもチタンと有意差がなかった。チタン金とチタンハフニウム合金は、添加元素を40%まで加えても研削量と研削比の両方においてチタンと有意差がなく、合金化の明確な効果は見られなかった。

X線回折と金属組織観察によって調べた試作合金の合金相を表6に示す^{29,32-40}。チタン銅合金は、銅の添加量が2%で α 、5%で α +微量の Ti_2Cu 、10%で α + Ti_2Cu と考えられた。また、チタン銀合金は、銀の添加量が10%以下で α 、20%で α +微量の Ti_2Ag と考えられた。チタンジルコニウム合金は、ジルコニウムの添加量が30%以下で α 、中速で研削性が優れていた40%で α' と考えられた。チタンニオブ合金は、ニオブの添加量が10%以下で α 又は α' 、20%で α'' 、低速で研削性が優れていた30%で $\beta+\omega$ と考えられた。研削性の向上が見られなかったチタン金合金は、金の添加量が20%以下で α 、30%以上で α + Ti_3Au と考えられた。また、同様に研削性の向上が見られなかったチタンハフニウム合金は、ハフニウムの添加量が40%まで α と考えられた。したがって、チタン金合金のような例外はあるが、チタンの合金化による研削性の向上は、脆性相である金属間化合物や ω 相の存在が鍵であると考えられた。

以上の結果から、比較的少ない添加量で研削効率と工具寿命が改善されたチタン銅合金とチタン銀合金が歯科CAD/CAMシステム用として有望と考えられた。以下、これらの合金を中心に述べる。

表6 試作チタン合金の合金相

添加元素	添加量 (mass%)					
	2	5	10	20	30	40
Cu	α			α + Ti_2Cu		-
Ag		α		α + Ti_2Ag	α + Ti_2Ag + TiAg	
Au		α			α + Ti_3Au	
Zr			α			α'
Nb		α/α'		α''	$\beta+\omega$	-
Hf				α		

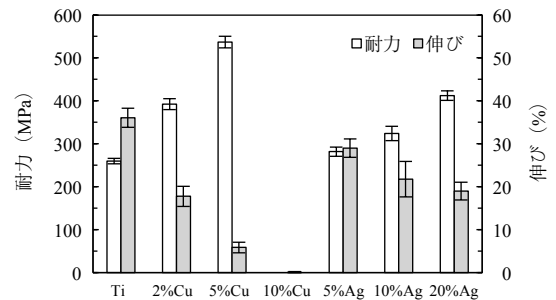


図6 試作チタン合金の耐力と伸び

4. 機械的性質

試作合金の機械的性質を調べるため、引張試験と硬さ試験を行った。引張試験は、材料試験機 (DSS-2000, 島津製作所) を用い、標点間距離15 mm, 引張速度0.5 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で行った。また、硬さ試験は、マイクロピッカース硬さ試験機 (HM-102, 明石) を用い、200 gf, 30 sの荷重条件で行った。

チタン銅合金とチタン銀合金は、どちらも添加元素の量が多くなるほど耐力や引張強さ、硬さが増加し、伸びが減少する傾向が見られた。両合金の耐力と伸びを図6に、ピッカース硬さを図7に示す³³。Ti-5%Cuの耐力は、約540 MPaだった。これは、チタンの1.5倍で、Type 5に相当した。Ti-10%Cuは、伸びが1%未満と小さかったため、耐力を求めることができなかった。ISOの伸びの規格値が2%以上であることから判断すると、試作条件下における銅の添加量として10%は過剰と考えられた。Ti-20%Agの耐力は、約410 MPaで、チタンの1.6倍だった。また、伸びも19%と十分大きく、Type 4の規格値を満たすことが分かった。Ti-20%Agのピッカース硬さは、約230で、チタンの1.8倍であった。チタンに銅又は銀を添加し、合金化することで引張強さや耐力、硬さが増加し、伸びが低下した理由として、固溶強化と金属間化合物による析出強化が考えられた。

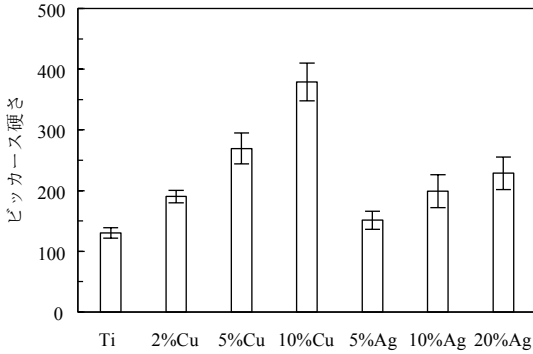


図7 試作チタン合金の硬さ

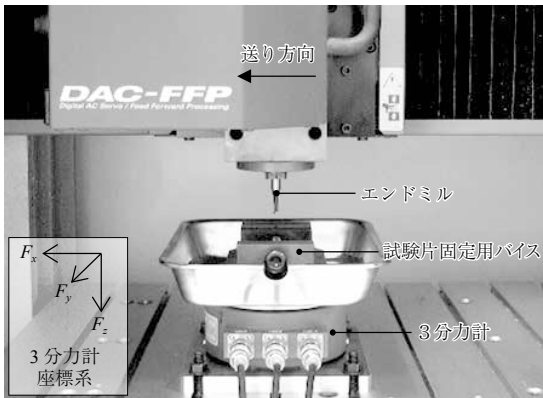


図8 切削性試験装置

5. 切削性試験

実際の歯科 CAD/CAM システムにおいて、金属の機械加工は、研削性試験で行ったようなカーボラダムホイールによる研削ではなく、主として超硬エンドミルによる切削で行われる。両者には工具の材質や形状、加工速度などに違いがあることから、材料の機械加工性の評価が異なってくることもあり得る。そこで、研削性が良好だったチタン銅合金とチタン銀合金について切削性を調べた。切削性試験に用いた立形 CNC ミリング装置 (MDX-500/ZS500T, Roland DG) と3分力計 (LSM-50KBS, 共和電業) を図8に示す^{41,42)}。切削工具は超硬エンドミル (FX-MG-EDS-3, OSG) を用い、切削様式は溝切削とした。回転速度、送り速度、切込み量は、それぞれ条件 (1) が 50 s^{-1} , $1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.2 mm 、条件 (2) が 100 s^{-1} , $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, 0.2 mm とした。切削性の定量的評価は、切削力により行った。切削力は、装置や工具、被削材の剛性と共に

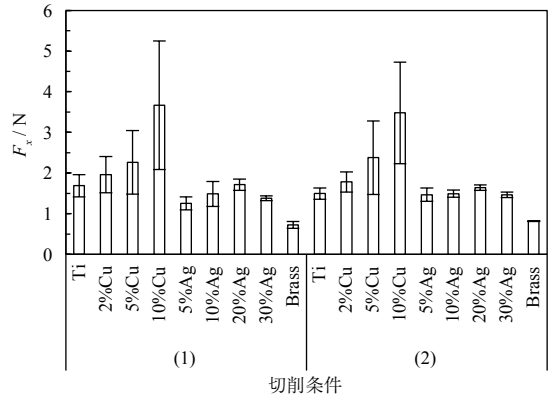


図9 試作チタン合金の切削力 (F_x)

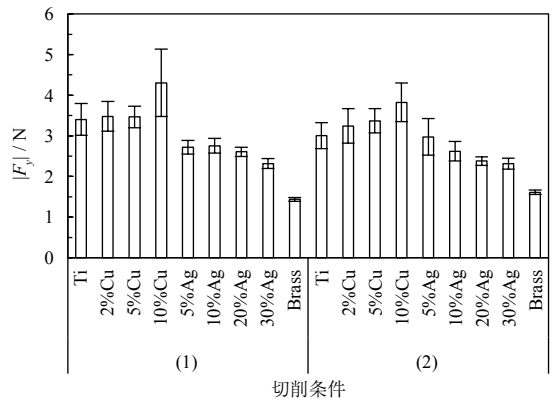


図10 試作チタン合金の切削力 (F_y)

加工精度に影響を及ぼす。また、切削熱の発生と関係があり、工具寿命とも密接な関係があることから、値が小さいことが望ましい。試験結果から、静的切削力の垂直成分 (F_z) は、水平成分 (F_x , F_y) と比べて絶対値が小さく、また、チタンと試作合金の間で有意差が見られなかったので、水平成分で評価した。

チタン銅合金とチタン銀合金の切削力の送り方向成分 (F_x) を図9に、水平面で工具の送り方向に直角方向の成分 (F_y) を図10に示す^{43,44)}。なお、工具の回転方向がシャンク側から見て時計回りであり、使用した3分力計の座標系が左手系である関係で、 F_y が負の値となるので、絶対値で表示している。また、比較のため、機械加工性が非常に優れている快削黄銅 (JIS C3604) の値も載せている。チタン銅合金は、銅の添加量が多くなるほど F_x と F_y の絶対値が大きくなる傾向が見られた。すなわち、本切削条件下でのチタン銅合金の切削力から見た切削性は、チタンと同等以下で

あることが分かった。チタン銀合金の F_x の値は、Ti-5%Ag の値がチタンより有意に低かったほかは、チタンと有意差は見られなかった。一方、 F_y の絶対値は、銀の添加量が多くなるほど減少する傾向が見られ、条件 (1) ではすべてのチタン銀合金が、条件 (2) では Ti-20%Ag と Ti-30%Ag がチタンより有意に低かった。切りくず形状は、銀の添加量が多いものほど厚さが薄く、全長が長くなる傾向が見られた。

強さや硬さが大きくなると一般に切削性は低下すると考えられるが、チタン銀合金の場合、銀の添加によって強さや硬さがチタンより大きくなったにもかかわらず、切削力はチタンと同程度小さかった。その理由として、合金化によって延性が低下したことで塑性領域が小さい状態で切りくずが生成され、切りくずは薄く切削力は小さくなったと推測された⁴⁵⁾。切削性試験の結果から、チタン銀合金は、研削加工だけでなく、切削加工にも適していると考えられた。

Ti-20%Ag と Ti-10%Cu は、どちらもチタンより引張強さや硬さが大きく、伸びが小さく、研削性に優れていたが、切削性が異なっていた。マトリックス中の介在物の存在が金属の機械加工性に影響を与えることが知られている⁴⁶⁾。介在物が軟らかいか脆い場合は、快削添加物として作用し、機械加工性を向上させる。一方、介在物が硬い場合は、機械加工性を低下させることが知られている。Ti₂Cu は、Ti₂Ag より硬さが大きいことが報告されている^{47,48)}。さらに、銅は、銀よりも少ない添加量でチタンと金属間化合物を作る。したがって、銅の添加が切削性の向上に逆効果であった理由として、Ti₂Cu の硬さが大きかったことや、試作合金中の析出量が多かったことが考えられた。

チタン銅合金の研削性は、チタン銀合金と同様にチタンより優れていた。研削加工は、硬い砥粒を用い、自生作用もあるので、硬い被削材にも適用できる。しかし、延性の大きい材料の場合、工具が目詰まりしやすく、研削効率が低下しやすい。銅の添加によって硬さが大きくなり、伸びが小さくなったが、後者のメリットが前者のデメリットを上回ったため、研削性が向上したと考えられた。したがって、チタン銅合金は、切削加工よりも研削加工に適していると考えられた。

切削力から見た切削性が優れていたチタン銀合金の工具寿命から見た切削性を調べるため、市販の歯科 CAD/CAM システム (GN-I, GC) を用いて臨床形状 (コーピング) の切削加工を行い、工具の刃先の状態を SEM で調べた⁴⁹⁾。その結果、Ti-20%Ag は、チタンより工具の損傷が少なく、工具寿命から見た切削性に

においても優れていることが分かった。なお、ISO 9693 の板状試験片を用いた 3 点曲げによる陶材焼付試験において、チタン銀合金の陶材焼付強さは、規格値を満たしていた⁵⁰⁾。さらに、臨床形状による破折試験においてもチタンと同等の強さを示したことから⁵¹⁾、チタン銀合金は、陶材焼付によって審美性が要求される用途にも対応可能と考えられた。

6. チタン銀合金の耐食性

チタンに銀を添加して合金化することで、チタンの優れた耐食性が損なわれることが懸念される。そこで、チタン銀合金の耐食性を電気化学的測定及び溶出試験によって調べた。溶存酸素を飽和させた 0.9%NaCl 水溶液におけるチタン銀合金の自然電極電位は、銀の添加量が 20% 以下の場合、チタンより早く安定し、かつ、貴であった³⁹⁾。Ti-22.5%Ag と Ti-25%Ag は、一部の試料で電位の低下が見られたが、しばらくすると元に戻った。銀の添加量が 27.5% 以上の場合、電位は最初上昇したが、しばらくすると激しく下降と上昇を繰り返した。その理由として、TiAg の優先溶解が考えられた。

チタンと銀は、共に金属アレルギーを起こしにくい金属元素として知られているが⁹⁾、イオンの溶出がないことが望ましい。溶存酸素を飽和させた 0.9%NaCl 水溶液における溶出試験³⁹⁾ において、銀の添加量が 20% 以下では、チタンイオンや銀イオンは検出されなかった。また、Ti-22.5%Ag と Ti-25%Ag では、一部の試料でチタンイオンが検出されたが、銀イオンは検出されなかった。銀の添加量が 27.5% 以上の場合、すべての試料でチタンイオンと銀イオンが検出された。しかし、総溶出イオン量で比較すると、Ti-27.5%Ag は、同条件で試験した歯科用合金やコバルトクロム合金の 1/6 以下、Ti-6Al-4V や生体ステンレス鋼 SUS316L の 1/3 以下と少なかった。

チタン銀合金のアノード分極曲線は、0.9%NaCl 水溶液 (図 11) では銀の添加量が 17.5% まで、1% 乳酸水溶液中では 25% までチタンと同等であった³⁸⁾。0.9%NaCl 水溶液中において、銀の添加量が 25% までは電流密度の急激な増加が見られてもその後減少し、再不動態化する傾向を示した。銀の添加量が 27.5% 以上では、電流密度が大きくなった。以上の結果から、チタン銀合金は、銀の添加量が 20% まではチタンと同等の耐食性を有し、25% までは歯科用合金として良好な耐食性を有していると考えられた。

チタン銀合金は銀を含むことから、硫化による変色

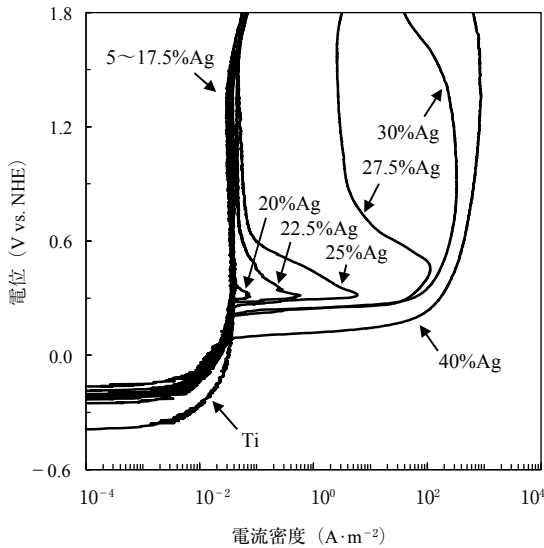


図11 チタン銀合金のアノード分極曲線 (0.9%NaCl)

も懸念される。そこで、チタン銀合金の0.1% 硫化ナトリウム水溶液中における変色試験を行った⁵²⁾。変色の評価は、色彩色差計 (CR-400, コニカミノルタ) による変色試験前後の色差値 (ΔE^*_{ab}) によって行った。チタン銀合金の色差値は、チタンと比べて有意差は認められなかったが、銀の添加量の多いものほど小さくなる傾向を示した。また、Ti-20%Ag と Ti-25%Ag の色差値は、Ti-6Al-4V 及び金銀パラジウム合金の値より有意に小さかった。この結果から、チタン銀合金の0.1% 硫化ナトリウム水溶液による耐変色性は、チタンと同等以上であると考えられた。

7. チタン銀合金の生物学的性質

チタン銀合金は殺菌作用を持つ銀を含んでいることから、殺菌作用の有無を *Streptococcus mutans* による殺菌試験で調べた⁵³⁾。JIS Z2801に従ってリン酸緩衝液に懸濁した菌を試験片表面に滴下し、フィルムを密着させた状態で2時間培養後、寒天平板培養法で生菌数を求め、殺菌作用の有無を判定した。その結果、比較対照の銀と金銀パラジウム合金は殺菌作用を示したが、チタンとチタン銀合金は殺菌作用を示さなかった。銀の殺菌作用は銀イオンの溶出により生じると考えられるが、前述のとおり、銀の添加量が25%までのチタン銀合金は耐食性が良好であり、リン酸緩衝液に対しても銀イオンが溶出しなかつたか溶出したとしても極めて微量であったと考えれば、殺菌作用を示さな

かったのは妥当である。なお、チタン銀合金の安全性については、Ti-25%Agに変異原性がなく、細胞毒性においてもチタンと差は見られなかったという報告もある⁵⁴⁾。

チタン銀合金のバイオフィームに対する作用を調べるため、*Streptococcus mutans* とスクロース含有複合液体培地によるバイオフィーム形成試験を行った⁵³⁾。嫌気培養を12時間行ったのちの付着物 (バイオフィームと細菌蓄積物) の量において、金属の種類による大きな差は見られなかった。しかし、チタン銀合金は、水中で軽く振盪させ細菌蓄積物を除去したあとに表面に残存するバイオフィームの量がチタンより少ないことが分かり、バイオフィームの付着抑制効果があることが分かった。

以上の細菌を用いた試験の結果は、注目すべき点が二つある。一つ目は、バイオフィームの付着抑制効果がコーティングのような表面処理ではなく、材料のバルクの性質によるものであるという点であり、機械加工や摩耗などによってもその効果が損なわれず、口腔内で長期に渡り持続することが期待される。二つ目は、付着抑制のメカニズムで、まだ明らかにはなっていないが、殺菌に起因したものではないという点である。チタン銀合金は、殺菌作用を示さずにバイオフィームの付着を抑制したことから、口腔内常在微生物叢の均衡を崩さずにバイオフィームの除去を容易にし、衛生状態を改善できることが示唆され、新たな機能を有した生体材料の開発の可能性が開かれた。

チタンが硬組織適合性に優れている理由の一つに、体液中におけるリン酸カルシウムの自然形成能が挙げられる⁵⁵⁾。そこで、チタン銀合金について調べたところ、チタンと同様のリン酸カルシウムの自然形成能を有していることが分かった⁵⁶⁾。合金開発当初は各種補綴装置、特に口腔インプラントの上部構造やカスタムアバットメントへの応用を想定していたが、現在フィクスチャーへの応用も検討中である。

8. まとめ

機械加工性や機械的性質、耐食性など、歯科用合金としての様々な性質のバランスを考慮すると、試作合金のうち、銀の添加量が20%から25%のチタン銀合金が歯科 CAD/CAM システムに最も適していると考えられる。CAD/CAMによる機械加工は、鋳造と比べるとまだまだ歴史が浅い。そのため、工作機械や工具、材料といったハードウェアに加えて、加工手順などソフトウェアの面でも改良の余地があると考えられる。

今後、両者の改良が進むことで、歯科 CAD/CAM システムがさらに普及することが期待される。

本稿で取り上げたチタン合金の開発は、著者単独によるものではなく、多くの方々との協力によるものである。関係各位に改めて御礼申し上げたい。

引用文献

- 1) 杉田忠彰, 上田完次, 稲村豊四郎: 基礎切削加工学, 初版, 1-7, 共立出版, 東京, 1986
- 2) 機械工学便覧応用編 B2加工学・加工機器, 初版, 日本機械学会編, 1-5, 丸善, 東京, 1998
- 3) 堀田康弘, 宮崎 隆, 荘村泰治, 山田幸一: 歯科用 CAD/CAM システム: CAD/CAM デンタルテクノロジー, 第1版, 末瀬一彦, 宮崎 隆編, 40-71, 医歯薬出版, 東京, 2012
- 4) 今田智秀: 歯科用 CAD/CAM システムのオープン化による, 歯科医療/歯科技工の次なるステージ, CAD/CAM Year Book 2012, 第1版, 19-26, クインテッセンス出版, 東京, 2012
- 5) 伴 清治: 歯科用 CAD/CAM システムで使用する材料: CAD/CAM デンタルテクノロジー, 第1版, 末瀬一彦, 宮崎 隆編, 78-91, 医歯薬出版, 東京, 2012
- 6) 愛 恭輔, 大石健司: セラミックスの切削・研削加工, 初版, 79-85, 海文堂, 東京, 1990
- 7) 埴 隆夫, 米山隆之: 金属バイオマテリアル, 初版, 1-46, コロナ社, 東京, 2007
- 8) Materials properties handbook: titanium alloys, Boyer, R., Collings, E.W., Welsch, G. Eds., 165-260, ASM Int, Materials Park, 1994
- 9) 埴 英郎, 益田高行, 廣原英樹: 歯科アレルギー外来受診患者の実態: GP のための金属アレルギー臨床, 第1版, 中山秀夫, 松村光明編, 62-69, デンタルダイヤモンド, 東京, 2003
- 10) 田中謙一: 歯科用合金の組み合わせによる腐食機構について, 東北歯誌, 14, 119-138, 1996
- 11) 北村 隆, 吉成正雄, 小田 豊: 接合した歯科用インプラント合金の電気化学的挙動, 歯科学報, 102, 665-675, 2002
- 12) 藤井勝也, 永松 浩, 永松有紀, 小園凱夫: チタンおよび歯科用合金の共存による腐食挙動, 九州歯会誌, 60, 112-123, 2006
- 13) チタンの歯科利用, 第1版, 三浦維四, 井田一夫編, 45-61, クインテッセンス出版, 東京, 1988
- 14) チタンの加工技術, 初版, 日本チタン協会編, 19-68, 日刊工業, 東京, 1992
- 15) Chandler, H.E.: Machining of reactive metals, In: Metals Handbook, Vol. 16 Machining, 9th ed., Davis, J.R. Ed., 844-846, ASM Int, Metals Park, 1989
- 16) Donachie, M.J.: Titanium: a technical guide, 2nd ed., ASM Int, 79-84, Materials Park, 2000
- 17) 杉田忠彰, 上田完次, 稲村豊四郎: 基礎切削加工学, 初版, 149-152, 共立出版, 東京, 1986
- 18) 木村篤良, 中村貞行: 快削純チタンと快削チタン合金の開発, 金属会報, 27, 397-399, 1988
- 19) 小田 豊, 北村 隆, 河田英司, 吉成正雄, 長谷川晃嗣, 服部雅之, 松本まき子: 快削チタン合金の電気化学的耐食性評価, 歯材器, 20, 249-255, 2001
- 20) Collings, E.W.: Introduction to titanium alloy design, In: Alloying, Walter, J.L., Jackson, M.R., Sims, C.T. Eds, 257-268, ASM Int, Metals park, 1988
- 21) Lawley, A.: Mechanical properties—Plastic behavior, In: Intermetallic compounds, Westbrook, J.H. Ed, 464-490, John Wiley & Sons, New York, 1967
- 22) 古原 忠, 牧 正志: Ti および Ti 合金の相変態, 金属, 66, 11-20, 1996
- 23) 川村末久, 矢野章成, 樋口誠宏, 杉田忠彰: 研削加工と砥粒加工, 初版, 1-3, 共立出版, 東京, 1986
- 24) 宮崎 隆, 玉置幸道, 鈴木 暎, 宮治俊幸: チタン補綴物の研磨に関する研究 (第1報) 技工用回転工具を用いた機械研磨, 歯材器, 6, 917-922, 1987
- 25) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛, 中野周二, 塩川延洋, 小林正義, 田村久司: チタンの研削に関する研究 (第1報) 炭化珪素系の市販および試作ホイール, 歯材器, 9, 30-41, 1990
- 26) Miyawaki, H., Taira, M., Wakasa, K., Yamaki, M.: Dental high-speed cutting of four cast alloy. J Oral Rehabil, 20, 653-661, 1993
- 27) Ohkubo, C., Watanabe, I., Ford, J.P., Nakajima, H., Hosoi, T., Okabe, T.: The machinability of cast Ti and Ti-6Al-4V alloy. Biomater, 21, 421-428, 2000
- 28) Kikuchi, M., Takahashi, M., Okabe, T., Okuno, O.: Grindability of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys. Dent Mater J, 22, 191-205, 2003
- 29) Kikuchi, M., Takahashi, M., Okuno, O.: Mechanical properties and grindability of dental cast Ti-Nb alloys. Dent Mater J, 22, 328-342, 2003

- 30) Takahashi, M., Kikuchi, M., Okuno, O.: Mechanical properties and grindability of experimental Ti-Au alloys. *Dent Mater J*, 23, 203–210, 2004
- 31) Kikuchi, M., Takahashi, M., Sato, H., Okuno, O., Nunn, M.E., Okabe, T.: Grindability of cast Ti-Hf alloys. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 77, 34–38, 2006
- 32) Takahashi, M., Kikuchi, M., Okuno, O.: Grindability of Dental Cast Ti-Zr Alloys. *Mater Trans*, 50, 859–863, 2009
- 33) Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., Okuno, O.: Mechanical properties and microstructures of dental cast Ti-Ag and Ti-Cu alloys. *Dent Mater J*, 21, 270–280, 2002
- 34) Kikuchi, M., Takada, Y., Kiyosue, S., Yoda, M., Woldu, M., Cai, Z., Okuno, O., Okabe, T.: Mechanical properties and microstructures of cast Ti-Cu alloys. *Dent Mater*, 19, 174–181, 2003
- 35) Sato, H., Kikuchi, M., Komatsu, M., Okuno, O., Okabe, T.: Mechanical properties of cast Ti-Hf alloys. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 72, 362–367, 2005
- 36) Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., Okuno, O., Okabe, T.: Corrosion behavior and microstructures of experimental Ti-Au alloys. *Dent Mater J*, 23, 109–116, 2004
- 37) Takada, Y., Okuno, O.: Corrosion characteristics of α -Ti and Ti_2Cu composing Ti-Cu alloys. *Dent Mater J*, 24, 610–616, 2005
- 38) Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., Okabe, T., Okuno, O.: Electrochemical behavior of cast Ti-Ag alloys. *Dent Mater J*, 25, 516–523, 2006
- 39) Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y., Okuno, O.: Corrosion resistance of dental Ti-Ag alloys in NaCl solution. *Mater Trans*, 51, 762–766, 2010
- 40) Takahashi, M., Kikuchi, M., Takada, Y.: Corrosion behavior of Ti-Ag alloys used in dentistry in lactic acid solution. *Metal Mater Int*, 17, 175–179, 2011
- 41) Kikuchi, M., Okuno, O.: Machinability evaluation of titanium alloys. *Dent Mater J*, 23, 37–45, 2004
- 42) Kikuchi, M., Okuno, O.: Machinability evaluation of titanium alloys (Part 2) Analyses of cutting force and spindle motor current. *Dent Mater J*, 23, 621–627, 2004
- 43) Kikuchi, M., Takahashi, M., Okuno, O.: Machinability of experimental Ti-Cu alloys. *Mater Trans*, 49, 800–804, 2008
- 44) Kikuchi, M., Takahashi, M., Okuno, O.: Machinability of experimental Ti-Ag alloys. *Dent Mater J*, 27, 216–220, 2008
- 45) 中山一雄：鋸歯状切りくずの生成について。精密機械, 43, 117–122, 1977
- 46) Finn, M.E.: Machining of carbon and alloy steels, In: *Metals Handbook*, Vol. 16 Machining, 9th ed., Davis, J.R. Ed., 666–677, ASM Int, Metals Park, 1989
- 47) Eremenko, V.N., Buyanov, Y.I., Prima, S.B.: Phase diagram of the system titanium-copper. *Powder Metall Met Ceram*, 5, 494–502, 1966
- 48) Eremenko, V.N., Buyanov, Y.I., Panchenko, N.M.: Constitution diagram of the system titanium-silver. *Powder Metall Met Ceram*, 8, 562–566, 1969
- 49) Inagaki, R., Yoda, M., Kikuchi, M., Kimura, K., Okuno, O.: Machinability evaluation of a Ti-Ag alloy using a Dental CAD/CAM. *IADR abstr* 1830, 2008
- 50) Yoda, M., Konno, T., Takada, Y., Iijima, K., Griggs, J., Okuno, O., Kimura, K., Okabe, T.: Bond strength of binary titanium alloys to porcelain. *Biomater*, 22, 1675–1681, 2001
- 51) Inagaki, R., Yoda, M., Kikuchi, M., Kimura, K., Okuno, O.: Strength of porcelain fused to Ti-20% Ag alloy made by CAD/CAM. In: *Interface Oral Health Science 2009*, Sasaki, K., Suzuki, O., Takahashi, N. Eds., 311–312, Springer Japan, Tokyo, 2010
- 52) 高橋正敏, 菊地聖史, 高田雄京：試作 Ti-Ag 合金の0.1% 硫化ナトリウム水溶液中における耐変色性。日歯理工誌, 30, 331, 2011
- 53) 高橋正敏, 中條和子, 菊地聖史, 高橋信博, 高田雄京：Ti-Ag 合金のバイオフィルム形成抑制作用。歯材器, 28, 49, 2009
- 54) Wang, R.R., Li, Y.: In vitro evaluation of biocompatibility of experimental titanium alloys for dental restorations. *J Prosthet Dent*, 80, 495–500, 1998
- 55) Hanawa, T., Ota, M.: Calcium phosphate naturally formed on titanium in electrolyte solution. *Biomater*, 12, 767–774, 1991
- 56) Takahashi, M., Kikuchi, M., Hatori, K., Orii, Y., Sasaki, K., Takada, Y.: Calcium phosphate formation on Ti-Ag alloys in simulated body fluid. *J Biomech Sci Eng*, 4, 318–325, 2009