

最近のトピックス

チタン鑄造体の表面性状 Surface structure and properties of cast titanium

新潟大学歯学部歯科理工学講座

宮川 修

Department of Dental Materials and Technology

Niigata University School of Dentistry

Osamu Miyakawa

1. はじめに

耐食性にすぐれて金属味がなく、しかも金合金に類似の機械的性質をもつチタンは、その歯科応用が期待されてきた。ただ、チタンは高融点(1,670°C)で、しかも高温での化学活性が強く、ほとんどの酸化物を還元する。歯科応用のためには、チタンと反応しにくい埋没材を開発し、内部欠陥を少なくする鑄造方案を確立し、能率的な研磨方法を確立する必要がある。当講座ではここ10数年にわたる一連の研究において、埋没材との反応¹⁾および内部欠陥の発生機構²⁾に関して種々の問題を提起し、それぞれに解決策を提案してきた。今日、チタンの歯科鑄造は研究面でかなりの水準に達し、あとは研磨法の確立が残された課題であろう。内部欠陥の対策については別の機会に譲り、ここでは、埋没材との反応が関係する鑄造体表面性状について概要を述べる。

2. 反応層 (シリカーリン酸塩埋没材の場合)

(1) 多層構造 シリカーリン酸塩埋没材を用いて得られたチタン鑄造体の表面には、多層構造の反応層が存在する³⁻⁴⁾。その構造(図1)は表面から、未反応の埋没材成分やそれらが溶湯と反応してできた反応生成物からな

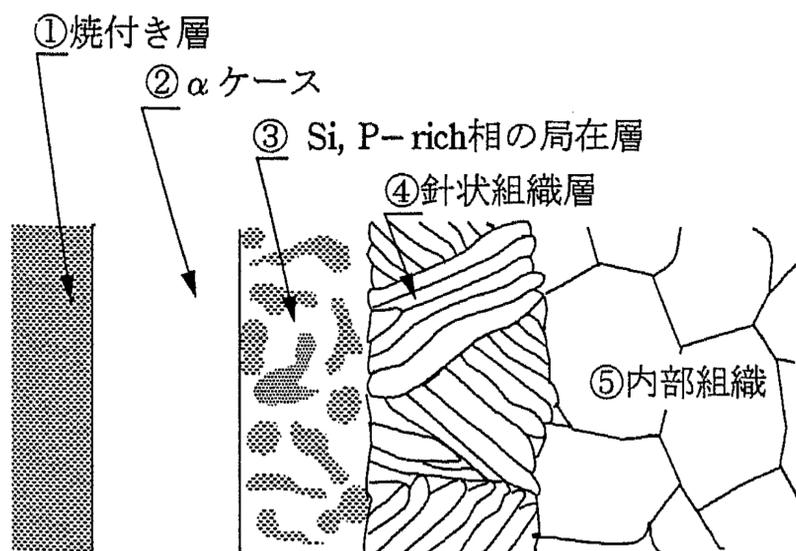


図1 チタン鑄造体の反応層の構造

る焼付き層①, 酸素を多く固溶する α-case ② (caseは「鞘」), Si-, P-, (Si,P)-richの相が局在する層③, および針状組織層④を経て内部組織⑤に至る。典型的な反応層では α-case と③層の境界が明瞭で、Mgは①層にのみ存在する。鑄型温度が高いほど、鑄造体の体積/面積の比が大きいほど反応層は厚い。通常、②層と③層がそれぞれ10~数十μmで、④層はこれよりかなり厚い。Si-rich相はTi₅Si₃などのTi-Si化合物であるが、P-rich相や(Si,P)-rich相はまだ特定されていない。チタンは酸素を含むと液相点上がるが、SiとPはこれと反対の作用をする。特に、Ti-Si系は共晶温度が1,330°Cと低く、Siによる液相点降下が顕著である。Si-rich相が局在の③層が酸素を多く固溶した α-caseの内側にできるのはこの液相点の差が関係している。

(2) 表層鑄巣 丸い巣やそれが連結したような細長い巣が反応層内にかかなりの頻度で見られる(図2)。場所によっては不定形を含む大小の巣の集団が見られることもあり、こうした巣を「表層鑄巣」と呼んだ⁵⁻⁷⁾。加熱した鑄型中のリン酸マグネシウム(3MgO・P₂O₅:融点1,357°C, 2MgO・P₂O₅:同1,382°C)やシリカ(SiO₂:同1,725°C)は溶湯と反応すればガスも発生して鑄巣を形成し、Si, Mg, O, Pがこれら鑄巣の内面や周囲を汚染する。同じシリカでもクリストバライトは石英よりもチタンと激しく反応する。その理由はわからないが、チタン鑄造にはクリストバライトは不適である。また、チタンに対して比較的安定とされるマグネシア(MgO)も、シリカが共存すると1,000°C以上でフォルステライト(2SiO₂・MgO:同1,890°C)になる。これが溶湯との反応で分解するとMgガス(沸点:1,107°C)も発生して鑄巣を作る。この機構によってできた鑄巣の周囲にはSiとOの他に

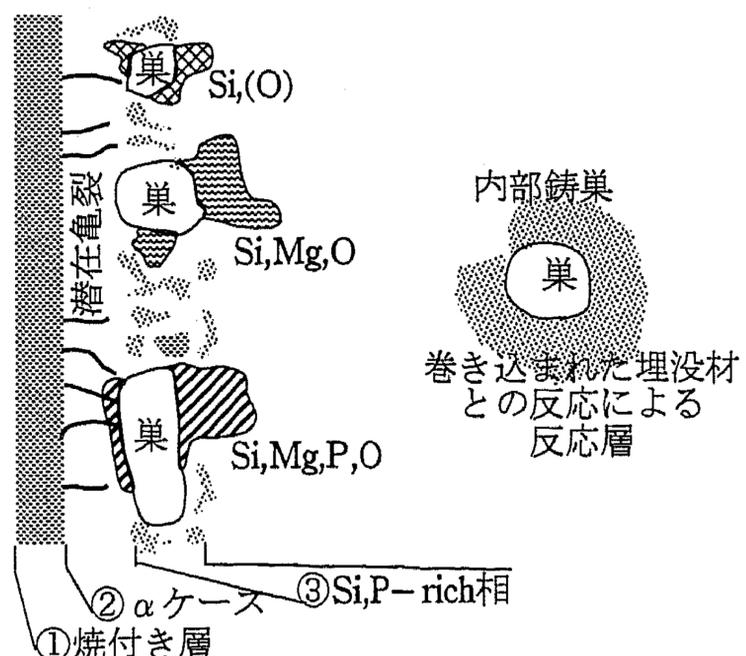


図2 表層鑄巣, 潜在亀裂, 内部鑄巣

Mgも存在するが、Pは検出されない。いずれにしても、表層鑄巣は鑄造体表面の品質を著しく損なう。

(3) 潜在亀裂 鑄ばなしのまま、 α -caseを横断する亀裂が見られ、これを「潜在亀裂」と呼んだ(図2)⁸⁻⁹⁾。鑄型温度が高い場合は特にこの亀裂が多い。チタンは882°Cで β (体心立方格子)- α (最密六方格子)変態する。変態時のマクロな体積変化は大きくないが、冷却過程において、ミクロの変態応力が発生するかもしれない。また、チタンは熱伝導がよくないので、急速に冷却されると熱応力の発生も考えられる。加えて、固溶酸素量とともにチタンの格子定数は増大するので、酸素を多く固溶する α -caseと内部との間の格子定数のミスマッチを整合させるために応力が発生する。これらの応力は脆い α -caseに亀裂を発生させやすい。亀裂の発生によって表層の応力は緩和されるが、鑄造体の破断伸びや疲労特性は著しく低下する。

3. 反応層の影響と除去

(1) 耐食性 酸素を多く固溶した α -caseの耐食性は純チタンと同等かそれ以上である。反応層を除去すると耐食性が低下することが報告されているが、これは表層除去によって耐食性のよくない(Si,P)-rich相が局在の③層が露出した場合であろう。

(2) 硬さ 固溶酸素量が多いほどチタンは硬い。したがって、鑄造体は表面に近いほど硬く(1,000Hv近くなることも)、表面から100~200 μ m深さまで急激に低下したのち、180Hv程度に落ち着く。ただ、酸素濃度と硬さの深さ方向の変化には1対1の対応がなく、表層を硬化させる原因が酸素以外にもあると考えられる。なお、チタンが研磨しにくいのは表層が硬いからではない。チタンは本質的に難削性の金属である¹⁰⁻¹²⁾。比較的軟らかい上に、熱伝導がわるく、砥粒はチタンと反応して化学摩耗しやすいためである。

(3) 疲労特性 鑄型の温度が高いほど鑄造体の疲労限は顕著に低下する。前述のように、鑄型の温度が高いほど、表層鑄巣や潜在亀裂が多く発生するし、表層は硬くて脆くなるためと考えられる。クラスプなどの適合面は反応層が残されやすい。そこは亀裂が発生しやすく、潜在亀裂があればなおさら、繰返し荷重によって亀裂は進展して疲労破壊に至る。

(4) 反応層の除去 当然のことだが、反応層を完全に

除去すると疲労特性は著明に改善される。サンドブラストなどによって表層を過度に除去すればクラウンの適合は成就されるが、辺縁があまくなるおそれもある。表層をどこまで除去すべきかを言うのは難しく、そのコントロールはなおさら難しい。何よりも、こうした作業は手間がかかる。

4. 非シリカ、非リン酸塩の埋没材

アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)、スピネル($Al_2O_3 \cdot MgO$)¹³⁾、ジルコン($ZrO_2 \cdot SiO_2$)も溶湯と反応して酸素や埋没材成分元素が鑄造体の表面を多少は汚染する。しかし、シリカーリン酸塩の埋没材に比べると、明瞭な α -caseを見るのは希で、多層構造はおろか、反応層と内部組織との間にも境界を見いだせない。結論として、シリカやリン酸塩はチタン鑄造用埋没材から排除したい。ここで指摘した、反応層が関係する種々の問題が回避できるし、焼付きもほとんどなく、仕上げ処理にかかるコストも軽減できるからである。今日では、マグネシア、ジルコニア、またはスピネルを耐火材とし、リン酸塩を含まないチタン専用埋没材が多数市販されている。

参 考 文 献

- 1) O. Miyakawa: *Proceedings 3rd International Symposium on Titanium in Dentistry*, 120-133, 1995.
- 2) 渡辺孝一: 平成7年度科学研究費補助金(一般研究(B) 06454553)研究成果報告書.
- 3) O. Miyakawa *et al.*: *Dent Mater J* 8, 175-185, 1989.
- 4) 宮川 修, 他: QDT 16, 95-103, 1991.
- 5) 宮川 修, 他: 歯材器 10, 393-403, 1991.
- 6) 宮川 修, 他: 歯材器 12, 734-742, 1993.
- 7) O. Miyakawa *et al.*: *Dent Mater J* 12, 171-181, 1993.
- 8) 宮川 修, 他: 歯材器 9, 30-41, 1990.
- 9) 宮川 修, 他: 歯材器 9, 42-52, 1990.
- 10) O. Miyakawa *et al.*: *Dent Mater J* 15, 11-21, 1996.
- 11) 宮川 修, 他: 歯材器 11, 503-514, 1992.
- 12) 宮川 修, 他: 歯材器 11, 559-569, 1992.
- 13) 宮川 修, 他: 歯材器 14, 560-568, 1995.