

[要旨]

磁化率の高い金属材料が口腔内に存在した状態で MRI 撮像を行うと、アーチファクトが発生し、診断の妨げになることが指摘されている。そこで我々は低磁性 Zr-14Nb 合金に着目し、本合金が良好な機械的特性および铸造性を示すことを報告してきた。本研究では新たに陶材焼付冠としての応用を想定し低磁性 Zr-14Nb 合金の陶材焼き付け強度を評価した。一般的に陶材と金属の接着には金属表層の酸化膜の性質が大きく影響することが知られているが、低磁性 Zr-14Nb 合金は酸素との反応性が高く酸化膜が厚くなりやすい性質がある。そこで我々は最適な熱処理条件を明らかにするために低磁性 Zr-14Nb 合金に 0 (コントロール)、5、10、20 分の熱処理を施して陶材焼付強度の評価を行った。20 分の熱処理群は酸化膜の性質が脆く母金属から剥離してしまい十分な強度は得られなかった。一方で 5、10 分の熱処理群では従来合金であるチタンよりも優位に高い陶材焼付強度が得られた。熱処理群では Nb が陶材側深部に浸透することも明らかとなり、これが化学的結合に寄与している可能性が考えられる。また凹凸のある酸化膜による機械的勘合力の影響も考えられる。以上の結果から、低磁性 Zr-14Nb 合金は適切な熱処理を施すことで Ti を上回る陶材焼付強度が得られ、陶材焼付冠に応用できる可能性が示唆された。

[緒言]

近年、CAD/CAM の普及や金やパラジウムの価格の高騰から、従来の金合金に代わって非貴金属合金である Ti 合金や Co-Cr 合金がインプラントの上部構造やロングスパンのブリッジに多く用いられるようになってきている。しかし、これらの金属は高い磁化率を有していることから、MRI 撮像時にアーチファクトと呼ばれる画像の歪みや欠損を引き起こし、診断に影響が出ることが指摘されている。そこで、我々は磁化率が Ti 合金の約 1/3、Co-Cr 合金の約 1/7 である低磁性 Zr-Nb 合金に着目した。低磁性 Zr-Nb 合金は整形外科領域で新たなインプラント材料として注目を集めている次世代型合金で、高い生体親和性や機械的性質を示すことから、歯科領域においても大型のフレームワーク等に有用であると思われる。歯科ではインプラントやブリッジのフレームワークに金属を用いる際、審美性の観点から金属のフレームワークに歯冠色のレジンや陶材を前装した構造をとるが、優れた耐摩耗性や審美性を有する陶材が多く用いられている。その際に陶材と金属の結合強度が臨床で非常に重要となってくるが、本合金の陶材焼付強度は未だ明らかになっていない。そこで本研究では低磁性 Zr-14Nb 合金の陶材焼付冠への応用を目指し、異なる熱処理条件の下、陶材焼付強度の評価を行った。

[方法]

低磁性 Zr-14Nb 合金の円柱状試料 (直径 8 mm, 高さ 8 mm) を遠心铸造 (MSE-50TMD-Z, Yoshida cast) で製作した (n= 60)。続いて陶材焼付面にサンドブラスト処理後、4 条件の熱処理 (Z0 : 熱処理なし, Z5 : 700 °C 5 分, Z10 : 700 °C 10 分, Z20 : 700 °C 20 分) を施した (各グループで n= 15)。それぞれの条件の試料より無作為に 1 つの試料を選択し、前処置面を、走査型電子顕微鏡 (SEM)、レーザー顕微鏡、及びエックス線回折装置 (XRD)

を用いて組織観察・結晶構造解析を行った。続いて各グループから 5 つの試料を無作為に選択し、表面粗さの測定後、スクラッチ試験を行い、酸化膜の接着強度の評価を行った。残りの試料は高さ 8 mm となるように陶材 (Opaque : InitialTi, Dentine : InitialAL, GC) の築盛を行った。陶材築盛後各条件より無作為に 1 つの試料を選択し、レジン包埋し中央部で切断・研磨し、陶材金属の界面を SEM 及びエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用い組織観察・元素分析を行った (各条件で $n=1$)。残りの試料は万能試験機 (AG-2000B, 島津) にてクロスヘッドスピード 1.0mm/min の条件下でせん断試験を行った (各条件で $n=8$)。比較のため Ti (Ti-アロイ H, GC) もメーカーの指示通りに陶材焼成後 (InitialTi, GC) せん断試験を行った ($n=8$)。

[結果]

熱処理後の低磁性 Zr-14Nb 合金試料表層には白色の酸化膜が観察された。この酸化膜は XRD の結果から主に単斜系のジルコニアで構成され、SEM 像よりブラスト処理のみの試料 (Z0) より微細な凹凸構造を有していた。また Z20 の試料では Z5 の試料より厚い酸化膜が観察され、スクラッチ試験の結果からより脆い性質を持つことが明らかとなった。表面粗さは $Z5 > Z10 > Z20 > Z0$ の順であった。せん断接着強度は Z5 で最大となり、Z5 と Z10 の条件で Ti を有意に上回った ($p < 0.05$)。破断面はいずれの試料も低磁性 Zr-14Nb 合金と陶材が混在する混合破壊であった。界面の SEM 像からは、微細な金属酸化膜の凹凸面に陶材が密に勘合している様子が観察された。EDS 分析結果からは Nb の陶材側への拡散が観察され、特に Z5, Z10 の試料で顕著であった。

[考察]

低磁性 Zr-14Nb 合金は 5, 10 分の熱処理では粗造な酸化膜による機械的結合と、Nb の陶材側への拡散による化学的結合が得られ、陶材焼付強度の向上が認められた。一方熱処理時間が 20 分に及ぶと、酸化膜が厚く脆くなり、金属面から剥離しやすくなったことが原因で陶材焼付強度の低下が認められた。適切な条件下では陶材焼付強度の向上が見込め、今後さらに適切な熱処理条件を検討していく必要がある。また、金属と陶材間の熱膨張係数の差は、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以内がよいとされているが、低磁性 Zr-14Nb 合金の熱膨張係数が市販陶材より低いため、適した陶材を用いられずに本研究を行った。そのため、陶材金属間に残留応力が集中し、陶材焼付強度の低下を招いた可能性がある。今後、低磁性 Zr-14Nb 合金の熱膨張係数に適した陶材の開発が出来れば、さらに陶材焼付強度の向上が得られる可能性が高い。

[結論]

低磁性 Zr-14Nb 合金は市販陶材と機械的・化学的に結合し Ti と比較して優れた陶材焼付強度を示すことが明らかとなり、インプラントの上部構造として有望であることが示された。

