

〔原著〕 松本歯学 29 : 170~188, 2003

key words : レーザー溶接 — チタン — 歯科用貴金属合金

チタンと歯科用貴金属合金のレーザー溶接に関する研究

吉田 貴光

松本歯科大学 歯科理工学講座

Study on laser welding of titanium coupled with dental precious alloys

TAKAMITSU YOSHIDA

Department of Dental Materials, Matsumoto Dental University School of Dentistry

Summary

Laser welding has been reported as a promising welding technique for joining titanium materials. However, since it is anticipated that titanium prostheses will become more popular in the near future, dissimilar-material laser welding of titanium materials should be evaluated and investigated. When titanium materials are fusion-welded to dissimilar materials, several problems may occur, including corrosion of the weldment and elemental-dissolution from the weldment, possibly causing deterioration of the original excellent properties of titanium materials. Furthermore, since laser welding for dissimilar joining with titanium materials has not been well established, poor penetration might take place.

In the present study, the feasibility of laser welding of titanium materials to dental precious alloys was investigated. The study included bending strength, strain, hardness and elemental-dissolution of the dissimilar joints.

The following results were obtained.

1. Bend strengths of similar weldments were lower than those obtained with base materials, except Ti.
2. Distortion of similar weldments showed lower values than base materials.
3. Similar weldments of Ti-Ti exhibited a higher value of hardness, while other similar weldments showed lower hardness values than those obtained for base materials.
4. Dissimilar weldments of titanium showed lower bending strength and strain than did base materials.
5. Dissimilar Titanium weldments showed greater hardness than those obtained from the base materials.
6. SEM fractography of dissimilar joints revealed many porosities which appeared to be created during the welding procedure. Moreover, fractured surfaces indicated the presence of brittle materials at the dissimilar titanium joints.
7. The dissolution amount of Ti from dissimilar titanium joints in 1% lactic acid aqueous

solution exhibited a higher value than that detected from base materials.

8. There were no statistically significant differences in bending strength before and after immersion in 1% lactic acid aqueous solution in both similar and dissimilar titanium joints.
9. Only TI-PT joints exhibited a lower value of strain after immersion in 1% lactic acid aqueous solution than the strain before the immersion.

結 言

チタンは表面に強固な酸化被膜を形成し、不動態化することにより、良好な耐食性と耐摩耗性を示す。そして生体組織との親和性に優れているため、歯科材料として、口腔領域に利用する試みがなされている¹⁻⁴⁾。また比重が4.51と他の貴金属と比べて軽く、歯科補綴材料としては好ましい素材であり、特にインプラント材としては現在、無くてはならない材料である。しかしチタンは、高温での酸素や窒素の固溶により機械的性質が著しく影響されることに加え、融点が1668℃と高いため、従来から歯科で行われている鑄造法では補綴物を作製する事が困難であるとされてきた⁴⁻⁶⁾。

近年、チタンをアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で溶解出来る鑄造機や、チタンの溶湯と反応しにくい鑄型材の開発に伴い、チタンの歯科利用はますます高まりクラウン、ブリッジ、鑄造床義歯など広範囲にわたるようになった⁶⁻⁹⁾。しかし、鑄造により表層部に脆弱な反応層が生成する事や、貴金属系の歯科用合金と比較すると、細い部分などに湯回り不良や微細な鑄巣などの鑄造欠陥が多いことなどの問題もある⁹⁾。そのため、圧延加工や粉末冶金法、CAD/CAMによる切削加工などの様々な方法にて、チタン補綴物を作製する方法も研究されている¹⁰⁻¹²⁾。

一方、歯科においてチタンの接合は、大気中での低温ろう材によるろう付法をはじめとして^{13,14)}、専用フラックスの開発¹⁵⁾、ろう材の改良¹⁶⁾などがなされ、現在では赤外線を熱源としたろう付器を用いて不活性雰囲気中で短時間に接合する方法が多く行われている¹⁶⁻¹⁹⁾。また近年、Nd:YAGを発振形式とする歯科用レーザー溶接機を用いて、チタンを接合する研究が多く報告されている²⁰⁻²⁴⁾。

レーザー加工は、材料に集中したレーザー光を照射することにより、加工物表面でレーザー光が

熱エネルギーに変換されて、レーザー照射部が加熱され、光の一部が熱エネルギーとして吸収され、材料の温度を上昇させ溶融させることにある²⁵⁾。またレーザー溶接は、加工による熱ひずみ域が狭く、溶接による変形も少ない高精度の接合が可能とされる⁹⁾。歯科領域において、1970年代より補綴物の溶接に関する研究が報告され、ほとんどの歯科用合金の接合が可能であり、ろう付と比べ大きな接合強さが得られることを報告している²⁶⁻²⁹⁾。また瞬時に溶接されるため、周辺部への熱的影響が少なく、石膏模型上で溶接が行え、埋没などの煩雑な固定操作が必要とせず接合が行える特徴をもっている³⁰⁻³²⁾。

臨床では補綴物を接合する頻度は非常に多い。口腔内は単一の金属で補綴物を作製するのが望ましいが、症例によっては床、クラスプ、連結子やアタッチメントを別々の合金にて作製し、異種金属を接合することが必要となる場合がある。チタンが今後ますます補綴物の金属材料として利用が多くなると、異種金属の接合も考えなければならぬ。近年、奥野ら³³⁾、飯島ら³⁴⁾は部分床義歯作製の際に、生体親和性の良いチタンを床に、比較的親和性が良く、鑄造性の優れた金合金製クラスプを赤外線ろう付器を用いて接合し、作製する方法を報告している。

異種金属の接合の場合にも、レーザー溶接機を応用することは可能であると考えられる。しかし、成分の異なる金属同士を接合する事は、溶接部は合金化されることになり、このことが原因して、接合不良になる場合や、溶接部の電位差による電気化学的な現象により腐食が生じ、元素の溶出など様々な問題が発生し、チタン本来の優れた性質を損なうことも考えられる。また異種金属溶接は、同種金属溶接よりも溶接が難しく溶接技法が確立されていない。

本研究はチタンと歯科用貴金属合金をレーザー溶接による接合を目的として、チタンと歯科用貴

金属合金をレーザー溶接し、曲げ試験ならびに、溶接部のSEM観察、浸漬試験、X線マイクロアナライザーによる溶接部の面分析をそれぞれに行い、レーザー溶接法を用いた歯科用金属の異種間の溶接に対する可能性について検討した。

材料および方法

材料はTable 1に示す、JIS第2種純チタン（以下TI）と、歯科用貴金属合金である金合金タイプ4（以下AU）、金銀パラジウム合金（以下PD）、白金合金（以下PT）を使用した。

試験片の形状は15×5×1mmとし、TIは圧延材を加工し、歯科用貴金属合金はそれぞれ通法にしたがって铸造にて作製した。

試験片作製後、ガラスビーズによるサンドブラ

スト処理を行い、Fig. 1に示す専用治具に突き合わせ継ぎ手にて固定し、レーザー溶接機（TLL 7000, TANAKA）を用いて溶接した。

各種金属に対するレーザー溶接機の出力（A）、パルス幅（ms）スポット径（mm）、の設定はTable 2に示す設定とし、以上の設定条件は次の方法にて決定した。TI-TIの設定は、Table 3に示す条件にて溶接を行い、溶接深さが試験片の厚さ約60%以上に到達する条件を選択した。一方、歯科用貴金属合金は、得られたTIの設定条件から出力のみを調整し、同様の溶接深さが得られる条件を選択し決定した。またチタンと歯科用貴金属合金の溶接条件はTI-TIの設定条件と同じとした。

溶接はアルゴンガス雰囲気中、試験片の全面に

Table 1 : Materials, manufactures compositions, and code

Materials	Cord	Manufacture	Composition (w%)							
			Ti 99.66						others 0.34	
CP Titanium	TI	KOBE STEEL	Ti 99.66							others 0.34
Casting Gold Type 4	AU	SIHUKU METAL		Au 67.25	Ag 10.9	Pt 4.25	Pd 3.5	Cu 12		others 2.1
Kinpara S 12	PD	SIHUKU METAL		Au 12	Ag 51		Pd 20	Cu 14.5		others 2.5
Pga 21	PT	SIHUKU METAL		Au 76.5	Ag 9	Pt 1	Pd 3	Cu 9.5		others 1

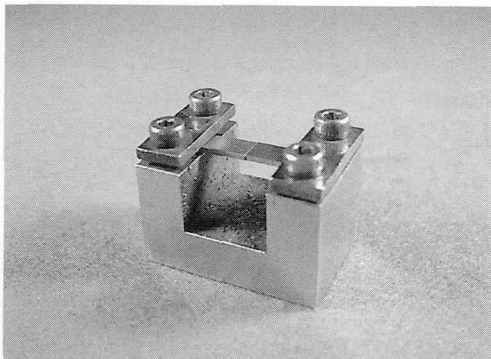


Fig.1 : Tool

Table 2 : Parameters of welding

	Current (A)	Plus duration (ms)	Spot diameter (mm)
TI-TI	220	5	0.3
AU-AU	260	5	0.3
PD-PD	270	5	0.3
PT-PT	280	5	0.3
TI-(AU or PD or PT)	220	5	0.3

Table 3 : Fusing depth of after-welded TI-TI

	1 ms			5 ms			10 ms		
	0.3 mm	0.5 mm	1.0 mm	0.3 mm	0.5 mm	1.0 mm	0.3 mm	0.5 mm	1.0 mm
300 A	0.571	0.616	0	1	1	0.341	1	1	0.381
280 A	0.439	0.374	0	1	1	0.386	1	1	0.427
260 A	0.409	0.319	0	1	1	0.263	1	1	0.383
240 A	0.292	0.221	0	1	0.772	0.302	1	0.788	0.352
220 A	0.305	0.232	0	0.662	0.492	0.298	0.811	0.595	0.286

(mm)

溶接径を重ねないように溶接し、同種金属の溶接、TIと歯科用貴金属合金を組み合わせた異種金属の溶接を行った。また、 $30 \times 5 \times 1$ mmの溶接を行わない試験片を同様の加工方法で作製し、これをコントロールとして同種金属の溶接との比較を行った。

1. 曲げ試験

曲げ試験はオートグラフ (AG-5000 D, 島津) を用いて、支点間距離20 mm, クロスヘッドスピード2 mm/minの条件で3点曲げ試験を行い、曲げ強さとひずみ量を測定した。測定は各条件7個行った。ひずみ量は、荷重-クロスヘッド変位曲線から $\epsilon = \{(6T/L^2) \Delta l\} \times 100$ (%) を用いて、最大荷重点時の変位量から求めた。

測定条件についてt検定を行い統計処理をした。また異種金属溶接群については1元配置分散分析を行った。

2. 溶接面積測定

レーザー溶接は逆円錐状の溶接様式を取るため、未溶接部分が発生する。そのため正確な断面積が測定できないことから、曲げ試験後の試験片を便宜的に破断し、破断面の写真を実体顕微鏡 (SZ 6045 TR, OLYMPUS) にて撮影後コンピュータ上に撮り込み、溶接範囲を画像処理ソフト (Photoshop 5.5, adobe) を用いてマスキング処理を行い、自作ソフトにより試験片断面積と溶接面積の比率を測定した。

測定条件について1元配置分散分析を行い統計処理をした。

3. 硬さ試験

硬さ試験は、溶接試験片を樹脂にて包埋後、溶接面から垂直に切断し、自動研磨機にてアルミナ粉で最終 $0.05 \mu\text{m}$ まで鏡面研磨を行い、微少硬度計 (HMV-2000, 島津) を用いて、荷重100 g, 負荷時間15秒にて溶接部の硬さを測定した。測定は、溶接上面から $100 \mu\text{m}$ の位置と中央部を、それぞれ $100 \mu\text{m}$ 間隔にて9箇所行った。測定後、溶接部が不明瞭であった同種金属溶接はエッチングを行い、各条件につき光学顕微鏡 (VANOX-T, OLYMPUS) にて撮影後、画像処理ソフト (Photoshop 5.5, adobe) を用いて色調補正を行い観察した。

4. 破断面のSEM観察

曲げ試験後の破断面はX線マイクロアナライ

ザー (JCXA-733, 日本電子) により金蒸着した破断面の2次電子像 (以下SEM) の観察を行った。

5. 浸漬試験

浸漬試験は溶接試験片を、アセトンおよび蒸留水中にて超音波洗浄後、1%乳酸水溶液50 mlを入れたガラス製浸漬ビンに浸漬し、恒温振盪機 (IK 41, YAMATO) 37°C 中にて30日間、毎分100回の振盪を行った。

浸漬後、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (HP 4500, 横河アナリティカルシステムズ) を用いて、定量分析を行い各元素の溶出量を測定した。測定は各条件3個行い、定量下限は $0.001 \mu\text{g/l}$ とした。

また、同溶液中に浸漬した資料についても前項と同様の方法にて曲げ試験を行い、曲げ強さ、ひずみ量を測定した。測定は各条件7個行った。

測定結果は未浸漬の曲げ強さに対しt検定を行い統計処理をした。

6. 面分析

異種金属溶接の試験片については、硬さ試験と同様の方法にて作製した試験片を用いて、溶接部の元素分析を、X線マイクロアナライザーにてマッピングを行い、各元素を比較した。マッピングにより確認された元素について、元素濃度が最も均一な組織部分の定量分析についても行った。測定は各試験片につき10点計測した。

結 果

1. 溶接パラメータの設定

Table 3は各種パラメータを変化させた場合のTI-TIの溶接深さを示す。

溶接深さが試験片の厚さ1 mmを越えずに、60%以上に到達が可能な条件は5条件確認できた。一方、 $220 \text{ A} \cdot 1.0 \text{ mm} \cdot 5 \text{ ms}$, $220 \text{ A} \cdot 0.3 \text{ mm} \cdot 10 \text{ ms}$, $220 \text{ A} \cdot 0.5 \text{ mm} \cdot 10 \text{ ms}$, $220 \text{ A} \cdot 1.0 \text{ mm} \cdot 10 \text{ ms}$, $240 \text{ A} \cdot 1.0 \text{ mm} \cdot 5 \text{ ms}$, $240 \text{ A} \cdot 0.5 \text{ mm} \cdot 10 \text{ ms}$, $240 \text{ A} \cdot 1.0 \text{ mm} \cdot 10 \text{ ms}$ の7条件では、溶接部の表面は酸化され、変色が認められた。

今回使用した溶接機の最大出力電流は300 Aである。またAu, Agなどの金属から構成される歯科用貴金属合金の溶接には大きなエネルギーが必要である。これらの理由からTable 2に示す

ように、TI-TI は変色が認められずに低出力での溶接が可能である220 A・0.3 mm・5 msとし、歯科用貴金属合金は260 A~280 A・0.3 mm・5 msの条件とした。

2. 同種金属を溶接した試験片の曲げ試験

コントロールおよび同種金属を溶接した試験片の場合、曲げ試験後の全ての試験片に破断が認められなかった。

コントロールの曲げ強さは Fig. 2 に示す。TIの曲げ強さは789.5±31.1 MPaであり、AUは1613.5±58.9 MPaであった。PDは1278.2±22.2 MPaであり、PTは651.2±8.5 MPaであった。

同種金属を溶接した試験片の曲げ強さは Fig. 3

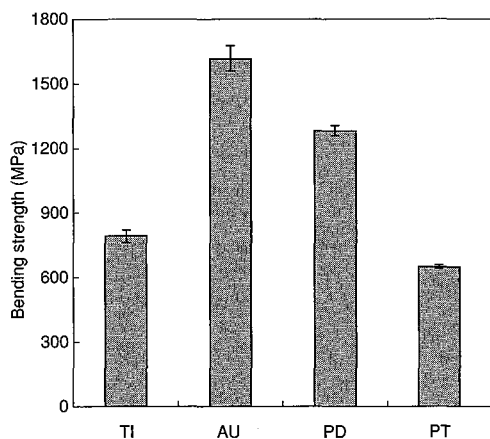


Fig.2 : Bending strength of TI, AU, PD and PT

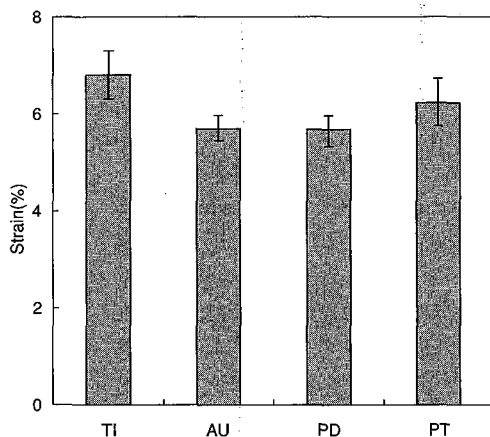


Fig.4 : Strain of TI, AU, PD and PT

に示す。TI-TIの曲げ強さは787.2±19.4 MPaであり、AU-AUは638.5±85.4 MPaであった。PD-PDは804.2±52.5 MPaであり、PT-PTは493.2±118.8 MPaであった。

曲げ強さはt検定の結果、コントロールと比較して低い値となり、PT-PTに有意差 ($p < 0.05$) が認められ、AU-AU、PD-PDにおいても有意差 ($p < 0.01$) が認められた。

コントロールのひずみ量は Fig. 4 に示す。TIのひずみ量は6.8±0.5%であり、AUは5.7±0.3%であった。PDは5.6±0.3%であり、PTは6.2±0.5%であった。

同種金属を溶接した試験片のひずみ量は Fig. 5 に示す。TI-TIのひずみ量は5.3±0.2%であり、

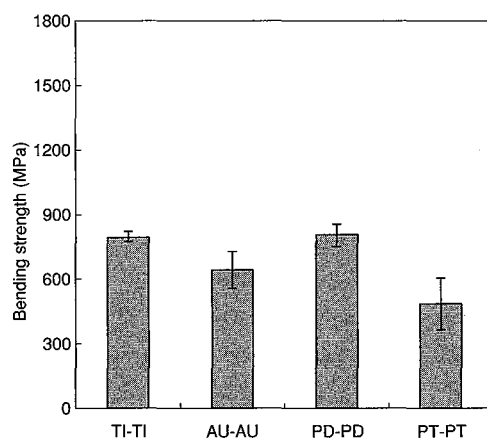


Fig.3 : Bending strength of laser welded test pieces (TI-TI, AU-AU, PD-PD and PT-PT)

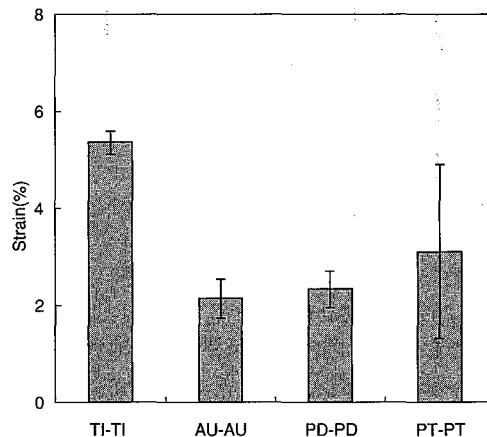


Fig.5 : Strain of laser welded test pieces (TI-TI, AU-AU, PD-PD and PT-PT)

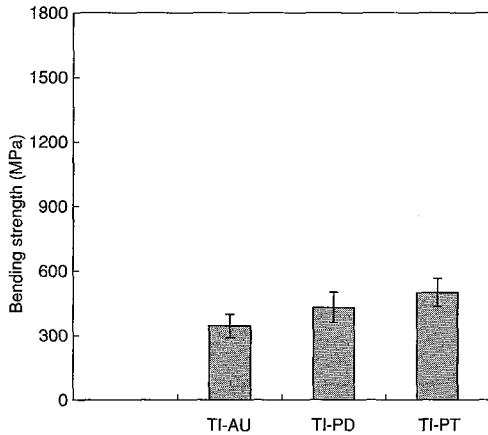


Fig.6 : Bending strength of laser welded test pieces (TI-AU, TI-PD and TI-PT)

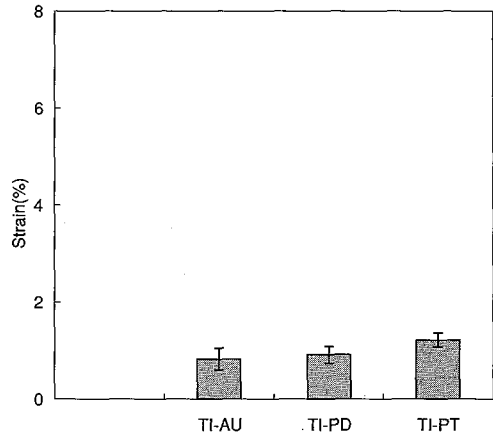


Fig.7 : Strain of laser welded test pieces (TI-AU, TI-PD and TI-PT)

AU-AU は $2.2 \pm 0.4\%$ であった。PD-PD は $2.4 \pm 0.4\%$ であり、PT-PT は $3.1 \pm 1.8\%$ であった。

ひずみ量は t 検定の結果、コントロールと比較して、すべての条件に有意差 ($p < 0.01$) が認められた。

3. 異種金属を溶接した試験片の曲げ試験

異種金属を溶接した試験片の場合、曲げ試験後のすべての試験片に破断が認められた。

異種金属を溶接した試験片の曲げ強さは Fig. 6 に示す。TI-AU の曲げ強さは 339.0 ± 50.8 MPa であり、TI-PD は 423.0 ± 70.3 MPa であった。

TI-PT は 492.9 ± 65.6 MPa であった。

異種金属を溶接した試験片のひずみ量は Fig. 7 に示す。TI-AU のひずみ量は $0.9 \pm 0.2\%$ であり、TI-PD は $0.9 \pm 0.2\%$ であった。TI-PT は $1.3 \pm 0.1\%$ であった。

これらの測定値について一元配置分散分析を行った結果を Table 4, 5 に示す。溶接する試験片の組み合わせが有意に、曲げ強さとひずみ量に影響を与える結果が得られた。

4. 溶接面積測定

溶接後に破断させた TI-TI 試験片の溶接形態

Table 4 : Analysis of variance for bending strength

Source	SS	DF	MS	F	P	
Bending strength	83129.484	2	41564.742	10.555	0.001	**
Error	70885.458	18	3938.081			
Total	154014.942	20				

SS : Sum of square
DF : Degree of freedom
MS : Mean square

F : F value
P : P value
* $p < 0.05$
** $p < 0.01$

Table 5 : Analysis of variance for strain

Source	SS	DF	MS	F	P	
Strain	0.623	2	0.311	9.528	0.002	**
Error	0.588	18	0.033			
Total	1.211	20				

SS : Sum of square
DF : Degree of freedom
MS : Mean square

F : F value
P : P value
* $p < 0.05$
** $p < 0.01$

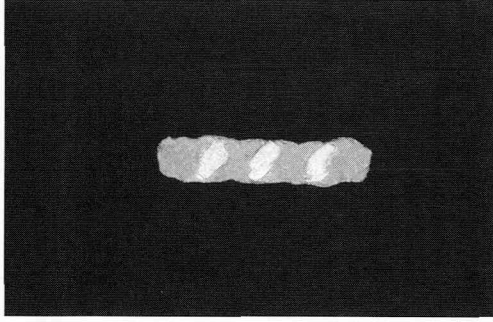


Fig.8 : Macro structure of laser welded TI-TI

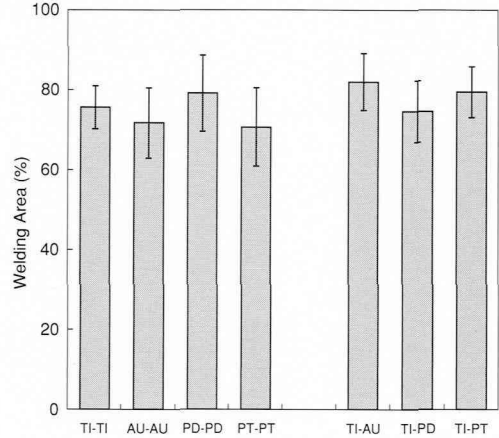


Fig.9 : Welding area

Table 6 : Analysis of variance for welding area

Source	SS	DF	MS	F	P
Welding Area	722.193	6	120.366	1.916	0.101
Error	2638.440	42	62.820		
Total	3360.633	48			

SS : Sum of square
 DF : Degree of freedom
 MS : Mean square

F : F value * p<0.05
 P : P value **p<0.01

を Fig. 8 に示す. このように溶接部と未溶接の部分が確認できる. これらをコンピュータ上で処理し, 溶接面積を算出した結果を, Fig. 9 に示す. 溶接面積の最も大きいのは TI-AU の81.8%であり, 最も小さい物は TI-PT の70.5%であった.

これらの測定値について一元配置分散分析を行った結果を Table 6 に示す. 溶接する試験片の組み合わせが, 溶接面積に影響を与える結果は得られなかった.

5. 硬さ試験

同種金属を溶接した試験片のビッカース硬さを Fig. 10, 12, 14および16に, 硬さ試験後の光学顕微鏡像を Fig. 11, 13, 15および17に示す. TI-TI 溶接部の硬さは204.9±17.5 Hvであり, 母材部は164.7±20.2 Hvであった. AU-AU 溶接部の硬さは204.4±5.7 Hvであり母材部は240.9±32.6 Hvであった. PD-PD 溶接部の硬さは196.3±5.7 Hvであり母材部は209.5±9.0 Hvであった. PT-PT 溶接部の硬さは150.4±4.9 Hvであり母材部は155.5±5.3 Hvであった.

異種金属を溶接した試験片のビッカース硬さを Fig. 18, 20および22に, 硬さ試験後の光学顕微鏡像を Fig. 19, 21および23に示す. TI-AU 溶接部の硬さは, 405.6±137.3 Hvであった. 母材部の TI 側は164.0±5.6 Hvであり, AU 側は238.9±36.3 Hvであった.

TI-PD 溶接部の硬さは, 338.7±51.2 Hvであった. 母材部の TI 側は167.2±7.9 Hvであり, PD 側は203.7±7.4 Hvであった.

TI-PT 溶接部の硬さは, 439.2±130.0 Hvであった. 母材部の TI 側は171.6±9.5 Hvであり, PT 側は161.3±13.7 Hvであった.

6. SEM 観察

同種金属を溶接した試験片の曲げ試験後の破断面の SEM 像を Fig. 24に示す. 異種金属を溶接した試験片の曲げ試験後の破断面の SEM 像を Fig. 25, 26および27に示す. 溶接部にはレーザー溶接時に出来たと考えられる気孔が多数認められた. また, 異種金属溶接の破断面は, 大きな貝殻状の脆性破壊を示す形状が認められた.

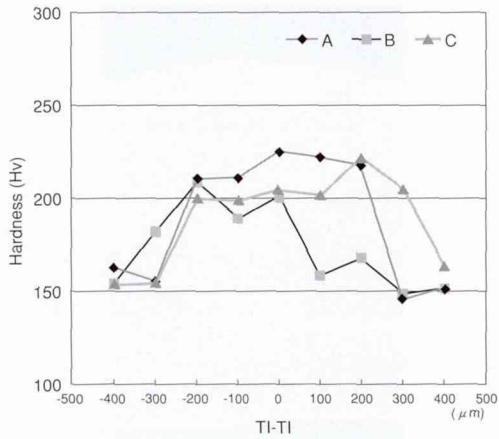


Fig.10 : Hardness of laser welded test pieces (TI-TI)

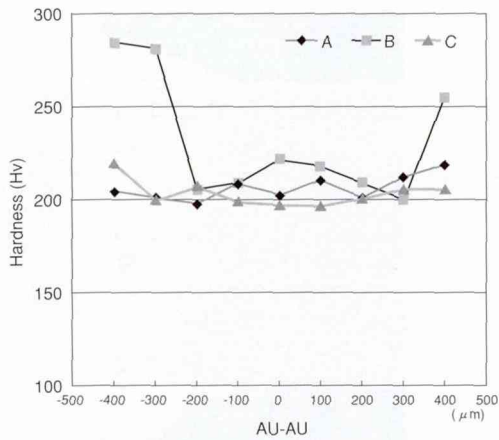


Fig.12 : Hardness of laser welded test pieces (AU-AU)

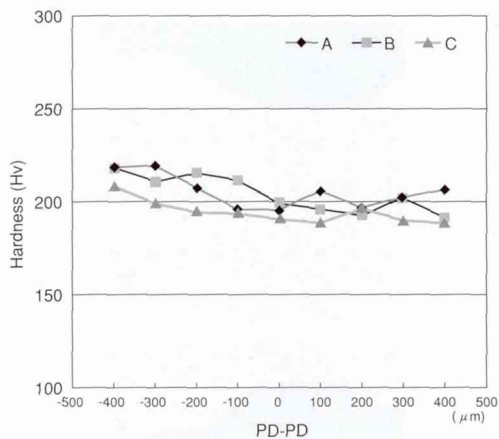


Fig.14 : Hardness of laser welded test pieces (PD-PD)

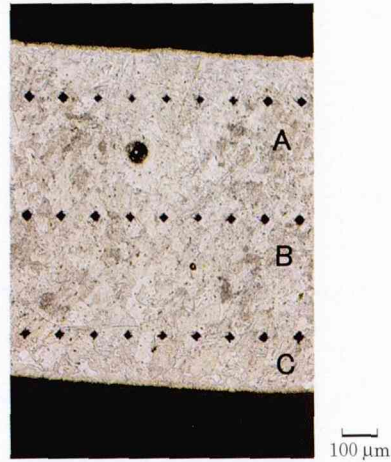


Fig.11 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (TI-TI)

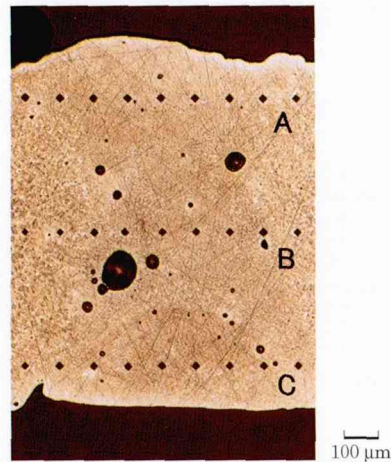


Fig.13 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (AU-AU)

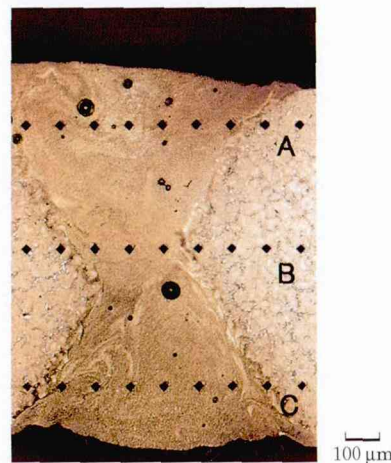


Fig.15 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (PD-PD)

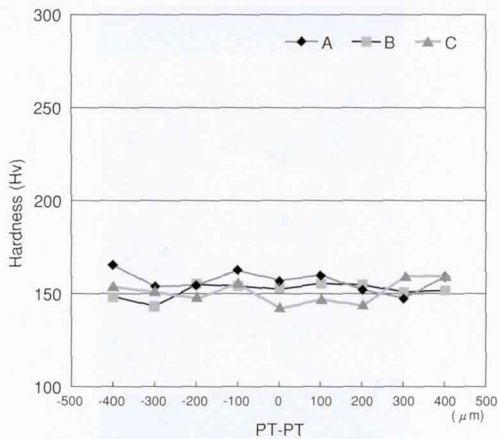


Fig.16 : Hardness of laser welded test pieces (PT-PT)

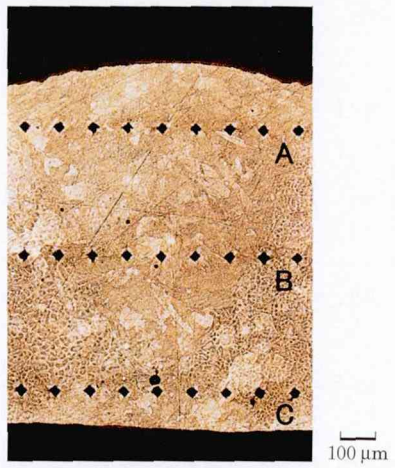


Fig.17 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (PT-PT)

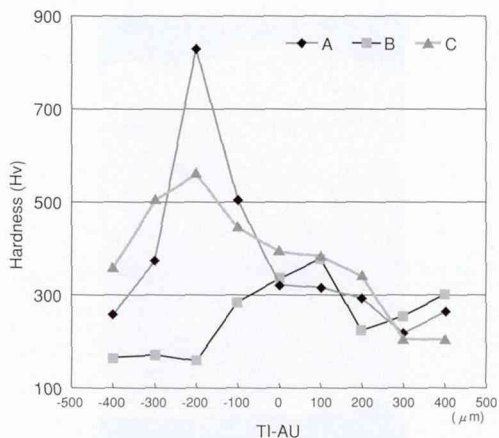


Fig.18 : Hardness of laser welded test pieces (TI-AU)

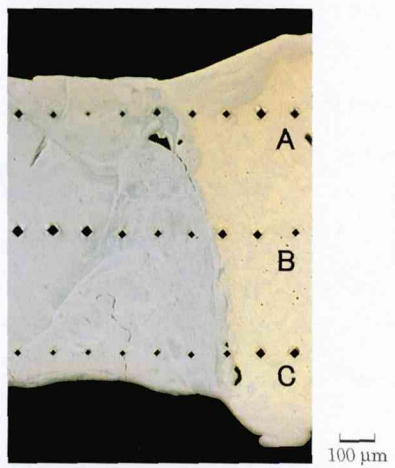


Fig.19 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (TI-AU)

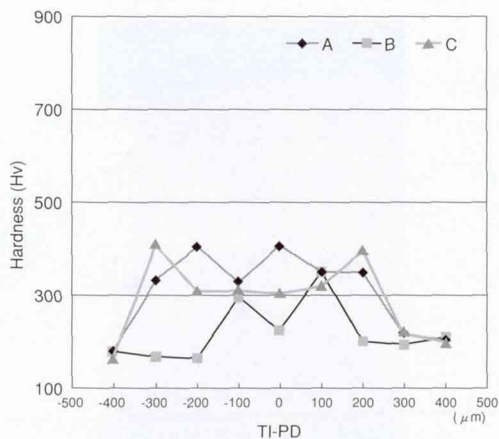


Fig.20 : Hardness of laser welded test pieces (TI-PD)

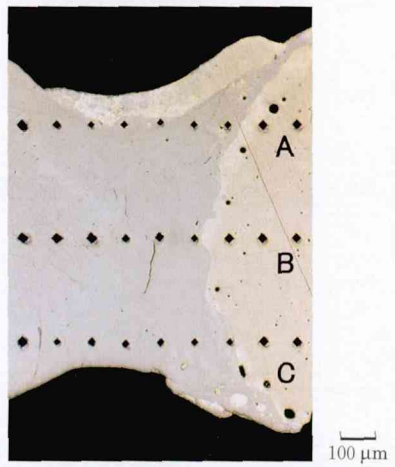


Fig.21 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (TI-PD)

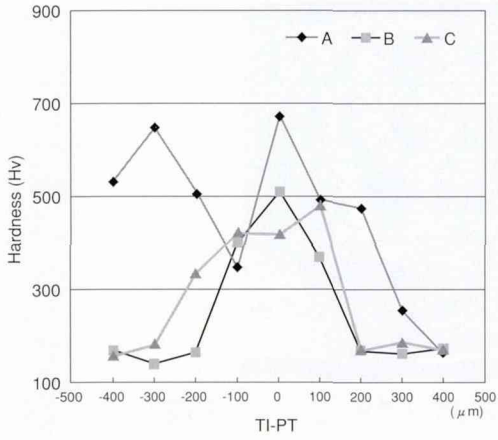


Fig.22 : Hardness of laser welded test pieces (TI-PT)

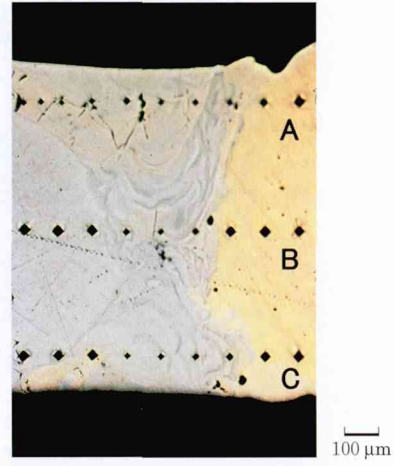


Fig.23 : Structure of a welded surface by a metallographic microscope (TI-PT)

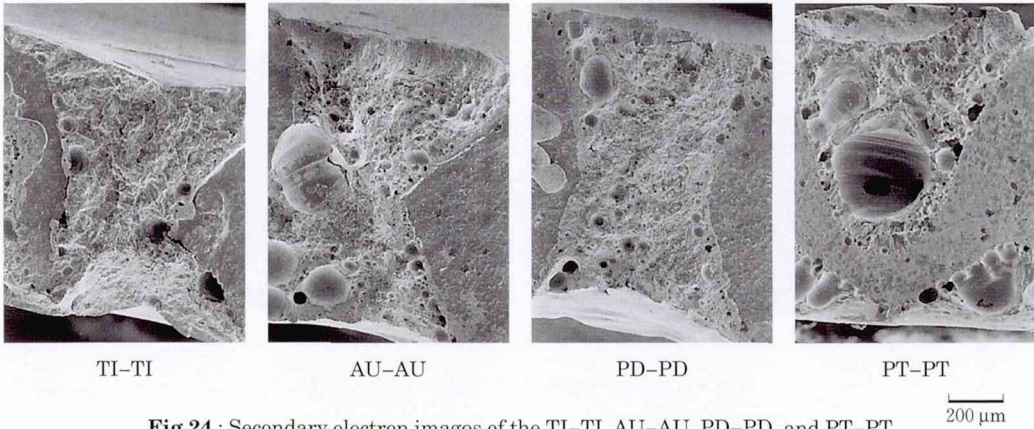


Fig.24 : Secondary electron images of the TI-TI, AU-AU, PD-PD, and PT-PT

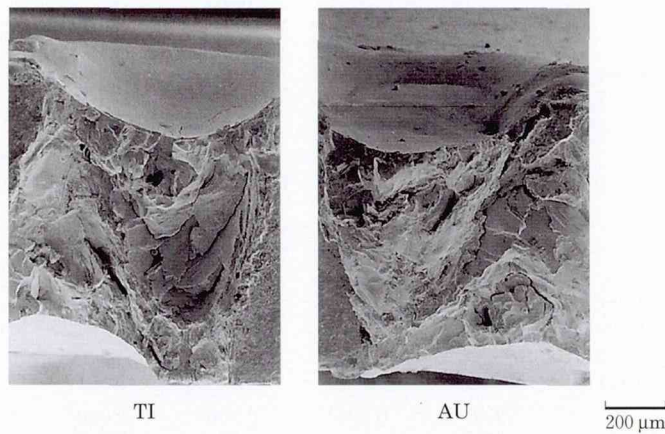


Fig.25 : Secondary electron images of the TI-AU

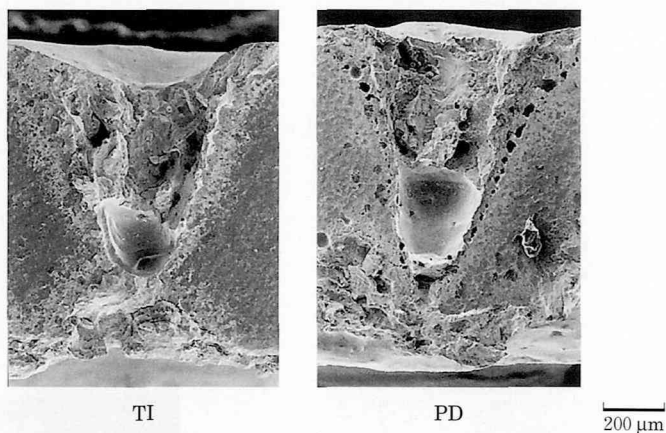


Fig.26 : Secondary electron images of the TI-PD

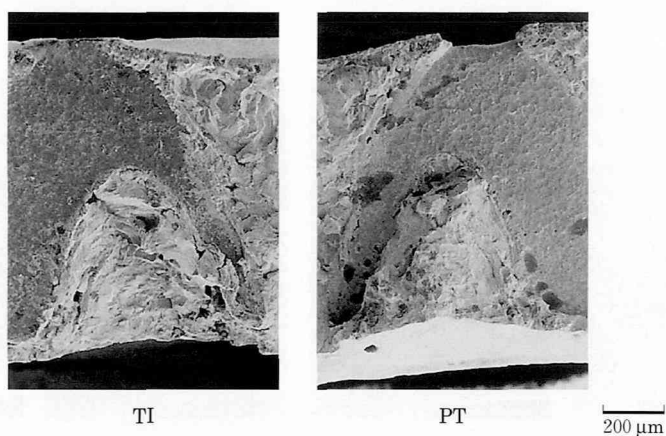


Fig.27 : Secondary electron images of the TI-PT

Table 7 : Released elements of after-immersion of 1% lactic acid

Cord	μg/l						
	Ti	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	Zn
TI-TI	0.397 (0.037)						
AU-AU		0.031 (0.017)	0.005 (0.002)	0.004 (0.001)	0.002 (0.001)	1.608 (0.256)	0.348 (0.030)
PD-PD		0.000 (0.000)	0.153 (0.052)		0.001 (0.000)	0.130 (0.051)	0.096 (0.036)
PT-PT		0.001 (0.001)	0.000 (0.001)	0.001 (0.001)	0.000 (0.000)	0.418 (0.206)	0.035 (0.002)
TI-AU	2.657 (1.106)	0.004 (0.006)	0.001 (0.002)	0.001 (0.001)	0.000 (0.001)	0.138 (0.071)	0.049 (0.024)
TI-PD	2.286 (0.341)	0.000 (0.000)	0.116 (0.077)		0.002 (0.001)	0.132 (0.082)	0.038 (0.022)
TI-PT	1.405 (0.270)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.000 (0.000)	0.010 (0.001)	0.005 (0.001)

()=SD

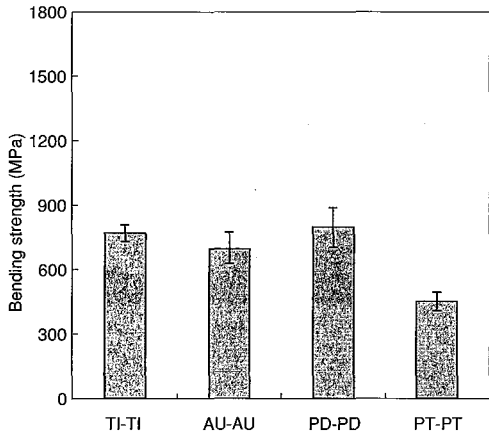


Fig.28 : Bending strength of a welded test pieces after dipping in 1% lactic acid at 37°C (TI-TI, AU-AU, PD-PD and PT-PT)

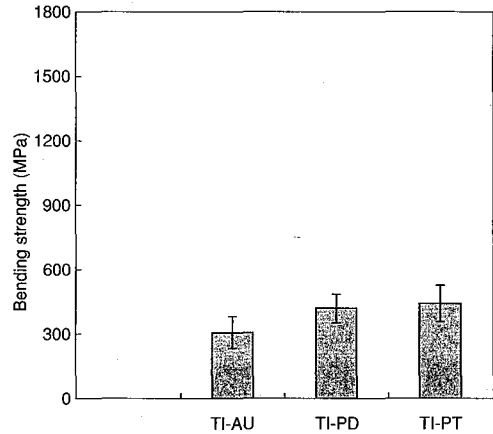


Fig.29 : Bending strength of a welded test pieces after dipping in 1% lactic acid at 37°C (TI-AU, TI-PD and TI-PT)

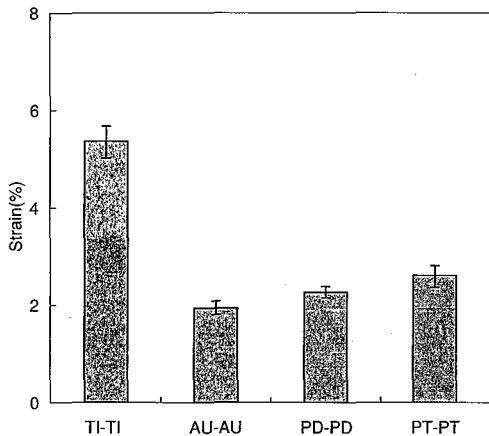


Fig.30 : Strain of a welded test pieces after dipping in 1% lactic acid at 37°C (TI-TI, AU-AU, PD-PD and PT-PT)

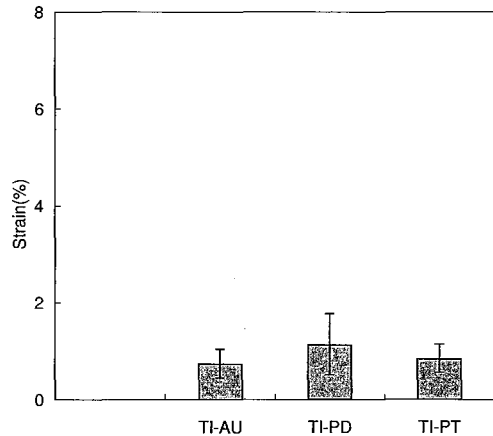


Fig.31 : Strain of a welded test pieces after dipping in 1% lactic acid at 37°C (TI-AU, TI-PD and TI-PT)

7. 浸漬試験

1%乳酸水溶液に各同種金属を溶接した試験片と、各異種金属を溶接した試験片を浸漬したときの溶出成分と溶出量を Table 7 に示す。TI-TI はTiの溶出が認められ、溶出量は0.4 μg/lであった。AU-AUはAu, Ag, Pt, Pd, Cu, Znの溶出が認められた。PD-PDはAg, Pd, Cu, Znの溶出が認められた。PT-PTはAu, Ag, Pt, Cu, Znの溶出が認められた。TI-AUはTi, Au, Ag, Pt, Pd, Cu, Znの溶出が認められ、Tiの溶出量は2.7 μg/lであった。TI-PDはTi, Ag, Pd, Cu, Znの溶出が認められ、Tiの溶出

量は2.3 μg/lであった。TI-PTはTi, Cu, Znの溶出が認められ、Tiの溶出量は1.4 μg/lであった。

1%乳酸水溶液に浸漬後の同種金属を溶接した試験片の曲げ強さは Fig. 28 に示す。TI-TIの曲げ強さは768.9 ± 39.3 MPaであり、AU-AUは702.0 ± 74.1 MPaであった。PD-PDは798.3 ± 91.0 MPaであり、PT-PTは456.6 ± 39.7 MPaであった。

曲げ強さはt検定の結果、未浸漬の溶接試験片と比較して、すべての条件に有意差は認められなかった。

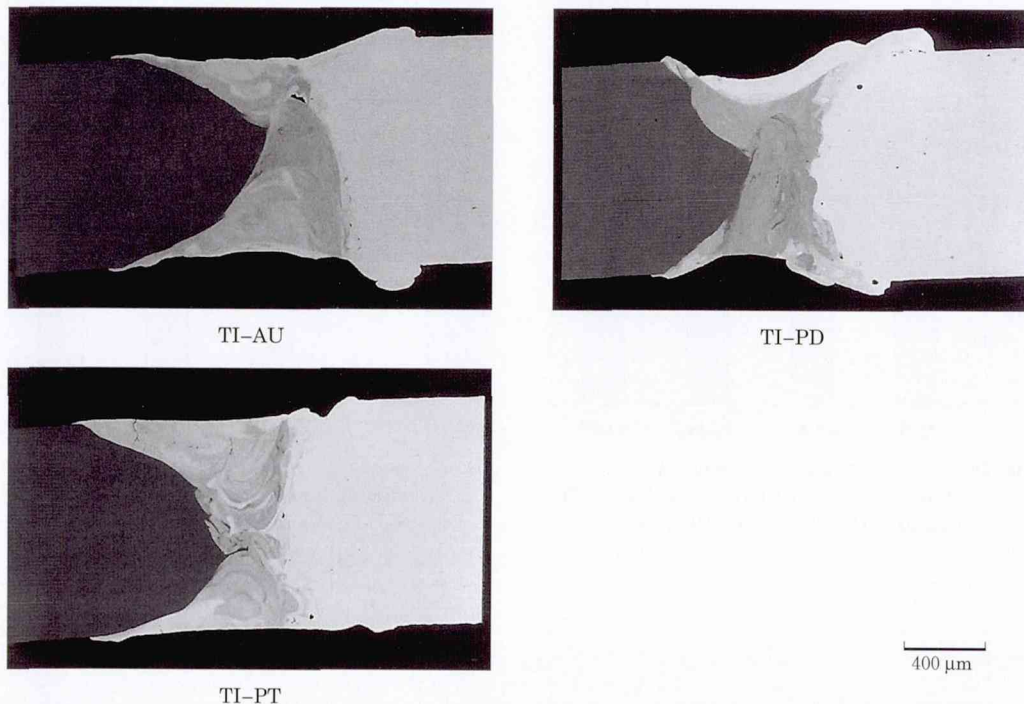


Fig.32 : Back-scattered electron images of the cross section of after-welded test piece (TI-AU, TI-PD and TI-PT)

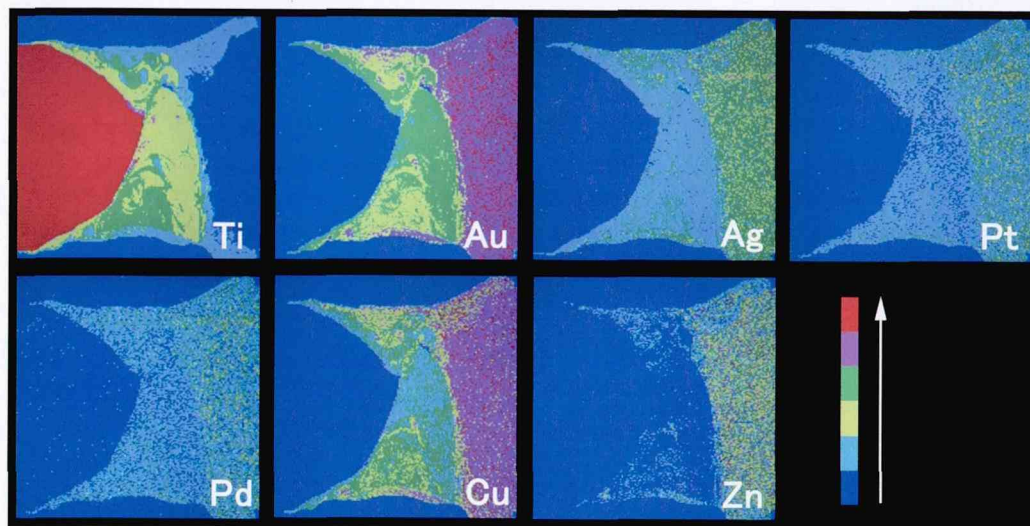


Fig.33 : Electron probe X-ray microanalysis of the distribution of element (TI-AU)

1%乳酸水溶液に浸漬後の異種金属を溶接した試験片の曲げ強さは Fig. 29 に示す。TI-AU の曲げ強さは 307.5 ± 75.4 MPa であり、TI-PD は 418.9 ± 67.9 MPa であった。TI-PT は 439.2 ± 83.9 MPa であった。

曲げ強さは t 検定の結果、未浸漬の溶接試験片と比較して、すべての条件に有意差は認められなかった。

1%乳酸水溶液に浸漬後の同種金属を溶接した試験片のひずみ量は Fig. 30 に示す。TI-TI のひ

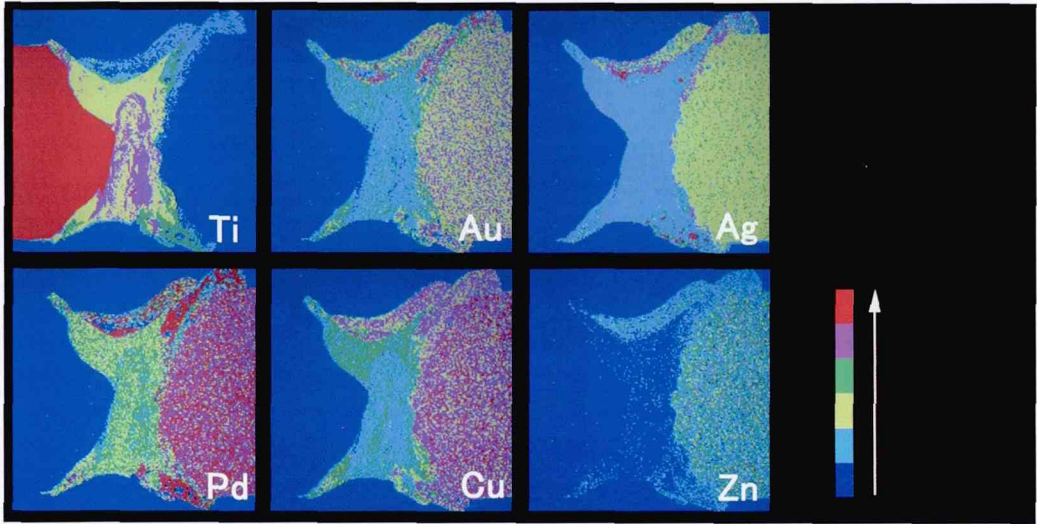


Fig.34 : Electron probe X-ray microanalysis of the distribution of element (TI-PD)

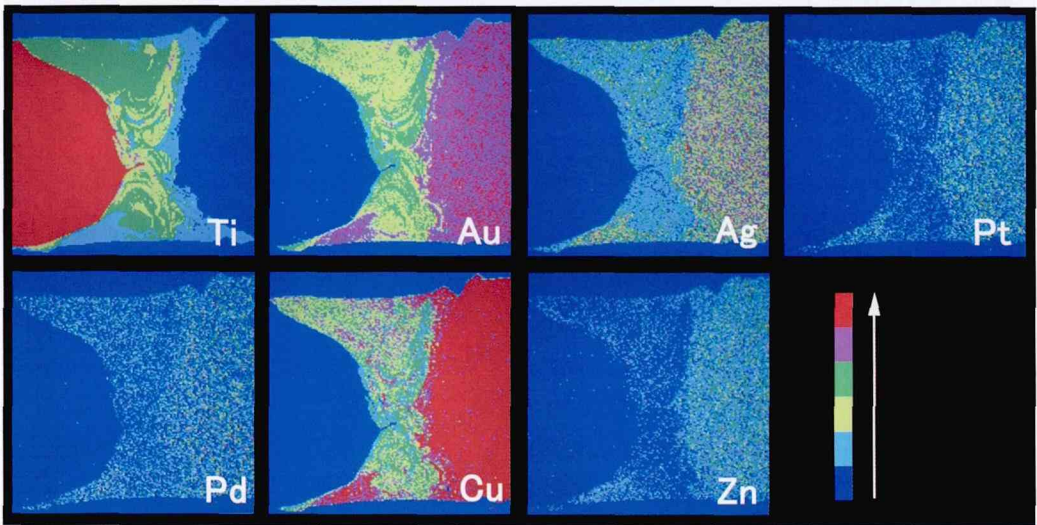


Fig.35 : Electron probe X-ray microanalysis of the distribution of element (TI-PT)

Table 8 : Quantitative analysis of elements of laser welded test pieces

Cord	w%						
	Ti	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	Zn
TI-AU	45.225 (5.31)	42.501 (3.70)	3.263 (0.53)	0.510 (0.10)	1.577 (0.18)	5.083 (0.64)	0.105 (0.04)
TI-PD	73.777 (3.69)	3.737 (0.37)	10.130 (1.70)		6.559 (0.49)	3.808 (0.56)	0.113 (0.04)
TI-PT	33.063 (9.02)	46.703 (5.99)	5.113 (1.10)	2.962 (0.40)	2.245 (0.35)	7.665 (1.31)	0.498 (0.20)

() =SD

ずみ量は $5.3 \pm 0.3\%$ であり、AU-AUは $1.9 \pm 0.1\%$ であった。PD-PDは $2.2 \pm 0.1\%$ であり、PT-PTは $2.6 \pm 0.2\%$ であった。

ひずみ量はt検定の結果、未浸漬の溶接試験片と比較して、すべての条件に有意差は認められなかった。

1%乳酸水溶液に浸漬後の異種金属を溶接した試験片のひずみ量はFig. 31に示す。TI-AUのひずみ量は $0.7 \pm 0.3\%$ でありTI-PDは $1.1 \pm 0.6\%$ であった。TI-PTは $0.9 \pm 0.3\%$ であった。

ひずみ量はt検定の結果、未浸漬の溶接試験片と比較して、TI-PTに有意差 ($p < 0.01$) が認められた。

8. 元素分析

異種金属を溶接した試験片の電子反射像をFig. 32に、マッピング像をFig. 33, 34および35に示す。溶接部は各元素が拡散しているが、いずれの組み合わせも溶接部は各元素が層状に混ざり合っている事が確認された。

異種金属を溶接した試験片の溶接部の定量分析の結果をTable 8に示す。TI-AUのTiは $45.2 \pm 5.3\%$ であり、Auは $42.5 \pm 3.7\%$ であった。Agは $3.3 \pm 0.5\%$ であり、Cuは $5.1 \pm 0.6\%$ であった。TI-PDのTiは $73.8 \pm 3.7\%$ であり、Auは $3.7 \pm 0.4\%$ であった。Agは $10.1 \pm 1.7\%$ であり、Cuは $3.8 \pm 0.6\%$ であった。TI-PTのTiは $33.1 \pm 9.0\%$ であり、Auは $46.7 \pm 6.0\%$ であった。Agは $5.1 \pm 1.1\%$ であり、Cuは $7.7 \pm 1.3\%$ であった。

考 察

チタンは特に生体親和性に優れた歯科材料として期待されている。しかし鑄造にてチタン製補綴物を作製した場合、酸素、窒素の固溶等によって機械的性質が変化し、チタン本来の優れた性質が失われる場合が多くある。現在、圧延加工や切削加工等のさまざまな加工法が研究されており、鑄造による欠陥やガス吸収等がないため、これらの加工法はこれからの主流となると考えられる¹⁰⁻¹²。そこで本実験の臨床的意義は、研削加工などにより作製したチタン製補綴物に歯科用貴金属合金の接合することを目的として行い、材料に加工材のチタンを選択した。

溶接強さの評価として、さまざまな試験方法が

ある。口腔内では接合した補綴物に働く荷重は多様であるが、曲げ荷重が働く部位が主であると考えられる。そこで曲げ試験を行い、チタンと歯科用貴金属合金の異種金属溶接の臨床応用の可能性について検討した。

レーザー溶接は溶接機のパラメータの設定、溶接方法、金属の表面処理などが影響し、レーザー溶接を難しいものとしている³²。チタンの試験片を用いてパラメータの設定を行った場合、低出力で、スポット径が大きく、パルス幅が長くなるパラメータ条件では、表面に酸化による変色が認められた。したがって今回の実験では溶接深さが条件を満たしていても、酸化する条件については除外し、Table 2に示す条件にて溶接した。溶接方法は突合せ中央部に設定し、溶接径を重ね溶接する方法が用いられる。異種金属間溶接の場合、杉山ら³³は突合せ中央部に溶接せず、貴金属側に75%ずらし照射する方法を推奨している。しかしこの方法は熟練を要し、かえって溶接不十分になる可能性があると考えられる。また鏡面研磨された金合金は、表面反射率が大きく、レーザー光が材料表面で吸収されにくいいためエネルギーが減退し十分な溶解が得られない³⁵。溶接径を重ねる方法では、溶接された部位が鏡面となり、サンドブラスト面との反射率の差によって溶接不十分になる事も考えられる。これらの理由より今回の溶接方法は、溶接径を重ねない方法を採用し、溶接の照準を突合せた界面中央部に設定した。

同種金属のレーザー溶接は、溶接部の変形が少なく、母材である被溶接材と同程度の接合強さが得られ、溶接部の間に電位差がなく腐食、変色が生じにくい接合方法とされている^{31,35}。今回の実験にて同種金属溶接の曲げ強さは、PD-PDが最も高い値を示した。一方、ひずみ量はTI-TIが最も高い値を示した。

各溶接試験片は未溶接のコントロールに対し、曲げ強さ、ひずみ量が低い値となった。この原因としては、溶接することによって、断面積が減少することが考えられた。レーザー溶接の溶接形態は逆円錐形の状態となり、未溶接部を生じやすい。今回は溶接径を重ねない方法のため、未溶接部が多く、各条件の溶接面積は断面積の75%程度となった。その結果、正確な断面積が算出できず、曲げ強さ、ひずみ量が低い値となった。

硬さ試験の結果、AU-AU、PD-PD、PT-PTの溶接部の硬さは、母材の硬さよりも値が小さくなった。南里²⁸⁾、柿本²⁹⁾の報告にあるように、レーザー溶接により溶接部の金属は急速に融解し冷却され、溶体化処理された母材と同様の硬さになったことも、曲げ試験の結果に影響したと考えられる。

一方、TI-TIは溶接面積が低下したのにもかかわらず、曲げ強さに有意差が認められなかった。これはチタンの酸化により機械的性質が変化した事が原因であると考えられた。チタンは加熱すると高温活性が激しいので酸素や窒素が固溶され機械的性質が変化する。アルゴンガス流出下でもチタンの高温活性は大きく、チタンと酸素との反応は窒素よりも早く250℃以上では優先的に酸化が起り、固溶度は窒素より酸素の方が大きい³⁰⁾。チタンは酸素を固溶することにより、硬さ、曲げ強さは大きくなり、伸びは小さくなる事が報告されている⁴⁾。硬さ試験の結果、TI-TI溶接部の硬さは、酸化により母材の硬さよりも値が大きくなり、伊藤²⁰⁾、Roggensackら²³⁾の報告と一致している。

異種金属のレーザー溶接は異なる母材との合金化によって接合される。合金の金属特性によっては安定した接合が得られない場合がある。また溶接する際に金属の表面反射率の違い、熱伝導率、比熱などのさまざまな条件が影響する。今回の実験にて異種金属溶接は曲げ強さ、ひずみ量共にTI-PTの組み合わせが最も高い値を示した。

本来チタン溶接のパラメータでは出力が低いため、ビーム吸収量の小さい歯科用合金を溶接するために十分な溶解が生じない。したがってチタンとの異種金属間接合でのレーザー溶接では、照射を行うとビーム吸収量の大きいチタンが最初に溶解し、その熱量により熱伝導率の大きい歯科用貴金属合金が融解し接合される。そのため、熱容量の大きい歯科用貴金属合金が沸騰し、溶接部に空隙が生じるために、接合面積は大きく減少する場合がある。今回の実験でも溶接時に溶け込み深さが深くなり、貫通した場合などがあることから過熱による金属への影響もあると考えられた。

チタンに対するAu、Cu、Ag、Pd等の元素は、 β 領域を拡散する β 安定化元素であり、 β 相から α 相と金属間化合物の2相の組織を形成し、共析

反応を示す β -eutectoidタイプとされている^{4,37)}。またTi-Au、Ti-Cu、Ti-Agの2元系合金は金属間化合物をつくり、金属間化合物は普通の金属や合金にはない特異性を持ち、一般的に硬く脆い性質を持っている^{38,39)}。

硬さ試験の結果、溶接部の硬さは左右の母材と比較して硬くなっており、最も高い値はTI-AUの829 Hvであり、測定部位によりさまざまであった。

定量分析の結果、溶接部の元素濃度からTi₃Auの金属間化合物の存在が推測できる。そのため同種金属溶接よりも曲げ強さ、ひずみ量が低い値となったと考えられる。これらの結果から金属間化合物の形成は、溶接した試験片の機械的性質を変化させるために好ましくないと考えられた。

光学顕微鏡像から溶接部は複雑な組織を示しており、溶接部にはクラックや空隙などの溶接欠陥が確認された。クラックは融解した合金が冷却時に急速に収縮したために内部応力が生じ、 α チタンと金属間化合物の脆化部位に発生したと考えられる。またレーザー溶接は瞬時に融解冷却される結果、完全な合金になる時間がないため、さまざまな合金組成となっている。マッピング像からも異種金属溶接の溶接部は、元素分布濃度が不均一で、部位により異なっている事より、一部合金化していると考えられる部分や全く合金化されず不均一になっている部分が確認できる。これらの不均一な合金部の機械的性質の違いが、曲げ強さにも影響したと考えられる。またクラックが荷重により急速に成長し、脆性破壊が起こったと推測された。

破断面のSEM観察の結果、破断面にはさまざまな大きさの空隙や溶接欠陥、クラックが確認された。同種金属を溶接した試験片は曲げ試験によって破断しないために、便宜的に破断させ比較を行った。破断面は小さなディンプル状の延性破壊を示す形状であった。SEM観察において同種金属溶接の場合にもクラックが認められたが、光学顕微鏡像には確認できないため、便宜的に破壊したときに発生したものであると考えられる。異種金属溶接の破断面は大きな貝殻状、もしくは層板状の脆性破壊を示す形状が認められた。溶接部に多く認められた内面が滑らかな空隙は、溶接機チャンバー内の空気やアルゴンガスの吹き付け

が融解時に巻き込まれたものが、凝固時に取り残されたものと考えられる^{20,21}。異種金属溶接の場合、歯科用貴金属合金側の溶接部と母材との境界部に、多数の連続に並んだ空隙が認められた。これらは溶接時の過熱による沸騰が影響したのではないかと推測される。

チタンは広範囲の不動態領域を有するため口腔内で良好な耐食性を示す³⁹。しかし、チタンと電位差の大きい歯科用貴金属系合金とがガルバニック電池を形成した場合、電極電位が卑であるTiが溶出する。インプラント材としてのチタンと上部構造物の腐食の研究では、チタンと歯科貴金属合金の間には隙間腐食や孔食は生じにくく、腐食の可能性は低いとの報告もある⁴⁰。一方、チタンと合金の接触によりTiがイオン化する可能性があるとの報告がある^{41,42}。

1%乳酸中に30日間浸漬試験を行った結果、異種金属溶接のTiの溶出量は、同種金属溶接と比較してTiの溶出量が3~6倍以上増加した。

Imuroら⁴³は1%乳酸中にてチタンと合金、金銀パラジウム合金と接触させた場合、微量であったが本実験と同様、Tiの溶出が増加すると報告している。一方、小池ら⁴⁴の報告では1%乳酸中でチタンと合金、金銀パラジウム合金と接触させた場合、チタン単体の場合よりもTiの溶出が減少すると報告している。

金属の腐食は浸漬する溶液の種類、pH値、溶接部と母材の表面あらさなどにより進行するとされている⁴⁵。今回の実験では単なる接触ではなく、溶接された試験片であり、溶接による加工ひずみが生じている部分と、母材のひずみのない部分とでは電位差が生じる。異種金属溶接で認められたクラックは、隙間腐食を誘発すると考えられる。特に溶接部は均一な合金組成となっていないため腐食しやすく、その結果Tiの溶出量が増加したと考えられた。

Fotiら⁴⁶の動物実験において、上部構造を合金としたチタン製インプラントの場合、Tiが溶出しインプラント周囲の骨中に拡散する報告もある。チタンは生体親和性の優れた金属材料であるが、近年ではアレルギーの感作が疑われる症例も報告されており⁴⁷、これらの問題は十分検討する必要がある。

1%乳酸中に浸漬し、溶出量を測定した後の試

験片について曲げ試験を行った。これは実際の臨床を考え、腐食による材料の劣化が起った場合を考慮したものである。実験の結果、未浸漬の曲げ試験と比較して、曲げ強さに有意差は認められなかった。ひずみ量はTI-PTの組み合わせにおいて浸漬試験片が小さく認められた。

山岸²⁰はレーザー溶接したチタンを1%乳酸および生理食塩水に1, 3, 6ヶ月間浸漬を行った結果、統計学的に有意差はないが、経時的に引張り強さ、伸びの値が減少傾向にある事を報告している。今回の期間は30日であったが、異種金属溶接の場合も長期浸漬により材料の劣化する可能性があると考えられた。

本実験の結果より、チタンと歯科用貴金属合金のレーザー溶接による接合法は、臨床的に有用であることが判明した。しかしながら、クラックや空隙の存在、成分の不均一な合金化やTi溶出量の増加などの問題があり、今後溶接部の繰り返し荷重における疲労や長期浸漬時の溶出量などについても検討する必要がある事が示唆された。

結 論

チタンは生体親和性に優れ、歯科インプラント材料や歯科補綴材料として好ましい材料の一つである。

現在、チタンの接合法としてレーザー溶接が報告されているが、チタンが今後ますます補綴物の金属材料として利用が多くなると、チタンと異種金属の接合も考えなければならない。しかしチタンと異種金属の接合を行うことは合金化した接合部の腐食や元素の溶出など様々な問題が発生し、チタン本来の優れた性質を損なうことが考えられる。またチタンと異種金属のレーザー溶接については溶接技法が確立されておらず、接合不良になる場合もある。

本実験では、チタンと歯科用貴金属合金のレーザー溶接の可能性について、溶接後の曲げ強さ、ひずみ量、硬さ、そして溶出について種々検討した結果、以下の結論が得られた。

1. 同種金属溶接の曲げ強さは、溶接を行わなかった曲げ強さと比較して、TI以外は値が低くなった。
2. 同種金属溶接のひずみ量は、溶接を行わなかったひずみ量と比較して、値が低くなった。

3. 同種金属溶接の溶接部の硬さは、母材部の硬さと比較して、TI-TIは高い値となる傾向があり、それ以外は低い値となる傾向があった。
4. チタンと異種金属溶接の曲げ強さとひずみ量は、同種金属溶接の曲げ強さとひずみ量と比較して、低い値となった。
5. チタンと異種金属溶接の溶接部の硬さは、母材部の硬さと比較して、すべて高い値となる傾向があった。
6. レーザー溶接後の破断面のSEM像は、溶接時に発生したと思われる空隙が多く認められた。また、チタンと異種金属溶接の破断面には、脆性材料を思わせる破断像であった。
7. 1%乳酸水溶液中でのチタンと異種金属溶接のTiの溶出量は、同種金属溶接の溶出と比較して高い値となった。
8. 1%乳酸水溶液浸漬試験後の曲げ強さは、浸漬前の曲げ強さと比較して、同種金属溶接、チタンと異種金属溶接すべて有意差は認められなかった。
9. 1%乳酸水溶液浸漬試験後のひずみ量は、浸漬前の曲げ強さと比較して、TI-PTのみが小さくなった。

謝 辞

稿を終えるにあたり、懇切なるご指導、ご校閲を頂きました松本歯科大学歯科理工学講座伊藤充雄教授、ならびに明海大学歯学部歯科材料学講座中島裕教授に感謝の意を表します。また本論文の推考のため特別にご配慮をいただきました明海大学歯学部歯科材料学講座日比野靖講師に心よりお礼申し上げます。

なお本研究の一部は、平成13~14年度文部科学省科学研究費補助金(課題番号:50288370)の補助により行った。

本論文の要旨は、第50回松本歯科大学学会総会(2000年7月1日,塩尻),第36回日本歯科理工学会学術講演会(2000年10月14日,岡山),第51回松本歯科大学学会例会(2000年12月2日,塩尻),30th Annual Meeting of the AADR(2001年3月10日,シカゴ)において発表した。

参 考 文 献

- 1) 「金属チタンとその応用」編集委員会編(1983) 金属チタンとその応用,初版,16-74,日刊工業新聞社,東京。
- 2) 埴 隆夫,太田 守(1991) チタンの生体適合性. 金属 **61**(12):16-21.
- 3) 鈴木敏之,森口康夫(1995) チタンのおはなし,初版,77-165,日本規格協会,東京。
- 4) 三浦雅四,井田一夫編(1998) チタンの歯科利用,初版,11-93,クインテッセンス出版,東京。
- 5) 日本チタン協会編(1992) チタンの加工技術,初版,101-72,日刊工業新聞社,東京。
- 6) 金 聖泰,小田 豊,住井俊夫(1994) 歯科チタン鑄造システムの評価に関する研究鑄造性と鑄造体の機械的性質について. 歯科学報 **94**:845-58.
- 7) 都賀谷紀広,川村隆行,井田一夫,藪上雅彦,有馬立人(1983) チタン鑄造用マグネシア系埋没材の硬化促進方法の検討. 歯材器 **2**:777-82.
- 8) 宮崎 隆,谷 由美子,鈴木 暎,宮治俊幸(1987) カルシア(CaO)の歯科用鑄型材への適用に関する基礎的研究. 歯材器 **6**:334-9.
- 9) 西村文夫,亙理文夫,中村英雄,福本良平,森田直久(1990) ジルコニア基埋没材による中・小型チタン鑄造体の鑄造精度と鑄造収縮率. 歯材器 **9**:850-7.
- 10) 村上 仁(1989) チタン系金属床製作における超塑性成形法の検討. 愛知院大歯誌 **27**:61-81.
- 11) 山岸利夫,孔 泰寛,伊藤充雄,小幡明彦,出口敏雄,林 春二,五十嵐順正(1995) 金属粉末射出成形により製作したチタン焼結体について. 歯材器 **14**:399-405.
- 12) 荘村泰治,高橋純造(1994) 歯科補綴物のCAD/CAM製作法-クラウンのCAMによる製作-. 歯材器 **13**:61-6.
- 13) 三浦雅四,桜井 実(1956) 歯科用チタニウム及びジルコニウム合金の研究(第6報)純チタニウムろう接用の銀ろうとフラックスについて. 歯材研報 **1**:34-40.
- 14) 三浦雅四,桜井 実(1956) 歯科用チタニウム及びジルコニウム合金の研究(第7報)チタニウムの大気ろう接について. 歯材研報 **1**:41-7.
- 15) 大川昭治,近藤清一郎,埴 隆夫,菅原 敏,亙理文夫(1994) KHF_2 -LiF-NaCl-KCl系のチタンろう付用フラックス. 歯材器 **13**:501-8.
- 16) 菊地久二,沈 凌,湯田雅士,松平修一,西山寛(1995) チタンのろう付に関する研究第1報市販ろう材の組成とろう付引強さについて. 歯材器 **14**:213-8.
- 17) 嶋田潤一(1991) 赤外線ろう付器を用いたチタ

- ンおよびチタン合金のろう付に関する研究. 歯材器 **10** : 362-75.
- 18) 小林幸隆, 宮崎 隆, 李 元植 (1996) 白金系ろうによるチタンの赤外線加熱ろう付けに関する研究. 歯材器 **15** : 454-8.
 - 19) 小田 豊 (1994) チタンおよびチタン合金の銀付け強度に及ぼす腐食の影響. 歯科技工 **22** : 61-5.
 - 20) 伊藤充雄 (1994) チタンのレーザー溶接. DE **111** : 5-7.
 - 21) 山岸利夫, 伊藤充雄, 増原栄一 (1991) チタンおよび歯科用合金のレーザー溶接に関する研究 第1報チタン溶接後の機械的性質に関して. 歯材器 **10** : 763-72.
 - 22) 山岸利夫 (1994) チタンのレーザー溶接に関する基礎的研究. 岐阜学誌 **21** : 279-308.
 - 23) Roggensack M, Walter MH and Boning KW (1993) Studies on laser- and plasma-welded titanium. Dent Mater **9** : 104-7.
 - 24) Watanabe I, Liu J and Atsuta M (2001) Effect of Heat Treatments on Mechanical Strength of Laser-welded Equi-atomic AuCu-6 at% Ga Alloy. J Dent Res **80** : 1813-7.
 - 25) 安永暢男 (1992) レーザーが変える加工技術, 海文堂出版社, 初版, 1-59, 東京.
 - 26) Gordon TE and Smith DL (1970) Laser welding of Prostheses-an initial report. J Pros Dent **24** : 472-6.
 - 27) Smith DL, Burnett AP and Gordon TE (1972) Laser welding of gold alloys. J Dent Res **51** : 161-7.
 - 28) 南里濠仁 (1974) 加工用レーザーの歯科補綴への応用 第1報レーザー溶接の基礎的研究. 補綴誌 **17** : 524-9.
 - 29) 柿本和俊 (1987) 金銀パラジウム合金のレーザー溶接に関する基礎的研究 第2報 機械的性質と熱処理. 補綴誌 **32** : 62-73.
 - 30) 梶原俊一, 辻村 亭 (1996) レーザー溶接機“デントラルレーザー DL2000”の技工操作上の有効性と合理化効果. 歯科技工 **24** : 1423-32.
 - 31) 橋本弘一, 野口八九重, 高橋重雄 (編) (1990) 標準歯科理工学, 初版, 147-154, 医学書院, 東京.
 - 32) 篠崎照泰, 都賀谷紀宏, 末瀬一彦 (2000) 歯科レーザー溶接. 日本歯技 **3** : 1-8.
 - 33) 奥野 攻, 飯島一法 (1997) 鑄造チタン床および超塑性チタン床への合金金クラスプの接合法に関する理工学適考察. 歯科技工 **25** : 826-30.
 - 34) 飯島一法, 高田雄京, 奥野 攻 (1998) チタンに対する合金の赤外線加熱融接挙動. 歯材器 **7** : 29-40.
 - 35) 杉山雅一, 白石大典, 中島清史, 八巻由貴夫, 秋山公男, 小野寺保夫 (2001) メタルに熟知により進化する歯科技工用レーザー溶接と拡大する臨床応用 (前編). 歯科技工 **29** : 877-97.
 - 36) 亙理文夫, 中村英雄 (1993) 歯科応用を目的とした進入型合金元素によるチタンの熱処理固溶硬化I. ビッカース硬さへの効果. 歯材器 **12** : 84-92.
 - 37) 古原 忠, 牧 正志 (1996) TiおよびTi合金の相変態. 金属 **66**(4) : 11-20.
 - 38) 山口正治, 馬越佑吉 (1984) 金属間化合物, 初版, 1-29, 日刊工業新聞社, 東京.
 - 39) 長崎誠三, 平林 眞 (2001) 二元系合金状態図集, 初版, 19-142, アグネ技術センター, 東京.
 - 40) Reclaru L and Meyer JM (1994) Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. J Dent **22** : 159-68.
 - 41) Venugopalan R and Lucas LC (1998) Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. Dent Mater **14** : 165-72.
 - 42) 橋本明彦, 草刈 玄, 木暮城二, 小林康子, 佐々木太郎 (2000) 純チタン鑄造体の異種金属接触時におけるイオン化の可能性. 補綴誌 **44** : 198-207.
 - 43) Iimuro FT, Yoneyama T and Okuno O (1993) Corrosion of coupled metals in a dental magnetic attachment system. Dent Mater J **12** : 136-44.
 - 44) 小池真理, 中村 茂, 藤井弘之 (1997) 浸漬試験によるチタン溶出の評価. 補綴誌 **41** : 675-9.
 - 45) 土井英暉, 武田昭二 (1990) 非貴金属系合金の溶出に対する浸漬条件の影響. 歯材器 **9** : 375-86.
 - 46) Foti B, Tavitian P, Tosello A, Bonfil JJ and Franquin JC (1999) Polymetallism and osseointegration in oral implantology : pilot study on primate. J Oral Rehabil **26** : 495-502.
 - 47) 藤井弘之, 中村 茂, 小池真理, 寺野元博, 藤原 勲, 大安 努, 浪越建男 (1997) 金属アレルギー-歯科臨床の立場から-. DE **120** : 1-5.