

# 歯科金属補強材料のブラスト表面および溶射皮膜の 活性化に関する研究

Research in activation of blasted surface and sprayed coating of  
now in use dentistry metal prosthetics material

馬 込 正 勝      小 川 清 六      岡 純一郎  
Masakatsu Magome      Seiroku Ogawa      Junichiro Oka

For the purpose of estimating the surface activity of alumina blasted Ni-Cr alloy, Co-Cr alloy and sprayed coating, we determined their electrode potential v. s. S. C. E in aerated 3% NaCl under the conditions such as ; pH6, temperature 25°C.

The results obtained were as follows ;

- (1) The electrode potential of unblasted Ni-Cr alloy and Co-Cr alloy surface was about -148mV and -161mV.
- (2) The electrode potential of blasted Ni-Cr alloy and Co-Cr alloy surface under the standard blasting conditions such as ; (time ; 30sec, angle ; 90° ,distance ; 50mm, airpressure ; 0.5Mpa, alumina ; 30 μ m, nozzle diameter ; 1.7mm) was Ni-Cr alloy -204mV and Co-Cr alloy -183mV.
- (3) By changing of blasting time from 15sec to 60sec, electrode potential was decreased at the Ni-Cr alloy -10mV, and Co-Cr alloy -11mV.
- (4) By changing of blasting distance from 30mm to 70mm, electrode potential was decreased at the Ni-Cr alloy -18mV and Co-Cr alloy -9mV.
- (5) By changing the blasting air pressure from 0.3Mpa to 0.6Mpa, electrode potential was decreased at the Ni-Cr alloy -11mV and Co-Cr alloy -6mV.
- (6) By changing of blasting angle from 30° to 90° ,electrode potential was decreased at the Ni-Cr alloy -25mV and Co-Cr alloy -8mV.
- (7) The electrode potential of sprayed coating Ni-Cr alloy and Co-Cr alloy was -350mV and -360mV.

## 1 緒言

近年、卑金属使用陶材焼付冠として、Ni-Cr合金およびCo-Cr合金等の使用が多くなってきた。しかしながら、これらの合金材料を適用した場合の安定した技術については確立されていない。例えば、陶材と金属の結合をはかるための酸化膜のコントロール、陶材焼成後におけるクラックの発生及び陶材の剥離の問題がある。このために、金属に陶材を強固に焼付する方法としては種々ある。その一つの方法として、溶射技術を導入することによって金属表面に被覆を形成し、こ

の被膜表面に陶材を焼付ける方法<sup>1)2)</sup>もある。しかし、これらについても満足するものではない。

本研究は陶材焼付冠を溶射技術によって簡単に形成する方法を検討する。その方法は母材をキャストするものではなく直接マスターモデル上に溶射皮膜を形成する。しかし、この技術は従来の特性を十分に理解する必要がある。すなわち、母材と陶材の接合状態についての特性を知る必要がある。このために母材のプラスト状態及び溶射皮膜を電気化学的な方法で評価した。その結果、溶射適用が可能である知見を得た。

## 2 背景

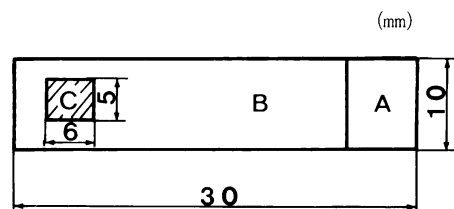
現在、金属に陶材を強固に焼付する方法としては溶射が一部利用<sup>1)2)</sup>されている。すなわち、溶射の適応例としては、Ni-Cr合金およびCo-Cr合金表面に第1層としてNi-Al層を形成し、第2層にセラミック皮膜（アルミナ及びジルコニア）を形成し、その上に従来法に従って陶材を築盛、焼成して陶材焼付冠を製作するものがある。これらのものは、母材上にあくまでもフレーム及びプラズマ溶射皮膜を形成するものである。このために、従来法にこれらの技術を加えたものになるので、コスト高になる。従って、これらの陶材焼付工程を簡略化する必要がある。すなわち、精密鑄造法による製造方法、マスターモデル、作業模型及びワックス模型の製作、埋没、鑄造とその製造工程が複雑であるため製造コストが高くつくという問題がある。また、ワックスを作業模型から取り出す際、ゆがみの危険性が常に存在するとともにワックスの熱膨脹率が大きいための正確な寸法形状の歯冠を得ることが困難である。

本研究の目的はこのような諸問題点を解決し、鑄造工程を必要としない歯科用金属補綴物を作ることである。その方法はマスターモデルを基礎にして複製形成された複製模型に、その外周面に金属溶射層が被覆形成されるように溶射を施し、その後、複製模型を破碎して上記金属溶射層からなる歯科用金属補綴物を形成する。しかし、この技術を確立するためには、従来法についての基礎的な蓄積を必要とする。このために、現在使用されているNi-Cr及びCo-Cr合金陶材焼付金属のプラスト表面の特性を解明する必要がある。また陶材焼付歯冠として形成された溶射皮膜の表面状態の評価が重要である。このため、従来の鑄造法によって製品と同等の母材を製作しプラスト条件によってその表面状態がどのような挙動を示すかを電気化学的に検討した。すなわち溶射皮膜が母材と同様な活性化傾向を示せばオパークボン드가可能であり、溶射皮膜のみでも補綴物に使用出来る可能性がある。

## 3 実験方法

### 3.1 試験片

試験片はNi-Cr<sup>3)</sup>及びCo-Cr<sup>4)</sup>合金陶材焼付金属を鑄造後使用した。Fig. 1に試験片の形状及び寸法を示す。Fig. 1に示した試験片のA部は端子用に表裏ともに金属裸面のまま残し、C部はプラスト表面とするため片面（表側）のみ金属裸面として残した。その他B部は表裏ともに常温乾燥型シリコンアクリ



- A : measurement terminal
- B : silicone resin coating
- C : measuring electrode

Fig. 1 Shaped and dimension test piece

ル塗料で塗装した。ブラストする場合はテーピングしてC部のみがブラストされるようにした。

### 3. 2 ブラスト条件

Table 1 にブラスト条件を示す。ブラスト材は  $Al_2O_3$  ; 30  $\mu m$  を使用した。ブラスト標準条

Table 1 Blasting conditions

Conditions Test numbers	time(sec)	distance(mm)	air pressure(Mpa)	angle( $\theta^\circ$ )
1	30	30,50,70	0.5	90
2	30	50	0.3,0.5,0.6	90
3	15,30,60	50	0.5	90
4	30	50	0.5	30,60,90

件 (S. B. C) はノズル径 ; 1.7  $\phi mm$ 、ブラスト時間 (Bti) ; 30秒、ブラスト距離 (Bdi) ; 50mmブラスト空気圧 (Bai) ; 0.5Mpa 及びブラスト角度 (Ban) ; 90° である。すなわち、S. B. Cを基準にして、Bti ; 15, 60秒、Bdi ; 30, 70mm、Bai ; 0.3, 0.6Mpa 及び Ban ; 30, 90° に変化させた場合の自然電極電位 (vs. S. C. E) の変動を調べた。これによって条件変化によるブラスト表面の状態を評価した。ブラスト条件によるブラストは試作したブラスト自動装置を使用した。実験装置を Fig. 2 に示す。ブラスト方法は加圧式であり、試験片は5枚作成し、S. C. E は平均値で示した。

### 3. 3 自然電極電位測定

自然電極電位の測定は照合電極に飽和カロメル電池 (S. C. E) を用い電位測定は電位差計を用いた。試験液の組成及び条件は 3% NaCl、pH ; 6、液量350ml、空気開放である。試験液は各試験片ごとに新しいものに取り替えた。電極電位の測定時間は各試験片いづれも30分とした。

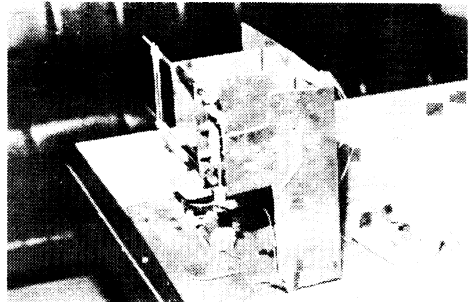


Fig.2 Blasting apparatus

## 4. 実験結果及び考察

### 4. 1 ブラストによる活性化現象

ブラスト条件による実験結果を Fig. 3 ~Fig. 6 に示す。これらの Fig. からブラストしたすべてのブラスト条件下の試験片はブラストしていない試験片 (母材) に比較して、いづれも S. C. E は卑に移行し、ブラストによって強く活性化 (どの程度貴から卑に移行するかをここでは活性化されたとする) される。しかしながら、ブラストした試験片の間においては電極電位の差は小さく、更に、電位測定時間が長くなるほど差が縮小される傾向にある。これは、本実験で採用したブラスト条件はすべて十分な活性状態となるものである。

#### 4. 2 電位測定時間について

電位測定時間を何分とすべきかを検討する必要がある。Fig. 3～Fig. 6 (Ni-Cr合金)の結果から、各共通していることは各実験ごとに電位測定開始直後、第1, 3, 5, 10, 20及び30分目の測定値がブラスト条件による差を最も大きく表わしている。また、電位測定時間が長くなるほど次第に定常状態に近づく傾向が見られるが、ブラスト条件による差が小さくなる。これは測定時間が長くなるほど分極が進み二次的な表面状態になるものと考えられる。

#### 4. 3 表面活性度におよぼすブラスト時間 (Bti) の影響

Fig. 3はBti変化によるS. C. Eを示す。S. C. Eは測定初期に不安定になり、経過時間

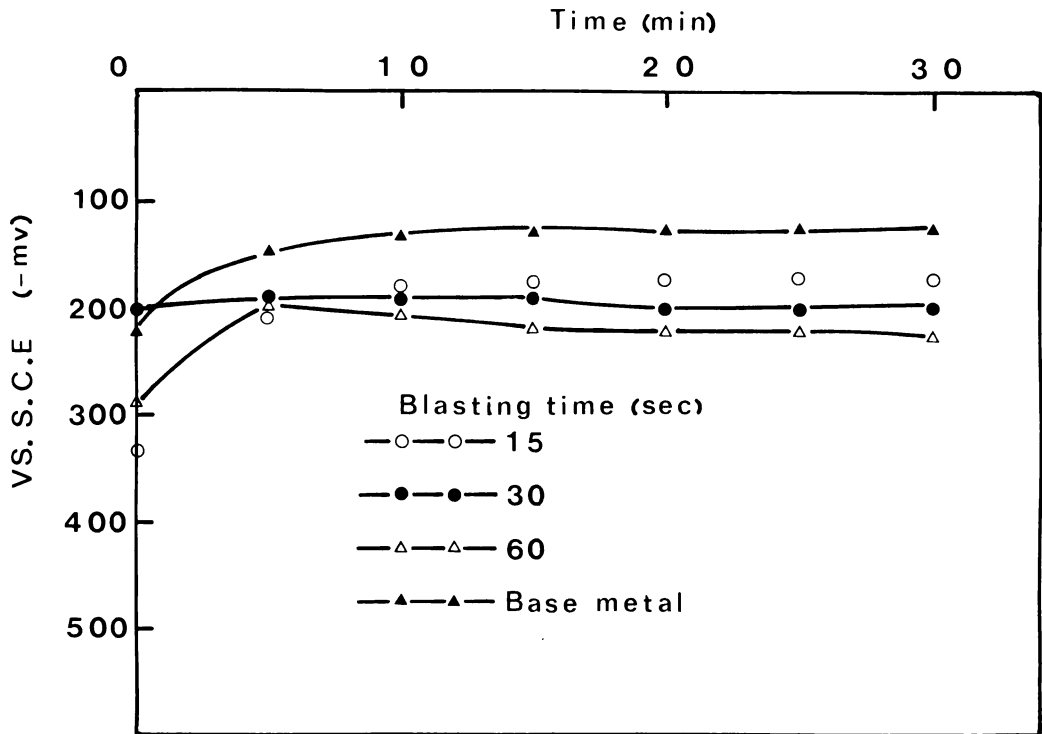


Fig. 3 Electrode potential cause by changing of blasting time

とともに安定化状態になる。母材のS. C. Eと比較してブラストすることによって卑(活性)に移行している。この状態の大きさはBti (sec) 15<30<60になっている。その差は測定時間30分で考えると母材値に対してS. C. Eは-10、-15、-20mVである。すなわち、ブラスト60secでS. C. Eは大きくなっている。この理由としては、母材表面と比較して、ブラスト表面が清浄化されていると考えられる。すなわち表面結晶粒の塑性変形の程度または結晶格子欠陥が大きいためにブラスト時間60secがS. C. Eは大きくなったと考えられる。

#### 4. 4 表面活性度におよぼすブラスト距離 (Bdi) の影響

Fig. 4はBdi変化によるS. C. Eを示す。S. C. EはFig. 3と同様な傾向を示す。Fig. 4よりBdiが母材より離れるとS. C. Eは貴になる。しかし、Bdiが母材に近付くとS. C.

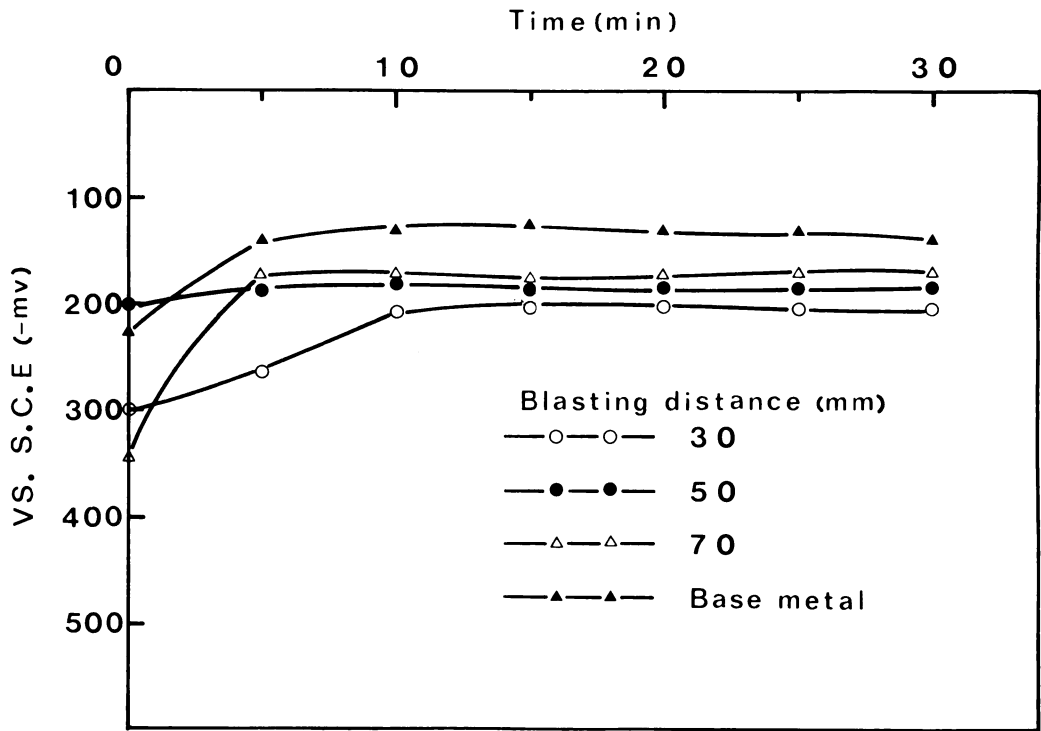


Fig. 4 Electrode potential caused by changing of blasting distance

Eは卑に移行する。すなわち Bdi ; 30、70mmの間では S. C. E は約-50mV の差があり、Bdi ; 30mmの方が S. C. E は大きい。このことは、ブラストノズルが1.7φmmと小さいためにブラスト表面の幅が広くなることとブラスト材粒子の運動エネルギーが小さいために母材に吸収されたためである。すなわち母材表面の清浄化ができないことがわかる。

#### 4. 5 表面活性度におよぼすブラスト空気圧 (Bai) の影響

Fig. 5 は Bai 変化による S. C. E を示す。Fig. より S. C. E は Bai の影響はあまり受けないことがわかる。この場合ブラスト材の粒子が小さいために Bai に差が生じててもブラスト表面状態の変化は少ないと考えられる。

#### 4. 6 表面活性度におよぼす角度の影響

Fig. 6 は Ban 変化による S. C. E を示す。Ban が90° のとき、母材と比較して S. C. E の差は-18mV 活性化されている。Ban が30° のときはその差は-5 mV である。Ban90° の場合、S. C. E が大きいのはブラスト表面状態が均一になり清浄化がおこなわれる。また表面の結晶粒の破壊および塑性変形が短時間で起こるためであると考えられる。Ban30° のときは、母材表面の切削能力は大きい、表面に様な凹凸は形成されず不均一層が形成される。また表面層破壊および塑性変形様式が異なるために差が生じたと考えられる。

#### 4. 6 各種ブラスト条件下の Co-Cr 合金の活性化

Table 2 に Co-Cr 合金の各種ブラスト条件による S. C. E の結果を示す。これは S. C. E -Time 曲線により、測定時間30分の位置の S. C. E を示したものである。30分で評価した理

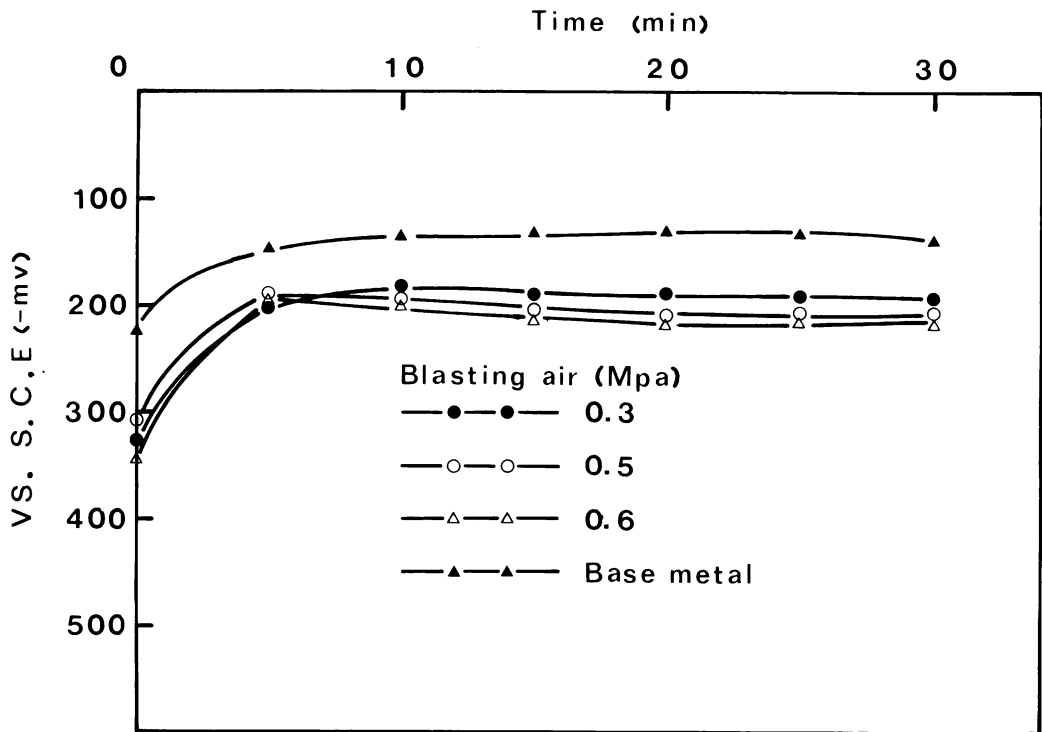


Fig. 5 Electrode potential caused by changing of blasting air pressure

由は4. 2の考え方によるものである。

Btiは母材に対してBti；60secで最も活性化し、その差は-25mVである。またBdiではBdi；30mmにおいてその差は-28mVである。BaiにおいてはBai；0.6Mpaで-26mVである。そしてBanはBan；90°で-22mV活性状態にある。いずれにしてもブラスト条件によって活性化が行われ、その差により適性条件がわかる。

#### 4. 7 歯科用金属溶射補綴物の可能性への検討

Fig. 3～Fig. 6およびTable 2の実験結果より陶材焼付前の前処理において現在使用されているNi-CrおよびCo-Cr合金のブラスト条件下でのS. C. Eを測定した。その結果、ブラスト条件によって母材より活性化することがわかった。すなわち陶材焼付前の工程においてその表面状態が大切である。溶射皮膜形成においても活性化<sup>6)</sup>することがわかっている。Ni-Cr及びCo-Cr合金溶射皮膜はそれぞれ-350mV、-360mVである。陶材焼付金属Ni-Cr及びCo-Cr合金母材に対してオパークポーセレンする場合に結合強度をもたせるためにブラストする。このことは活性化させていることである。すなわち、溶射皮膜が活性化することはオパークポーセレン強度が十分得られる可能性と溶射皮膜がポーラスであるためにオパークが溶射皮膜中に浸透し、複合皮膜を形成するので粒子間の結合力も向上する。したがって共通していることは活性化することによって結合力が向上するので溶射皮膜形成のみでも使用できる可能性があることがわかった。

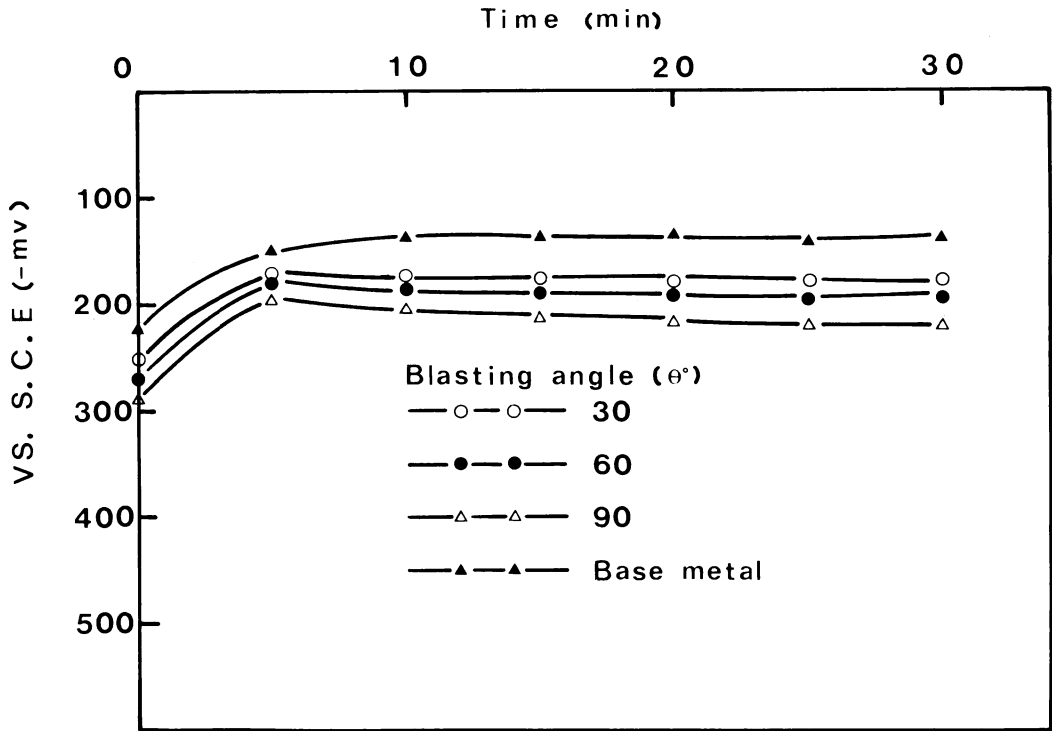


Fig. 6 Electrode potential caused by changing of blasting angle

No. 1	Blasting time(sec)	Base metal	15	30	60
	S. C. E. (mV)	-161	-175	-183	-186
No. 2	Blasting distance(mm)	Base metal	30	50	70
	S. C. E. (mV)	-161	-189	-183	-180
No. 3	Blasting air(Mpa)	Base metal	0.3	0.5	0.6
	S. c. E (mV)	-161	-181	-183	-187
No. 4	Blasting angle( $\theta^\circ$ )	Base metal	30	60	90
	S. C. E. (mV)	-161	-175	-180	-183

Table 2 Electrode potential by Co-Cr alloy of each conditions.

## 5. 結言

ブラストした陶材焼付金属 Ni-Cr および Co-Cr 合金の自然電極電位 (3%NaCl, pH ; 6、温度:25°C、vs. S. C. E) を測定することによって母材表面の状態及び溶射皮膜 Ni-Cr 及び Co-Cr 合金について検討した。実験結果から次の知見が得られた。

(1) 標準ブラスト条件 (空気圧 ; 0.5Mpa, 距離 ; 50mm, 角度 ; 90°, 時間30sec) でブラストした Ni-Cr 及び Co-Cr 合金の自然電極電位は-204 mV、-183 mV である。ブラスト

していない (Ni-Cr 合金 ; -148 mV, Co-Cr 合金 ; -161 mV) 母材に対して強く活性化したことがわかった。電位測定第30分目でほぼ定常状態になったときの値である。

(2) 標準ブラスト条件を基礎として、ブラスト条件の時間、距離、空気圧、角度の変化による電極電位の変化を検討した結果は次の通りである。

- ① ブラスト時間の効果 ; ブラスト時間 ; 15~60秒の間には Ni-Cr 合金では-10 mV 及び Co-Cr 合金では-11 mV の差を生じた。
- ② ブラスト距離の効果 ; ブラスト距離 ; 30~70mmの間には Ni-Cr 合金では-18 mV 及び Co-Cr 合金では-9 mV の差を生じた。
- ③ ブラスト圧力の効果 ; ブラスト空気圧 ; 0.3~0.6Mpa の間には Ni-Cr 合金では-11 mV 及び Co-Cr 合金では-6 mV の差を生じた。
- ④ ブラスト角度の効果 ; ブラスト角度 ; 30° ~90° の間には Ni-Cr 合金では-25 mV 及び Co-Cr 合金では-8 mV の差を生じた。

(3) 溶射皮膜 Ni-Cr 合金では-350 mV 及び Co-Cr 合金では-360 mV の活性化があった。

(4) 陶材焼付金属及び溶射皮膜はともに活性化される。すなわちオパークポーセレンが結合する状態はブラスト条件によることがわかった。このことから溶射皮膜のみでもオパークポーセレンは可能であることがわかった。

なお、この研究は、本学産業研究所より、特別研究費の助成を受けたものであることを付記し、感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 高橋 ; 歯科技工, vol. 6, No.6 (1978)
- 2) 市川 ; 歯科技工, vol. 9, No.1 (1981)
- 3) JIS T6102
- 4) JIS T6115
- 5) 馬込他 ; 日本溶射協会誌, vol. 22, No.1 (1985)
- 6) M. Magome ; surfacing Journal, vol. 13, No.2 (1982)