

〔原 著〕

火炎溶射法によるレジン前装冠への応用
—至適溶射条件の検討—

井上龍一郎, 坂口 邦彦, 日景 盛, 澤田 教彰,
越智 守生, 広瀬由紀人, 伊藤 仁, 小林 秀樹

東日本学園大学歯学部歯科補綴学第II講座

(主任: 坂口 邦彦教授)

Application of Flame Spray Method to Resin Veneered Crown
—An Investigation of Adhesion on the Most Suitable Spraying Condition—

Ryuichiro INOUE, Kunihiko SAKAGUCHI, Sakari HIKAGE, Noriaki SAWADA,
Morio OCHI, Yukito HIROSE, Hitoshi ITOH and Hideki KOBAYASHI

Department of Crown and Bridge Prosthodontics, School of Dentistry,
HIGASHI-NIPPON-GAKUEN UNIVERSITY

(Chief : Prof. Kunihiko SAKAGUCHI)

Abstract

The shear bond strength of 12% Au-Ag-Pd alloy, when a flame spraying treatment was applied on the surface of it, working on 4-META/MMA-TBB opaque resin was compared with that of retention beads SS[®]. And the most suitable distance for each spraying powder was evaluated by compressive shear tests.

The results of these tests indicated the following :

1. 442 sprayed at a distance directed by the maker had a significant strength by a higher average than retention beads SS[®].
2. 442, 443 sprayed at a distance of 25 cm and 447, 43C sprayed at a distance of 20 cm showed the highest bond strength among those spraying distances (10 cm, 15 cm, 20 cm, 25 cm).
3. 442 sprayed at 20 cm and 25 cm had a significant bond strength by a higher average than retention beads SS[®].
4. The shear bond strength at a distance of 10 cm had a tendency for every powder to lower.

本論文の要旨は第84回日本補綴歯科学会学術大会 (1990年10月26日), 第9回東日本学園大学歯学会総会 (1991年2月16日) において発表した。

受付: 平成3年3月30日

5. A spraying distance of high shear bond strength was indicated between 20 cm and 25 cm at all spraying powders.

Key words : flame spray, spraying distance, spraying powder, resin-bonded.

I 緒 言

硬質レジン前装冠において、従来よりリテンションビーズを用いてメタルコーピングとレジンを結合させる方法が行なわれているが、技工過程でビーズ付着時に接着剤への沈み込み、埋没の失敗などによって十分なレジンの維持が得られないこともある。

そこで、今回、我々はメタルコーピングと前装冠用レジンを強固に結合させるために、前装部の表面処理に火炎溶射法を応用した。すなわち、鑄造後の歯科用合金の表面を溶射材でコーティングし、合金の表面性状を変えることにより、機械的な維持をもたせるとともに、接着性レジンに対する化学的接着性をも期待しようとするものである。

溶射法は、金属やセラミックあるいはプラスチックなどの溶射材を加熱し、溶融またはそれに近い状態にした粒子を素材に吹きつけて皮膜を形成する表面改質技術のひとつである。この方法は、1910年代にM. U. Schoopが鉛を主体とする低融合合金の溶射技術を開発して以来、工業界において、防錆、防蝕、耐摩耗、耐熱あるいは耐酸化などの性質を向上させる目的に応用されている¹⁾。歯科においても、そのポーラスな溶射被膜に着目し、坂口ら^{2~5)}、また高橋^{6,7)}、伊藤⁸⁾、杉江ら⁹⁾、市川^{10,11)}、坂ら^{12~14)}、がプラズマ溶射および火炎溶射法を陶材溶着鑄造冠に応用するべく種々基礎実験を重ね、良好な結果が得られている。

本研究は、12%金銀パラジウム合金の表面処理に火炎溶射法を応用し、レジンを接着させた場合の維持力について従来のリテンションビー

ズ法と比較検討したものである。さらに、溶射材の種類とそれらの溶射距離の至適条件を剪断接着強さ試験で評価した。

II 材料および方法

実験 1. 溶射材の検討

12%金銀パラジウム合金と強固に結合し、4-META/MMA-TBBオペークレジンの接着性に優れる溶射材を見出すべく、6種類の溶射材について接着強さの検討を行なった。

1) 接着試験用鑄造体の作製

試験片は、直径10 mm、厚さ3 mmの亚克力円板を12%金銀パラジウム合金（ニュー金パラジウム、石福社）で鑄造作製した。試験片の被処理面は#600エメリーペーパーで研磨後、誘導吸引式エアブラスト機（ニューマ・ブラスター、不二製作所）でサンドブラスト処理した。ブラスト材は平均粒度500 μm の酸化アルミナ（メテコライトVF、メテコ社）を使用し、噴射圧4.5 kg/cm²、処理時間7秒、ノズル先端と金属の距離は10 cmとした。

なお、コントロールは、リテンションビーズSS (GC社)とし、振りかけ法にて亚克力体に直径5 mmで付着させ鑄造した。

2) 火炎溶射処理

本実験に使用した溶射材とその化学成分、粉末粒度、溶融温度をTable 1に示す。溶射材442, 433, 447, 43Cは12%金銀パラジウム合金と強固に結合すると推察され^{1,15)}、また54, 55は接着性レジンと強固に接着するといわれている¹⁶⁾。

これらの溶射材を溶射ガン（5 P型サーモスプレイガン、メテコ社）付属のキャニスターに注入し、溶射ガンをカメラの三脚にて固定した。

Table 1 Chemical component and materials

溶射材	成分 (wt%)									熔融温度 (°C)	粉末粒度 (μm)
	Ni	Cr	Al	Mo	Cu	TiO	Fe	B	Si		
442	70.5	8.5	7.0	5.0		3.0	2.0	2.0	2.0	660	45~125
443	94.0(Ni-Cr)		6.0							660	45~125
447	89.5		5.5	5.0						660	45~88
43C	80.0	20.0								1400	45~106
54			99.+							650	45~90
55					99.+					1080	45~90

(メーカー表示)

Table 2 Condition of spraying distance

溶射材	442	443	447	43C	54	55
溶射距離	25	15	15	17	20	15

(メーカー表示) Unit: cm

試験片は、直径5 mmの穴をあけた金属板でマスキングし、溶射角度が溶射ガンに対して直角になるように設置した。加熱源として、442, 443, 447, 43Cでは酸素-アセチレンガス, 54, 55では酸素-水素ガスを用いた。

溶射時間は自家製の遮断機により時間を規定し、溶射時間はメーカー指示で行なった(Table 2)。

3) 接着試験片の作製

試験片の処理面に、直径5 mmの穴をあけたマスキングテープを貼り、4-META/MMA-TBBオペークレジン(スーパーボンドC&Bオペークアイボリー, サンメディカル社)を金属色が透過しなくなるまで積層した¹⁷⁾。重合後、その上に内径6 mm外径8 mm高さ3 mmの中空の真鍮リングを置き、即時重合レジジン(ユニファスト, GC社)を填入し、接着試験片とした。接着後、試験片を1時間室温放置, 37°C水中に24時間浸漬し、接着強さを測定した。

接着試験片は、圧縮剪断試験治具¹⁸⁾に装着後、

オートグラフ(AG1000D, 島津製作所)にてクロスヘッドスピード0.5 mm/minで剪断した。試料数は各々5個である。

実験2. 各溶射材における溶射距離の検討

4-META/MMA-TBBオペークレジンとの接着に最も有効な条件を見出すべく、実験1. より良好な結果を得た442, 443, 447, 43Cについて、溶射距離と接着強さの関係を検討した。さらに、表面粗さの測定、被膜厚さの測定を行ない、表面粗さおよび溶射材の被膜厚さの違いが接着強さに与える影響をも検討した。

なお溶射距離は、10, 15, 20, 25 cmとし、試料は各々5個とした。

1) 接着強さの測定

実験1. と同様の方法で、試料を作製し接着強さを測定した。

2) 溶射面の表面粗さの測定

表面粗さの測定には、表面粗さ測定機(サーフコム403Bシステム, 東京精密社)を使用した。測定条件は、先端荷重0.5 g, 先端半径2 μm, 基準長さ2 mm, 測定速度毎秒0.03 mmである。溶射面と直角に、各試料につき任意の3カ所を測定し、JIS規格10点平均粗さ(Rz)で、その平均値を求めた。

3) 溶射被膜の厚さの測定

溶射した試料を溶射面に垂直に切断，断面をエメリーペーパー#600まで研磨後，走査型電子顕微鏡（X-650，日立製作所）にて拡大，そのSEM像をトレースし，画像解析装置（DIGITIZER, GRAPHTEC CORP）により溶射層断面の面積を算出して求めた。

III 結 果

実験1. 溶射材の検討

Fig. 1に剪断接着強さ試験の結果を示す。

Table 3 Shear bond strength

溶射材 溶射距離	442	443	447	43C
10	269 (21)	238 (30)	268 (16)	171 (25)
15	306 (8)	295 (15)	266 (21)	308 (29)
20	319 (15)	307 (43)	313 (31)	316 (25)
25	329 (26)	329 (41)	292 (24)	307 (18)

Unit : kgf/cm^2 () : S. D.

442, 443, 447, 43Cをメーカー指示の溶射距離で溶射した場合，442において $329 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ と溶射材中最大の接着強さを示し，443は $295 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ，447は $266 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ，43Cは $316 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ，54は $259 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ ，55は $288 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ となり，コントロールとしたリテンションビーズSSは $285 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ であった。Duncan多範囲検定法で，442は危険率1%でコントロールに対して，有意差が認められ，他の5種の溶射材においては有意差が認められなかった。

また，54, 55においては，全ての試料で溶射材の亀裂および剥離が起っていた。

実験2. 各溶射材における溶射距離の検討

1) 接着強さの測定

Table 3とFig. 2に各溶射材，各距離における接着強さの結果を示す。

442では各溶射距離において，溶射距離25 cmが $329 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ で最大の値を示し，10 cmが $269 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ で最小の値を示した。443では25 cmの $329 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ が最大で，10 cmの $238 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ が最小，447では20 cmの $313 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ が最大で，15

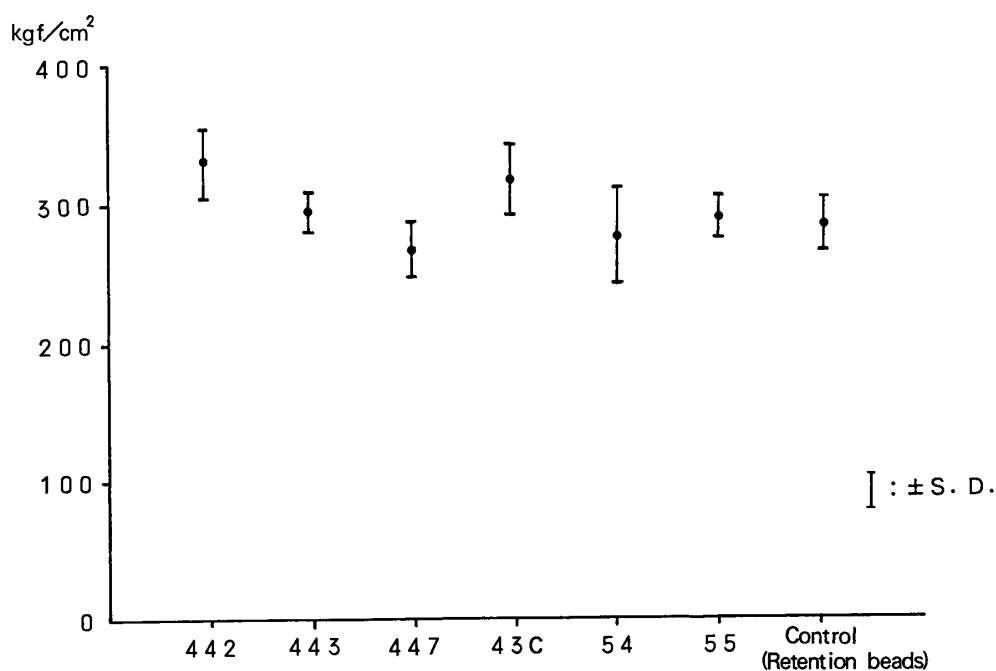


Fig. 1 Shear bond strength

cmの266 kgf/cm²が最小、43Cでは20 cmの316kgf/cm²が最大で、10 cmの171 kgf/cm²が最小であった。今回の実験において442の溶射距離25 cmが、329 kgf/cm²で最大の接着強さを示し、43Cの10 cmが171 kgf/cm²で最小の接着強さを示した。442, 43Cの10 cmにおいては、全ての試料で溶射材の亀裂および剝離が起っていた。

2) 溶射面の表面粗さの測定

Table 4に各溶射材,各距離における表面粗さ

の結果を示す。

どの条件の10点平均粗さも、約30~40 μmであった。

3) 溶射被膜の厚さの測定

Table 5に各溶射材,各距離における被膜厚さを示す。

各溶射材とも、距離が短くなるに従い厚くなる傾向を示した。43Cの10 cmで220 μmと最も厚く、442の10 cm, 443の10 cm, 447の10 cmと15 cmでは100 μm前後の厚さがあった。また、ど

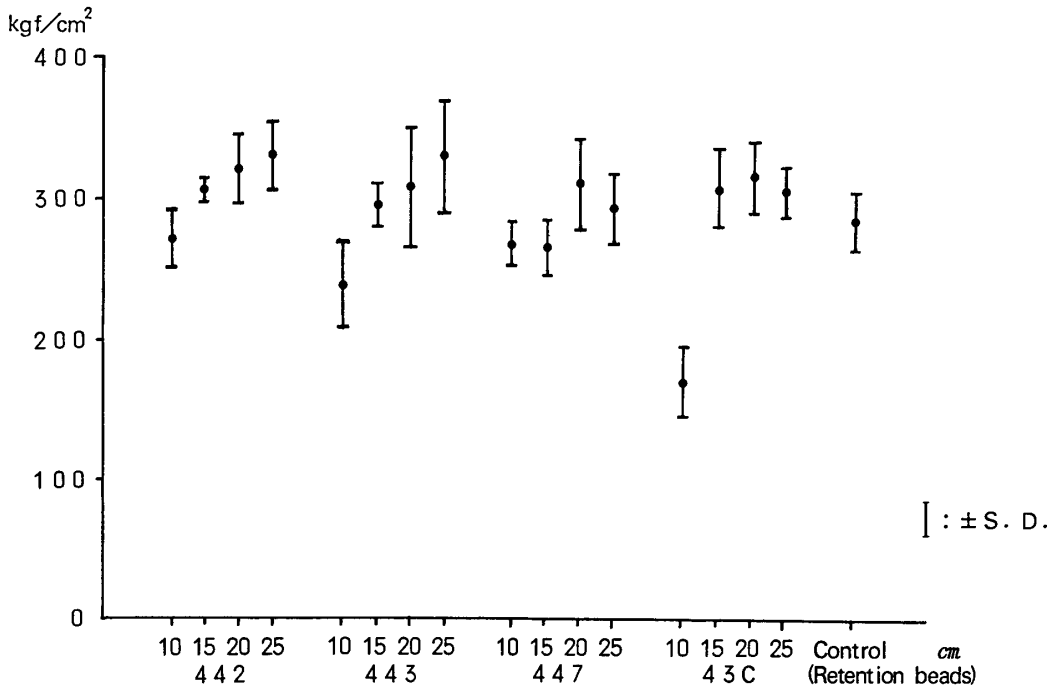


Fig. 2 Comparison of shear bond strength ; distance and spraying materials

Table 4 Roughness of surface

溶射材 溶射距離	442	443	447	43C
10	40 (3)	34 (4)	35 (3)	35 (3)
15	38 (5)	32 (5)	35 (3)	36 (3)
20	40 (3)	34 (3)	34 (3)	34 (3)
25	35 (3)	33 (1)	32 (3)	34 (2)

Unit : μm () : S. D.

Table 5 Thickness of coated material

溶射材 溶射距離	442	443	447	43C
10	100 (28)	98 (14)	95 (7)	217 (16)
15	56 (21)	64 (15)	108 (17)	75 (22)
20	57 (12)	58 (10)	64 (15)	50 (19)
25	29 (19)	36 (21)	36 (11)	42 (20)

Unit : μm () : S. D.

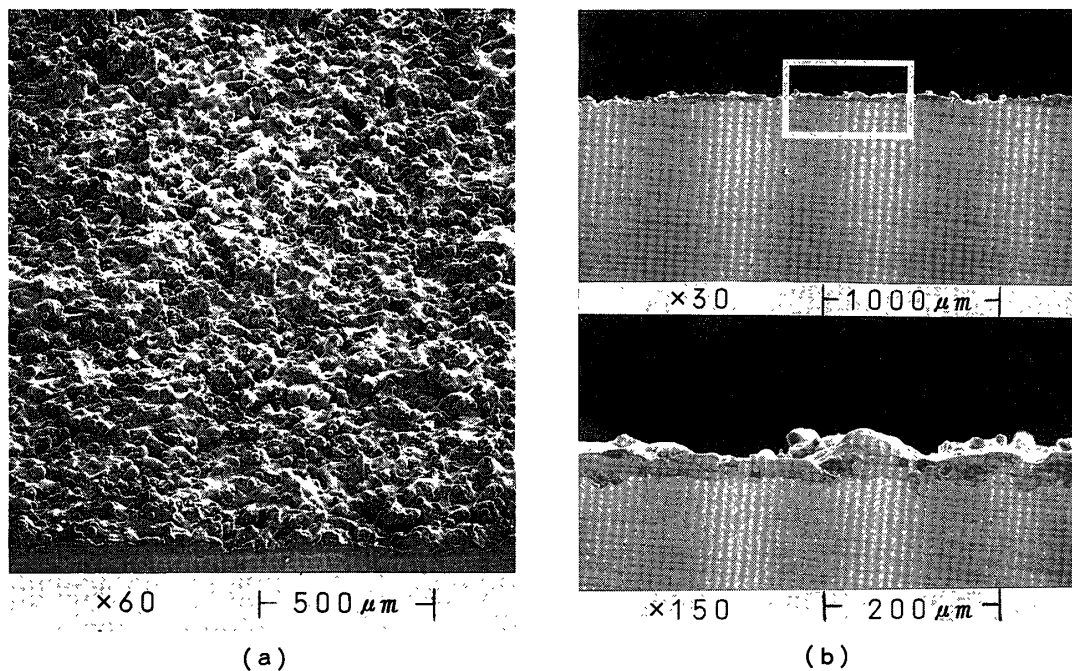


Fig. 3 SEM image of surface (a) and cross-sections (b) ; (442,25cm)

の溶射材においても25 cmでは30~40 μ m前後と非常に薄い被膜となっていたが, SEM像の観察で明らかなように素材金属の露出している部位はみられなかった (Fig. 3)。

IV 考 察

12%金銀パラジウム合金の表面処理に火炎溶射法を応用し, 4-META/MMA-TBBオパークレジンとの接着強さを検索した。

実験1. では素材との結合力が強いと推察される溶射材442, 443, 447, 43Cの4種^{1,15)}と, 接着性レジンとの接着が強いといわれている¹⁶⁾54, 55の2種, 合計6種の溶射材を用い, リンションビーズSSと比較したところ同等またはそれ以上の接着強さを示した。しかし, 54, 55では, メーカーが素材との結合を保証している距離で溶射を行なっているにもかかわらず, 全ての試料において溶射材に亀裂が発生したり, 素材から剥離していた。これは溶射材であるCuやAlの素材金属への結合力よりも接着性レジンへの結合力が勝っていたためであろうと思われる。溶射された54と55が金銀パラジウム

合金に対して十分に溶着していないと考えられたため, 実験2. では他の4種の溶射材について検討した。

実験2. は接着性レジンとの接着に最も有効な条件を見出すべく, 各溶射材の溶射距離を変え, 溶射距離の変化による表面粗さ, 被膜厚さが接着強さに及ぼす影響を検討した。

接着強さにおいて, Dancanの多範囲検定の結果より, コントロールと比較して危険率1%で442の20 cm, 25 cmは有意に大きく, 443の10 cmは有意に小さかった。また43Cの10 cmは危険率0.1%で有意に小さな接着強さを示した。

表面粗さに与える影響を検討するために, 溶射距離 (A因子, 水準4), 溶射材 (B因子, 水準4) について繰り返しのある2元配置分散分析を行なった。その結果, Table 6に示すように危険率1%でB因子 (溶射材) に高度な有意差を認め, 表面粗さは溶射距離よりも溶射材の種類に影響を大きくうけていることが判明した。さらに, 溶射材4種類を比較したDancan多範囲検定を行なうと, 442において危険率1%で有意に大きな値を示し, 4種の中で最も表面粗さが大

Table 6 Two-way analysis of a variety of surface roughness

Factor	E (s. s)	d.f.	E (m. s)	F-ratio	Judge	ρ (%)
A (溶射距離)	72.7813	3	24.26040	2.74817		3.7
B (溶射材)	283.0000	3	94.33330	4.10325	※※	22.9
A×B	70.0547	9	7.78385			
E	674.0310	64	10.53170			73.4
Total	1099.8700	79				

※※ : P < 0.01

きいことが認められた。表面粗さが大きいほど機械的嵌合が増え、表面積が増加するため化学的接着にも有利に働く。442の溶射距離15, 20, 25 cmの接着強さが300 kgf/cm²以上の値を示したことは、表面粗さの測定結果が高かったことと一致する。また、表面粗さは溶射距離 (A 因子) による影響がほとんどないことから、通常の溶射を行なった場合、溶射距離が10~25 cm程度であれば、表面粗さには影響を及ぼさないであろうと考えられる。しかし、溶射距離が10 cmの場合、溶射被膜も厚くなり、溶射材の亀裂あるいは剥離が認められ、接着強さも低い傾向にあり、臨床的には不適であると思われる。臨床応用するにあたっては、メーカー指示の溶射距離をTable 2に示しているが、今回の実験より15~25 cmの範囲であれば、臨床応用可能であると思われる。

被膜厚さを検討してみると、Table 5より溶射距離が短くなるにつれて被膜厚さが大きくなる傾向を示し、442の10 cm, 43Cの10 cmでは素材から剥離がみられた。このことは厚さが大きい場合、粒子の冷却にともなって生ずる熱応力に由来する残留応力が大きいために剥離が起ると推察される¹⁹⁾。

V 結 論

12%金銀パラジウム合金の表面処理に火炎溶射法を応用し、4-META/MMA-TBBオパークレジン接着させた場合の接着強さについて、リテンションピースSSと比較した。また、各溶

射材の種類とその至適溶射距離について、剪断接着強さ試験で検討し、以下の結論を得た。

1. メーカー指示の溶射距離において、各溶射材の接着強さを検討したところ、リテンションピースSSと比較して、442は有意に大きい接着強さを示した。
2. 各溶射材の至適溶射距離は、442と443では25 cm, 447と43Cでは20 cmが10, 15, 20, 25 cmの各溶射距離の中で最大の接着強さを示した。
3. 442では、溶射距離を20 cm, 25 cmにした場合、リテンションピースSSより有意に大きい接着強さを示した。
4. 溶射距離10 cmでは、どの溶射材においても接着強さは低い傾向を示した。
5. 4種の材料で高い接着強さを示した溶射距離は20~25 cmの範囲であった。

以上のことより、硬質レジン前装冠への火炎溶射法の応用の可能性が示唆された。今後さらに耐久性試験など種々の検討を行なっていく所存である。

最後に本実験において、SEM像所見にご協力を頂いた本学電子顕微鏡室の伊藤亜男氏に感謝致します。

本論文の一部は、第84回日本補綴歯科学会学術大会(1990年10月26日、於吹田市)、第9回東日本学園大学歯学会総会(1991年2月16日)において発表した。

文 献

1. 伊佐重輝, 長坂秀雄: 金属ライニング技術, 4-88, 槇書店, 東京, 1970.
2. 坂口邦彦: ニッケルクロム合金による陶材溶着 鑄造冠の臨床—特にプラズマ溶射を中心に—, 歯界展望, 53(1): 101-115, 1979.
3. 伊藤 仁, 北村修一, 大野 学, 小松 貴, 紀田樹介, 杉村昌彦, 坂口邦彦: 火炎溶射法による陶材溶着鑄造冠の臨床への応用, 北海道歯科医師会誌, 39: 173-179, 1979.
4. 坂口邦彦, 伊藤 仁: 陶材焼付用Ni-Cr合金(1) —その鑄造精度および陶材溶着について—, 歯科技工別冊 非貴金属合金によるクラウンブリッジの技工, 26-40, 1980.
5. 伊藤 仁, 北村修一, 大野 学, 紀田樹介, 小松貴, 坂口邦彦: Bonding agent 材が陶材溶着強度に及ぼす影響について, 補綴誌, 28(2): 239-246, 1984.
6. 高橋重雄: プラズマ溶射法による Co-Cr-Ni 系合金への陶材焼付法について, 歯科技工 6(6): 515-523, 1978.
7. 高橋重雄: メタルボンド・ポーセレン用材料の取り扱い, DE別冊最新の歯科技術, 188-205, 1978.
8. 伊藤充雄: Co-Cr-Ni 系合金のセラミック溶射法を用いた陶材焼付に関する研究, 歯理工誌, 20(51): 167-187, 1979.
9. 杉江玄己, 吉田隆司, 上口康成, 若本郁子: 低温鑄型鑄造法によるコバルト・クロム系合金の鑄造の実際と臨床—クラウン・ブリッジならびに鑄造床について—, 歯科技工, 8(4): 327-338, 1980.
10. 市川和男: ガス火炎溶射法を応用した陶材焼付冠の技工, 歯科技工, 9(1): 1-7, 1981.
11. 市川和男: ガス火炎溶射法を応用した陶材焼付冠の技工—専用金属を必要としない非貴金属使用陶材焼付冠の作製—, 歯科技工, 9(1): 13-24, 1981.
12. 坂 清子, 野村順雄: ガス火炎溶射法応用による陶材焼付冠の作製—第一報ガス火炎溶射法の理論的背景(その1)—, 歯科技工, 9(1): 25-38, 1981.
13. 坂 清子, 野村順雄: ガス火炎溶射法応用による陶材焼付冠の作製—第一報ガス火炎溶射法の理論的背景(その2)—, 歯科技工, 9(2): 145-160, 1981.
14. 坂 清子, 野村順雄: ガス火炎溶射法応用による陶材焼付冠の作製—第二報臨床術式について—, 歯科技工, 9(5): 445-457, 1981.
15. Gerdeman, D. A. and Hecht, N. L.: Arc Plasma Technology in Materials Science, 30, Spriger Verlag, New York, 1972.
16. 田中卓男, 平野正美, 松村英雄, 熱田 充, 永田勝久: 金属酸化物をコーティングする接着用表面処理法の研究—第一報貴金属合金に対するCuターゲットの効果について, 補綴誌, 32(1): 181-188, 1988.
17. 川原光正, 吉田圭一, 熱田 充: 接着性オペークレジンによるリテンションビーズの削減について, 補綴誌, 32(3): 618-623, 1988.
18. 野口八九重, 越中 優: 接着強さ測定法に関する一考察, 第2回日本接着歯学研究会講演会抄録, 26, 1984.
19. 石川量大, 戸部省吾: 溶射法によるアルミニウムの表面改質, 金属, 60(5): 38-45, 1990.