学術

「コバルトクローム・プロステック・) アプライアンス〜デンチャー編〜 (その 1)



まっだいら ひろし 松平 浩

千葉県歯科技工士会所属 日技認定講師 歯科技工士生涯研修 1期修了 (有) コンプリートプロテーゼ

I. はじめに

コバルトクロム合金は、金属床の歯科補綴物合金として30年ほど前から歯科業界に本格導入されてきた。当初日本では、パラジウムや金合金を使用したクリストバライト系及び石膏系埋没材で製作される歯科補綴物が主流で歯科技工が行われてきた歴史がある。近年、戦前から高溶金属加工を得意としていたヨーロッパの中で、主にドイツ製品のおかげでシステム利用による安定した歯科補綴物を製作する環境が整ってきた。

歯科補綴物製作にあたり、安定は大きな意味を占める。その安定はどのような条件において発揮できるのであろうか。材料の進化による精密適合という

Hip joints

Sockets

Knee joints

implants for orthopaedic surgery

Base metal alloys for medical applications
biofunctional and biocompatible

図1 コバルトクロム合金は人体の人工関節として長い歴史を持 o^{1} 。

価値を獲得できるようになってきたわけだが、精密 さを増すと材料の取り扱いや保管などにシビアな環 境が求められる。メーカー側の普及から更なる高品 質への転化時期が到来した。

与えられる材料から自分が理想とする歯科補綴物 を製作するために材料を選択する自由度が広がって きたことも歓迎されるが、同時に選択するための知 識やテクニックを習得する必要も求められる。

Ⅱ. コバルトクロム合金とは

コバルトクロム合金とは、主にコバルトが63%、 クロム30%、モリブデン5%、その他微量添加物を 主体とした、歯科を含む人体補綴物の構成に応用さ れる生体親和性の高い金属である。

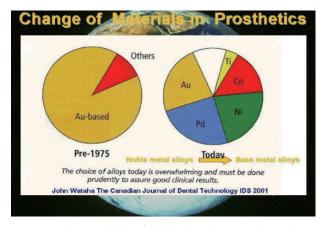


図2 1975年以前と近年の歯科補綴物に利用される金属の変遷。 金合金主体からノンプレッシャス合金への転換が急速に進む(カナダジャーナルIDS2001発表より)。



図3 1975年以前にはステンレススチールによるスタンプドプレートが主流であったが、生体親和性や精密適合の難しさから金属床製作はロストワックス法の技法へと転換すべく合金や埋没材の研究が進められてきた1)。

Indication	Ti	Co- base	Ni- base	Au- base	ZrO2 - Base
inlays	+		+	++	
metal crowns	++	+	++	++	
veneered crowns	++	++	++	++	++
bridges	++	++	++	++	++
adhesive bridges	+	++	++		+
r.p.d. with clasps	++	++	-	-	
proth.with attachments /bars	++	++	-	+	-
proth.with telescopic crowns	++	++	+	++	+
implant-retained suprastructures	++	*	+	+	++
endodontic pins	++	+	+	++	++

Aptitude for Dental Prosthetic Applications

+++/excellent ++/very good +/good

図4 各種金属の対応歯科補綴物コバルトクロム合金やチタンは、幅広い歯科補綴物に適応している 1 。



Resistance of a material to the penetration of another, harder material

Titanium:	200 HV		
Remanium star (CoCr):	280 HV		
Remanium 380+(CoCr):	360 HV		
Natural tooth:	341- 424 HV		
VMK-Ceramics:	550-670 HV		
Zirconiumdioxide:	1200 HV		

図5 一覧表の上より純チタン、クラウン用コバルトクロム合金、金属床用コバルトクロム合金、天然歯(エナメル質)、焼成セラミック、ジルコニアのビッカース硬度を示す¹⁾。

歯科補綴物が口腔内を破壊しないためにも硬度は 重要な要素となる。歯科補綴物自体が壊れない及び 対合天然歯を極度に摩耗させないなど、この数字は 頭に入れておくべきである。天然歯の硬度は270~

400HVと記載されているものもある³⁾。

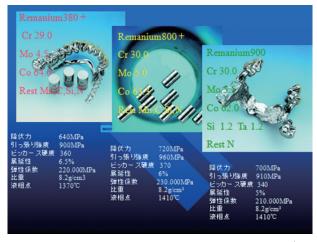
また、天然歯より低い硬度は補綴された歯牙その ものの歯根膜等にもやさしく、補綴予後の保全が長 期に保たれる。

歯質および材料	引っ張り強さ(MPa)	弾性係数(GPa)	ビッカース硬さ(HV)
エナメル質	10~35	40~90	270~400
象牙質	41~105	10~22	57~76
タイプ3 金合金	420~490	90~100	130~140
硬化処理後	590~706	90~100	203~220
陶材焼付金合金	352~520	90	150~250
金銀パラジウム合金	471~500	95~100	125~155
硬化処理後	686~834	95~100	190~280
低溶銀合金	176~320	ı	145~170
コバルトクロム合金	785~800	200~250	280~360
純チタン 3種	480~620	100~110	>150
ハイブリッド型コンポジットレジン	70~80	15~18	_
従来型グラスアイオノマーセメント	7~15	20	_
歯科用アマルガム	42~49	27.6	105~170
陶歯	15~30	66~100	460~500
レジン歯	35~44	1.9~4.5	22
国産硬質レジン歯	111~132	_	表面30~50

図6 各種歯科材料の機械的データ。この数値からも対合歯との相性を考えながら歯科補綴物製作を心がけるべきである(本表は参考資料 3) より引用・改変)。

chemical composition				
% by mass	remanium® GM 380 +	remanium [®] GM 900	00 GM 800 +	
	CoCrMo	CoCrMo	CoCrMo	
Co	64,6	62	63,3	
Cr	29	30	30	
Mo	4,5	5,5	5	
Si	<1	1,2	1	
Mn	<1		<1	
C	<1	-	<1	
Та	-	1,2		
N	<1	<1	<1	
In, Ga, Cu, Fe, Ni, Be	-		-	

図7,8 金属床用コバルトクロム合金3種の組成20。



7 | 8

図7、8には金属床用コバルトクロム合金3種の組 成を示す。成分に大きな差はないが、この数%の違 いや微量添加物の差により合金の特性が現れる。 図7,8から引張強度,ビッカース硬度,弾性係数の

違いが読み取れる。これらの差異を読み取り、患者 さんの年齢や口腔環境及び義歯への対応能力により 使い分けがができることもコバルトクロム合金の特 徴である。

Cobalt Co		コバルト合金のベースとな る金属	単体としての用途はほとんどない、高 温腐食に強い、医療用途広い
Nickel	N	合金ベースになる金属	鋳造性を高めるがヨーロッパでは現在 歯科利用は不可
Chromium	Cr	耐食性 ポーセレンボン ディング	体内で不足すると糖代謝異常
Molybdenum	Мо	耐食耐摩耗性	空気中で酸化被膜を生成、尿酸、造血 に関与、ほとんど北米で産出
Tungsten	W	硬度を高める	超硬度切削、対戦車用砲弾、ほとんど 中国で産出
Manganese	Mn	脱酸素剤、脱硫黄剤、耐摩 耗、耐食性、靭性	単体では使用されず、南アフリカ、中 国、日本でも産出
Silicon	Si	金属溶解時の粘性を上げる	ケイ素とも言う、用途は広くゴムや ワックス、塗料、接着剤、シャンプー にも
Carbon	С	炭化物を形成し延び硬度を 上げる	人体乾燥重量の2/3は炭素、ダイヤモ ンドからナノチューブまで
Nitorogene	N	延性を失うことなく強靭さ を保つ	生物にとって重要なアミノ酸、タンパ ク質、核酸塩基を形成
Beryllium	Ве	鋳造性を高め酸化色を抑え 硬さにも関与	発癌性が確認されており医科用使用不 可

図9 各成分の性質を示す。これらの性質を判断、利用し、自分の使用する目的に合わせた材料を選ぶ必要がある。また、この成分の違いにより大気中鋳造か真空鋳造かを使い分けなければならない。カーボンが多いと真空鋳造に向かず、窒素がレーザー溶接の延展性に寄与する(本表は参考資料3)より引用・改変)。

Ⅲ. 歯科用合金の耐食性とコバルトクロム 合金への不安

歯科用合金の耐食性とコバルトクロム合金の不安 点については、以下の項目が挙げられる。

1)生体親和性(安全な金属なのか)

生体親和性については図10に合金の侵食性を示す。

2)鋳造の難しさ

専用鋳造機を購入できれば比較的簡単に作業することができる。

3) 適合精度への不安

リン酸塩系埋没材の理解が必要である (後述)。

4) 硬さと操作性

硬度は選べるようになってきていること及び研削 材の発達により、比較的研磨はしやすくなった。

5)酸化膜(厚さ、色調)の影響

埋没材の選択や的確なブラスターメタルの選択で 対応する。

6) セラミックとのボンディング

コバルト合金のボンディング性質を理解すれば強 靭なボンディングが得られる。

7) 不動態

イオン化傾向が低い貴金属(Au・Ptなど)は腐食速度が遅いが、イオン化傾向が高い非貴金属の中にも強い耐食性を示すものがありCrやTiがそれにあたる。この金属は、腐食の初期段階で表面に緻密で均一な酸化膜を生成する。クロムやチタンの酸化膜は絶縁性が高く金属と環境とを遮断するバリアとして機能し「不動態被膜」という²⁾。

- 8) 地球埋蔵量が豊富である。Pdは20年程度の埋蔵量²⁾
- 9) 安価
- 10) 熱伝導が高くレーザー溶接に適している
- 11) 確立された生産体制
- 12) 金の半分の比重 (チタンの2倍)
- 13) 4メタ系接着の優位

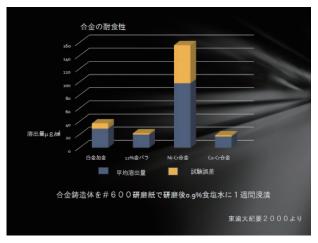


図10 合金の耐食性(本グラフは参考資料3)より引用・改変)

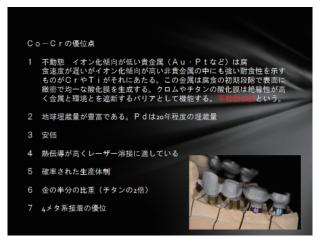


図11 コバルトクロム合金の優位点(本図は参考資料3)より引 用・改変)。

Ⅳ. リン酸塩系埋没材(原材料加工)



図12 クオーツの採掘場。埋没材の原材料は採掘現場から採掘さ れるが、場所や深度などにより粒子形状などに変化があるため、 可能な限りほぼ一年分程度を確保する2)。



図13 各原材料は精製、サイロフィリングされ、厳重な管理 のもと第一次サイロに保管される2)。



図14:サイロストレージによって温度、湿度の管理がされ、年間 を通じて一定に保管される2)。



図15: 粒子サイズの計測から再グラインドのサイズを検討する2)。

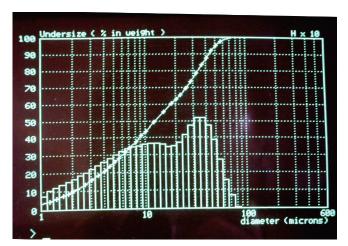


図16 原材料の粒子サイズ分散状況を確認するためのダイヤグラ $\Delta^{2)}$ 。

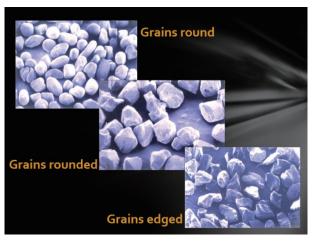


図17 各素材の特性に合わせてグラインドの形状を設定してい $\zeta^{2)}$ 。

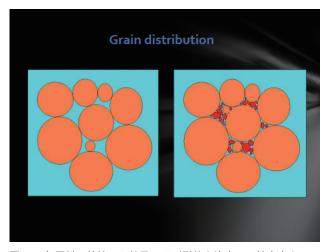


図18 各原料の特性から粒子サイズ形状を決定し、精密度をコントロールする組み合わせの分布も決定していく 2 。

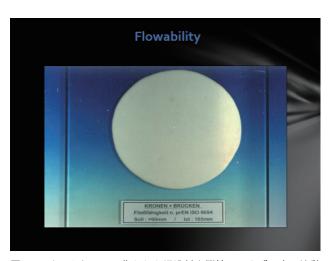


図.19 そのようにして作られた埋没材を撹拌し、まず一定の流動性になっているか面積とフロー時間を確認する 2 。

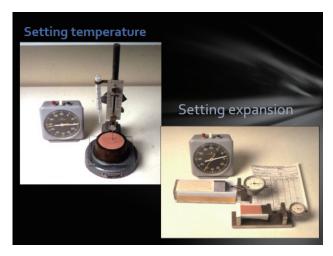


図20 その後,硬化熱(約70°C)及び硬化膨張(線膨張)のテストを行う 2 。



図21 金属リングに埋没時の硬化膨張を確認する2)。

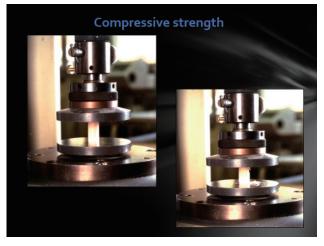


図22 硬化した埋没材の圧縮強度も確認する。圧縮強さ (Compressive Strength) は主に掘出し時の力となる。石膏系で2.3 ~2.6MPaであり、リン酸塩系は2.5~3.0MPaである。結合材の種 類により大きな差があるが混水比が小さいほど硬くなる。焼却後 は室温に近くなるほど小さなクラックが入り掘出しやすくなる²⁾。

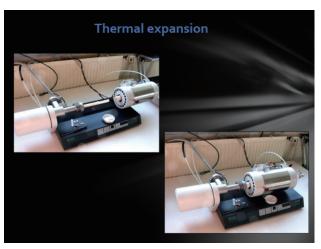


図23 熱膨張の確認2)。

Batch tests

Every new batch is checked in the chemistry department and the dental lab of **DENTAURUM**







図24 金属と埋没材のバッチの適合性を確認する2)。



図25 全ての確認を終えてやっとパッケージングとなる。1グラ ムでも不足していると販売停止となるため、3~4グラム多めのパッ ケージングとなっている²⁾。

V. リン酸塩系埋没材の組成

耐火材としてシリカ80~90%、結合剤として第一 リン酸アンモニウム酸化マグネシウムが10~20%, 石英・クリストバライトもシリカの一種である。産 出地によって純度粒度が変わるため、取り扱う埋没 材メーカーは数社に絞られる。メーカーにより微量 添加物の配合は極秘扱いであり、明確な配合は認知 することはできない。

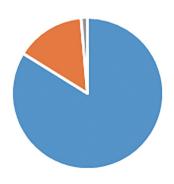
現在各メーカーによってヒートショック型埋没材 の特許合戦がしのぎを削っている。ヒートショック タイプは原材料の粒子を細かく精製する必要があり. なお膨張が低くなる傾向にある。撹拌にはコロイダ ルシリカ及び水が使用される (図26, 27)。

学術

リン酸塩系埋没材組成	主成分	配合割合
耐火材	クリストバライト・石英・またはその混合	80~90%
結合材	リン酸塩(リン酸二水アンモニウム)金属酸化物 (主にマグネシア)	10~20%
練和材	コロイダルシリカ懸濁液	20~30%他水
	精製水	金合金対応
チタン用追加成分	マグネシア・アルミナ・ジルコニアなど	

図26 リン酸塩系埋没材の主な組成(本表は参考資料3)より引用・改変)。

埋没材組成



■シリカ ■結合材 ■練和液

図27 埋没材組成を円グラフにしたもの。練和液にも安定した膨張のためシリカが使われている(本グラフは参考資料3)より引用・改変)。

以上, "その1"ではコバルトクロム合金及びリン酸塩系埋没材の組成等について述べた。次号掲載の"その2"では, 埋没財の膨張, 義歯製作上の鋳造タイミングや掘出し・研磨方法などについて述べる。

[参考資料]

- 1) フランクフルト大学理工学教授Dr.J.Lndigkeit 提供資料.
- 2) DENTAURUM社(ドイツ)研究室提供資料.
- 3) 鈴木一臣、楳本貢三他:スタンダード歯科理工学第4版~生 体材料と歯科材料~, 学建書院, 東京, 2009.