

〔原著〕 松本歯学 39 : 100~104, 2013

key words : Co-Cr 合金, 曲げ強さ, 上部構造物

異なる製造方法で製作した CAD/CAM 用 Co-Cr 合金の曲げ特性

井上 一彦¹, 山添 正稔², 安楽 照男², 河瀬 雄治³, 伊藤 充雄⁴

¹総合インプラント研究センター

²山本貴金属地金(株)

³松本歯科大学 歯科理工学講座

⁴(株)バイオマテリアル研究所

Bending characteristics of Co-Cr alloy for CAD/CAM produced with different methods

KAZUHIKO INOUE¹, MASATOSHI YAMAZOE², TERUO ANRAKU²,
YUJI KAWASE³ and MICHIO ITO⁴

¹General Implant Reserch Center

²Yamamoto Precious Metal Co., Ltd.

³Department of Dental Materials, School of Dentistry, Matsumoto Dental University

⁴Institute for Biomaterials Co., LTD.

Summary

To investigate the usability of Co-Cr alloy produced by metal injection molding as a material for CAD/CAM, we compared the bending strength of laser-sintered Co-Cr alloy (LAS), cast Co-Cr alloy (CAS), commercially available Co-Cr alloy for CAD/CAM (HCP), and Co-Cr alloy produced by metal injection molding.

As a result, although the bending strength of the test specimen produced by metal injection molding was sufficient, the proof stress was 400–570 MPa lower than that of CAS and HCP. As a result of tissue observation, it was considered that the cause of this was the presence of pores. It was suggested that, if the proof stress improves by eliminating pores using hot forging, materials produced by metal injection molding will become available for CAD/CAM.

緒 言

近年、貴金属の高騰から補綴装置への材料の選択肢に変化が生じ、Co-Cr 合金、ジルコニアが注目されている。通常、Co-Cr 合金は人工股関

節や義歯床用として使用されてきたが、CAD/CAM 用材料としてクラウンやブリッジなどの補綴装置を製作するのに用いられる傾向にある^{1,2)}。CAD/CAM で切削加工したままでは金属光沢があり、審美的に問題があるために、陶材を焼付け

ることにより、これを回避している。

CAD/CAM用のCo-Cr合金は鋳造で製作後、熱間鍛造を行い、鋳造欠陥を除去して市販されている³⁻⁵⁾。また、レーザーを熱源としてCo-Cr合金粉末を何重にも焼結する積層法で製作したインゴットも開発されている。一方、従来から大量生産を必要とする分野において、同一形態を有する金属を製作するのに、材質の均一性とコスト面で優れていることから採用されてきた製造方法として、金属粉末射出成形法がある。この方法によりCo-Cr合金のインゴットを製作することとした⁶⁾。

本研究は、CAD/CAM用としてレーザー焼結したCo-Cr合金、鋳造で作製したCo-Cr合金、現在市販されているCAD/CAM用のCo-Cr合金、そして金属粉末射出成形法で製作したCo-Cr合金の曲げ強さを比較し、CAD/CAM用の材料としての可能性を検討することを目的として行った。

材料および方法

1. 材料

本実験に使用した材料の成分と略号を表1に示す。

鋳造体は、肉厚1 mm、幅5 mm、長さ30 mmの短冊型のワックスを用い、リン酸塩系埋没材（ラピスモールドG、混液比0.23、トクヤマデンタル、東京、日本）を用い通法に従い埋没を行った。鋳型は室温から810℃に昇温後、30分間加熱し、710℃まで降温した鋳型に加圧式鋳造機（YGP-5 AEL、吉田キャスト工業、埼玉、日本）にてアルゴン雰囲気中Co-Cr-Mo合金（Biosil, Degussa, Dusseldorf, Germany）を溶解後、鋳造を行った。試験片はそれぞれ5個を製作した。以下、CASと表示する。

CAD/CAM用は、表1に示す成分のCo-Cr-W合金（Remanium, Dentaaurum, Ispringen, Ger-

many）から放電加工機（α-Oic, ファナック, 山梨, 日本）を用い、ワイヤー径0.2 mm、電流0.9 A、電圧27 Vの条件により、肉厚1 mm、幅5 mm、長さ30 mmに切り出し、試験片とした。以下、HCPと表示する。

レーザー焼結体は表1に示す成分の180 μm以下のCo-Cr-Mo合金を金属光造形複合加工機（LUMEX AVANCE 25, 松浦機械製作所, 福井, 日本）を用いて肉厚1 mm、幅5 mm、長さ30 mmの試験片を製作した。焼結条件はビーム径0.1 mm、レーザーパワー120 W、レーザー走査速度80 mm/sec、ハッチングピッチ0.05 mm、積層厚み0.2 mmとした。以下、LASと表示する。

金属粉末射出成形体は、表1に示す成分の平均粒径10 μmの粉末（EPSON ATMIX, 八戸, 日本）を使用した。合金粉末100 gに対して、バインダー（熱可塑性樹脂、ワックスおよび可塑性を混合したもの）を5 gの割合で混練し、金型に注入し、焼結温度1280℃で焼成し試験片とした。焼成後の寸法は肉厚1 mm、幅5 mm、長さ30 mmに仕上がるように調整した。以下、MIMと表示する。

2. 曲げ強さ、耐力、ひずみ量の測定

万能試験機（SV-301, IMADA, 愛知, 日本）を用い、支点間距離30 mm、試験速度1 mm/分の条件で曲げ試験を行い、曲げ強さを求めた。最大荷重時のひずみ量を、クロスヘッドの移動距離により算出し、ひずみ量とした。耐力は0.2%の永久変形を生じたときの応力とし、0.2%の永久変形はクロスヘッドの移動距離量より算出した。測定は各5本について行った。

3. 硬さ測定

硬さの測定の試験片は切断機にて注水下で長さ5 mmに切断し、樹脂包埋後、自動研磨機（Ecomet 3, Buehler, Illi, USA）を用いて、製造者の推奨する方法に従い鏡面研磨を行った。

表1：各合金の成分（%）

合金名 (略号)	製造会社	Co	Cr	Mo	W	その他
Biosil (CAS)	Deguss	62.5	30.5	5.0	-	2.5
Remanium (HCP)	Dentaaurum	60.5	28	-	9	2.5
レーザー積層法 (LAS)	松浦機械	65.1	28.7	5.9	-	0.3
金属粉末射出法 (MIM)	エプソン-アトミックス	64.2	28.4	5.8	-	1.6

研磨後, 微小硬さ測定機 (HM-102, ミットヨ, 東京, 日本) を用い, 荷重200 gr で荷重負荷時間10秒の条件で試験片の中心部の部分の硬さをそれぞれ9回測定した。

4. 金属組織観察

金属組織は硬さの測定に使用した試験片を, 50℃に加熱した塩酸 (濃度35%, 純正化学, 東京, 日本) 50 mL, 蒸留水50 mL を混合した腐食液中に浸漬し, 60分間エッチングを行った。エッチング後, レーザー顕微鏡 (OLS 3000, 島津製作所, 京都, 日本) にて試験片の中間部を1000倍で観察を行った。

5. 統計処理

データの有意差検定には統計ソフト (エクセル統計2006, 社会情報サービス, 東京) を用い, 1元配置分散分析による統計処理を行った。検定結果は, 危険1%以下の場合には $p < 0.01$ と文中に示した。

結 果

図1は曲げ強さの測定結果を示す。CASは 1996.7 ± 36.6 MPa, HCPは 1723.8 ± 21.5 MPa, LASは 1809.7 ± 107.2 MPa, MIMは $1918.9 \pm$

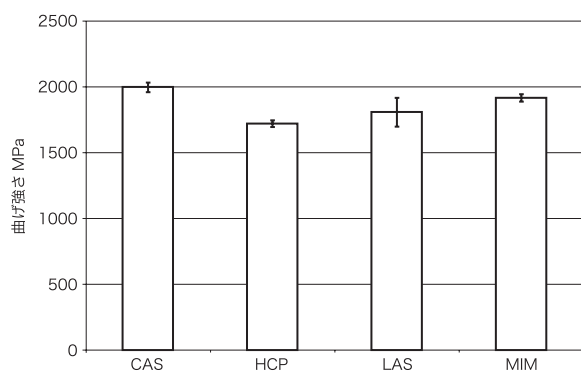


図1: 曲げ強さの測定結果

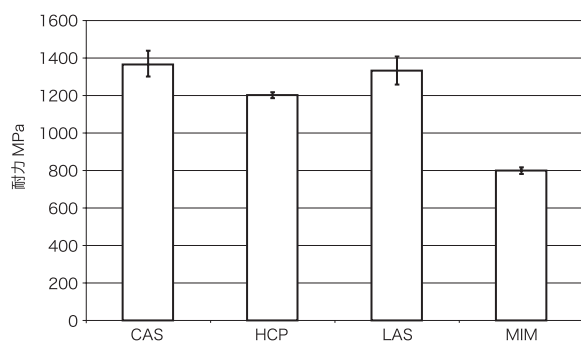


図2: 耐力の測定結果

24.7 MPaのそれぞれの測定値であった。铸造したCASの曲げ強さが最も大きい結果であり, 市販されているCAD/CAM用のHCPが最も小さな測定値を示した ($p < 0.01$)。

図2は耐力の測定結果を示す。CASは 1370.4 ± 72.1 MPa, HCPは 1199.9 ± 13.8 MPa, LASは 1337.2 ± 69.5 MPa, MIMは 801.6 ± 16.4 MPaであった。最も耐力が大きかったのはCASであり, 最も小さかったのはMIMであった ($p < 0.01$)。

図3はひずみ量の測定結果を示す。CASは $2.8 \pm 0.1\%$, HCPは $6.5 \pm 0.2\%$, LASは $3.1 \pm 0.5\%$, MIMは $17.7 \pm 1.2\%$ であった。最もひずみ量が多いのはMIMであり, 最少はCASであった ($p < 0.01$)。

図4は硬さの測定結果を示す。CASは 406.1 ± 10.5 Hv, HCPは 410.3 ± 10.1 Hv, LASは 506.9 ± 6.2 Hv, MIMは 352.1 ± 19.6 Hvであった。最も硬さが大きかったのはレーザー焼結のLASであり, 最も小さかったのはMIMであった ($p < 0.01$)。

組織観察

図5には組織観察の結果を示す。図中aのCASとcのHCPには樹枝状晶が観察されたがb

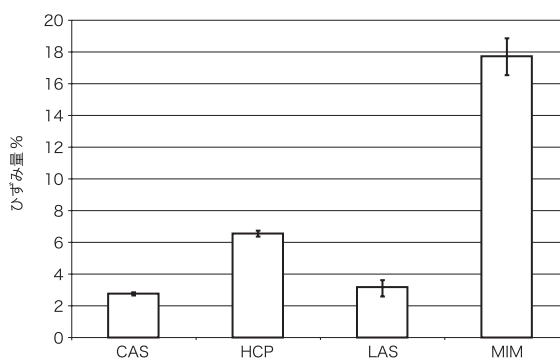


図3: ひずみ量の測定結果

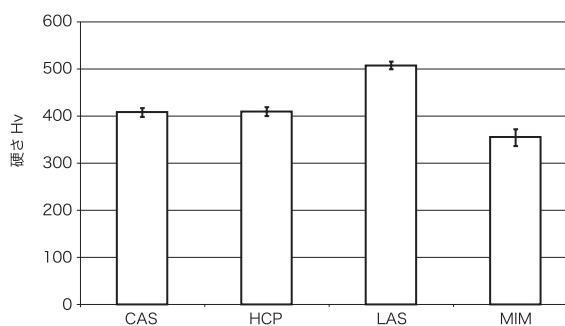


図4: 硬さの測定結果

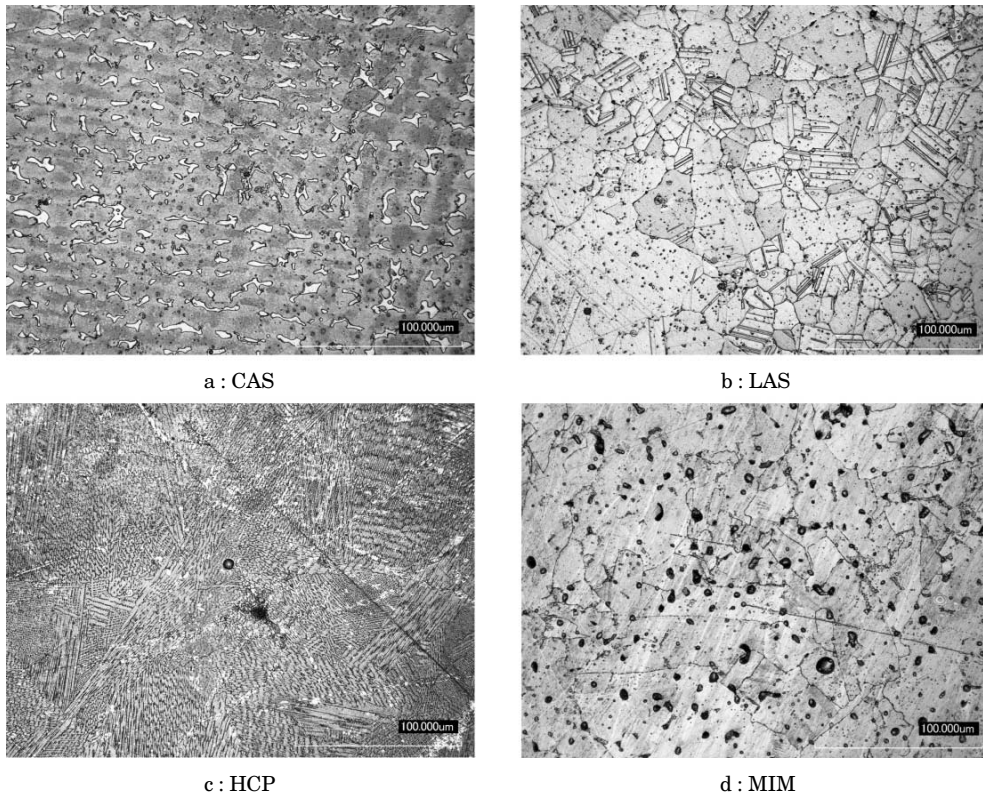


図5：組織観察結果

のLASとdのMIMは観察されなかった。LASは粒界が観察され、MIMには粒界と気孔が観察された。

考 察

均一な材質で大量に生産する方法に金属粉末射出成形法がある。この方法でCo-Cr-Mo合金を製作し、CAD/CAM用として使用することが可能であるかについてCAD/CAM用として市販のCo-Cr-W合金、鋳造用Co-Cr-Mo合金、レーザー焼結したCo-Cr-Mo合金とを比較し、改良点を精査する目的で実験を行った。

曲げ強さが最大値を示したのはCASの約1997 MPaであり、次いでMIM, LASそして最小値がHCPであった。HCPとCASとの差は約270 MPaであった。市販されているCAD/CAM用のHCPが最も曲げ強さが小さい測定値であった。

耐力が最大値を示したのはCASで約1370 MPaであり、次いでLAS, HCPであり、最も小さい測定値はMIMであった。MIMとCASとの差は約570 MPaであった。

ひずみ量の最大値が得られたのはMIMで約18%、次いでHCP, LASであり、CASが最も

小さい測定値で2.8%であった。MIMとCASの差は約15%であった。

硬さの最大値はLASの約507 Hv、次いでHCP, CASであり、最小値はMIMの約352であった。LASとMIMとの差は約155 Hvであった。

AD/CAMで切削するためには、硬さはMIMのように小ければ切削工具の損耗に対して有利になりかつ切削効率も良好になるものと考えられた。

MIMの耐力、硬さは他の試験片よりも小さいにも関わらず、曲げ強さは大きくなっている。このことから、MIMの表層の硬さが試験片の内部より大きくなっている可能性が考えられる。MIMはバインダーとして樹脂を使用しており、脱脂の際に表面に残留した樹脂が、焼成時に炭化して表層に含有される可能性があることと、焼成時に酸素含有量が増加するために表層の硬さが増加したものと考えられた⁷⁾。

組織観察においてはCASとHCPに関しては樹枝状晶が認められ、樹枝状晶間には σ 相Co(Cr, Mo)化合物が形成されており、 σ 相は硬くて脆いために延性や疲労強度を低下させること

が報告されている⁸⁾。しかしながら, LAS と MIM に関して樹枝状晶は観察されていない。したがって, σ 相が観察されなかった LAS と MIM に関しては口腔内での繰り返される咀嚼に十分耐えるものと考えられた。しかしながら, MIM は気孔が観察されており, 疲労破壊の起点になる可能性があるために, 気泡を消滅させる対策を講じる必要があると考えられた。また, 耐力の測定値が小さいもこの気孔に影響されている可能性があると考えられた。

したがって, 今後は気孔の消滅方法について検討する必要性が示唆された。

結 論

金属粉末射出成形法で製作した Co-Cr-Mo 合金が, CAD/CAM 用材料として適しているかについて検討した結果, 以下の結論が得られた。

金属粉末射出成形法で製作した試験片の耐力は CAS, HCP と LAS より 400 から 570 MPa 低い測定値であった。この原因は気孔の存在によるものと考えられた。今後, 熱間鍛造等により気孔を消滅させ, 耐力の向上が得られれば CAD/CAM 用

材料として使用が可能であると考えられた。

文 献

- 1) Morral FR (1968) Cobalt alloys as implants in humans. *J Materials* **4**: 384-421.
- 2) 埴 隆夫, 米山隆之 (2007) 金属バイオマテリアル, 初版, 36. コロナ社, 東京.
- 3) 熊谷和重, 野村直之, 小野 元, 堀田昌宏, 千葉晶彦 (2004) Ni および C 無添加生体用 Co-29 Cr-6 Mo 鍛造合金の乾式摩擦摩耗挙動. *日本金属学会誌* **4**: 265-74.
- 4) 千葉晶彦 (2007) 生体用 Co 基合金の高機能化. *まてりあ* **46**: 9-12.
- 5) Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ and Lemons JE : *BIOMATERIALS SCIENCE* (2004) 2ed, 147, Mosby Elsevier, San Diego.
- 6) Randall MG (2003) *Powder Injection Molding Design and Applications*, First Edition, 1-21, Innovative Material Solutions Inc, USA.
- 7) 新家光雄, 牧 清二郎, 相田収平, 秋山俊一郎, 小森和武 (2008) チタンの基礎と加工, 初版, 159. コロナ社, 東京.
- 8) 千葉晶彦 (2010) 生体用・産業用コバルト合金研究最前線, 初版, 85. 財団法人いわて産業振興センター, 岩手.