

## 原 著

## 化学強化法による陶材の性質改善について

天日常光 兼子 研一 桂 啓文

岩手医科大学歯学部歯科理工学講座\* (主任: 亀田 務教授)

〔受付: 1983年1月12日〕

**抄録:** 歯科用陶材の強度を高めるために、化学強化法を応用して曲げ強さと熱膨張率の機械的性質について検討した結果、次の結論を得た。

1).  $\text{KNO}_3$  溶融塩の処理温度と曲げ強さの関係は、 $500^\circ\text{C}$ における  $\text{KNO}_3$  溶融塩の時、最大に達し、曲げ強さは未処理試料より2倍以上の強さが得られた。しかし処理温度 $550^\circ\text{C}$ 以上では強さは低下した。

2).  $500^\circ\text{C}$ の  $\text{KNO}_3$  溶融塩における浸漬時間を変えた場合、曲げ強さは5時間浸漬で最大に達し、未処理試料より2倍以上の強さが得られた。

3).  $\text{KNO}_3$  溶融塩の処理温度と熱膨張率の関係は、処理温度が高くなるにつれて熱膨張率は増加し、 $550^\circ\text{C}$ で最大に達した。しかし、処理温度を $600^\circ\text{C}$ 以上で行うと熱膨張率は低下した。

4). 浸漬時間と熱膨張率については、浸漬時間が長くなると熱膨張率は増加し、5時間浸漬すると最大に達し、その後の浸漬時間が7.5時間以上になっても熱膨張率の増加は小さかった。

**Key words :** material testing, material science, porcelain

## 緒 言

ポーセレンが歯科治療に用いられるようになってから100年近く経過し、現在でも歯冠補綴や架工義歯などに多用され、中でも金属焼付ポーセレンの利用が頻繁になってきた。陶材は硬く、耐摩性に優れ、変色しないという特色がある。しかし、陶材は強度に対する信頼性は十分なものといえない。それは圧縮に対しては強いが、引張りには弱く、特にガラス質に近い脆性物質特有の衝撃力に弱い性質がある。そのため、減圧焼成法<sup>1-8)</sup>やアルミナ粉末を添加する方法<sup>9,10)</sup>などの改良策が進められ、その改善の成果が一段と高まってきている。一方、桂ら<sup>11-19)</sup>はガラス製造工程中で用いられているガラス強化

法のうちの化学強化法を歯科用陶材に導入したところ、機械的性質を大幅に改善しうることを報告している。化学強化とは、陶材の表層においてイオン半径の異なるイオンの出入りによって圧縮応力を発生させる方法であるが、彼らはこのようないわゆるイオン交換法で行うと効果的であると述べている。

今回、イオン交換法による化学強化法を焼付用陶材に応用して、曲げ強さ、熱膨張率について検討したので報告する。

## 実験材料並びに方法

## 1. 実験材料

## 1). 使用陶材

本実験で使用した陶材は、松風陶歯製造KK製

Improvement of porcelain properties by chemical strengthening method.

Tsunemitsu TENNICH, Kenichi KANEKO and Hirofumi KATSURA

(Department of Dental Technology, School of Dentistry, Iwate Medical University, Morioka, 020)

\*岩手県盛岡市中央通り1丁目3-27 (〒020)

Dent. J. Iwate Med. Univ. 8 : 21-28, 1983

金属焼付用陶材ユニボンドの dentin 色 (ロット No127815), enamel 色59番 (ロット No068142) である。

## 2). 化学強化剤

一般に化学強化剤として用いられるものは、その中に含まれているアルカリ金属イオンが陶材の中にも主成分の一つとして存在していることが必要であり、しかも塩浴中でお互いにイオン交換しうるものでなければならない。また、そのイオン半径は前者が後者より大きいことが必要である。こうした見地より、今回は化学強化剤として  $\text{KNO}_3$  (関東化学社, 一級試薬, 110 A3146) を用いた。

## 2. 実験方法

### 1). 試料片の作製

金属焼付用陶材のそれぞれの粉末と水との混合比を0.3として混和し、クリーム状にしたのち、曲げ試料は  $5 \times 30 \times 3$  mm の金型中へ、3回に分けて spatula で填入、熱膨張測定用試料は  $4\phi \times 20$  mm の金型中へバイブレーター法で送込み、油圧器で加圧し、乾いた濾紙で水分を十分に吸い取りながらコンデンスした。dentin 色と enamel 色の積層した曲げ試料は dentin 1.5mm, enamel 1.5mmの厚さに填入し、よくコンデンスを行った。また積層した熱膨張用試料は dentin 10mm, enamel 10mm に填入し、前記の試料と同じように作製した。曲げ試料の生型を  $750^\circ\text{C}$  の炉口で十分に乾燥させ、炉内に入れて  $940^\circ\text{C}$  まで  $60\text{mmHg}$  の減圧下で焼成し、 $940^\circ\text{C}$  で減圧を解除し、その温度にて1分間係留、直

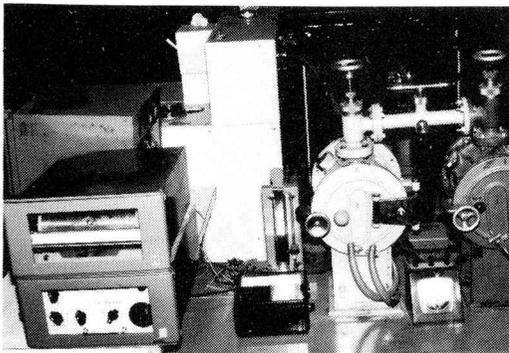


図1 プログラム調節部付真空炉

ちに取出して cup を覆せて冷却した。なお電気炉は岩手医科大学歯学部歯科理工学教室で設計したプログラム調節計付真空炉 (図1) を使用し、昇温速度1分間当り  $30^\circ\text{C}$  にプログラムして焼成した。熱膨張用試料は曲げ試料と同じ条件にて焼成し冷却を行った。両試料とも冷却後、注水下で研磨紙600番を用いて試料を整形し、超音波洗浄後、再び電気炉に入れて  $960^\circ\text{C}$  でグレーディングを行い、cup を覆せて冷却した。

### 2). 化学強化法

グレーディングを行った試料を  $\text{KNO}_3$  の強化剤とともに磁製ルツボに入れ、電気炉中に収容し常温から昇温して溶融塩を作り、それで処理する方法で行った。なお、電気炉はいすゞ製作所製シリコニット炉でサイリスタプログラム調節計を用いて、温度上昇速度1分間当り  $60^\circ\text{C}$ 、冷却速度を1分間当り  $25^\circ\text{C}$  にプログラミングをして処理を行った。冷却した試料は余剰の塩を除くために、水洗と乾燥を十分に行いこれを各実験に供した。

### 3). 曲げ強さの測定

測定は新興通信社製インストロン型万能材料試験機 (図2) を用いて行い、支点間距離20mm、

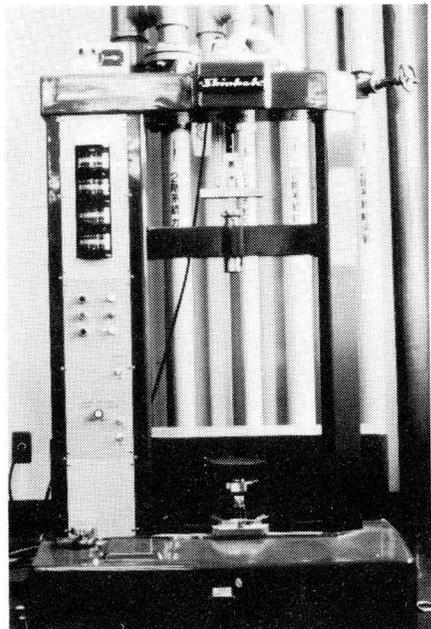


図2 インストロン型万能材料試験機

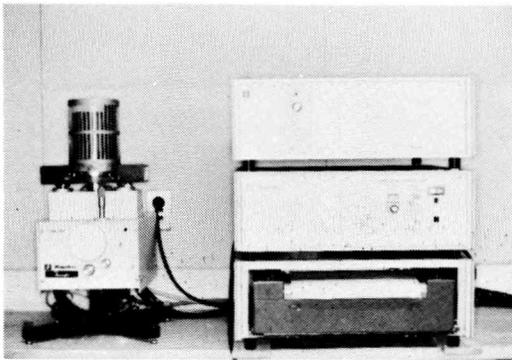


図3 微小定荷重熱膨張計 TMA

支点半径 5 mm, クロスヘッドスピード0.5 mm/min で3点曲げ中央負荷方式によって荷重した。曲げ強さBは次式より求めた。

$$B(\text{kg/cm}^2) = \frac{3Pl}{2bh^2}$$

b : 断面の幅 (cm)  
 h : 高さ (cm)  
 P : 荷重 (kg)  
 l : 支点間距離 (cm)

測定値は試料10個の平均値で表わした。

4). 熱膨張測定

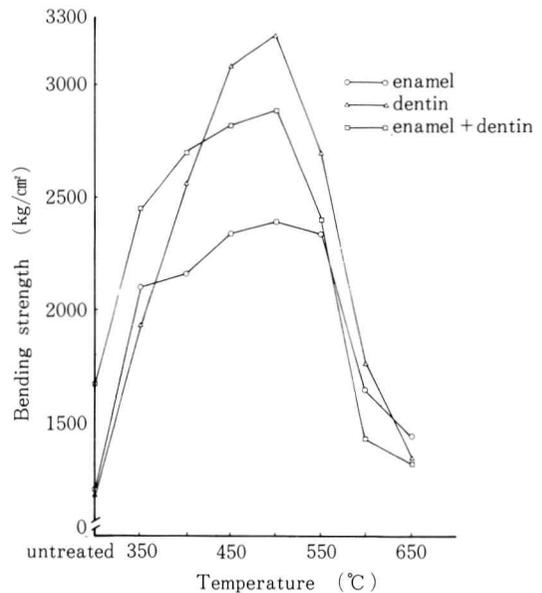
測定は理学電機社製微小定荷重熱膨張計 TMA (図3) を用いて行い, 標準試料には石英ロッドを使用し, 荷重0.5g, 昇温速度1分間当り10°Cとし, 800°Cまで昇温させた。熱膨張率については150°Cより750°Cまでの値を%で求めた。測定値は試料片3本の平均値で表わした。

結果については, 分散分析法にて5%危険率で有意検定を行った。

実験結果

1). 曲げ強さ

図4は, dentin色を引張り側にして試験した場合の KNO<sub>3</sub>溶融塩中で350°Cから650°Cまでの各温度で, 5時間浸漬した時の曲げ強さを示した。未処理の試料, すなわち, グレージング状態では dentin 色は1162kg/cm<sup>2</sup>, enamel 色1181kg/cm<sup>2</sup>, dentin 色と enamel 色を均等に積層した試料は1656kg/cm<sup>2</sup>である。350°Cで処理した場合, dentin 色1938kg/cm<sup>2</sup>, enamel 色2104kg/cm<sup>2</sup>, 積層試料2447kg/cm<sup>2</sup>と強度の上



For 5 hours in KNO<sub>3</sub> molten salt

図4 KNO<sub>3</sub>溶融塩中5時間浸漬時の処理温度と曲げ強さ

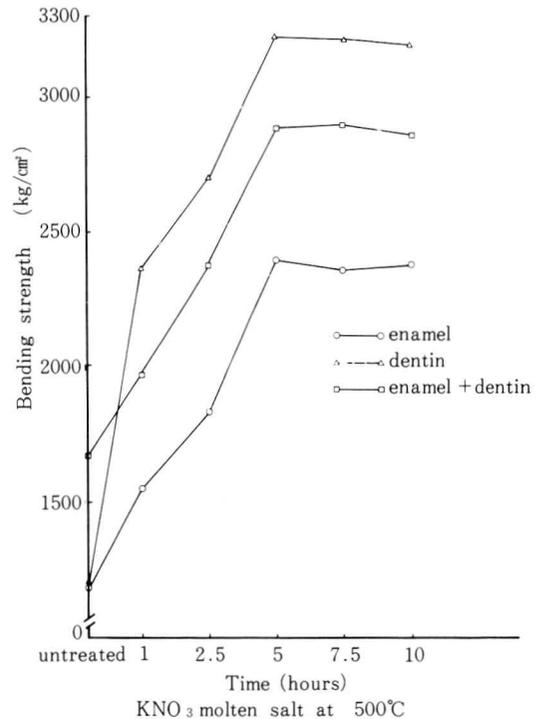


図5 500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬した時間と曲げ強さ

昇がみられ, 500°Cで処理した場合が最大に達し, dentin 色3220kg/cm<sup>2</sup>, enamel 色2395kg/cm<sup>2</sup>

cm<sup>2</sup>, 積層試料2879kg/cm<sup>2</sup>と未処理試料より2倍以上の強さを示した。550°C以上の温度で処理すると曲げ強さは低下した。

図5は、500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬する時間を変化させた場合の曲げ強さを示したものである。未処理試料の dentin 色1162kg/cm<sup>2</sup>, enamel 色1181kg/cm<sup>2</sup>, 積層試料1656kg/cm<sup>2</sup>である。1時間浸漬した場合, dentin 色2374kg/cm<sup>2</sup>, enamel 色1540kg/cm<sup>2</sup>, 積層試料1971kg/cm<sup>2</sup>と未処理試料より強度の上昇がみられた。浸漬時間が長くなるほど強度は増加し, 5時間浸漬した場合, dentin 色3220kg/cm<sup>2</sup>, enamel 色2395kg/cm<sup>2</sup>, 積層試料2879kg/cm<sup>2</sup>と未処理試料より2倍以上の強さが得られた。しかし, 浸漬時間が7.5時間以上であっても曲げ強さは, 5時間浸漬した場合と大差のない強さを示した。

図6は, dentin 色を500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬する時間を変えた場合の熱膨張曲線を示したもので, 熱膨張曲線において600~610°C付近で屈曲がみられ, それを越すと膨張は急激になり,

750°C付近で屈伏が現われた。一般にこうした屈曲点は転移点, 屈伏点は軟化点と呼ばれている。軟化点における熱膨張率を見ると, 未処理試料は1.10%を示した。1時間浸漬すると未処理と変わらないが, 5時間浸漬すると熱膨張率は1.15%と大きくなり, 10時間浸漬すると熱膨張率はさらに1.17%と大きくなり, 浸漬時間が長くなるほど熱膨張率が大きくなる傾向が見られた。

図7は, dentin 色と同じ条件での enamel 色の熱膨張率を示したものである。dentin 色と同様に屈曲点, 屈伏点がみとめられた。未処理試料は500°C付近まで直線的に膨張するが, 転移点付近で大きく屈曲し軟化点での熱膨張率は1.01%を示した。1時間浸漬すると500°Cまでは未処理試料より膨張率は小さく, 屈曲点を越すと未処理試料より大きくなり1.03%を示した。5時間浸漬した場合, 1時間浸漬した試料と同じ傾向を示し熱膨張率は1.07%と大きくなる。10時間浸漬の場合は, 5時間浸漬した試料と同様の傾向がみられた。図8は, 積層試料の場合の

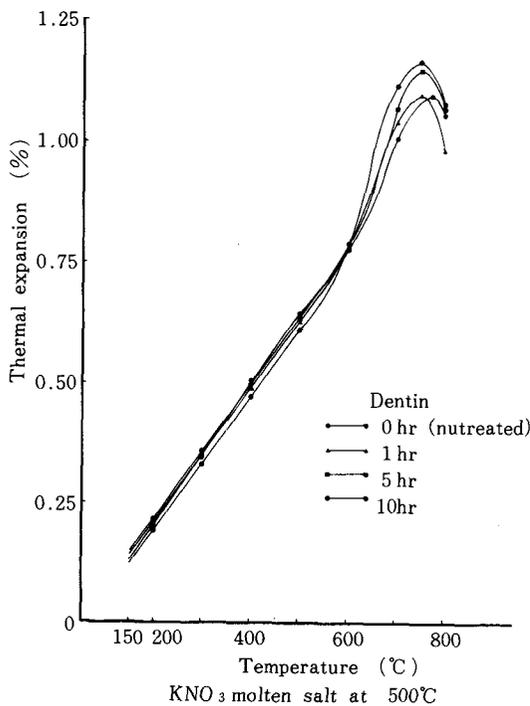


図6 500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬した時間差による熱膨張曲線 (dentin色)

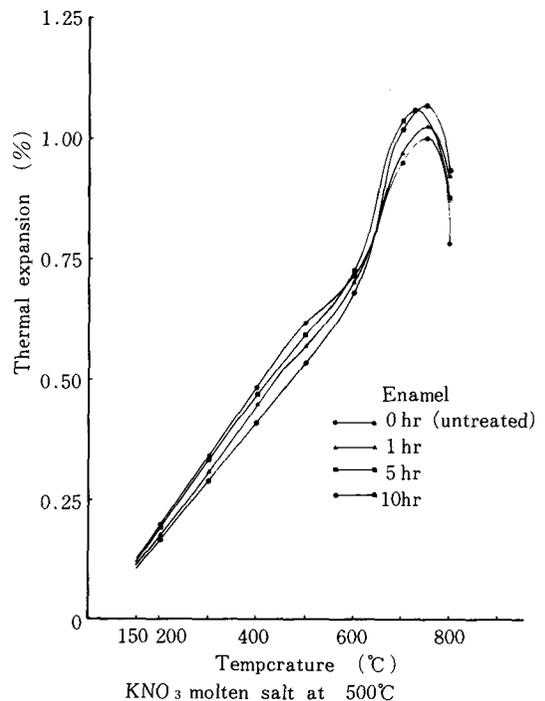


図7 500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬した時間差による熱膨張曲線 (enamel色)

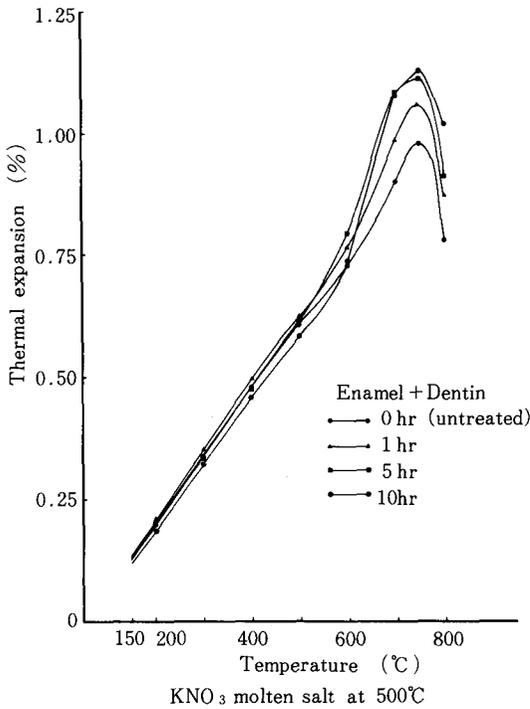


図8 500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬した時間差による熱膨張曲線 (dentin 色+enamel 色積層)

熱膨張率を示したものである。積層試料も dentin 色, enamel 色と同様の傾向がみとめられた。膨張率は500°C附近までは未処理試料より小さいが、屈曲点を越すと膨張は未処理試料より大きくなる傾向が見られた。その傾向は、未処理試料の軟化点までの熱膨張率は0.98%、1時間浸漬した場合は1.06%、5時間浸漬では1.10%、10時間浸漬の場合は1.14%と浸漬時間が長くなるほど熱膨張率も大きくなる傾向を示した。

図9は、KNO<sub>3</sub>溶融塩中で350°C~650°Cの各温度で5時間浸漬した場合の熱膨張率を示したものである。未処理試料の dentin 色1.10%、enamel 色1.01%、積層試料0.98%を示した。350°Cで処理した場合は dentin 色0.99%、enamel 色0.93%、積層試料0.93%と未処理試料より熱膨張率はわずかに小さくなる。400°C以上の温度で処理すると熱膨張率は未処理試料より大きくなる。500°Cで処理した場合、dentin 色1.15%、enamel 色1.07%、積層試料1.10%を示

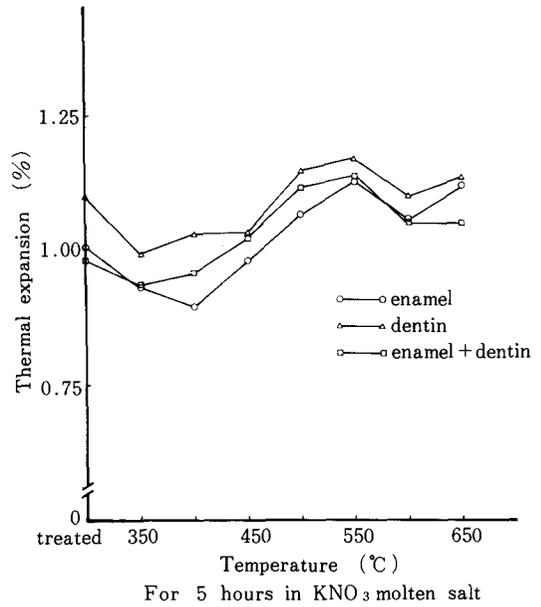


図9 KNO<sub>3</sub>溶融塩中5時間浸漬時の処理温度と熱膨張率

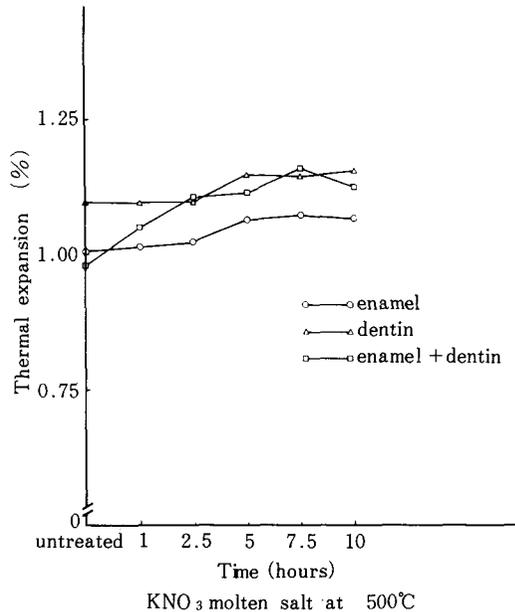


図10 500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩に浸漬した時間と熱膨張率

し、550°Cで処理すると dentin 色1.17%、enamel 色1.13%、積層試料1.14%と最大の熱膨張率を示した。600°C以上の温度で処理した試料の熱膨張率はむしろ小さくなった。

図10は、500°C KNO<sub>3</sub>溶融塩中で浸漬時間を

変化させた場合の熱膨張率を示したものである。未処理試料の dentin 色1.10%, enamel 色1.01%, 積層試料0.98%を示した。1時間浸漬した場合は dentin 色1.09%, enamel 色1.02%, 積層試料1.05%と未処理試料と変わらないが, 2.5時間浸漬した場合は, 未処理試料より熱膨張率は大きくなる傾向が見られた。5時間浸漬した場合, dentin 色1.15%, enamel 色1.07%, 積層試料1.10%と未処理試料より大となる。その後, 7.5時間以上浸漬しても熱膨張率は5時間浸漬した試料と差がみられなかった。

### 考 察

陶材は天然歯に近い色調を表現することができるが, 多くの無機材質の欠点であるもろい性質を所持している。その欠点を改良するために種々の方法が考案されているが<sup>1-10)</sup>十分とは言えない。その理由について考察すると, 先ず, 陶材はガラス質と考えられるが, ガラス質表面には, Griffith flaw とよばれる微小傷や内部気泡などの欠陥が存在している。それらの欠陥が引張り破壊の起点となるため強度が低下するとされている。そこでそれらの欠陥を少なくすれば, 強い陶材に改善することが可能であろうと考え, ガラス製造工程で行われているガラス強化法<sup>14-19)</sup>を試みた。これには, 次のような方法がある。一つは表面保護法でガラス表面に被膜を覆せる方法ともう一つは圧縮表面層の形成による方法などであるが, 陶材には後者が適していると考えその応用を試みた。この方法には, また, 風冷強化法と化学強化法がある。風冷強化法は焼成直後風冷すると表面と内部の温度差が生じ, その結果表面に歪みを生じさせる方法で複雑な形状には応用が難しい。化学強化には, 結晶化ガラスの生成法と表層においてイオンの出入による圧縮応力を発生させる方法, すなわち, イオン交換法(図11)とがある<sup>11-19)</sup>。イオン交換法には転移点以上で行う高温型と転移点以下で行う低温型とがある。この化学強化法については, 桂ら<sup>11-13)</sup>が陶材の機械的性質を大幅に改善しようと報告している。これによると高

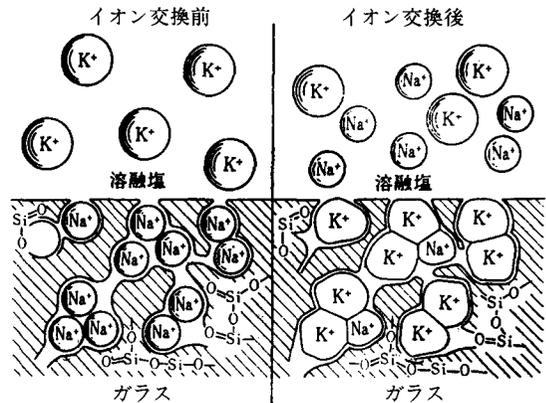


図11 化学強化法のイオン交換の模式図<sup>11-19)</sup>

温型のイオン交換法は, 陶材の冷却中に自然破壊を起したり, 結晶性ガラスを表層に析出するため失透を起すなどの欠点がある。低温型, すなわち, 転移点以下の温度域で処理する方法で, 陶材の強度を最も大幅に改善しようと報告している。そこで今回,  $KNO_3$  熔融塩による低温型のイオン交換法を採用して, 焼付用陶材の曲げ強さと熱膨張率を測定し処理温度, 浸漬時間による強化の様相を詳細に検討したところ強化の効果が確認された。その効果について, 化学強化された陶材の熱膨張曲線を求めたところ, 強化された試料は転移点以下では未処理試料より熱膨張率は小さい値を示し, 転移点以上の温度では未処理試料の膨張率より大きい値を示した。このことは, イオン交換法によって陶材の表層に大きな圧縮応力が生じているために, 転移点以下では膨張が抑制されるため膨張が小さく, 転移点以上になると応力緩和によって膨張の抑制が解放されるため急激な膨張として現われたためと思われる。次に, 化学強化した陶材の強さは, イオン交換時の処理温度と浸漬時間に影響されると考えられる。処理温度が低いとアルカリ金属イオンの拡散量は少なく, 逆に, 高温になるほどイオンの拡散量が多くなり, その結果, 表層の圧縮応力層が多くなると考えられる。しかし, 転移点以上の温度では, イオン交換があっても陶材自体の緩和能力が大きくなるので, 冷却後に表面に応力が存在しなくなる

ために強化の効果が現われないと考えられる。また、浸漬時間についてみると、処理温度との関係が深く、溶融塩の温度が低いとイオン交換の速度が小さいので、圧縮応力層が薄く、圧縮応力層を厚くするには長時間を要するため強度の著しい増加は見られない。溶融塩の温度が高いほどイオン交換の速度が大きくなり、浸漬時間が長くなるほどイオン交換する層も深くなるので圧縮応力層も厚く形成されるため、強さも大幅に改善されるものと考えられる。dentin 色と enamel 色の各陶材に化学強化すると dentin 色と enamel 色の組成配合比の差によって多少の違いがみられた。

今後、歯冠修復物の厚さでの基礎および臨床実験を行い、さらに諸物性の変化を追究する必要があると思われる。

## 結 論

焼付用陶材の強度を高める方法として、化学強化法を応用して曲げ強さと熱膨張率の機械的性質について検討した結果、次の結論を得た。

1).  $\text{KNO}_3$  溶融塩の処理温度と曲げ強さの関係は、 $500^\circ\text{C}$  における  $\text{KNO}_3$  溶融塩の時、最大に達し、曲げ強さは未処理試料より 2 倍以上の強さが得られた。しかし、処理温度  $550^\circ\text{C}$  以上で

は強さは低下した。

2).  $500^\circ\text{C}$  の  $\text{KNO}_3$  溶融塩における浸漬時間を変えた場合、曲げ強さは 5 時間浸漬で最大に達し、未処理試料より 2 倍以上の強さが得られた。

3).  $\text{KNO}_3$  溶融塩の処理温度と熱膨張率の関係は、処理温度が高くなるにつれて熱膨張率は増加し、 $550^\circ\text{C}$  で最大に達した。しかし、処理温度を  $600^\circ\text{C}$  以上で行うと熱膨張率は低下した。

4). 浸漬時間と熱膨張率については、浸漬時間が長くなると熱膨張率は増加し、5 時間浸漬すると最大に達し、その後の浸漬時間が 7.5 時間以上になっても熱膨張率の増加は小さかった。

5). 歯科用陶材に対して化学強化法を応用するには、低温型のイオン交換法がよく、 $500^\circ\text{C}$   $\text{KNO}_3$  溶融塩、5 時間浸漬する方法が最も機械的性質改善に最良の方法であった。

稿を終るに臨み、ご指導とご校閲をいただきました岩手医科大学歯学部歯科理工学講座、亀田 務教授に衷心より感謝の意を捧げます。

本論文の要旨は、第32回東北地区歯科医学会・第11回みちのく歯学会（昭和54年7月1日、盛岡）にて発表した。

For the purpose of improving the strength of dental porcelain, investigations were made on its mechanical properties, especially bending strength and thermal expansion rates by the use of a chemical strengthening method, resulting in the following conclusions :

1) Relation between treatment temperature and bending strength : The bending strength reached the mechanical properties, especially bending strength and thermal expansion rates by the use of a chemical strengthening method, resulting in the following conclusions : temperature surpassed  $550^\circ\text{C}$ .

2) Experiment of the treatment time with  $\text{KNO}_3$  molten salt at  $500^\circ\text{C}$  resulted in that increasing the treatment time the stronger the bending strength, that the strength became maximum by 5 hours' treatment, and that the maximum strength was more than twice that of untreated porcelain.

3) From the relation between treatment temperature and thermal expansion rate, the higher treatment temperature induced the higher thermal expansion rate. The maximum rate was obtained at  $550^\circ\text{C}$ . If treatment temperature surpassed  $600^\circ\text{C}$ , thermal expansion rate showed decrease.

4) With regard to the relation between treatment time and thermal expansion rate, the expansion rate increased in proportion to the increase in the length of treatment until it reached the maximum after treatment for 5 hours'. The thermal expansion rate showed only a small increase even by 7.5 hours' treatment.

## 参 考 文 献

- 1) 松本一臣：国産低溶陶材の焼成と物理的性質の研究，歯学報，5：25-29，1960.
- 2) 田外弘之：焼成陶材の減圧焼成法に関する研究 国産低溶陶材について，歯学，55：327-346，1967.
- 3) Barteles, J. C. : Dental porcelain, *J. Prosth. Dent.*, 10 : 537-581, 1961.
- 4) Mclean, J. W, and Hughes., J. H. : The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxide, *Brit. Dent. J.*, 116 : 251-267, 1965.
- 5) Skinner. E. W, Phillipps. R. W : Science of dental materials, W. B. Saunders Company, Philadelphia, 526-555, 1980.
- 6) 保母須弥也，野口八九重：マクリーンの歯科陶材学，東京，クインテッセンス出版，1980.
- 7) 桂 啓文，兼子研一，天日常光，黒木正昭，陳 仁敏，神 達宏：高真空焼成による低溶陶材の物理的性質について，歯材器誌，30(4)：285-294，1973.
- 8) 桂 啓文，兼子研一，亀田 務，天日常光，黒木正昭，陳 仁敏，蔡 玉清：高真空焼成による高溶陶材の物理的性質について(1)，歯材器誌，31(2)：84-94，1974.
- 9) 加藤一男：アルミナスポーセレンの性質，DE，医歯薬出版，東京，359-368，1976.
- 10) 桂 啓文：高真空焼成によるアルミナスポーセレンの物理的性質について，歯材器誌，33(4)：359-368，1976.
- 11) Southan, D. E : Strengthening modern dental porcelain by ion exchange, *Aust. Dent. J.*, 507-510, 1970.
- 12) 桂 啓文：歯科用陶材の強化法に関する研究 物理化学強化法による機械的性質の改善について，歯材器誌，35(4)：281-294，1979.
- 13) 天日常光：化学強化法による陶材の動的弾性率の測定，歯材器誌，36(3)：316-321，1979.
- 14) 作花濟夫，境野照雄，高橋克明：ガラスハンドブック，朝倉書店，東京，1975.
- 15) 成瀬 省：ガラス工学，共立出版，東京，1975.
- 16) 浅野照二：新しいセラミックス，ガラス，合成宝石，共立出版，東京，38-53，1967.
- 17) 太田博紀：ガラスにおけるイオン交換法の基礎理論とその応用，セラミック，12(4)：297-305，1977.
- 18) 坂田浩伸：ガラス表面処理における最近の進歩，機械的及び光学的性質の改良，窯業協会誌，86(12)：581-589，1978.
- 19) 土橋正二：ガラスの化学，講談社，東京，1972.