

原 著

国産金属焼付用陶材の2・3の物理的性質

池田 政明 兼子 研一 神 達宏
松崎 愛一郎 田口 博康 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: 1980年9月6日]

抄録: 従来, 金属焼付用陶材は外国製品がほとんどであったが, 最近国産品が数種市販されるようになった。そこで国産の3種 (UNIBOND, METALBOND, CERACHROME) と臨床で定評のある外国製品のVMK68を用いて, まげ強さ, 硬さ, 熱膨張を測定し, それぞれの結果を比較検討し, 次の様な所見が得られた。

- 1) まげ強さは, VMK68の opaque 色陶材では $1,080\text{kg}/\text{cm}^2$, UNIBONDの opaque 色では $1,120\text{kg}/\text{cm}^2$, METALBONDの opaque 色では $1,060\text{kg}/\text{cm}^2$ でいずれも同じ強さであった。CERACHROMEの opaque 色では $860\text{kg}/\text{cm}^2$ を示し, 前者三種より弱かった。VMK68, UNIBOND, METALBONDの dentin 色や enamel 色の陶材のまげ強さは opaque 色陶材より弱く, CERACHROMEの enamel 色陶材では opaque 色や dentin 色の陶材より強かった。
- 2) 硬さは, どの陶材でも差がなく, opaque 色陶材や enamel 色陶材では520Hv前後, dentin 色陶材では500Hv前後であり, 天然歯の enamel 質400Hvより硬かった。
- 3) 熱膨張率は, どの陶材においても opaque 色陶材の場合が大で, dentin 色や enamel 色の陶材では opaque 色陶材より0.2~0.5%低い値を示した。
- 4) 陶材の熱膨張率は, ガラス転移点以下の温度域では金属(KIK)のそれより小さく, 転移点以上では金属のそれより大きかった。
- 5) 物理的性質の比較では, VMK68が最も良好であった。しかし国産のUNIBONDもVMK68に劣らない良い陶材であったが, 他の2種には若干の問題があった。

結 言

ポーセレンが歯科治療に応用されるようになってから10数年経過し, 歯冠補綴や架工義歯などに活用されているが, 中でも金属焼付ポーセレンの利用が増加してきた。陶材は変色や摩耗することがほとんどなく, 審美性に優れている。しかし, 衝撃力に弱い欠点を有し, 金属焼

付ポーセレンにおいては剥離破折の起こる例も多数ある。このようなことから, 今日では陶材に関する研究¹⁻¹²⁾, 金属との溶着に関する研究¹³⁻¹⁶⁾, ポーセレン鑄造冠の寸法変化に関する研究¹⁷⁻²¹⁾が数多く報告されている。しかし金属焼付用陶材に関する研究は, 加藤²²⁻²³⁾, 大竹²⁴⁾, 長谷川²⁵⁾, 黒江²⁶⁾らの研究がみられるが数は少ない。

A few physical properties of porcelain for fused to metal which manufactured in Japan

Masaaki IKEDA, Kenichi KANEKO, Tatsuhiro KAMI, Aiichiro MATSUZAKI, Hiroyasu TAGUCHI and Hirofumi KATSURA

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

*岩手県盛岡市中央通1丁目3-27 (〒020)

Dent. J. Iwate Med. Univ. 5 : 119-126, 1980

従来、歯科治療に用いられた金属焼付用陶材は外国製品がほとんどであったが、最近、国産品の焼付用陶材が開発、販売されるようになりすでに数種出廻っている。そこで国産の焼付用陶材の性質を明らかにする目的で市販のものから3種と臨床で好評をばくしている外国製品1種について、まげ強さ、硬さ、熱膨張を比較検討した結果、興味ある所見が得られたので報告する。

実験材料

実験材料は、国産品では松風陶歯社の UNI-BOND, METALBOND, 而至歯科工業社の CERACHROME と外国品では VITA 社の VMK68で、それらの opaque 色, dentin 色, enamel 色の各陶材を用いた。

実験方法

1) 測定用試料の作成

各色の陶材粉末と水の割合は 0.3にし、粉末と水を混和しクリーム状にしたのち、まげ強さ試験用の $7 \times 30 \times 3$ mm 型枠へ3回に分けてスバチュラで填入し、その後、油圧器で加圧し乾いたろ紙で水分を十分に吸い取りながらコンデンスを行った。熱膨張測定用試料は $4 \text{ mm}\phi \times 20 \text{ mm}$ の型枠にバイブレーター法で送入し、乾いたろ紙で水分を十分に吸い取りながらコンデンスを行った。陶材生型は 750°C の炉口で十分に乾燥させ、その後炉内に入れて 900°C に達するまで 60 mmHg の減圧焼成を行った。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電子管式プログラム調節計付真空炉⁹⁾ (図1)を使用し、昇温速度は2分、 50°C にプログラムして焼成した。各試験用試料の冷却法は、最終温度で2分焼成後、直ちに取り出してコップを覆せて冷却を行った。なお熱膨張用試料の冷却は最終温度で2分焼成後炉内に放置したまま冷やした。冷却後、注水下で研磨紙 600番を用いて試料を整形し、超音波洗浄器で洗浄、再び 970°C で glazing を行い、直ちに取り出しコップを覆せて冷却した。

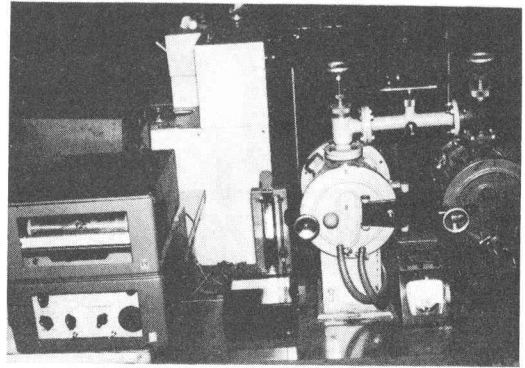


図1 電子管式プログラム調節計付真空電気炉

2) まげ強さの測定

試料は、 $7 \times 30 \times 3$ mm の陶材生型を焼成したのち、巾 $5.2 \sim 5.5 \text{ mm}$ 、厚さ $2.1 \sim 2.2 \text{ mm}$ に整形し、glazing を行ったものである。測定は、新興通信社製のインストロン型万能材料試験機を用いて行い、支点間距離 20 mm 、支点半径 5 mm 、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min で中央負荷方式によって荷重し、破折時の荷重を試験片の断面積で除した値をまげ強さとした。値は試料片5個の平均値で表した。

3) 硬さの測定

硬さの測定はまげ強さに用いたものを試料とし、明石製作所(株)のマイクロビッカース硬さ試験機を用いて行い、荷重 200 g 、荷重時間 30 秒でビッカース硬さを求めた。測定は試料片の表面5カ所の部位について行い、試料5個の平均値を求めて、硬さの値とした。

4) 熱膨張測定

試料は $4 \text{ mm}\phi \times 20 \text{ mm}$ の陶材生型を焼成し

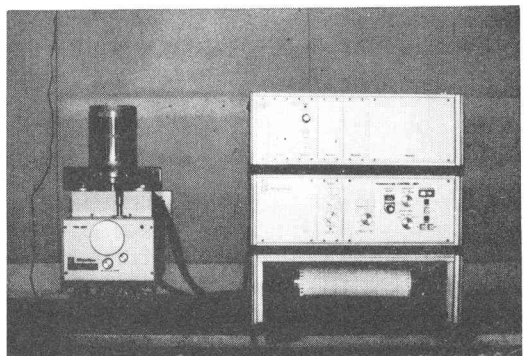


図2 微小定荷重熱膨張計

たのち端面を平行に整形したものである。測定は理学電機社の微小定荷重熱膨張計(図2)を用いて行い、標準試料にはアルミナロットを使用し、荷重0.5g, 昇温速度10°C/minとし、900°Cまで昇温させた時の熱膨張を測定した。

結果については分散分析法にて5%危険率で有意差検定を行った。

実験結果

1. まげ強さ

図3には各陶材のまげ強さを示した。opaque色陶材において、VMK68は1,080kg/cm², UNIBONDは1,120kg/cm², METALBONDは1,060kg/cm²でいずれも差異は見られなかった。CERACHROMEのopaque色陶材では860kg/cm²で他のopaque色の値より有意に小さかった。dentin色陶材ではVMK68は1,050kg/cm², UNIBONDは980kg/cm², METALBONDは760kg/cm², CERACHROMEは795kg/cm², の順に小さく、後二者の値は前二者のそれよりも有意に小さかった。enamel色

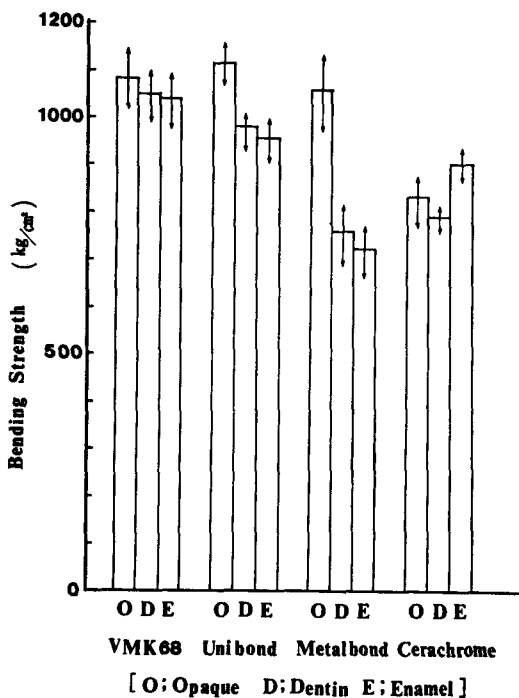


図3 陶材のまげ強さ。

陶材では、VMK68は dentin 色陶材のものと同程度の1,040kg/cm²を示し、UNIBONDの955kg/cm²とVMK68の値と同程度の傾向を示した。METALBONDは730kg/cm²でUNIBONDと比較しても有意に小さく、CERACHROMEは dentin 色陶材のものよりも大で905kg/cm²であった。

2. 硬さ

図4はビッカース硬さを表わしたものである。opaque色陶材では、VMK68が一番硬く570Hvを示し、他は520Hv前後の値を示した。dentin色陶材ではVMK68が490Hvでopaque色のそれより低い値を示し、他は500Hv前後で、opaque色陶材との間に差異は見られなかった。enamel色陶材では、どの陶材の値も520Hv前後で dentin 色陶材よりやや硬いが差異は見られなかった。

3. 熱膨張

図5はVMK68の各色陶材の熱膨張曲線を示

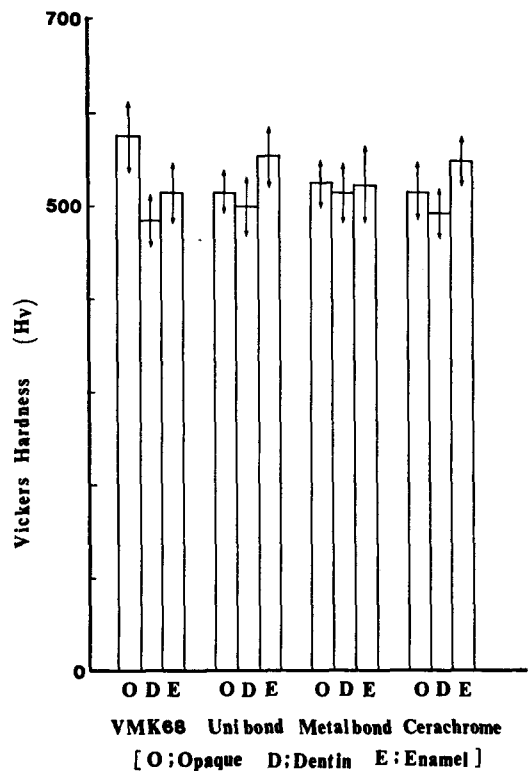


図4 陶材の硬さ。

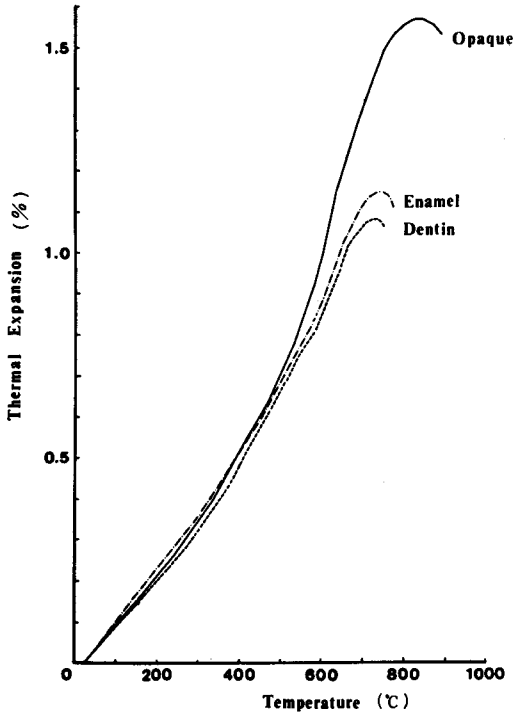


図5 VMK 68の熱膨張曲線。
(測定条件: 荷重0.5g, 昇温10°C/min
感度±100 μ m)

したものである。各色陶材は570°C附近で屈曲点がみられ、720~830°Cで屈伏点が測定された。屈曲点は転移点、屈伏点は軟化点と呼ばれている。³⁰⁻³³⁾ opaque色陶材では、熱膨張率は540°Cまで直線的に増大したが、転移点を越すと一層急激な膨張を示し、830°Cの軟化点の熱膨張率は1.58%であった。dentin色陶材のそれでは600°Cまでは直線的で、転移点を越すと急激に膨張し、730°Cのときの熱膨張率は1.09%であった。enamel色陶材ではdentin色陶材よりやや熱膨張率は大きかった。

図6はUNIBONDの各色陶材の熱膨張曲線を示したものである。opaque色陶材では560°C附近に転移点が認められ、860°Cに軟化点があり、軟化点までの熱膨張率は1.50%であった。dentin色陶材では520°C附近に転移点があり、570°Cまではopaque色陶材の熱膨張より少し大きく、745°Cで軟化点を示し、熱膨張率は1.27%であった。enamel色陶材では520°C附近に転移点があり、570°C附近までの熱膨

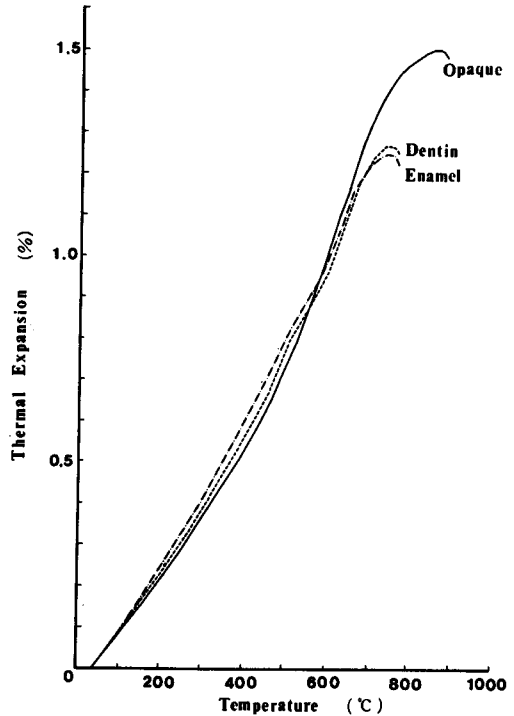


図6 UNIBONDの熱膨張曲線。
(測定条件: 荷重0.5g, 昇温10°C/min
感度±100 μ m)

張はopaque色やdentin色陶材より大きかった。しかもdentin色陶材と同様に745°Cで軟化点を示し熱膨張率は1.25%であった。

図7はMETALBONDの熱膨張曲線を示したものである。opaque色陶材では500~550°Cの間に転移点がみられ、550°C附近から熱膨張は大となり、800°Cで軟化点が現われ、熱膨張率は1.35%を示した。dentin色陶材では600°C附近に転移点がみられ、opaque色陶材より小さく、745°Cで軟化点が現われ、熱膨張率は1.25%であった。enamel色陶材ではdentin色陶材と同様な経過を示し、400°C位からopaque色やdentin色陶材より小さく、745°Cに軟化点がみられ、熱膨張率は1.17%であった。

図8はCERACHROMEの熱膨張曲線を示したものであるが、前三種の熱膨張曲線と少し異なった経過を示した。すなわち、転移点が明瞭に表われず直線的に膨張している。

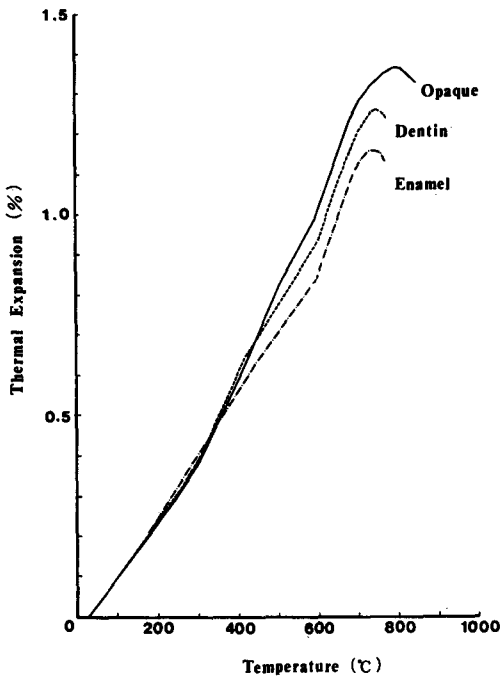


図7 METALBOND の熱膨張曲線.
(測定条件: 荷重0.5g, 昇温10°C/min,
感度±100μm)

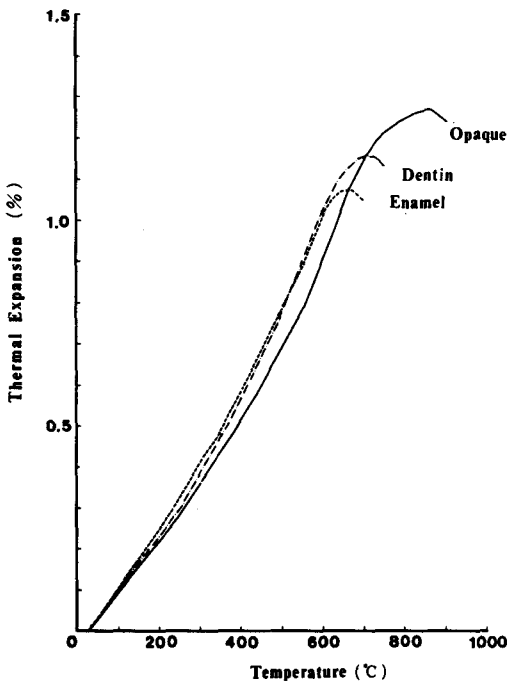


図8 CERACHROME の熱膨張曲線.
(測定条件: 荷重0.5g, 昇温10°C/min,
感度±100μm)

opaque 色陶材は 860°C で軟化点を示し、熱膨張率は 1.21% であった。dentin 色と enamel 色の陶材は途中まで一致した曲線経過を辿り軟化点は dentin 色陶材で 720°C、熱膨張率 1.16%、enamel 色陶材は 660°C、熱膨張率 1.08% であった。

図9は各試料の opaque 色陶材と金合金 (KIK) の熱膨張曲線の比較を示したものである。KIK の熱膨張曲線はほぼ直線的で 950°C における熱膨張率は 1.51% であった。550°C までの温度域では各陶材の熱膨張率は KIK のそれより小さく、しかも VMK68 > CERACHROME > UNIBOND > METALBOND の順に小さかった。これに対して転移点を越すと、各陶材の

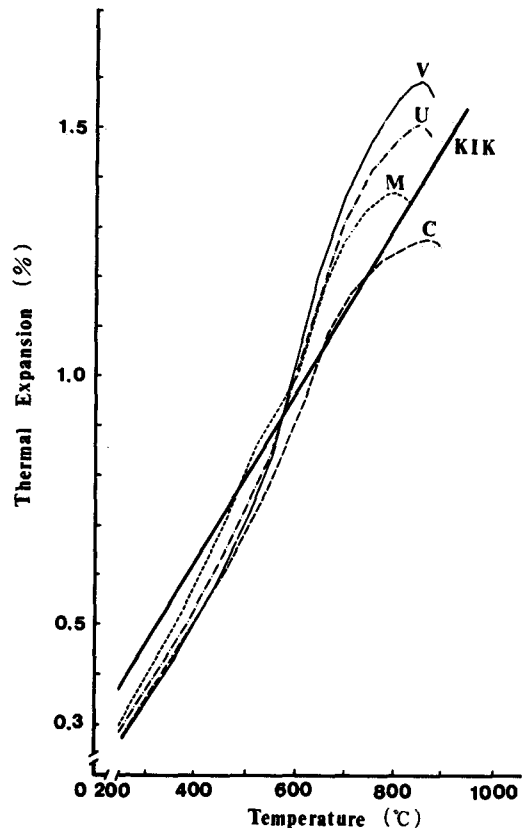


図9 金合金と opaque 色陶材の熱膨張曲線.
(測定条件: opaque 陶材荷重0.5g,
昇温10°C/min
金合金 荷重1.0g 感度±100μm)
V: VMK68, U: UNIBOND,
M: METALBOND C: CERACHROME

熱膨張率は K I K のそれより大きく、しかも METALBOND > UNIBOND > VMK68 の順に大きくなった。なお CERACHROME の熱膨張率は 750°C 附近で K I K のそれとの差はみられなかった。

考 察

ポーセレンは天然歯に近い色調を表現することができ、無機材料の欠点である硬くて、もろい性質を有している。そのため、種々の改良方法が試みられている現状である。とくに、この脆性物質に強くて丈夫な金属を裏装する修復物、すなわち金属焼付ポーセレンの利用頻度が増え、高まってきたが、外国製品のものが主流をなしていた。最近になって、国産の焼付用陶材が開発、販売されるようになった。そこで今回、我々は取扱いの良い外国製品と国産品とを比較する機会をえ、2・3の実験を行い、比較検討した。

熱膨張についてみると、熱膨張曲線は2つの Type に分けられる。1つは、750°C 附近に転移点が明確に現われる Type A と、他の1つは、転移点が無く直線的に膨張する Type B とである。VMK68, UNIBOND, METALBOND は Type A に属し、CERACHROME は Type B に属する。熱膨張曲線の違いは加藤の報告^{22,23)}によると Leucite 質のガラスと微かな Leucite 結晶が混じる結晶相の量の相違によるものと述べている。VMK68, UNIBOND, METALBOND の各陶材はガラス質部を多量に含んでいるものと思われる。opaque 色陶材と dentin 色や enamel 色の陶材の熱膨張率の相違いは化学組成の違いによって起こると言われている。すなわち、陶材は Leucite 質 (SiO₂-Al₂O₃-K₂O) が主体で、しかも Na₂O, CaO, MgO, B₂O₃, ZrO₂ などのアルカリ塩が含まれている。アルカリ塩はガラス化する際、特に失透の生成防止と粘性の調節のために働くと考えられている。opaque 色陶材には B₂O₃ と MgO が多く含まれているが、それらは熱衝撃を強める働きがあると思われる。dentin 色陶

材や enamel 色陶材において熱膨張曲線の違いは、転移点で大きく膨張するものと、しないものがあるが、これは陶材中の Na₂O と K₂O の配合比の違いによると考えられる。

本実験では金属と陶材の間に熱膨張率の相違いがみられた。金属の熱膨張の経過は若干曲線性を示したが、それは各温度区間で膨張率が異なるためである。一方、陶材は転移点まで比較的直線的に膨張率は増大し、転移点以上では急激に膨張率は増大した。金属と陶材の軟化点での熱膨張率が近似していても、温度区間の膨張率の差が大であった。なお、市販されている金属製品の場合、その金属の熱膨張率がどの温度範囲で測定したかが問題である。このことは陶材についても同様で、粉末を焼成した時の熱膨張率なのか、それとも焼成後の熱膨張率なのか、市販されている製品には明記されていない。市販品には熱膨張率の詳細な事項が記載されていないため、比較することは困難である。そのため、色々なトラブルが行ることが多いので、温度範囲などの事項が記載されることが望ましい。

陶材と金属との熱膨張率の差により、陶材内に生じる力が異なってくるのは当然である。すなわち、金属の熱収縮量が大きく、陶材の収縮量が小さい場合、陶材に圧縮力が発生する。その力が陶材の圧縮力に対する限界以下であるかぎり、陶材は「まげ」などの外力に対して強くなる。圧縮力は「引張り」や「まげ」には弱い。圧縮には強い性質の陶材となり、しかも陶材と金属の熱膨張率の差を利用して生じた結合力の働きより強靱となる。陶材と金属の熱膨張率に差があまり違いすぎると、界面に生じるせん断応力が、陶材の強度の限界を越え陶材を破壊されることになる。

本実験では陶材のまげ強さ、硬さにおいて各陶材の間で違いがみられたことや、opaque 色、dentin 色、enamel 色の各陶材にも多少違いがみられた。この原因は陶材の化学組成による差であると思われる。しかも Leucite 結晶とほかの調節剤の含有量による影響と粒材粒子の影

響によると考えられている。opaque 色陶材の粒度は微粒のものが多量に入り、MgO などの硬い物質の混入によって変る。enamel 色陶材では粒度を粗くしているのは透明度、色調、審美性をよくするためである。またガラス質を作るためにアルカリ塩が多量に含まれている。そのため、まげ強さや硬さにも違いが出ると考えられる。

今回、市販されている金属焼付用陶材の物理的性質について調査したところ、特徴ある 2・3 の性質が見られた。外国製品の VMK68 に比較して、国産品の UNIBOND はそれに類似した性質を持っているが、金属の熱膨張率の差や金属とのマッチングなどの諸問題があるので、さらに詳細な調査が必要と思われる。

結 論

従来、金属焼付用陶材は外国製品がほとんどであったが、最近国産品が数種市販されるようになった。そこで国産品の 3 種 (UNIBOND, METALBOND, CERACHROME) と臨床で定評のある外国製品の VMK68 を用いて、まげ強さ、硬さ、熱膨張を測定し、それぞれの結果を比較検討し、次の様な所見が得られた。

1) まげ強さは、VMK68 の opaque 色陶材

では $1,080\text{kg/cm}^2$ 、UNIBOND の opaque 色では $1,120\text{kg/cm}^2$ 、METALBOND の opaque 色では $1,060\text{kg/cm}^2$ でいずれも同程度の強さであった。CERACHROME の opaque 色は 860kg/cm^2 を示し、前者三種より弱かった。VMK68, UNIBOND, METALBOND の dentin 色や enamel 色の陶材のまげ強さは opaque 色陶材より弱く、CERACHROME の enamel 色陶材では opaque 色や dentin 色の陶材より強かった。

2) 硬さは、どの陶材でも差がなく、opaque 色台材や enamel 色陶材では 520Hv 前後、dentin 色陶材では 500Hv 前後であり、天然歯の enamel 質 400Hv より硬かった。

3) 熱膨張率は、どの陶材においても opaque 色陶材の場合が大で、dentin 色や enamel 色の陶材では opaque 色陶材より 0.2~0.5% 低い値を示した。

4) 陶材の熱膨張率は、ガラス転移点以下の温度域では金属 (K I K) のそれより小さく、転移点以上では金属のそれより大きかった。

5) 物理的性質の比較では、VMK68 が最も良好であった。しかし国産の UNIBOND も VMK68 に劣らない良い陶材であったが、他の 2 種には若干の問題があった。

Abstract : Until recently porcelain fused to metal had been solely imported goods. Being developed by some Japanese makers, however, a few kinds of porcelain for fused to metal are now available in the market. Therefore, measurement of the bending strength, hardness and thermal expansion were made in three kinds of domestic made porcelain (UNIBOND, METALBOND and CERACHROME) and the clinically acknowledged foreign made VMK68.

The comparative investigation of their results led to the following conclusions.

1) Bending strength : VMK68, opaque colour porcelain was $1,080\text{kg/cm}^2$ and the other kinds UNIBOND and METALBOND were almost equally strong being $1,120\text{kg/cm}^2$ and $1,060\text{kg/cm}^2$ each opaque colour. CERACHROME opaque colour was 860kg/cm^2 that was inferior to the three kinds beforementioned. VMK68, UNIBOND, and METALBOND, dentin colour and enamel colour porcelain were inferior to opaque colour, CERACHROME enamel colour was strong to opaque colour and dentin colour porcelain.

2) Hardness : There was no obvious difference in the hardness of these porcelain, opaque colour and enamel colour porcelain were nearly 520Hv, dentin colour porcelain was around 500Hv. It was harder than natural enamel which was approximately 400 Hv.

3) In any porcelain the thermal expansion of opaque colour porcelain was the greatest, dentin colour and enamel colour porcelain were compared with that of the opaque colour was 0.2-0.5% lower.

4) In any porcelain the thermal expansion was smaller than that of metal alloy (KIK) within the range of temperature lower than the transformation point. At temperatures higher than the transformation point, however, porcelain showed greater expansion than the alloy.

5) In the investigation of the physical properties of porcelain fused, VMK68 showed the most favourable results. Whereas UNIBOND results showed as good as those of VMK68 and CERA-CHROME, and METALBOND suggested to have some problems.

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) 浜元章：国産低溶陶材の物理的性質と臨床的技法に関する研究，歯学，54，224-245，1966.
- 3) 稲葉繁：国産高溶陶材の物理的性質と臨床的技法に関する研究，歯学，55，310-326，1967.
- 4) 田外弘之：焼成陶材の減圧焼成に関する研究，国産低溶陶材について，歯学，55，327-346，1967.
- 5) 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，30，285-294，1973.
- 6) 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，31，84-94，1974.
- 7) 大塚豊：アルミナスポーセレンの物理的性質と臨床的技法に関する研究，歯学，57，38-54，1969.
- 8) 加藤一男：アルミナスポーセレンの性質，DE，7，32-37，1968.
- 9) 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，33，359-368，1976.
- 10) Barteles, J. C : Dental porcelain, J. Prosth. Dent, 10, 537-581, 1961.
- 11) Mclean, J. W, Hughes, J. H : The Reinforcement of Dental Porcelain with Ceramic Oxide, Brit Dent, 116, 251-267, 1965.
- 12) Skinner, E. W, Phillipps, R. W : Science of Dental Materials, W. B, Saunders company Philadelphia, 526-555, 1973.
- 13) 筒井英明：金属焼付陶材の結合に関する基礎的研究，口病誌，38，452-466，1971.
- 14) 土屋輝彦，鈴木正能，中村有宏，鈴木栄，野村勝，西川誠：金属と陶材との焼付時両者の溶着界面における2，3の成分の挙動に関する研究，第1報，日保存，14，36-44，1971.
- 15) 平安亮造，自見忠，山崎恵三，鬼塚雅：金属焼付ポーセレンの接着について，歯界展望，40，406-415，1972.
- 16) 山田早苗，小早川清：ポーセレン溶着鑄造冠の理論と実際，広大歯誌，4，88-98，1972.
- 17) 林 詔一郎：陶材焼付け貴金属鑄造冠の寸法精度に関する研究，歯学，60，536-557，1972.
- 18) 安藤進夫，中村健吾，並木 鶴，菅田忠昭，鈴木利夫，森山京介：市販ポーセレン焼付合金の焼成時における変形，歯理工誌，13，237-248，1972.
- 19) 宮内修平：金属焼付ポーセレン冠の適合性に関する研究，日補綴，20，63-86，1976.
- 20) 木村正博：歯科用陶材の焼成時における形状変化，歯学，64，669-687，1976.
- 21) 福井寿男，長谷川二郎，牧内守雄：金属焼付試料のホログラフィーによる熱変形の検討，愛院大歯誌，12，457-461，1975.
- 22) 加藤一男：いわゆる金属焼付用陶材，歯理工誌，3，123-133，1962.
- 23) 加藤一男：陶材焼付鑄造冠用ポーセレンの諸問題，歯科ジャーナル，7，545-558，1978.
- 24) 大竹 晃：金属焼付用陶材の物理的性質と臨床的技法に関する研究，オパーク陶材について，歯学，59，324-343，1971.
- 25) 長谷川潤：金属焼付用陶材の物理的性質と臨床的技法に関する研究，象牙色陶材について，歯学，63，163-176，1975.
- 26) 黒江良治：金属焼付用陶材の物理的性質と臨床的技法に関する研究，琺瑯色陶材について，歯学，59，97-108，1971.
- 27) 真坂信夫，野口八九重，太田 守，長谷川二郎，高橋重雄：金属焼付ポーセレン・理工学編，補綴臨床別冊，医歯薬出版，東京，5-73，1976.
- 28) 竹花庄治，鈴木成重，中村廣治，加藤一男，芝原雅興，中山正彦：陶材，歯科技工別冊，医歯薬出版，東京，3-111，1979.
- 29) Alton, M. L. : 歯科用ポーセレンの化学的性質，補綴臨床，医歯薬出版，東京，21，3-9，1977.
- 30) 桂 啓文：歯科用陶材の強化法に関する研究，日材器誌，35，281-294，1979.
- 31) 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.
- 32) 窯業協会編：窯業工学ハンドブック，技報堂，東京，1967.
- 33) 土橋正二：ガラスの化学，講談社，東京，1972.