人工歯に関する研究 (2)

長石-石英-カオリン系陶歯について

加 藤 一 男

(KATO Kazuo)

東京医科歯科大学 歯科材料研究所 窯業部

Study on Porcelain Teeth (2)

On Porcelain teeth of K-Feldspar-Quartz-Kaolin Systems.

Kazuo KATO

From the Research Institute of Dental Materials, Tokyo Medical and Dental University

Abstract

Thermal expansion (Table 2, 3, 4, 5 Fig. 1, 2), strength (Fig. 4, 5), transparency (Table 6, Fig. 3) and spalling resistance of porcelain teeth in K-feldspar-quartz, K-feldspar-sand, and in K-feldspar-quartz-kaolin systems were studied. The properties varie considerably according to the mixing ratios of raw materials, and a good result was obtained from the sample containing 60% of K-feldspar and 40% of quartz in quartz-K-feldspar system. The mixture of sand or kaolin and K-feldspar base did not give a satisfactory result.

I. 緒 言

歯科治療医学の主要な材料である陶歯は、その殆んどが、いわゆる長石質陶歯という長石を主体とし、それに石英、カオリン質粘土を配合し、他にアルカリ、硼酸、その他の酸化物を加えたものである。従来陶歯の製造ならびに性質の一部に関しては、筆者らの報告¹⁾と内外諸家の断片的な報告²⁻⁹⁾がある。また長石質陶歯については、従来からの陶磁器という観点にとらわれて、すべてその研究¹⁰⁻¹²⁾を陶磁器工業の製造法に依存した感があり、したがってこれら陶歯に関する詳細な総合的な観察や諸性質の相間関係などに関してはまだ多くの問題が存しているように思われる。一方陶歯なるものは、これまでのような陶磁器という観点からのみ製造することは極めて危険といわねばならない。それは陶歯なるものは透明度、色沢、形態、保持法などまったく陶磁器とはことなつた点から研究せねばならないからである。

本研究においては、まづ長石、石英、Kaolin系陶歯の種々なる配合につき検討したもので、四

つの基礎的条件すなわち(1)熱膨脹性、(2)透明度、(3)強度、(4)急熱急冷変化などについて検討した。また同時に歯質の加熱時の諸性質¹³⁻¹⁶⁾や市販陶歯の化学組成と微構造についても検討され多くの参考的な知見がえられた。本研究は更に原料の産地別、粒度、その他の物理化学的諸性質についても進められているのであるが、ここにまず一般的な陶歯の配合による試料の諸種の物理的性質について報告する。

II. 実験材料および製法

1. 主材料の製造

(1) 原料

本実験に使用した長石は一般に、最も多く使用せられている福島産加里長石を使用した。その化学分析値は SiO_2 68.92%, Al_2O_3 18.93%, R_2O 12.12% のものである。長石は産地によつてその成分がややこととなるが、出来る限りアルカリ成分の少い方が良質とされている。石英原料としては、福島産の光学用または特級と称するもの (SiO_2 99.8% 以上, Fe_2O_3 0.5% 以下) を使用し

た場合と、不純な色調ある SiO_2 98 % 前後の珪砂も使用し比較実験を行つた。普通は光学用珪石を使用するもので、ここでは不純物の影響をみるために添加したものである。Kaolin は成型による可塑性附与が最も大きな因子で、その意味で用いた。光学珪石の塊は一旦 1000°C で煅焼し、表面赤褐色の汚染部をハンマーで除去し、純白な部分のみをポット粉碎し、150 メッシュ 全通の粒度のものを使用した。

(2) 調合組成

調合には次の五項目に分類して検討した。すなわち (i) 長石、石英二成分系について Table. 1 (No. 1 ~ No. 8) の如く八種類の調合を行つた場

Table. 1. Examples of Mixing
I. Feldspar-Quartz system.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Raw Material								
Feldspar (%)	50	60	70	75	80	85	90	100
Quartz (%)	50	40	30	25	20	15	10	0

II. Addition of sand or kaolin to Feldspar base.

Sample No.	9	10	11	16	17	18
Raw Material						
Feldspar (%)	70	80	90	76	72	68
Sand (%)	30	20	10	19	18	17
Kaolin (%)	0	0	0	5	10	15

III. Addition of Feldspar or Kaolin to Feldspar-Quartz System.

Sample No.	13	14	15	19	20	21
Raw Material						
Ratio of Feldspar Quartz.	(70:30)	(80:20)	(90:10)			
Weight% of Frit	90	60	30	—	—	—
Feldspar (%)	10	40	70	—	—	—
Frit of No. 3 (%)	—	—	—	95	—	—
Frit of No. 5 (%)	—	—	—	—	95	—
Frit of No. 7 (%)	—	—	—	—	—	95
Kaolin (%)	—	—	—	5	5	5

合、(ii) 純珪石に珪砂の影響を比較するため Table. I ~ II. (No. 9 ~ No. 11) の調合を行つた場合、(iii) カオリン添加の影響をみるために Table. I. ~ II. (No. 16 ~ No. 18) の調合のようにそれぞれ 5, 10, 15 % と添加しフリットにした場合、(iv) 更に素地に未熔融長石の添加の影響をみるため Table. I. ~ III. (No. 13 ~ No. 15) のように長石粉末 10, 40, 70 % 添加した場合、(v) 熔融フリット No. 3, 5, 7 の試料に未熔 Kaolin 5 % 添加せしめた場合の五項目について、それぞれ調合した。

(3) 熔融

上記の調合試料はよく混和し、フリットにすべきものは坩堝に入れ、SK. 15 ~ 16 で完全に熔融せしめた。この場合の坩堝は良質のものをを用いた。また原料投入前は充分焼きしめたものがよい。またこの熔融の良否が極めて重要で、製造されたガラスの品質を決定し、それがまた陶歯の品質をも支配する重要なものである。かくして充分熔融したガラス液は自然冷却後粉碎する。

(4) 粉碎および篩分け

冷却フリットはポットにより粉碎し、250 Mesh 以下の微粉は使用しても性質が劣るので、できるだけ 150 ~ 250 Mesh の粒を多くするように注意して粉碎、篩分けを交互におこなつた。

2. 試験体の製作法

(1) 粘結剤

粘結剤は Dextrin を用い、重量比にして 1 % 程度混合し混練した。

(2) 成型

成型は上記の割合で Dextrin を混合し、パテ一状に練つた原土をつくつた。これは調合用小乳鉢、乳棒で混練を短時間で行つた後、膨脹率、透明度、強度などの試験試料製作のための金型を用い約 20 kg/cm^2 の荷重で成型した。各試験体の寸法は膨脹の試料では径 4 m/m、長さ 60 m/m の棒、透明度の試料は厚み 2 m/m、縦横 3 cm の板、抗折力の試料は径 3 ~ 4 m/m、長さ 3 cm の丸棒、衝撃強度は二種類で鉄球落下破壊試験用試料は厚

み 3 m/m, 縦横 3 cm の板, 他は 3 m/m 径で長さ 100 m/m の丸棒でシャルピー式の試料をつつた。以上の試料は, まづパテ-状材料を型で成型しボルトじめしてのち 120°C 程度で短時間乾燥し, とりはずしビスケット状成型固形物がえられる。

(3) 焼成仕上

型からとりはずした固形成型体は簡単に修正し, 耐火物製の焼成台にアルミナ粉をしき焼成するが, 最初の 1 時間は 100°C の割合で上昇せしめ, 250°C 以後は 1 分 10°C の割合で昇温せしめ, 1250°C で 20 分保持せしめた後徐冷した。この温度では陶材の表面は光沢を呈するに到る。この焼成温度は石英の混在により熔融点が高くなるので, それにつれ温度はわづか上昇せしめる必要がある。焼成電気炉はエレマ炉を用いた。焼成によつて素地は 20 % 程度収縮する。また形態上の不十分な処は盛上再加熱したり, 研磨したり修正を行つた。

III. 実験結果とその考察

1. 熱膨脹特性

(1) 歯質の熱膨脹⁵⁾

陶歯の熱膨脹係数を求めるに先立ち, 歯質の熱膨脹係数を求めることが必要であると思われるのでこの実験結果について報告する。測定方法は, 陶材, 歯質何れも同様なものを用いた。その方法は石英ガラス製パイプ棒の片封の側に側定せんとする試料, すなわち歯牙を一定方向に位置せしめるが, 歯質の歯細管, 象牙細管の方向及び直角方向と別々に測定した。この場合試料は研削材で切りとり pipe の底に固定し, 次にこの管の中に入る細い石英ガラス pipe の両封の一端を 1/1000 m/m Dial Gauge にとりつけて, 他端は試料に固定せしめた。歯質は口腔内条件にあわせるべく湿度 100 % の恒温恒湿槽の中に入れ, その膨脹をみた。測定用部品, 器具などについてあらかじめ Standard の試料により補正しておいた。測定点をグラフに記し, 直線部分について次式から計算した。

$$\alpha_t = (l_t - l_0) / (l_0 t)$$

但し t は °C, l_t の t °C の時の長さ,

l_0 は 0 °C の時の長さ

試料は健全歯牙 200 本の Enamel, Dentin, Cement について, また比較のため歯科用セメントについても測定し Fig. 1 より明らかなように

Fig. 1 Thermal Expansion of the teeth and Dental Cement.

Dentin, Cement は 40°C 過ぎより異常膨脹し, Enamel は 70°C 以後に異常膨脹があらわれた。次にそれぞれ 40°C 迄と 40°C 以後, また 70°C 迄と 70°C 以後の熱膨脹係数を求めたが, その結果は Table. 2 のごとくである。方向性ではすべて歯細管, 象牙細管に直角方向 (歯牙歯髓の長軸方向) に大きい。また Dentin, Enamel では, それぞれ 50°C, 70°C 以後の膨脹率はそれぞれの温度以下の膨脹率の約 3 倍であつた。歯科用セメントの膨脹係数は, 燐酸セメント > 珪燐酸セメント > 珪酸セメントの順となつており, 練和の不完全なものは不安定で, 40°C 以後は異常膨脹, あるいは階段的な変化を起すことが多い。一般に歯科用セメントは歯質より膨脹係数が小さい。

(2) 長石質陶材の熱膨脹¹⁾

陶材の熱膨脹については, 歯質と異り, 高温における焼成の過程において亀裂破損の点からしらべることが重要で, 測定には電気炉を用いて行つた。温度上昇は 1 分 1°C の割合で上昇せしめて

測定した。測定器具については他は殆んど前記の方法と同じである。試料は各配合別の陶材試料5本づつについて測定したところ、長石-石英系では Fig. 2 のようであつた。測定曲線から石英40%以上では幾分増加し、逆に長石の増加につれて

Fig. 2 Expansion Coefficient of Feldspar-Quartz System.

も増加する傾向がある。したがつて長石60%, 珪石40%のフリットでは、最小の膨脹係数を有し、この結果から石英の増加によつて熔融しにくくなることが考えられ、顕微鏡観察からも未熔の部分が存在するのが見られる。また石英を添加することは、焼成温度、時間、及び粒度などから熔融点を調節する必要がある。

次に純珪石と珪砂を別々に添加した場合の膨脹

Table 3. Expansion Percentage of Feldspar-Quartz system and Feldspar-Sand system.

Sample No.	3	9	5	10	7	11
Exp. Percentage	0.421	0.417	0.473	0.445	0.544	0.548
%						

係数の差異については Table 3 に記したように、試料 No. 3, 5, 7 及び 9, 10, 11 についてそれぞれの比較をしてみると珪砂ではやや小さい傾向がみとめられた。未熔の原料を添加した場合は殆んど膨脹係数に影響を与えないが、Kaolin 添加により、わずかに膨脹係数が大きくなる。これは Kaolin が完全にフリットにとけこんでいないためと考えられる。Kaolin をまえもつてフリットにして使用したときは、試料 No. 16, 17, 18 の結果から異つてくる傾向がみられた。各試料の値は Table 4 に示した。

2. 陶材の急冷、徐冷方法の検討¹⁾

陶材試料 No. 2, 5, 8 について完全焼成した試料を、1100°C の電気炉で加熱後急冷した場合の膨脹係数は、徐冷の時よりも 350°C から幾分増大し、700°C 附近から減少する傾向がみられたがこれは急冷により内部と外部の膨脹差から不安定なひずみのあるものになると思われた。これら

Tabl. 2. Expansion Coefficient of the teeth and Dental Cement.

Sample	Exp. Coeff. (to 40°C)	Exp. Coeff. (From 40°C to 70°C)
Enamel	0.105 X 10 ⁻⁴ (Horizontal direction to Enamel Sheath)	0.548 X 10 ⁻⁴ (Horizontal Direction to Enamel Sheath.) 0.1 " (Direction to Enamel Sheath.)
Dentin	0.6 " (Horizontal Direction to Dentin-tube)	2.19 " (Horizontal Direction to Dental tube.) 0.79 " (Direction to Dental tube.)
Cement.	3 "	10.55 "
the whole body of the teeth	0.58 " (Direction to the Dental pulp)	1.78 " (Direction to the Dental pulp.)
Dental Zinc phosphate Cement.		10 X 10 ⁻⁶
Zinc-phosphor-Sicate Cement.		8.5 "
Silicate Cement.		8 "

Table. 4. Expansinn Coefficient of Samples (20-800°C)

Temp. Sample No.	20-100°C	100-200°C	200-300°C	300-400°C	400-500°C	500-600°C	600-700°C	700-800°C	20-800°C
1	41.2X 10 ⁻⁷	69X 10 ⁻⁷	58X 10 ⁻⁷	53X 10 ⁻⁷	53X 10 ⁻⁷	52X 10 ⁻⁷	38X 10 ⁻⁷	46X 10 ⁻⁷	50.1X 10 ⁻⁷
2	38.8	67	56	55	46	45	36	42	48.2
3	36.3	63	66	62	64	62	45	40	53
4	63.8	67	64	55	53	44	46	53	56.9
5	64	72	61	62	68	58	48	53	60.6
6	75.5	63	68	70	70	66	65	50	65.4
7	76	76	77	71	67	66	61	65	67.7
8	60.6	80	88	99	87	84	77	66	81.5
9	40	75	63	54	58	51	46	50	55.6
10	53.8	76	69	67	64	55	60	59	63.5
11	55	64	79	72	72	67	60	67	70.2
13	63.8	65	49	62	55	47	46	49	54
14	55	64	66	64	61	59	46	48	59
15	70	67	73	72	78	69	58	66	69.3
16	62.5	68	67	60	68	63	58	54	62.6
17	54	74	71	77	68	63	52	48	61
18	57.2	61	63	61	57	60	55	57	60
19	46.3	78	72	56	42	48	47	57	55.3
20	66.3	70	64	62	63	57	52	53	60.7
21	50	83	74	86	72	59	56	84	71

Measurement : (1°C/min)

Table. 5. The Comparison of Data by rapid and slow Cooling Method.

Sample No.	Method of Cooling	Expansion Co-efficient
No. 2	rapid	45.4 X 10 ⁻⁷
	Slow cooling	48.2 "
No. 5	rapid	57.3 "
	Slow cooling	60.6 "
No. 8	rapid	77.7 "
	Slow cooling	81.5 "

の試料の 20~800°C 間の平均膨脹係数を示すと Table. 5 のごとくである。

3. 透明度^{1,9)}

透明度試験に用いた試料は厚み 2 m/m, 縦横 30 m/m の板にして, 比較測定した。方法は米国

標準規格による方法で物質が全然光を通さぬものは 100 %不透明で, 60 %通過したものは 40 %不透明と呼称する。試料は 2 m/m 厚の板ガラス板にして暗箱中に固定し, 一定光源 (スライダック

Table. 6. Transparency of samples. (average value)

Sample No.	Transparency	Sample No.	Transparency
1	61	11	83
2	70.5	13	61
3	74	14	65.5
4	76	15	70.5
5	79	16	52
6	81	17	42
7	84.5	18	27
8	94	19	49
9	62.5	20	58
10	72	21	65.5

使用)によつて試験体を介在せしめない時の電流を Galva. によつて百分率を求め透明度とした。測定値は試料3個の平均である。これらの結果を Table. 6 に示した。また長石、石英二成分系では Fig. 3 A の No. 1 ~ No. 8 の試料は Quartz の増

Fig. 3 (A) Transparency of Feldspar-Quartz System

加と共に透多度は低下してくるが、とくに試料 No. 2 と No. 1 との差が最も大きいことは前記 1 2 の試験結果と対照してみた時興味ある問題と思われた。また純珪石でつくつた No. 3, 5, 7 と珪砂を用いた No. 9, 10, 11 の試料を比較すると Fig. 3-B に示すように Quartz の量及び Sand

Fig. 3 (B) The change of the Transparency by addition of Feldspar or Kaolin to Feldspar-Quartz Base.

の量が多い程差が大きい。

次に 5 % の未熔の Kaolin を添加した時は低下する傾向が明らかである。また Kaolin を増加した時は更に低下してくる。この場合未熔の長石を添加したものは Kaolin 程の著明な差はないが、透明度は低下してくる。すなわち、これは熔融した場合 Viscosity のつよいためフリットと混合せずに、異なつた屈折率を示すためでないかと思われた。

4. 衝撃強度について^{1,9,17)}

この測定法は 5 gr. の重さの鉄球を 3 m/m 厚み、3 cm 角形の小板上に落下せしめ 4 つの部分にこわれるまで、高さを順次 5 m/m づつ上昇せしめて行き、こわれるまでくりかえした。試料は 5 個の平均で値は cm kg で比較した。

Fig. 4 (A) Impact strength of Feldspar-Quartz System.

長石、石英二成分系では Fig. 4 A に示すように 60 % 長石、40 % 珪石の附近に最大強度がみられ、長石の増加につれて低下し、100 % では最もこわれやすい結果となつた。また珪石量が 40 % 以上では低下した。

次に Fig. 4 B に示すように純珪石の時の No. 3, 5, 7 と Sand の時の No. 9, 10, 11 を比較すると Sand の方が低下した。また未熔長石によつても低下するが、Quartz の量により差は大きくなる傾向がみられた。試料 No. 3, 5, 7 に 5 % の未熔の Kaolin を入れると衝撃値は低下したが、これは Kaolin がとけずに不均性になるためと考えられる。

Kaolin を添加しフリットにした時は No. 16,

Fig. 4 (B) The change of the Impact strength by addition of Feldspar or Kaolin to Feldspar-Quartz System.

17, 18のごとく、石英の多いとけにくい所では、衝撃値は低下するが、完全に熔融すると強度、硬度は増加する傾向がある。衝撃強度に打撃シャルピー式があるが、この方法では結果がばらつき決定的な値が得られなかつた。

5. 曲げ強度^{7,9,17)}

曲げ強度についてはその測定法は試料(径3m/m, 長さ30m/mの丸棒)の中央に Weight を加えて行う方法でその破壊強度を測定する。

$$\text{曲げ強度 } M = 8 \cdot P \cdot L / \pi D^3 \text{ kg/cm}^2$$

但しDは直径(cm), Pは荷重(kg), Lは両支

Fig. 5 (A) Modulus of rupture of Feldspar-Quartz System.

点間距離(cm)。

この結果は Fig. 5 A に長石、石英二成分系、Fig. 5 B はこの Frit にさらに石英を添加した場合について示したが、衝撃強度とはほぼ類似の傾向がみられた。

以上の実験結果から長石質の陶歯は長石質一成分では熔融しやすいが、この成分の陶材では強度が低く、強度をまそうとすると石英が必要となり

Fig. 5 (B) The change of the modulus of rupture by addition of Feldspar or Kaolin to Feldspar-Quartz Base.

それによつてかえつてフリットにしにくくなる。すなわち一般に透明度を増進する配合を行うと強度が低下し、強度を増加する配合を行うと透明度が劣る結果をきたし、ここに解決困難な矛盾が胚胎しているように思われる。今後はこれらの重要な問題や粒度配合、また原料差による諸種の問題及び組織構造などについて研究するつもりである。

IV. 総括

以上の実験結果を総括し次のような諸事実がみとめられた。

〔1〕熱膨脹

(イ) 歯質の熱膨脹率の大きさは Enamel < Dentin < Cement で、長軸方向の膨脹が水平方向より大きく、これにより結晶の方向性があることが推測せられ、このことは従来の形成機転の考えに一致する。また Enamel は 70°C, Dentin は 40°C 以後に急に膨脹率が増加するが、これはそ

れぞれの蛋白の差異があるためと思われる。膨脹係数は Dentin では Enamel の約4倍, Cement では Dentin の約5倍, 燐酸セメントは歯質の Cement の約1/100程度である。また完全歯軸方向の膨脹係数は 1.78×10^{-4} であった。

(ロ) 長石, 石英二成分系の配合による熱膨脹を比較すると, 長石60%で最小で, 長石増加と共に増加する。純珪石と珪砂別々の二成分系の配合による膨脹差はわずかに長石の増加と共に珪砂が高く, 長石が少ない所で逆である。また添加した Kaolin が未熔で存在したものは膨脹係数が大きく, 完全熔融せしめた時は低下する。一般に Kaolin 添加量の増加と共に膨脹性は大きく未熔長石の添加は影響が少なかった。

〔2〕 急冷, 徐冷による膨脹差異

急冷した場合は徐冷した場合より小さく, 製品内外に伸長度の変化, すなわちひずみを生じた。その注意すべき温度範囲は $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$ である。

〔3〕 透明度

珪石及び Kaolin の増加と共に低下し長石, 石英二成分系では珪石の増加とともに低下し珪石40%以上でその低下率は極めて大きい。

〔4〕 強度

衝撃及び曲げ強度を測定したが, いずれも長石石英二成分系では石英40%の時に最大で珪砂や, 未熔 Kaolin の添加では10%の時に最小であつ

た。

終りに本研究をすすめるに当り終始御指導御援助いただきました前教授末野悌六氏, 長尾優所長, 山内東工大教授に厚く御礼申し上げます。また実験の進行に御援助いただきました秦孝明氏, 飯山敏道氏, 上原, 柴の両氏に感謝する。また材料を御提供いただいた而至化学手塚所長, 機械強度試験に御協力いただいた都立工業奨励館馬島氏に, 透明度試験には而至手塚氏の御助言と東芝伊藤博士に感謝する次第である。

文 献

- 1) 末野, 加藤, 秦: 歯材研報告 No. 1 (1953), 1.
- 2) 荒木, 永井: 日本歯科補綴学雑誌 7 (1940).
- 3) 永井一夫: 歯科月報 22(4), (1946), 117.
- 4) 永井一夫: 歯科月報 23(7), (1946), 179.
- 5) F. Schenbeck: Kurzer Leifaden den Zahnärztliche. 1931.
- 6) 窯業協会編: 特許集普通及特殊陶磁器 (日本出版社) 1941.
- 7) 永井一夫: 歯科理工学 7, (1950), 54.
- 8) Skinner: The Science of Dental Material. (1951), 126.
- 9) 宮津一: 歯科理工学 7, (1952), 47.
- 10) 榎本修二: 陶磁器, (共立社), (1939).
- 11) 重宗亮一: 東京工業試験所報 第22回, 第5号.
- 12) 窯業協会編: 窯業工学ハンドブック (1952).
- 13) 加藤一男: 歯界展望 8 (1955), 32.
- 14) 加藤一男: 綜合医学 12(13), (1955), 1099.
- 15) 加藤一男: 綜合医学 4, (1956), 331.
- 16) 加藤一男: 日本歯科評論 22(2), (1955), 18.
- 17) 杉平, 今関巍, 他: 歯科学雑誌 7(6), 1950.