歯科鑄造用合金と陶材との接合

浅 岡 憲 三*

1. はじめに

歯科補綴修復には機能性、操作性と審美性を兼ね備えた材料が要求される。そうした条件を満たすために、複合材料あるいは異種材料を接合した材料が利用されている。鑄造された合金に歯冠色をした陶材を焼き付けた金属焼付陶材もそうした材料であり、臨床的に広く利用され始めている。しかし、材料の組合せ、作製方法が適切でないと、作製の過程あるいは口腔内装着後に破折したり、寸法の不適合が生じる等の問題点が指摘されている⁽¹⁾。

図1に陶材・合金補綴物の一例を示した。こうした補綴物は次のような手順で作られる。ロストワックス法により鑄造した合金をフレーム調整後、鑄造偏析の除去、表面酸化膜の生成を目的とした“degass”と呼ばれる熱処理を施す。その後、オペーク陶材から順次 1173-1273 K まで 9.0×10^4 Pa 程度の真空中(加熱時の 800 K 以上の温度)で数回にわけ焼成して、層状に陶材を被覆し、色調を整えている。

歯科用陶材はガラス状のマトリックスの中に結晶性の鉱物を入れて歯の色調の特徴を出すように工夫されてい

る。その組成は、 SiO_2 50~60%- Al_2O_3 10~20%- K_2O 7~12% そのほか CaO , Na_2O を主成分にしている。実際に利用される陶材の粉末は、原料を混合して融解した後、高温から水中へ投じて粉碎したフリットと呼ばれる微粉末である。フリットを利用する利点は、焼成したときに粒子中のガラス相が互いに融着するだけで焼結するので焼成温度も 1173-1273 K と低く、粘性流れを抑えることができる点にある。歯牙の色調をだすために Fe, Ni, Cu, Mn などの金属酸化物の発色と不透明にするための Zr, Ti, Sn 酸化物がフリットに混ぜられている⁽²⁾⁽³⁾。

こうした陶材と合金の接合は、合金と陶材の熱膨張の適合、陶材・合金間の界面結合に関する問題が解決し、補綴物の審美性と作製方法が受け入れられたことにより 1958 年以降臨床で利用され始めた⁽⁴⁾。初期の頃はこうした目的の鑄造用合金として Au-Pt-Pd 系合金が利用されていた。その後 Au-Pd 系, Pd-Ag 系, Ni-Cr 系等の合金が利用されている。

金属の高温酸化、陶材との界面反応については報告されているので⁽⁵⁾⁽⁶⁾、ここでは力学的立場から合金と陶材の接合に関する問題点を述べることにする。

2. 陶材・合金の接合と材料の性質

歯科用合金と陶材の接合に関しては、界面反応の観察、接合強さの測定が報告されてきた⁽⁷⁾⁽⁸⁾。しかし、接合に寄与する因子がある程度同定され、かなりの接合強さが得られるようになったことから、興味は材料間の適合性に移りつつある。すなわち、接合された材料の機械的性質、接合強さ、寸法精度が接合過程で生じる残留応力と密接に関係していることから、接合過程を力学的な立場から明らかにすることが試みられている。

異種材料を接合したときに生じる残留応力はチェモシエンコのバimetall 方程式を用いて議論されてきた⁽⁹⁾。すなわち、残留応力 σ を評価する方程式は

$$\sigma = k \int_{T_0}^{T_1} \Delta \alpha dT \quad (1)$$

ここで k は材料の性質と形状で決まる定数、 $\Delta \alpha$ は熱膨

図1 代表的な金属焼付陶材冠の構成。

* 徳島大学助教授；歯学部歯科理工学講座
Thermo-Mechanical Compatibility for Porcelain-Metal Bonding; Kenzo Asaoka (School of Dentistry, Tokushima Univ., Tokushima)
Keywords: metal-ceramics, porcelain, thermal expansion, glass transition temperature, creep, transient stress, residual stress
1988 年 10 月 11 日受理

張係数の差, T_0 , T_1 は使用温度と冷却過程で応力が生じ始める温度。

この方程式は合金と陶材の組合せの適, 不適を評価するのに簡便ではあるが, 明確にしなくてはならない問題が多々ある。すなわち, 熱膨張係数の温度依存性, 合金と陶材が接合する温度 T_1 の決定, 弾性係数の温度依存性, 加熱・冷却速度の影響, 陶材の粘性, 焼成収縮, 合金のクリープ変形, 材料の形状と材料内応力分布・残留応力の関係である。

(1) 熱膨張係数

熱膨張係数は式(1)からもわかるように, 異種材料の接合の最も重要な因子である。熱膨張係数が温度依存性をもつことは良く知られている。相変態のない温度域での熱膨張, ΔL , は次式で近似できる。

$$\Delta L/L = k_0 + k_1 T + k_2 T^2 + k_3 T^3 + \dots \quad (2)$$

ここで, k_i は定数。

温度 T での実熱膨張係数 α は次式のようになる。

$$\alpha = d(\Delta L)/dT = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + \dots \quad (3)$$

ここで, C_i は定数。

式(3)で3次以上の項は微小項であり, 焼付用合金では式(1)の T_1 付近までの温度域では2次の項も微小である。実熱膨張係数を温度の1次項までで近似すれば, 任意の温度区間 T_A , T_B で平均熱膨張係数 $\bar{\alpha}$, 温度間での膨張・収縮 δ は次のように表わされる。

$$\bar{\alpha} = C_1 + C_2(T_A + T_B)/2 \quad (4)$$

$$\delta = \bar{\alpha}(T_B - T_A) \quad (5)$$

歯科用合金は耐食性, 鑄造性が良好でなくてはならないことから, 単相の合金が多く利用されている。そこで, 合金組成による熱膨張係数の温度依存性の違いが式(3)の定数を求めることにより調べられている⁽¹⁰⁾。また, 鑄造偏析が熱膨張係数の温度依存性及びその影響についても議論されている⁽¹¹⁾。

結晶質の材料と非結晶質の材料では熱膨張挙動が異なり, 陶材のようにガラス化する材料では過冷却現象が生じ, 転移温度で比体積が急激に変化することが知られている⁽¹²⁾。この転移温度も一点で示される温度ではなく, 図2に示されるように温度域である。この温度域は粘性による応力緩和現象で説明されるように加熱・冷却速度の関数になっている⁽¹³⁾。歯科用陶材の熱膨張係数も加熱・冷却速度, 熱履歴, 転移温度, 粘性が関係している。転移温度以下の温度域での平均熱膨張係数は陶材の組成との間に, 経験則として, 加成法則が成り立つことが知られているが必ずしも妥当ではない。Menis⁽¹⁴⁾は市販陶材の熱膨張を測定し, 異なる4つのタイプに分類している。陶材の粘性に関連した用語には歪点, 徐冷点, サグ点, 軟化点のように粘度で決まる温度と, 加熱・冷却速度に関連した転移温度, 変形温度, 荷重耐久温度がある。

図2 陶材を一定速度で冷却したときの比体積と温度との関係⁽¹³⁾。

変形温度は一定加熱速度で加熱したときに材料が膨張から, 粘性係数が低くなり, 収縮に転じる温度と定義されている。陶材の接合温度の推定や熱処理はこうした温度を指標にして決められている。

(2) 陶材の粘性 - T_1 - 変形温度の関係

陶材の粘性は合金との界面反応や式(1)の T_1 を推定するうえで欠かせない。Hagy⁽¹⁵⁾はガラス棒に3点曲げ荷重を加え炉内で加熱したときの撓み速度と粘度の関係式を導き, 10^7 - 10^{14} Pa·s の粘度測定法(Beam Bending Viscometer)を示した。Bertolotti⁽¹⁶⁾はBBVを応用して歯科用陶材の粘性を測定し, 剪断変形の活性化エネルギーを測定した。図3に測定結果を示した。また陶材と合金が接合する温度 T_1 と粘性との関係を実験結果をもとに議論している⁽¹⁷⁾。Fairhurst⁽¹⁸⁾はBBVに

図3 焼付用陶材の粘度の温度依存性⁽¹⁶⁾。

より測定された陶材の変形温度が式(1)の T_1 であると仮定して、冷却速度と残留応力の関係について議論した。

Moynihan⁽¹⁹⁾は粘弾性体の緩和現象からガラスの転移温度と加熱・冷却速度の関係を次式で与え、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter)による測定結果と一致することを示した。

$$d|q|/d(1/T_g) = -\Delta h^*/R \quad (6)$$

ここで $|q|$ は加熱・冷却速度、 T_g は転移温度、 Δh^* は剪断粘性エンタルピー、 R はガス定数。

Twiggs⁽²⁰⁾は図4のようなBBVを用いて、加熱速度を変えて各種焼付用陶材の変形温度を測定し、式(6)が成立することを示した。DeHoff⁽²¹⁾はHagyの撓み速度と粘度の関係式をMaxwellモデルによるクリープ変形を考慮して修正した。そして曲げ荷重の違いにより陶材の変形温度が変わることを計算により示した。

図4 3点曲げ粘度測定装置の概観⁽²⁰⁾。

(3) 弾性係数

合金と陶材の弾性係数も接合に関係した因子であると考えられることから、Käse⁽²²⁾⁽²³⁾は焼付用合金および陶材の弾性係数と剛性率を室温から773 Kまでの温度区間で、加熱・冷却過程について、共振法により測定し

図5 焼付用陶材の弾性係数の温度依存性⁽²³⁾。

ている。陶材の弾性係数の温度依存性の測定結果を図5に示した。

(4) 陶材の焼成収縮と合金のクリープ変形

歯科用陶材の焼成収縮は陶材粉末の粒径、焼成温度、焼成時間、表面張力、粘性とにより決まる。焼付用陶材を焼成すると27-35%の線収縮を示す⁽²⁴⁾。したがって、形態修正の必要から、陶材の焼成回数を重ねることが避けられない。しかし、鑄放なしの合金では適合するが、焼成を繰り返すと補綴物の変形することが観察される。歯科技工の分野ではこうした焼成過程で生じる変形を“sag”という語で表わしている。これは焼成過程で合金が固相点の200-300 K以下までの高温に加熱されることから、合金の高温クリープと考えられている。クリープ変形を生じさせる応力には自重による応力と陶材と接合していることに起因して生じる応力が考えられる。Tuccillo⁽²⁵⁾は焼成に伴う変形が合金の引張クリープ変形速度と関係していることを実験により示した。Bertolotti⁽²⁶⁾、Anusavice⁽²⁷⁾はBBVを用いて、3点曲げ応力と材料の撓み速度 $\dot{\epsilon}$ との間に式(7)で示される関係を導き、各種合金系の市販焼付用合金について定数を測定した。

$$\dot{\epsilon} = C\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

ここで、 C , n は定数、 Q は定常クリープの活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度。

式(7)で表わされる高温変形の合金系による違いを図6に示した。

図6 各種焼付用合金のクリープ撓み速度と温度の関係⁽²⁷⁾。

(5) 加熱・冷却速度と温度分布

材料表面がある条件のもとで加熱・冷却されたときの材料内温度分布には解析解がある⁽²⁸⁾。歯科用陶材の平

板中の残留応力が、表面が一定速度で冷却される条件で、シミュレーションにより調べられ、風冷強化の説明がなされた⁽²⁹⁾。熱伝導率、密度、比熱などの物性値にも温度依存性があるが⁽³⁰⁾、接合問題との関係は明確にされていない。加熱・冷却の過程は熱伝導のみならず、高温域では対流・放射熱伝達を考慮する必要がある、今後、接合過程との関係で議論となるであろう。

3. 力学的適合性の評価法

陶材・合金接合材の残留応力の解析にはガラス・金属シールの解析法が適用されている^{(31)~(33)}。Tuccillo⁽³⁴⁾は陶材・合金積層平板の曲率の変化を図7のように、加熱・冷却過程で測定し、熱膨張係数の適合性を調べている。また、板厚の比と焼成後の曲率との関係について測定している。Whitlock⁽³⁵⁾は材料間の不適合を切れ目を入れた円筒(Split Ring)の切れ目の開口量で評価する方法を導入し、開口量の変化から残留応力を計算した。Bertolotti⁽³⁶⁾は Whitlock と同じ形状の Split Ring を用いて、冷却過程での開口量の変化を図8のように鑄放しの合金と陶材を焼き付けた合金で測定し、その結果から式(1)の T_1 と変形温度との関係について議論した。DeHoff⁽³⁷⁾は図9のような半円筒形が実際の補綴物のモデルに近く、開口量の測定が容易なことから、このモデルの応力解析の方法を示し、陶材の熱膨張係数と残留応力の関係を推定している。材料が3層に積層されたモデル、すなわち中間層の存在が残留応力、曲率に及ぼす影響については平板モデル⁽³⁸⁾と Split Ring モデル⁽³⁹⁾について、不静定梁の理論による解析がなされ、中間層の厚さ、弾性係数、熱膨張係数と残留応力、曲率の関係が論じられている。そのほか、幾何学的形状と残留応力の関係を知る目的で球状の鑄放し合金に陶材を焼き付けたモデル⁽⁴⁰⁾についても実験的に適合性が調べられてい

図7 加熱・冷却過程での、陶材・合金積層平板の曲率の変化⁽³⁴⁾。

図8 冷却過程での、合金および陶材・合金積層円筒のスリット間隔の変化⁽³⁶⁾。

図9 陶材と合金を積層したときの不適合量測定用のモデル⁽³⁷⁾。

図10 冷却過程での、陶材・合金積層平板の曲率の変化(シミュレーション結果)⁽⁴⁵⁾。

る。陶材中の残留応力の評価法としては、陶材が脆性材料であるところから、熱衝撃法が適用され、陶材および陶材・合金接合材に対して、急冷温度の差と陶材中のクラックの形態の関係が調べられている^{(41)~(44)}。

合金と陶材の接合過程には、既に述べてきたように多くの因子が関係している。したがって、解析解により残留応力を求めることは必ずしも容易ではない。そこで数値シミュレーションが利用され、熱膨張係数の温度依存、

弾性係数の温度依存, 陶材の粘性, 陶材の転移温度の冷却速度依存, 冷却速度による材料内温度分布を含めた時間増分の応力解析を試み, 図 10 のように, 定性的に図 7, 図 8 と一致した陶材・合金積層板の曲率の変化が計算された⁽⁴⁵⁾. シミュレーションは物性値やモデルを自由に想定できるところから, 異種材料接合における材料開発, 材料設計の有効な手法となることが期待できる.

破壊機構を明らかにし, 高信頼性の補綴物を作製する目的で, 焼成後の陶材中の残留応力と破壊に関する確率論的側面からの研究⁽⁴⁶⁾, 陶材の静的疲労による遅れ破壊と陶材・合金間の適合性との関係⁽⁴⁷⁾が調べられている.

今後の材料開発, 接合技術の改良には合金, 陶材の物理・機械的性質と接合部の力学的挙動との関係を解明することが欠かせない問題であると考えられる.

4. お わ り に

均質材料は温度変化が生じて非弾性的なひずみを生じるのみであるが, 異種材料の接合では非弾性的なひずみと同時に弾性ひずみが問題となる. さらに, 接合温度は, 一般には高温で, 材料の非線形現象が重要な役割を果たしている. すなわち, 陶材と合金の接合では温度・応力依存の物性値と温度・時間依存のひずみ場が問題となる. 界面構造もそうした因子との関係で変化すると考えられる. 接合された材料の力学特性のみならず, 接合過程の力学的な解析方法が確立し, 材料開発, 接合技術の発展に寄与できる成果が期待されている.

文 献

- (1) W.S.Warpeha and R.J.Goodkind : J. Prosthet. Dent., 35(1976), 291.
- (2) R.W.Phillips : *Skinner's Science of Dental Materials 8th, Ed.*, by W.B.Saunders Company, Philadelphia, (1982), 502.
- (3) J.W.McLean : *The Science and Art of Dental Ceramics, Volume II*, Quinessence Publ. Co., Chicago, (1980).
- (4) M.Weinstein *et al.* : U. S. Patent (1962), 3,052,982 and 3,052,983.
- (5) 松田浩一, 大野弘機, 太田 守 : 日本金属学会会報, 23 (1984), 621.
- (6) 黒河照夫, 松藤和雄, 下村隆良 : 日本金属学会会報, 24 (1985), 121.
- (7) たとえば, G.R.Baran : J. Dent. Res., 58(1979), 2095.
- (8) たとえば, K.J.Anusavice, P.H.DeHoff and C.W.Fairhurst : J. Dent. Res., 59(1980), 608.
- (9) S.Timoshenko : J. Opt. Soc. Am., 11(1925), 233.
- (10) K.Asaoka : J. Dent. Res., 68(1989), Prog & Abst, 968.
- (11) K.Asaoka and J.A.Tesk : Trans 3rd World Biomaterials Cong, (1988), 518.
- (12) たとえば, P.A.Thornton and V.J.Colangelo : *Fundamentals of Engineering Materials*, Prentice Hall Inc., New Jersey, (1985), 561.
- (13) O.S.Narayanaswamy : J. Amer. Ceram. Soc., 54(1971), 491.
- (14) D.L.Menis, W.G.de Reijk and R.L.Bsby : J. Dent. Res., 61(1982), Prog & Abst 611.
- (15) H.E.Hagy : J. Amer. Ceram. Soc., 46(1963), 93.
- (16) R.L.Bertolotti and J.E.Shelby : J. Dent. Res., 58(1979), 2001.
- (17) R.L.Bertolotti : J. Dent. Res., 59(1980), 1972.
- (18) C.W.Fairhurst, D.T.Hashinger and S.W.Twigg : J. Dent. Res., 60(1981), 995.
- (19) C.T.Moynihan, A.J.Easteal, J.Wilder and J.Tucker : J. Phys. Chem., 78(1974), 2673.
- (20) S.W.Twigg, R.D.Ringle, R.Morena and C.W.Fairhurst : J. Amer. Ceram. Soc., 68(1985), C-58.
- (21) P.H.DeHoff and K.J.Anusavice : J. Dent. Res., 65 (1986), 643.
- (22) H.R.Käse and J.A.Tesk : J. Dent. Res., 63(1984), Prog & Abst, 791.
- (23) H.R.Käse, J.A.Tesk and E.D.Case : J. Mat. Sci., 20 (1985), 524.
- (24) S.F.Rosenstiel : Br. Dent. J., 162(1987), 390.
- (25) J.J.Tuccillo and J.P.Nielsen : J. Dent. Res., 46(1967), 579.
- (26) R.L.Bertolotti and J.P.Moffa : J. Dent. Res., 59(1980), 2062.
- (27) K.J.Anusavice, C.Shen, D.Hashinger and S.W.Twigg : J. Dent. Res., 64(1985), 1094.
- (28) H.S.Carslaw and J.C.Jaeger : *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., Oxford Univ Press, New York, (1959).
- (29) K.Asaoka and J.A.Tesk : J. Dent. Res., 66(1987), Prog & Abst 1306.
- (30) Y.S.Touloukian ed. : *Thermophysical Properties of Matter*, The TPRC Data Series, New York, (1979).
- (31) G.W.Scherer and S.M.Rekhsan : J. Amer. Ceram. Soc., 65(1982), 352.
- (32) G.W.Scherer : J. Amer. Ceram. Soc., 66(1983), 135.
- (33) S.M.Rekhsan : Glass Tech., 20(1979), 27.
- (34) J.J.Tuccillo and J.P.Nielsen : J. Dent. Res., 51(1972), 626.
- (35) R.P.Whitlock, J.A.Tesk, G.E.O.Widera and E.E.Parry : *Proc. 4th Int. Precious Met. Conf.*, Pergamon Press, Tronto, (1981).
- (36) R.L.Bertolotti and H.Fukui : J. Dent. Res., 61(1982), 480.
- (37) P.H.DeHoff and K.J.Anusavice : J. Dent. Res., 64 (1985), 1337.
- (38) K.Asaoka and N.Kuwayama : Dent. Mat. J., 3(1984), 193.
- (39) J.A.Tesk, R.W.Hinman, G.E.O.Widera, A.D.Holmes and J.M.Cassel : J. Dent. Res., 62(1983), 585.
- (40) T.R.Walton and W.J.O'Brien : J. Dent. Res., 64(1985), 476.
- (41) K.J.Anusavice, R.D.Ringle, P.K.Morse, C.W.Fairhurst and G.E.King : J. Dent. Res., 60(1981), 1686.
- (42) K.J.Anusavice, S.W.Twigg, P.H.DeHoff and C.W.Fairhurst : J. Dent. Res., 61(1982), 419.
- (43) P.H.DeHoff, K.J.Anusavice and R.J.Boyce : J. Dent. Res., 62(1983), 593.
- (44) K.Asaoka and N.Kuwayama : Dent. Mat. J., 5(1986), 145.
- (45) K.Asaoka and J.A.Tesk : J. Dent. Res., 67(1988), Prog & Abst 1212.
- (46) J.K.Buchness, W.G.de Rijk and J.A.Tesk : J. Dent. Res., 67(1988), Prog & Abst 1211.
- (47) K.J.Anusavice, P.H.DeHoff, A.Gray and R.B.Lee : J. Dent. Res., 67(1988), 1086.