

カルシウム雲母含有高強度マシナブルガラスセラミックスの合成

宇野智子・春日敏宏[†]・中山 伸

HOYA(株)材料研究所, 196 東京都昭島市武蔵野 3-3-1

Preparation of High-Strength Calcium-Mica-Containing Machinable Glass-Ceramics

Tomoko UNO, Toshihiro KASUGA[†] and Shin NAKAYAMA

Materials Research Laboratory, HOYA Corporation, 3-3-1, Musashino, Akishima-shi, Tokyo 196

[Received October 14, 1991; Accepted November 21, 1991]

New machinable glass-ceramics containing fine calcium-mica were prepared by crystallizing glasses in the system $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$. TEM observation suggested that the host glasses were separated into two fine phases, and the precipitating crystal size decreased with increasing the potassium content. The machinability were improved with increasing the calcium content. The mechanical strength and the machinability of the glass-ceramics depended on both the amount of calcium-mica precipitated and the crystal size. Because of its high bending strength (≈ 300 MPa) and its hardness compatible with natural teeth, it has great potential for dental prosthetic applications.

Key-words: Machinable-ceramics, Glass-ceramics, Calcium-mica, Phase-separation, Dental crown

1. 緒 言

近年、歯科領域においてCAD/CAMシステムを用いた歯科補綴物作製法が研究されている^{1)~3)}。このシステムは、①修復物の3次元計測、②補綴物の設計(Computer-Aided Design; CAD)、③補綴物の加工(Computer-Aided Manufacturing; CAM)、の3ステップから成り立っている。従来の補綴物作製法である遠心鋳造法と比べ、作製者による製品のばらつきが少なく、かつ短時間で寸法精度良く補綴物を作製できるという長所がある。このようなシステムでは、補綴物がブロックからの切り出し加工により作製されるため、短時間で精度良く加工できる材料が望まれる。そこで、著者らは雲母結晶を析出させた、快削性セラミックス^{4),5)}に着目した。この快削性セラミックスは、雲母結晶が非常に容易にへき開する性質を持ち、更に結晶化ガラス中で雲母結晶が交錯しているために優れた快削性を有するとされている^{4)~7)}。しかし、反面、従来のものは総じて強度及び靱性に乏しいという問題点があり、用途がかなり制限されていた。

著者らは、先に、層間域イオンの結合力が強いバリウム

雲母^{8),9)}を析出させた系($\text{Ba}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2\text{-}2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)で、従来のマシナブルセラミックスの約2倍以上の曲げ強度を有する材料が得られたことについて報告した^{10),11)}。この結晶化ガラスには、バリウムに富む雲母結晶とカルシウムに富む雲母結晶が存在しており、バリウムに富む雲母結晶はクラックの偏向をもたらし、曲げ強度を向上させ、カルシウムに富む雲母結晶は快削性に寄与していることが分かっている¹¹⁾。

しかしながら、このマシナブルセラミックスを歯科補綴物として使用するには、 Ba^{2+} の生体毒性を考慮しておく必要がある。また、より快削性に優れた材料も望まれている。このような点を考慮すると、カルシウム雲母がより多く析出する組成が好ましい。しかし、バリウム雲母を含まない組成においては、クラックディフレクション機構による強度向上は望めない。そこで、カルシウム雲母を多量に析出させて結晶化度を向上させ、かつ、析出結晶を微細化することにより、高い強度で快削性に優れた材料を開発することを試みた。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

CaCO_3 , K_2CO_3 , MgO , MgF_2 , Al_2O_3 及び SiO_2 を原料として用いて、所定の組成になるように調製した。これを白金るつばに入れ、 1500°C で1.5時間熔融し、黒鉛板上に流し出した後アニールを行いガラスを得た。上記の方法で得られたガラスを、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、 $800^\circ\sim 1050^\circ\text{C}$ の所定の温度で2時間熱処理して結晶化ガラスを作製した。

2.2 機械的特性評価

曲げ強度は、得られた結晶化ガラスをダイヤモンド砥石(粗さ#300)で直径4~5 mm、長さ25 mmの丸棒に加工して、三点荷重法(クロスヘッドスピード; $0.5\text{ mm}/\text{min}$, スパン; 15 mm)により測定した。

快削性は、穴明けテストにより評価された。15×15×7 mmの大きさの結晶化ガラスの表面をダイヤモンド砥石(粗さ#400)で研削し、1.5 mmのステンレス用ドリルで、3.5 kgの荷重をかけて1秒間にあいた穴の深さを調べた。

また、ビッカース硬度を荷重49 Nで求めた。

2.3 析出結晶相の同定と組織観察

[†] 現在: 名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

Now with Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466

得られた結晶化ガラスを粉碎し、X線回折により析出結晶相を同定した。

結晶化ガラスの破断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察した。更に、イオンミリング法により作製した試料を用いて透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察及びエネルギー分散 X 線分光 (EDS) 分析も行った。

3. 結果及び考察

強度を向上させるために、微細なカルシウム雲母結晶を多量に析出できるガラス組成を検討した。その結果、 $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ ($x=0.47\sim 0.33$) 系で比較的容易にガラスが得られた。 $x < 0.33$ では、ガラスの失透が激しくなり均質なガラスを得ることが困難であった。また、

$\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ (すなわち、 $x=0.5$) 組成では、非常に層間域イオンの結合力の弱い、脆い雲母結晶が析出し、結晶化ガラスブロックが自然に崩壊するため本研究の目的からは望ましくなかった。

図 1 に上記結晶化ガラスの破断面を SEM 観察した写真を示した、 x の値が小さくなるにしたがって、析出結晶の大きさが細くなるように思われた。そこで、破断面と析出結晶粒径の関係を調べるため、 $x=0.33, 0.43, 0.47$ の組成の結晶化ガラスについて TEM によりその組織を観察した。その写真を図 2 に示した。いずれの組成においても、板状結晶が複雑に絡み合った構造をなしていた。カルシウム量が多くなるに従って析出する結晶粒径が大きくなり、 $x=0.33$ 組成では見掛け上、約 $0.5\ \mu\text{m}$ (長手方向)、

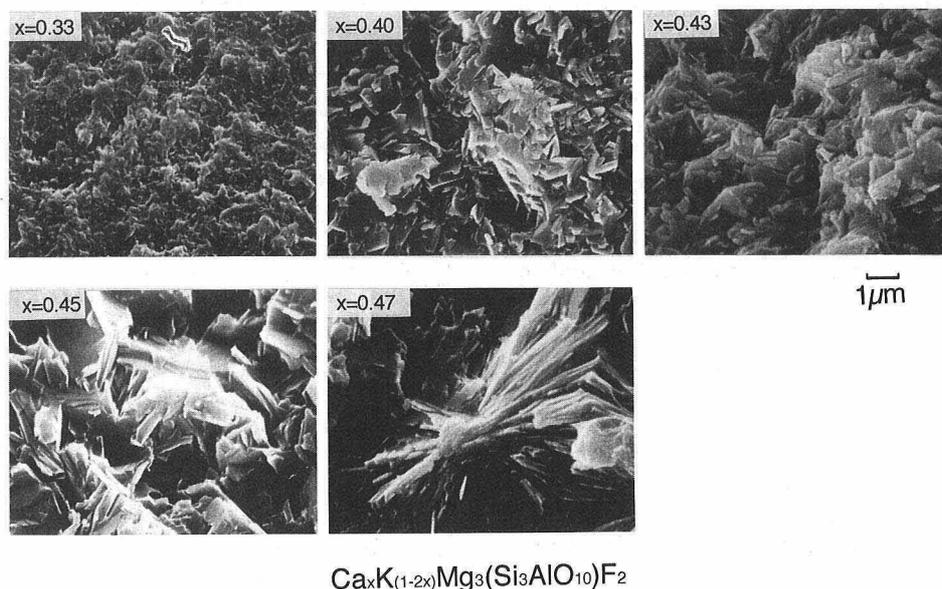


Fig. 1. SEM photographs of fracture surface of glass-ceramics. X indicates the x-value in the system $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

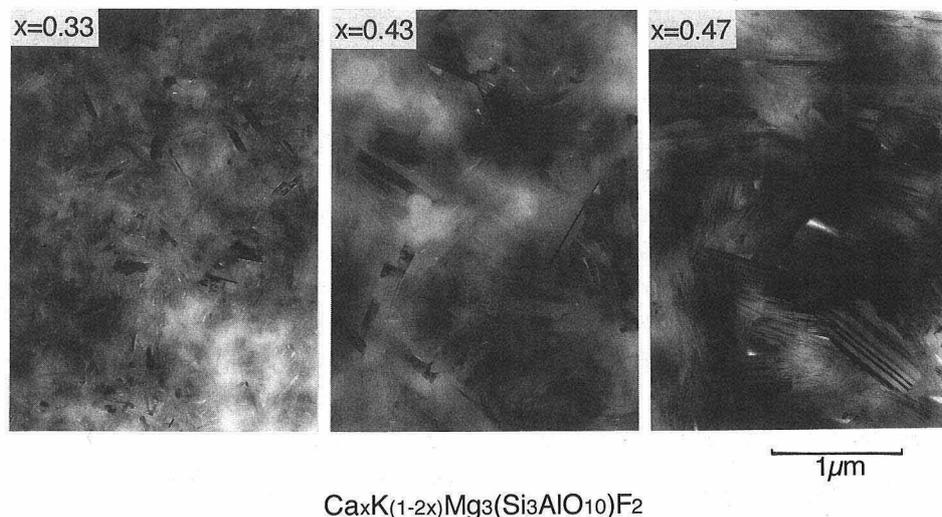


Fig. 2. TEM photographs of the glass-ceramics reheated at 950°C. X indicates the x-value in the system $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

$x=0.43$ では1~1.5 μm , $x=0.47$ では3.0 μm 以上であったが、アスペクト比はいずれも約6:1であり、ほぼ一定であった。X線回折の結果から、析出結晶相は雲母結晶のみであったことから、この板状結晶が雲母結晶であることが確認された。

図3にこれらの母ガラス (as-cast glass) のTEM写真を示した。 $x=0.47$ では、ほぼ均質なガラスである。カリウムの量が増えるに従って、分相が進み、 $x=0.33$ では径約0.1 μm のドロップレット状の分相が起っていた。EDS分析の結果、暗く見える部分は、カルシウム雲母成分 (すなわち, Ca, Mg, Si, Al, K) が多く、明るく見える部分はSi成分が多くなっていた。

図1の結果と関係づけると、分相状態が細かい組成ほど、そのガラスから析出する結晶粒径も細かくなっていることが分かる。このことから、分相により成分の不均一性がつくられることで核発生源が多くなり、また、あるいは、結晶成長が抑制され、微細な結晶が析出するものと考えられる。

図4に $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ ($x=0.47\sim0.33$) 組成のガラスを950°Cで熱処理した結晶化ガラスの曲げ強度を示した。 $x=0.33$ で、曲げ強度は約150 MPaであった。カルシウム量が増えるに従って曲げ強度は向上し、 $x=0.40, 0.43$ の組成で約300 MPaの値を示した。更にカルシウム量が増えると曲げ強度は低下し、 $x=0.47$ で約200 MPaの値を示した。図5に950°Cで熱処理した結晶化ガラスの穴明けテストの結果を示した。カルシウム量が増えるに従って快削性は向上し、組成 $x=0.43$ では、 $x=0.33$ の約3倍の快削性を示すことが分かった。図6に析出結晶のX線回折ピーク強度を示した。X線回折の回折図から、2種の雲母結晶のピークが認められ、それぞれカルシウム雲母 ($\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) 及びカリウム雲母 ($\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$) の回折線に類似している。いずれの雲母相も層間域イオンとして Ca^{2+} , K^+ の両者を含む可能性はあるが、以下これらの雲母結晶相を単にカルシウム雲母及びカリウム雲母と記することとする。ここでは、カルシウム雲母は (003), カリウム雲母は (130) のピーク

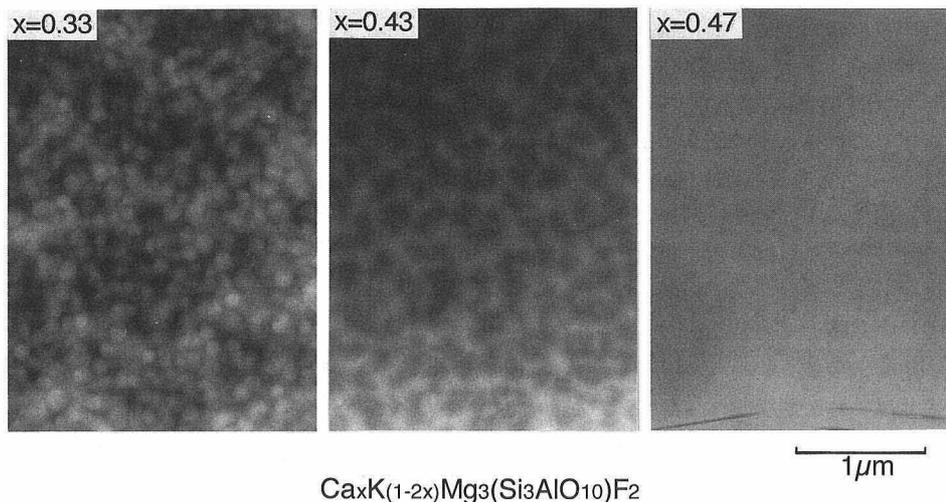


Fig. 3. TEM photographs of as-cast glasses.
X indicates the x -value in the system $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

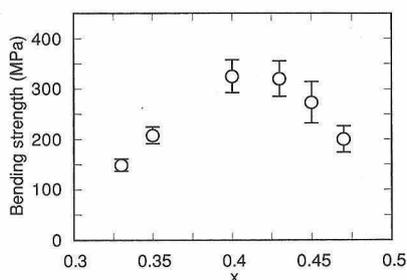


Fig. 4

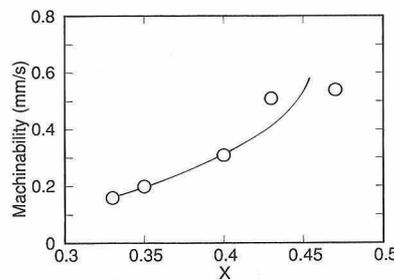


Fig. 5

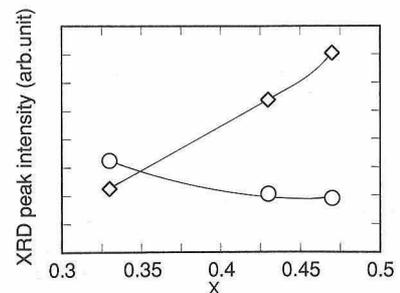


Fig. 6

Fig. 4. Relationship between mother glass composition and bending strength of glass-ceramics reheated at 950°C.

X indicates the x -value in the system $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

Fig. 5. Relationship between mother glass composition and machinability of glass-ceramics reheated at 950°C.

X indicates the x -value in the system $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

Fig. 6. XRD peak intensity of precipitated mica crystals as a function of x in glass composition $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

◇ : Ca-mica, ○ : K-mica

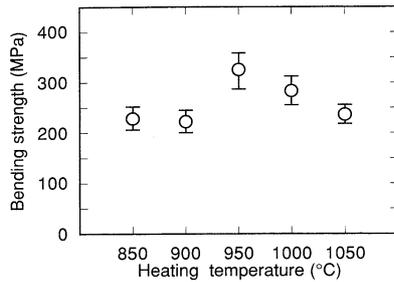


Fig. 7

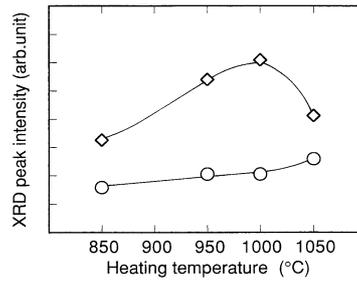


Fig. 8

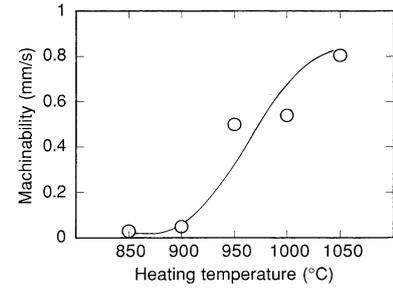


Fig. 9

Fig. 7. Relationship between heating temperature and bending strength of glass-ceramics.

The composition of the mother glass is $\text{Ca}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

Fig. 8. XRD peak intensity of precipitated mica crystals as a function of heating temperature of glass-ceramics.

The composition of the mother glass is $\text{Ca}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

◇: Ca-mica, ○: K-mica

Fig. 9. Relationship between heating temperature and machinability of glass-ceramics.

The composition of the mother glass is $\text{Ca}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

に注目してその高さをプロットした。カルシウム成分が多くなるに従って、カルシウム雲母結晶のピーク強度が高くなり、カリウム雲母結晶のピーク強度は低くなった。快削性は、残存ガラス量に影響⁴⁾される。カリウム量が多くなるに従って、残存ガラス量が減り、雲母結晶の析出量が増加したため、快削性が向上したと推測される。TEM 観察 (図 2) と X 線回折 (図 6) の結果より、 $x=0.33$ では、より微細な結晶が析出しているものの結晶析出量が少ないため強度が向上しなかったものと思われる。 $x=0.47$ においては、雲母結晶の析出量が多いので快削性は優れているものの、強度は低くなった。これは、この組成では、ガラスの分相がほとんど生じていないので雲母結晶が大きく成長しやすいためと考えられる。

図 7 に $x=0.43$ の組成のガラスを $850^\circ\sim 1050^\circ\text{C}$ の各温度で熱処理し結晶化させた試料の曲げ強度を示した。結晶化温度が高くなるに従って、曲げ強度は向上し、 950°C で 300 MPa の値を示した。更に結晶化温度が高くなると曲げ強度は低下した。図 8 に各結晶化温度での析出結晶ピーク強度を示した。結晶化温度が高くなるに従ってカリウムリッチな雲母のピーク強度は高くなった。カルシウム雲母のピーク強度は、 1000°C の結晶化までは増加したが、それ以上では減少した。 1050°C になると、カリウム雲母のピーク強度がやや増大していたが、雲母結晶以外の結晶が析出していた (未同定)。これは、一部のカルシウム雲母が分解して新たな結晶が析出したものと予想しているが、更に検討中である。これらの結果から、カルシウム雲母の析出量が多いほど結晶化ガラスの強度は高くなると考えられる。微細なカルシウム雲母の多量の析出が、どのように強度、靱性に影響を及ぼすかその機構については現在検討中である。

図 9 に上記結晶化ガラスの快削性評価結果を示した。結晶化温度が高くなるに従って快削性は向上した。 1050°C でも快削性が向上することは、カルシウム雲母のピーク強度が減少するものの、カリウム雲母結晶のピーク強度が増加していることと関係があると思われる。図 10 にビッカ

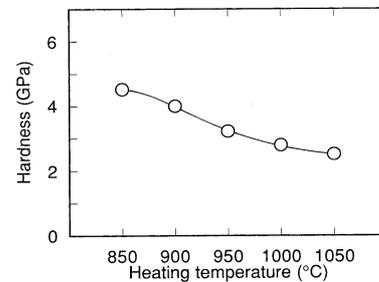


Fig. 10. Relationship between heating treatment and hardness of glass-ceramics.

The composition of the mother glass is $\text{Ca}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$.

ス硬度の結果を示した。結晶化温度が高くなるに従って、硬度は低下した。雲母結晶の硬度は低いことが知られている^{12),13)}。熱処理温度が高くなるに従って、雲母結晶の析出量が増加したため、結晶化ガラスの硬度は低くなっていると考えられる。

歯冠材料として用いるためには、材料の審美性が要求される。 $950^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理した結晶化ガラスは、析出結晶が微細であるため透光性を有している。したがって、 $950^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理した結晶化ガラスは、高い強度 (曲げ: 300 MPa)、優れた快削性、透光性及び天然歯のエナメル質 (3.7 GPa ^{14),15)} と同程度の硬度を有する材料であり、CAD/CAM 法を用いた歯冠作製システムのための加工用材料として有望であることが分かった。

4. まとめ

CAD/CAM システムに用いられる快削性に優れた歯科補綴物材料を目的としたカルシウム系雲母を析出させた結晶化ガラスを開発した。

(1) $\text{Ca}_x\text{K}_{(1-2x)}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ 系で微細なカルシウム系雲母を多量に析出できるガラス組成を見いだした。

(2) この系の結晶化ガラスにおいては、分相により析出結晶粒径が制御されることが考えられた。

(3) $\text{Ca}_{0.43}\text{K}_{0.14}\text{Mg}_3(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})\text{F}_2$ 組成で、快削性に優れ、高い曲げ強度 (300 MPa)、審美性 (透光性)、天然歯と同程度の硬度を示す結晶化ガラスが得られた。この結晶化ガラスは、CAD/CAM システム歯科補綴物作製用材料として有望であると考えられた。

文 献

- 1) F. Duret, J. L. Blouin and B. Duret, *J. Am. Dent. Assoc.*, 117, 715-20 (1988).
- 2) 堤 定美, 海野一則, 金子 正, 春日智子, 松下富春, 土肥建二, 柴村 勲, 岡田政俊, 前田芳信, 奥野善彦, 歯科人工知能研究会雑誌, 1, 20-25 (1991).
- 3) A. W. Williams, *J. Dent. Pract. Adm.*, 4, 50-54 (1987).
- 4) D. G. Grossman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 446-49 (1972).
- 5) K. Chyung, G. H. Beall and D. G. Grossman, in Proceedings of X th Inter. Cong. Glass., Kyoto, July 1974, Ceramic Society of Japan, Tokyo, No. 14, pp. 33-40.
- 6) W. Höland, W. Vogel, W. J. Mortier, P. H. DuVigneaud, G. Naessens and E. Plumet, *Glas. Tech.*, 24, 318-22 (1983).
- 7) D. G. Grossman, *Am Machinist*, 122, 139-42 (1978).
- 8) 北島罔夫, 工化, 74, 1792-96 (1971).
- 9) 平尾 穂, 島ノ上誠司, 酒井康司, 日化, 666-70 (1989).
- 10) T. Uno, T. Kasuga and K. Nakajima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 3139-41 (1991).
- 11) (a) 宇野智子, 春日敏宏, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (1990) pp. 132-33.
(b) 宇野智子, 春日敏宏, 中山 伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, 100, 315-19 (1992).
- 12) F. D. Bloss, E. Shekarchi and H. R. Shell, *Am. Miner.*, 44, 33 (1959).
- 13) 玉虫文一, 富山子太郎, 小谷正雄, 安藤鋭朗, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏, “理化学辞典”, 岩波書店 (1979) pp. 123-24.
- 14) 住井俊夫, デンタルエンジニアリング, No. 65, 32-36 (1983).
- 15) 渡辺 明, 木原 誠, 阿部良弘, 横塚繁雄, 新谷明喜, 高橋英登, 西島奉一, クインテッセンス, 4, 91-106 (1985).