

原 著

歯科鑄造用埋没材に利用するベルリナイト耐火材の研究  
2. 合成ベルリナイト耐火材の加熱特性

亀 水 秀 男 飯 島 まゆみ 若 松 宣 一  
足 立 正 徳 土 井 豊

Study on Berlinite Refractory for Casting Investment  
2. Thermal Characteristics of Synthetic Berlinite Refractory

KAMEMIZU HIDEO, IJIMA MAYUMI, WAKAMATSU NOBUKAZU, ADACHI MASANORI and DOI YUTAKA

鑄造用埋没材に利用する合成ベルリナイト耐火材の加熱特性について検討した。合成ベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移温度と再組織型転移温度は熱分析により、また加熱時の相変化は、X線回折法により検討した。さらに、合成ベルリナイト耐火材の加熱膨張量を評価するため、リン酸塩埋没材を試作し、その加熱時と冷却時の寸法変化を検討した。合成ベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移温度、再組織型転移温度は、それぞれ582~588℃、965~1,010℃を示した。合成物はほとんどベルリナイトであったが、少量のトリジマイト相や $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ が生成していた。800℃の加熱処理では、相変化は見られなかったが、900℃の加熱処理によりクリストバライト相が生成し、1,100℃加熱処理では、すべてクリストバライト相に転化した。試作リン酸塩系埋没材では、シリカ系埋没材には見られない加熱膨張挙動と非常に大きい加熱膨張量(2.4~5.4%)を示した。この埋没材の転移温度と転移膨張をコントロールすることによって、加熱膨張のみによる鑄造収縮補償の可能性が示唆された。

キーワード：耐火材、ベルリナイト、転移、加熱膨張、歯科鑄造用埋没材

*The purpose of this study was to investigate the thermal characteristics of synthetic berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) refractory for dental casting investment. The temperatures of  $\alpha$ - $\beta$  transition of berlinite and transformation of berlinite to cristobalite type were measured by differential thermal analysis (DTA-TG) and the conversion of phase after heating was determined by X-ray diffraction analysis (XRD). Dimensional changes of phosphate-bonded investments containing synthetic berlinite refractory during heating and cooling was examined by thermo-mechanical analysis (TMA). The synthetic  $\text{AlPO}_4$  was composed of berlinite and an amount of tridymite type or aluminium metaphosphate. At 900℃, cristobalite type was produced and then at 1,100℃ most of the berlinite was converted to cristobalite type. The temperature of  $\alpha$ - $\beta$  transition and transformation of the synthetic berlinite showed 582-588℃ and 965-1,100℃ respectively. The phosphate-bonded investments containing synthetic berlinite refractory showed thermal expansion behavior different from those containing silica refractory and the mean thermal expansion value of the berlinite investment used was 2.4-5.4% at 1,100℃. The results suggest that casting shrinkage should be compensated only by thermal expansion of the berlinite investment.*

Key words: refractory, berlinite, transformation, thermal expansion, dental casting investment

## 緒 言

歯科鑄造用埋没材は、石英やクリストバライトのシリカ系耐火材が使用されてきた。鑄造収縮の大きい高溶合金の鑄造では、シリカ系埋没材の加熱膨張だけでは不十分なため、硬化膨張も利用せざるを得ないのが現状である。しかしながら、硬化膨張は、ワックスパターンに制御され、膨張量も安定しない<sup>1)</sup>。また、硬化膨張に依存する急速加熱型埋没材では、加熱までの時間が20~30分と非常に短く、硬化中に炉内に入れるため、安定した硬化膨張量が確保できない<sup>2-3)</sup>。そこで、硬化膨張に依存しない、いわゆる高膨張を示す加熱膨張型埋没材の開発が望まれる。

リン酸アルミニウム ( $\text{AlPO}_4$ ) は、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) と同じ多形体を有しており、ベルリナイト(石英型)、トリジマイト型、クリストバライト型の結晶構造を示し、それぞれ特有な温度で  $\alpha$ - $\beta$  転移が起こる<sup>4)</sup>。ベルリナイトは、シリカの石英と異なり、さらに高温時 (1,000°C 付近) に再組織型転移 (ベルリナイト→トリジマイト型→クリストバライト型) が起こる。再組織型転移の発現による大きな膨張<sup>5,6)</sup> は、ベルリナイトの特徴であり、加熱膨張タイプの埋没材用耐火材に利用することは非常に有益である。

前報では、ベルリナイト (石英型) の新しい合成方法について検討した結果、ベルリナイトが生成する反応系の検討と詳細な合成法について明らかにした<sup>7)</sup>。今回は、前報で合成したベルリナイトの熱的な特性、特に加熱時の寸法変化について検討した。また、合成条件による合成ベルリナイトの加熱時の相変化と転移温度 ( $\alpha$ - $\beta$  転移、再組織型転移) への影響についても検討した。

## 材料および方法

### 1 ベルリナイトの合成

#### 1) 出発材料

原材料は、市販の第一リン酸アルミニウム (多木) の粉末を使用した。アルミナ原料としては、合成したアルミナ5水和物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 非晶質) ならびに市販のアルミナ半水和物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , 非晶

表1 合成で使用した各種アルミニウム原料

コード	アルミニウム原料
AL5	アルミナ5水和物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (合成)
AL2	アルミナ半水和物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (住友)
AL3	アルミナ3水和物 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Al(OH) <sub>3</sub> ) (キダ)
ALC	酢酸アルミニウム4水和物 $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ナカライ)

質) とアルミナ3水和物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 結晶) すなわち、水酸化アルミニウムを使用した。比較として市販のアルミニウムの酢酸塩 ( $\text{Al}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 結晶) を使用した (表1)。なお、アルミナ5水和物は、20%硫酸アルミニウム (2,500 ml) 溶液に沈殿剤として5%アンモニア水溶液を滴下 (1.45 ml/mm) し、pH 値7.5に調整して合成した。得られた沈殿合成物 (ゲル状) を1週間乾燥固化させた後、粉砕して粉末とした。

### 2) ベルリナイトの合成方法

ベルリナイトの合成は、前報で行った方法に従った<sup>7)</sup>。すなわち、第一リン酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ) とアルミナ原料 (アルミニウムの酸化物や水酸化物) との反応系を利用し、高濃度下での湿式反応によってベルリナイトを合成した。表1に示した各種アルミニウム化合物粉末と第一リン酸アルミニウム粉末とを使用した。両者をモル比1:1にてメノウ乳鉢で混合後、アルミナ製るつぼ中に移しかえ、少量の蒸留水0.4モル (水(ml)/混合物(g) = 2) を加えて、3分間攪拌棒にて練和し反応させた。反応物を低温乾燥器に移し、乾燥後 (80°C, 24時間)、加熱脱水 (300°C) して固化させた。固化物を粉砕して合成物 (粉末試料) を得た。得られた合成物は粉末X線回折法により同定を行った。粉末X線回折には、X線回折装置 (XD-3A, 島津) を使用した。

### 2 合成物の熱分析 (DTA-TG)

合成物の  $\alpha$ - $\beta$  転移および再組織型転移の温度を検討するため、熱分析 (DTA-TG) を行った。測定には、熱分析装置 (Thermo Flex, リガク) を使用した。試料粉末10mg をアルミナ製パンに入れて、大気中で昇温速度10°C/min で1,100°Cまで加熱して測定した。

### 3 合成物の加熱時の相変化

加熱による合成物の相変化への影響について検討した。合成物粉末を各種温度で加熱後、粉末X線回折法により同定し、構成相 (ベルリナイト相、トリジマイト相、クリストバライト相) を決定した。また、各相の生成量は、X線回折像の強度により比較検討した。合成物の加熱は、800, 900, 1,000, 1,100°Cの各温度で1時間、大気中にて電気炉によって行った。なお、比較対照のクリストバライト型は合成リン酸アルミニウムを1,200°C, 1時間の加熱処理によって得た。

### 4 試作リン酸塩系埋没材の加熱時の寸法変化

合成物の加熱時の寸法変化を検討するため、合成物

を耐火材とした試作リン酸塩系埋没材の熱機械分析 (TMA) を行った。試作埋没材は、合成物 (80wt%) に  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (大成歯科) と  $\text{MgO}$  クリッカ (大成歯科) をそれぞれ10wt% 混合して作製した。次に、試作埋没材を蒸留水 (混水比: W/P=0.3) で90秒間練和し、練和泥をステンレス製金型に注入した。1日放置後、硬化体を取り出し、熱膨張測定用 (円柱試料:  $5\phi \times 20\text{ mm}$ ) に供した。測定には、熱機械分析装置 (Thermo Flex, リガク) を使用し、昇温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $1,100^\circ\text{C}$  まで加熱して膨張曲線を求めた。また、 $1,100^\circ\text{C}$  に到達後はそのまま放冷し、冷却曲線も求めた。 $\alpha$ - $\beta$  転移による膨張量または再組織型転移による膨張量を検討するため、加熱時の膨張曲線からそれぞれ  $700^\circ\text{C}$  と  $1100^\circ\text{C}$  の膨張率を求めた。なお、標準試料はアルミナ棒を使用した。

また、各条件について、多重比較 (Turkey-Kramer 法) を行って有意差 ( $P < 0.01$ ) を検定した。

## 結果

### 1 ベルリナイトの合成

各種アルミナ第一リン酸アルミニウム系による反応合成物は、主にベルリナイト相であったが、アルミナ種により副生成相は多少異なっていた。すなわち、AL5の場合、大部分ベルリナイト相であったが、トリジマイト相も少し生成していた。ALCの場合、AL5の場合と同様の傾向を示し、ベルリナイト相とトリジマイト相が生成していた。ただし、両者とも生成量は少なかった。AL2の場合、AL5に比べてベルリナイト相の生成量は少なく、代わりにメタリン酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ) が生成していた。AL3の場合、AL2の場合と同様の傾向を示したが、ベルリナイト相、メタリン酸アルミニウムともその生成量は少なかった。

### 2 合成物の熱分析 (DTA-TG)

図1は各種合成物の熱分析から得られた DTA 曲線と TG 曲線とを示す。DTA 曲線では、AL5, ALC, AL2, AL3の場合とも、それらの生成物が主にベルリナイト相であるため、ベルリナイト相の  $\alpha$ - $\beta$  転移による吸熱ピークが、それぞれ  $582^\circ\text{C}$ ,  $587^\circ\text{C}$ ,  $588^\circ\text{C}$ ,  $588^\circ\text{C}$  に見られた。また、 $\beta$  型ベルリナイト相から  $\beta$  型クリストバライト相への再組織型転移による吸熱ピークが、それぞれ  $965^\circ\text{C}$ ,  $993^\circ\text{C}$ ,  $1,008^\circ\text{C}$ ,  $1,010^\circ\text{C}$  で見られた。以上のことから、 $\alpha$ - $\beta$  転移温度は、AL5, ALC, AL2, AL3 順に高温側にシフトし、同様に再組織型転移温度も高温側にシフトしていることがわかった。

TG 曲線では、AL5の場合、 $850^\circ\text{C}$  まで重量変化は起こらなかったが、その後わずかに重量減少が見られ

た。ALC, AL2, AL3の場合、 $600^\circ\text{C}$  まで重量変化は起こらなかったが、その後わずかに重量減少が見られ、 $1,000\sim 1,050^\circ\text{C}$  から大きな重量減少が見られた。

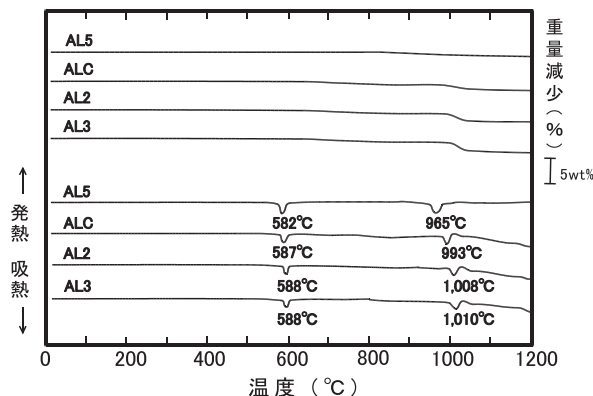


図1 合成ベルリナイトの熱分析 (DTA-TG)

### 3 合成物の加熱時の相変化

表2に各合成物の加熱温度での相変化 (構成相: 生成量の多い順) を示した。AL5とALCの両者の場合、相変化については同一な挙動を示した。すなわち、両者とも、合成物はベルリナイト相以外にトリジマイト相も少し混在していたが、 $900^\circ\text{C}$  加熱によりベルリナイト相が減少し、代わりにクリストバライト相が生成した。 $1,000^\circ\text{C}$  加熱では、さらにクリストバライト相が増加し、 $1,100^\circ\text{C}$  加熱ではベルリナイトとトリジマイトは消失して、すべてクリストバライト相に変化した。

一方、AL2とAL3の両者の場合も、加熱時の相変化については同一な挙動を示した。すなわち、合成物はベルリナイト相以外に  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  が混在していたが、 $1,100^\circ\text{C}$  加熱により  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  は消失した。両者とも  $1,000^\circ\text{C}$  加熱では、ベルリナイトの減少にともないクリストバライト相が代わって生成した。そして、 $1,100^\circ\text{C}$  加熱によりすべてクリストバライト相に変化した。

表2 加熱による相変化

	合成時	$800^\circ\text{C}$	$900^\circ\text{C}$	$1,000^\circ\text{C}$	$1,100^\circ\text{C}$
AL5	Ber.+ Tri.	Ber.+ Tri.	Ber.+ Tri.+ Cri.	Ber.+ Cri.+ Tri.	Cri.
AL2	Ber.+ P3	Ber.+ P3	Ber.+ P3	Ber.+ Cri.+ P3	Cri.
AL3	Ber.+ P3	Ber.+ P3	Ber.+ P3	Ber.+ Cri.+ P3	Cri.
ALC	Ber.+ Tri.	Ber.+ Tri.	Ber.+ Tri.+ Cri.	Ber.+ Cri.+ Tri.	Cri.

Ber.:ベルリナイト(石英型) Tri.:トリジマイト型 Cri.:クリストバライト型 P3: $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$

#### 4 試作リン酸塩系埋没材の加熱時の寸法変化

図2に各種試作リン酸塩系埋没材の加熱時と冷却時の平均的な寸法変化を示した。加熱時では、AL5とALCの両者の場合、950℃まで同様な寸法変化の挙動を示した。すなわち、350℃までは膨張していたが、その後収縮をはじめ、400℃付近から再び膨張した。600~650℃で約1.0%の膨張量に達し、それ以降900℃までは熱膨張のみによる小さい膨張が起こっていた。AL5の場合、900℃から再組織型転移による非常に大きい膨張が起こり、1,100℃で膨張量が最大に達した(約5.4%)。ALCの場合、950℃から再組織型転移による大きい膨張が起こり、1,050℃で膨張量が最大に達した(3.6%)。一方、AL2とAL3の両者は、加熱初期から収縮が起こり、AL2では350℃、AL3では300℃から膨張をはじめ、600℃付近でそれぞれ、約1.0、0.3%の膨張量に達し、それ以降1,000℃までは熱膨張のみによる小さい膨張が起こっていた。AL2とAL3の両者とも1,000℃から非常に大きい膨張が起こり、1,100℃でそれぞれ2.9%、2.4%の膨張量を示した。

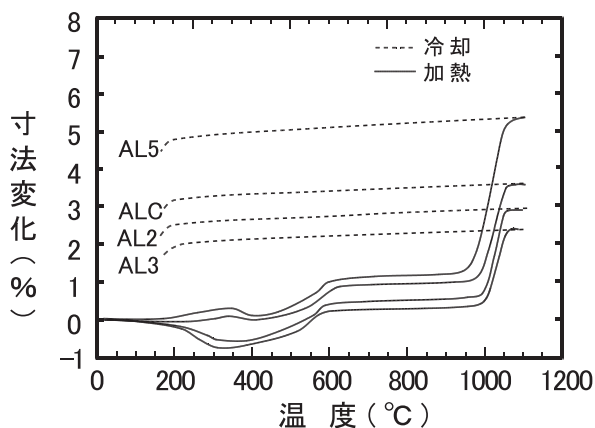


図2 各種試作リン酸塩系埋没材の加熱時の寸法変化

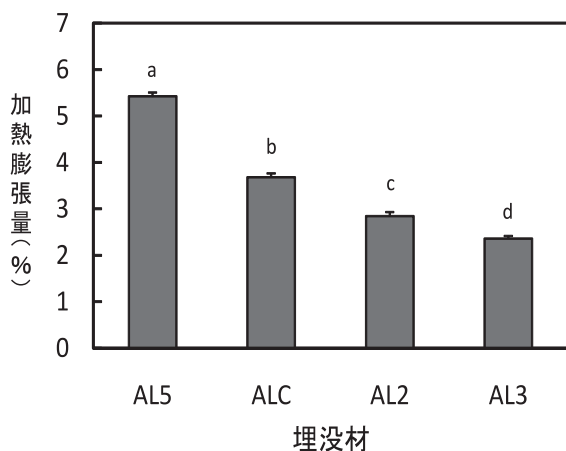


図3 各種試作リン酸塩系埋没材の1,100℃での加熱膨張率  
同じ文字間では有意差 ( $p < 0.01$ ) なし

冷却時では、200℃まで各埋没材とも $\alpha$ - $\beta$ 転移や再組織型転移による大きな収縮は起こらなかった。ただし、熱収縮による収縮は見られた。200℃以下の冷却で、クリストバライト相の $\alpha$ - $\beta$ 転移による大きな収縮が起こっていた。

図3に各種試作埋没材の1,100℃加熱時の平均加熱膨張率を示した。AL5、ALC、AL2、AL3の加熱膨張率は、それぞれ、5.4%、3.6%、2.9%、2.4%で、シリカ系埋没材には見られない大きな加熱膨張率を示した。特に、AL5を含有した埋没材が最も大きい加熱膨張率を示した。また、AL5、ALC、AL2、AL3の膨張率に関して各間ともに有意差が見られた( $P < 0.01$ )。

#### 考 察

第一リン酸アルミニウムとアルミニウム原料(アルミナ水和物)との反応系では、アルミニウム原料の反応比、反応活性度の違いにより、ベルリナイト相の生成量や結晶性などが異なる。また、副生成物の種類にも多少影響が見られる。反応活性度の高い非晶質のアルミナ水和物を使用したAL5の場合、反応生成物はほとんどベルリナイト相であった。ALCの場合も、そのアルミニウム原料の溶解度が高く、反応性も良かったため、反応生成物はほとんどベルリナイト相であった。ただし、ベルリナイト生成量はAL5に比べて少なかった。AL2とAL3の両者の場合、反応活性度が低いため、ベルリナイト相の生成は少なく、メタリン酸アルミニウム( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ )が生成していた。このことから、非晶質のAL5が最も効率の良い反応材であることがわかる。

ベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移温度は582~600℃の間で起こる。この転移点はシリカの石英と同様に格子欠陥や不純物イオンによってシフトすると考えられている<sup>8,9)</sup>。また、試料粉体の状態や測定条件等によってもシフトすることが知られている<sup>10)</sup>。今回合成したベルリナイトでは、582~588℃の間で $\alpha$ - $\beta$ 転移が起こっており、過去の報告されているデータ<sup>11,12)</sup>と一致する。天然産出した石英では、転移温度のシフト範囲が25℃程度であるのに対して、合成した石英では、そのシフト範囲は広く、約160℃に達すると言われている<sup>13)</sup>。合成ベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移温度のシフトが少なかったことは、ベルリナイト結晶中へのアルミニウムイオンやリン酸イオン以外のイオン種の取り込みや固溶が少なかったことが原因であると考えられる。

ベルリナイトを1,000℃以上で加熱すると $\alpha$ - $\beta$ 転移以外に $\beta$ 型ベルリナイトから $\beta$ 型クリストバライト型へ転移する、いわゆる再組織型転移が起こる。過去に報告されているベルリナイトの再組織型転移の温度

は1,025°Cであるが、 $\alpha$ - $\beta$  転移同様に格子欠陥や不純物イオンによって変化すると考えられる。以前の研究で、有機溶媒法で合成したベルリナイトの場合、この転移温度は900~1,100°Cの範囲で起こっていた<sup>9)</sup>。今回、反応系を利用した合成法の場合、ベルリナイトの再組織型転移は低いもので965°C、高いもので1,010°Cであった。有機溶媒法に比べて、再組織型転移温度のシフトが少なかったことは、 $\alpha$ - $\beta$  転移の場合と同様にベルリナイト結晶中へのアルミニウムイオンやリン酸イオン以外のイオン種の取り込みや固溶が少なかったことが原因であると考えられる。

本来、シリカにおける石英からクリストバライトへの再組織型転移は、結晶構造の変化をとまなうため、大きなエネルギーが必要であり、通常埋没材に利用している天然産出の石英では、簡単な加熱処理だけでは発現しない。また、天然産出のベルリナイト結晶についても同様なことが言える。しかしながら、合成ベルリナイトについては、天然産出のベルリナイトに比べるとやはり結晶性が低く、合成過程において原材料の不純物や余剰のアルミニウムイオンやリン酸イオン、またアルカリイオンなどが吸着しているため、加熱時に固溶やドーブによって、少し結晶性の低下が起こっていると考えられる。このことによって、再組織転移が容易に発現し、転移温度が低下したものと考えられる。特に、AL5を使用した場合、他のアルミナ原料の場合に比べて $\alpha$ - $\beta$  転移温度や再組織型転移温度が低かったのは、使用したアルミナ原料が合成物であるため、多くの不純物や余剰のイオンが吸着していたことも原因の一つであると考えられる。再組織型転移の温度が低いほど、鑄型の加熱による転移膨張が得られやすくなるが、低中温鑄造においては、1,000°C以下の温度で転移が終了することが望まれる。

ベルリナイトからトリジマイト相への転移は705°Cで起こると報告されているが<sup>14)</sup>、合成したベルリナイトでは、トリジマイト相への転移は見られなかった。また、ベルリナイトを800°C、5時間で加熱処理を行ってみたが、トリジマイト相は生成してこなかった。合成ベルリナイトはクリストバライト相にしか転移しなかった。また、合成時に少量生成していたトリジマイト相もクリストバライト相に転移することがわかった。一方、加熱後の炉内冷却では、クリストバライトからベルリナイト相への相変化は見られなかった。 $\alpha$ - $\beta$  転移が温度による可逆的变化であるのに対し、再組織型転移は、通常不可逆的变化であるといわれており、炉内における冷却条件では、ベルリナイトやトリジマイト相への転移は起こらないことが再確認できた。

ベルリナイトからクリストバライト相への転移は熱分析の結果では965~1,010°Cで起こっていたが、昇温速度が比較的大きい10°C/minの条件下での値である。昇温速度を遅くすることで、多少転移温度の低下が見られると推測される。電気炉の省電力化や鑄造性からすると、鑄型温度は700~800°Cが一般的であり、この温度に近いことが望まれる。転移開始温度以上で転移が起こることから、その温度で係留時間を長くすれば、転移量は多くなる。もちろん、温度を高くすれば転移速度も速くなる。また、アルカリ酸化物(添加剤)の使用によって転移温度が50~100°C低下することもわかっており<sup>15)</sup>、低温・中温鑄造用の石膏系埋没材への利用も可能である。

試作リン酸塩系埋没材の寸法変化において、AL2とAL3の場合では、加熱膨張時(200~300°C)の収縮が大きかった。この原因としては、AL5の場合よりベルリナイト量が少なく、他の生成物( $Al(PO_3)_3$ )が多く存在しからである。さらに、この収縮によって1,100°Cでの膨張量が小さくなった。試作リン酸塩系埋没材の寸法変化の挙動から、ベルリナイトの再組織型転移を利用するには、まず鑄型を再組織型転移温度以上で加熱する必要がある。そして転移終了後、電気炉内にて鑄型を700~800°Cまで冷却し、係留して鑄造に供することになる。再組織型転移は不可逆反応のため、発現した膨張は冷却しても元に戻らなく、大きな膨張は維持したままである。また、配合したベルリナイトは600°C付近で $\alpha$ - $\beta$  転移による膨縮が起こり、さらに1,000°C付近で再組織型転移によって膨張が起こる。この時ベルリナイトは、クリストバライト型に転化しているため、仮に鑄型が200~600°Cに冷却されてもベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$  転移による収縮は起こらない。これらの現象については前述したベルリナイト単一の場合と同様である。そして、クリストバライト型の $\alpha$ - $\beta$  転移温度である200°C以下で収縮が見られる。再組織型転移によって得られた膨張は冷却の如何にかかわらず安定に維持できる利点がある。問題点としては、再組織型転移による大きい膨張をそのまま利用すると、鑄型に亀裂を発生させる心配がある。それ防止するためには、埋没材の強度やパターンの大きさを考慮に入れ、鑄型の膨張量や膨張挙動のコントロール、また加熱速度や係留温度等の温度管理を適切に行う必要がある。

ベルリナイト耐火材の加熱膨張量は種々の因子によって影響を受ける。例えば、粉体粒子の粒子形態や結晶性、粉体の純度等が影響する因子となる。特に、結晶性が高いと、 $\alpha$ - $\beta$  転移ならびに再組織型転移による膨張量が両者とも大きくなる。反面、転移温度は高

くなり、再組織型転移も起こりにくくなる。埋没材の加熱膨張量も同様に種々の因子によって影響を受ける。組成による影響、粉体の形状や粒度分布による影響、練和液や練和条件の影響、加熱条件による影響等がある。ベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移や再組織型転移をそのまま利用すると加熱膨張量が casting 収縮量を超えてしまうため、鑄造体は大きくなり過ぎて、適合性が悪くなるのが理解できる。したがって、適合性を良くするためには、加熱膨張量をコントロールする必要がある。その最適な方法は、ベルリナイト耐火材とシリカ耐火材の併用である。また、シリカのクリストバライトを多く配合することで、200~300°Cの範囲で $\alpha$ - $\beta$ 転移による膨張が起こり、石膏やリン酸塩の加熱時の収縮が少なくなる。その後、600°Cからのベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移による膨張、1,000°Cからの再組織型転移による膨張が順次起こることで、膨張が直線的に増加する挙動を示す。この方法は前述した鑄型の膨張量や膨張挙動をうまくコントロールする方法で、ひいては、鑄型の亀裂や変形などの発生を防止し、鑄造体の適合性も良好になると考えられる。

#### 結 論

1. 合成ベルリナイトの $\alpha$ - $\beta$ 転移温度は582~588°Cであった。
2. 合成ベルリナイトでは、再組織型転移が起こりやすく、その温度は965~1,010°Cであった。
3. 合成ベルリナイトは900°C以上の加熱処理によって相変化が起こり、1,100°Cでは、すべてクリストバライト型に転化した。
4. 試作リン酸塩系埋没材の加熱時の寸法変化は、配合したベルリナイト耐火材の $\alpha$ - $\beta$ 転移ならびに再組織型転移による膨張によって、1,100°Cで2.5~5.4%の膨張量に達した。

#### 文 献

- 1) 上新和彦, 藤井孝一, 有川裕之, 井上勝一郎, 蟹江隆人. 埋没材の膨張と鑄造体の寸法変化との関連性. 歯材器. 1985; 4: 339-343.
- 2) 高橋英和, 中村英雄, 土生夏史, 大谷徹, 岩崎直彦, 矢作光昭, 西村文夫. 急速加熱型石膏系埋没材20分型の特性. 歯材器. 2000; 19: 77-83.

- 3) Murakami S, Kozono Y, Asao T, Yokoyama Y, Sera M and Uchida Y. Effects of rapid burnout type gypsum-bonded investment on performance of casting Part1. Surface aspects and fit of crowns. *Dent Mater J.* 1994; 13: 240-250.
- 4) Ng H N and Calvo C. X-ray study of the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ). *Can J Phys.* 1976; 54: 638-647.
- 5) 亀水秀男, 竹沢保政, 井村清一, 林憲司, 水口大幸, 飯島まゆみ, 若松宣一, 後藤隆泰, 土井豊, 森脇豊, 生内良男, 久保文信. リン酸アルミニウムを利用した新しい歯科用埋没材の研究 第1報 リン酸アルミニウムの熱的特性. 歯材器, 1987; 6: 241-248.
- 6) 亀水秀男, 若松宣一, 秦まゆみ, 後藤隆泰, 土井豊, 森脇豊, 生内良男, 久保文信. 新しい埋没材リン酸アルミニウム耐火材. 歯界展望. 1985; 65: 1029-1038.
- 7) 亀水秀男, 山口佑亮, 飯島まゆみ, 若松宣一, 足立正徳, 土井豊. 歯科鑄造用埋没材に利用するベルリナイト耐火材の研究 1. ベルリナイト耐火材の合成. 岐歯学誌. 2009; 36: 64-72.
- 8) 村石治人. 石英の $\alpha$ - $\beta$ 相転移温度に影響を及ぼす諸因子に関する基礎的研究 I. 面欠陥の影響. 粘土科学. 2008; 47: 63-68.
- 9) 村石治人. 石英の $\alpha$ - $\beta$ 相転移温度に影響を及ぼす諸因子に関する基礎的研究 II. 不純物イオンの影響. 粘土科学. 2008; 47: 69-75.
- 10) 小澤丈夫, 吉田博久; 鈴木俊男編. 最新熱分析. 1版. 東京: 講談社; 2005: 29-30.
- 11) Muraoka Y and Kihara K. The temperature dependence of the crystal structure of berlinite, a quartz-type form of  $\text{AlPO}_4$ . *Phys Chem Minerals.* 1997; 24: 243-253.
- 12) Lewis H C and William K J. Determination of the high-low inversion in berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) to 6 kbar. *Amer Mineral.* 1973; 58: 796-798.
- 13) Fenner C N. The stability relations of the silicate minerals. *Am J Sci.* 1913; 36: 331-384.
- 14) Beck W R. Crystallographic inversions of the aluminum orthophosphate polymorphs and their relation to those of silica. *J Amer Ceram Soc.* 1949; 32: 147-151.
- 15) 亀水秀男, 竹沢保政, 井村清一, 林憲司, 水口大幸, 飯島まゆみ, 若松宣一, 後藤隆泰, 土井豊, 森脇豊, 生内良男, 久保文信. リン酸アルミニウムを利用した新しい歯科用埋没材の研究: 第2報埋没材用耐火材としての応用. 歯材器. 1987; 6: 249-254.