

新しい膨張機構による歯科鑄造用埋没材

亀 水 秀 男 飯 島 まゆみ 若 松 宣 一
足 立 正 徳 土 井 豊

Dental Investment Material Using New Expansion Mechanism

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

亜リン酸アルミニウム $Al_2(PO_3)_3$ の熱分解と結晶成長に基づく膨張を利用した歯科鑄造用埋没材の開発を試みた。亜リン酸アルミニウムの熱分解反応を熱分析、ガスクロマトグラフ、X線回折により検討し、また耐火材としてシリカ(石英, クリソトバライト)と亜リン酸アルミニウムを配合調整した試作埋没材の加熱時の寸法変化と理工学的性質を検討した。さらに、金銀パラジウム合金を鑄造した際の適合性をMODインレー金型で検討した。その結果、亜リン酸アルミニウムは400℃までに熱分解し、その後の加熱でオルソリン酸塩とメタリン酸塩が生成し、結晶成長に伴う大きい膨張が起こった。シリカ系耐火材を併用して配合量を調整した埋没材は、直線的な膨張を示した。操作性(混水比, フロー, 硬化時間)を変えずに、加熱膨張量を自由に調整できた。鑄肌も良好で適合性のよい鑄造体を得た。加熱膨張量の調整を自由に行え、加熱膨張のみによる歯科鑄造用埋没材の開発の可能性が示唆された。

キーワード：歯科鑄造用埋没材, 亜リン酸アルミニウム, 膨張機構, 歯科鑄造, 加熱膨張

Dental investments were developed using the expansion originating from the thermal decomposition and crystal growth of decomposed phases of a new aluminum phosphite compound, aluminum phosphite $Al_2(PO_3)_3$. The thermal decomposition of aluminum phosphite was investigated thermoanalytically, together with x-ray diffraction and gas chromatography. Gypsum-bonded investments were prepared by the addition of aluminum phosphite, and SiO_2 (quartz, cristobalite) as a refractory. The thermal dimensional changes of the investments containing aluminum phosphite were measured and some physical properties of the investments were investigated. Also, the adaptability of castings made of Ag-Pd-Au alloys was examined using on MOD metal mold. The aluminum phosphite, which into decomposed at 400°C, expanded as the temperature increased, while the transformation aluminum orthophosphate and aluminum methaphosphate, which took place at further heating, contributed to the marked expansion of the investments. With a dental investment to which SiO_2 was added as an additional refractory, the thermal expansion increased almost linearly during the heating, when the amounts of $Al_2(PO_3)_3$ and SiO_2 were controlled. It was possible to regulate the amount of heating expansion without changing the handling properties, such as water-to-powder ratio, flow, setting time and compressive strength. Nevertheless, the castings obtained with the trial investments showed good adaptability and their outer surfaces were smooth. Since the amount of thermal expansion could be easily regulated, it should be possible to develop dental investments that employ thermal expansion alone.

Key words : Dental investment, Aluminum phosphite, Expansion mechanism, Dental casting, Thermal expansion

朝日大学歯学部機能修復学講座歯科理工学分野

〒501-0296 岐阜県瑞穂市穂積1851

Department of Dental Materials Science, Division of Oral Functional
Science and Rehabilitation

Asahi University School of Dentistry

Hozumi 1851, Mizuho, Gifu 501-0296, Japan

緒 言

従来、歯科精密鑄造における鑄造収縮の補償には、埋没材の硬化・吸水膨張と加熱膨張が利用されてきた。しかし、硬化・吸水膨張の利用は鑄造リングによる膨張抑制作用によってワックスパターンの変形をもたらすことが知られており^{1,2)}、加熱膨張のみによる鑄造収縮の補償が望まれている。このことから、大きな加熱膨張を有する埋没材の開発を目的として、新しい耐火材であるオルソリン酸アルミニウム(AlPO_4)の膨張特性と埋没材への応用について報告してきた^{3,4)}。このリン酸アルミニウムは、加熱時に発現する置換型転移(α - β 転移)と従来のシリカ耐火材には見られない再組織型転移(ペルリナイト-クリストバライト型転移)による大きな膨張が利用できるため、加熱膨張のみによる鑄造収縮の補償が可能であることがわかった。埋没材の加熱時の膨張は、熱膨張と転移膨張があり、シリカ耐火材では、その加熱時の膨張量に限界があった。これを解決する方法としては、上記の加熱膨張性の大きい AlPO_4 耐火材の利用が挙げられる。また、新たな耐火材や膨張材の利用が考えられる。

一方、新規化合物である亜リン酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{PHO}_3)_3$)は加熱時に大きく膨張することが知られている⁵⁾。亜リン酸アルミニウムを加熱すると300~400°Cで分解し、非晶質化後、オルソリン酸塩とメタリン酸塩に結晶化する。この結晶化と結晶成長に伴い、非常に大きな膨張が起こることがわかった。従来の埋没材の場合、加熱時の膨張の主体は、耐火材の熱膨張と転移膨張であったが、亜リン酸アルミニウムを配合することで、分解生成物に基づく結晶化と結晶成長時の膨張も利用できる可能性がある。

本研究では、この亜リン酸アルミニウムを耐火材として、または膨張材として埋没材の加熱膨張に利用する歯科用埋没材の開発を試みた。まず亜リン酸アルミニウムの熱分解反応、ならびにその熱膨張特性について検討した。次に、亜リン酸アルミニウムの分解は、クリストバライトと石英の転移温度の間で起こるため、これら三者の併用により、直線的な膨張特性を示す埋没材が試作可能であるか否かを検討した。また、シリカ系耐火材の配合量と亜リン酸アルミニウムの添加量が歯科理工学的な諸性質に及ぼす影響についても検討した。

材料および方法

1. 亜リン酸アルミニウムの熱分解反応

1) 亜リン酸アルミニウム

使用した亜リン酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{PHO}_3)_3$)、太平洋

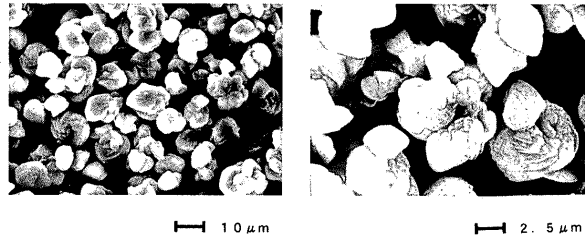


図1 粒状亜リン酸アルミニウムのSEM像

学)は、混水比や膨張性を考慮して球状に整粒(5~10 μm)された市販の結晶物を使用した(図1)。比表面積は0.8~1.2 m^2/g であった。この亜リン酸アルミニウム粉末の試料について熱分解反応ならびに加熱時の寸法変化量を調べた。

2) 熱分析

熱分析装置(TG-DTA, 理学電機)を使用して熱重量分析(TG)および示差熱分析(DTA)を行った。測定は、室温から800°Cまでの温度範囲で、10°C/minの昇温速度で行った。測定雰囲気は大気中とし、測定試料の亜リン酸アルミニウム粉末は約25mgとし、標準試料としてアルミナ粉末を使用した。

3) ガスクロマトグラフ分析

亜リン酸アルミニウムの熱分解反応時における H_2O ガスの発生挙動について、ガスクロマトグラフ分析を行った。分析には、ガスクロマトグラフ(GC-14A, 島津)と熱重量分析装置(TGA-50, 島津)を使用した。亜リン酸アルミニウム粉末を熱重量分析装置により昇温速度5°C/min, Heガス雰囲気中(50ml/min)で1,200°Cまで加熱した。この時に発生した H_2O ガスは、SUSの充填カラム(Bonapack, 島津)と熱伝導度検出器(TCD, 島津)を使用して検出した。カラム温度は60°Cで行った。なお、得られたピーク高さは、発生した H_2O ガス量の指標とし、加熱温度とピーク高さの関係から H_2O ガスの発生挙動を検討した。

4) X線回折

粉末X線回折装置(XD-3A, 島津)を使用して、亜リン酸アルミニウムの熱分解時における生成物を検討するため、各種温度で加熱した試料から得られた粉末X線回折から各温度での分解生成物を同定した。測定試料は、亜リン酸アルミニウム粉末を電気炉を用いてアルミナなつぽ中、300, 400, 500, 600, 800, 1,000°Cの各温度で30分間、大気中で加熱処理したものを使用した。測定は、スキャンスピード 2°/minで、Cu-K α 線、30kV, 30mAで行った。

2. 亜リン酸アルミニウム配合埋没材の加熱時の寸法変化

最初に、亜リン酸アルミニウムの加熱時の寸法変化を調べるため、亜リン酸アルミニウムを80wt%、結合材として硬石膏を20wt%混合し、亜リン酸アルミニウム硬化体を試作した。混水比(W/P)0.8で練和後、練和泥を金型に流し込み、円柱形試料(5φ×20mm)を作製し、測定用試料とした。また、熱膨張係数の小さい溶融シリカを耐火基材とした石膏系埋没材を試作し、これに配合した場合の加熱時の寸法変化を測定した。この場合、硬石膏(25wt%)を一定とし、亜リン酸アルミニウムの配合量と溶融シリカの配合量を調整して、埋没材(1~20wt%配合)を試作した(表1)。埋没材の加熱時の寸法変化は、横型の熱膨張測定装置(大成歯科)で測定した⁶⁾。試料の大きさは28φ×40mmとした。なお、埋没材は混水比(W/P)0.4にて練和し、硬化後一日間室内に放置して測定に使用した。測定は、室温から700°Cまでの温度範囲で、10°C/mimの昇温速度で行った。測定雰囲気は大気中とした。

3. 直線的な熱膨張特性を示す埋没材の試作

シリカ系埋没材の耐火材にはクリストバライト耐火材(大成歯科)と石英耐火材(大成歯科)の混合物を使用した。亜リン酸アルミニウムは添加による膨張効果が現れる5~10wt%の範囲で調整した。表2に示すようにクリストバライト(30~40wt%)、石英(27~43wt%)の耐火基材に亜リン酸アルミニウム(5~10wt%)を添加し、結合材として硬質石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)を20wt%または25wt%配合した埋没材を試作した。

4. 試作埋没材の理工学的性質

試作埋没材の混水比(W/P)を0.30~0.33の範囲にて設定し、流動性、硬化時間、硬化時の寸法変化、加熱時の寸法変化および乾燥強さについて測定した。

1) 流動性

流動性の測定は、JIS規格に準じて行った。すなわち金型(内径28φ×50mm)をガラス板上に置き、金型中に埋没材の練和泥を流し込み、練和開始2分後、金型を引き上げて埋没材だけを残し、1分間経過後にガラス板上に接する部分の最大直径部と最小直径部を調べた。測定は、各埋没材で5回行った。

2) 硬化時間

硬化時間の測定は、ピカー針(針の直径2mm、荷重300gf)による針入度試験によって行った。硬化時間は、練和開始からピカー針の先端が鑄造用ステンレス製リング(30φ×35mm)に注入された埋没材試料中に1mm入るまでの時間とした。

3) 硬化時の寸法変化

硬化時の寸法変化の測定は、上記の鑄造用ステンレ

表1 亜リン酸アルミニウムと溶融シリカを基材とする埋没材の組成(wt%)

| コード | 亜リン酸アルミニウム | 溶融シリカ | α石膏* |
|-------------|------------|-------|------|
| A-75F-25G | 0 | 75 | 25 |
| 1A-74F-25G | 1 | 74 | 25 |
| 3A-72F-25G | 3 | 72 | 25 |
| 5A-70F-25G | 5 | 70 | 25 |
| 10A-65F-25G | 10 | 65 | 25 |
| 11A-64F-25G | 11 | 64 | 25 |
| 12A-63F-25G | 12 | 63 | 25 |
| 13A-62F-25G | 13 | 62 | 25 |
| 14A-61F-25G | 14 | 61 | 25 |
| 15A-60F-25G | 15 | 60 | 25 |
| 20A-55F-25G | 20 | 55 | 25 |

* 結合材としてのα石膏は25wt%と同一にした。

表2 亜リン酸アルミニウム、クリストバライトおよび石英を配合した埋没材の組成

| コード | 組 成 (wt%) | | | |
|-------------|------------|----------|----|------|
| | 亜リン酸アルミニウム | クリストバライト | 石英 | α石膏* |
| 5A-30C-20G | 5 | 30 | 45 | 20 |
| 6A-30C-20G | 6 | 30 | 44 | 20 |
| 7A-30C-20G | 7 | 30 | 43 | 20 |
| 8A-30C-20G | 8 | 30 | 42 | 20 |
| 9A-30C-20G | 9 | 30 | 41 | 20 |
| 10A-30C-20G | 10 | 30 | 40 | 20 |
| 5A-35C-20G | 5 | 35 | 40 | 20 |
| 6A-35C-20G | 6 | 35 | 39 | 20 |
| 7A-35C-20G | 7 | 35 | 38 | 20 |
| 8A-35C-20G | 8 | 35 | 37 | 20 |
| 9A-35C-20G | 9 | 35 | 36 | 20 |
| 10A-35C-20G | 10 | 35 | 35 | 20 |
| 5A-40C-20G | 5 | 40 | 35 | 20 |
| 6A-40C-20G | 6 | 40 | 34 | 20 |
| 7A-40C-20G | 7 | 40 | 33 | 20 |
| 8A-40C-20G | 8 | 40 | 32 | 20 |
| 9A-40C-20G | 9 | 40 | 31 | 20 |
| 10A-40C-20G | 10 | 40 | 30 | 20 |
| 5A-40C-25G | 5 | 40 | 30 | 25 |
| 6A-40C-25G | 6 | 40 | 29 | 25 |
| 7A-40C-25G | 7 | 40 | 28 | 25 |
| 8A-40C-25G | 8 | 40 | 27 | 25 |
| 9A-40C-25G | 9 | 40 | 26 | 25 |
| 10A-40C-25G | 10 | 40 | 25 | 25 |

* 結合材としてα石膏を用いた。

ス製リングを使用し、上下をガラス板で挟んでダイヤルゲージにより測定した。練和開始2時間までの寸法

変化率を求めた。

4) 加熱時の寸法変化

試作石膏系埋没材の加熱時の寸法変化の測定は、前述と同様、横型の熱膨張測定装置(大成歯科)により行った。上記の混水比(W/P=0.30~0.33)にて練和開始24時間、室内に放置してから測定した。試料の大きさは28φ×40mmとし、昇温速度10°C/minで700°Cまで加熱して寸法変化を測定した。

5) 乾燥強さ

乾燥強さの測定は、亜リン酸アルミニウムの配合量が6~9 wt%の試作埋没材について行った。練和した試料を24時間室内に放置後に圧縮試験機(オートグラフ, 島津)により測定した。測定用試料は、熱膨張測定用試料と同様の大きさのもの(28φ×40mm)を使用した。なお、5個の試料の平均値を求めた。

5. 試作埋没材による铸造体の適合性

試作埋没材から典型的な直線の膨張特性を示す埋没材を使用し、金銀パラジウム合金(キャストウエル, GC)を铸造して、その铸造体の適合性と铸肌の検討を行った。ワックスパターンは、バイオレットインレーワックスを使用し、図2Aに示したMODインレー作製用金型(テーパー: 1/16, 上部構造分割可能)上で作製した。铸造は、試作埋没材(7A-40C-25G)により埋没した後、通例に従い遠心铸造で行った。得られた铸造体はサンドブラスト処理を行ってから適合性と表面粗さを調べた。適合性の検討は、MODインレー作製用金型とその上部を取り外したクラウン金型(図2B, テーパー: 1/20)の両方を使用し、読み取り顕微鏡により铸造体の浮き上がり量を測定した。

铸肌の検討は、铸造体咬合面部について表面粗さ計(Surfcom, 東京精密)により表面粗さを測定した。駆動速度0.3mm/sec, 測定長2.5mmでRaと粗さ曲線を求めた。

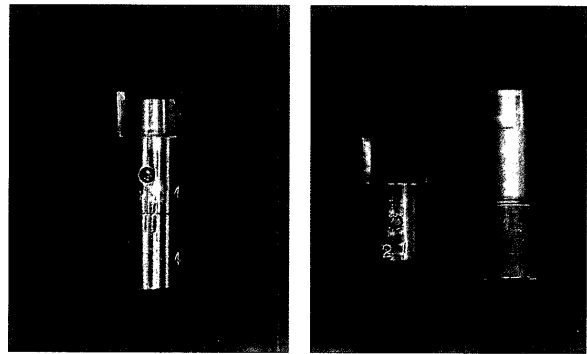
また、加熱した埋没材(铸型)の断面を観察することによって铸肌との関係も調べた。埋没材断面の観察は、電子マイクロプローブ顕微鏡(EMPA-8705, 島津)のSE画像(SEM)により行った。

結 果

1. 亜リン酸アルミニウムの熱分解反応

1) 熱分析

亜リン酸アルミニウムの示差熱(DTA)・熱重量曲線(TG)を図3に示す。未処理の亜リン酸アルミニウムの場合、DTA曲線では120°C付近から吸熱反応が開始し230°Cに大きな吸熱ピークが見られた。それに対応してTG曲線も重量減少が120°Cから急激に始ま



A: MODインレー金型 B: 上部構造を取り外した場合
図2 インレー作製用金型

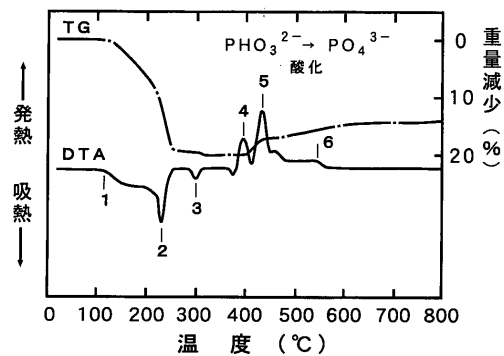


図3 亜リン酸アルミニウムの熱重量・示差熱曲線
1-2-3: 結晶水等の脱水による吸熱,
4-5: 亜リン酸塩がオルソリン酸塩
ならびにメタリン酸塩への変化(酸化)による
発熱, 5-6: 結晶化による発熱

り、260°C付近で終了していた。また、280°C付近でも吸熱ピークが見られ、400°C付近まで重量の減少傾向が見られた。

次に、400°Cと430°Cにシャープで大きな発熱ピークが、450°Cと550°Cに緩やかな発熱ピークが見られた。TG曲線では400~430°Cで急激な重量増加が起こっていた。450~600°C間でも重量の増加傾向が見られ、最終的に約6%の重量増加を示した。その後800°Cまで、DTA曲線では吸熱・発熱ピークは見られなかった。ただし、TG曲線では、温度上昇とともにわずかに重量の増加傾向を示していた。

2) ガスクロマトグラフ分析

ガスクロマトグラフの検出結果、保持時間4.52minでH₂Oガスのピーク値が得られた。図4は亜リン酸アルミニウム加熱時のH₂Oガスの発生挙動を示している。加熱時、2つの温度範囲でH₂Oの大量発生が見られた。1つは、300°CまでのH₂O発生で、これにはさらに100, 200, 250°C付近にシャープなピークが見られた。もう1つは、400°CからのH₂Oの大量発生で、420

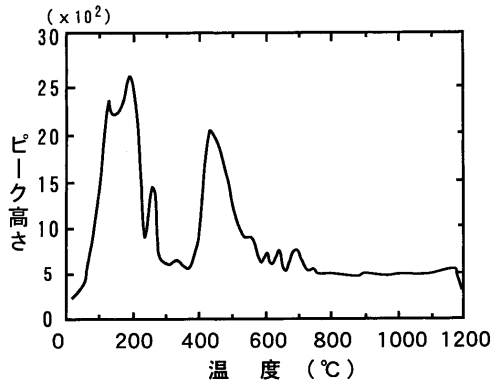


図4 ガスクロマトグラフ分析による亜リン酸アルミニウム加熱時のH₂Oガスの発生挙動

～450°Cでピークに達し600°Cで終了していた。

3) X線回折

図5に合成後の亜リン酸アルミニウムならびに各種温度で30分間加熱した試料の粉末X線回折パターンを示す。亜リン酸アルミニウムの結晶性の回折パターンに対して、300°C加熱した場合は、回折パターンは非晶質を示していた。また、400°C加熱した場合も同様に非晶質を示した。500°Cまたは600°C加熱した場合は、メタリン酸アルミニウム(Al(PO₃)₃)とオルソリン酸アルミニウム(AlPO₄, クリスタパライト型)の回折ピークが見られた。800°C, 1,000°Cに加熱した場合、結晶化と結晶成長が進行し、それとともに回折ピーク強度も増加していた。

2. 亜リン酸アルミニウム配合埋没材の加熱時の寸法変化

亜リン酸アルミニウム80wt%, 硬石膏20wt%の硬化体の加熱時の寸法変化は、330°Cから急激に膨張が起こり、約380°Cでスケールオーバー(18%)した。TMA(サーモフレックス, 理学電気)では測定不可能なため、以後、電気炉にて700°C, 10分加熱し、炉内で冷却後、取り出してデジタルマイクロメーターで測定し、試料の寸法変化を調べた。その結果、加熱後の試料は、加熱前の試料に対して87% (線膨張)も膨張していた。この結果から亜リン酸アルミニウムが少量でも十分な膨張を発現する可能性があることがわかったため、膨張を希釈する耐火材の併用を考えた。

図6に亜リン酸アルミニウムを配合した石膏系埋没材の加熱時の寸法変化を示す。また、図7に700°Cでの寸法変化率と亜リン酸アルミニウムとの配合量の関係を示す。亜リン酸アルミニウムが無配合の場合は、熔融シリカが耐火材となり大きな膨張は見られなかった。すなわち、300°Cまでわずかな膨張傾向が見られたが、それ以降400°Cまでは収縮が見られた。亜リン

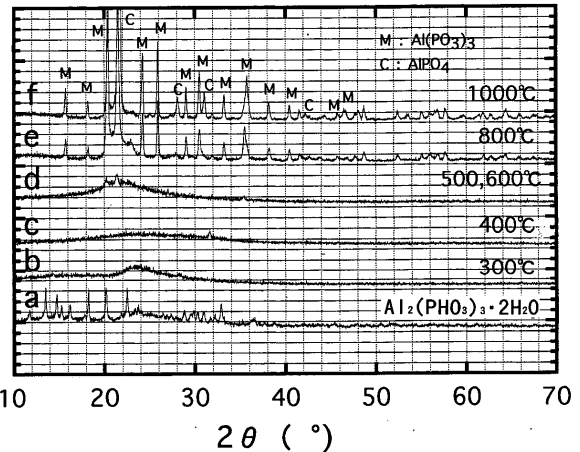


図5 亜リン酸アルミニウムの加熱時の結晶学的変化
a: 亜リン酸アルミニウム水和物 b, c: 非晶質
d: 結晶化 e, f: メタリン酸塩とオルソリン酸塩の生成

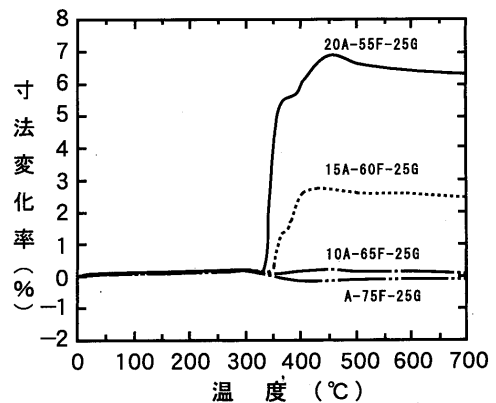


図6 亜リン酸アルミニウム, 熔融石英配合石膏系埋没材の加熱時の寸法変化

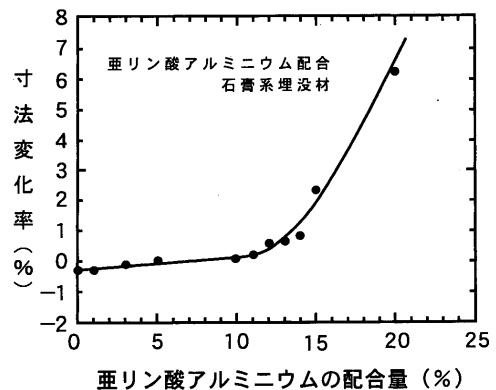


図7 亜リン酸アルミニウム, 熔融石英配合石膏系埋没材の700°C加熱における寸法変化量

酸アルミニウム10wt%配合の場合、この収縮が亜リン酸アルミニウムの膨張効果によりうち消された形と

なり、300℃からの収縮は見られず、その後も大きな寸法変化は見られなかった。15wt%配合の場合、350℃から膨張が起り、急激に増加して400℃で2.9%の膨張量を示した。膨張曲線から2段階の膨張様相を呈していた。20wt%配合の場合、15wt%配合の場合と同様に二段階で膨張を示し、330℃から膨張が起り、400℃で5.8%、450℃で7.1%の膨張量を示した。その後、収縮傾向を示して700℃で6.3%の膨張量を示した。

亜リン酸アルミニウム配合による加熱膨張への効果は、配合量14wt%以下の場合では小さく、配合量とその寸法変化率はほぼ直線な関係で増加した。一方、配合量15wt%、20wt%の場合、加熱膨張への効果は非常に大きく、膨張量はそれぞれ2.4%、6.3%を示した。

3. 直線的な熱膨張特性を示す埋没材の試作

図8, 9, 10に試作埋没材の加熱時の寸法変化を示

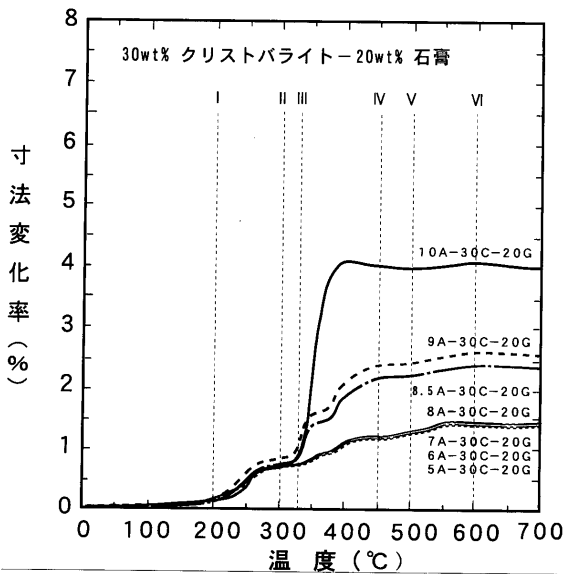


図8 亜リン酸アルミニウム配合埋没材の加熱時の寸法変化
(30wt% クリソバライト-20wt% 石膏)

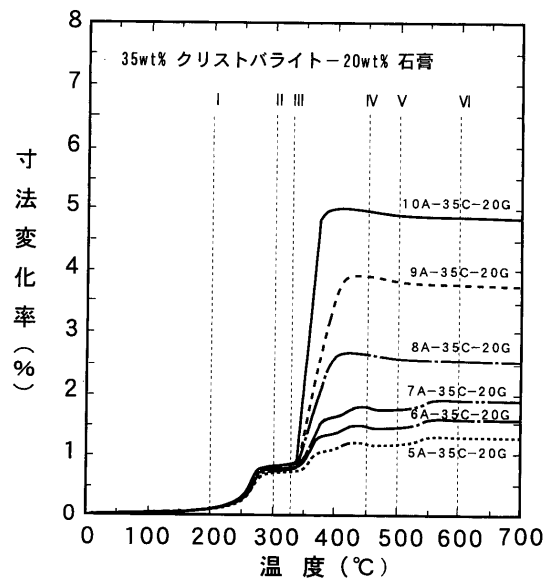


図9 亜リン酸アルミニウム配合埋没材の加熱時の寸法変化
(35wt% クリソバライト-20wt% 石膏)

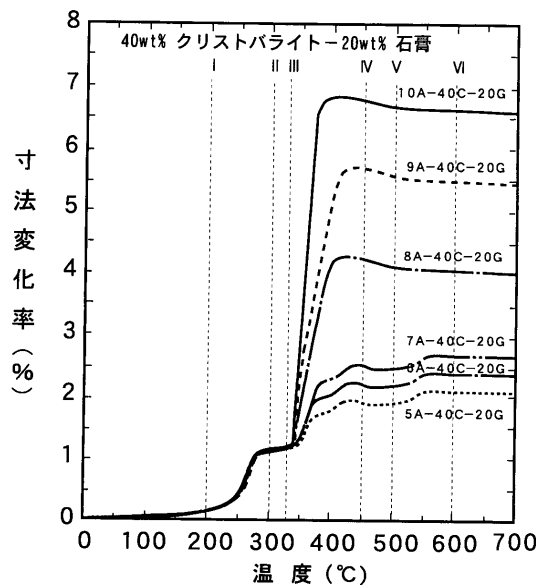


図10 亜リン酸アルミニウム配合埋没材の加熱時の寸法変化
(40wt% クリソバライト-20wt% 石膏)

す。それぞれ、結合材量が20wt%(石膏)でクリストバライト量が30wt%, 35wt%および40wt%で他は亜リン酸アルミニウムおよび石英の場合の埋没材である。また、図11に、結合材量が25wt%(石膏)でクリストバライト量が40wt%残りは亜リン酸アルミニウムと石英の埋没材の加熱時の寸法変化を示す。3グループの埋没材(図9, 10, 11)は亜リン酸アルミニウム量が8wt%以上の添加で、1グループの埋没材(図8)は8.5wt%以上の添加で、大きな膨張効果がみられた。すなわち330~450℃からの熱分解による膨張が起り、700℃で大きな膨張量(2.31~6.72%)を示した。亜リン酸アルミニウムの配合量が7wt%以下の埋没材では、その膨張曲線は比較的なだらかなであったが、加熱膨張量は1.26~2.65%の値を示した。

各試作埋没材の700℃での加熱膨張量を表3に示す。亜リン酸アルミニウム添加量が多いほど加熱膨張量は増加した。クリストバライト量が30wt%, 35wt%, 40wt%の埋没材を比較すると、その配合量が多いほど、加熱膨張量も大きい値が示した。同じクリストバライト量であっても結合材量(硬石膏量)が多い埋没材は、加熱膨張量の値は小さかった。クリストバライト量が30wt%の埋没材の場合、膨張効果が少ない埋没材

(330~450℃での膨張が少ない埋没材)の加熱膨張量は1.40~1.43%で、膨張効果が大きい埋没材は2.31~4.00%の値を示した。クリストバライト量が35wt%

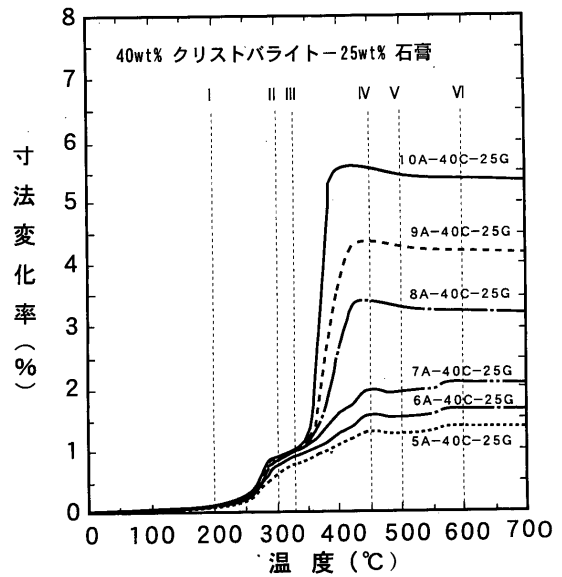


図11 亜リン酸アルミニウム配合埋没材の加熱時の寸法変化 (40wt% クリストバライト-25wt% 石膏)

表3 試作埋没材の諸性質

| コ-ド | 理 工 学 的 諸 性 質 | | | | |
|--------------|---------------|----------|------------|-----------|-----------|
| | 混水比 (W/P) | フロー (mm) | 硬化時間 (min) | 硬化膨張量 (%) | 加熱膨張量 (%) |
| 5A-30C-20G | 0.30 | 71.5 | 9.02 | 0.50 | 1.40 |
| 6A-30C-20G | 0.30 | 72.1 | 8.57 | 0.51 | 1.43 |
| 7A-30C-20G | 0.30 | 70.3 | 8.48 | 0.52 | 1.43 |
| 8A-30C-20G | 0.30 | 71.3 | 9.13 | 0.52 | 1.42 |
| 8.5A-30C-20G | 0.30 | 68.9 | 9.05 | 0.54 | 2.31 |
| 9A-30C-20G | 0.30 | 68.2 | 8.90 | 0.52 | 2.53 |
| 10A-30C-20G | 0.32 | 62.9 | 8.00 | 0.47 | 4.00 |
| 5A-35C-20G | 0.33 | 63.3 | 6.90 | 0.47 | 1.26 |
| 6A-35C-20G | 0.33 | 62.4 | 6.85 | 0.41 | 1.55 |
| 7A-35C-20G | 0.33 | 60.5 | 6.81 | 0.42 | 2.12 |
| 8A-35C-20G | 0.33 | 59.7 | 6.40 | 0.41 | 2.54 |
| 9A-35C-20G | 0.33 | 59.3 | 6.42 | 0.39 | 3.78 |
| 10A-35C-20G | 0.33 | 59.4 | 6.35 | 0.30 | 4.89 |
| 5A-40C-20G | 0.33 | 65.2 | 12.73 | 0.30 | 2.09 |
| 6A-40C-20G | 0.33 | 62.4 | 12.54 | 0.26 | 2.33 |
| 7A-40C-20G | 0.33 | 59.3 | 12.55 | 0.21 | 2.65 |
| 8A-40C-20G | 0.33 | 52.4 | 12.72 | 0.16 | 4.00 |
| 9A-40C-20G | 0.33 | 50.7 | 12.51 | 0.17 | 5.34 |
| 10A-40C-20G | 0.33 | 50.8 | 12.34 | 0.15 | 6.72 |
| 5A-40C-25G | 0.32 | 56.8 | 12.83 | 0.19 | 1.48 |
| 6A-40C-25G | 0.32 | 57.1 | 13.10 | 0.18 | 1.58 |
| 7A-40C-25G | 0.32 | 54.0 | 13.05 | 0.17 | 1.96 |
| 8A-40C-25G | 0.32 | 53.5 | 12.78 | 0.18 | 3.24 |
| 9A-40C-25G | 0.32 | 53.3 | 12.55 | 0.17 | 4.23 |
| 10A-40C-25G | 0.33 | 53.1 | 12.58 | 0.16 | 5.30 |

の埋没材の場合、膨張効果が少ない埋没材では1.26～2.12%で、膨張効果が大きい埋没材では2.54～4.86%の値を示した。クリストバライト量が40wt%の埋没材の場合、膨張効果が少ない埋没材では2.09～2.65%で、膨張効果が大きい埋没材では4.00～6.72%の値を示した。また、クリストバライト量が40wt%で結合材量(硬石膏量)が25wt%の埋没材の場合、膨張効果が少ない埋没材では1.40～1.43%で、膨張効果が大きい埋没材では2.31～4.00%の値を示した。

4. 試作埋没材の理工学的性質

試作埋没材の混水比ならびに歯科理工学的な諸性質の結果を表3に示した。混水比(W/P)は、市販埋没材の混水比(W/P, 0.30～0.33)と同程度でいずれの試作埋没材も市販石膏系埋没材と同程度の練和性を示した。亜リン酸アルミニウム配合量(5～10wt%)が多くなるほどフロー値の低下が若干見られたが、練和開始2分後のフローは50.8～72mmの値を示した。また、クリストバライト配合量(30, 35, 40wt%)が多くなるとフロー値が低下した。同様に結合材(硬石膏)の配合量が多いとフロー値は低下した。

硬化時間は、クリストバライトの配合量によって3つの異なるグループに分かれた。30wt%配合の場合、35wt%配合の場合および40wt%配合の場合である。それぞれ、8.00～9.13min, 6.35～6.90minおよび12.51～13.10minであった。三者とも埋没材の硬化時間のJIS規格の5～30minの条件を満たしていた。

硬化膨張量は0.15～0.54%の値を示した。硬化膨張量は、硬化時間と同様にクリストバライトの配合量によって異なった3つのグループに分かれた。すなわち、30wt%配合の場合、35wt%配合の場合および40wt%配合の場合で、それぞれの値が0.47～0.54%, 0.30～0.47%および0.15～0.30%を示し、配合量の多い方が低い値を示した。石膏の配合量が25wt%の場合では、0.16～0.19%と非常に小さい値を示した。また、亜リン酸アルミニウムの配合(配合量: 5～10wt%)による硬化膨張への影響はほとんど見られなかった。

乾燥強さの結果を表4に示す。亜リン酸アルミニウム配合量が6～9wt%の埋没材について検討した。亜リン酸アルミニウム添加による強度への影響はみられなかった。しかしながら、クリストバライトの配合量による強度への影響がみられた。亜リン酸アルミニウムが6wt%の埋没材と比較すると、クリストバライト量が30wt%の場合で3.11MPa, 35wt%の場合で2.62MPa, 40wt%の場合で2.37MPaの値を示し、クリストバライト量が多くなると強度は低下する傾向を示

表4 試作埋没材の乾燥強さ

| コード | 乾燥強さ (MPa) |
|------------|-------------|
| 6A-30C-20G | 3.11 (0.04) |
| 7A-30C-20G | 3.20 (0.06) |
| 8A-30C-20G | 3.30 (0.11) |
| 9A-30C-20G | 3.30 (0.10) |
| 6A-35C-20G | 2.62 (0.09) |
| 7A-35C-20G | 2.68 (0.08) |
| 8A-35C-20G | 2.64 (0.05) |
| 9A-35C-20G | 2.66 (0.10) |
| 6A-40C-20G | 2.37 (0.07) |
| 7A-40C-20G | 2.38 (0.10) |
| 8A-40C-20G | 2.40 (0.05) |
| 9A-40C-20G | 2.42 (0.08) |
| 6A-40C-25G | 4.77 (0.07) |
| 7A-40C-25G | 4.85 (0.10) |
| 8A-40C-25G | 5.00 (0.12) |
| 9A-40C-25G | 5.23 (0.08) |

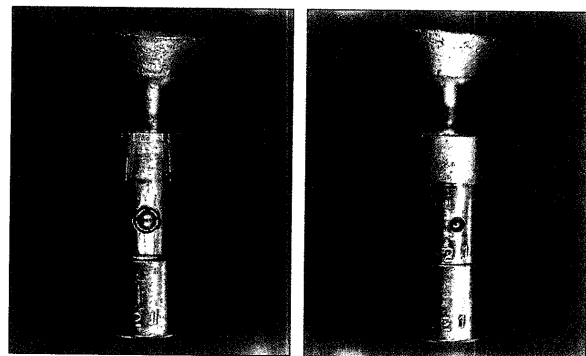
圧縮強度: 24時間後の乾燥強度

した。結合材量(硬石膏量)が25wt%の埋没材の場合、20wt%の埋没材の強度に比べて大きい値(4.77～5.23MPa)を示した。同じクリストバライト量の埋没材の強度と比べると2倍程度大きかった。

5. 試作埋没材による鑄造体の適合性

鑄型には試作埋没材7A-40C-25Gを使用した。この埋没材は、加熱膨張が1.96%、硬化膨張が0.17%を示す。試作した埋没材中で、非常に硬化膨張量が少なく、また今回使用する合金の鑄造収縮(1.8～2.0%)を十分に補償できると考え選択した。

図12Aは外側性金型に適合させた状態である。十分な加熱膨張量があるため浮き上がりは見られなかった。



A: 外側性金型との適合性 B: MOD金型との適合性

図12 鑄造体の適合性

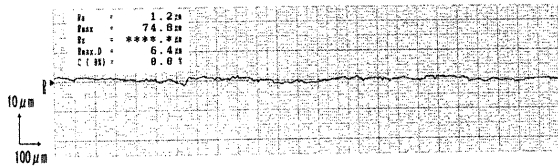


図13 鋳造体の表面粗さ

また、図12BはMOD金型に適合させた状態である。膨張過多による浮き上がりも見られなかった。

この鋳造体の表面粗さを測定した結果(図13)、平均表面粗さ(Ra)は1.2μmであった。亜リン酸アルミニウムを添加しない場合の平均表面粗さ(Ra)は、2.0μmであったが、これに比べて大幅に改善された結果が得られた。

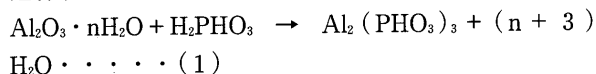
6. 試作埋没材の断面SEM像観察

図14は、試作石膏系埋没材(亜リン酸アルミニウム：7 wt%配合)の硬化体の加熱前と700℃加熱後の断面SEM像である。加熱前は、シリカ耐火材や亜リン酸アルミニウムと思われる粒子が石膏結合材のマトリックスに覆われており、あまり凹凸のない断面を示した。加熱後の試料を観察すると断面に微細な凹凸が見られ、シリカ粒子やその粒子間に加熱によって生成した柱状物が観察された。その加熱生成物は、亜リン酸アルミニウムの加熱分解によって生成したもので、オルソリン酸塩(AlPO_4)やメタリン酸塩($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)の結晶物と考えられる。シリカ粒子間にその AlPO_4 や $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ の結晶生成物が観察され、そして、シリカや石膏粒子間を埋める様相を示しており、これらシリカ粒子や結晶生成物の相互の接触が密となっていた。

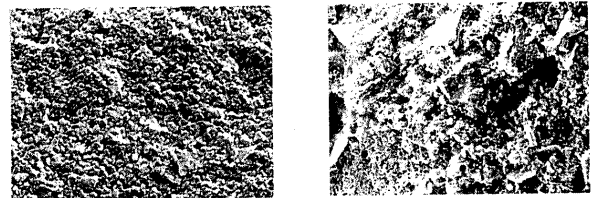
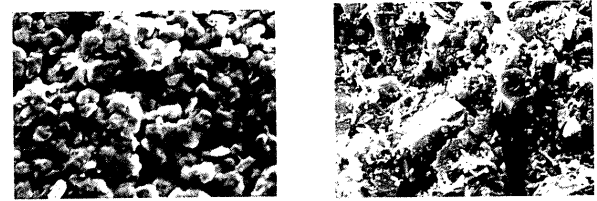
考 察

亜リン酸アルミニウムの熱分解反応について

亜リン酸アルミニウムは、化審法の新規化学物質に属し、現在は少量新規化学物質に登録されている。今回使用した亜リン酸アルミニウム粒子は、平均粒径10μm以下の微細な球状結晶である。酸、アルカリに対しては安定で、難溶性の白色粉末であることから、工業用としてはプラスチック、インキ、塗料等の白色顔料としても使用可能である。合成は、アルミナ水和物と亜リン酸との反応で行われている。一般にアルミナ水和物と亜リン酸との反応は(1)式のような反応で進行する⁷⁾。



合成後は約20wt%の結晶水をもつ亜リン酸アルミニウムが得られる。示差熱曲線より結晶水の脱水が完了

X500
└ 20 μmX2000
└ 5.0 μm

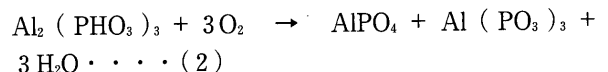
700℃加熱前

700℃加熱後

図14 試作埋没材断面のSEM像

する350℃で加熱処理すると無水化できる。加熱により無水化したものは、加熱脱水による収縮がなくなるため、効率よく膨張性を得るためには好都合である。

亜リン酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{PHO}_3)_3$)を加熱すると脱水分解、非晶質化を経て最終的にリン酸アルミニウム(AlPO_4 , $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)に結晶化する。実際に、亜リン酸アルミニウム粉末の加熱変化をみると、熱分析(図3)の結果からも230℃と280℃付近に大きな発熱ピークとそれに伴う重量減少が見られた。これらの示差熱、熱重量変化の挙動はガスクロマトグラフの結果(図4)と照合してみても脱水によるものと考えられる。また、同時に非晶質のX線回折パターン(図5)も得られており、これらの結果から考え合わせると、350℃までの加熱によって結晶水や吸着水の脱水が起こり、同時に非晶質化が起こっていることがわかる。結晶水や吸着水の脱水後、400℃と430℃で大きな発熱ピークが見られ、さらに急激な重量増加が伴うことから、酸化によるものと考えられる。さらに、450℃、540℃の発熱ピークは、後述するオルソリン酸塩、メタリン酸塩への結晶化に際する発熱と思われる。このときの反応は、加熱生成物の粉末X線回折の結果より、オルソリン酸アルミニウム(AlPO_4)と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、



のように酸化反応になると考えられる。また、ガスクロマトグラフの結果(図4)、400℃から大量の H_2O 発生は、この現象が熱分析から得られた結晶化時の温度と一致することから、酸化反応で生じたものであることがわかる。

以上、熱分析とX線回折の結果から考え合わせると、亜リン酸アルミニウムは、約400°Cまでに脱水分解(図3, DTA曲線: 1-2-3)が終了し、非晶質相になる。その後、400~500°Cで $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ への酸化(図3, DTA曲線: 4-5)によってオルソリン酸塩(AlPO_4)やメタリン酸塩($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$)へ結晶化(図3, DTA曲線: 5-6)する。その後の加熱温度の上昇、または係留により、オルソリン酸塩とメタリン酸塩が共に結晶成長すると考えられる。実際に、鑄型の組織観察では、加熱により生成した結晶相が増大し、シリカや石膏粒子間を埋める状態が観察されており、結晶成長時に粒子間相互の押し合いの結果により膨張することがわかった。すなわち、加熱時の膨張機構はオルソリン酸塩とメタリン酸塩の結晶生成と結晶成長によるものであることが解明された。

亜リン酸アルミニウム配合埋没材—熔融石英耐火材—

亜リン酸アルミニウム配合による膨張効果は、適当な配合量以上になると発現することがわかった(図6および7)。これは、亜リン酸アルミニウムが埋没材各粒子の隙間に分散して存在し、これが加熱分解して生成する2種類の結晶の成長による押し合い効果が膨張の主要因と考えられる。そのため、ある適当な配合量にならないと顕著な膨張性が見られないものと考えられる。新しい結晶相の生成とその結晶成長によって結晶粒子同士の押し合いによって伴う現象であると考えられる。すなわち硬化体組織内のリン酸アルミニウムは加熱時に分解して非晶質化する。その後メタリン酸アルミニウムとオルソリン酸アルミニウムの2相が析出し、これらが二次的に結晶成長し、膨張効果を高めるものと考えられる。この埋没材の熱膨張量は、新しく析出する結晶量やその成長程度に関係するため、使用条件に応じた配合量としなければならない。

亜リン酸アルミニウムの加熱時膨張は、熱分解後、非晶質化、酸化を経て結晶化後に起こる。単独では約400°Cまでに脱水分解と非晶質化が終わり、400~500°Cでの酸化を経て結晶化後に膨張が起こると考えられる。しかし、埋没材に配合した場合は、その加熱時の膨張が330°C付近から始まっていたものもあり、熱分解、非晶質化、酸化、結晶化の一連の過程が早まったものと考えられる。これらの温度が低下する傾向は、埋没材の加熱膨張を使用するうえで有利な点である。

加熱生成物の1つであるオルソリン酸アルミニウム(AlPO_4)の場合、ベルリナイト(石英型)でなく、結晶構造的に安定なクリストバライト型として生成してくる。オルソリン酸アルミニウムは、すでに報告したように^{8,9)}結晶構造的にシリカ(SiO_2)と類似しており、

石英型、トリジマイト型、クリストバライト型などの多形体を有している。これらは、シリカ多形体同様、特有な温度で低温型から高温型、いわゆる α - β 転移を起こす。また、多形体間も加熱によって、石英型からトリジマイト型やクリストバライト型へ転移する。これらの転移は再組織型転移と呼ばれている。生成したクリストバライト型は、ベルリナイトと同様、置換型の転移現象(α - β 転移)を有するため、200~300°Cで転移膨張が起こる。しかしながら、結晶の生成温度(500°C前後)が転移点温度より高いため、結晶化とともに β 型に転移し、結晶化と同時に転移膨張も起こっていると考えられる。このように、加熱後、配合物の生成物が耐火材として機能することから、膨張性はもちろんのこと、耐熱性も向上することが考えられる。

オルソリン酸アルミニウムは、1,000°Cの加熱によっても分解せず、安定な形状を保持することが報告されている⁹⁾。亜リン酸アルミニウムの配合量によってその膨張量を自由に調節できることが本研究より明らかになり、鑄造収縮を補償するに十分な熱膨張量であることから、加熱膨張のみによる歯科鑄造用埋没材の製造可能性が示唆された。また、亜リン酸アルミニウムの熱分解による膨張が400°C付近で発現することからクリストバライト、石英の α - β 転移との併用によって、直線的な熱膨張特性を示す埋没材への応用可能性も示唆された。

亜リン酸アルミニウム配合埋没材—クリストバライトと石英耐火材—

図8, 9, 10, 11から、試作埋没材の膨張挙動は、耐火材としてクリストバライト、石英を配合しているため、200~300°Cでクリストバライトの α - β 転移(I-II)、500~600°Cで石英の α - β 転移による膨張(V-VI)が見られ、さらに、亜リン酸アルミニウムの熱分解によって、本来石膏の収縮が見られる330~450°C間でも膨張(結晶成長による膨張、III-IV)が見られた。また、加熱による膨張は、実際には150°C付近から起こり始め、550~600°Cで終了した。700°Cでの加熱膨張量が3.0%以下の埋没材では、330~450°Cでの膨張が加算されても、一般に緩慢な膨張曲線を示した。膨張は直線的な増加傾向を示し、その勾配も小さかった。

亜リン酸アルミニウムを配合した埋没材が、従来の埋没材と比べて膨張特性において優れた点が二つある。一つは、従来の耐火材(シリカ)との配合調整によって直線的でかつ緩慢な膨張が得られることである。このことは、急速な加熱によっても亀裂が発生し難く、最近使用されている急速加熱型埋没材にも応用できる可能性がある。現在の急速加熱型埋没材も石英(25~49

wt%), クリストバライト(21~43wt%)の2種類の耐火材の混合物を使用しており、急激な膨張領域を2か所に分散させている。亜リン酸アルミニウム配合によって、さらにその膨張領域を3か所に分散できる。また、急速加熱型埋没材は従来の埋没材に比べ、加熱膨張が低下する傾向があるため、硬化膨張に依存するところが多い。そして、練和開始20~30分後では硬化終了していないため、安定した膨張量が得られない^{10,11)}欠点がある。それに対して亜リン酸アルミニウムを配合することで硬化膨張への依存性は解消されるため、安定した膨張量と変形の少ない鑄造体が得られると考えられる。

鑄造時、加熱した鑄型を長時間放置した場合や不注意によって室温近くまで冷却した場合でも、従来の埋没材では急速な加熱や再加熱は鑄型の亀裂の原因になるが¹²⁾、膨張特性と膨張量をコントロールされた試作埋没材を使用すると急速な再加熱でも耐えられ、また鑄込み時、鑄型の冷却による収縮も高温部で急激に起こらないため、石英埋没材のように鑄型の温度管理に注意を払う必要もない。石英埋没材では加熱・冷却過程で600℃前後で膨張・収縮が起こるため、その鑄型温度の管理が大切であることは周知の事実である。しかし、亜リン酸アルミニウム配合によって石英配合量が少なくできるため、この問題も解消できると考えられる。さらに、注目すべきことは、シリカの α - β 転移が可逆的転移であるため冷却時は収縮するが、亜リン酸アルミニウムの熱分解による膨張は不可逆的な反応なので一度得られた膨張量は冷却時でもほとんど減少せず、そのまま維持されることである。

理工学的諸性質について

亜リン酸アルミニウムの配合による埋没材の操作性と理工学的な性質への影響は、ほとんどみられなかった。つまり、1) 配合した亜リン酸アルミニウムが微細な結晶粒にもかかわらず、試作石膏系埋没材の流動性や混水比(W/P: 0.34~0.33)には、ほとんど影響を及ぼさなかったのは、亜リン酸アルミニウム粒子を球状に整粒したためと考えられる。2) また、硬化時間への影響もなく、市販埋没材と同程度の硬化時間であった。3) 同一グループの埋没材において硬化膨張への影響もなく、ダイヤルゲージ法による硬化膨張の測定結果でも、各グループの埋没材間において0.15~0.54%の値を示しており、従来の市販埋没材の値と比べると小さいことがわかった。

JIS¹³⁾では、鑄型の圧縮強さは1 MPa以上であることを要求しているが、ISO¹⁴⁾ではタイプIで2.3MPa以上と規定している。市販石膏系埋没材の組成は、シリカ

が55~75wt%、硬石膏が25~45wt%であり、試作埋没材において石膏の配合量(20wt%, 25wt%)を少なくした条件において測定した場合(2.37~5.23MPa; 表4)でもJISやISOの規格条件を十分満たしていた。ただし、市販品(2.6~4.7MPa)に比べると同程度であった。

配合した亜リン酸アルミニウムは硬化反応に対しても影響を与えず、混水比、硬化時間、硬化時の寸法変化の値は変動しなかった。この理由を考えると、亜リン酸アルミニウムの配合量が少ないこととその粒子径が小さいため、埋没材の耐火基材や結合材の隙間に存在しても、隙間を埋める程ではないと考えられる。また、硬化反応自体にも直接関与しないため、硬化時間、硬化膨張などの値には影響を与えなかったと思われる。しかし、鑄型の加熱時では隙間にある亜リン酸アルミニウムが熱分解によって非晶質化後に析出し、結晶成長によって大きくなると隙間を埋めて緻密な組織になる。そこで各粒子(シリカ粒子と亜リン酸アルミニウム粒子)の膨張現象が起こると相互で押し合いが生じ、非常に大きな膨張を示すことが推測され、前述したSEM観察によって確認されている。

今回、試作埋没材において、亜リン酸アルミニウムの配合による影響は上述したように操作性や理工学的な性質には見られなかったが、反面耐火材として使用したクリストバライトと石英の配合量による影響が、フロー、硬化時間および硬化膨張の値に認められた。おそらく耐火材の粒度分布による影響が大きかったものと思われる。特に硬化時間は、耐火材の配合量によって3つの異なるグループに分かれ、8.00~9.13 min, 6.35~6.90minおよび12.51~13.10minであった。それに対する硬化膨張量はそれぞれ0.47~0.54%, 0.30~0.47%および0.15~0.30%になっており、硬化時間が最も長かったクリストバライト40wt%-石膏20wt%の試作埋没材では、硬化膨張量が非常に小さくなっていった。これは、おそらく耐火材の粒子表面を濡らす水量が他のグループとくらべて少ないため、多くの水量が石膏の硬化に関与したため、硬化時間が長くなり、硬化膨張量は少なくなったと考えられる。

適合性について

鑄造体の適合性を検討した結果、浮き上がりやほとんど見られなかった。言い換えると鑄造収縮を完全に補償するとともに、鑄造体の変形もほとんど起こらなかったことを示している。MOD鑄造体の適合性は、内側性窩洞と外側性窩洞で構成されるため、収縮傾向でも、また膨張傾向でも、浮き上がってくる。さらに、少しの変形でも、浮き上がりとして現れてくる。

鑄造体の適合性を支配する要因は、窩洞・支台歯形

成後の印象から鑄造までの過程において多くの因子がある¹⁵⁾。しかし、鑄造前のパターン埋没後からに限ると、パターンの変形や埋没材の硬化時、加熱時の膨張の異方性や鑄型の変形、また鑄造収縮の補償性、さらには鑄造体の変形や表面粗さ等が主要なものである¹⁶⁾。一般に、材料や器具の取り扱い上、間違った操作や不備な点によって適合性が悪くなる場合を除いて、まず鑄造収縮の補償に硬化膨張を利用するか否かが適合性の良否を決定づける。つまり、硬化膨張を使用することでパターンの変形が大きくなり、加熱膨張のみの場合は、変形が少なく適合性は良好になる。今回の試作埋没材(7A-40C-25G)では、硬化膨張が0.17%、加熱膨張が1.96%であり、MOD窩洞での鑄造体の浮き上がり結果より、鑄造収縮を完全に補償し、なおかつ変形のほんどない鑄造体が得られたことを示唆している(図12)。表面粗さが小さく(図13)、鑄肌が細かい良好な結果が、さらに適合性を良くしていると言える。粒径の小さい亜リン酸アルミニウムの添加は、膨張性を付与するだけでなく、鑄型の滑沢性や鑄造体の鑄肌にも良い影響を及ぼしていることがわかった。

結合材(硬石膏)の硬化時の膨張だけでなく、耐火材(石英、クリストバライト)の配合割合によっても硬化膨張量に変化した。これは、耐火材の配合量を変えることで、埋没材全体としての粒度分布が変動し、それが埋没材の硬化膨張量に影響したと考えられる。埋没材の硬化膨張をできるだけ抑え、可能な限り硬化膨張が発現しない方が良いと考えた場合、石英、クリストバライト等の耐火材の粒度コントロールを調整することで実用可能であり、今後硬化膨張がみられない完全な加熱膨張型埋没材への移行が可能である。

さらに、亜リン酸アルミニウム系埋没材の、最近使用頻度の高い急速加熱型埋没材への応用も考えられる。従来の急速加熱型埋没材の場合、練和開始後の硬化膨張は練和条件や環境によって不安定になるため、最終的な総合膨張量も安定しない^{10),11)}。しかし、完全に加熱型へ改良すれば、硬化時の膨張量の影響は考えなくて、正確な加熱膨張量のみが確保でき、操作性とともに膨張特性の優れた埋没材が得られると考えられる。

結 論

亜リン酸アルミニウムを利用した新しい膨張機構を有する埋没材の開発を目的として、亜リン酸アルミニウムの熱分解反応ならびに亜リン酸アルミニウムを配合した埋没材の加熱膨張特性ならびに歯科理工学性質について調べた結果、以下の結論が得られた。

1. 亜リン酸アルミニウムの加熱時の変化は、400℃までに熱分解が終了し、非晶質を経て酸化し、そ

の後オルソリン酸塩とメタリン酸塩が結晶析出することがわかった。

2. 亜リン酸アルミニウムの加熱時の膨張は、オルソリン酸塩とメタリン酸塩が結晶化することによって起こることがわかった。
3. 亜リン酸アルミニウムを配合した石膏系埋没材の大きな加熱膨張は、配合量によって多少異なるが、330~450℃で起こり、2段階の膨張様相を示すことがわかった。
4. 亜リン酸アルミニウム配合の石膏系埋没材の加熱膨張は、シリカ耐火材併用によって大きい膨張が3か所に分散した膨張特性を示し、急激な膨張を抑えることができた。
5. 亜リン酸アルミニウムを配合した埋没材は、適当な配合量(8 wt%以上)で大きな加熱膨張(700℃加熱で2.31~6.72%)を示すことがわかった。
6. 亜リン酸アルミニウムの配合量が少ない埋没材でもクリストバライト量、石英量を調整することで1.26~2.65%の値を示した。
7. 亜リン酸アルミニウム配合による埋没材のフロー、硬化時間、硬化膨張量、乾燥強さへの影響はほとんどみられなかった。
8. 膨張特性の優れた亜リン酸アルミニウム埋没材を使用して得られた鑄造体は、鑄肌が細かく、適合性も非常に良好であった。

文 献

- 1) 和久本貞夫, 羽成基: 鑲型埋没の方法とリング内の位置による鑄型の変形について. 歯材器誌, 12: 60~66, 1965.
- 2) 並木 暢: クラウン型ワックスパターン存在下における歯頸部内周埋没材の硬化膨張と横および縦方向の熱膨張. 歯学, 71(1): 80~99, 1989.
- 3) 亀水秀男, 竹沢保政, 井村清一, 林 憲司, 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, 6(3): 241~248, 1987.
- 4) 亀水秀男, 竹沢保政, 井村清一, 林 憲司, 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, 7(2): 302~310, 1988.
- 5) 可児良弘, 工藤一徳: 球状亜リン酸アルミニウム結晶, その製造方法及びそれを含有する塗料. 公開特許公報, 平4-89306: 23~29, 1992.
- 6) 根本早春, 和田美記, 小幡清夫, 下山和夫, 榎本貢三ほか: マグネシアを主成分とするチタン専用埋没材に関する研究. 歯材器, 15(4): 276~282, 1996.

- 7) 伊勢陽太郎, 野川正史: 防錆顔料. 公開特許公報, 平 1-16869: 201~206, 1986.
- 8) 吉本文平: 鋳物工学. 技報堂, 148~149, 1949
- 9) 亀水秀男, 行徳智義, 金 昇孝, 堀口敬司, 竹沢保政, 柴田俊一, 林 憲司, 井村清一, 飯島まゆみ, 若松宣一, 後藤隆泰, 土井 豊, 森脇 豊, 足立正徳: 新しい歯科鑄造用埋没材. 岐歯学, 20周年特別号: 523~537, 1990.
- 10) 高橋英和, 中村英雄, 岩崎直彦, 土生夏史, 石綿勝: 急速加熱型石膏系埋没材の特性. 歯材器, 12(6): 714~723, 1993.
- 11) 渋谷昌史, 大澤雅博, 松元 仁, 久恒邦博, 安田克廣: 急速加熱型石膏系埋没材の膨張量に及ぼす加熱開始時期および加熱速度の影響. 歯材器, 15(3): 202~209, 1996.
- 12) 吉田隆一, 中山正彦, 安藤進夫: 鑄造リング内におけるクラウン型ワックスパターン歯頸部外周付近の埋没材の硬化膨張と熱膨張. 歯学, 66(6): 1051~1073, 1979
- 13) JIS T6601~1986, 歯科鑄造用石膏系埋没材, 日本規格協会: 1986.
- 14) 西山 実, 根本君也, 長山克也, スタンダード歯科理工学, 学建書院: 127~128, 2003.
- 15) 長谷川二郎: 歯科鑄造学, 医歯薬出版: 1976
- 16) 井田一夫: 歯科鑄造の話, クイんテッセンス出版: 219~239, 1987.