窒化物系セラミックスの歯科鑄造への応用

第1報 金銀パラジウム合金に対するコーティング材としての可能性

金谷 貢 野村 修一 石岡 靖

堀田 憲康* 木村 勇雄*

Application of Nitrides to Dental Casting

Part 1. Feasibility as Coating Materials for Au-Ag-Pd Alloy

Mitsugu Kanatani, Shuichi Nomura, Kiyoshi Ishioka,
Noriyasu Hotta* and Isao Kimura*

Abstract : Nitrides used in this experiment are BN, AlN and Si₃N₄. First, we studied wettability between nitrides and molten Au-Ag-Pd alloy (composition Au : 12 wt%, Ag : 45 wt%, Cu : 18 wt%, Pd : 20 wt%, Bal. : 5 wt% ; melting point : 930°C).

Secondly, we studied feasibility of nitrides as coating materials for wax patterns, that is, Au-Ag-Pd alloy was cast after painting wax patterns with coating material of nitrides. The temperature of mold was 700°C, and an argon arc vacuum-pressure casting machine was used. Surfaces of casted material were investigated using a scanning electron microscope, X-ray diffractometer and surface roughness analyzer.

Results were summarized as follows ;

1. The nitrides little wetted molten Au-Ag-Pd alloy.
2. The color of the cast surface coated BN was purple with a dash of red, and this was derived from Cu₂O.
3. The dense coating layer of BN inhibited formation of CuO on the cast surface and reduced the surface roughness of the cast.
4. The cast surface coated the nitrides had less clinging than uncoated one, and this indicated that its cleansability was improved.

Key words : nitride, BN powder, coating material, dental casting, Au-Ag-Pd alloy

I. 緒 言

現在, 金銀パラジウム合金製の鑄造体は, 歯科修復物として広く臨床応用されるまでになり, 一応の成果をみ

ている。しかし, 依然として種々の問題点を残しており, 可及的に改善を図ることが必要であると考えられる。

たとえば, この合金を鑄造する際の問題点の一つに, 鑄型から掘り出した直後の鑄造体に通常みられる, 黒色の表面層の生成がある。大野は, この現象が主として

新潟大学歯学部歯科補綴学第1講座 (主任 : 石岡 靖教授)

* 新潟大学工学部化学工学科機械的操作講座 (主任 : 安川三郎教授)

1st Department of Prosthetic Dentistry, School of Dentistry, Niigata University (Chief : Prof. Kiyoshi Ishioka)

* Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Niigata University (Chief : Prof. Saburo Yasukawa)

昭和62年8月26日受付

Cu の選択的高温酸化によるものであること、さらに臨床的に様々な問題をもたらすことを報告している^{1,2)}。すなわち、鑄造体の寸法減少、酸処理後の表面粗さの増大、あるいは合金表層部が時効硬化しないことなどである。

以上のような高温酸化を抑制することを目的として、合金溶湯との反応性に乏しい材料をワックスパターンにコーティング（一次埋没）し、その後外埋没（二次埋没）して鑄型を製作する方法が考えられるが、従来の歯科鑄造用コーティング材は、酸化物系セラミックスを主成分としたものであった³⁻⁵⁾。

一方、窒化物系セラミックスには、ある種の金属溶湯に対して、酸化物系セラミックス以上に濡れにくいものがあることはよく知られている⁶⁻⁹⁾。しかし、これを歯科鑄造用コーティング材として応用した報告は見当たらない。

そこで本研究では、金銀パラジウム合金溶湯と焼着しにくいことが予想され^{6,7)}、また比較的入手し易い 3 種類の窒化物系セラミックスを選択し、金銀パラジウム合金（以下合金と略す）に対する歯科鑄造用コーティング材としての可能性について検討した。

II. 実 験

実験はつぎのように 1～3 まで行った。最初に 1 で 6 種類の窒化物系セラミックス（以下窒化物と略す）のワックスに対する付着状態と操作性を調べ、コーティング材として最も適当と思われる 3 種類を選び出した。つぎに 2 でコーティング材と合金溶湯の濡れ性を調べた。なお、この実験は、一般に歯科鑄造用合金は多元系合金であり、窒化物との濡れ性に関するデータがないために行った。最後に 3 でコーティング材を使用して実際に鑄造試料を製作し、観察や分析などを行った。以下に各実験について詳述する。

1. 窒化物とワックスの付着状態および操作性

使用した窒化物は、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN) および窒化ケイ素 (Si_3N_4) である。BN として溶剤タイプ、スプレータイプおよび粉末の 3 種を、AlN として粉末 2 種（以下 A, B と記す）を、 Si_3N_4 として粉末 1 種を用いた。

溶剤およびスプレータイプの BN は離型・潤滑用として調製された市販品で、そのままシート状ワックスの上に筆で塗布あるいは吹き付けた。その他の粉末は各種分散媒を用いてスラリー状にし、ワックス上に塗布した

後、乾燥させ、ブラシでこするなどしてワックスへの付着状態を調べるとともに、操作性についても検討した。

なお、使用した分散媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、クロロホルム、ベンジンおよびエタノールで、セラミックス粉末の分散媒としてすでに実績のあるものや、歯科技工所や歯科診療所に比較的良く準備されていると思われるものを取り上げた。

2. 窒化物と合金溶湯の濡れ性

II-1 で得られた結果（後述の III-1）から、操作性が良く、ワックスに付着し易い溶剤タイプの BN、クロロホルムでスラリー状にした A の AlN、同じくクロロホルムに分散した Si_3N_4 を以下の実験のコーティング材として使用した。

鑄造リングの片端に皿状に形成したパラフィンワックスを付着し、もう一方の端から、指定混水比 0.35 で真空練和したクリストバライト埋没材（松風社製）泥を流し込み、硬化後にパラフィンワックスを除去し、ボートを製作した。さらにボート内面に上記コーティング材を下地がみえない程度に塗布し、乾燥した。また、対照としてコーティング材を塗布しないボートも用意した。

これらのボートを $6.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 700°C まで加熱し、 700°C で 30 分間保持した後、ボート中で合金 (GC 社製；キャストウェル M.C.；液相点 930°C ；組成 Au: 12 wt%, Ag: 45 wt%, Cu: 18 wt%, Pd: 20 wt%, その他: 5 wt% 以上メーカー公表値) 3 g を、空気-プロパンガスのブローパイプで加熱溶解し、ボートを振動させて、合金溶湯とコーティング材との濡れ性を調べた。濡れは合金溶湯の球状形成性と転がり方、加熱終了後のボート内面への広がり方から判断した。

3. 鑄造試験

1) 試料の作製

以上の実験で得られた結果（後述の III-1 および 2）を基に、コーティング材を使用して実際に鑄造を行った。

まず、シート状ワックス (GC 社製；ゲージ 24、厚さ 0.55 mm) をナイロンストッキングで研磨し、ワックスパターン (12×7 mm) を切り取った。これにワックススプルー ($\phi 2\text{ mm} \times 7\text{ mm}$) を 30° の角度で付着し円錐台に 4 個植立した。このうち、1 個は対照としてコーティングをしないで、他の 3 個には II-2 で使用した BN、AlN および Si_3N_4 をワックスパターンがみえない程度にそれぞれコーティング (BN: 0.05 mm, AlN: 0.05

表 1 各種窒化物のワックスに対する付着状態（1—良→5）

分散媒	窒化物 BN 溶剤 タイプ	BN スプレー タイプ	BN 粉末	AlN 粉末 A	AlN 粉末 B	Si ₃ N ₄ 粉末
既調製（市販品）	5	5	—	—	—	—
クロロホルム	—	—	4	2	2	4
酢酸イソアミル	—	—	3	2	1	3
酢酸エチル	—	—	1			1
ベンジン	—	—	1			3
エタノール	—	—	3			1
アセトン	—	—	1			1
メチルエチルケトン	—	—	1			1
メチルイソブチルケトン	—	—	1			1

mm, Si₃N₄ : 0.13 mm) して, クリストパライト埋没材 (II-2 と同じ材料および練和方法) を用いてパイプレーター上で外埋没した. なお, 鑄造リングには湿アスベストを二重に裏装した.

この鑄型に対し, II-2 と同様の加熱処理を行い, アルゴンアーク溶解・加圧型鑄造機 (松風社製; アルゴンキャスター) で合金 (II-2 と同じ) 12 g を鑄込んだ. このように 4 種類の鑄造体試料を同時に製作することにより, 1 回の鑄造で得られる各試料間に合金溶湯の温度や鑄造圧などの差がでないように配慮した. 鑄造後の鑄型を室温まで放冷し, 鑄造体を掘り出し, スチームクリーナーで鑄造試料 1 枚当たり約 5 秒間洗浄した後, ダイヤモンドディスクでスプルーを切断した. 鑄造は 10 回行い計 40 個の試料を得た. これらの試料について II-3-2) 以下の観察, 分析および測定を行った.

つぎに, 清掃剤 (三金工業製; 金パラジウム清掃剤) で表面着色物がなくなるまで超音波洗浄した試料についても同様の観察, 分析などを行った.

2) 試料表面の肉眼観察

試料の表面性状および色調を肉眼的に観察した.

3) 試料表面の X 線回折

試料表面の反応生成物を X 線回折装置 (東芝製; ADG-301) で調べた. 測定は, Cu ターゲットおよび Ni フィルターを用い管電圧 30 kV, 管電流 10 mA で行った. 得られた回折図形について ASTM カード¹⁰⁻¹⁴⁾, 参考になると思われる文献^{15,16)}および自家製標準試料の X 線回折図形をもとに同定を行った.

4) 試料表面の電子顕微鏡観察

試料表面の微細構造を走査型電子顕微鏡 (日立明石製; MSM-9 以下 SEM と略す) で観察した.

5) 試料表面の粗さ測定

試料表面の十点平均粗さを表面粗さ測定器 (小坂研究

所製; SE-4G) により測定した.

III. 結 果

1. 窒化物とワックスの付着状態および操作性

表 1 に付着状態の結果を示す. 5 段階で評価し, 付着状態が最も良好なものを 5 とした. 空欄は付着しにくく, 評価の対象にならなかったものである. 粉末に対して用いた分散媒としては, クロロホルムが最良の結果を示した. 酢酸イソアミルも比較的良好であったが, 乾きがやや悪かった.

3 種類の BN については, 粉末を分散媒で自家調製したものに比べ, 市販の溶剤タイプとスプレータイプはワックスに非常に良く付着した. ただし, スプレータイプは, 1 回の吹き付けで得られるコーティング層の厚さが薄く, 所要の厚さの層を得るには, この吹き付け操作を繰返す必要があり, 操作時間が長くなった. 2 種類の AlN については, A の方が若干ワックスに付着し易い感じであった. BN, AlN および Si₃N₄ を粉末について比較すると, BN と Si₃N₄ はほぼ同等の付着状態を示し, この両者は AlN より, 塗布しにくいしががれにくい傾向にあった.

2. 窒化物と合金溶湯の濡れ性

コーティングをしない対照のポート上では, 合金溶湯は球状になり, 火炎のガス圧でポート上を転がり, 加熱を止めるとポート上に濡れて広がった. これに対して, AlN と Si₃N₄ をコーティングしたポート上での合金溶湯は, 同様の球状であったが, 若干転がり易い感じで, 加熱終了後のポート上への広がり方も機分せまいように思われた. BN をコーティングしたポート上では, 加熱中は AlN や Si₃N₄ を使用した場合と同様の傾向であった

図 1 酸処理前の鑄造試料表面

図 2 酸処理後の鑄造試料表面

が、加熱終了後は、ボート上に広がらず、球状のまま凝固した。

図 3 酸処理前の鑄造試料表面の X 線回折図形

3. 鑄造試験

1) 試料表面の肉眼観察

図 1 および図 2 に酸処理前および酸処理後の試料表面写真を示す。

酸処理前の図 1 では、対照の試料は黒色で、比較的滑沢であった。これに対して、BN をコーティングした試料は赤色を帯び、対照の試料以上に滑沢で、若干ではあるが光沢もあった。AlN および Si₃N₄ をコーティングしたものは灰色で、小突起が観察された。

酸処理後の図 2 では、4 種類の試料とも金属色を呈していた。対照および BN をコーティングした試料の黒い部分は金属光沢の強い部分である。AlN および Si₃N₄ を

(1) control

(2) BN

(3) AlN

(4) Si_3N_4 図4 酸処理前の鑄造試料表面の SEM 写真 ($\times 3000$, スケール: $5\mu\text{m}$)

コーティングした試料では小突起が観察された。

2) 試料表面のX線回折

図3に酸処理前の試料のX線回折の結果を示す。対照の試料では、酸化第1銅、酸化第2銅、合金および外理没材に由来する回折線が検出された。BNをコーティングした試料では、銅の酸化物としては、酸化第1銅による回折線しか検出されず、ほかには合金およびBNによる回折線が検出された。 Si_3N_4 をコーティングした試料では、酸化第1銅、酸化第2銅および合金による回折線が検出され、AlNをコーティングしたものでは、これらの回折線のほかにAlNによる回折線が検出された。

酸処理後の試料のX線回折図形には、4種類の試料とも、合金による回折線しか検出されなかった。

3) 試料表面のSEM観察

図4および図5に酸処理前および酸処理後の試料表面のSEM写真を示す。

酸処理前の図4では、対照試料の表面には比較的大きな粒子の焼着が観察され、BNをコーティングした試料には緻密な平板状粒子の焼着が観察された。AlNをコー

ティングした試料にはミクロンオーダー、 Si_3N_4 をコーティングした試料にはサブミクロンオーダーの粒子の焼着が観察された。

酸処理後の図5では、どの試料表面においても、粒子の焼着は非常に少なくなっていたが、対照試料表面の焼着粒子は、コーティング材を使用した他の試料表面より多くなっていた。

4) 試料の表面粗さ

図6に酸処理前と酸処理後の試料表面粗さとその標準偏差を示す。基準長さはJIS規格に準じて 0.25mm とした。BNをコーティングした場合は、対照よりも表面粗さが小さくなった。AlNおよび Si_3N_4 をコーティングした試料では、対照より表面が若干粗くなっている傾向にあった。対照およびAlNをコーティングしたものでは、酸処理の前後で表面粗さの差が大きかった。

図 5 酸処理後の鑄造試料表面の SEM 写真 (×3000, スケール: 5 μm)

図 6 鑄造試料の表面粗さ

IV. 考 察

1. 窒化物とワックスの付着状態および操作性
使用した分散媒は、一般に溶剤と呼ばれるものであり、ワックスを溶解する可能性があるが、短時間で揮発し、使用量も少ないことから、ワックスパターンに悪影響を与えることはほとんどないと考えられる。付着状態の最も良かった市販の溶剤タイプとスプレータイプの BN は、メチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンの混合物に分散させてあると考えられ¹⁷⁾、メチルエチルケトンのみあるいはメチルイソブチルケトンのみに BN を分散させた場合より付着状態が良い。したがって、AlN および Si₃N₄ をこのメチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンの混合成分比を用いてそれぞれ分散させた場合、クロロホルムを用いた場合よりも付着状態が良くなる可能性がある。

溶剤タイプおよびスプレータイプの BN は、乾燥速度をあまり早くするとコーティング層に亀裂を生じ易く、鑄造欠陥の原因になると考えられるので、乾燥速度を適

度に調節する必要があると思われる。市販のスプレータイプの BN を使用する場合、所要の厚さのコーティング層にするまでの吹き付け回数を減らす方法として、分散媒の粘度を上げることが考えられる¹⁸⁾。AIN は水分によって、 $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$ の反応を起こす¹⁹⁾ため、分散媒としては水を含まないものを使用し、大気中にも長時間放置しないことが望ましいと考えられる。使用した Si_3N_4 は 2 次粒子を形成し易いため、これを防止する性能を合わせ持つ分散媒が望ましいと思われる。

2. 窒化物と合金溶湯の濡れ性

使用した 3 種類の窒化物中では、BN が合金溶湯と最も濡れにくかったが、この理由としては、BN は Au, Ag および Cu と濡れにくく、 Si_3N_4 は Au および Ag と濡れにくい⁹⁾が、Cu とは濡れ易いとの報告がある⁹⁾ので、この Cu 成分による差が現れたためと考えられる。また、AIN は Si_3N_4 に似た性質を有するために BN よりも濡れ易かったものと思われる。対照のクリストバライト埋没材が最も濡れ易かったのは、バインダーとして石膏が含まれているためと思われる。

現在市販されている金銀パラジウム合金の組成は、本実験で使用した合金の組成と類似の物が多く²⁰⁻²²⁾、使用した窒化物、特に BN は他の金銀パラジウム合金とも濡れにくいと考えられる。

3. 鑄造試験

1) 試料表面の観察および X 線回折

一般に金銀パラジウム合金の酸処理前の鑄造体にみられる表面層は外側から第 1 層として CuO 層、第 2 層として Cu_2O 層から成っている¹⁾。なお、CuO は黒色、 Cu_2O は赤色を呈する²³⁾。

図 1 の対照試料の表面層も、X 線回折図形から、この 2 層の酸化層から成り、黒色を呈するのは CuO が最外層にあるためと考えられる。BN をコーティングした試料の表面層が赤色を帯びているのは、一般に第 1 層として存在する CuO 層の生成が BN コーティング材の使用によって著しく抑制され、第 2 層の Cu_2O の色が強く現れたためと考えられる。なお、このために X 線回折図形で CuO の回折線が検出されず、 Cu_2O 回折線の強度が大きくなったものと思われる。AIN および Si_3N_4 をコーティングした試料の表面層は、対照試料よりも白っぽく、また、X 線回折図形の Cu の酸化物の回折線強度もやや小さくなっていることから、AIN や Si_3N_4 のコーティングにより、酸化が多少抑制されていると考えられる。小

突起部が一見陥凹のようにみえるのは、この部分が周辺部より強く酸化され CuO の生成量が多くなり、黒色の程度が増したためと考えられる。

図 2 の酸処理後の試料表面には、着色物が観察されないこと、およびこれらの表面を X 線回折した結果にも、合金に由来する回折線しか検出されなかったことから、使用したコーティング材は、外埋没材と同等、あるいはそれ以上に容易に除去できるとと思われる。対照と BN をコーティングした試料表面を比較すると、後者の方がより平滑であり、BN コーティング材の有効性を示すものと考えられる。AIN および Si_3N_4 をコーティングした試料表面にみられる突起は、AIN および Si_3N_4 が、緻密で機械的強度のあるコーティング層を形成しなかったために生じたと考えられる。この緻密な層を形成しなかった理由として、AIN は図 7 に示すコーティング材のみの SEM 写真に観察されるように粒径が大きく、また Si_3N_4 は 2 次粒子を形成し易いためと推察される。これを解決する方法としては、前述 (IV-1) の適当な分散媒を選択することのほかに、AIN および Si_3N_4 にバインダーや解膠剤を適量配合し、鑄造体の掘出しが困難とならない程度の機械的強度と、適当な通気性を持ち、かつ AIN、 Si_3N_4 の特性が失われていないコーティング層とすることも考えられる。

AIN が水分により分解することは前に述べた (IV-1) が、酸処理前の X 線回折図形に、AIN の回折線が検出されたことから、本実験で行ったようなコーティングや埋没などの操作であれば、問題はないと思われる。

図 4 に観察される酸処理前の対照試料表面に焼着した粒子は、この鑄造体の製作にコーティング材を使用していないこと、および X 線回折図形に外埋没材の回折線が検出されていることから、外埋没材と考えられる。コーティング材を使用した 3 種類の試料表面に焼着した粒子は、図 7 のコーティング材のみの SEM 写真に観察される粒子とその形状および大きさが似ていること、および X 線回折図形にコーティング材の回折線が検出されていることから、それぞれ使用したコーティング材が焼着したものと思われる。BN をコーティングした試料で CuO の生成が抑制されたのは、BN の緻密なコーティング層によると考えられる。なお、 Si_3N_4 をコーティングした試料の X 線回折図形には、 Si_3N_4 の回折線が検出されなかったが、これは、結晶化度の小さい Si_3N_4 を使用したために回折線の強度が小さく検出され、バックグラウンドにほとんど隠れてしまったものと考えられる。

図 5 の酸処理後の試料表面の粒子は、肉眼的に着色物

図 7 コーティング材の SEM 写真
($\times 3000$, スケール: $5\ \mu\text{m}$)

がなくなると判断した直後に酸処理を終了したために、完全に除去されなかったものと思われる。また、コーティング材を使用した試料表面には、対照試料表面よりも焼着粒子が少ない。これは窒化物が外埋没材よりも、清掃性に優れ、かつ合金溶湯と反応しにくいことを示すと考えられる。特に BN については、前述のように CuO の生成を抑制することや試料表面をより平滑にすることからもコーティング材として応用できる可能性は高い。

一般に窒化物は高温の酸化雰囲気さらすと酸化物を生じ易く、その化学的性質などに悪影響を受け易いが、歯科鑄造では鑄型と合金溶湯の反応時間は非常に短いと考えられ、またクリストバライト埋没材製の鑄型の加熱温度は 700°C 程度と比較的低温なので、使用した窒化物は大気鑄造の場合にも効果があると考えられる。

2) 試料の表面粗さ

BN のコーティングによって表面粗さが小さくなったのは、使用した BN が、平板状の粉末で塗布する際にワックス表面に平行に付着し、かつ合金溶湯が BN と濡れにくいいため、その界面張力によって表面が滑らかになっ

たことによると考えられる。AlN には比較的粒径の大きなもの(ミクロンオーダー)を使用したにもかかわらず、酸処理後の表面粗さは比較的小さい。したがって、最近製造が報告されている²⁴⁾ような、超微粒の粉末を使用することによって、さらに表面粗さを小さくできると考えられる。Si₃N₄ はサブミクロンオーダーのものを使用したか、表面粗さは大きくなった。これは、造粒して形成された 2 次粒子の粒径が影響したとも考えられるため、たとえば IV-3-1) に述べたような方法で、可及的に 2 次粒子の成長を抑制することが必要であると思われる。対照および AlN をコーティングした場合のように、酸処理の前後で表面粗さに比較差があることは、表面酸化層が不均一に生成したことを示すものである。

V. 結 言

BN, AlN および Si₃N₄ の金銀パラジウム合金に対する歯科鑄造用コーティング材としての可能性について検討し以下の結論を得た。

1. BN, AlN および Si₃N₄ のコーティング膜は、使

用した金銀パラジウム合金溶湯と濡れにくい。

2. BN をワックスパターンコーティング材として使用することにより、鑄造試料表面における CuO の生成が抑制される。

3. BN の緻密なコーティング層が外埋没材による酸化を抑制している。

4. BN をワックスパターンにコーティングすることにより鑄造試料の表面粗さは小さくなり、鑄造体の表面性状は改善される。

5. 3種類の窒化物をコーティングした酸処理後の鑄造試料表面は、対照のそれより焼着粒子が少なく、清掃性に優れているので、実用の可能性が示唆される。

本研究を終るにあたり試料作製等にご協力頂きました金谷デンタルラボラトリー、金谷 保氏に感謝致します。

本論文の一部は昭和 61 年度窯業協会東北北海道支部研究発表会において報告した。

本研究の一部は昭和 61 年度文部省科学研究費補助金、奨励研究 (A) 課題番号 61771582 の補助を受けて行った。

文 献

- 1) 大野弘機：歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究 第1報 酸化層の形成と酸化速度，歯理工誌，17：297～312，1976。
- 2) 大野弘機：歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究 第2報 鑄造体におよぼす高温酸化の影響，歯理工誌，17：313～321，1976。
- 3) C.P. Mabie：Adhesive Refractory Protective Coating for Investment Coating，J Dent Res，53：1181～1188，1974。
- 4) 武田昭二，川原春幸，小林秀行，森 秀司，高橋秀樹，川本孝寛，細浜 享：市販コーティング材の焼着現象について，歯理工誌，20：14～19，1979。
- 5) 都賀谷紀宏，藪上雅彦，井田一夫：チタン合金の歯科鑄造に関する研究 第5報 ジルコンを主成分とする鑄型材およびマグネシアコーティングの場合，歯材器誌，38：658～662，1981。
- 6) L.A. Lay 著，井関孝善訳：セラミックスの耐食性ハンドブック，144～147，151～152，共立出版，東京，1985。
- 7) G.V. Samsonov, I.M. Vinitiskii：HANDBOOK OF REFRACTORY COMPOUNDS，399～400，IFI/Plenum Data Company，New York，1980。
- 8) 秦木洋一：ファインセラミックスの実際知識，58～60，東洋経済新報社，東京，1985。
- 9) 窯業協会：セラミックスの展望，40～41，56～57，技報堂，東京，1964。
- 10) ASTM diffraction data cards，5～661，Copper Oxide：/ Tenorite syn.
- 11) ASTM diffraction data cards，5～667，Copper Oxide：/ Cuprite syn.
- 12) ASTM diffraction data cards，6～226，Calcium Sulfate：/ Anhydrite syn.
- 13) ASTM diffraction data cards，11～695，Silicon Oxide：/ Cristobalite，low syn.
- 14) ASTM diffraction data cards，25～1133，Aluminum Nitride：.
- 15) 中野義基：鑄造用金銀パラジウム合金の鑄造体表面の改善に関する研究，歯理工誌，15：73～85，1974。
- 16) 高水正明，三森健治，古谷勝子，林 弘之，大倉洋一，倉地 治，河野 篤：アルゴン・アーク鑄造法による金銀パラジウム合金表面の観察，歯材器誌，35：137～144，1978。
- 17) 昭和電工：販売技術試料 D-55-6。
- 18) 松尾重友，久保富太郎，松木義明：窒化ほう素の高温潤滑性ならびに離型剤への応用，東芝レビュー，16：1531～1535，1961。
- 19) 米屋勝利：窒化アルミニウムセラミックスの開発，セラミックス，20：506～512，1985。
- 20) GC社：GC DENTAL PRODUCTS CATALOG，101，東京，1987。
- 21) モリタ社：DO モリタの総合カタログ，575，大阪，1986。
- 22) 三金工業：サンキン総合カタログ，124，東京，1983。
- 23) 玉虫文一，富山小太郎，小谷正雄，安藤鋭郎，高橋秀俊，久保亮五，長倉三郎，井上 敏編：岩波理化学辞典 第3版増補版，515～516，岩波書店，東京，1981。
- 24) 堀田憲康，木村勇雄，築野章人，斎藤夏風，松尾重友：浮上 Al 粒子の窒化反応による AlN の合成，窯業協会誌，95：274～277，1987。