原 著 論 文

熱膨張抑制埋没材を用いたチタン casting

—第2報 練和液が表面反応層に与える影響—

小正 裕 中村 茂幸 根住 正博
額田 和門 柿本 和俊 権田 悦通

Titanium Casting Procedure Using Thermal Expansion Inhibited Investment

—Part 2. The Influence of Mixing Liquid upon Surface Reaction Layer—

Yutaka Komasa, Shigeyuki Nakamura, Masahiro Nezumi,
Kazuto Nukata, Kazutoshi Kakimoto and Yoshimichi Gonda

Abstract : We discussed the relation between the behavior of the reaction layer and the concentration of the colloidal silica solution as the mixing liquid, on the surface layer of the pure titanium crowns that was produced by using the phosphate-bonded thermal expansion inhibited investment, and compared it with the phosphate-bonded investments on the market as well.

The results were as follows ;

1. There was a hardened layer in the surface layer of cast crowns, and the hardness showed the greatest value in the condition of 40% colloidal silica concentration.
2. In the surface layers of metallic textures, there were chill layer and columnar structure layer in that order from surface.
3. There was a poor Ti layer on the surface. The thickness of the layer increased accordingly to the increase in colloidal silica concentration.
4. In the poor Ti layer, there were O, Si and P.
5. Si and P were observed correspondingly in the cellular boundary in a string form.
6. Not only the refractory material but also the concentration of colloidal silica solution as the mixing liquid influenced the behavior of the reaction layer.

Key words : titanium, casting, phosphate-bonded investment

I. 緒 言

大阪歯科大学歯科補綴学第1講座
The First Department of Prosthodontics, Osaka Dental
University
平成5年10月8日受付

チタンは耐蝕性にすぐれ、生体親和性が良く、また、比重が金合金の約1/4ということなどから、近年、歯科補綴物への応用が急速に進められている¹⁾。

しかし一方、融点が高く、熔融状態で活性が非常に高いため、鑄造がむずかしく、良好な鑄造体を得るために種々の埋没材が検討されてきたが満足な結果には至っていない^{2,3)}。

著者らは、リン酸塩系熱膨張抑制埋没材のチタン鑄造への応用を試み、その鑄造性や寸法変化については前報⁴⁾で報告した。その結果、本埋没材を用いたチタン鑄造冠は市販リン酸塩系埋没材のものと比較して、型ばなれ、鑄巣、表面あらさおよび寸法変化が良好であることが示唆された。

一方、チタンは鑄造時における埋没材との反応活性が高いために、チタン鑄造体表層には特有の反応層の存在が認められ^{5,6)}、鑄造体の機械的性質、寸法精度および生体親和性への影響が問題となっている⁷⁻¹⁰⁾。そこで本報では、リン酸塩系熱膨張抑制埋没材を用いて作製したチタン鑄造冠の反応層の動態とコロイダルシリカ練和濃度との関係を検討した。すなわち、各種濃度のコロイダルシリカ液を練和液として用いて作製した鑄造冠表層の硬さ測定、金属組織観察、表層に存在すると思われる元素についての電子線マイクロアナライザ (EPMA) による面分析および各出現元素の定量分析を行った。

II. 実験材料および方法

1. 材 料

実験に用いた純チタンは JIS 規格 2 種 (日本ステンレス社製) である。

埋没材は熱膨張抑制埋没材 (以下、T.E.) を用い、

表 1 使用埋没材の組成

T.E.	ZrSiO ₄ , SiO ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , MgO
T.V.	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , MgO
C.G.	SiO ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , MgO

練和液はコロダルシリカ液 10, 20, 30 および 40% の 4 種類の濃度で実験に使用した。また、対照として市販リン酸塩系埋没材の中からチタニウムベスト (オハラ社製: 以下, T.V.) とセラミゴールド (Whip Mix 社製: 以下, C.G.) をそれぞれの付属専用液で練和したものも用いた。なお、市販埋没材の組成は X 線回折から求め、その結果を表 1 に示す。また、埋没材の物理的性質⁴⁾を表 2 に示す。

2. 純チタン鑄造冠の作製

純チタン鑄造冠の作製は第 1 報⁴⁾と同様の金属原型、器材、方法で行った。

3. 試験片の作製

作製した鑄造冠は、鑄造後室温中で放冷して取り出し、as cast の状態で鑄造冠に印記されている基準線にそって可及的中央で切断した。鑄造冠の切断には、精密低速切断機 (ISOMET LOW SPEED SAW, BUEHLER 社製) を用い、加工硬化や発熱による影響のないように注意した。切断した鑄造冠はエポキシ樹脂を用いて包埋し、切断面をエメリーペーパーおよび 0.3 μm 径のアルミナ粉末で鏡面研磨して試験片とした。なお、測定部位は鑄造冠咬合面部 (厚さ約 1.0 mm) で、図 1 の模式図に示すスプルー植立部と軸壁との中点とした。

4. 観察方法

1) 純チタン鑄造冠の硬さ

測定には微小硬度計 (MVK-E, 明石製作所社製) を用い、測定条件は荷重 500 g, 荷重時間 15 秒, 顕微鏡倍率 400 倍とした。測定は咬合面表面下 50 μm から内部に向かって 75 μm 間隔で 7 カ所のビッカース硬さ試験で行った。また、鑄造に用いた純チタンインゴットも同時に測定した。なお、試験片は 5 個ずつ

表 2 使用埋没材の物理的性質

材 料		混液比	硬化時間 (分)	圧縮強度 (kg/cm ²)		膨 張 率 (%)		
				乾燥強度 (24 時間後)	焼成強度 (900℃)	硬化膨張 (2 時間後)	熱 膨 張 (900℃)	残留膨張 (室温時)
T.E.	10	0.16	13.5	235	92	0.58	−0.20	−0.11
コロイダルシリカ	20	0.16	12.4	299	195	1.63	−0.11	1.20
濃度 (%)	30	0.16	11.6	389	227	2.64	0.00	2.15
	40	0.16	10.7	506	365	3.07	0.04	2.54
T.V.		0.18	8.2	180	122	0.27	1.28	0.44
C.G.		0.16	8.1	512	165	1.52	2.62	1.30

図1 鑄造冠咬合面表層の分析部位

作製して実測し、その平均値を測定値とした。

2) 純チタン鑄造冠の金属組織観察

観察試料は、鏡面研磨した試験片を47% フッ化水素酸：61% 硝酸：蒸留水を8：3：31の配合比で混合した溶液で約2秒間腐蝕し、光学顕微鏡（PHOTOMAX, オリンパス光学社製）倍率200倍で観察した。

3) 純チタン鑄造冠表層のEPMA分析

分析は、埋没材の構成元素であるO, Si, P, Al, Mg, ZrとTiの7元素について行った。それぞれの元素濃度はEPMA（JXA-8600 SUPERPROBE, 日本電子社製）を用いて、20 kV, 0.5 μ Aの条件下で、図1に示す咬合面表層300 $\times$ 300 μ mの範囲を1 μ m間隔でカウントしてカラーマップで表示した。また、鑄造冠表面から内部に向かい10 $\times$ 10 μ m間隔で連続的に10カ所の各種元素を定量分析した。

III. 実験結果

1. 鑄造冠表層の硬さ

図2に各埋没材を用いて作製した鑄造冠表層から中央部までのピッカース硬さの結果を示す。

純チタン鑄造冠の硬さは、いずれの埋没材を用いても咬合面表面から約125 μ mまでは、鑄造冠内部に比べて高い硬化層が存在した。また、T.E.を用いて作製した鑄造冠内部の硬さは、練和液のコロイダルシリカ濃度40%で、他の濃度と比較して大きな値を示した。T.V.を用いた鑄造冠の硬さは、T.E.でコロイダルシリカ濃度10, 20, 30%の練和液を用いた結果

図2 純チタン鑄造冠咬合面表層の硬さ

と近似していた。C.G.を用いて作製した鑄造冠の硬さは、表層400 μ mの範囲で他の条件と比較して最も大きな値を示した。なお、純チタンインゴットの硬さは180 Hvであった。

2. 鑄造冠表層の金属組織

図3にT.E., 図4にはT.V., C.G.の純チタン鑄造冠表層の金属組織を示す。

いずれの埋没材を用いても鑄造冠表層の金属組織は、表面からチル層、その深部には柱状晶帯が観察された。また、チル層には、あまり腐蝕されていない白い部分と腐蝕処理によって強く腐蝕された暗い部分の2層が存在しているが、その範囲を図上の矢印で示した。

T.E.を用いた場合、矢印で示したチル層はコロイダルシリカ濃度が増すほど僅かに広くなった。特に、チル層中の白い部分の範囲は、コロイダルシリカ濃度10%では約20 μ mであるが40%では50 μ m観察され練和液濃度が増すほど厚くなった。

一方、柱状晶帯にはいずれの埋没材を用いても、セラーデンドライト境界と結晶粒界が存在しているのが観察された。

3. EPMA分析による鑄造冠表層の元素濃度分布

1) T.E.を用いて作製した純チタン鑄造冠

図5～8にT.E.を用いて作製した純チタン鑄造冠表層に存在すると思われるTi, O, Si, P, Mg, Zr, AlのEPMA面分析結果を示す。各元素の濃度分布

図 3 純チタン鑄造冠表層の金属組織 (T.E.)

図 4 純チタン鑄造冠表層の金属組織 (T.V., C.G.)

は 14 段階の色調に表し、黒、青、黄、赤、白の順に濃度が濃くなる。

Ti は、鑄造冠表層では内部と比較して濃度の希薄な層 (図中 b) が存在した。また、練和液のコロイダルシリカ液濃度が増すほど Ti 表面は粗造で、希薄な層の厚みが増した。特に、コロイダルシリカ濃度

40% は顕著で、Ti 希薄層が約 $100 \sim 120 \mu\text{m}$ に及んだ。さらに、Ti 希薄層には、鑄造冠内部方向へ垂直にストリング状¹⁾に延びる部分が認められた。

O は、濃度の高い (図中 a, b) 層と濃度の低い層 (図中 d) の 3 層が存在した。b 層は帯状に存在し、練和液濃度 10%, 20% で約 $20 \mu\text{m}$ 観察され、さらに

コロイダルシリカ濃度が増すほどその範囲は広がった。

Si の濃度分布は、図中 a, b, c, d で示した 4 層からなる。表面には Si 濃度の高い最表面 a 層、その内部には濃度の低い b 層が帯状に存在した。濃度の低い b 層は O での濃度の高い b 層と一致し、さらにその内部には濃度の高い c 層がストリング状に存在した。

P の濃度分布は、いずれの条件でも Si とほぼ同一部位に認められ、Si と対応して存在していることを示した。

Mg, Zr および Al は、いずれの練和液濃度でも最表面 a 層には存在するが、铸造冠内部 d 層にはほとんど認められなかった。

2) T.V., C.G. を用いて作製した純チタン铸造冠

図 9, 10 は対照として用いた T.V., C.G. の EPMA 面分析結果を示した。

Ti は、T.E. を用いた場合の結果と同様に表層には

希薄な層が存在した。

O の濃度分布は、いずれの埋没材でも T.E. と同様に 4 層認められ、Ti の希薄な層に濃度の高い部分が存在した。

Si の濃度分布は、いずれの埋没材でも T.E. での結果と同様に 4 層が存在するものの、T.V. では c 層でみられたストリング状の偏析が他の条件と比較し少ない像を示した。また、C.G. では広い範囲に Si の存在が認められた。

P の濃度分布は、T.V., C.G. とともに T.E. の結果と同様に、Si と対応して存在していた。

Mg, Zr は、いずれの埋没材でもほとんど認められなかった。

Al は、T.V. を用いて作製した铸造冠では、面分析から明らかなように図中 a, b で示した濃度の高い部分が認められた。また、b 層は O の濃度分布で示した b 層の位置とほぼ一致していた。

図 11 チタンの定量分析結果

図 12 酸素の定量分析結果

4. EPMA による鑄造冠表層の定量分析

図 11~15 には咬合面表面から 10 μm 平方の範囲で深さ 100 μm までの定量分析結果を示す。なお、Zr と Mg については、いずれの条件でもほとんど存在が認められず、原点の座標軸と重なるため図には表し

ていない。

Ti は、いずれの埋没材を用いても、鑄造冠表面から内部に向かうほど多くなった。また、T.E.を用いて作製した鑄造冠内部の Ti は、練和液のコロイダルシリカ濃度が増すほどわずかに減少した。

図 13 シリコンの定量分析結果

図 14 リンの定量分析結果

図 15 アルミニウムの定量分析結果

Oは、いずれの条件でも純チタン casting 冠の不純物元素として最も多く存在した。また、T.E.を用いた場合のO量は、表面から40 μm の深さまでは、内部よりも多く存在していた。また、練和液のコロイダルシリカ濃度が増すほど内部のO量は増加していた。

Siは、Oに次いで多く存在し、表面から内部に向かうほど減少した。また、表層にはSiが多く存在するピークが認められ、そのピークはコロイダルシリカ濃度が増すと内部に位置した。一方、T.V.でのSiは他の条件と比較して最も少なく、C.G.はT.E.40%の結果とほぼ同様の傾向を示した。

Pは、Siに比べて少ないものの、いずれの条件でもSiと同様の動態を示した。特に、PのピークはSiのピークと一致した部位に存在し、SiとPが対応して分布していることが明らかである。

Alは、T.E.のいずれの練和液濃度およびC.G.を用いた casting 冠ではきわめて微量しか存在が認められなかった。しかし、T.V.を用いて作製した casting 冠では表面から60 μm の範囲で多量に認められた。

IV. 考 察

純チタンの硬さは合金に相当し、歯科補綴物用金属の硬度として適している¹²⁾。しかし、チタンは高温で活性が高く casting 時における酸素や不純物の固溶が問題となる¹³⁾。酸素の固溶は、チタンの硬さを増し、また、伸びを大きく減少させ純チタン本来の性質を失わせることになる¹⁴⁾。特に、リン酸塩系埋没材を用いたチタン casting では casting 体表層は多層構造となり、不純物で汚染された反応層が存在することがMiyakawaら⁵⁾によって報告され、その存在は casting 体の機械的性質にまで影響を及ぼすことが指摘されている^{8,10,15)}。しかし、チタン casting にリン酸塩系埋没材を用いることは適合性、操作性および経済性の点で非常に有利¹⁶⁾であることも事実であり、純チタンの補綴物への利用に際し、反応層の改善が急がれる。今回、著者らはリン酸塩系埋没材を用いた時のチタン casting 冠表層の動態と練和液として用いるコロイダルシリカ液濃度との関係について、硬さの測定、金属組織の観察、EPMA分析によって詳細に検討した。以下、その結果について考察する。

純チタン casting 冠表層には、いずれの埋没材を用いても中心部よりも硬度の高い硬化層が存在した。また、今回使用した埋没材のうちではシリカを主成分として

いるC.G.の硬さが最も大きな値を示し、チタンとの反応性が高いことがうかがえる。一方、珪酸ジルコニウムを主成分としたT.E.を用いて作製した casting 冠の硬さは、T.V.とほとんど差がなく、市販のチタン casting 専用リン酸塩系埋没材と遜色はない。しかし、本埋没材を使用してコロイダルシリカ液濃度40%の練和液を用いた場合の硬さは、他の濃度と比較して大きな値を示した。これは、練和液に用いているコロイダルシリカの量が多くなると casting 中に存在するシリカの充填密度が大きくなるため、チタンとの反応性が高くなるためではないかと考えられる。そこで、次にその硬化層の構造と動態を解明する目的で光学顕微鏡による金属組織の観察とEPMAによる元素分析を行った。

リン酸塩系埋没材を用いた純チタン casting 冠の表層は、一般的な金属凝固組織と共通したチル層と柱状晶帯が存在した。また、チル層や柱状晶帯には、偏析物の存在によると思われるエッチングによって強く腐蝕された部分が存在していた。しかも、コロイダルシリカ濃度が増すほどその範囲が広がっていることがわかる。一方、 casting 冠表層にはチタン濃度の希薄な層が存在し、その層はコロイダルシリカ濃度が増すほど厚みを増した。特に、濃度40%では約120 μm に及んでいた。このチタンの希薄な層に含まれる元素は、定量分析の結果からOが最も多く、Si、Pの順であった。また、表層には酸素濃度の高い部分(図5、b層)が帯状に20~50 μm の厚さで認められ、金属組織で腐蝕されていないチル層の白い部分と一致していると考えられる。この層は、これまでも報告されている酸素富化層(α -case)^{5,17)}と呼ばれている部分と推察される。さらに、この α -caseはコロイダルシリカ濃度が増すほど広がっていることがわかる。また、O、Si、P、Mg、ZrのEPMA分析結果でみられた図中aで示した層は、埋没材成分であるそれらの元素が混在して高濃度に認められることから、 casting 冠表面に焼き付いた埋没材であると考えられる。

次に、Siは、O濃度の高い α -caseにはあまり存在せず、その内部で金属組織の強く腐蝕された暗いチル層内においてストリング状に偏析していることが認められた。また、PはSiと同じ傾向を示し、Siと対応して偏析していることが認められた。このような、チタン casting 冠表層における反応層の生成機序は次のように考えられる。

真空中で溶解された1,700°C近辺の溶湯チタンは、 casting 湯口部で埋没材と接触し、スプルー部を通して casting

型空洞に鑄込まれる。その際、高温の溶湯チタンは鑄型壁を削り取るいわゆる「差込み」と、鑄型空洞内で埋没材との接触による急激な熱的变化による「焼付き」が生じているものと思われる。一方、チタン鑄造冠表層に存在している元素はO, Si, Pであることから、取り込まれた物質はリン酸塩系埋没材の耐火材として用いられている SiO_2 と、結合材の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ に由来していると考えられる。さらに、練和液濃度が増すほどこれらの不純物元素が増えることから、練和液のコロイダルシリカが大きく関与しているのも明らかである。また、チタン鑄造冠表層には高濃度のO, Siの固溶が認められるが、練和液中のコロイダルシリカには分散剤として Na^+ や K^+ が存在するため、コロイダルシリカの融点が下がり、チタン溶湯が鑄込まれた瞬間に分解されて、チタン表層に固溶したものと思われる。したがって、コロイダルシリカはチタン鑄造体の反応層の生成機序に大きく影響すると考えられることから、今後、性状の改善の余地がある。また、C.G. では、他の埋没材と比較して濃度の高いSiが認められることから、耐火材として SiO_2 単独で用いるのは適当ではない。

一方、鑄造冠表層内部にSiとPが対応して存在していることは、リン酸塩系埋没材を加熱した過程で生じるケイリン酸塩 (SiP_2O_7) に由来すると考えられる。リン酸塩系埋没材の硬化反応は、結合材の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と MgO とで反応することが知られている¹⁸⁾ が、非常に複雑で、Allan ら¹⁹⁾ は、硬化反応の過程で未反応な $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ が存在することを確認している。さらに、この $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ は埋没材の200~260°C加熱の過程で

となり P_2O_5 が残り、さらに300°C附近で SiO_2 と反応して SiP_2O_7 が生成されると述べている。

つまり、高温の溶湯チタン鑄込み時に生じる「差込み」や「焼付き」によって融点1,300°Cの SiP_2O_7 が溶け込み分解され、金属凝固時にSi, Pがチル層や柱状晶に偏析したものと考えられる。また、金属凝固は鑄型に接した外周部から開始されて多数の核が形成され、これらの核は内部に向かって樹枝状に成長し、柱状晶が生じる²⁰⁾。このとき、一度溶け込んだSi, Pが柱状晶の成長とともに結晶粒界に沿って偏析し、その結果SiとPが対応してストリング状に現れたと考えられる。しかし、これらの生成物を同定するにはさらに詳細な分析を必要とし、今後の検討課題であ

る。

さらに、定量分析のグラフからSi, Pの量が最も多く現れるピークはコロイダルシリカ濃度が増すと咬合面表面から内部寄りになっている。鑄型中のコロイダルシリカが増えるとチタンとの反応性が高くなり、その結果ケイリン酸塩 (SiP_2O_7) は鑄造冠の内部まで侵入したためではないかと考えられるが、現在のところ不明である。また、チタンが凝固し始めるとチタンに溶け込んだO, Si, PのうちOは固溶限が大きいため表層に残留し、Si, Pは固溶限が小さいために結晶粒界にストリング状に偏析する。その結果、チタン表層に α -case が生成され则认为。EPMA分析でのO, Si, Pの分布範囲は硬化層の範囲とほぼ一致しているので、チタンの硬度の上昇の原因はOだけでなくSi, Pも関係していると思われる。

次に、リン酸塩系埋没材の結合材成分として用いられているMgは、いずれの埋没材、練和液濃度でもチタン鑄造冠内部にはほとんど検出されなかった。Mgは鑄型中に $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の結晶生成物として存在しているとすれば当然チタン中に検出されるはずである。事実、大川ら¹⁵⁾ は非シリカ系のリン酸塩系埋没材を用いた場合には、チタン鑄造体表層にMgの固溶が認められることを報告している。しかし、本実験の結果から考えてみると、 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は高温では SiO_2 によって MgO と SiP_2O_7 に分解され、その結果、融点が2,800°Cと高い MgO はチタン中に溶け込まなかったのではないかと推察される。また、ZrもMgの結果と同様に、いずれの埋没材を使用した場合でも鑄造冠表層には認められなかった。ZrはT.E.の耐火材の主成分としてケイ酸ジルコニウム (ZrSiO_4) で用いられており、融点2,400°Cで溶湯チタンよりも高く、化学的に安定なため²¹⁾ チタンと反応しなかったと考える。

Alは、 Al_2O_3 を用いているT.V.の鑄造冠表層では、他の埋没材を用いた場合と比較して高濃度に観察された。T.V.では、 SiO_2 との反応性を少なくするために Al_2O_3 を用いているが、この Al_2O_3 が溶湯チタンと反応した結果である。また、Alは酸素濃度の高い層と一致して検出されたことから、チタン表層に Al_2O_3 として分散しているであろう。

以上から、リン酸塩系埋没材を用いてのチタン鑄造では、鑄造冠表層にチタン本来の硬さよりも高硬度の層が認められる。これは、鑄造冠表層に埋没材成分の元素が混在するためであると考えられる。しかも、練

和液として用いるコロイダルシリカ濃度が増すほど、反応層で埋没材成分の混在が増大し、チタン濃度の減少が顕著である。したがって、リン酸塩系埋没材を用いたチタン casting では、使用する練和液の種類や性質についての研究も必要であると考えられ、今後課題を残している。

V. 結 論

リン酸塩系埋没材を用いて作製した純チタン casting 冠表層の反応層の動態と練和液のコロイダルシリカ濃度との関係を検討し、以下の結論を得た。

1. 純チタン casting 冠表層には硬度の高い硬化層が存在した。また、熱膨張抑制埋没材を用いた場合の硬さは、練和液のコロイダルシリカ濃度 40% を用いた場合に他よりも大きな値を示した。

2. 純チタン casting 冠表層の金属組織は、表面からチル層と柱状晶帯が存在していた。

3. 純チタン casting 冠表層には Ti 濃度の希薄な層が存在した。その層は練和液のコロイダルシリカ濃度が増すほど厚みを増した。

4. Ti 濃度の希薄な層には濃度の高い O が存在していた。

5. Si と P は対応して存在し、O の多い最表層にはあまり存在せず、その内部でセル境界にストリング状に偏析していた。

6. Mg と Zr はいずれの埋没材を用いても casting 冠表層には認められなかった。

7. 耐火材としてアルミナを用いた埋没材では、チタン casting 冠表層に濃度の高い Al の層が認められた。

以上から、反応層の動態には従来から考えられていた埋没材成分以外に、練和液のコロイダルシリカ濃度が大きく影響することが示唆された。したがって、リン酸塩系埋没材を用いたチタン casting では、練和液として用いるコロイダルシリカ濃度は必要最小限にすることが望ましいと考えられる。

稿を終わるにあたり、ご助言とご鞭撻をいただいた大阪大学溶接工学研究所溶接熱源・熱輸送第2部門の先生方に謝意を表しますとともに、試料の提供にご協力下さいました大成歯科工業(株)研究室の研究員の皆様にもころから感謝いたします。

なお、本研究は大阪大学溶接工学研究所共同利用によって行った。

本論文の要旨は、第 87 回日本補綴歯科学会学術大会 (1992 年

6 月 7 日、徳島) において発表した。

文 献

- 1) 宮崎 隆：チタンの特性, Dental Diamond, 3 : 22~28, 1993.
- 2) 高橋純造：チタン casting 用鋳型材の研究開発の動向, QDT, 16 : 60~62, 1991.
- 3) 宮崎 隆, 玉置幸道：チタン casting 用埋没材の現状, 浜中人士, 宮崎 隆, 仁科匡生ほか編, チタンの歯科技工, 25~30, QDT 別冊, クインテッセンス出版, 東京, 1993.
- 4) 小正 裕, 根住正博, 中村茂幸ほか：熱膨張抑制埋没材を用いたチタン casting - 第 1 報 鋳造性と寸法変化について -, 補綴誌, 37 : 1319~1328, 1993.
- 5) Miyakawa, O., Watanabe, K., Okawa, S. et al : Layered structure of cast titanium surface, Dent Mater J, 8 : 175~185, 1989.
- 6) 橋本弘一, 黒岩昭弘, 和田賢一ほか：チタン casting 体表層の反応生成物について, 歯材器, 11 : 603~614, 1992.
- 7) 土居 寿, 米山隆之, 小竹雅人ほか：チタン casting 体の機械的性質に及ぼす不純物の影響, 歯材器, 10 : 844~849, 1991.
- 8) 宮川 修, 塩川延洋：チタン casting 体の表層に形成される多層構造の組織, QDT, 16 : 233~241, 1991.
- 9) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛ほか：アコースティックエミッション解析によるチタンの変形・破壊機構に関する研究 第 2 報 シリカーアルミナ-リン酸塩埋没材の鋳型に casting したチタン表層の多層構造組織の役割, 歯材器, 11 : 559~569, 1992.
- 10) 土居 寿, 米山隆之, 小竹雅人ほか：チタン casting 体表面反応層の機械的性質に及ぼす影響, 歯材器, 11 : 817~822, 1992.
- 11) 大野篤美：金属の凝固, 125~138, 地人書館, 東京, 1984.
- 12) 奥田禮一：チタンの casting 開発の現状, Dental Diamond, 18 : 29~44, 1993.
- 13) 井田一夫, 都賀谷紀宏, 堤 定宏ほか：チタン歯科 casting 技術の現在, 三浦維四, 井田一夫編, チタンの歯科利用, 45~50, クインテッセンス出版, 東京, 1988.
- 14) Jenkins, A.E. and Worner, H.W. : The structure and some properties of titanium-oxygen alloys containing 0~5 at. % oxygen, J Inst of Metal, 80 : 157~166, 1951.
- 15) 大川成剛, 渡辺孝一, 宮川 修ほか：チタン casting において新しくわかったこと-特に市販埋没材とチタン casting 体表面の反応層について-, 歯科技工, 21 : 673~685, 1993.
- 16) 高橋純造：リン酸塩系埋没材 (シリカ) は使えないか, 浜中人士, 宮崎 隆, 仁科匡生ほか編, チタンの歯科技工, 24, QDT 別冊, クインテッセンス出版, 東京, 1993.
- 17) 西村 孝：製造法と特性, チタニウム協会編, チタンの加

- 工技術, 1～18, 日刊工業新聞社, 東京, 1992.
- 18) Phillips, R.W. : Science of Dental Materials, 406～410, W.B. Saunders Company, Phila., 1982.
- 19) Allan, F.C. and Asgar, K. : Reaction of cobalt-chromium casting alloy with investment, J Dent Res, 45 : 1516～1528, 1966.
- 20) 宮川大海, 坂本庸晃 : 金属学概論, 59～61, 朝倉書店, 東京, 1984.
- 21) 吉本文平 : 耐火物工学, 427～443, 技報堂, 東京, 1962.

図 5 純チタン casting 冠表層の各種元素濃度 (T.E. 10%)

図 6 純チタン casting 冠表層の各種元素濃度 (T.E. 20%)

図 7 純チタン casting 冠表層の各種元素濃度 (T.E. 30%)

図 8 純チタン鑄造冠表層の各種元素濃度 (T.E. 40%)

図 9 純チタン鑄造冠表層の各種元素濃度 (T.V.)

図 10 純チタン鑄造冠表層の各種元素濃度 (C.G.)