原著論文

耐火模型用マグネシア系コーティング材が 純チタン鑄造体反応層に与える影響

森口 愛

Influence of Magnesia Coating Materials for Refractory Models on Reactive Layer of Pure Titanium Cast

Ai Moriguchi

Abstract : Magnesia coating materials for refractory models were produced to improve a reactive layer of the pure titanium denture base cast using phosphate-bonded investment, and various properties of coating samples using the coating refractory models were compared with those of control samples made by a conventional investing method. The results were as follows :

A small residual investment was observed on the coating samples removed from the mold.

The surface roughness of coating samples was greater than that of control samples.

The hardness of coating samples was lower than that of control samples in the depth range from the surface to about 45 μm .

As for coating samples, the microstructure of the surface of the castings showed almost no evidence of a corroded zone, while that of control samples exhibited a layered structure of characteristic pure titanium castings.

Use of an electron probe microanalyzer (EPMA) to determine distribution of various elements in the superficial layer of castings revealed a reduced reactive layer containing impurity elements in coating samples, and a reactive layer containing Si and P in control samples.

These results suggested that it is possible to improve a reactive layer of pure titanium castings using phosphate-bonded investment by magnesia coating of the surface of the refractory models.

Key words : titanium, castings, phosphate-bonded investment, coating material

I. 緒 言

純チタンは、生体適合性と耐蝕性がきわめて良好で比強度が高いなど、数々の利点をもった金属であり、歯科補綴装置への応用の割合が増している^{1,2)}。反面、融点が高く、高温で酸化されやすく活性が大きいという特殊な性質が純チタンの鑄造による歯科的応用を困難なものにしてい

る³⁾。

すなわち、純チタンのこのような特殊な性質のために、鑄造時に純チタン溶湯と埋没材が反応し、鑄造体表層に不純物元素を含む反応層が形成され^{4~7)}、その結果、鑄造体の適合性、表面性状および機械的性質が損なわれる⁸⁾。そこで、純チタンよりも酸化物生成エネルギーが小さく、より安定した酸化物を応用した純チタン鑄造用埋没材、すなわちアルミナ系、カルシア系、ジルコニア系、マグネシア系などの埋没材が開発、使用されている^{9,10)}。しかし、これらの埋没材を用いると純チタンの溶湯との反応については改善がされるが、鑄造欠陥、寸法精度、操作性、保存性および経済性などに問題点が残る。

大阪歯科大学大学院歯学研究科歯科補綴学専攻（指導：権田悦通教授）

Graduate School of Dentistry (Prosthodontics), Osaka Dental University (Director : Prof. Yoshimichi Gonda)

平成 11 年 7 月 26 日受付

そこで、著者の所属する講座では、安定した膨張が容易に得られ、操作性も非常に優れ、適度な強度もあるリン酸塩系埋没材を用いた純チタン鑄造について検討を加えてきた¹¹⁻¹³⁾。しかし、リン酸塩系埋没材には鑄造体表面に P や Si を含む反応層が形成されるという問題点があり、純チタンの生体親和性が損なわれると考えられる^{14,15)}。特に、金属床義歯の粘膜面のように直接粘膜と接する部分では反応層の改善が必要である。そこで、著者は耐火模型を耐火性の高いジルコニアでコーティングすることによって、粘膜面表層に生じる反応層を改善することを試みた。その結果、従来の埋没方法と比較し、良好な結果を得たが、反応層の改善は十分ではなかった¹⁶⁾。そこで今回、マグネシアを主成分としたコーティング材を試作し、反応層のさらなる改善を試み検討した。

II. 材料と方法

1. 材料

1) 金属

実験には CP チタン（商用純チタン，Commercial Pure Titanium）JIS 規格 2 種（日本ステンレス社製）を用いた。

2) 埋没材

埋没材には市販リン酸塩系埋没材のなかから、TAIVEST（大成歯科工業社製）を用いた。この埋没材の物理的性質については JIS 規格に準じて各々測定し、その結果を表 1 に、また、熱膨張曲線を図 1 に示す。

3) コーティング材の試作

試作コーティング材は、耐火材としてマグネシア（UBE 995 S，宇部化学工業社製），結合材としてアドフェノールレジン（APH-SR-01-K，アドケムコ社製），希釈材としてエチレングリコール（キシダ化学社製）を配合し

たものを基本とし、一部、コーティング材の効果や物性を上げるため、黒鉛（日本黒鉛工業社製），ジルコニアゾル（AZS-NB，日本触媒化学社製）を用いた。

表 2 に、試作したコーティング材 4 種類の各配合材料の組成を示す。これらを使用して鑄造した試料は、本文中では表 2 に示す略号で記載する。また、比較対照としてコーティング材を塗布しないコントロール試料（以下、CONT で示す）を鑄造した。

表 2 の各試作コーティング材成分を重量比で示すと、A ではマグネシア：アドフェノールレジン：エチレングリコールが 5.6：2.5：1.9 の比となり、B ではマグネシア：黒鉛：アドフェノールレジン：エチレングリコールが 5.2：0.7：2.3：1.8 の比となる。また、C ではマグネシア：ジルコニアゾル：アドフェノールレジン：エチレングリコールが 4.4：2.1：2.0：1.5 の比となり、D ではマグネシア：黒鉛：ジルコニアゾル：アドフェノールレジン：エチレングリコールが 4.2：0.5：2.0：1.9：1.5 の比となる。

4) 耐火模型の製作とコーティング

純チタン鑄造体試料は、臨床での鑄造床製作法に準じて、耐火模型を用いて鑄造を行う「型ごと埋没法」によって製作した。

耐火模型は、縦 20×横 15×高さ 5 mm のパラフィンワックスを、複印象用シリコン印象材（デュブリコン，松風社製）を用いて採得した印象に、メーカー指示の混液比で練和した埋没材を注入して製作した。

図 1 Thermal expansion curve of TAIVEST
TAIVEST の熱膨張曲線

表 1 Physical properties of investment (TAIVEST)
埋没材 (TAIVEST) の物理的性質

混液比 (L/P)	硬化時間 (min)	硬化膨張率 (%)	熱膨張率 (%)	圧縮強さ (MPa) 乾燥時	焼却時
0.13	5.00	0.02	1.13	24.5	27.5

表 2 Sample codes and compositions of coating materials
試作コーティング材の組成および略号

略号	マグネシア	黒鉛	ジルコニアゾル	アドフェノールレジン	エチレングリコール
A	55.7	—	—	24.9	19.4
B	52.0	6.7	—	23.2	18.1
C	44.2	—	20.7	19.7	15.4
D	41.8	5.4	19.6	18.7	14.6
CONT	—	—	—	—	—

(単位: wt%)

埋没材注入1時間後、複印象材から撤去した耐火模型表面に刷毛を用いて試作コーティング材を薄く塗布した。

5) 純チタン casting 体試料の製作

蠟型は縦20×横15×厚さ0.55 mmのシートワックス(松風社製)を耐火模型に圧接し、長方形の短径中央に直径2 mmのスプルー線を植立して製作した。

埋没はシリコンラバーリングを用いたリングレス法で行った。

鑄型の焼却には、自動昇温係留装置付電気炉(AUTO FURNACE QM-I, ジーシー社製)を使用し、焼却は次の2条件に設定した。すなわち、一つは、TAIVESTのメーカー指示の焼却条件で、室温から850°Cまで5時間で昇温、850°Cで2時間係留したのち、炉内放冷(以下、焼却条件850°Cと表記する)であり、もう一つは、室温から600°Cまで2時間で昇温、600°Cで30分間係留したのち、炉内放冷(以下、焼却条件600°Cと表記する)の2条件である。

鑄造には真空加圧鑄造機(オートキャスト HC-III, ジーシー社製)を使用し、加圧条件7気圧で室温にて行った。

なお、鑄造体試料は各条件について5個ずつ製作した。

2. 実験方法

1) 試作コーティング材の皮膜厚さの測定

表面あらさ形状測定器(サーフコム 570 A, 東京精密社製)を用いて、コーティング材を塗布していない部位からコーティング材を塗布した部位の耐火模型表面の断面曲線を測定した。記録は模型の傾斜を補正していない生の断面曲線を平均線(断面曲線までの偏差の自乗和が最小になるように設定した直線)で補正した断面曲線を用いた。

2) 試作コーティング材を塗布した耐火模型の焼却後の肉眼観察

耐火模型上に各試作コーティング材を塗布した試料を、焼却条件850°C、および600°Cで各々焼却した後の表面を肉眼観察した。

3) 鑄放し面の肉眼観察

鑄造後、鑄型から純チタン casting 体を取り出し、鑄造体と耐火模型との型ばなれの肉眼観察を行った。

4) X線透過像による鑄巣の観察

X線非破壊装置(DCX-100, 朝日レントゲン社製)を用い、X線透過像による鑄巣の観察を行った。

5) 鑄造体の表面あらさ

表面あらさ形状測定器(サーフコム 570 A, 東京精密社製)を用いて、図2の模式図に示す純チタン casting 体耐火模型側中央部を測定長さ2.5 mm、測定速度0.3 mm/s、カットオフ波長0.8 mmの条件にて、10点平均あらさ(Rz)を測定した。なお、試料CONTについては鑄放し面上の埋没材をエバンス彫刻刀にて除去後に測定した。

図2 Area examined in casting
鑄造体表面の観察部位

6) 鑄造体表面の走査電子顕微鏡観察およびX線マイクロアナライザー分析

純チタン casting 体耐火模型側表面を走査電子顕微鏡(JXA-8600 SUPERPROBE, 日本電子社製、以下SEMと表記する)を用いて、焼却条件600°Cで製作した試料Dと、試料CONTとについて、倍率250倍で観察した。また、同部位の観察面について、X線マイクロアナライザー(JXA-8600 SUPERPROBE, 日本電子社製、以下、EPMAと表記する)を使用し、Ti, Mg, Si, Pの特性X線像を加速電圧15 kVの条件で分析した。なお、試料CONTについては鑄放し面上の埋没材をエバンス彫刻刀にて除去後に測定した。

7) 鑄造体表面の硬さ

純チタン casting 体を精密低速切断機(ISOMET LOW SPEED SAW, BUEHLER社製)を用い、可及的中央で切断した後、エポキシ樹脂包埋し、耐水ペーパーおよび0.3 μm径のダイヤモンドペーストにて鏡面研磨したものを鑄造体断面試料とした。鑄造体耐火模型側表面下の30~240 μmまでを15 μm間隔で、微小硬度計(MMT-3型, マツザワ社製)を用い、荷重0.245 N (25 gf)、荷重時間20秒、顕微鏡倍率1,000倍の測定条件でビッカース硬さ試験を行った。

8) 鑄造体表面の金属組織観察

樹脂包埋した鑄造体断面試料を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秒間腐蝕したものを鑄造体耐火模型側表面の観察試料とし、光学顕微鏡(BX 60, オリンパス社製)を用いて、顕微鏡倍率500倍で観察した。

9) 鑄造体表層の EPMA 分析

Ti と埋没材の構成元素である O, Si, P, Mg, Al, Zr, C の 8 元素について, EPMA を用いて, 濃度分布と定量分析を行った。図 2 の模式図に示す鑄造体切断面表層 $250\ \mu\text{m} \times 125\ \mu\text{m}$ の範囲を $1\ \mu\text{m}$ 間隔で, Ti, Si および P の 3 元素について濃度を計測して元素濃度分布をマッピング表示した。また, 定量分析は鑄造体粘膜面表層から内部に向かい, $5\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ 間隔で連続的に 10 カ所を分析した。なお, 定量分析は ZAF 補正法を用いた。

III. 結 果

1. 試作コーティング材の皮膜厚さ

図 3 に, 試作コーティング材を塗布していない部位からコーティング材を塗布した部位の耐火模型表面の断面曲線を示す。試作コーティング材の皮膜厚さはいずれの配合でも, 約 $30 \sim 60\ \mu\text{m}$ であった。

2. 試作コーティング材を塗布した耐火模型の焼却後の肉眼観察

いずれの焼却条件でも, ジルコニアゾルを配合していないコーティング材を用いた模型 A, B ではコーティング材は粉状に剝離していた。一方, ジルコニアゾルを配合したコーティング材を用いた模型 C, D ではコーティング材の剝離は認められなかった。

黒鉛を配合したコーティング材を用いた模型 B, D では 850°C の焼却条件では白色を呈し, 600°C の焼却条件では黒鉛の黒色を呈していた。

3. 鑄放し面の肉眼観察

鑄造体の掘り出し直後の表面を図 4 に示す。いずれの焼却条件においても試作コーティング材を用いたすべての試料において, 埋没材の付着が少なく型ばなれが良好であった。試料 CONT においては, いずれの焼却条件においても鑄造体全面に埋没材の付着が認められた。また, すべての試作コーティング試料表面に多数のディンプル状の傷が認められた。

4. X線透過像による鑄巣の観察

鑄造体の X 線透過像を図 5 に示す。いずれの焼却条件においても他の試料と比べ, 試料 A と B に鑄巣が多く認められた。

5. 鑄造体の表面あらさ

鑄造体の表面あらさの測定結果を表 3 に示す。また, 測定値を試料の種類, 焼却条件を因子とした二元配置分散分析法により有意性を検定した結果を表 4 に示す。試料の種類においては有意差が認められ, 焼却条件においては有意

図 3 Profile curve of refractory models after coating
コーティング処理後の耐火模型の断面曲線

差が認められなかった。両者の交互作用においては有意差が認められなかった。また, 試料の種類の因子に対して, 最小有意差法 (Fisher の LSD) による多重比較の検定を行った結果, 試作コーティング材を用いたすべての試料において, 試料 CONT よりも 1% の危険率で有意に大きい値を示した。

6. 鑄造体表面の SEM 観察および EPMA 分析

図 6 に, 焼却条件 600°C で製作した試料 D と試料 CONT の SEM 写真と EPMA 分析による Ti, Mg, Si, P の特性 X 線像を示す。試料 D では, 一様な金属表面上に図中矢印に示すような粒子が多数認められた。試料 CONT では, 一面に表面荒れを思わせる粗雑な金属表面が認められた。

特性 X 線像について, 試料 D では, ほぼ全面にわたって, Ti の濃度が高かったが, SEM 写真の矢印に示す部位では Ti 濃度が低く, Mg 濃度が高かった。Si, P はほとんど認められなかった。試料 CONT においては, Ti 濃度の高い部位と低い部位が不均一に存在し, Ti 濃度の低い部位では Si 濃度が高かった。Mg, P の濃度の高い部位は不均一に存在したが, 存在部位は両者がほぼ同一であった。

7. 鑄造体表層の硬さ

図 7 に, 鑄造体表層のビッカース硬さの測定結果を示す。また, 測定値を試料の種類, 焼却条件, 表面からの深さを因子とした三元配置分散分析法により有意性を検定し

図 4 Macroscopic observation of residual investment materials on casting surface
 鑄型との型ばなれ状況を示す鑄造体の肉眼観察写真

図 5 X-ray inspection photos of all castings, showing presence and absence of defect
 X線透過像による鑄巣の観察

表 3 Surface roughness of castings (Rz)
 鑄造体の表面あらさ (Rz)

試料	焼却条件	
	850°C	600°C
A	29 (6.5)	31 (3.6)
B	28 (1.9)	29 (4.2)
C	31 (3.6)	27 (4.3)
D	26 (4.2)	25 (6.2)
CONT	16 (2.8)	11 (1.7)

単位: μm , (): S.D. (n=5)

表 4 ANOVA of surface roughness of castings
 鑄造体の表面あらさにおける分散分析表

要因	偏差平方和	自由度	平均平方	F 値
a : 試料の種類	1858.66	4	464.67	26.55**
b : 焼却条件	21.30	1	21.30	1.22
a × b	80.79	4	20.20	1.15
誤差	700.06	40	17.50	
全体	2660.81	49		

** : 1% 有意

た結果を表 5 に示す。試料の種類、焼却条件、表面からの深さのいずれにおいても有意差が認められ、それぞれの交互作用 (a×b, a×c, b×c) においても有意差が認められた。また、それぞれの焼却条件において、表面からの深さと試料の種類を一つの因子とした一元配置分散分析法を行った結果、有意差が認められたので、最小有意差法 (Fisher の LSD) による多重比較の検定を行った。その結

果、焼却条件 850°C においては、表面から 45 μm までの範囲では、すべてのコーティング試料が試料 CONT よりも 1% の危険率で有意に小さい値を示した。コーティング試料間では、表面から 30 μm までの範囲では、試料 C が A と B よりも、また、試料 D が B よりも 1% の危険率で有意に小さい値を示した。焼却条件 600°C においては、表面から 45 μm までの範囲では、すべてのコーティング試料

図 6 SEM photographs and X-ray images (Ti, Mg, Si, P) of casting surfaces of samples (Firing condition 600°C)
 鋳造体表面のSEM像および特性X線像 (Ti, Mg, Si, P) (焼却条件 600°C)

が試料CONTよりも1%の危険率で有意に小さい値を示し、表面から60 μm までの範囲では、試料CとDが試料CONTよりも1%の危険率で有意に小さい値を示した。コーティング試料間では、試料Dが、表面から30 μm までの範囲では、他のコーティング試料よりも1%の危険率で有意に小さい値を示し、表面から45 μm までの範囲では、試料Bよりも1%の危険率で有意に小さい値を示した。

8. 鋳造体表層の金属組織観察

図8に、各条件の鋳造体試料表層の金属組織を示す。コーティング試料では、いずれの条件においても金属表面から約50 μm の範囲に柱状晶帯が認められた。焼却条件

850°Cの試料Cと焼却条件600°Cの試料A, CおよびDでは金属表層部の粒界は、ほとんど腐蝕されていなかったが、焼却条件850°Cの試料A, B, Dと焼却条件600°Cの試料Bでは、図中矢印に示す部位の粒界が腐蝕されていた。一方、試料CONTでは、いずれの焼却条件でも金属表面から内部に向かって約5 μm までの範囲にあまり腐蝕されていない層、表層約5~25 μm の範囲に強く腐蝕された層、表層約25~60 μm の範囲に柱状晶帯が認められた。

9. 鋳造体表層のEPMA分析

図9および10に、条件850°Cおよび600°Cで製作した鋳造体試料の表面付近の元素濃度分布と定量分析結果を示す。各元素の濃度分布は12段階の色調で表しており、定量分析結果のグラフは縦軸にwt%を、横軸には鋳造体表面からの深さを示している。また、Tiの濃度分布で示す図中の矢印は、定量分析結果の図中横軸のO点と一致し、図中矢印から右側が鋳造体内部を示している。

コーティング試料では焼却条件850°Cの試料A, Bで金属表面から内部に向かって約20 μm までの範囲に、部分的にTiの濃度が低く、Si, Pの濃度の高い部位が存在していた。焼却条件850°Cの試料C, D, また焼却条件600°Cのすべての試料においては金属面表層からTiの濃度が高く、Si, Pはほとんど存在していなかった。

一方、試料CONTではいずれの焼却条件においても、表層から約25 μm の深さまでTiの濃度の低い部位が存在し、表層約5~25 μm の範囲にSi, Pの濃度の高い部位が帯状に存在していた。

IV. 考 察

純チタンの鋳造には、純チタンと埋没材との反応を改善することは必要不可欠である。そのため、さまざまな純チタン鋳造用埋没材の開発が進められている^{9,10)}が、満足な結果が得られていないのが現状である。緒言でも述べたように、著者の所属する講座では、膨張量や操作性の点でリン酸塩系埋没材が最も適しているという視点から研究を続けてきた¹¹⁻¹³⁾。

リン酸塩系埋没材を用いた場合には、純チタン鋳造体表層の反応層の形成が問題となるが、著者はその改善に耐火模型をコーティングすることを発想し、実験によってその効果が判明した¹⁶⁾。本論文では、新たにコーティング材を試作し、さらに改善した結果が得られた。なお、本実験に使用したリン酸塩系埋没材には、あえて反応層が生じやすいと考えられる石英を主成分とした市販リン酸塩系埋没材TAIVESTを使用し、コーティング法の反応層抑制効果を検討した。

図 7 Hardness in the vicinity of surface of castings
铸造体表面の硬さ

1. 試作コーティング材の各配合材料の組成について

今回試作した耐火模型用コーティング材料の組成とその配合比については、製鋼炉の内張り耐火物として使用されている炭素含有複合耐火物¹⁷⁾を参考にした。製鋼炉内部は500°Cから1,800°C間までの急激な温度変動の繰り返しに耐える必要があり、そのため、酸化物としてマグネシア、アルミナ、ジルコニア等、炭素として天然鱗状黒鉛、非酸化物としてアルミニウム、シリコン、マグネシウム等、結合材としてフェノール樹脂とピッチが用いられている。またその配合比は酸化物70~80 wt%，炭素15~25 wt%，非酸化物3~10 wt%および結合材34 wt%である。

この製鋼炉内部に使用されている炭素含有複合耐火物を、コーティング材に応用することによって、高温の純チタン流入に耐えるコーティング材の製作が可能ではないかと考えた。このほかに、コーティングを容易にする希釈材および被膜強度を上げる材料を用いた。なお、非酸化物については酸素との反応性が高く、取り扱いが非常に危険なため、今回の実験では使用しなかった。以下、試作に用いたコーティング材料について述べる。

1) 酸化物

純チタンとの反応を抑制するチタン casting 用鋳型材の耐火材としては、チタニアよりも酸化物生成エネルギーが小さく、より安定な酸化物であるアルミナ、カルシア、ジルコニア、マグネシアが注目され、数々の研究が行われている。

アルミナは、大川¹⁸⁾の報告ではチタンの溶湯によってアルミナが還元され、AlがTi中に固溶すると述べられていることから、Tiとの反応の可能性が考えられる。カルシアは、宮崎ら^{19,20)}によって研究が行われて、Tiとの反応はほとんど生じないと報告されている。しかし、カルシア

表 5 ANOVA of hardness in the vicinity of casting surfaces
铸造体表面の硬さにおける分散分析表

要 因	偏差平方和	自由度	平均平方	F 値
a : 試料の種類	65089.99	4	16272.50	222.32**
b : 焼却条件	2656.27	1	2656.27	36.29**
c : 表面からの深さ	838131.79	9	93125.75	1272.29**
a × b	2541.68	4	635.42	8.68**
a × c	188749.30	36	5243.04	71.63**
b × c	10577.03	9	1175.23	16.06**
誤差	31913.14	436	73.20	
全体	1139659.21	499		

** : 1% 有意

は水と反応しやすく大気中の水蒸気とも反応するため、保存が困難で、他の成分と配合する場合に制限を受けると考えられる。ジルコニアは、著者ら¹⁶⁾が上顎無歯顎形態の耐火模型上にコーティングを行い実験を行った結果、Zrが純チタン casting 体表面層に焼き付いた像が認められ、ZrとTiとの反応の可能性が考えられた。マグネシアは、都賀谷ら²¹⁾によって研究が行われ、マグネシア系埋没材を用いて製作した純チタン casting 体の表面性状はきわめて良好で、酸化層の厚さも薄いと報告されている。また、小田ら²²⁾はマグネシア鋳型を用いて製作した純チタン casting 体表面層で高濃度の反応層は確認できなかったと報告している。

以上のことから、コーティング材の耐火材である酸化物にはマグネシアを応用した。

2) 結合材

今回の実験では、コーティング材の結合材として低粘性であり、硬化特性が良好なフェノールレジンを用いた。

3) 希釈材

コーティング材の粘性を低下させ、コーティングを容易

図 8 Microstructure of cross section in the vicinity of surface of castings
 鑄造体表層の金属組織

にするため、本実験では希釈材を使用した。希釈材として、蒸留水、エチレングリコール、エタノールおよびアセトンマグネシアと各々配合し、予備実験を行った。その結果、鑄造体表面の焼き付きが最も少なかったエチレングリコールを選択した。

4) 炭素

炭素として黒鉛を使用した。黒鉛はチタン溶湯との反応性が低く、化学的安定性の高い単体であり、100% グラファイトブロック鑄型を用いて鑄造した純チタン鑄造体には、反応層の存在が認められなかったとの報告²³⁾があり、さらに、純チタン鑄造体表面での反応性の抑制効果が得られるのではないかと推察した。しかし、黒鉛は大気中で加熱すると、約 600°C 以上で酸化損傷されはじめる。今回実験に使用した埋没材 TAIVEST のメーカー指示の焼却条件では 850°C で 2 時間の係留を行うため、黒鉛の効果が得られない可能性がある。そこで、TAIVEST の膨張が 573°C から得られる点に着目し、黒鉛の酸化損傷を最小限に抑えるため、焼却条件を 600°C に設定した。黒鉛を配合したコーティング材では、850°C の焼却条件では白色を呈し、600°C の焼却条件では黒鉛の黒色を呈した。また、耐火模型表面の EPMA による定量分析を行った結果では、600°C の焼却条件において C が検出された。すなわち、黒鉛は、850°C の焼却条件では酸化損傷を受け大部分が焼失したが、600°C の焼却条件においては、耐火模型上に黒鉛が存在していると考えられた。

5) 皮膜強化材

ワックスパターンに直接コーティング材を使用する場合

のコーティング材の要件は、鑄型の焼却時にワックスに引かれて剥離しないこと、埋没材とコーティング材の熱膨張の差および高温の純チタン溶湯流入によって剥離しない皮膜強度をもつこと、などであると考えられている²⁴⁾。

したがって、本実験では皮膜強化材を使用した。被膜強化材として、成膜性、焼結性などに優れた特性を有しているジルコニアゾルを使用した。しかし、先にも述べたように Ti との反応の可能性が考えられるため、使用量は最小とした。

2. 鑄造体の表面性状について

コーティング試料すべての分析を行い、焼却条件 600°C の試料 D が総合的に良好な結果を示したので、コーティング試料（試料 D）と試料 CONT について以下、考察を行う。鑄造体表面の SEM 観察結果（図 6）から、コーティング試料では、一様な金属表面上に、図中矢印に示すような粒子が多数認められた。これは特性 X 線像から、チタンの表面にマグネシアの粒子が部分的に焼き付いたものと考えられる。一方、試料 CONT では一面に粗大な金属表面が認められ、特性 X 線像では、Ti 濃度の高い部位と低い部位が存在し、埋没材成分である Si, Mg, P が全面に不均一に存在した。これは、チタンの表面全体に、埋没材が焼き付いたものと考えられる。以上の結果から、コーティング試料が試料 CONT に比べ、埋没材成分の焼き付きが少なく、Ti 濃度が高い良好な金属表面を呈したと考えられる。しかし、鑄造体の表面あらさについては、いずれの焼却条件でも、試作コーティング材を用いたすべての試料

図 9 Density and quantitative analysis of various elements in castings (Firing condition 850°C)
 鑄造体表面の各種元素濃度・定量分析結果 (焼却条件 850°C)

図 10 Density and quantitative analysis of various elements in castings (Firing condition 600°C)
 鑄造体表層の各種元素濃度・定量分析結果 (焼却条件 600°C)

において、試料 CONT よりも大きい値を示した (表 3)。 casting 体表層の肉眼観察から、すべての試作コーティング試料表面に多数のディンプル状の傷が認められた (図 4)。これは、マグネシアの粒子があらいために生じたのではないかと推測される。また、図 3 において、試作コーティング材の皮膜厚さは約 30~60 μm を示しており、 casting 体の寸法精度や適合性に影響を及ぼす可能性も考えられる。したがって、マグネシアの粒子の大きさや均一性についてはさらなる検討が必要であると考えられる。

3. 反応層に及ぼす試作コーティング材の影響について

コーティング試料では、いずれの条件においても、柱状晶帯が金属表面から表層約 50 μm まで認められ、純チタン特有の多層構造⁷⁾は認められなかった。試料 CONT では、いずれの焼却条件でも、リン酸塩系埋没材を使用した純チタン casting 体特有の多層構造が認められた。すなわち、金属表面から内部に向かって約 5 μm までの範囲では、腐蝕液にあまり腐蝕されていない O の濃度が高い α -case、表層約 5~25 μm の範囲に、腐蝕液に強く腐蝕された Si、P の濃度が高い Si、P-rich 相の局在層、表層約 25~60 μm の範囲に、柱状晶帯が認められた (図 8~10)。

また、 casting 体表層の硬さにおいて、表層 45 μm までの範囲では、いずれの焼却条件でも、コーティング試料のほうが試料 CONT に比べ小さい値を示した (図 7)。一般に、純チタン casting 体表層に不純物元素が取り込まれると硬度が上昇すると考えられている⁸⁾。したがって、上記の結果は試作コーティング材を使用することにより、反応層の改善が行えたことを示唆している。

次に、試作コーティング材の組成材中、反応層の改善を意図としてその配合に差をもたせたジルコニアゾルおよび黒鉛について考察を行う。

ジルコニアゾルを配合していないコーティング材は、耐火模型焼却後、いずれの焼却条件においても肉眼で粉状に剝離していた。ジルコニアゾルを配合したコーティング材については、いずれの焼却条件でも肉眼で剝離は認められなかった。X線透過像による鑄巣の観察では、ジルコニアゾルを配合していない試料である試料 A と B において、いずれの焼却条件でも細かい多数の鑄巣が観察された (図 5)。これはコーティング材が剝離し、表面性状が粗となった耐火模型表層に、チタン溶湯が流れ込み溶湯の乱流が起こり、鑄巣が発生したのではないかと考えられる。また、図 11 はコーティング試料の破断面の SEM 像を示すが、同部位の観察面について、EPMA を使用し、Mg および O の特性 X 線像を分析すると、図中矢印に示す部分に、Mg と O が存在した。これは、剝離したコーティング材の成分であるマグネシアの粒子が中心となって、溶湯中のガスが集まり、鑄巣が形成されたのではないかと考えられる²⁵⁾。一方、ジルコニアゾルを配合した試料である試料 C

図 11 SEM photo of fractured surface
破断面の SEM 像

と D においては、いずれの焼却条件でも鑄巣は認められなかった。

焼却条件 850°C の試料 A、B、D では金属表面に部分的に腐蝕液に腐蝕された部位が観察され (図 8 上段)、EPMA の分析においても、焼却条件 850°C の試料 A、B で金属表面から内部に向かって約 20 μm までの範囲では、部分的に Si、P の濃度の高い部位が存在していた (図 9)。また、 casting 体表層の硬さにおいて、表層 30 μm の範囲では、試料 A と B が C よりも、また、試料 B が D よりも大きい値を示した (図 7 左)。これらの原因を分析するため、耐火模型表面を Mg、Si、P の特性 X 線にて解析した。その結果、部分的に Mg の濃度の低い部位が存在し、同部位に Si と P も存在していた。これはコーティング材の皮膜強度が弱いため、焼却時、コーティング材に微細な亀裂が生じ、耐火模型表面が露出するか、または、コーティング材の微細な亀裂に沿って埋没材の成分が浸入し、純チタン溶湯と部分的に反応したものと思われる。つまり、焼却条件 850°C において、ジルコニアゾルを配合した試料 C のみの皮膜強度が保たれたと考えられ、ジルコニアゾルの効果があったものと思われる。しかし、同様にジルコニアゾルを配合した試料 D においては、ジルコニアゾルが添加されているにもかかわらず、部分的に反応層が存在した。これは黒鉛の酸化損傷が大きく、ジルコニアゾルの効果に良い影響を及ぼさなかったためではないかと推測される。

焼却条件 600°C の黒鉛の酸化損傷が起こらない条件では、試料 B において腐蝕液に腐蝕された部位が部分的に観察され、試料 D では腐蝕液に腐蝕された部位がほとんど観察されなかった (図 8 下段)。また、 casting 体表層の硬さにおいて、表層 45 μm までの範囲では、試料 D が B よりも小さい値を示した (図 7 右)。これは、炭素の酸化損傷は起こっているが、ジルコニアゾルを添加することにより、コーティング材の皮膜が強化されたためではないかと推測される。また、 casting 体表層の硬さにおいて、表層 30 μm の範囲では、試料 D が他のコーティング試料よりも小さい

値を示した (図 7 右)。これは、鋳型表面に残った黒鉛によって、純チタン溶湯との反応性が低下したためではないかと考えられる。

V. 結 論

リン酸塩系埋没材を用いた場合の純チタン鋳造床の反応層の改善を目的として、耐火模型用マグネシア系コーティング材を試作し、その試作コーティング材を用いて鋳造したコーティング試料と、従来の埋没方法で鋳造したコントロール試料を比較検討し、以下の結論を得た。

1. 掘り出し直後の純チタン鋳造体は、試作コーティング材でコーティングした耐火模型を用いた場合、埋没材の付着が少なく型ばなれが良好であった。

2. 鋳造体の表面あらさは、コーティング試料がコントロール試料よりも大きい値を示した。

3. 鋳造体表面の SEM による観察と EPMA 分析において、コーティング試料では全面均一に Ti 濃度が高く、Mg 濃度の高い部位が部分的に存在した。コントロール試料では、一面に粗大な金属表面を呈しており、Ti 濃度は不均一で、埋没材成分である Mg, Si, P が存在した。

4. 鋳造体表層の硬さは、表層 45 μm 付近まで、コーティング試料がコントロール試料よりも小さい値を示した。

5. 鋳造体表層の金属組織は、コーティング材を用いた試料では、腐蝕液で腐蝕された部位がほとんど認められなかった。コントロール試料では、純チタン鋳造体特有の多層構造が認められた。

6. 鋳造体表層の元素分析は、コントロール試料では、埋没材成分である Si, P が存在する反応層が認められたが、コーティング試料では、これらの反応層が減少していた。

7. 反応層の形成は、焼却条件 600°C において、鋳造体表層の硬さの差により、黒鉛、ジルコニアゾル、マグネシア、フェノールレジソおよびエチレングリコールを使用した試作コーティング試料が最も小さかった。

以上の結果から、マグネシアを主成分とするコーティング材を耐火模型に応用することによって、リン酸塩系埋没材を用いても、反応層の少ない純チタン鋳造体が製作可能であることが示唆された。

稿を終えるにあたり、ご懇篤なるご指導とご校閲を賜りました権田悦通教授に深甚の謝意を表します。また、本研究において種々ご教示いただいた大成歯科工業(株)久保文信社長、ご助言をいただきました大阪大学接合科学研究所松縄 朗教授、片山聖二助教授をはじめ研究員各位に厚くお礼申し上げます。さらに、終始ご指導、ご助言をいただきました小正 裕助教授に深く感謝の意を表します。また、本研究の遂行にあたりさまざまなご協力をいただきました柿本和俊助手をは

じめ歯科補綴学第一講座各位に厚くお礼申し上げます。最後に、ご協力くださいました大阪大学接合科学研究所 EPMA 室中塚敏郎研究支援推進員に感謝いたします。

なお本研究は、大阪大学接合科学研究所共同研究制度によって行った。

本論文の要旨の一部は第 101 回日本補綴歯科学会学術大会 (1999 年 5 月 21 日, 福岡) において発表した。

文 献

- 1) 三浦維四, 井田一夫編. チタンの歯科利用 163-212, 東京: クインテッセンス出版, 1988.
- 2) 小田 豊. チタンエイジ (Titanium age) の歯科材料. 歯科学報 99: 9-19, 1999.
- 3) 玉置幸道, 宮崎 隆. チタン鋳造の問題点. 補綴誌 42: 528-539, 1998.
- 4) Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S et al. Layered structure of cast titanium surface. Dent Mater J 8: 175-185, 1989.
- 5) 橋本弘一, 黒岩昭弘, 和田賢一ほか. チタン鋳造体表層の反応生成物について. 歯材器 11: 603-614, 1992.
- 6) Oda Y, Kudoh Y, Kawada E et al. Surface reaction between titanium castings and investments. Bull Tokyo Dent Coll 37: 129-136, 1996.
- 7) 宮川 修. チタン鋳造体の表面性状. 新潟歯学会誌 28: 73-74, 1998.
- 8) 小野内 真, 菊地久二, 沈 凌ほか. チタンの鋳造に関する研究—鋳造体の表面反応層と機械的性質について—. 日大歯学 69: 897-903, 1995.
- 9) 宮崎 隆. 高品質チタン鋳造体作製の鍵をにぎる鋳型材開発の動向について. 歯科技工 17: 985-1001, 1989.
- 10) 高橋純造. チタン鋳造用鋳型材の研究開発の動向. QDT 16: 328-330, 1991.
- 11) 小正 裕, 中村茂幸, 根住正博ほか. 熱膨張抑制埋没材を用いたチタン鋳造—第 2 報—練和液が表面反応層に与える影響—. 補綴誌 38: 303-314, 1994.
- 12) 中村茂幸, 小正 裕. 熱膨張抑制埋没材を用いたチタン鋳造—第 3 報—大粒子コロイダルシリカを練和液として用いた場合—. 補綴誌 38: 753-765, 1994.
- 13) Komasa Y, Moriguchi A, Asai M et al. Effect of impression material on surface reactive layer when casting pure titanium in phosphate investment. J Osaka Dent Univ 32: 47-57, 1998.
- 14) 三村博史, 宮川行男. チタン鋳造体の電気化学的腐食挙動—第 1 報—表面研磨の程度および溶液の種類の影響—. 歯材器 15: 283-295, 1996.
- 15) 佐藤和子, 吉居英一, 本郷敏雄ほか. チタン合金粒子からの組成金属の溶出と溶出物の生体作用. 歯材器 16: 122-127, 1997.
- 16) 森口 愛, 小正 裕, 柿本和俊ほか. リン酸塩系埋没材を用いた純チタン鋳造床—コーティング法による反応層の改善—. 補綴誌 43: 857-866, 1999.
- 17) 山口明良. 炭素含有複合耐火物 (I)—炭素含有複合耐火物の特性—. 金属 7 月号: 40-41, 1994.
- 18) 大川成剛. チタン鋳造用スピネル埋没材に関する研究—第 1 報

MgO-Al₂O₃-ZrO₂系の組成およびチタンとの反応性について. 歯材器 13: 253-259, 1994.

- 19) 宮崎 隆, 谷 由美子, 鈴木 暎ほか. カルシア (CaO) の歯科用鑄型材への適応に関する基礎的研究. 歯材器 6: 334-339, 1987.
- 20) 宮崎 隆, 谷 由美子, 玉置幸道ほか. カルシア系鑄型材を用いたチタン鑄造に関する研究. 歯材器 6: 437-440, 1987.
- 21) 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4報— マグネシア系埋没材を用いた純チタンおよびチタン合金の鑄造—. 歯材器誌 38: 460-467, 1981.
- 22) 小田 豊, 北村 隆, 時崎照彦ほか. 耐熱性酸化物鑄型とチタン鑄造体の表面反応. 歯材器 15(特別号 28): 48-49, 1996.
- 23) 小野内 真. チタン鑄造用埋没材の開発に関する研究—基材と

した粉末グラファイトの鑄造体反応層の抑制効果—. 日大歯学 72: 565-572, 1998.

- 24) 金谷 貢, 野村修一, 石岡 靖ほか. 窒化物系セラミックスの歯科鑄造への応用—第3報— 石膏系外埋没材を用いた場合のCo-Cr合金に対するコーティング材としての可能性. 補綴誌 34: 1235-1246, 1990.
- 25) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛ほか. 巻き込まれた埋没材との反応によってできるチタン鑄造体の内部欠陥. 歯材器 10: 393-403, 1991.

著者連絡先: 森口 愛

〒573-1121 大阪府枚方市楠葉花園町 8-1

TEL : 072-864-3074