

〔原著〕 松本歯学 12 : 366~373, 1986

key words : 鑄造 — 鑄型 — 埋没材

## リン酸塩系埋没材について (その5) 硬化時の反応熱と膨張について

伊藤充雄, 杉江玄嗣, 高橋重雄

松本歯科大学 歯科理工学教室 (主任 高橋重雄 教授)

Study of Phosphate Bonded Investment (Part 5)  
Relation between the setting expansion and heat of reaction

MICHIO ITO, GENJI SUGIE and SHIGEO TAKAHASHI

*Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College*

*(Chief : Prof. S. Takahashi)*

### Summary

Phosphate bonded investments produce heat of reaction upon setting. Setting expansion correlates with the heat of reaction. The heat of reaction and setting expansion vary considerably according to the thickness of the rings. The heat of reaction and setting expansion decrease as the thickness of the rings increases. In this work, we examined the relation between the heat of reaction and setting expansion of investment materials.

Results were as follows :

- 1) With a ring of stainless steel which absorbs the heat of reaction from the investment material, setting expansion is small.
- 2) The heat of reaction increases as the quantity of CERAVEST increases. However, setting expansion does not increase.
- 3) The heat of reaction and setting expansion increases as the quantity of CERAMIGOLD increases.
- 4) Setting expansion influences the time required for the setting. In a long period of time, setting expansion is small.
- 5) The above results indicate that there is a correlation between the heat of reaction and setting expansion.

緒 言

リン酸塩系埋没材は陶材焼付用合金からクラウンブリッジ用の Ni-Cr 系合金, Co-Cr 系合金の使用頻度が増加にともない数多くの製品が市販されるようになった。各製品は耐火材の粉末の粒形, 粒度分布および加熱性状にそれぞれ特徴がある<sup>1)</sup>。これらの埋没材で作製した鑄造体の鑄造精度は取り扱う方法や作業室内温度などの諸因子によって影響される<sup>2,3)</sup>。また, 埋没材の練和開始から加熱までの時間が鑄型の表面あらさ, 加熱膨張, 圧縮強さ, 鑄造精度に影響することが明らかにされてきた<sup>4)</sup>。

リン酸塩系埋没材は結合材であるマグネシアとリン酸アンモンが反応し, 発熱をともなって硬化が進行する。この反応熱による温度上昇は鑄造リングの肉厚に影響され, 練和した埋没材の硬化時膨張は埋没までの時間に影響されると考えられる。

本報はリン酸塩系埋没材の硬化時の発熱による温度上昇と硬化時膨張との関係について検討した。

材料と方法

実験に使用した埋没材はセラベスト (GC 社製 以下 GC と表示する。) 製造番号 251133, 付属液 070334, セラミゴールド (Whip Mix 社製 以下 WM と表示する。) 製造番号 1075311, 付属液 6911301 である。緩衝材はニューアスベストリボン (モリタ社製) を用いた。

1) 埋没材の練和方法

練和は Vac-u-Vester (Whip Mix 社製) を用いて埋没材 100 gr と付属液は GC の場合, 24cc および WM は 16cc を 30 秒間行った。

2) リングの肉厚と硬化時膨張および温度の測定

硬化時膨張はデジマチック (三豊社製) を用いて, リングの縦方向について測定した。発熱温度は 0.2 mm の熱電対 (オメガエンジニアリング社製) を用い, リング中央部で測定した。測定は 23°C, 湿度 50% の恒温室内にて行なった。測定に用いたリングはステンレス製の内径 30 mm, 高さ 40 mm とし, 肉厚を 1.5, 5, 10, 15 mm にそれぞれ変化させたものである。測定はそれぞれ 3 回行った。

3) リングの内径と硬化時膨張および温度の測定

リングの内径と硬化時膨張および発熱による温度上昇との関係はリングの高さ 40 mm, 肉厚 1.5 mm, 内径 30, 40, 50 mm とそれぞれに変化させ測定した。1 回の練和量は 250 gr とし, それぞれ 3 回測定を行なった。

4) 練和開始から埋没までの時間経過と硬化時膨張

練和開始から埋没までの時間経過と硬化時膨張との関係は練和開始から 90 秒, 120 秒, 150 秒, 180 秒, 240 秒とそれぞれ経過した順序に測定した。スパットから注入する方法は, バイブレーターを用いる方法とスプーンを用いる方法にて埋没して測定した。1 回の練和量は 250 gr とし, それぞれ 3 回測定した。

5) 鑄型壁面の組織観察

観察に用いた試験片は縦 10 mm, 横 10 mm, 厚さ 0.45 mm のシートワックス (GC 社製) を埋没し製作した。埋没後, 24 時間経過した鑄型は 800°C で 90 分加熱し, 室温まで炉冷した。鑄型のワックス面を X 線マイクロアナライザー JCSA-733 (日本電子社製) によって組成像を観察した。

結 果

1 リングの肉厚と硬化時膨張および温度との関係

リングの肉厚の違いにおける, 硬化時膨張と発熱による温度上昇を測定し, その測定値を分散分析した結果は表 1 に示す。その結果, 埋没材 GC の硬化時膨張はリング肉厚の違い以外は 1% の危険率で有意性が認められた。測定値は図 1 と 2 に示す。図 1 は GC の硬化時膨張である。この測定値は有意性が認められていないが結果を示す。リングの肉厚 1.5 mm では 1.7% の膨張量であり, 15 mm では 1.45% の硬化時膨張を示した。発熱による温

表 1: リングの肉厚と硬化時膨張および温度上昇についての分散分析結果

	硬化時膨張 寄与率		温度上昇 寄与率	
	(a)	(b)	(a)	(b)
A. リング肉厚	—	84.8**	97.9**	94.3**
e	100.0	15.2	2.1	5.7
T	100.0	100.0	100.0	100.0
	a: GC.	b: WM.	** 1% 危険率	

度上昇は1.5 mm の場合、56.7℃、5 mm では47℃、10 mm では44℃、15 mm では39.7℃であった。温度上昇はリングの肉厚が大きくなるにしたがって低くなっている。

図2は埋設材 WM の硬化時膨張と発熱による温度上昇の測定結果である。リング肉厚1.5 mm では硬化時膨張1.10%、温度上昇は52.3℃、5 mm では0.97%、46.7℃、10 mm では0.97%、43.7℃、15 mm では0.85%、42℃であった。リングの肉厚が大きくなるにしたがって硬化時膨張と発熱による温度上昇は少なくなっている。

2 硬化時膨張および温度に対するリングの内径の影響

リングの内径と硬化時膨張、埋設材の温度上昇について測定し、その測定値を分散分析した結果

は表2に示す。埋設材 GC の硬化時膨張はリングの内径の影響についての有意性が認められていないが、その他は危険率1%で有意性が認められている。その硬化時膨張は図3と4に示す。図3は埋設材 GC についての硬化時膨張を示す。リング

表2：リングの内径と硬化時膨張および温度上昇についての分散分析結果

要因	硬化時膨張 寄与率		温度上昇 寄与率	
	(a)	(b)	(a)	(b)
A・リング径	—	85.0**	99.1**	98.2**
e	100.0	15.0	0.9	1.8
T	100.0	100.0	100.0	100.0

a : GC, b : WM. \*\* : 1%危険率

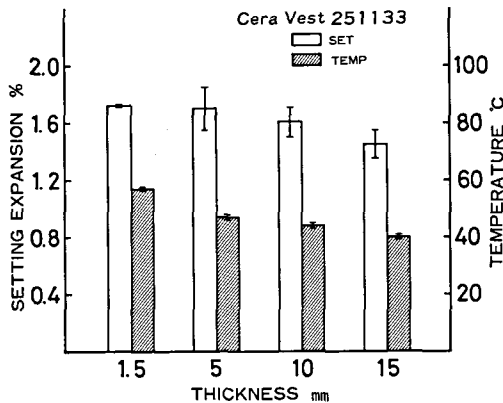


図1：リングの肉厚と硬化時膨張および温度上昇について（セラベスト）

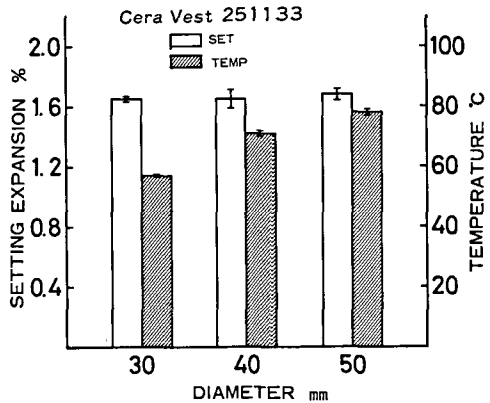


図3：リングの内径と硬化時膨張および温度上昇について（セラベスト）

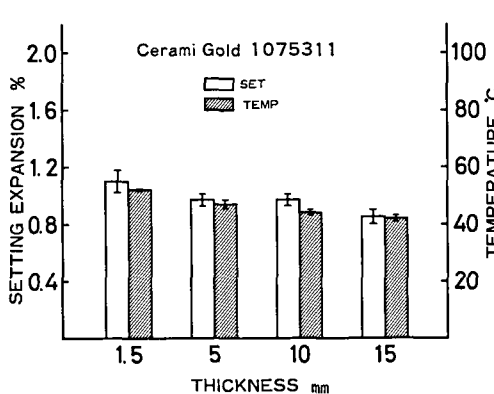


図2：リングの肉厚と硬化時膨張および温度上昇について（セラミゴールド）

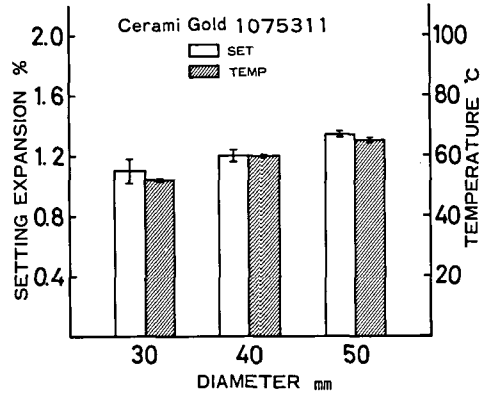


図4：リングの内径と硬化時膨張および温度上昇について（セラミゴールド）

の内径が変化しても硬化時膨張は約1.65%で差が認められなかった。しかし、埋没材の温度上昇は30 mm のリングの内径の場合、57℃、40 mm では

71℃、50 mm では78℃とリングの内径が大きくなるにしたがって高くなっている。

図4は埋没材WMの硬化時膨張を示す。30 mm のリングの内径の硬化時膨張は1.10%、埋没材の温度上昇は52℃、40 mm では1.20%、60℃、50 mm では1.34%、65℃であった。リングの内径が大きくなるにしたがって硬化時膨張と埋没材の温度上昇は大きくなっている。

表3：練和開始から埋没までの時間と硬化時膨張についての分散分析結果

要因	硬化時膨張寄与率	
	(a)	(b)
A・時間	—	57.9**
B・埋没方法	—	—
C・A × B	47.5**	—
e	52.5	42.1
T	100.0	100.0

a : GC. b : WM. \*\* : 1%危険率

3 硬化時膨張に対する練和開始から埋没までの時間経過および埋没方法の影響

硬化時膨張に対する練和開始から埋没までの時間と埋没方法の影響について検討し、その測定値を分散分析した。結果は表3に示す。埋没材GCでは時間経過と埋没方法の交互作用が1%の危険率で有意性が認められている。埋没材WMでは時間経過の影響が危険率1%で有意性が認められた。図5は埋没材GCの硬化時膨張を示す。パイプレーターを用いた場合、練和開始から240秒経過した硬化時膨張は90秒後よりも約0.2%大きくなっている。しかし、スプーンを用いた場合、硬化時膨張は逆に約0.4%小さくなっている。図6は埋没材WMの硬化時膨張を示す。埋没方法による差は分散分析の結果から明らかなように認められていない。しかしながら、練和開始から埋没までの時間は硬化時膨張に影響しており、90秒後に埋没した硬化時膨張は約0.75%、240秒後では約0.55%と小さくなっている。また、埋没材の温度上昇はGC、WMともに練和開始からの時間が長く経過するほど低くなっていた。

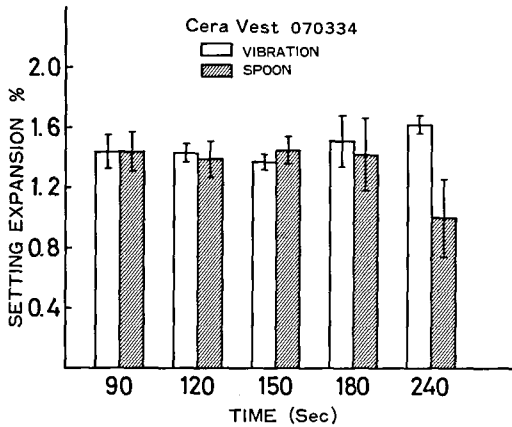


図5：練和開始から埋没までの時間と硬化時膨張との関係について（セラベスト）

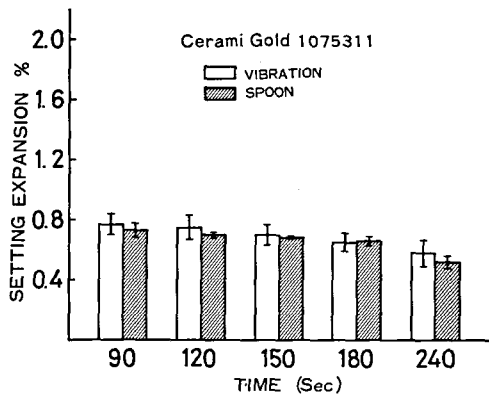


図6：練和開始から埋没までの時間と硬化時膨張との関係について（セラミゴールド）

4. 鋳型壁面の組織観察

図7は埋没材GCの鋳型壁面の組成像である。この図にみられるように組織bはaとcに比較してわずかに平滑な壁面が得られている。図8は埋没材WMの組織観察結果である。もっとも平滑な壁面はbであり、ついでa、cの順序であった。図9と10は埋没材GCの練和開始から90秒後に埋没した場合と、240秒後に埋没した場合の壁面の組織と面分析の結果である。パイプレーターを用いて埋没した240秒後の結晶は、90秒後と比較して微細に分布している。スプーンを用いたときの練和開始から330秒経過した組織の結晶は、図11に示すように微細に分布している。埋没材WMはパイプレーター法とスプーン法との間に差が認められなかった。

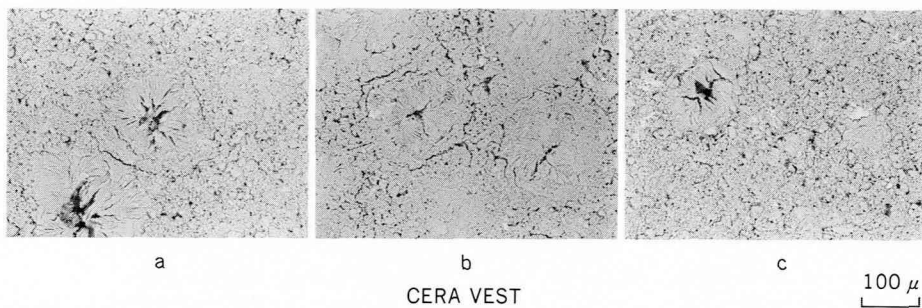


図7：GCの铸型壁面の組織  
 a：リングの内径30 mm, 肉厚1.5mm  
 b：リングの内径30 mm, 肉厚15 mm  
 c：リングの内径50 mm, 肉厚1.5mm

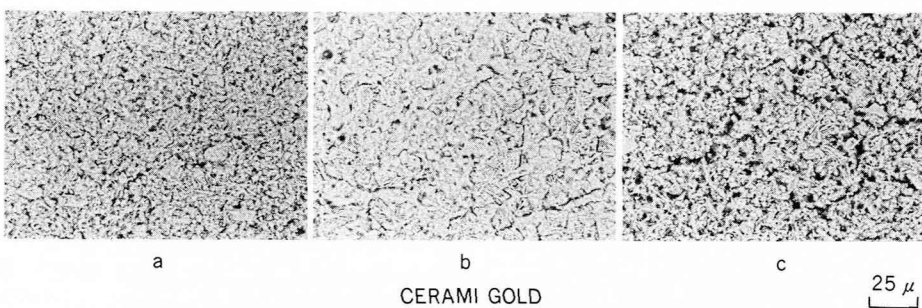


図8：WMの铸型壁面の組織  
 a：リングの内径30 mm, 肉厚1.5mm  
 b：リングの内径50 mm, 肉厚15 mm  
 c：リングの内径50 mm, 肉厚1.5mm

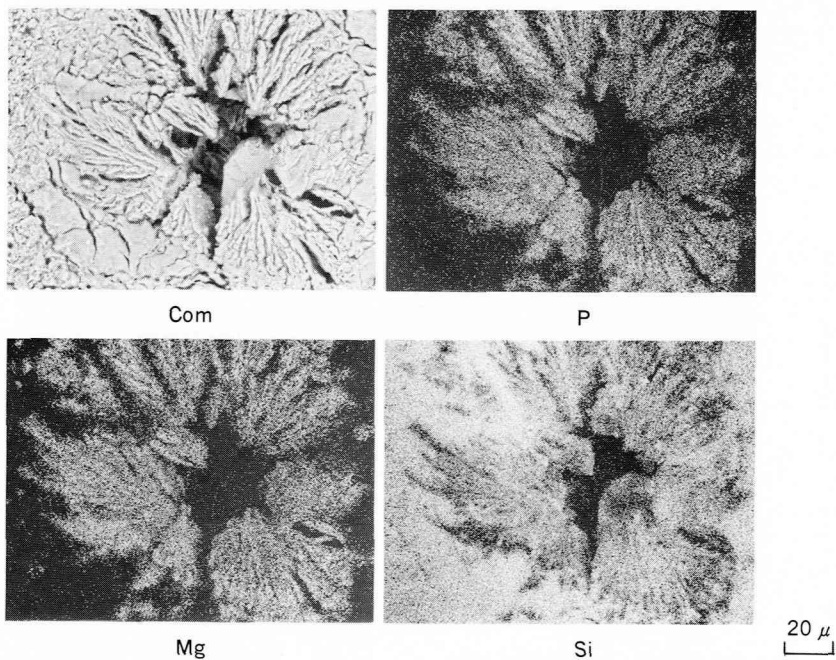


図9：GCの練和開始から90秒後にバイブレーターを用いて埋没した壁面の組織

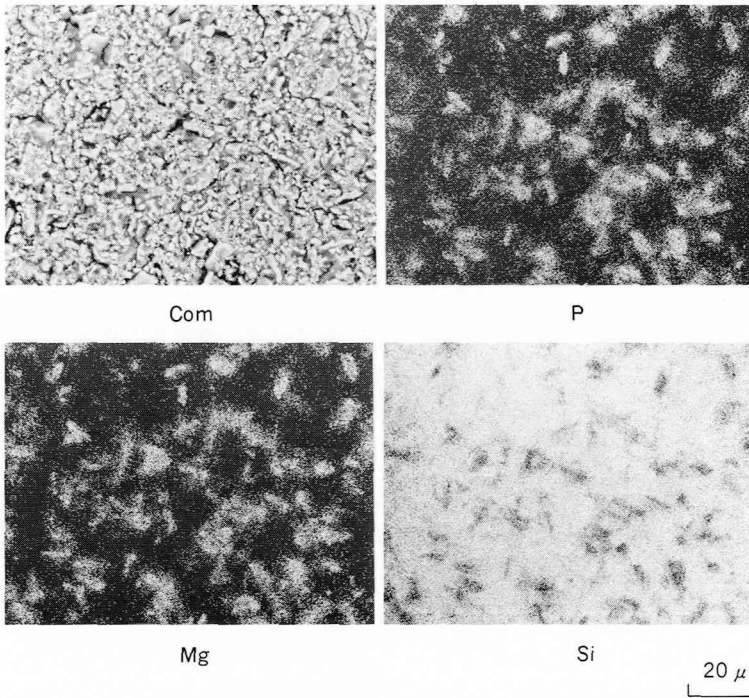


図10：G Cの練和開始から240秒後にパイプレーターを用いて埋没した壁面の組織

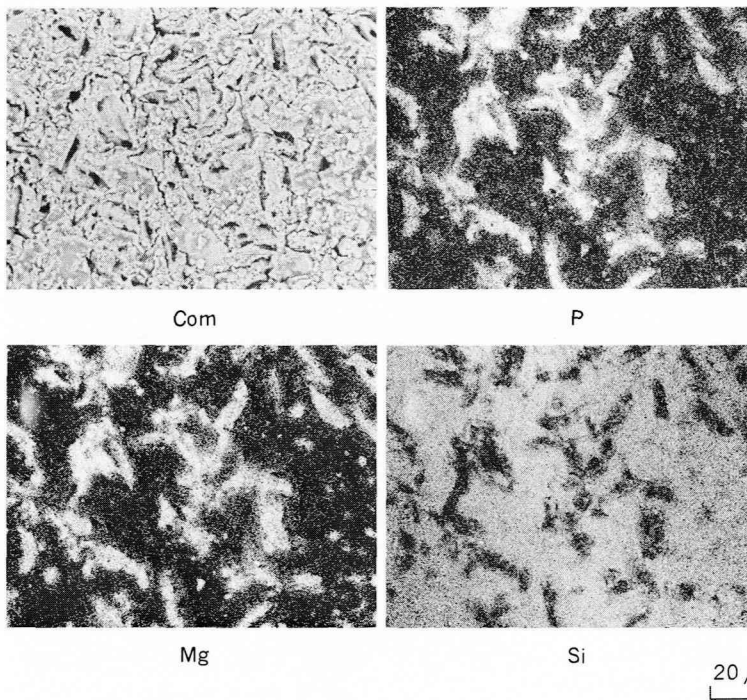


図11：G Cの練和開始から330秒後にスプーンを用いて埋没した壁面の組織

## 考 察

リン酸塩系埋没材は硬化時に発熱を生じる。この発熱をリングによって吸収した場合、硬化時膨張に対する影響を検討した。その結果、リングの肉厚が大きくなるほど埋没材の温度上昇は低くなり、硬化時膨張も少なくなった。この原因は発熱による結晶の形態や成長に差が生じるためと考えられる。また、結晶の成長とコロイダルシリカのゲル化の時期が硬化時膨張に影響するものと考えられる。コロイダルシリカのゲル化は脱水を行なうか、pH値を変化させることによって生じる<sup>5)</sup>。埋没材とコロイダルシリカを練和した場合、中性からアルカリ側に移動し、硬化が終了する。

組織はゲル化が結合材の反応初期に生じた場合と後半に生じた場合とでは異なると考えられる。ゆっくり硬化が進行しているときの初期にゲル化が生じた場合、組織は平滑となり、図8のbのように結晶の孤立した状態が認められている。ゲル化した軟らかいシリカが結晶を取り囲むような状態の場合、結晶の成長は寸法変化を効率よく伝播することが出来ないと考えられる。しかし、ゲル化したシリカと耐火材、結晶が無秩序に分布すれば結晶の成長によって硬化時膨張は効率よく得られると考えられる。

埋没材の量と硬化時膨張及び発熱による温度上昇との関係は、リングの内径を種々変化させ検討した。その結果、埋没材 GC はリングの内径が大きくなって埋没材の使用量が増加しても、硬化時膨

張は約1.65%の一定値を示していた。この場合の温度はリングの内径30 mmでは約57℃、リングの内径50 mmでは約78℃であった。埋没材 WM におけるリングの内径50 mmの硬化時膨張は30 mmより約0.25%、温度上昇では約13℃大きく生じていた。本実験における埋没材 GC および WM の硬化時膨張と温度の関係をまとめてみると、埋没材 GC の硬化時発熱による温度上昇が50℃までは硬化時膨張は増加しているが、50℃以上の温度上昇では硬化時膨張は増加しなかった。埋没材 WM は図12に示すように硬化時発熱による温度上昇が高くなるほど硬化時膨張も大きくなり、温度と硬化時膨張の相関係数は0.93で両者の関係は  $Y$  (硬化時膨張) =  $0.023X$  (温度) -  $0.142$  で示されている。埋没材 GC と WM の差は、混液比、結合材の量、耐火材の粒度や粒形などによるものと考えられる。

練和開始から埋没までの時間と硬化時膨張との関係および埋没方法との関係について検討した。埋没材 WM は、バイブレーター法、スプーン法ともに、練和開始から埋没までの時間が長いほど硬化時膨張は小さくなっている。埋没材 GC の硬化時膨張はスプーンで埋没したとき、練和開始から埋没までの時間が長いほど小さくなる。しかし、バイブレーターを用いたときの硬化時膨張は練和開始から240秒後に大きく生じた。この原因は、バイブレーター法における振動で埋没材の流動性に富んだ部分が先に casting ring に注入され、後には流動性の悪い埋没材、つまり混液比の小さい埋没材が埋没されることによると考えられる。また、練和開始から240秒後の埋没材の結晶は微細な形で分布しているのが認められており、この結晶の成長状態も硬化時膨張に影響している。これらの現象は、混液比の大きい埋没材 GC が混液比の小さい埋没材 WM よりも影響が強く表われている。スプーンを用いた埋没材 GC の練和開始から330秒経過した結晶は、微細に分布している。しかしながら、硬化時膨張は大きく発現しなかった。これは硬化がかなり進行しており、結晶と耐火材の間に空隙が多く生じたり、結晶は埋没後あまり成長しなかったためと考えられる。以上の結果は、数多くの casting ring を一度に埋没すると硬化時膨張に差が生じることを示唆している。一定の casting 精度を得るためには、1回に埋没する casting ring

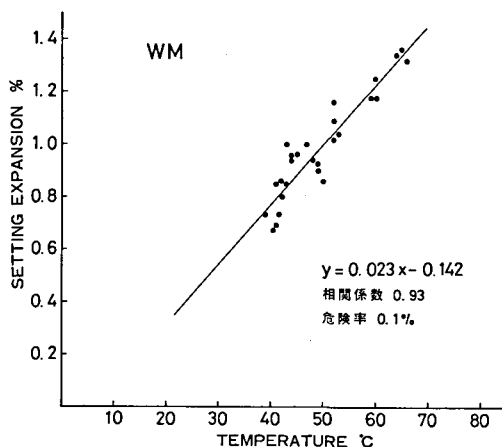


図12: WMの硬化時膨張と温度上昇について

の個数を限定すべきである。

### 結 論

リン酸塩系埋没材は硬化時に発熱を生じる。この発熱温度と硬化時膨張とは相関関係がある。リングの肉厚を増大させると発熱による温度上昇は少なくなり、硬化時膨張に影響する。また、練和開始から埋没泥を注入するまでの時間が硬化時膨張におよぼす影響について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 硬化時膨張は鑄造リングの肉厚を増大し、発熱温度を低下させることによって減少した。
- 2) 埋没材セラベストは、練和量が多くなると発熱による温度は高くなるが、硬化時膨張は大きくならなかった。
- 3) 埋没材セラミゴールドは、練和量が多くなると発熱による温度は高くなり、硬化時膨張も大きくなった。

4) 硬化時膨張は練和開始から埋没泥を注入するまでの時間が長くなるにしたがって減少した。

5) 埋没材の硬化時発熱と膨張は高い相関がある。

### 文 献

- 1) 井田一夫, 都賀谷紀宏, 橋本弘一, 中島 裕, 吉田隆一, 宮坂 平, 岡村弘行, 高橋重雄, 伊藤充雄, 杉江玄嗣, 洞沢功子(1983)高温鑄造用埋没材をテストする。DE, 67: 18-33.
- 2) 川原春幸(1979)歯科用コバルト, クロム合金鑄造法。132-139. 医歯薬出版, 東京.
- 3) 伊藤充雄, 石井和生, 永沢栄, 高橋重雄(1985)リン酸塩系埋没材(その4)作業室内温度と硬化時膨張との関係。松本歯学, 11: 201-207.
- 4) 伊藤充雄, 永沢栄, 宮沢てる子(1981)リン酸塩埋没材 鑄型の加熱開始時間の影響について。歯理工誌, 22: 202-212.
- 5) 日本鑄物協会編(1973)精密鑄造法。27-33, 日刊工業新聞社, 東京.