

〔原著〕 松本歯学 12 : 211~218, 1986

Key words : リン酸塩系埋没材 — 耐火材 — 熱膨張 — 加圧硬化 — 安定性

リン酸塩系埋没材と、耐火材の熱膨張に関する研究

永沢 栄

松本歯科大学 歯科理工学教室 (主任 高橋重雄 教授)

Studies on the Thermal Expansion of the Phosphate Bonded Investment and their Refractory

SAKAE NAGASAWA

*Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College
(Chief : Prof. S. Takahashi)*

Summary

Phosphate bonded investments are generally used in the casting of high fusing alloys, but they have some uncertain factors in their thermal expansion and setting expansion.

This report described the thermal expansion of two pressed and setted commercial investments, Ceravest and Cerami Gold, and their refractory by pressing them during setting.

Results were as follows ;

1. The thermal expansion of phosphate bonded investments was increased by pressure, or prevention of setting expansion at the setting time.
2. This increase of thermal expansion was caused by the orientated structure of refractory particles and the release of stress.
3. Investments and their consolidated refractory were enlarged by cyclical heating.
4. Specimens of quartz and cristobalite show anisotropic thermal expansion in direction of crystal axis.
5. In investments containing coarse and spherical refractory grains, the thermal expansion was unaffected by pressing during the setting.

結 言

歯科鑄造において、コバルト-クロム合金、ニッケル-クロム合金、陶材焼付け用合金など高熔融点

合金が、近年多く使用されるようになった。これに伴い高温用埋没材の使用も増大し、一般化してきた。現在、高温用埋没材にはリン酸塩を結合材とする埋没材が多く使用されているが、この埋没材には、各ロット間における品質の変動、短い埋没操作時間、大きな鑄型強度、硬化膨張、熱膨張

(1986年7月16日受理)

に対する練和条件の影響等、いくつかの問題点が上げられている。とくに、埋没材の硬化膨張および熱膨張の変動は、鑄造体の精度に大きな影響を及ぼす。したがって、これ等の制御は鑄造精度の安定化にとって重要である。

著者等は、石こう系埋没材の硬化時膨張および加熱時膨張に対する力学的解析¹⁾において、硬化時膨張を抑制した場合、熱膨張が増大する可能性を指摘した。この熱膨張の増大は、石こう系埋没材のみの現象ではなく、リン酸塩系埋没材においても存在するものと考えられる。また、この現象の解明により、熱膨張の安定性を向上させ得る可能性がある。

本報は、リン酸塩系埋没材を圧力下において硬化させ、その熱膨張を測定し、加圧力の増大に伴って熱膨張が増加する事を確認した。さらに、熱膨張が増加する原因をさぐるべく、耐火材の熱膨張を測定し、3の知見を得たので発表する。

材料と方法

1. 実験材料

実験に使用した埋没材は、セラベスト埋没材(大成歯科工業社製)と、セラミゴールド埋没材(ウィップミックス社製)を選択した。

耐火材は、セラベスト埋没材の原材料である石英ならびにクリストパライト粉末と、セラミゴールド埋没材中より抽出した耐火材を使用した。耐火材の抽出は、180メッシュのふるいにより、125 μ 以上の粒子を採り出し、水洗、乾燥して行った。なお、この抽出した粒子は、X線回析の結果、全て石英であると判明した。

2. 試験片の作製

埋没材の練和は、指定の標準混液比(セラベスト埋没材 L/P=0.24, セラミゴールド埋没材 L/P=0.16)で、Vacu-vest 真空埋没機(ウィップミックス社製)により行った。試験片は、練和した埋没材を、パイプレーター上において割型に注入し、図1に示した定荷重圧縮試験機により、39, 53, 106, 141kg/cm²の圧力を加えて硬化させた。なお、練和ならびに試験片の作製は、23℃、湿度50%の恒温室内において行った。

耐火材の試験片作製は、JIS, T6601によって、各耐火材の標準混水比をセラベスト埋没材に使用されている石英0.28, 同クリストパライト0.285と

決定した後、前記埋没材と同様に、真空練和を行い、恒温室内において、乾燥凝固させ、ナイフによって所定の寸法に整形して行った。加圧試験片は、フラスコプレスによって、2849Kg/cm²の圧力を加えた後、加圧軸方向と加圧軸に垂直方向とにナイフを使って整形した。

3. 熱膨張の測定

埋没材、ならびに耐火材の熱膨張の測定は、図2に示した理学社製縦型熱膨張計を使用し、練和開始後24時間後に行った。なお、測定荷重は10.1g/cm²、昇温速度は5℃/分、測定回数は、各加圧条件毎に3回とした。

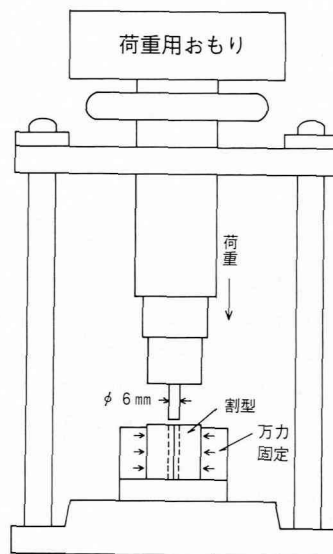


図1：定荷重試験機を使用した加圧硬化器具

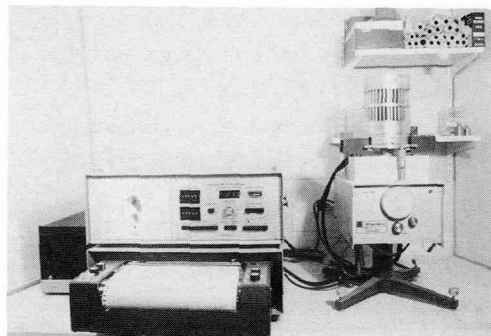


図2：熱膨張計

結 果

1. 圧力下において硬化させた埋没材の熱膨張

図3はセラベスト埋没材硬化時に、38.9, 53.0, 106.0, 141.0kg/cm²の圧力を加えた試料と、無加圧の試料の熱膨張曲線である。加圧力の増加に伴い、熱膨張も増大し、141.0kg/cm²加圧時においては、2.49%(800℃)と、無加圧時の0.88%(800℃)の3倍に達した。

図4はセラミゴールド埋没材の硬化時に、圧力を加えなかった場合と、141.0kg/cm²の圧力を加えた場合の熱膨張曲線である。無加圧時は1.36%

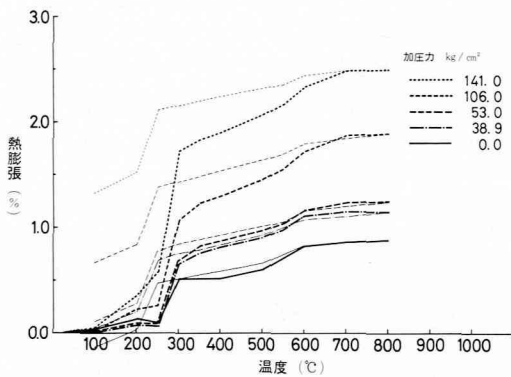


図3：セラベスト埋没材の熱膨張曲線

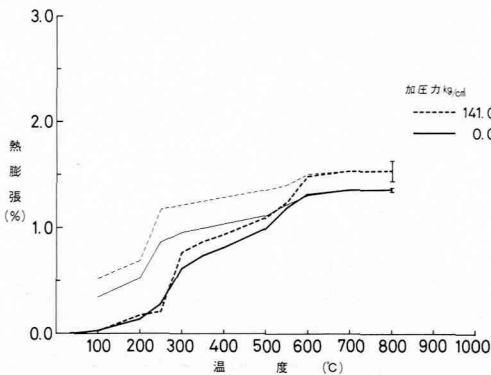


図4：セラミゴールド埋没材の熱膨張曲線

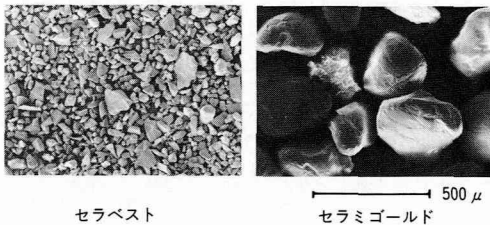


図5：埋没材より抽出した耐火材粒子の形状

(800℃), 141.0kg/cm²加圧時は1.54%(800℃)と圧力によって熱膨張が増大する。しかしながら、その差はわずか0.18%にすぎない。セラベスト埋没材の同条件における差1.61%と比べ、セラミゴールド埋没材の硬化時加圧による影響は、約1/9である。

2. 耐火材の形状と熱膨張

図5はセラベスト、セラミゴールド両埋没材を

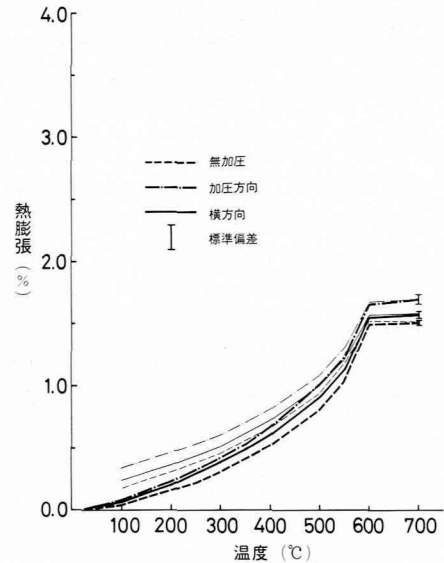


図6：石英粉末凝集体の熱膨張曲線

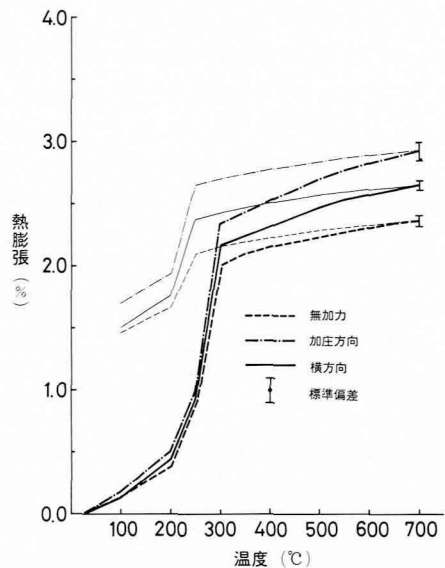


図7：クリストパライト粉末凝集体の熱膨張曲線

水洗し、採り出した耐火材粒子である。セラベスト埋没材中の耐火材は、粒径も小さく、かつ形状が不定形で、尖鋭である。これに対してセラミゴールド埋没材中の耐火材は、粒径が大きく、ほぼ一定の大きさであり、形状も球形に近いものである。

図6は、セラベスト埋没材に使用されている石英の熱膨張曲線である。無加圧の場合、1.52% (700℃)、2840kg/cm²加圧時では、1.69% (700℃) であり、膨張値の差は0.17% (700℃) であった。また、加圧試料の横方向（加圧方向に対して直角方向）の膨張値は、加圧方向とは異なり、無加圧時の熱膨張に近似し、1.57% (700℃) であった。

図7は、セラベスト埋没材に使用されているクリストパライトの熱膨張曲線である。無加圧時の熱膨張は、2.37% (700℃)、2840kg/cm²加圧時においては、2.93% (700℃) であり、その差は、石英粉末よりも大きく0.56% であった。また、クリストパライトにおいても石英同様、加圧試料には熱膨張の異方性が表れ、加圧力に垂直方向の熱膨張は、2.65% (700℃) と、無加圧時の膨張値と、加圧方向における熱膨張値のほぼ中間値となった。なお両耐火材共、無加圧時には異方性が存在しないことは確認した。

考 察

リン酸塩系埋没材の硬化時に、圧力が加えられると、その熱膨張が増大する現象は、図3、4に示したごとく確認された。とくにセラベスト埋没材は、141.0kg/cm²加圧硬化時に、2.49% (800℃) と非常に大きな熱膨張を示した。歯科用埋没材において、一般的に考えられている耐火材の熱膨張は、図8²⁾に示したごとく、700℃でクリストパライト約1.9%、石英約1.4%と、本実験の測定値より小さい。さらにこの値は、図6、7に示した耐火材100%（無加圧時）の、700℃における熱膨張、クリストパライト2.37%、石英1.52%よりも大きい。このように大きな熱膨張は、結合材であるリン酸塩が熱収縮することを考慮すると、不合理である。

耐火材の熱膨張に関しては、図8以外に、図9³⁾（石英）、10⁴⁾（クリストパライト）とする報告がある。これらは、X線回析により得られた結果である。両図共、結晶の軸に対する方向によって熱膨張値が異なり、石英では、結晶軸方向で0.97%

(700℃)、垂直方向で1.74% (700℃)、クリストパライトでは、結晶軸方向で3.46% (550℃)、垂直方向で1.59% (550℃) となっている。著者は、水晶（石英）を結晶軸に平行と、垂直方向とに切断し、試験片を作成し、熱膨張を測定した。その結果は、図11に示したごとく、結晶軸方向で0.95% (700℃)、垂直方向で1.71% (700℃) の熱膨張を示し図9と一致した。

埋没材に使用されている耐火材は、単結晶ではなく、粉末である。したがって、耐火材粉末粒子が、完全にランダムな結晶軸方向を持って分布しているならば、結晶軸に平行な方向は1方向、垂直な方向は2方向であることから、石英では、1.48% (700℃) の、クリストパライトでは、2.18% (550℃) の熱膨張が算定される。この値は、図6、7における無加圧時の各耐火材の熱膨張値とほぼ一致する。

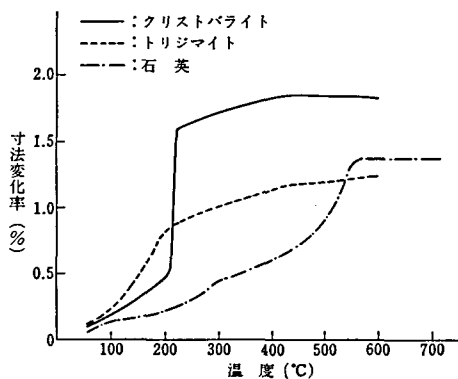


図8：シリカの膨張曲線²⁾

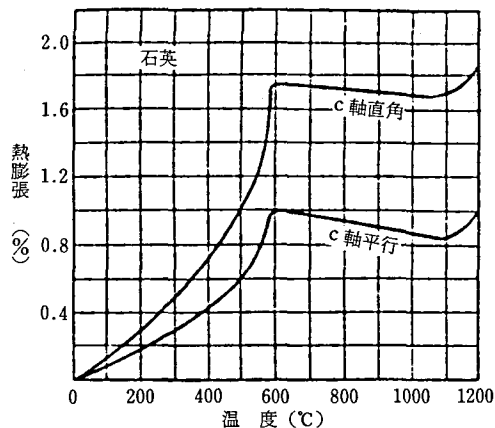


図9：X線回析より得られた石英の熱膨張曲線³⁾

また図9, 10は, 石英あるいは, クリストパライトの粒子が, ある一定の方向に結晶軸を配向⁵⁾させるならば, 粉末凝集体の熱膨張が石英で0.97~1.74% (700℃), クリストパライトで1.54~3.46% (550℃) の間の値を取り得ることをも示している。したがって, 図8は正確にはシリカ粉末の熱膨張曲線とすべきであろう。また, 図8と, 図6, 7とにおける, 熱膨張値の違いは, 粒子が完全にはランダムに分布していないために生じたと思われる。さらに, 加圧凝集した耐火材の熱膨張の異方性は, 圧力によって粒子に配向が生じた結果と考えられる⁵⁾。

しかし, 図6, 7には, 結晶の配向現象のみにては理解できない点も存在する。結晶を配向させた場合, ある一定の方向では, 熱膨張は増大する,

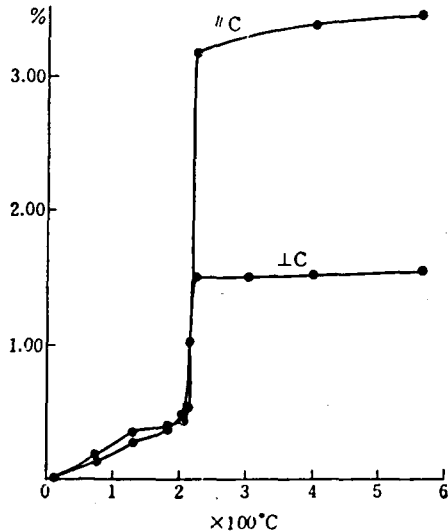


図10: X線回折より得られたクリストパライトの熱膨張曲線⁴⁾
(Cは結晶軸方向, ⊥Cは結晶軸に垂直方向)

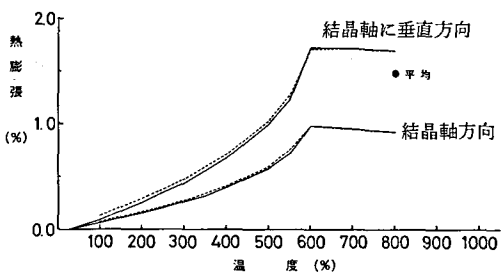


図11: 水晶の熱膨張曲線

しかしその方向に垂直な方向では減少しなければならない。図6, 7では, 加圧力と垂直方向においても, 無加圧時に対して増大している。したがって, 耐火材の加圧凝集体に何らかの配向構造が存在することは, 熱膨張の異方性により明らかであるとしても, 熱膨張の増大には別の要因が大きく関係していると思われる。その要因には, 耐火材粒子間のすべりと, 粒子自身のひび割れが上られる。

粒子間のすべりによる熱膨張の増大は, 多結晶物質の熱成長⁶⁾として知られている。図12はクリストパライト粉末凝集体(無加圧)のくりかえし加熱による, 寸法変化の測定結果である。

室温から, クリストパライトの変態点温度より高い, 350℃までのくりかえし加熱によって, 2.16% (1回目) から3.43% (11回目) までの寸法変化を示した。12回目以後は, 熱サイクルの高温側温度を700℃としてみた。その結果, 少なくなってきた熱成長による増大が大きくなり, 700℃において3.96% (14回目) の寸法変化を示した。700℃において, 寸法変化3.96%と云う値は, クリストパライトの結晶が完全に軸方向に配向したとしても得られない。また高温側温度を350℃から700℃に上昇させることによって熱成長量が増大したことをも考慮するならば, クリストパライ

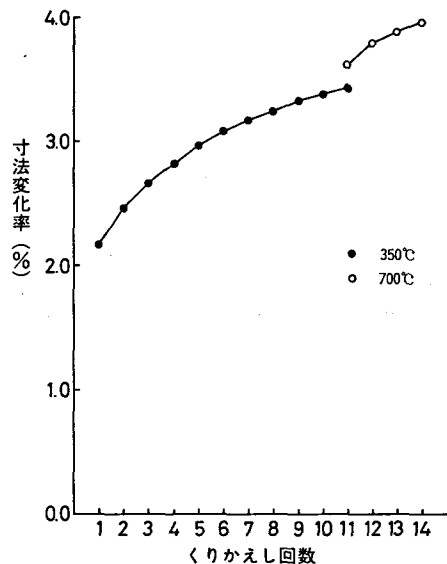


図12: くりかえし加熱によるクリストパライト凝集体の熱成長

ト粉末の凝集体は、1回目の加熱時に、すでに粒子間のすべり（粒子間の塑性変形）により熱膨張が増大していることになる。

しかし、このようなくりかえし加熱による寸法変化の増大は、粒子間のすべりのみならず、渡辺⁷⁾が報告しているように、耐火材粒子自体にひび割れが生じた場合にも生ずる。

著者は、クリストバライト粉末凝集体を、電気炉内において700℃まで2回加熱した後、粒子の破壊がおきないように凝集体を注意深く粉碎し、水にて練和、再凝集した試料の熱膨張を測定した。図13は、その結果を示したものである。

図12において、熱成長量は、加熱のくりかえし回数が増えるに伴って減少している。従って、もしくりかえし加熱による熱成長が、粒子自身のひび割れによるものであるならば、再凝集した試料の熱膨張は、初回の熱膨張よりも少ないものと予想される。

しかし、再凝集した試料の熱膨張は、2.53%（700℃）と、初回の2.37%（700℃）よりさらに増大している。この結果は、熱成長の原因が、再凝集によって蘇生される種類のものであり、図12に示した寸法変化の増大が、粒子間のすべり現象によっていることを、明確に示している。したがって、加圧凝集した耐火材の、大きな熱膨張とその異方性は、圧力による配向構造の発生と、凝集力

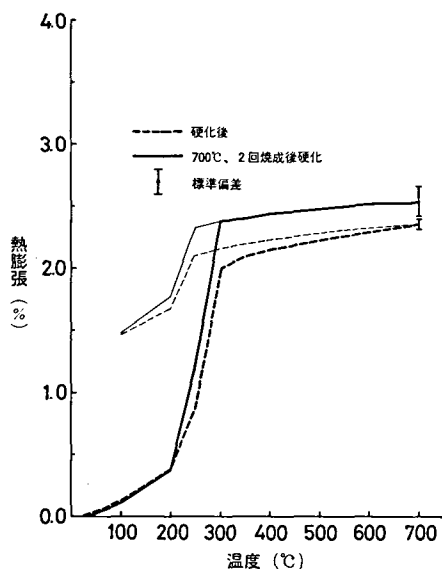


図13：クリストバライト再凝集体の熱膨張曲線

の開放をも含めた粒子間のすべり現象とに起因している。

また、このように考えると熱膨張の実測値は、図9, 10から算出した耐火粉末の熱膨張値よりも、大きくなるはずであり、図6, 7の無加圧時の測定結果と一致する。

なお、石こう系埋没材のくりかえし加熱による寸法変化は、すでに長谷川等⁸⁾によって測定されており、石英埋没材ではくりかえし加熱による熱膨張の変化は少なく、クリストバライト埋没材においては大きいと報告されている。クリストバライトの結晶軸による熱膨張の異方性が、石英の異方性より大きいことを考慮すれば、粒子間のすべりはクリストバライトの方が大きくなり、長谷川等の報告も良く理解できる。

以上の考察より、図3, 4に示した、埋没材の大きな熱膨張は、加圧による耐火材粒子の配向と、粒子間、ならびに粒子と結合材間のすべり現象を考えると、不合理なものではないことが判明した。ところで、加圧硬化による熱膨張値の増大は、セラミゴールド埋没材においては、セラベスト埋没材の1/9と少ないものであった。そこで同様なリン酸塩系埋没材でありながら両埋没材間に大きな差が生じた原因について検討を考える。

セラベスト、セラミゴールド両埋没材間には、耐火材粒子の形状、粒度分布、および、石英とクリストバライトの配合比、等の違いが認められた。

この内、耐火材粒子の形状ならびに粒度分布は、結合材の量や混液比に大きな影響^{7,9)}を与え重要なものである。なお、セラミゴールド埋没材の粒度分布については、太田等¹⁰⁾の報告があり50μ以

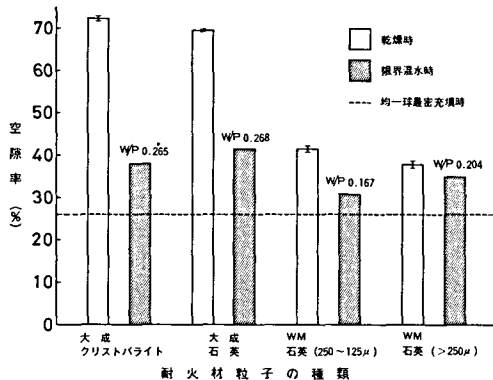


図14：耐火材粉末の空隙率

上58% (重量%)とされているが、そのほとんどが 125μ 以上の球状石英であった。

耐火材粒子の形状ならびにその粒径は、図5に示したごとく、両没材において大きく異なっている。粒子形状の違いは、その配向性や、粒子間におけるすべり、あるいは粒子と結合材間におけるすべりに影響を及ぼす。セラベスト埋没材中の耐火材粒子は、尖鋭であり、硬化時に圧力を加えると容易に配向が生じる可能性がある。これに対して、セラミゴールド埋没材中の耐火材(石英)粒子は球状に近いものであり、加圧により配向を生じさせ難い。したがって、セラベスト埋没材では、硬化時の加圧によって耐火材粒子に配向が生じ熱膨張が変化するが、セラミゴールド埋没材においては、配向自身が生じないために熱膨張の変化が少ないものと考えられる。

さらに、尖鋭、不定形な耐火材粒子は、石英とクリストパライトの熱膨張の違い、あるいは結晶軸方向の違いによる熱膨張の異方性により粒子間にすべりが生じた場合、角と角との接触によって、粒子間の間隙が増大され易い。また、収縮する結合材と、膨張する耐火材粒子との間の間隙も、同様に拡大され易い。これに対して、球形に近い耐火材粒子においては、すべりが生じたとしても、角によってひっかかることがなく粒子間の間隙を拡大するような力は生じ難い。もちろん耐火材粒子と結合材間のすべりについても同様なことが言える。したがって、耐火材粒子間、あるいは粒子と結合材間のすべりという点から考えても、セラベスト埋没材は、セラミゴールド埋没材より加圧硬化による影響を受け易いと考えられる。

粒径の違いは、空隙率に影響をおよぼす¹¹⁾。同一形状の粒子においても、粒子の大きさにより粉体の空隙率は大きく変化する。図14は、セラミゴールド埋没材に使用されている大きな粒子(石英)と、セラベスト埋没材に使用されている石英、ならびにクリストパライト粒子粉体の空隙率を比較したものである。

乾燥した耐火材の空隙率は、100gの粉末がしめる体積をメスシリンダーにて、5回測定し、石英、クリストパライトの密度を 2.65 、 2.31g/cm^3 として求めた。なおメスシリンダー内には、落下距離を同一とするためにロートを通して、各粒子を落下させた。また練和物の場合には、練和に要する

限界混水量より算出した。この結果、セラミゴールド埋没材に使用されている石英粒子($250\sim 125\mu$)は、練和時の空隙率が約30%と均一球最密充填時の空隙率25.4%に近い値を示した。一方、セラベストに使用されている石英ならびにクリストパライト粉末は、約40%とセラミゴールド粒子より約10%大きな空隙率を示した。乾燥粉体における空隙率は、クリストパライト粉末が約72%、石英粉末が約69%、セラミゴールド粒子($250\sim 125\mu$)が約42%、同粒子($>250\mu$)が約38%と、より極端な差が生じた。この結果は、セラミゴールド埋没材においては、大きな粒子が入っていることにより、無加圧時にすでに最密充填に近い状態であることを示唆しており、加圧によって充填密度があまり変化しないにもかかわらず、セラベスト埋没材では、加圧によって、その充填密度が増大することを意味している。埋没材の充填密度が大きくなれば、空隙の減少に伴い耐火材の体積分率は上昇し、埋没材の熱膨張も増大する。

結 論

リン酸塩系埋没材2種類(セラベスト、セラミゴールド)、ならびに同埋没材に使われている耐火材を圧力下において硬化させ、熱膨張を測定した結果以下の結論に達した。

1. リン酸塩系埋没材は、硬化時に膨張が抑制されるか、圧力が加えられた場合、その熱膨張は増大する。

2. この熱膨張の増大は、耐火材粒子に配向構造が生じること、あるいは、硬化時応力の開放をも含めた、耐火材粒子間のすべり、ならびに耐火材粒子と結合材間のすべりに起因している。

3. 埋没材ならびに耐火材粉末の凝集体は、くりかえし加熱によって熱成長する。

4. 耐火材粒子には、その結晶軸の方向によって、熱膨張の大きな異方性が存在する。(石英:結晶軸方向0.97%(700℃)、同軸に垂直方向1.74%(700℃)、クリストパライト:結晶軸方向3.46%(550℃)、同軸に垂直方向1.54%(550℃))

5. 耐火材粒子の形状を球状とし、最密充填に近くなるよう粒度分布を調整した場合、埋没材の熱膨張は、硬化時の加圧による影響を受難い。

稿を終るに当たり、耐火材の試料を御提供いただいた

た，大成歯科工業，生内良夫氏に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) 永沢栄，宮沢てる子，中西哲夫，高橋重雄(1979) 埋没材の硬化時膨脹および加熱膨脹に対する力学的解析。松本歯学，5：213～222.
- 2) 歯科理工学会編(1982) 歯科理工学，197. 医歯薬出版，東京.
- 3) 窯業協会誌 臨時増刊，72 (11-2)：51.
- 4) 窯業協会編(1971) 窯業工学ハンドブック，323. 技報堂，東京.
- 5) 土壌物理学研究会編(1979) 土の物理学，76. 森北出版，東京.
- 6) ヴァン・ブラック(1971) 材料科学要論，361～363. アグネ，東京.
- 7) 渡辺三雄(1968) リン酸塩を結合材とする鑄造用埋没材に関する研究，第一報，ケイ砂粒度と加熱膨脹との関係，日歯材会誌，18：12～15.
- 8) 長谷川二郎，太田克子，成田洋之(1977) 市販埋没材の寸法変化について，愛院大歯誌，5：54～59.
- 9) 宗近日出男(1966) 歯科における精密鑄造用埋没材の新しい組成に関する研究，歯材器誌，15：1～14.
- 10) 太田克子，成田洋之，沢田武仁，沢田康仁，長谷川二郎(1969) 各種埋没材の理工学的検討，愛院大歯誌，7：138～148.
- 11) 久保輝一郎，水渡英二，中川有三，早川宗八郎(1962) 粉体理論と応用，214. 丸善，東京.