

〔原著〕 松本歯学 11；201～207, 1985

Key words : 鑄造 — 鑄型 — 埋没

リン酸塩系埋没材について (その4) 作業室内温度と硬化時膨張との関係

伊藤充雄, 石井和生, 永沢 栄, 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 IV Effects of Room Temperature Difference on Investment Materials

MITSUO ITO, KAZUO ISHII, SAKAE NAGASAWA
and SHIGEO TAKAHASHI

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

Summary

In order to reveal the influence of laboratory temperature on the properties of phosphate bonded investment, the setting time, calorific values and the setting expansion were measured in CERAVEST and CERAMI-GOLD, which have been compounded with different refractory powder in sharps and sizes at 16°C, 23°C, and 30°C under 50% humidity. And then, the structure of mold cavity wall was observed and the component elements of the wall were analysed by the X ray micro-analyser.

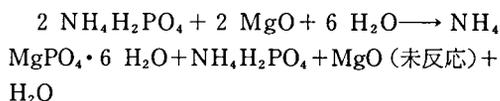
Results were as follows ;

- 1) Generally, the setting time were increased as the laboratory temperature decreased. Setting time of CERAVEST and CERAMI-GOLD investments were 22 minutes and 10 minutes at 16°C.
- 2) With a rise in room temperature, the calorific value and the setting expansion were increased, and the crystal structure, which has constituted to cavity wall, became fine. CERAVEST had higher calorific value and larger setting expansion than CERAMI-GOLD.
- 3) The time required to achieve the maximum setting expansion was shorter with CERAVEST than with CERAMI-GOLD.

結 言

鑄造用ニッケル・クロム系合金やコバルト・クロム系合金の使用頻度が増加の傾向にあり、これらの合金の鑄造には高温用埋没材としてのリン酸塩系が多く用いられている。リン酸塩系埋没材は各製品に特徴があり、セラベスト埋没材の耐火材の粒子形は微細で不定形を呈している。一方、セラミゴールド埋没材の耐火材は球状の粒子を用いて配合されている。著者らはこれらの埋没材を用いて、練和開始から加熱開始までの経過時間が圧縮強さ、加熱膨張、表面あらさ、および鑄造精度に影響することを報告した¹⁾。

リン酸塩系の埋没材は結合材である $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と MgO の化学反応によって硬化するものであり、この化学反応は瞬時に終了するものではなく、反応が終了するまでの時間が必要となる。埋没材を硬化時の化学反応が進行している間に加熱を開始することは鑄型面を粗造にしたり、圧縮強さを小さくしたりする結果となる。埋没材は



の反応が進行して硬化する²⁾。この反応によって生じる結晶の大きさは化学反応を律速する環境の温度に左右される。環境の温度は事实上、埋没材を使用する室内温度である。本報は作業をする室内温度を16℃、23℃、30℃とした場合における埋没材の硬化時間、硬化時の温度上昇、硬化時膨張について報告する。

実験材料および実験方法

実験はセラベスト埋没材(GC社製、以下埋没材GCとする。)ロット番号ES22・3付属液のロット番号EB・8および、セラミゴールド埋没材(Whip Mix社製、以下埋没材WMとする。)ロット番号0475607付属液のロット番号6904607を用いた。混液比は各々指定された0.24、および0.16とした。埋没材の練和は真空練和機VAC-U-VESTOR(Whip Mix社製)を用い、減圧中で30秒間行なった。

試験片の作製、および測定は恒温恒湿実験室内の湿度を50%一定にして、室内温度を16℃、23℃、および30℃に設定した状態で行なった。

1) 硬化時間の測定

測定は直径30 mm、高さ35 mmの鑄造用リングに、ニューアスベストリボン(モリタ社製)を内張りし、練和した埋没材を注入し、ピカー針で行なった。各硬化時間は3回の測定結果の平均である。

2) 埋没材の硬化時の温度上昇

試験片は直径30 mm、高さ35 mmの鑄造用リングにニューアスベストリボンを内張りし、埋没材を注入して作製した。温度測定はリングの中心部の埋没材の発熱を0.3 mmのアルメルクロメル熱電対の先端を設置して行なった。測定値は各々3個の試験片の平均である。

3) 硬化時膨張の測定

測定は日本工業規格T6604—1980に準拠して、ダイヤルゲージ付の測定器によって行なった。測定値は3回の繰返し実験の平均である。

4) 鑄型壁面の観察、および成分分析用の鑄型は10×10 mmのシートワックス24番(GC社製)厚さ0.55 mmのワックスパターンに直径1.8 mmのスプルーを付着し、ニューアスベストリボンを内張した内径29 mm、高さ30 mmの鑄造リングに埋没し、作製した。鑄型は埋没してから24時間経過したものを800℃で90分間加熱した。この鑄型を室温に炉冷した後、リングより鑄型を取り出し、サンドペーパーを用いて端面を削除し、カーボン蒸着を行なった。組織観察と成分分析はX線マイクロアナライザーJCSA—733(日本電子社製)にて行なった。分析条件は試料電流 1.5×10^{-8} A、加速電圧20KVにて行なった。

実験結果

各実験の測定値は分散分析を行ない検討した。表1は硬化時間、あるいは硬化時の温度上昇に対する製品、および環境温度の影響の寄与率と検定

表1：埋没材GCと埋没材WMの硬化時間と温度上昇についての寄与率と分散分析結果

要 因	a 硬化時間	b 温度上昇
室内の温度A	62.9**	57.4**
埋没材の種類B	22.8**	31.3**
A × B	13.5**	10.6**
e	0.8	0.7

**：1%の危険率

結果である。表 1-a は硬化時間に対する埋没材の種類そして室内温度と埋没材の種類の交互作用に各々有意性があることを示している。また、表 1-b は埋没材の硬化時の温度上昇に対しても同様の結果を示し、とくに両者とも室内温度が大きな影響があることを示唆している。

1. 硬化時間

図 1 は硬化時間の測定結果である。室内温度 16℃における埋没材 GC の硬化時間は約 22 分、埋没材 WM が約 10 分であった。室内温度 23℃における硬化時間は埋没材 GC の約 9 分埋没材 WM は約 6 分であった。室内温度 30℃における硬化時間は埋没材 GC が約 6 分、埋没材 WM が約 4 分で硬化した。これらの結果から埋没材 GC の硬化時間は埋没材 WM よりも長く、また両者の硬化時間は室内温度が高くなるにしたがって短縮され、とくに埋没材 GC は傾向が強く現われている。

2. 硬化時の温度上昇

図 2 は硬化時の温度上昇の測定結果である。室内温度 16℃における埋没材 GC の温度上昇は 14.7℃であり、埋没材 WM は 12.2℃であった。23℃の室内温度における埋没材 GC は 25.7℃の温度上昇、埋没材 WM は 17.5℃であった。30℃の室内温度における埋没材 GC の温度上昇は 34.5℃、埋没材 WM は 20.0℃の温度上昇が各々に得られた。埋没材 GC の温度上昇は埋没材 WM よりも大きいものであった。室内温度が高くなるにしたがって、両者の埋没材の硬化時の温度上昇は大きくなり、埋没材 GC はその傾向が強くみられた。

3. 硬化時膨張の測定

図 3 は埋没材 GC の硬化時膨張の測定結果である。24 時間後の膨張量は室内温度 16℃で 0.57±0.07%、室内温度 23℃では 0.62±0.01%、室内温度 30℃では 0.81±0.05%であった。図 4 は埋没材 WM の硬化時膨張である。24 時間後の膨張量は室内温度 16℃で 0.93±0.03%、室内温度 23℃では

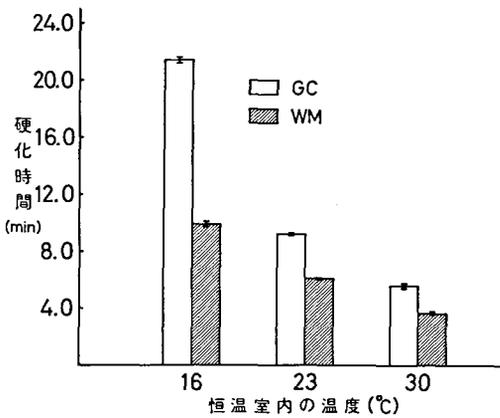


図 1 : 埋没材の硬化時間について

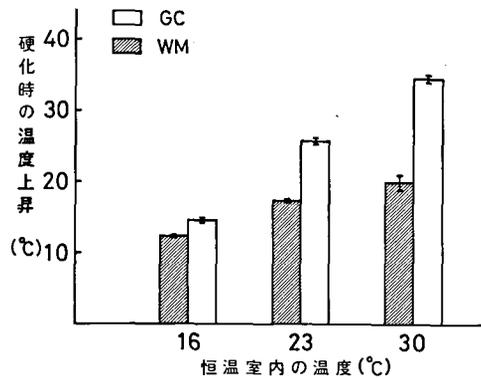


図 2 : 硬化時の温度上昇について

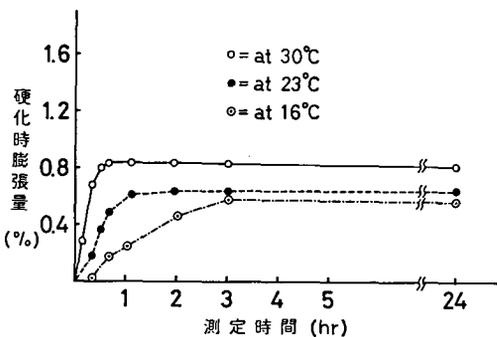


図 3 : 室内温度 16℃, 23℃, 30℃における埋没材 GC の硬化時膨張

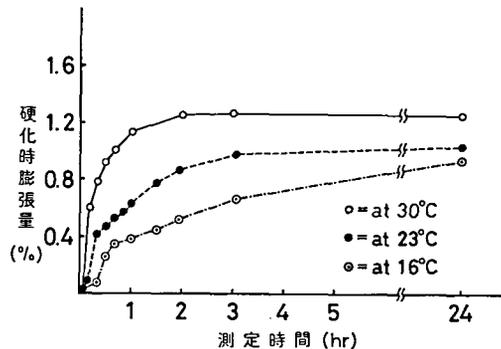


図 4 : 室内温度 16℃, 23℃, 30℃における埋没材 WM の硬化時膨張

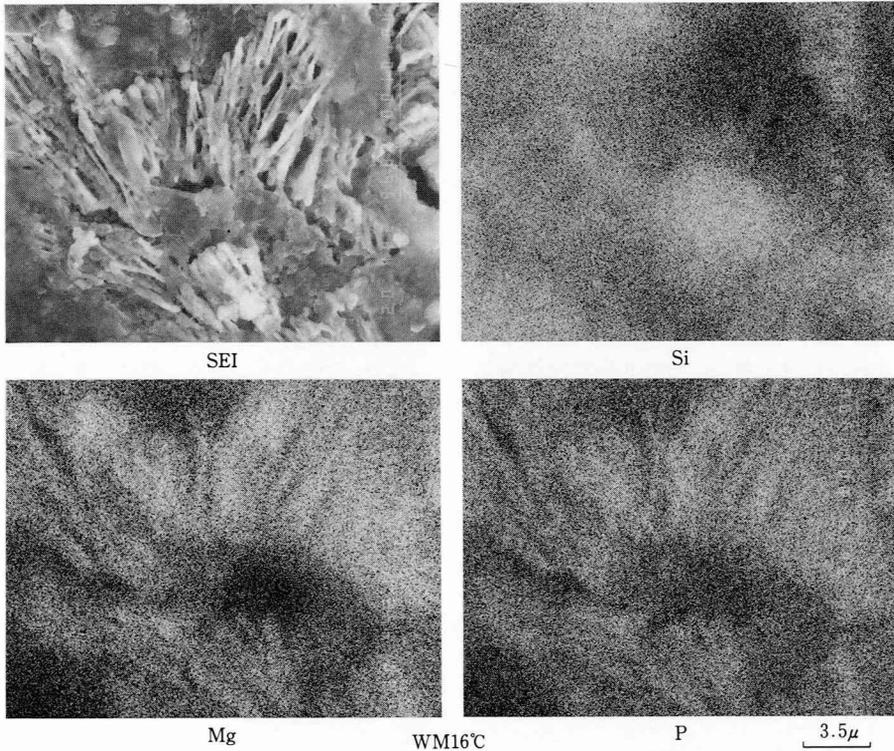


図5：室内温度16°Cで作製した埋没材 GC の鋳型壁面の二次電子像と Si, Mg, P についての面分析結果

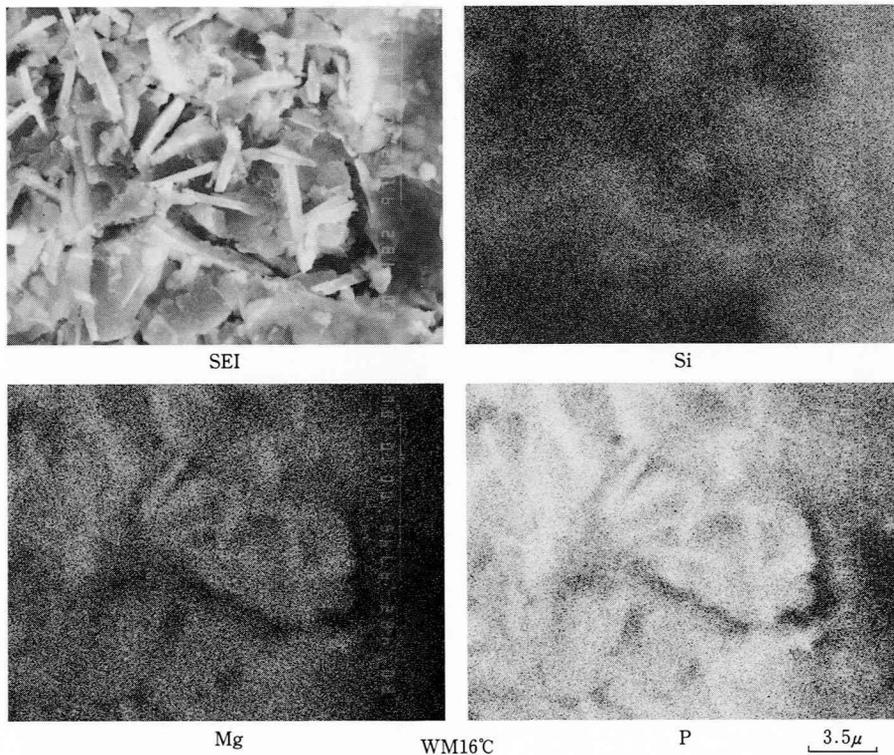


図6：室内温度16°Cで作製した埋没材 WM の鋳型壁面の二次電子像と Si, Mg, P についての面分析結果

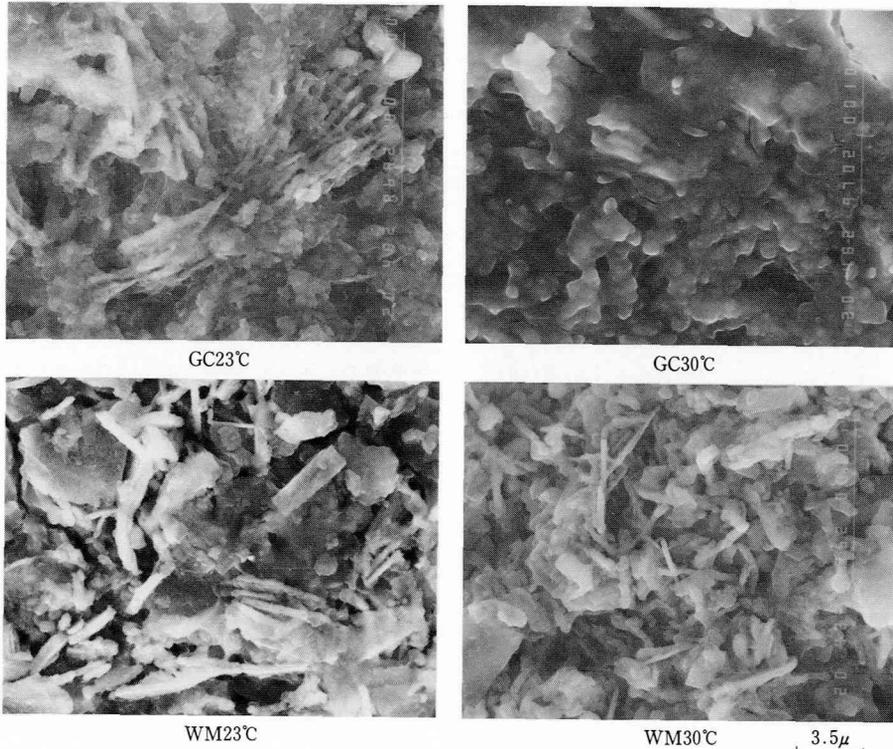


図7：室内温度23℃と30℃で作製した鋳型壁面の組織，GC：埋没材 GC，WM：埋没材 WM

1.04±0.01%，室内温度30℃では1.25±0.14%であった。両者の埋没材の硬化時膨張は室内温度が高くなるほど大きくなる傾向であった。また、膨張量が一定になる時間は室内温度が高いほど短縮され、その傾向は埋没材 GC に強くみとめられている。また、埋没材 WM の硬化時膨張は埋没材 GC と比較して約0.4%大きく発現している。

4. 鋳型壁面の観察と成分分析

図5と6は室内温度16℃で作製した埋没材 GC と埋没材 WM の面分析の結果である。両者とも結合材の結晶は Mg と P が対応してみとめられている。しかし、Si は Mg, P の間に存在するようにはみられるが、個々の粉末粒子の形状が明らかでない。図7は埋没材 GC と埋没材 WM を室内温度23℃と30℃で作製した組織である。両者の埋没材の結晶は室内温度が上昇するにしたがって細くなる傾向を示している。また、埋没材 WM の結晶は埋没材 GC の場合よりも太く短い状態がみとめられた。

考 察

室内温度16℃の場合、硬化時間は埋没材 GC の約22分、埋没材 WM の約10分であった。30℃では埋没材 GC の約6分、埋没材 WM は約4分である。室内温度を30℃に上昇することは硬化時間を著しく短縮し、その影響は埋没材 GC の方が大きく室内温度16℃に比較して約70%、埋没材 WM は約60%の減少であった。リン酸塩系埋没材は結合材としての酸化マグネシウムとリン酸ニ水素アンモニウムが反応し、 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ を生成し、硬化するとしている²⁾³⁾。また、DAYTON は埋没材の硬化時間に影響する因子としてリン酸化合物と金属酸化物の種類によってことなることを示しており、 $NH_4H_2PO_4$ と MgO の反応がもっともゆっくり進行するとしている⁴⁾。

硬化時の発熱による温度上昇は室内温度が高いほど発熱温度も高くなる傾向を示している。埋没材 GC では室内温度16℃の場合、14.7℃が30℃では34.5℃と約2.3倍の上昇、埋没材 WM の室内温

度16℃では12.2℃、30℃では20℃と約1.6倍の温度上昇であった。室内温度16℃の場合、硬化時の反応は周囲に熱を奪われながらゆっくり進行する。しかしながら室内温度が高い時は砂粒やリング、緩衝材に熱を奪われる量が少なく、温度の上昇が鋳型全体で進行することになる。したがって、硬化反応は促進され、速く硬化が終了するものと考えられる。

埋没材 GC と埋没材 WM の硬化時膨張は室内温度16℃の膨張よりも30℃の膨張量が約0.3%ほど大きいものであった。室内温度30℃の硬化時の発熱による最高到達温度は埋没材 GC の65℃、埋没材 WM の50℃であった。反応によって生じる熱は埋没材を加熱したと同様な現象をひきおこし膨張が大きくなるのではないかと考えられる。しかし、反応が終了し発熱が最大に達した時から、埋没材は温度降下を開始し、24時間経過した時点で埋没材の温度は室内と同じであった。その1例として、埋没材の温度が室内よりも高い測定開始から1時間後の硬化時膨張は1.14%、そして埋没材の温度が室内温度と同じになった24時間後の硬化時膨張は1.25%でほとんど差がない。したがって、硬化時膨張の大小は発熱による加熱の影響ではないと考えられる。埋没材中の結合材が核を中心にして結晶として成長するが室内温度16℃では発熱による埋没材の温度上昇が少なく、ゆっくりと硬化が進行する。硬化を進行している埋没材中の結晶が粗大化し、結晶の数が少ない場合は結晶と砂粒あるいは結晶同志が接触し、押し合うことの度合は少なくなる。一方、室内温度30℃では硬化時の反応熱による温度上昇が大きい。その熱のため反応がより促進され、埋没材全体から硬化が進行することが可能となる。したがって、結晶は微細な状態で分布し、数は多くなり、結晶同志あるいは結晶と砂粒とが接触し、押し合う機会が多くなると考えられる。その結果、硬化時膨張は室内温度が高いほど大きく生じるものと考えられる。この点について中村は石こう系埋没材の場合、結晶が細かくなると表面積が増大し、硬化時膨張は大きくなるとしている⁹⁾。リン酸塩系埋没材も組織観察の結果、室内温度が高いほど微細な結晶がみとめられており、硬化時膨張は結合材の酸化マグネシウムとリン酸二水素アンモニウムとの反応によって生じる結晶の大きさや数によって

左右されるものと考えられる。

埋没材 GC、および WM は耐火材の形状および大きさの異なる点で比較検討したが、硬化時間と硬化時膨張を比較すると、埋没材 WM は硬化時間が前者より短いにもかかわらず、硬化時膨張が安定する時間は長く要する。30℃では硬化時間は4分であるが、硬化時膨張の安定する時間は2時間である。23℃では6分で、3時間、16℃では10分で4時間と推定される。これに対して埋没材 GC は室内温度30℃の場合、硬化時間は6分、硬化時膨張の安定する時間は30分後である。23℃では10分で1時間、16℃では21分で3時間である。このような結果はピカー針で測定する硬化時間と結合材の結晶成長が完了する時間とは一致しないことはもとより、両埋没材は耐火材粒子の形状、大きさだけでなく、結合材の硬化反応の進行にも大きな違いがあることを示唆するものである。

結 論

本実験はリン酸塩系埋没材の諸性質におよぼす室内温度の影響について検討した。実験に用いた材料は粒度、粒形を異にする埋没材 GC と埋没材 WM である。室内温度は16℃、23℃、および30℃に設定した。また、湿度は50%一定にした。測定した項目は硬化時間、硬化時の温度上昇、硬化時膨張、鋳型壁面の X 線マイクロアナライザーによる組織観察と P、Si、Mg の分布状態を面分析した。その結果、次のような結論が得られた。

1) 温度の低い室内で練した埋没材は硬化が終了するのに長時間必要となる。埋没材 GC の硬化時間は室内温度16℃で約22分、埋没材 WM は約10分であった。

2) 硬化時の発熱温度は室内温度が高いほど大きくなる傾向であった。埋没材 GC は埋没材 WM よりも発熱温度は高いものであった。

3) 硬化時膨張は室内温度が高いほど大きくなる傾向であった。埋没材 GC の16℃の硬化時膨張は0.57%、30℃では0.81%であった。埋没材 WM の16℃における硬化時膨張は0.93%、30℃では1.25%であった。

4) 埋没材 WM の硬化時膨張が安定する時間は16℃では4時間後、30℃では2時間後であり、埋没材 GC の16℃の場合、3時間後、23℃では1時間後、30℃では30分後と比較して長い。

5) 鋳型壁面の組織は室内温度が高いほど結晶は微細化していた。面分析の結果、結晶はPとMgが多く含有されSiはみとめられなかった。

文 献

- 1) 伊藤充雄, 永沢栄, 宮沢てる子 (1981) リン酸塩埋没材, 鋳型の加熱開始時間の影響について, 歯理工誌, 22: 202-212.
- 2) Allan, F. C. and Asgar, K. (1966) Reaction of cobalt-chromium casting alloy with invest-

ment. *J. Dent. Res.* 45: 1516-1528.

- 3) 鈴木 暎, 内海嘉代子, 宮治俊幸 (1980) リン酸塩系埋没材の高温 X 線回折について, 歯材器誌, 36: 535-548.
- 4) Gilham-Dayton, P. A. (1963) The phosphate bonding of refractory materials. *Brit. Cer. Soc. Trans.* 62: 895-904.
- 5) 中村昌人 (1977) クリストパライト埋没材の水和反応ならびにその物性に及ぼす環境温度の影響, 歯理工誌, 18: 33-45.