

安定化ジルコニアでカプセル化した石英を含む チタン鋳造用埋没材

—鋳造体の機械的性質と表面反応層—

大川成剛 渡辺孝一 金谷貢
中野周二 宮川修 小林正義¹

A New Investment Containing Stabilized Zirconia-Capsuled Quartz for Titanium Casting

—Mechanical Properties and Surface Reaction Layers of Casting—

Seigo OKAWA, Kouichi WATANABE, Mitsugu KANATANI,
Syuji NAKANO, Osamu MIYAKAWA and Masayoshi KOBAYASHI¹

Keyword : Titanium, Investment for titanium alloy, High-temperature casting, Surface property, Mechanical property, Capsule

A non-phosphate bonded investment including quartz capsuled with stabilized zirconia was developed for casting titanium. The mechanical properties of castings were compared between the experimental investment and a commercially available phosphate-bonded silica investment. The tensile strength values were almost the same for both castings, while the elongation was higher than that of castings from the commercial investment. Although the inner hardness was almost the same for both castings, the hardness in the surface layer was lower. The reaction layer of the casting was clearly thinner. These results suggested that the capsulizing zirconia significantly reduced the reaction of molten titanium with silica, which improved the quality of titanium casting.

キーワード：チタン, チタン用埋没材, 高温鋳造, 表面性状, 機械的性質, カプセル化

安定化ジルコニアでカプセル化した石英を耐火材とする非リン酸塩系のチタン鋳造用埋没材を試作し, 市販のシリカーリン酸塩系のチタン鋳造用埋没材によって得られた鋳造体の機械的性質と比較し, 試作埋没材の有用性を検討した。引張強さはほぼ同じ値であったが, 伸びは試作埋没材のほうが大きかった。硬さは, 内部ではほとんど同じであったが, 表層では試作埋没材によるものほうが小さかった。また, 試作埋没材による鋳造体のほうが反応層は薄かった。安定化ジルコニアでカプセル化した石英は, 明らかにシリカーチタン反応を軽減させた。これによって, 高品質のチタン鋳造体が得られた。

原稿受付 1999年4月15日, 受理 1999年5月7日

新潟大学歯学部歯理工学講座 (〒951-8514 新潟市学校町通り二番町5274)

¹新潟大学機器分析センター EMX 室 (〒951-8514 新潟市学校町通り二番町5274)

Dental Materials and Technology, School of Dentistry, Niigata University (5274, Gakkoucho-dori 2, Niigata 951-8514)

¹EMX Laboratory, Niigata University (5274, Gakkoucho-dori 2, Niigata 951-8514)

緒 言

チタンは生体親和性に優れ、バイオマテリアルとして高く評価されている¹⁾。また、その比重が小さいことや味覚障害が少ないとから、歯科用材料としての応用が注目され、金属床や鋳造冠が製作されている²⁾。このような補綴物にチタン鋳造が導入された初期の頃では、表層に形成される反応層に起因して鋳造体が脆くなることが報告されている³⁾。この反応層はチタン溶湯が埋没材中の耐火材や結合材と反応して形成され、埋没材の成分や組成が反応層の形成を大きく左右することが知られている^{4,5)}。それによると、耐火材のマグネシア、ジルコニア、アルミナはチタン溶湯との反応は小さいが、シリカとは大きく反応する。シリカのうち、クリストバライトのほうが石英よりも反応が大きく、鋳造体に気泡状の欠陥が多く発生すると言われている^{6,7)}。

このように、チタン溶湯と反応しやすい耐火材が埋没材に含まれることは、好ましくない。しかし、シリカを含まないとすると、鋳造収縮を補償するための鋳型への膨張をどのように与えるかが問題となる。シリカを含まない市販のチタン鋳造用埋没材のなかには、埋没材に含まれる成分どうしが鋳型加熱の際に高温で反応して発現する膨張を利用するものもある⁸⁾。それらの成分はチタンとの反応が小さいので、反応層は薄く、鋳造体の機械的性質は優れている。また、鋳造体の仕上げ作業に多くの時間を要しない。さらに、鋳造体の適合の点からも反応層が薄いことが望ましい。しかしながら、この埋没材は硬化条件や加熱条件により鋳型の膨張量が異なり⁹⁾、安定した膨張量が得にくくないので、厳密な取扱いが要求される。これに対して、石英を含有する埋没材は安定した熱膨張を容易に発現させることができるので、歯科鋳造の耐火材として有用である。

そこで、本研究では石英とチタン溶湯との反応を小さくするために、安定化ジルコニアでカプセル化した石英を主成分とする非リン酸塩系埋没材を試作した。この埋没材によるチタン鋳造体の機械的性質とチタン溶湯との反応を調べ、これと市販のチタン鋳造用のシリカーリン酸塩系埋没材の場合とを比較し、試作埋没材の有効性を明らかにする。

材料および方法

1. 埋没材と練和液

試作埋没材は、石英粉末（インド産ケイ石、日本鋼管）を安定化ジルコニア（FZCA、タテホ化学）でカプセル化した粉末（R 2、ホソカワミクロン）を50 wt%，マグネシア（SSP-1、タテホ化学）を30 wt%，アルミナ（WA # 1500、昭和電工）を20 wt%

の割合とした。練和液はジルコニアゾル（NZS-30B、日産化学）、または25% 塩化マグネシウム水溶液を用い、それぞれL/P=15 ml/40 gの条件で用いた。L/Pは一定量の試作埋没材に練和液を加えて泥状になるまでの液量から求めた。

一方、石英のカプセル化の効果を比較するために、石英を主成分とする市販の埋没材のうち、リン酸塩系のチタン鋳造用埋没材（レマチタンプラス、Dentaurum）を使用した。練和には、メーカー指定の専用液をL/P=34 ml/220 gで使用した。

2. 鋳造体の作製

引張試験片用のワックスパターンはJIS T 6115-1985¹⁰⁾を参考に、直径2 mm、長さ50 mmのレディーキャスティングワックス（R 20、ジーシー）を用い、その両端10 mmの部分に直径1 mmのレディーキャスティングワックス（R 10、ジーシー）をらせん状に密に巻き、引張試験時の把持部にした⁴⁾。把持部分は移行的にワックス形成した。このパターン5本をクルシブルフォーマーに植立し、試作埋没材とレマチタンプラスを用いそれぞれ埋没した。硬化後、試作埋没材の鋳型は、室温から900°Cまで加熱し50分間係留後、700°Cまで炉冷した。また、レマチタンプラスの鋳型は、メーカー指定の加熱条件に従い、1,000°Cまで加熱後、430°Cまで炉冷した。これらの鋳型をバネ式遠心鋳造機（チタニウマーVF、オハラ）にセットし、アルゴン置換雰囲気下でJIS 2種相当のチタン（デンタルチタニウム、オハラ）を鋳造した。掘り出した鋳造体は7 kgf/cm²の空気圧によるサンドブラスト（アルミナサンド、オハラ）により埋没材を除去し、引張試験に供した。

鋳造体内の硬さ分布と、チタン溶湯と埋没材、特に石英との反応を検討するための試料を次のように作製した。約20×30×5 mmの試作埋没材の硬化体を作製し、この硬化体の片面に約20×30×1.4 mmのパラフィンワックスを溶着し、直径3 mm、長さ10 mmのスプレー線を付け、クルシブルフォーマーに植立した。これを市販のチタン床鋳造用外埋没材（チタベストMZ、モリタ）にて埋没した。また、同じサイズのワックスパターンをレマチタンプラスにて埋没した。硬化後、上で述べたそれぞれの加熱・冷却条件に従い鋳型を準備し、差圧型鋳造機（サイクラークCS-C 1、モリタ）を用いて、JIS 2種相当のチタン（歯科用純チタンA、モリタ）を鋳造した。鋳造後、鋳型を放冷し、鋳造体を掘り出し、鋳造体の中央で切断した。これを樹脂包埋し、SiC砥粒の耐水研磨紙を用い、注水下で切断面を研磨した。最終仕上げは、酸化鉄（丸本工業）を用いてバフ研磨し、鏡面仕上げした。

3. 鋳造体の機械的性質

1) 引張強さと伸び

引張試験は JIS Z 2241-1980¹¹⁾に準じた。万能型材料試験機（オートグラフ IS-5000, 島津）を用いクロスヘッドスピード 1 mm/min, 標点間距離 20 mm とした。破断した試験片を突き合わせ、読取顕微鏡 (MS-14 R, FUSOH) により標点間距離を測定し、伸びを求めた。標点間のほぼ中央で破断した 3 本について平均と標準偏差を求めた。

2) 硬さ分布

マイクロビッカース硬さ試験機 (MVK-C, 明石) により、鋳造体の断面の硬さ分布を求めた。鋳型との境界面より 30 と 50 μm 内部に圧痕を打ち、この 50 μm 内部に打った圧痕から 50 μm 間隔で鋳造体の内部に向かって圧痕を打ち、それぞれの位置の硬さを求めた。測定荷重は 100 gf, 荷重保持時間は 30 s とした。3 回測定しその平均と標準偏差を求めた。

4. 元素分析

鋳造体に形成された反応層を分析するため、鏡面仕上げした鋳造体断面を 20 vol% HNO₃-5 vol% HF 水溶液で数秒エッチングした。次に X 線マイクロアナライザー (EPMA-8705, 島津) と付属の高速マッピング装置 (EPMA-8705-HII, 島津) により、加速電圧 15 kV, 試料電流 0.2 μA, 試料移動モードにて、鋳型に接した領域の元素マッピングを行った。また、カプセル化した石英粉末、試作埋没材の硬化体、引張試験片断面の分析も行った。元素マッピング像は元素濃度が高くなるほど白くなるように表示した。

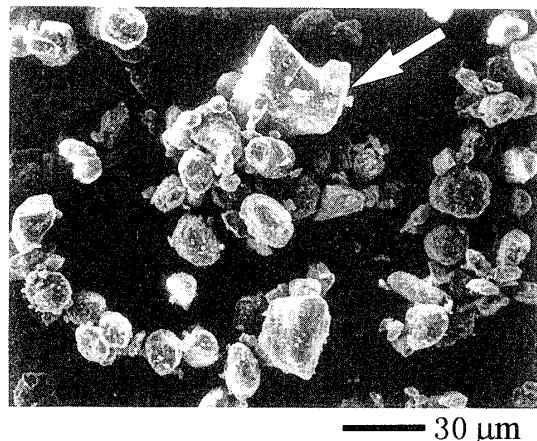
結果および考察

1. カプセル化した石英粒子

試作埋没材に用いた石英粒子の二次電子 (SE) 像を Fig. 1 に示す。Zr の元素分布像（ここでは省略した）を参照すると、多くの石英粒子は周囲に安定化ジルコニアが付着しており、粒子はカプセル化されていた。しかし、やや大きくて角張った不定形の粒子 (Fig. 1(a) の白矢印) は石英そのもので、安定化ジルコニアが付着していなかった。粒子が球に近いほど完全にカプセル化され (Fig. 1(b)), そうした粒子断面の観察から、付着している安定化ジルコニア層の厚さは 3~8 μm と推測された。

粒子をカプセル化する方法は、一般に、化学的、物理化学的と機械的の三つがある¹²⁾。ここで用いたカプセル化は、石英粒子の周りをポリメチルメタクリレート (PMMA) でコーティングし、このコーティング膜に安定化ジルコニア粉末を機械的に付着させる製法である。このような製法からして、石英の粒子形状は丸いほうが、周りに安定化ジルコニア粉末を付着しやすくなるので、カプセル化に適している。

(a)



(b)

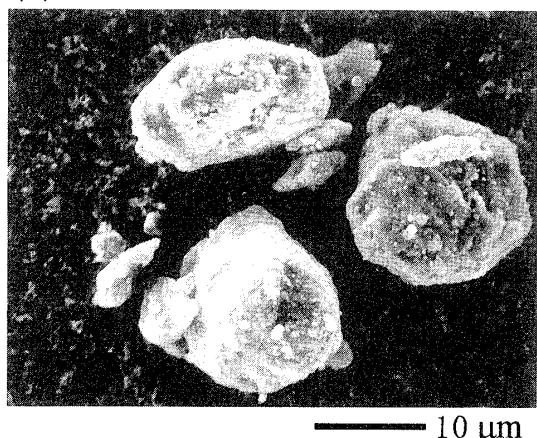


Fig. 1 Scanning electron images of quartz particles for the experimental investment

Irregular and angular particles (shown by white arrow in (a)) are not fully capsuled with stabilized-zirconia, while round particles (b) are fully capsuled.

2. 鋳造体の機械的性質

1) 引張強さと伸び

試作埋没材を塩化マグネシウム水溶液とジルコニアゾルでそれぞれ練和して作製した鋳型から得られた鋳造体の引張強さと伸びを、市販のシリカーリン酸塩系埋没材レマチタンプラスの鋳型から得られた鋳造体のそれらと比較して Fig. 2 に示す。引張強さは埋没材や練和液の種類によらず、45~48 kgf/mm² の間にあり、ほぼ同じ値であった。他方、伸びはレマチタンプラスによる鋳造体の 7.0±0.2% に対して、試作埋没材は塩化マグネシウム水溶液の場合が 2.2±0.6% と非常に小さく、ジルコニアゾルの場合が 10.7±0.7% と大きかった。シリカーリン酸塩系埋没材の室温鋳型の場合の伸びは 8% 程度であり^{4,8)}、本実験の値はこ

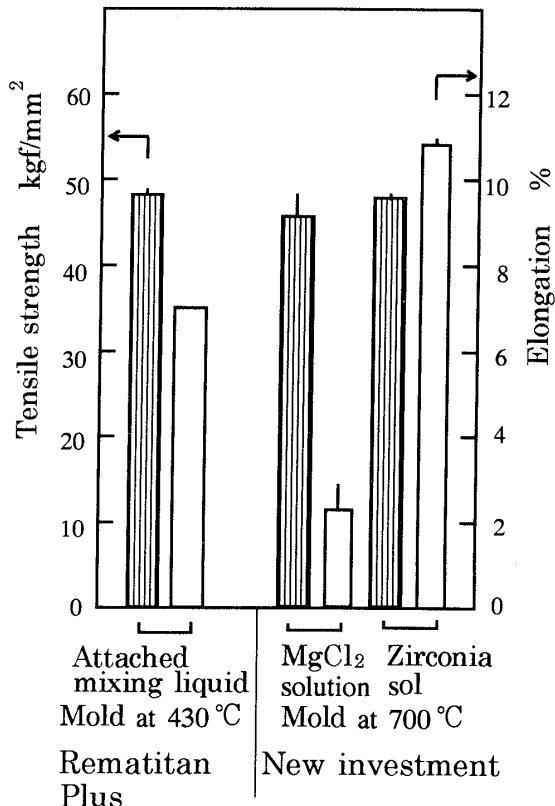


Fig. 2 Tensile strength and elongation of Ti castings

The left side is for a commercial investment mold and the right side for the new investment mold mixed with magnesium chloride liquid and zirconia sol.

Vertical line on the top of each bar indicates standard deviation.

れにほぼ一致している。試作埋没材の鋳型温度がレマチタンプラスのそれより高い(700°Cと430°C)ことも考えれば、ジルコニアゾル試作埋没材の場合の10%を越える大きな伸びは注目に値する。レマチタンプラスでは、開口した亀裂が試験片の表層に全長にわたって見られたが、ジルコニアゾル試作埋没材では、試験片の破断部にだけ亀裂が見られた。前者の開口亀裂はシリカーリン酸塩系埋没材の場合、表層反応層中に存在する潜在亀裂³⁾に起因するとも考えられる。こうした亀裂のでき方の違いは、後で述べるように、鋳造体表層にできた反応層の構造の違いと密接に関係している。

2) 硬さの分布

鋳造体の表面から内部へ向かってのマイクロビッカース硬さの分布を、レマチタンプラスと、ジルコニアゾル試作埋没材の場合とで比較して、Fig. 3に示す。いずれの埋没材も、表面付近で最大硬さを示し、鋳造体内部へ向かって低下した。レマチタンプラスでは表

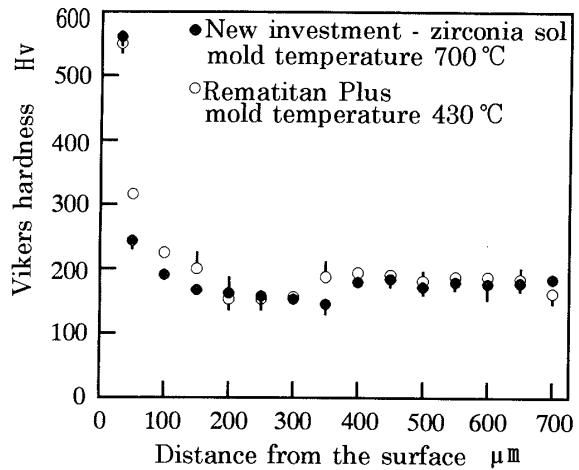


Fig. 3 Cross sectional microhardness distribution of Ti castings
Vertical line indicates standard deviation.

面から約150μm、試作埋没材では約100μmの深さでそれぞれ、内部の平均硬さ180 Hvと同じになった。鋳型温度の差にかかわらず、試作埋没材の場合は、表層の上記区間で硬さが小さいことが注目される。

3. 反応層の比較

レマチタンプラスと、ジルコニアゾルで練和した試作埋没材の場合とについて、鋳造体の断面の元素分布をFig. 4の左右にそれぞれ示す。ここでは比較を容易にするために、鋳型に接触していた側を中心で向き合わせてある。

SE像からわかるように、レマチタンプラスの鋳型—鋳造体の界面は複雑な凹凸形状で、いわゆる表層鋸歯^{13,14)}も多数観察され、表面が粗造であることが推測され、チタン溶湯と埋没材との激しい反応が示唆される。これに対して、試作埋没材の鋳型—鋳造体界面は平坦で、表層鋸歯もほとんど観察されず、鋳造体表面の性状が良好であることを示唆している。

SE像と元素分析の結果から反応層の構造を推測すると、レマチタンプラスの鋳造体では、鋳型に接した側から埋没材の焼付き層、 α ケース、(Si, P)-rich相が散在する層、板状結晶の層からなる4層構造であり、これはMiyakawaら⁷⁾が指摘した多層構造と同じであった。一方、試作埋没材のそれは焼付き層、Si-richの層、板状結晶の層の3層の構造であり、いわゆる α ケースや、Si-rich相の局在は認められなかった。

このように、レマチタンプラスと試作埋没材による鋳造体では、表層に形成された反応層の構造には顕著な違いがあった。とくに試作埋没材のSi-richの層は最表面に狭い帯状に分布していた。これは、チタン溶湯中へのSiの溶解が少なかったことを示唆し、石英

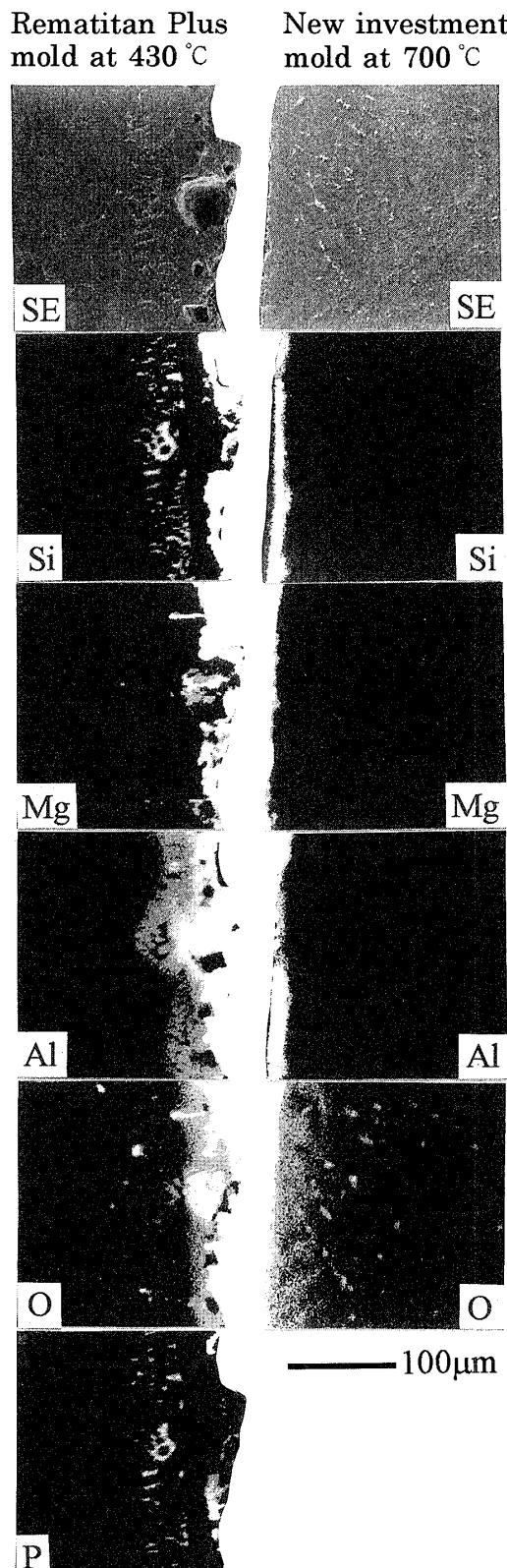


Fig. 4 Elemental maps of the surface reaction layer of Ti castings
The left side is for a commercial investment mold and the right side for the experimental investment mold mixed with zirconia sol. Each surface reaction layer is located along the vertical center of this figure.

を安定化ジルコニアでカプセル化した効果が明瞭に現れている。ただカプセル化されていない石英粒子がチタン溶湯に接触して溶解したため、鋳造体の最表面に狭い帯状に Si-rich 層が形成したと思われる。この層は先に報告⁴⁾したコロイダルシリカを練和液とする非シリカ非リン酸塩系の市販埋没材によるチタン鋳造体の場合と類似していた。

また、 α ケースが明瞭に生成しなかったことは、鋳型からの酸素のピックアップが少なく、チタン溶湯中の酸素濃度が低かったことを示唆している。なお、Al の鋳造体中への侵入深さを比べると、レマチタンプラスの場合が約 95 μm 、試作埋没材では約 18 μm であった。反応層の厚さは、埋没材の組成によっても変わり、同じ埋没材では鋳型温度が高いほど、鋳造体の体積が大きいほど厚くなると言われている⁷⁾。レマチタンプラスと試作埋没材の鋳型温度の違いを考慮すると、Al の侵入深さの違いからも、試作埋没材はチタン溶湯との反応がかなり抑制されていることがわかる。

したがって、石英のようにチタンと反応性が高い耐火材とチタン溶湯との接触をいかに少なくするか、また、それが溶湯中に混入しないようにするかがチタン鋳造体の機械的性質の向上にとって重要である。そのためには安定化ジルコニアによる石英のカプセル化の良否と練和液の選択が鍵となる。

Fig. 5 は、ジルコニアゾルで練和した試作埋没材の硬化体を 900°C まで加熱後、室温まで炉冷した表面の SE 像と、それに対応する Si, Zr の分布像を示す。これによると、ほぼ全域にわたって Zr が存在したが、一方で Si の局在も認められた。カプセル化したジルコニア層の厚さから考えると、Si の信号はカプセル層下地の石英からのものとは考えにくい。Fig. 1 で示したように、カプセル化していない石英粒子や、カプセル化したジルコニアが加熱の際に剥がれて石英が露出したためとも考えられる。鋳造体の最表面に狭い帯状に生成した Si-rich 層はこのようにして露出したシリカに由来すると思われる。しかし、たとえジルコニアがシリカから剝離したとしても、ジルコニアとチタン溶湯との反応は小さく¹⁵⁾、ジルコニアがシリカ-チタン溶湯の反応を量的に制限し、それが鋳造体の伸びの増大につながったと考えられる。

4. 結合材の選択

シリカを含有しないリン酸塩系の市販埋没材で得られた鋳造体では、 α ケースの存在は不明瞭であるが、表面から内部へ網目状の P-rich 相を形成する⁴⁾。したがって、リン酸塩が反応層の構造に大きく影響することは明らかであり、鋳造体の機械的性質、とくに伸びを低下させる可能性を否定できない。

そこで、試作の埋没材では、耐火材だけでなく、結

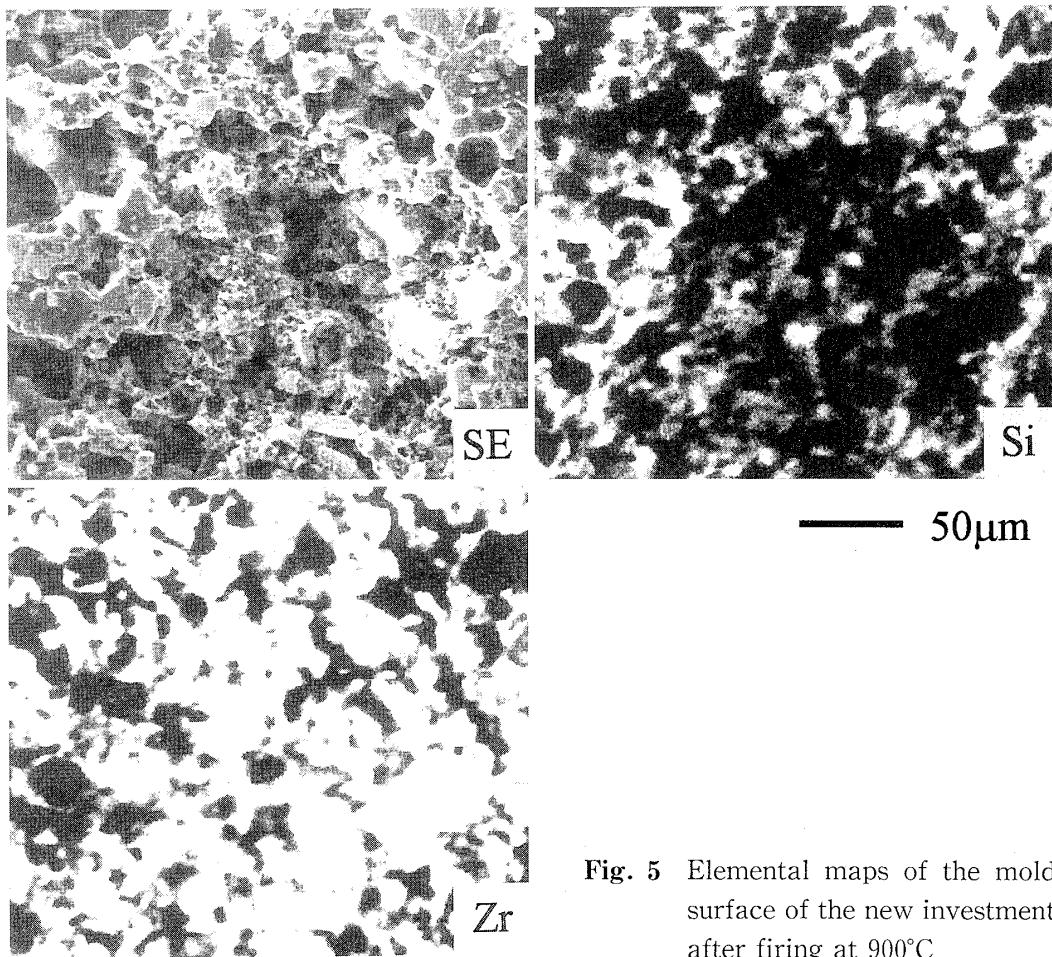


Fig. 5 Elemental maps of the mold surface of the new investment after firing at 900°C

合材とチタン溶湯の反応の抑制も意図してリン酸塩を用いないことにした。ジルコニアゾルを練和液として使用すると硬化時間が長くなるので、その操作性を改善する目的で塩化マグネシウムの水溶液を試みた。Fig. 2 に示すように、引張強さは $45.7 \pm 3.0 \text{ kgf/mm}^2$ で、ジルコニアゾルの場合とほぼ同じであったが、伸びは $2.2 \pm 0.6\%$ とかなり小さかった。これは硬化の際に生じるとされている MgCl_2 と MgO の水和物¹⁶⁾ が鋳型の加熱過程で脱水され、耐火材間の結合が弱くなり、カプセル化した石英粒子が鋳型壁から剥がれてチタン溶湯に巻き込まれ、両者が反応したためとその際に気孔や鋳巣が生成したためと思われる。これを確かめるために、破断した試験片を樹脂包埋して試験片の長軸方向に研磨し、破断部近傍を EPMA により元素分析を行った。その結果を Fig. 6 に示す。SE 像の左側が破断部分で、破断部分とその近傍には大小の穴が多く観察され、穴の付近で Mg と O が高濃度であった。また、Si は破断部近傍全体にわたって分布し、Al は穴の一部分と破断部分に多く検出された。これから、鋳造時に埋没材の成分がチタン溶湯に混入し、チタンと激しく反応していることがわかる。埋没材成分のチタン溶湯への巻き込みは、鋳巣を形成するだけでなく、鋳巣の周囲に反応層を作ることが既に報告¹⁷⁾

されているが、埋没材成分が大量に巻き込まれると、広い領域に欠陥と反応層が形成される。これが伸びがかなり小さい理由と考える。したがって、練和液の選択にも十分考慮しなければならない。また、埋没材にフッ化物を添加することにより加熱後の鋳型強度を大きくする方法¹⁸⁾もある。

チタン溶湯と石英との反応を抑制するには、安定化ジルコニアで完全にカプセル化した石英粒子を調製することと、安定化ジルコニアが石英粒子から剥がれないことが重要である。それには球状の石英粒子をカプセル化することと、ジルコニアゾルのようなリン酸塩を含まない結合材を使用することである。これによって、鋳型とチタン溶湯との反応が抑えられ、反応層が薄くなり、機械的性質がより優れたチタン鋳造体が得られる。また、鋳型の膨張量は含有するカプセル化した石英の量により自由に調節でき、高温で反応して膨張が発現する埋没材⁸⁾と比べ安定した膨張量が付与できるので、鋳造収縮の補償と良好な適合が期待される。さらに、鋳型の加熱には従来の歯科用電気炉が使用でき、加熱後室温まで鋳型を冷却することなしに鋳造できる利点がある。

以上のことから、安定化ジルコニアでカプセル化した石英粒子を耐火材とする非リン酸塩系埋没材は、チ

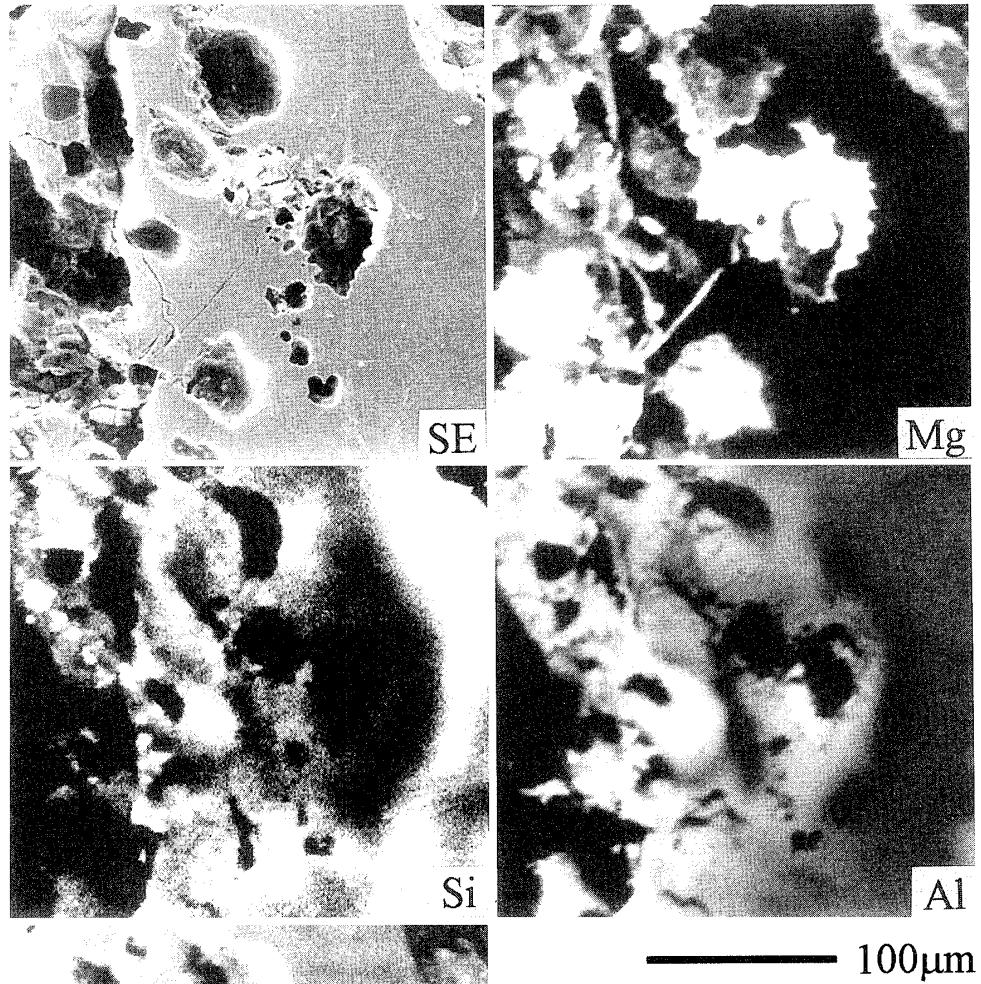


Fig. 6 Elemental maps on the tensile-fractured portion of the Ti cast into the experimental investment mold mixed with magnesium chloride liquid. The fractured portion had many porosities due to reactions between molten titanium and investment particles dislodged from the mold surface.

タン溶湯との反応がかなり軽減し、安定した膨張量を鋳型に付与でき、しかも品質の良い機械的性質に優れる鋳造体が製作できることが明らかになった。

結論

チタン溶湯と埋没材との反応を軽減するために、安定化ジルコニアでカプセル化した石英を耐火材とする非リン酸塩系埋没材を試作した。この試作埋没材を鋳型としてチタンを鋳造し、鋳造体の機械的性質と反応層の構造を調べ、市販のシリカ-リン酸塩系のチタン鋳造用埋没材の場合と比較し、以下の結論を得た。

1. 角張った不定形の石英粒子はカプセル化してい

なかった。球状の粒子がカプセル化に適する。

2. 練和液としてジルコニアゾルが推奨され、塩化マグネシウム水溶液は良好な結果が得られなかった。
3. 引張強さは、試作埋没材と市販埋没材とで大きな差がなかった。
4. 伸びは、市販埋没材の場合が約 7% であるのに対し、ジルコニアゾルで練和した試作埋没材の場合は 10% を越える値であった。
5. 表層の硬さは、試作埋没材のほうが全体に小さかった。
6. 反応層の構造は、試作埋没材と市販埋没材とで異なり、シリカ-リン酸塩系埋没材の場合に特有な α

ケースや Si-rich 相が局在する層は認められなかつた。元素の侵入深さは試作埋没材の鋳造体のほうが浅かった。

謝 辞

カプセル化については、ホソカワミクロン（株）豊立氏にご助言ならびにご協力をいただきました。厚く御礼申し上げます。また、文献等の整理にご協力していただきました本間ヒロ技官に御礼申し上げます。

文 献

- 1) 笹 義人編, 堤 定美: 生体適合材料 その機能と応用, 日本規格協会, 1993, 69-76
- 2) 三浦維四, 井田一夫編 川添堯彬, 未瀬一彦: チタンの歯科利用 チタンのクラウン・ブリッジへの応用, クインテッセンス, 1988, 163-170
- 3) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛, 中野周二, 本間ヒロほか: 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報シリカーアルミニナリーン酸塩埋没材の鋳型に鋳造したチタン表層の多層構造組織の役割, 歯材器, 11(4), 559-569, 1992
- 4) 大川成剛, 渡辺孝一, 宮川 修, 中野周二, 本間ヒロほか: 市販チタン用埋没材と鋳造体の表層に形成される反応層および鋳造体の機械的性質について, 歯産学誌, 6(6), 55-64, 1993
- 5) 亘理文夫, 西村文夫, 野本 直: チタンと酸化物耐熱間の高温反応性に関する研究, 歯材器, 7(2), 290-301, 1988
- 6) Takahashi J, Kimura H, Lautenschlager EP, Chern Lin JH, Moser JB: Casting pure titanium into commercial phosphate-bonded SiO_2 investment molds, *J Dent Res*, 69(12), 1800-1805, 1990
- 7) Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S, Nakano S, Kobayashi M et al: Layered structure of cast titanium surface, *Dent Mater J*, 8(2), 175-185, 1989
- 8) 大川成剛, 渡辺孝一, 宮川 修, 中野周二, 本間ヒロほか: チタン鋳造において新しく分かったこと とくに市販埋没材とチタン鋳造体表面の反応層について, 歯科技工, 21(7), 673-685, 1993
- 9) 都賀谷紀宏, 堤 定美, 谷 嘉明, 小寺邦明, 大八木薰博ほか: チタン鋳造体の鋳造精度に関する研究 (II) 酸化膨張型鋳型材を用いた Ti 鋳造体の精度に影響する因子, 歯材器, 15, (抄録集, 特 27), 158-159, 1996
- 10) JIS T 6115-1985, 歯科鋳造用コバルトクロム合金, 日本規格協会, 1985
- 11) JIS Z 2241-1980, 金属材料引張試験法, 日本規格協会, 1980
- 12) 近藤 保, 小石真純: マイクロカプセル その製法・性質・応用, 三共出版, 1989, 27-75
- 13) Miyakawa O, Watanabe K, Okawa S, Nakano S, Kobayashi M et al: Skin holes of titanium casting, *Dent Mater J*, 12(2), 171-181, 1993
- 14) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛, 中野周二, 本間ヒロほか: シリカを含む埋没材の鋳型に鋳造したチタンの表層鉄巣, 歯材器, 12(6), 734-742, 1993
- 15) 亘理文夫, 西村文夫, 福本良平, 野本 直: ジルコニア基埋没材の基礎的研究, 歯材器, 6(2), 212-217, 1987
- 16) 木村 薫, 砂川 誠, 諸石 裕, 佐野建志, 安藤雅彦: 高機能接着剤・粘着剤, 共立出版, 1989, 47-50
- 17) 宮川 修, 渡辺孝一, 大川成剛, 中野周二, 塩川延洋ほか: 卷き込まれた埋没材との反応によってできるチタン鋳造体の内部欠陥, 歯材器, 10(3), 393-403, 1991
- 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2報 フッ化物を添加した場合の熱的諸性質, 歯材器, 13(3), 260-269, 1994