

金銀パラジウム合金の大気鑄造への窒化物セラミックスの応用

金 谷 貢

Application of Nitride Ceramics for Ag-Pd-Cu-Au Alloy
Casting in Air

Mitsugu KANATANI

Keyword : Nitride ceramics, Coating material, Oxidation control, Surface properties, Ag-Pd-Cu-Au alloy, Dental casting

The feasibility of using various nitrides as wax pattern coating material for an Ag-Pd-Cu-Au alloy was studied. Nitrides used in this experiment were h-BN, AlN and Si_3N_4 . Wax patterns were painted with the nitride coating materials, and were then outer-invested with a mixture of gypsum-bonded investment and water. The temperature of the mold was 700°C , and the heat source was a blow pipe. Thin specimens (thickness : 0.55 mm) were cast in the 45 Ag-20 Pd-18 Cu-12 Au alloy (melting point : 930°C) using a centrifugal casting machine. The cast specimens were investigated macroscopically and by scanning electron microscope, surface-roughness analyzer, X-ray diffractometer and micro-vickers hardness meter.

The results were summarized as follows. BN showed the benefit of separation that indicated improved cleansability and work efficiency. The BN coating layer remarkably inhibited the formation of CuO on the cast surface, only Cu_2O was detected. The color of the cast surface coated with BN was rusty red, which agreed with the color of Cu_2O . The surface-roughness (Rz) of the cast specimens decreased to less than 2/3 of the control with the use of BN. It was suggested that BN restrained the decrease in hardness of the surface layer. Nitrides did not influence interior hardness of the cast specimens.

キーワード : 窒化物セラミックス, コーティング材, 酸化抑制, 表面性状, 金銀パラジウム合金, 歯科鑄造

窒化物の金銀パラジウム合金に対するワックスパターンコーティング材としての, 大気中での可能性を調べた。使用した窒化物は h-BN, AlN および Si_3N_4 である。窒化物コーティング材をワックスパターンに塗布した後, 石膏系埋没材を水で練りし外埋没を行った。鑄型の温度は 700°C で, 熱源はブローパイプとした。遠心鑄造機により, 金銀パラジウム合金 (45 Ag-20 Pd-18 Cu-12 Au; 液相点: 930°C) を鑄込んで板状試料 (厚さ 0.55 mm) を製作した。製作した鑄造体を肉眼, 電子顕微鏡, 表面粗さ測定器, X線ディフракトメーターおよびマイクロビッカース硬さ計により調べた。

結論を以下に示す。BN は良好な離型効果を有しており、これは清掃性および作業性の改善を示唆するものである。BN のコーティング層は鑄造試料表面における CuO の生成を著しく抑制し、Cu₂O のみが認められた。BN を使用した鑄造体表面は赤色を呈しており、この色は Cu₂O の色と一致する。BN により試料の表面粗さ (R_z) は対照試料に比べて 2/3 以下に小さくなった。BN による鑄造体表層の硬さ低下の抑制が示唆された。窒化物の使用による鑄造体素地の硬さへの影響はみられなかった。

I. 結 言

現在、金銀パラジウム合金の鑄造体は、臨床に多用され成果を上げている。しかし、テレスコープ義歯による治療のように補綴臨床の進歩に伴い、より高度な表面性状や適合性が必要とされている。また、多くの患者に対応するためには作業能率の向上も必要である。

表面性状、適合性および作業能率に影響を及ぼす大きな因子として合金の高温酸化や合金溶湯と埋没材の反応がある。これらの反応は表面性状に悪影響を及ぼし、寸法精度も低くなる¹⁾。表面性状と寸法精度の低下により適合性も悪くなる。作業能率には掘り出し工程、酸処理工程あるいは研磨工程の時間が関与するが、前二者には反応性が、後者には表面性状が大きく影響する。反応性はこのほか、鑄造体表層の硬さにも悪影響を及ぼすと考えられる。以上のように反応性が高いと多くの問題を引き起こすので、埋没材には金属溶湯と反応しにくい材料を使用することが望ましい。

このような材料としては窒化物セラミックス（以下、窒化物）が知られている²⁻⁵⁾。著者はこの材料を歯科鑄造に応用する研究を行ってきた⁶⁻¹¹⁾。金銀パラジウム合金に関しては窒化物をコーティング材として応用し、反応性をより低く抑制するためにアルゴン雰囲気中で鑄造を行い、良好な効果が得られることを報告した^{6,7)}。

ところで、現実には金銀パラジウム合金は大気中で鑄造されることが多い。従って、大気中での応用の可能性を検討することも有意となる。窒化物は高温の酸化雰囲気中では分解、酸化されやすいものの、歯科鑄造では高温での保持時間が比較的短いと考えられる。このことから窒化物は大気鑄造にも応用が可能である

ことを第1報⁶⁾で指摘し、また実際に有効性を一部確認している¹²⁾。

本研究では窒化物として、第1報⁶⁾で使用した市販の六方晶 BN コーティング材、一般用 AlN および微粒 Si₃N₄ のほか、近年に入手可能になった高純度、微粒 AlN と高純度、微粒 Si₃N₄ を加えて計5種類を選択した。これら窒化物をコーティング材として使用した場合の金銀パラジウム合金に対する大気中での有効性を、鑄造体の表面性状、反応性および硬さの観点から詳細に検討した。

II. 実 験

1. 窒化物セラミックスコーティング材

コーティング材に使用した窒化物粉末、分散媒の組合せを Table 1 に示す。表中の記号 BN は六方晶 BN 粉末を分散媒で調製した既製の昭和電工 Lu-BN FK-26 である。A-AlN 粉末は一般用のタキオン製、A-Si₃N₄ 粉末は微粒の三菱瓦斯化学である。これら3つの材料は第1報⁶⁾で使用したものと同じである。B-AlN 粉末は高純度、微粒の徳山曹達タイプ F、B-Si₃N₄ 粉末は高純度、微粒の宇部興産である。この2つは窒化物の粒径および純度の影響を調べるために追加した。各粉末はそのままではコーティングに適さないので、界面活性剤（ニッシン；キャストメイト）に分散させてスラリー状に調製してコーティング材とした。界面活性剤はこれまでの研究^{6,8,10)}から分散媒に最適と思われるものを選択した。

2. 鑄造試料の製作

鑄型製作におけるコーティング材塗布までの概略図を Fig. 1 に示す。厚さ 0.55 mm のシートワックスをナイロン布で両面研磨してパターンの表面粗さを均一にした。このシートワックスから 15×10 mm のパタ

Table 1 Combination of source materials in coating materials and mark

Coating material	Mark	Feature of nitride powder	Dispersant
BN	BN	Fine	Solvent*
AlN	A-AlN	Normal	Surface active agent
〃	B-AlN	High purity, fine	〃
Si ₃ N ₄	A-Si ₃ N ₄	Fine	〃
〃	B-Si ₃ N ₄	High purity, fine	〃

(* : Dispersed type of ready-made)

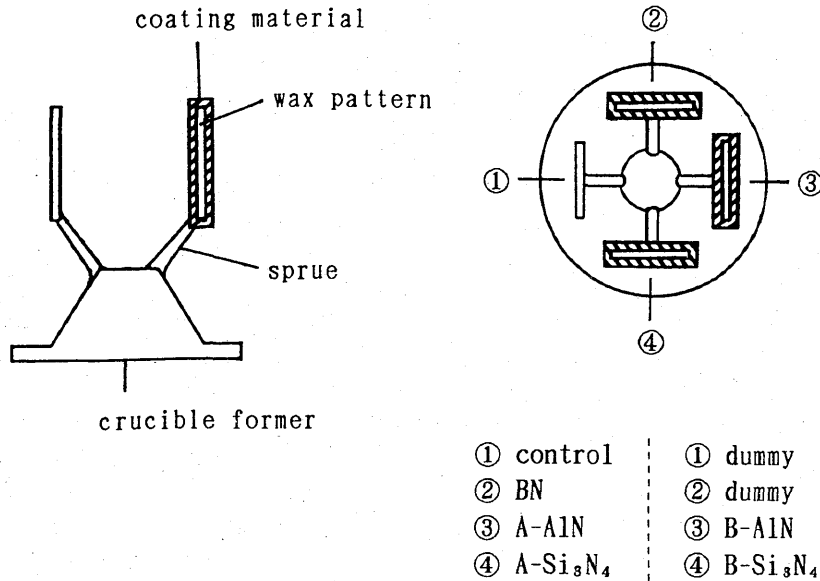


Fig. 1 Schematic diagram of preparation for the mold

ーンを切り取り、パターンの短辺中央に $\phi 2$ mm, 長さ 5 mm のワックスプルを $20 \sim 30^\circ$ の角度で付着した。このワックスパターンを円錐台に 4 個植立した。鑄造試料は全部で 6 種類製作するため、鑄型を 2 つにした。一方の鑄型では 4 個のワックスパターンのうち 1 個を対照試料用に無コーティングとし、他の 3 個には BN, A-AlN および A-Si₃N₄ をそれぞれコーティングした。もう一方の鑄型では 4 個のパターンのうち 2 個に B-AlN および B-Si₃N₄ をコーティングした。残りの 2 個は対照試料と同様のダミーとした。このダミーは、第 1 報⁶⁾と同型の鑄型とすることによって鑄型の昇温、冷却速度あるいは鑄造試料の冷却速度を同じくして、本研究と第 1 報⁶⁾の結果が比較できるように配慮して植立したものであり、分析対象とはしなかった。なお、コーティング層の厚さをマイクロメーターで測定したところ、A-Si₃N₄ のみ約 0.13 mm で、他はすべて約 0.05 mm であった。

外埋没は石膏系埋没材(松風; クリストバライトインベストメント)を指定混水比 0.35 で真空練和した後、パイプレーター上で行った。鑄造リングにはセラミックライナーを裏装した。

この鑄型を $8.2^\circ\text{C}/\text{min}$ の平均昇温速度で 700°C まで加熱後、その温度で 30 分間保持した。Table 2 に示す金銀パラジウム合金 (GC; キャストウェル MC, 以下、合金) 12 g をプロパンガスと圧縮空気のプロパイプにより溶解し、縦回転式遠心鑄造機 (ヨシダ) を使用して鑄込んだ。鑄型は室温まで放冷後、鑄造体を掘り出し、スチームクリーナーで洗浄した。

また、清掃剤 (松風; メタクリン) で表面着色物

Table 2 Composition and melting point of Ag-Pd-Cu-Au alloy

Ag	Pd	Cu	Au	Bal.	Melting point
45 wt%	20	18	12	5	930°C

がなくなるまで酸処理した後、スチームクリーナーで洗浄した試料を準備した。

試料は 6 ロット以上製作し、平均的なロットの試料について次の観察、測定を行った。

3. 試料の観察および測定

試料の表面性状、微細構造を調べるため、肉眼および二次電子像 (以下、SE 像) で観察し、表面粗さを触針式粗さ計 (東京精密; サーフコム 101 B) で測定した。基準長さは JIS 規格に準じて 0.25 mm として 10 点平均粗さをもとめた。また反応生成物を同定するため X 線ディフラクトメーター (理学電機) により調べた。X 線回折は Cu ターゲット, Ni フィルターを用い、管電圧 30 kV, 管電流 10 mA で行い、得られた回折図を ASTM カード, 文献^{13,14)}および自家製標準試料の X 線回折図と比較して同定を行った。

さらに試料断面の硬さを調べるため、試料をアクリルレジン中に垂直に包埋し、試料中央部まで耐水ペーパーで研磨した。最終仕上げは 1200 番とした。マイクロピッカース硬さ計 (明石製作所; MVK) を使用して、次の 2 通りの測定を行った。窒化物が鑄造体素地の硬さに及ぼす影響を調べるため、試料断面の中心付近の硬さを荷重 100 g, 保持時間 30 秒で測定した。また III.4 に後述するように、BN のコーティングに

より酸化が抑制された BN 試料および比較検討用として control 試料について、酸化抑制による試料表面部硬さへの影響を調べるため、試料表面付近の硬さの変化を荷重 25 g、保持時間 30 秒で測定した。荷重を 25 g としたのは、圧痕を小さくして、試料表面近くまで測定できるように考慮したからである。

III. 結 果

1. 試料表面の肉眼観察

酸処理前および酸処理後の試料表面写真を Fig. 2 および 3 に示す。図中記号 A は突起、B はバリ、C は焼着物、D は金属色部分および E は気泡による突起の削除痕である。

酸処理前の Fig. 2 の control 試料は黒色で、表面は若干粗かった。BN 試料は赤色で滑沢で光沢もあり、離型性は良好であった。A-AlN 試料は灰色で表面がやや粗かった。A-Si₃N₄ 試料は黒色で若干の突起が生じたが、それ以外のところは滑沢であった。B-AlN および B-Si₃N₄ 試料はそれぞれ灰色と黒色で、両試料とも多くの突起が生じたが、それ以外のところは滑沢であり B-AlN 試料では金属色のでている部分もあった。

酸処理後の Fig. 3 では、6 種類の試料とも金属色を呈していた。表面の滑沢さはどの試料もほぼ同様であったが、A-AlN 試料だけは若干粗くなった。B-AlN および B-Si₃N₄ 試料では多くの突起が観察された。B-AlN および B-Si₃N₄ 試料の酸処理前後でみられた突起は適合性に問題を生じると思われる大きさおよび数であった。

2. 試料表面の SE 像観察

酸処理前および酸処理後の試料表面の SE 像を Fig. 4 および 5 に示す。観察は肉眼的に突起や焼着物のないところで行った。

酸処理前の Fig. 4 では、control 試料の表面には比較的大きな粒子の焼着やそれが抜けたようなくぼみが観察された。BN 試料には緻密な平板状粒子の焼着が観察された。A-AlN 試料にはミクロンオーダーの粒子が、A-Si₃N₄、B-AlN および B-Si₃N₄ 試料にはサブミクロンオーダーの粒子が観察された。これらの粒子はどの試料においても全面に観察された。

酸処理後の Fig. 5 では、control、A-Si₃N₄ および B-AlN 試料は似たような細かい平坦な組織であった。これらと比較して BN 試料はより平坦であり、B-Si₃N₄ 試料は若干の起伏を伴っていた。A-AlN 試料は粗い起伏を伴う組織であった。

なお、コントラストなどの関係で SE 像と実際の粗さ状態はかならずしも一致しない場合があることや SE 像はごくせまい範囲に限定されていることから、表面粗さについての詳細は次項 (III. 3) に記述する。

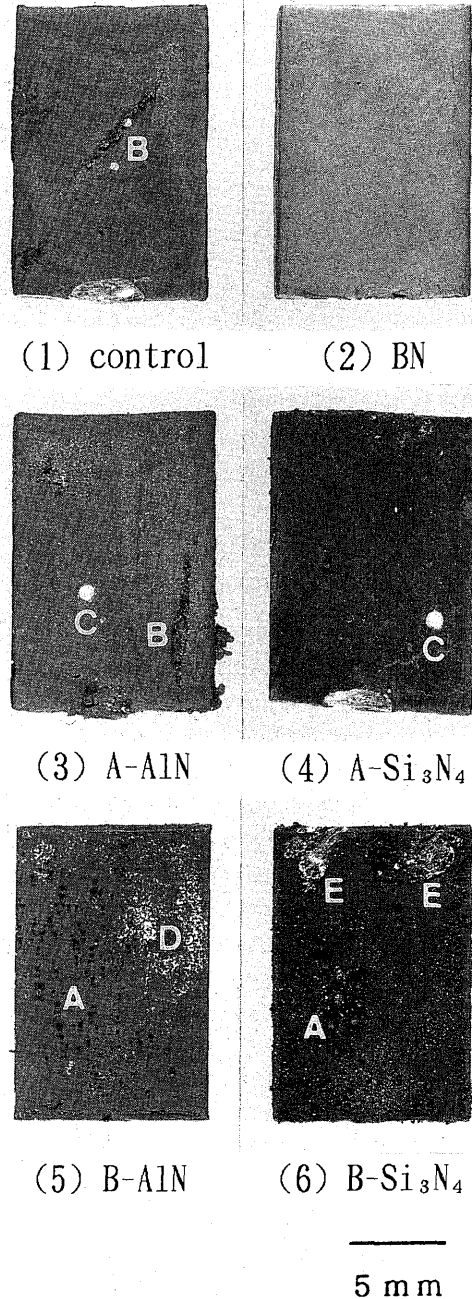


Fig. 2 Castings before pickling
A : protuberance, B : fin, C : burning sand, D : metallic color, E : eliminating marks of bubble projection

3. 試料の表面粗さ

酸処理前と酸処理後の試料表面の 10 点平均粗さ (Rz) とその標準偏差を Fig. 6 に示す。測定は試料表面に埋没材の焼着が存在しない部分で行った。

control 試料では酸処理の前が 4.0 μm、後が 2.2

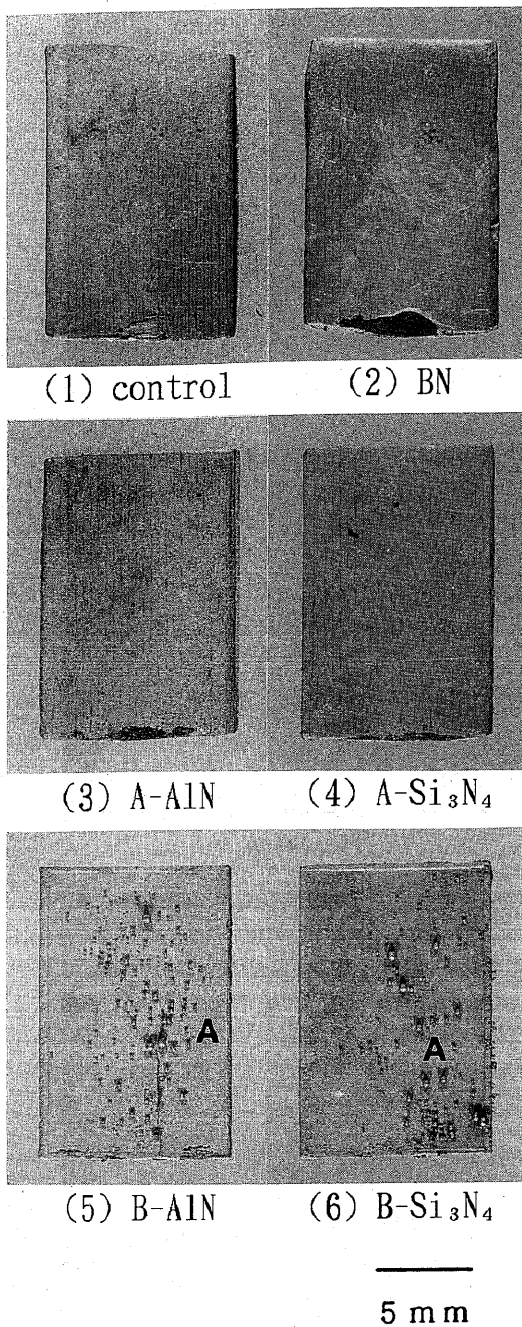


Fig. 3 Castings after pickling
A : protuberance

μm となった。BN 試料では酸処理前が $1.6 \mu\text{m}$ 、後が $1.4 \mu\text{m}$ となり、control 試料と酸処理前後でそれぞれ比較すると $2/3$ 以下になった。A-AlN 試料では酸処理前後とも $4 \mu\text{m}$ 以上と粗くなったが、これと比較して B-AlN 試料では $1/2$ 以下の $2 \mu\text{m}$ 程度となった。A-Si₃N₄ 試料と B-Si₃N₄ 試料の粗さは変化せず約 $2 \mu\text{m}$ となった。

BN 試料の標準偏差は酸処理の前後とも他の試料の値以下になった。

4. 試料表面の X 線回折

酸処理前の試料の X 線回折の結果を、 2θ が $20 \sim 50^\circ$ までの範囲について Fig. 7 に示す。

control 試料の場合、鑄造時の高温酸化により生じたと考えられる、酸化第 1 銅 (Cu₂O)、酸化第 2 銅 (CuO) および酸化亜鉛 (ZnO) の回折線が認められた。A-AlN、A-Si₃N₄、B-AlN および B-Si₃N₄ 試料の場合もこれらの回折線が control 試料とほぼ同じかやや低い強度でみられた。ところが BN 試料では、CuO の生成が著しく抑制されて Cu₂O の回折線が強く現れた。

その他の回折線についてみると、すべての試料で合金による回折線がみられた。また、埋没材もしくはコーティング材の回折線が control 試料、BN 試料および A-AlN 試料で認められた。

ここでは省略したが、酸処理後の試料の X 線回折図には、すべての試料で合金による回折線だけがみられた。

5. 試料断面の硬さ

鑄造前の合金インゴットと各鑄造体素地についてのマイクロビッカース硬さおよび標準偏差を Fig. 8 に示す。各鑄造試料による硬さの差はほとんど存在しなかった。しかし、鑄造試料の硬さは鑄造前のインゴットより約 70 小さくなった。インゴットは加工材であり加工硬化しているため、鑄造試料より硬くなっていると考えられる。

control 試料と BN 試料について、表面から内部へ向かっての硬さ変化を Fig. 9 に示す。control 試料の表層部では硬さ低下が著しく、BN 試料では低下が抑制される傾向がみられた。この傾向は別のロットの試料でもみられた。

IV. 考 察

1. 試料表面の観察

1.1 表面性状に影響を及ぼす因子

表面性状に影響を及ぼす因子について第 3 報¹⁰⁾と同様の観点から考察するので要点をまとめておく。以下、control の石膏系埋没材とコーティング材の両方をさす場合に鑄型内壁材と記述する。

(1) 合金と鑄型内壁材との反応性

(2) 鑄型内壁材の性状

① 鑄型内壁材の緻密性

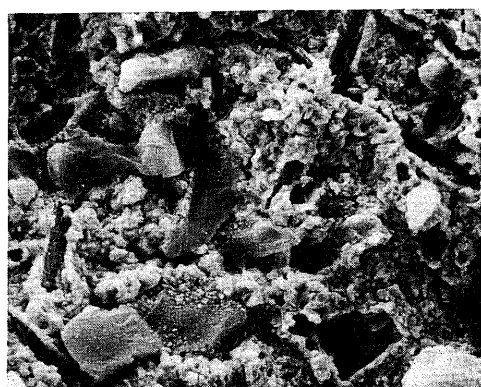
② 鑄型内壁材の機械的強度

③ コーティング材のワックスに対する付着強度

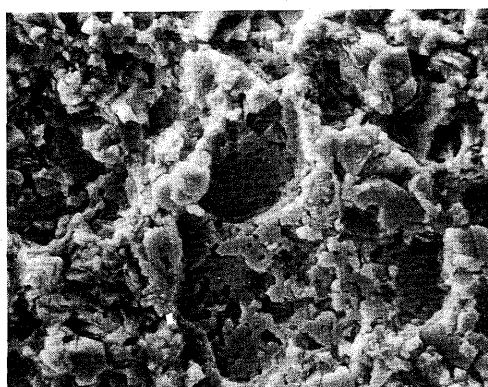
④ コーティング材の外埋没材に対する付着強度

⑤ 鑄型内壁材の通気性

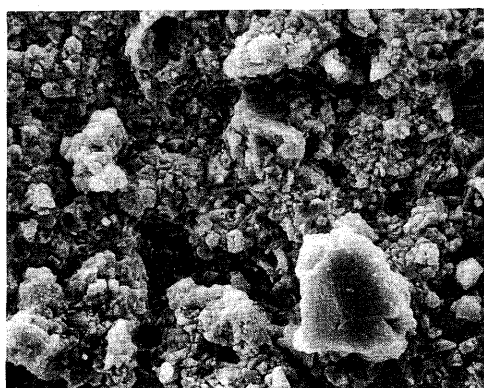
① は鑄造体の表面粗さや粗さに伴う離型性、清掃



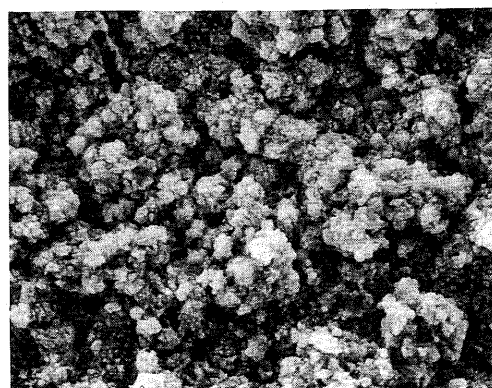
(1) control



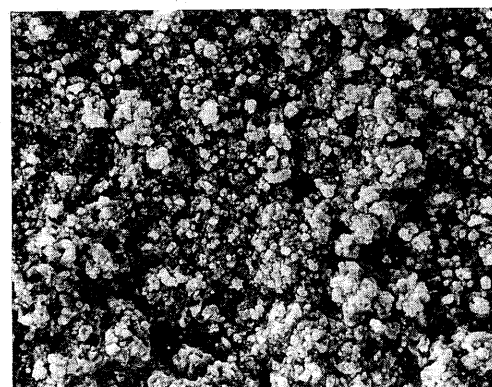
(2) BN



(3) A-AlN

(4) A-Si₃N₄

(5) B-AlN

(6) B-Si₃N₄

5 μm

Fig. 4 SE images of the specimens before pickling

性から高い方がよい。

②は鋳型加熱時のワックス流出や湯流れによって破壊されないことが必要であるが、強度がありすぎると鋳造体の掘り出しや清掃性に難がでくると考えられる。

③は外埋没時にコーティング層がワックスから脱

離しないことが必要である。

④は鋳型の加熱時にコーティング材がワックスの流出とともに外埋没材から脱離することがなく、合金の湯流れによっても剥離しないことが必要である。

⑤は鋳造性が良好であればよい。

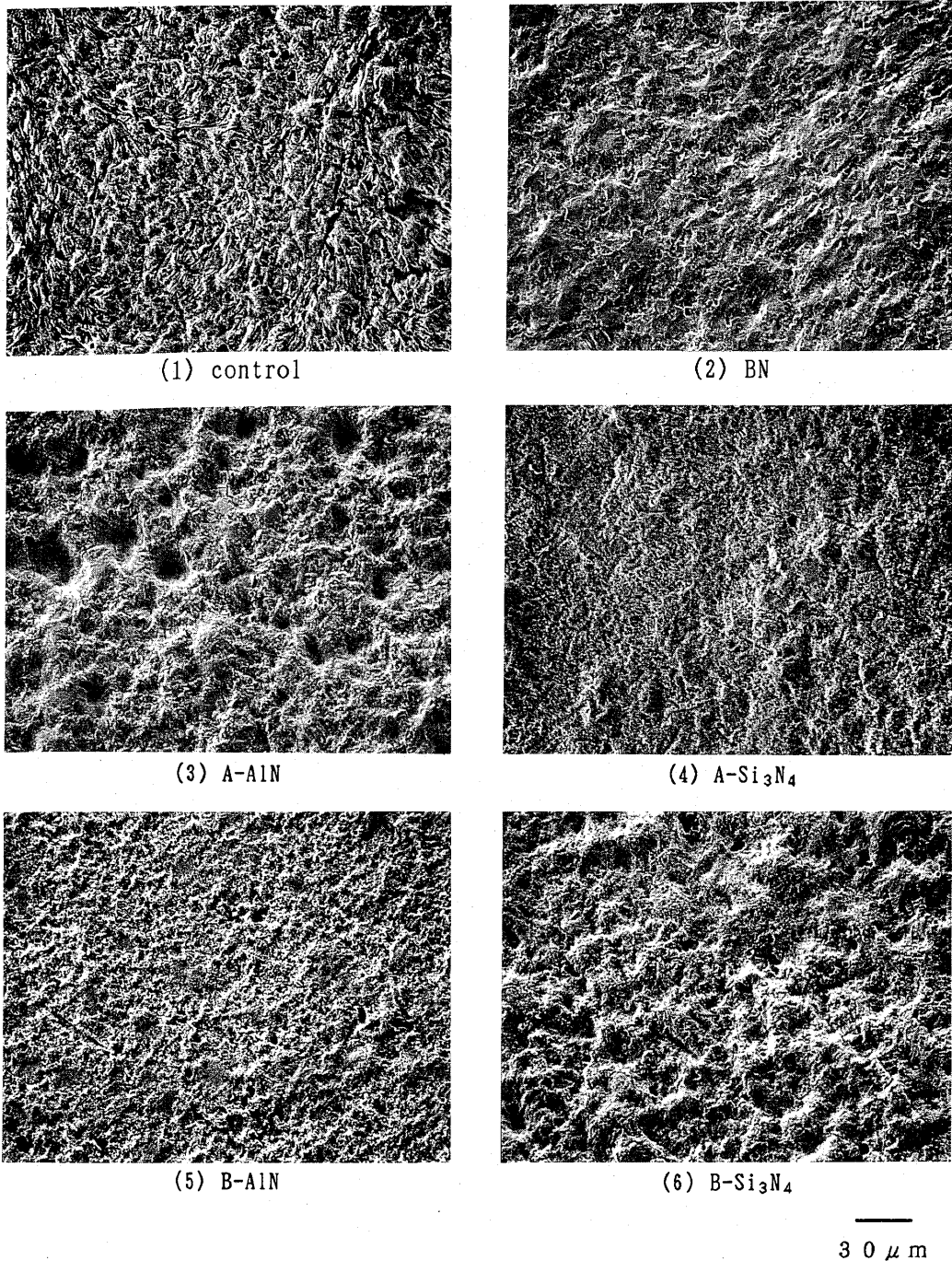


Fig. 5 SE images of the specimens after pickling

1.2 肉眼観察

1.2.1 BN を使用した場合

窒化物を使用した試料中ではBN 試料の表面が最も優れていた。これは上述の (1) (2) のすべてが優れていたからと考えられる。(2)-(①)についてはFig. 4-(2) からBN コーティング層は緻密な層を形成し

ていると思われる。(2) (3) (4) についてはBN 試料にコーティング層が破壊されたり、コーティング材がワックスあるいは外埋没材から脱離した痕跡がなく、清掃性も良かったことから適度であったと思われる。また、(5) は casting 体に背圧による欠陥がなかったことから良好であったといえる。

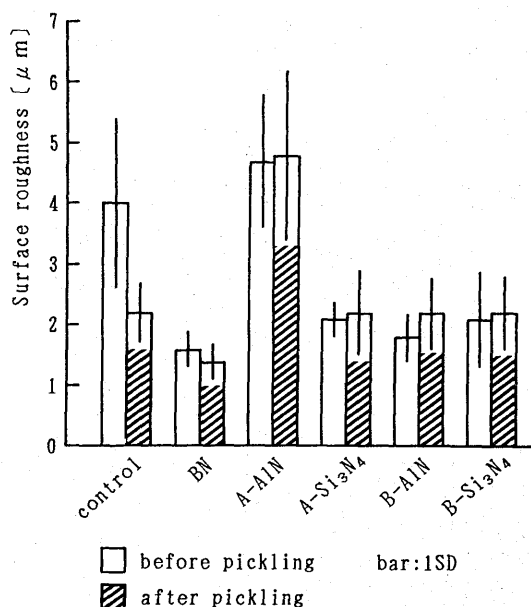


Fig. 6 The surface roughness of the specimens before and after pickling (R_z , $L=0.25$ mm)

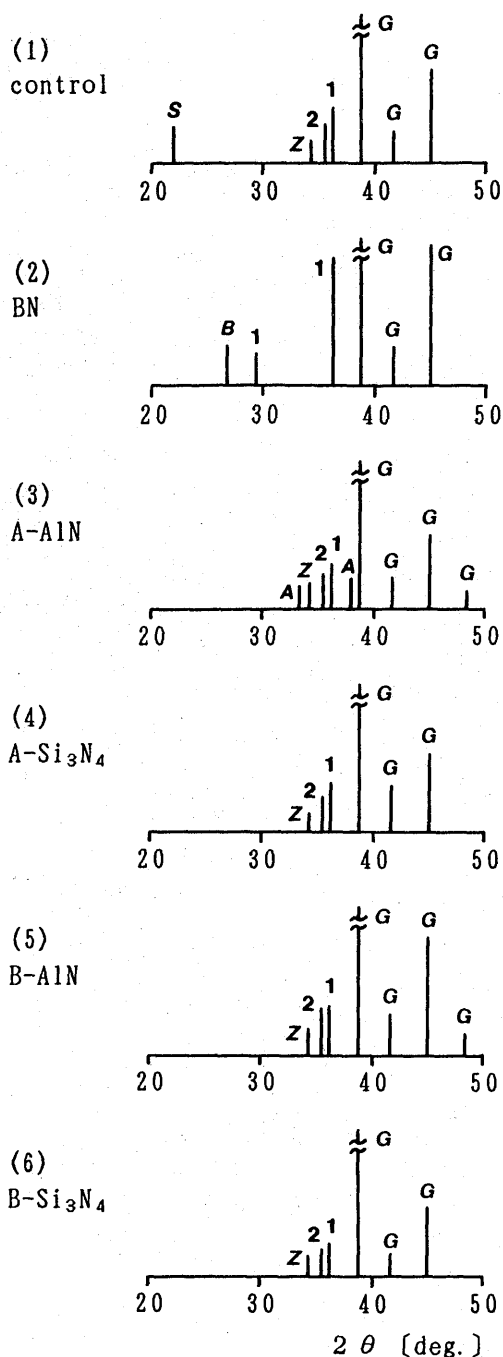
BN 試料は離型性に優れるという実験結果が得られたが、これは [1] および [2]-① ② ③ ④ が好結果をもたらしたと考えられる。ほかには次のような結晶構造による特性も挙げられる。BN 粒子は六方晶の薄片状である。この結晶はBとNの六角網目の層状構造が結晶C軸方向のファンデルワールス力によって結合している^{4,15)}。この力はあまり強くないので各層間で剥離しやすい。このような結晶構造に由来する形態や特性が、コーティング層の適度な緻密性や機械的強度となって現れたものと思われる。

離型性の良さは清掃性の良さとともに作業時間の短縮につながるので、臨床的、技工的に有利である。

1.2.2 BN 以外の窒化物を使用した場合

A-AlN, A-Si₃N₄, B-AlN および B-Si₃N₄ 試料の表面が巨視的に粗くなったり突起が生じたりしたのは、第1報⁹⁾と同様に上述の [1] [2] の多くの因子に関する不都合が考えられるが、特に [2]-① ② の不足が主要な原因と思われる。この① ② の不足が生じたのは、解膠剤やバインダーを含めた広義の分散媒が適当でなかったことの影響が大きいと考えられる。解決法としては解膠剤、バインダーを添加して、適当な分散媒を選択することが有効と期待される⁹⁾。分散媒についてはIV.5.4 に詳述する。

第1報⁹⁾であげた、AlN の粒径が大きいことおよび Si₃N₄ は1次粒子が凝集して2次粒子を形成しやすいことの2点が① ② の不足へ影響した割合は、本実験では小さかったと推測される。なぜなら AlN 粒径の



G: Ag-Pd-Cu-Au alloy S: SiO₂
 1: Cu₂O B: BN
 2: CuO A: AlN
 Z: ZnO

Fig. 7 XRD patterns of the specimens before pickling

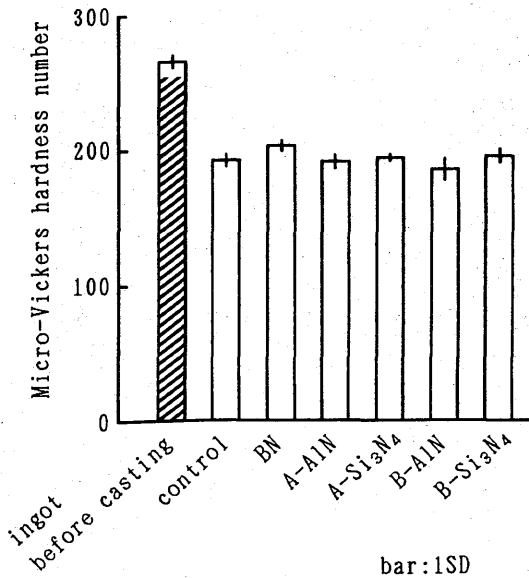


Fig. 8 Micro-Vickers hardness number of the body of the specimens (Load=100 g)

小さいB-AlN試料でも突起ができてきていること、またA-Si₃N₄の粒子はFig. 6から2次粒子を形成しなかったとみられるにもかかわらず、その試料に突起ができたからである。また、この①②の不足のために鑄造試料の表面状態がばらつきやすくなることが考えられる。

AlNは水と反応しやすいものの¹⁰⁾、第1報⁹⁾では問題がないと考えられた。Fig. 7-(3)にAlNの回折線が認められたことから、本研究においてもAlNと水との反応はほとんどないと考えられる。

1.3 SE像観察

Fig. 4-(1)のcontrol試料表面の粒子は、Fig. 7-(1)に外埋没材の回折線が認められたことから外埋没材と考えられる。Fig. 4-(2)~(6)のコーティング材を使用した試料表面の粒子は、第1報⁹⁾の図7および本研究のFig. 10に示した窒化物のみのSE像と形状、大きさが似ていることから、それぞれ使用した窒化物粒子と思われる。

Fig. 5の酸処理後の試料表面性状は、鑄型内壁材の特性を反映しているものと考えられる。

表面粗さ状態については次項(IV.2)で考察する。また、試料の色調についてはX線回折の項(IV.3.1)で考察する。

2. 試料の表面粗さ

control試料は一般的な金銀パラジウム合金鑄造体に対応する。この試料の鑄型内壁材である石膏系埋没材は粒径がかなりばらついていると考えられ¹⁷⁾、表面粗さもその影響を受けてばらつく可能性が高い。酸処

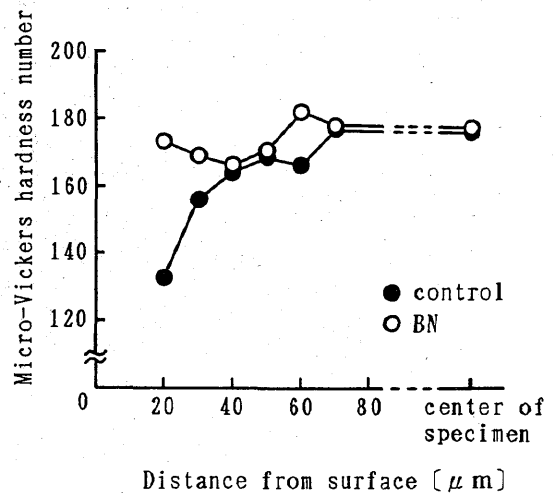


Fig. 9 Micro-Vickers hardness number of the surface layer of the specimens (Load=25 g)

理の前後でみられる粗さの差は酸化層の影響のほか、この粒径の影響が考えられる。

BN試料の粗さならびに標準偏差は対照試料よりも著しく小さいので、安定して滑沢な面が得られることがわかる。この結果は、研磨作業などの改善や適合の向上の可能性を示唆している。BNによって表面粗さが小さくなったのは、第1報⁹⁾の図7-(1)のような平板状粒子がワックスパターン表面に平行に付着したこと、さらに合金溶湯がBNと濡れにくいため、その界面張力によって表面が滑らかになったことが考えられる。酸化を抑制したことも粗さを小さくした可能性がある。これについては次項に詳述する。

表面粗さには埋没材の粒径が影響するといわれており、微粒の粉末を使用することで、表面粗さを小さくできる可能性を指摘してきた^{6,8,10)}。今回、微粒AlNを分散させたB-AlNを使用して実際に粗さは小さくなった。

材料中の不純物も合金溶湯との反応を促進し、面荒れの原因に考えられることを第3報¹⁰⁾で示唆したが、純度の違うSi₃N₄を使用したA-Si₃N₄とB-Si₃N₄試料で同程度の結果になったことから、純度の影響は本研究においては小さく、粒径やコーティング層の充填状態の方が粗さに大きく影響したものと考えられる。

なお、適合面が滑沢すぎると補綴物の着着強さを弱くするという主張がある^{18,19)}。面が適度に粗れているほうがよいならば、粒度、圧力あるいは時間などを制御して必要部分にサンドブラスト処理をすればよい。不要な部分はワックスなどでマスキングしておくとい。すなわちBNによって従来よりも、必要な場所

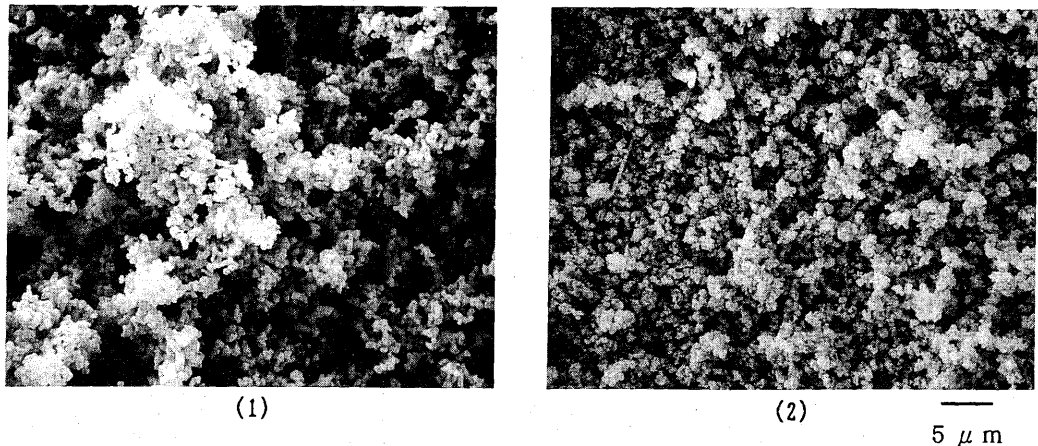


Fig. 10 SE images of the high purity and fine nitride powders

- (1) High purity and fine AlN powder
(in B-AlN coating material)
- (2) High purity and fine Si_3N_4 powder
(in B- Si_3N_4 coating material)

に必要な表面粗さを付与しやすくなると考えられる。

3. 試料表面の反応生成物

3.1 試料表面層について

酸処理前の試料表面酸化物については第1報⁹⁾のIV.3.1)とほぼ同様に考察されるので要点を述べる。

Fig. 7および大野の研究^{1,20)}から次のように考えられる。control試料の表面層は外側に黒色のCuO層、内側に赤色のCu₂O層の2層から成り²⁰⁾、このため試料は黒色である。BN試料ではCuO層の生成が著しく抑制され、赤色のCu₂O層から成り、このため試料は赤色を呈する。Cu₂Oの回折線が強くなったのも、鑄造体の外側に通常存在するCuO層の生成が著しく抑制されたことで、X線がCu₂O層から直接に反射したためと考えられる。

酸化は鑄造体の寸法減少、酸処理後の表面粗さの増大をもたらす¹⁾。また、Cuの選択酸化により鑄造体表層部ではCu濃度が減少するため、表層部硬さが低下するばかりか、時効硬化しないことにもなる¹⁾。従って、CuOの生成を抑制するBNは有利と考えられる。

Cu₂O, CuOおよびZnOの回折線強度がA-AlN, A-Si₃N₄, B-AlNおよびB-Si₃N₄試料ではcontrol試料とほぼ同じか若干低くなったことから、これらの窒化物を使用した試料の酸化の程度はcontrol試料以下と思われる。

A-Si₃N₄, B-AlNおよびB-Si₃N₄試料において、Fig. 4にコーティング材と思われる焼着粒子がみられるにもかかわらず、AlN, Si₃N₄の回折線が認められなかった理由として、IV.1.3に前述したように、焼着量が少なかったことや窒化物の結晶化度が小さかつ

たことが考えられる。

ここでは省略したが、酸処理後の試料のX線回折図には合金による回折線しかみられなかったこと、また高倍率のSE像観察を行った結果、焼着粒子がみられなかったことから、使用したコーティング材は外埋没材と同等以上に除去できると思われる。

3.2 酸化反応に関する考察

合金の液相点930°Cから溶湯温度を1,000°Cとして、この温度での反応を考える。Cu₂OとCuOの平衡酸素分圧²¹⁾を標準生成エンタルピーおよび標準生成自由エネルギーから算出するとそれぞれ 1.6×10^{-6} atmと 4.0×10^{-4} atmとなる。BN試料においては合金と鑄型の接触界面近傍での酸素分圧が 1.6×10^{-6} atm~ 4.0×10^{-4} atmとなり、CuOの生成が抑制されてCu₂Oのみ同定されたと考えられる。BN試料以外の試料では酸素分圧が 4.0×10^{-4} atm以上に高くなり、Cu₂Oの外側にCuOが生成したと考えられる。

酸素の由来としては、埋没材粒子や粒子間の微細な迷路状の小孔あるいは空隙に吸着または残存する水や酸素の分子が考えられる。700°Cに加熱した鑄型に水分子が吸着していることは考えにくいかもしれないが、真空に関する研究²²⁾を参考にすると多少の吸着は考えられる。700°Cの鑄型に1,000°Cの合金溶湯が流入すると温度は瞬間的に300°C上昇する。この際、水分子が一気に放出され、合金と鑄型の接触界面の体積は非常に小さいので、界面のごく近傍においては水蒸気分圧が高くなることが推測される。1,000°Cでは水蒸気分圧が 1×10^{-1} atmのとき、Cu₂Oと水蒸気中の平衡酸素分圧がほぼ等しくなる。従って合金と鑄型の接触界面近傍での水蒸気分圧が 10^{-1} atm以上にな

ると、水蒸気によって Cu_2O が生成する可能性がある。一方、 $1,000^\circ\text{C}$ で水蒸気によって CuO が生成するためには、水蒸気分圧が $4 \times 10^2 \text{ atm}$ まで上昇しなければならない。このような高い水蒸気分圧になることは考えにくいので水蒸気による CuO の生成はないと考えられる。

BN によって低い酸素分圧になるのは、BN はガス吸着しにくい物質であり^{22,23)}、水蒸気や酸素が吸着しにくい²⁴⁾ため、BN コーティング層にはこれらガスの吸着量が少ないことによると考えられる。このほか、BN 分散液の製造から保存に至るまでの工程が水や酸素の少ない環境下にあること、埋没の際には BN 層に吸着、残存している分散媒分子が水や酸素の吸着を阻害すること、および鑄型の加熱により分散媒分子が脱離した後は再吸着がにおりにくいことにより、鑄造直前のコーティング層には水や酸素の分子が少なくなっていることが考えられる。

4. 試料断面の硬さ

荷重 100 g での鑄造体素地の測定値にはほとんど差はなく、コーティング材が鑄造体の硬さに悪影響を及ぼすことはないと考えられる。

試料表層付近の硬さが control 試料では著しく低下したのは、control 試料では強く酸化されたことにより表層部の Cu 濃度が低下して固溶強化性に悪影響を及ぼしたためと考えられる。一方、BN 試料で硬さ低下が少なかったのは、Fig. 7 から酸化反応が抑制されて試料表層の Cu 濃度があまり低下しなかったことにより、固溶強化性が保持されたためと考えられる。表層部の硬さ低下が少ないことは、アタッチメント、クラスプなどのように摩擦を受ける装置において摩擦の減少につながり、利点となり得る。

5. 補綴学的観点からの考察

補綴物として使用する鑄造体としては適合性が一定以上良好である必要がある。また、技工操作にあたっては簡便性のあることも重要な要件である。このような臨床的観点から次に記す。

5.1 鑄造体の適合

適合に関して本研究の参考となる研究としては福本の論文²⁵⁾がある。これによれば外埋没材の膨張量は鑄造体の寸法に大きな影響を及ぼしており、その理由として ① コーティング材と外埋没材が強く結合していること、② 外埋没材の強さに比較してコーティング材の強さが弱いこと、③ コーティング材の熱伝導が良いことや変態がないこと、が考えられるとしている。

本研究で一番良い成績であった BN コーティング材の場合にもこの ①～③ があてはまると考えられる。① については鑄造後の試料の状態からコーティング層と外埋没材とはよく結合しているとみられ、② に

ついては IV.1.2.1 に述べた結晶構造に由来する特性から、BN は外埋没材に比べて柔軟な材料と考えられる。従って、適合は良好になると考えられる。

このほか ④ コーティング量が少ない（厚さ 0.05 mm）こと、⑤ BN と外埋没材の熱膨張がほぼ同じと考えられることも適合には有利である。⑤ については、IV.2 に述べたように BN は平板状の粒子がワックスパターン上に配向しているとみられ、この場合、適合には結晶の C 軸方向の熱膨張係数である $20 \sim 23 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ²⁶⁾の影響が強く現れると考えられる。この数値から鑄型温度 700°C での熱膨張率は 1.3～1.5% 程度となり、これは外埋没材の熱膨張率と大差ない。以上から BN を使用した場合は外埋没材を単独で使用した場合と同等の膨張が得られ、適合に関して問題はないと考えられる。

型ごと埋没による鑄造には第 3 報¹⁰⁾の図 3 に示したようにスプレータイプの BN の応用が考えられる。予備実験によればスプレータイプの BN を 1 回噴霧したコーティング層は $2 \mu\text{m}$ 程度の厚さなので、スプレー回数を少なくすればコーティング層の厚さが鑄造体の適合に及ぼす影響はほとんど無視できる。

5.2 肉厚のある鑄造体への応用

一般に焼着が生じやすいのは、鑄造体の単位体積あたりの表面積が小さく、冷却しにくい場合といわれており、形態的には肉厚のある球状である。第 2 報⁸⁾において Co-Cr 合金の鑄造に BN コーティング材を使用したところ、 $\phi 6.5 \text{ mm}$ の球状という焼着しやすい形態であったにもかかわらず良好な効果が得られた。ところで、Co-Cr 合金を使用した第 2 報⁸⁾と金銀パラジウム合金を使用した本実験を板状試料の結果と比較すると、金銀パラジウム合金は Co-Cr 合金より BN の効果が現れやすいと考えられる。従って、Co-Cr 合金の肉厚な鑄造体での BN の効果は、肉厚な金銀パラジウム合金の場合にも期待できると考えられる。よって、BN を臨床の金銀パラジウム合金鑄造に応用した場合にも板状試料と同等の効果が期待できる。

5.3 鑄造雰囲気

大気中で行った本研究の control および BN 試料の結果と、アルゴン雰囲気中で行った第 1 報⁶⁾の control および BN 試料の結果を各分析項目について比較すると、ほぼ同等となっており、BN は大気中でも有効であった。

control 試料の結果が同様になったのは、第 1 報⁶⁾で使用したアルゴンキャスターの性能では、IV.3.2 に述べたような鑄型内に残存、吸着した酸素、水がかなり残っており、この酸素や水が鑄造体の酸化に影響したのと考えられる。また BN 試料の結果が同様でかつ良好になったのは、BN が高温の酸化雰囲気中で分解、酸化されやすいことよりも、高温域に保持さ

れる時間が短かったことの効果が優り、BN の特性が発揮できたからと考えられる。

なお AlN や Si_3N_4 を使用した場合については、IV.1.2.2 に述べたような試料の表面状態のばらつきが生じた可能性があるため、雰囲気の影響についての考察は困難である。

5.4 コーティング材の性状

コーティング材の性状は分散媒によるところが大きい⁶⁾、コーティング材に使用することを目的とした分散媒はみあたらなかったため、各種の溶剤や界面活性剤から最適のものを選択した。しかし、現段階ではまだ AlN や Si_3N_4 用の分散媒としての性能が不足しており、IV.1.2.2 に述べたような、解膠剤やバインダーを含めた広義の分散媒の改良によって鑄造体の大幅な改善が期待される。また、コーティング材の操作性には粘度の調節が大切と考えられる^{6,15)}。

BN コーティング材の分散媒である有機溶媒²⁶⁾のワックスパターンへの悪影響は観察されなかった。これはワックスに付着する溶媒の量が少なく、かつ短時間で揮発したためと考えられる。しかし、乾燥速度が早すぎてもコーティング層に亀裂を生じることがあるので⁷⁾、乾燥速度は適度に調節する必要がある。

5.5 現在の鑄造システムへの応用

ここまでみてきたコーティング材の効果は、使用した合金の組成から推察して、貴金属合金一般の鑄造に効果が期待できる。

5 種類のコーティング材の中では BN が最も優れていた。BN コーティング材を現在の鑄造システムに応用した場合、好結果が期待される。ただし、鑄造システムの各要素たとえば溶湯熱源、鑄造機あるいは鑄造雰囲気と、IV.1.1 にあげた [1] [2] などが関連して結果に現出することを考慮して応用する必要がある。

5.6 今後の展開

本研究の結果から、窒化物セラミックスの応用法としてワックスパターンコーティング材のほかに次のような発展が考えられる。

- ① コーヌスクローネなどを高精度かつ簡便に製作できる方法としてダイレクト鑄造法（キャスト・オン法）が研究されている。この鑄造法では 2 つの構造体が鑄造後に確実に分離する必要がある。そのための分離材に応用する。
- ② 鐵着においてアンチフラックスとして応用する。
- ③ ルツボコーティング材として応用する。

V. 結 言

BN, AlN 2 種および Si_3N_4 2 種の計 5 種類の窒化物セラミックスを調製したワックスパターンコーティ

ング材を使用して、鑄造用金銀パラジウム合金に対する大気鑄造での有効性を検討し、以下の結論を得た。

1. BN により良好な離型効果が得られた。これに伴い BN を使用した試料表面は清掃性に優れ、作業性の改善が示唆された。
2. BN により表面粗さは通常試料の 2/3 以下に小さくなり、鑄造体の表面性状が改善された。
3. BN により、鑄造試料表面における CuO の生成が著しく抑制され、 Cu_2O のみが同定された。
4. BN による鑄造体表層の硬さ低下の抑制と、それに伴う鑄造体の耐摩耗性の向上が示唆された。
5. 窒化物の使用による鑄造体素地の硬さへの影響はみられなかった。
6. BN については以上のように大気中での応用の可能性が認められた。
7. 高純度、微粒 AlN を使用した試料は一般用 AlN を用いた試料に比べ表面粗さは 1/2 以下になった。
8. AlN, Si_3N_4 のコーティング材としての応用は現段階では困難と思われるが、分散媒やバインダーなどを改良すれば可能性はある。

本研究の一部は第 87 回日本補綴歯科学会学術大会および日本セラミックス協会平成 4 年度東北北海道支部研究発表会において発表、討論した。

謝 辞

本研究を終えるにあたり、終始懇切なる御指導、御校閲を賜りました新潟大学歯学部、河野正司教授、塩川延洋教授ならびに石岡 靖名誉教授に謹んで感謝の意を表します。また貴重な御意見をいただいた新潟大学歯学部、野村修一助教授、宮川 修助教授、渡辺孝一助手、同工学部、堀田憲康助教授に感謝致します。さらに本研究に対して御支援をいただいた本学歯科補綴学第 1 講座、齒科理工学講座ならびに X 線マイクロアナライザー室の皆様に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 大野弘機：歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究 第 2 報 鑄造体におよぼす高温酸化の影響、齒理工誌, 17 (40), 313-321, 1976
- 2) 窯業協会：セラミックスの展望、技報堂, 1964, 40-41, 56-57
- 3) Samsonov, G.V. and Vinitskii, I.M.: Handbook of refractory compounds, IFI/Plenum Data Company, 1980, 399-400
- 4) 一ノ瀬昇：ファインセラミックス読本、オーム社, 1983, 40-43, 50-51, 56-59
- 5) 井関孝善訳：セラミックスの耐食性ハンドブック、共立出版, 1985, 142-147, 151-152
- 6) 金谷 貢、野村修一、石岡 靖、堀田憲康、木村勇雄：窒

- 化物系セラミックスの歯科製造への応用 第1報 金銀パラジウム合金に対するコーティング材としての可能性, 補綴誌, 32(1), 43-51, 1988
- 7) 金谷 貢, 野村修一, 石岡 靖, 堀田憲康, 木村勇雄ほか: 窒化物セラミックスによる鑄造体の表面状態およびルツボ耐久性の改善, *Quintessence of Dental Technology*, 13(3), 289-296, 1988
- 8) 金谷 貢, 野村修一, 石岡 靖, 堀田憲康, 木村勇雄: 窒化物系セラミックスの歯科製造への応用 第2報 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, 33(1), 64-69, 1989
- 9) Kanatani, M., Nomura, S., Ishioka, K., Hotta, N. and Kimura, I.: Precision cast and preparation of cast clasp by using nitride ceramics —A case of using gypsum-bonded investment as outer investment for dental Co-Cr alloy—, *Transactions International congress on dental materials*, 324, 1989
- 10) 金谷 貢, 野村修一, 石岡 靖, 堀田憲康, 木村勇雄: 窒化物系セラミックスの歯科製造への応用 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(6), 1235-1246, 1990
- 11) 金谷 貢, 野村修一, 石岡 靖, 堀田憲康, 木村勇雄: キャスト・オン法によるアタッチメント製作に関する基礎的研究, 補綴誌, 35, Special Issue 85, 151, 1991
- 12) 金谷 貢, 本間摂子, 野村修一, 石岡 靖, 堀田憲康ほか: 窒化物セラミックスによる金銀パラジウム合金鑄造体の改善 —大気における鑄造の場合—, 補綴誌, 36, Special Issue 87, 71, 1992
- 13) 中野義基: 鑄造用金銀パラジウム合金の鑄造体表面の改善に関する研究, 歯理工誌, 15(31), 73-85, 1974
- 14) 高水正明, 三森健治, 古谷勝子, 林 弘之, 大倉洋一ほか: アルゴン・アーク鑄造法による金銀パラジウム合金表面の観察, 歯材器誌, 35(2), 137-144, 1978
- 15) 松尾重友, 久保富太郎, 松木義明: 窒化ほう素の高温潤滑性ならびに離型剤への応用, 東芝レビュー, 16(12), 1531-1535, 1961
- 16) 米屋勝利: 窒化アルミニウムセラミックスの開発, セラミックス, 20(6), 506-512, 1985
- 17) 井田一夫: 続・歯科鑄造の話, クインテッセンス出版, 1988, 117
- 18) Øilo, G. and Jørgensen, K.D.: The influence of surface roughness on the retentive ability of two dental luting cements, *J Oral Rehabil*, 5(4), 377-389, 1978
- 19) 井田一夫, 森脇 豊, 山賀礼一, 平田棟一: セメントによる保持力について, 歯材器誌, 32(1), 32-40, 1975
- 20) 大野弘機: 歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究 第1報 酸化層の形成と酸化速度, 歯理工誌, 17(40), 297-312, 1976
- 21) 斎藤安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫編訳: 金属の高温酸化, 内田老鶴圃, 1986, 28-30
- 22) 本間摂一: ガス放出機構, 日本金属学会報, 32(11), 754-759, 1993
- 23) Thomas, H.E., Ramsey, R.N. and Pierotti, P.A.: Physical adsorption of argon on boron nitride. A two-surface analysis of high-temperature adsorption data, *J Chem Phys*, 59(11), 6163-6170, 1973
- 24) 土佐正弘, 板倉明子, 吉原一紘: 表面析出現象を利用したガス放出量の低減化, 日本金属学会報, 32(11), 775-781, 1993
- 25) 福本良平: ジルコン—正りん酸を用いた歯科迅速鑄造法の開発に関する研究, 歯材器, 9(2), 336-356, 1990
- 26) 昭和電工: 販売技術資料, D-55-6