

Title	チタン用加熱膨張型リン酸塩系鋳型材の開発
Author(s)	北原, 一慶
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/43986
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	きたはらかずよし 北原 一 慶
博士の専攻分野の名称	博士 (歯学)
学位記番号	第 17720 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 歯学研究科歯学基礎系専攻
学位論文名	チタン用加熱膨張型リン酸塩系鋳型材の開発
論文審査委員	(主査) 教授 高橋 純造 (副査) 教授 恵比須繁之 助教授 保田 好隆 講師 十河 基文

論文内容の要旨

【研究目的】

従来のチタン用鋳型材は、チタンと反応しにくい Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 などの耐火材を使ったもの、 SiO_2 系リン酸塩系鋳型材を低温で使うものの 2 種に分類できる。いずれも硬化膨張を利用するためにパターンによる硬化膨張抑制が生じ、鋳造体変形の問題があった。一方、チタンインプラントの上部構造には、骨吸収と異種金属接触腐食の心配を回避するために超精密なチタン補綴物が求められている。しかし、加熱膨張のみでチタンの鋳造収縮率約 1.8% を補償できる市販のチタン用鋳型材はない。そこで本研究では、経済性、操作性、安全性などにおいて臨床技工で受け入れられやすいチタン用加熱膨張型鋳型材の開発を目的とした。研究 1 では、チタンと鋳型材との反応を抑制するため室温鋳型での鋳造を前提に、加熱膨張のみで室温鋳型においてもチタンの鋳造収縮を補償できる新しい加熱膨張剤について検討し、研究 2 では、リン酸塩系 $ZrSiO_4$ (ジルコン) 系鋳型材を試作して、そこに研究 1 の加熱膨張剤を添加したチタン用加熱膨張型リン酸塩系鋳型材の特性およびそれを使って製作したチタン鋳造体の評価について検討した。

【研究方法】

研究 1. 加熱膨張剤 (金属化合物) の検討

予備実験の結果から、数種の金属化合物粉から ZrC 、 ZrN を選択し、市販鋳型材 (MgO 系鋳型材) に添加した。示差熱重量分析、X線回折、加熱膨張率測定により、 ZrC 、 ZrN の粉末の加熱膨張剤としての有効性を検討した。

研究 2. 試作リン酸塩系 $ZrSiO_4$ 系鋳型材の検討

試作鋳型材の結合材と耐火材の割合は重量比で 10/90 とした。結合材は $NH_4H_2PO_4$ と MgO とを 4/6、5/5、6/4 の重量比で、耐火材には粗粒 $ZrSiO_4$ (ジルコンサンド) と微粒 $ZrSiO_4$ (ジルコンフラワー) とを 0/90、10/80、20/70 の重量比で混合した。加熱膨張剤は試作鋳型材に対して ZrC は 3.0、4.0、4.5、5.0 wt%、 ZrN は 5.0、6.0、7.0、7.5、8.0 wt% 添加した。各鋳型材は 10% コロイダルシリカ溶液を用いて $L/P=0.18$ で、手練和 10 秒間後、真空練和機で 30 秒間練和して使用した。

鋳造冠精度測定のためのワックスパターンは、金型を使用して、溶融インレーワックスを流し込み加圧成型し作製した。ワックスパターンに $\phi 2.5$ mm のスプルーを植立し、厚さ 1.0 mm のライナーを 2 枚裏装した $\phi 38 \times 50$ mm の鋳造リング内に埋没した。鋳型の最高加熱温度は、 ZrN 添加鋳型では $900^\circ C$ 、 ZrC 添加鋳型では $800^\circ C$ とし、加熱速度は $2^\circ C/min$ 、係留時間は 1 時間とし室温まで炉内放冷し、鋳造に供した。鋳造機はキャストマチック (岩谷産業)

を使用し、アルゴン雰囲気にて歯科鑄造用純チタン（チタン 100、松風）を融解後加圧鑄造した。鑄造体はサンドブラスト処理後、金型に復してマージン部の間隙を顕微鏡にて測定し、鑄造冠精度を求めた。

鑄型材の流動性、硬化膨張率、示差熱重量分析、加熱膨張率、圧縮強さ、鑄造体の表面粗さおよび鑄造体断面の硬さ分布についても検討した。

【研究結果】

1. ZrC、ZrN 単体について

示差熱重量分析の結果、ZrC、ZrN ともに発熱ピークが存在し、それぞれ約 490°C、約 590°Cであった。最大時の重量増加は ZrC で約 25%、ZrN で約 20%であった。

2. ZrC、ZrN 添加市販鑄型材について

X線回折の結果、ZrC 添加市販鑄型材は 600°C以上の加熱、ZrN 添加市販鑄型材では 700°C以上の加熱で、ZrC、ZrN のピークの消失と ZrO₂ のピークの現出が認められた。加熱膨張率測定の結果、ZrC 添加市販鑄型材の膨張は 550~700°C位で大きく膨張し、それ以上の加熱で収縮を示した。ZrN 添加市販鑄型材では 600~800°Cで大きく膨張し、それ以上の加熱でも膨張を継続した。

3. 試作リン酸塩系 ZrSiO₄ 系鑄型材について

硬化時間は、結合材の NH₄H₂PO₄/MgO 比が 4/6 および 5/5 では短く、埋没操作に適さなかった。練和泥の流動性は、結合材の NH₄H₂PO₄/MgO 比 6/4 が最も高かった。結合材比 6/4 の鑄型材の硬化膨張率（2時間後）は、約 0.01%であった。結合材比 6/4、耐火材比 0/90 の鑄型材の加熱膨張率は、ZrC 5.0 wt%添加では 7.0%（800°C）、ZrN 8.0wt%添加では 5.0%（900°C）であった。ZrC、ZrN 添加いずれでも添加量とともに加熱膨張率は増加した。

鑄造体の評価として表面粗さ（Ra）は、ZrC、ZrN 添加鑄型いずれも約 3.5 μm であったが、標準偏差は ZrN 添加鑄型の方が小さかった。表面から 25 μm 内層の硬さは約 450（Hv）であり、市販鑄型材の場合の約 590（Hv）より低かった。表面から 150 μm 以上内層では約 180（Hv）となった。鑄造冠精度は、鑄型の ZrC、ZrN 添加量に依存した。特に結合材比 6/4、耐火材比 0/90 鑄型材では、鑄造冠精度を制御しやすく ZrN 7.0 wt%添加鑄型において十分な精度が得られた。鑄造冠の寸法変化率（y）と試作リン酸塩系 ZrSiO₄ 系鑄型材の加熱膨張率（x）との相関関係は、耐火材比 0/90 がもっとも高く、 $y=1.11x-4.29$ 、 $R^2=0.97$ と高い決定係数であった。

【考察および結論】

NH₄H₂PO₄ と MgO を結合材とし、両者の比および耐火材との比を調整することにより硬化膨張率を低く抑えることができた。酸化膨張による加熱膨張剤 ZrC、ZrN は、1) 室温においても膨張が残留する、2) 他の加熱膨張剤のように高温加熱の必要がないなどの特性があり、添加量により加熱膨張率を制御することができた。酸化反応によって生じた酸化物 ZrO₂ は、チタン鑄造に適した耐火材として知られ、TiO₂ より高温で安定である。加熱膨張剤として ZrC、ZrN を使用することにより、SiO₂ の同素体であるクリストバライトや石英の相変態膨張を利用する必要がないので、チタンとの反応が SiO₂ より少なく、Al₂O₃、MgO、ZrO₂ より入手が容易である ZrSiO₄（ジルコン）を耐火材として使用した。その結果、十分な表面性状と高い精度を有するチタン鑄造冠を得ることができた。

このことは、従来のチタン用市販鑄型材の様々な問題点を解決し、チタンの鑄造収縮を鑄型材の硬化膨張を利用せず、加熱膨張のみで補償可能な理想的な鑄型材が開発できたことを示唆している。

論文審査の結果の要旨

本研究は、チタン用加熱膨張型鑄型材の開発を目的として、加熱膨張剤に ZrC および ZrN を用い、耐火材として ZrSiO₄ を用いたリン酸塩系鑄型材を試作して、鑄型材特性およびそれをを用いた純チタン鑄造冠の精度について検討したものである。

その結果、試作鑄型材は、硬化膨張率が 0.01%と小さく、ZrC および ZrN の添加量により加熱膨張率を制御でき、冷却後もその膨張が維持できるため、室温鑄型でも精度の高い純チタン鑄造冠を作製できることが示された。

以上のことから、本研究は、新たなチタン用鑄型材を提起するものであり、博士（歯学）を授与するに値するものと認める。