

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 6日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21592493

研究課題名（和文）超高熱伝導により高温反応の完全抑制を指向するチタン用ハイブリッド鋳型材の開発

研究課題名（英文）Development of hybrid investment for titanium oriented toward perfect repression of high temperature reaction due to super-high heat conduction

研究代表者

金谷 貢（KANATANI MITSUGU）

新潟大学・医歯学系・助教

研究者番号：40177499

研究成果の概要（和文）：表題のチタン鋳造用石膏系埋没材の開発にあたって、窒化ホウ素（BN）、窒化アルミニウム（AlN）、黒鉛（C）の中で、BNが骨材として有望であることを見いだした。鋳型材の開発にあたっては、BNの粒径やBN粉末の撥水性が重要な因子であることが明らかになった。BN粉末の撥水性については、界面活性剤の添加が操作性を向上させることが示された。歯科診療室内や技工室内において、人体に有害な埋没材の粉塵が放出されると気流に乗って長時間浮遊することも明らかになった。

研究成果の概要（英文）：On the development of investment of the title, it became obvious that boron nitride (BN) was promising as a refractory material within BN, aluminum nitride (AlN) and graphite (C). It became obvious that the particle size of BN and the water repellency of the BN powder were important factors about the development of the mold material. As for the water repellency of the BN powder, it was shown that the addition of surface-active agent improved manipulation performance. It became also obvious that the harmful investment dust ejected in dental clinic offices and laboratories must float on an air current for a long time.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：歯科理工学

科研費の分科・細目：歯学・歯科医用工学・再生歯学

キーワード：材料加工・処理、チタン、鋳型材、高熱伝導

1. 研究開始当初の背景

(1) これまでの研究成果と着想に至った経緯

チタンは鋳型との反応により、その鋳造体表面は汚染されて機械的性質が劣化するため、鋳型材料として高温反応性に乏しい材料が数多く研究されてきた。しかしながら、例

えばカルシアを骨材とした場合は高温反応をかなり抑制できるものの、保存性が悪いなどの欠点がある。その他の鋳型材も種々の欠点を有しており、金合金鋳造体と同等の表面性状のチタン鋳造体を、金合金製作工程と同程度の作業能率で製作することは達成されていなかった。また、チタン用として一般的

なリン酸塩を結合材とする鋳型材は寸法安定性、保存性などに難があるので、石膏を結合材とするチタン用鋳型材を開発できれば非常に有意義である。

このような現況に対して、報告者らは鋳型に超高熱伝導性を付与してチタン溶湯の熱を高速で逃がしてやれば、チタン鋳造体の表面性状を大幅に改善できるのではないかと考えた。これまでに、超高熱伝導性を有する窒化ホウ素(BN)成型体を鋳型とした場合、チタン鋳造体は金属光沢を呈し、鋳型との反応が顕著に抑制されることを報告した(1) 金谷 貢, 他: 高熱伝導性を有するセラミックス鋳型によるチタン鋳造の可能性 -hBN 板を用いた高温鋳造の場合-, 歯材器, 24(5), 309, 2005. 2) Kanatani M, et al.: Feasibility of Titanium Casting Using Ceramic Mold with High Thermal Conductivity, Journal of Society for Titanium Alloys in Dentistry, 5(1), 116, 2007.)

ただ、この成型体を用いた場合は、鋳型の熱伝導が良すぎて湯境や鋳込み不足を生じ、また、鋳型が成型体なので臨床的に応用しにくい欠点があった。これらの結果から、超高熱伝導性セラミックス粉末と、結合材として実績のある石膏のハイブリッド化を図れば、チタン溶湯との反応のしにくさは保持しつつ、熱伝導を若干落として湯境、鋳込み不足を解消し、臨床的に応用可能な鋳型材ができるのではないかとという斬新な着想に至った。

(2) 国内外の関連する研究との関係

鋳型材料の熱伝導性に着目して反応を抑制しようという研究は内外を問わず見あたらなかった。これは本研究のような発想がこれまでになかったことが大きな理由と考えられた。

(3) 学術的な特色、独創的な点

従来の研究は、化学熱力学に軸足を置いてチタンと鋳型材料の反応性が検討されてきた。一方、本研究は反応速度論に軸足をおき、熱伝導性に秀でた材料を鋳型に用いて、チタン溶湯の温度を急降下させて反応抑制するもので、これが学術の特徴かつ独創的で斬新な点でもあった。この点は学会でも評価され、第44回日本歯科理工学会発表優秀賞を受賞した。

また、チタン用鋳型材の結合材として石膏を用いることは、チタン溶湯の熱によって石膏が分解して硫化物等が生じるために不可能と思われてきた。しかし、これまでに行った研究における鋳造体表面には nm 単位の厚さの反応生成物しか検出されていないことから(上記文献1)), 溶湯の熱を高速で逃がして反応を抑制する効果によって、石膏を結合

材とすることが可能と考え、超高熱伝導性セラミックスとのハイブリッド化により、リン酸塩系鋳型材に比べて寸法安定性、保存性、操作性に優れた鋳型材を開発することも独創的かつ斬新な点であった。

(4) 当初予想された結果と意義

超高熱伝導性セラミックス粉末に、石膏を結合材として割合を変えて配合する試験を行うことによって、熱伝導が良すぎることによる湯境や鋳込み不足を解消し、かつチタン溶湯との反応がほとんど無い鋳型材が開発できると考えた。また、石膏を結合材とすることで水による練和が可能になり、歯科用鋳型材として応用しやすい操作性を付与することになるし、寸法安定性や保存性を高めることにもなる。その結果、チタン鋳造体が金合金鋳造体を製作する場合と同程度の表面性状、作業能率で製作できるようになると期待された。

2. 研究の目的

まず、超高熱伝導性セラミックスとして、上記の窒化ホウ素(BN)と窒化アルミニウム(AlN)のどちらがチタン鋳造用として有利であるかを決定する。次に決定された方を骨材とし、石膏を結合材として、種々の配合割合で試験を行い、チタン用ハイブリッド鋳型材を開発する。

以上が当初の研究目的であるが、当初に対象としていた、窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)に加えて、黒鉛(C)も対象に加えて以下の研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 研究計画調書作成時から平成21年度の研究開始まで

申請者らの考案した「連続式浮上窒化法(Hotta N, et al.: J of the Ceramic Society of Japan, International Edition, 102: 1034-1039, 1994)」により高純度金属アルミニウム粉末から窒化アルミニウム(AlN)粉末を合成した。

(2) 平成21年度

① チタン鋳造用石膏系埋没材の開発をするにあたって、当初に対象としていた、窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AlN)に加えて、黒鉛(C)も対象に加えた。

窒化アルミニウム(AlN)、窒化ホウ素(BN)および黒鉛(C)のセラミックス板状成形体(市販品)各2枚を板状ワックスパターン両面にそれぞれ貼り付け、スプルーを付着した。Controlとしてセラミックス成形体を貼りつけないワックスパターンも用意した。

これら4種類のパターンを円錐台に植立し、市販のチタン用リン酸塩系鋳型材で二次埋

没した。鋳型は 800 °C まで加熱後、600 °C に冷却して、一室加圧型チタン用鋳造機を使用して商用ベースの純チタンを鋳造した。

② 次年度のための予備的実験として、鋳型材の練和に使用する練和器具に付着した水滴量を調べた。

また、技工室内において放出される埋没材などの粉塵の挙動について、予備的実験により調べた。

(3) 平成 22 年度

① 前年度の研究で、窒化ホウ素 (BN)、窒化アルミニウム (AlN)、黒鉛 (C) から骨材として選択された BN 粉末に、硬質石膏を結合材として加え、鋳型材を調合した。石膏は 5~45 重量%まで 5 %きざみで混合し、9 種類の鋳型材を試作した。石膏の混合比率が 5, 15, 25, 35, 45 %の鋳型材についてそれぞれ、混水比を 0.2~0.4 まで変化させて練和した。

② 次年度のための実験として、真空練和器のボール内面と練和羽根、およびスパチュラに付着した水滴の振りきり操作による減少について調べた。

(4) 平成 23 年度

① 昨年度の研究で使用した窒化ホウ素 (BN) 粉末は、粒径が小さすぎたために、硬質石膏を結合材として混合して水で練和しても硬化しなかったと考えられたことから、本年度は、昨年度より粒径の大きな BN 粉末を骨材として使用し、昨年同様、硬質石膏を結合材として加え、鋳型材を調合した。石膏は 5, 15, 25, 35, 45 重量%と変化させ、それぞれ、混水比を 0.2~0.4 まで変化させて練和した。

② 石膏や鋳型材の練和操作に関する研究の一環として、これら材料の粉じんの呼吸器への影響について知見を得るため、歯科診療室内および技工室内における粉じんの挙動について、貴金属合金の粉じんをマーカーとして用いた実験により調べた。

4. 研究成果

(1) 研究計画調書作成時から平成 21 年度の研究開始まで

高純度窒化アルミニウム (AlN) 粉末を合成したが、生成物の収量およびロットごとの生成物の純度の安定性の観点から、市販品を使用した方が実験結果の信頼性が高くなると判断し、市販の AlN 板状成形体を使用することとした。

(2) 平成 21 年度

① Control は表面が黒色の厚い反応層で覆

われていた。AlN の成形体を貼りつけた試料は、金色と金属光沢のある、濃い紫の酸化膜で覆われていた。BN の成形体を貼りつけた場合は、AlN の場合と似ており、金色と一部金属光沢のある、薄い紫の酸化膜で覆われていた。C の成形体を貼りつけた試料は、金属光沢のある、濃い青もしくは紫の酸化膜で覆われていた。

また、Control と C の場合は鋳込み不足を生じなかったが、AlN と BN の場合は熱伝導性が非常に良く、鋳込み不足を生じた。

以上から、純チタン溶湯と反応しにくい材料として有望なのは、AlN と BN であり、歯科用鋳型材に重要な熱膨張係数などから考えて、新規の鋳型材の開発においては BN のほうが若干有利と考えられる。

② 練和器具に付着した水滴の混水比におよぼす影響は無視できない場合があることが明らかになった。

また、技工室内において、人体に有害な粒径の埋没材等の粉塵が放出された場合、長時間浮遊することが考察された。

(3) 平成 22 年度

① 練和の操作性については、混水比が小さい場合は若干湿った粉末の状態になるだけであり、練和は不可能であった。これは水が少なすぎるためと考えられた。混水比を大きくした場合は、1 分以上練和しても粉末と水が分離した状態が見られ、一般的なスラリー状にすることは不可能であった。これらの練和物に対して、ビカー針による硬化時間の測定を行ってみたが、いずれも硬化状態となることはなかった。

これらの結果は BN 粉末が細かすぎて比表面積が大きかったために、硬質石膏が結合材としての役目を果たせなかったことが大きな要因と考えられ、粒径の大きな (比表面積の小さな) BN 粉末で試験してみることが必要と思われた。また、BN 粉末に撥水性があることも関係していると思われたことから、界面活性剤を添加して練和することも検討してみる価値があると思われた。

② 真空練和器のボール内面と練和羽根、およびスパチュラに付着した水滴の振りきり操作によって、付着水滴量は減少し、石膏系埋没材の混水比におよぼす影響が無視できる程度に小さくなることがわかった。

(4) 平成 23 年度

① 練和の操作性については、昨年度の結果よりは改善したように見うけられたものの、混水比が小さい場合は若干湿った粉末の状態になるだけで、練和は不可能であり、これは水が少なすぎるためと考えられた。混水比

を大きくした場合は、練和しても粉末と水が分離した状態が見られ、通常の泥状にすることは不可能であった。これらの練和物に対して、ピカー針による硬化時間の測定を行ったが、いずれも硬化状態となることはなかった。以上の理由としては、BN粉末の粒径を昨年度よりも大きくしたものの、まだ細かすぎて比表面積が大きかったために、硬質石膏が結合材として十分に機能を果たせなかったことが大きな要因と考えられた。また、BN粉末の撥水性が操作性を低下させていると思われたことから、界面活性剤の添加の効果を調べた結果、界面活性剤の添加は操作性を向上させることが示唆された。

② 石膏や鋳型材の粉じんが歯科診療室内あるいは技工室内にいったん放出されると、気流に乗って浮遊し続け、床に落下することはなく、呼吸器へ悪影響をおよぼすと考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

(1) Kanatani Mitsugu, ほか7名: Evaluation of Behavior of Dust in Dental Clinic Office and Laboratory Using Particle of Noble Metal Alloy as Marker, International Dental Materials Congress 2011, 2011年5月28日, Yonsei University (Seoul, Korea)

(2) 金谷 貢, ほか3名: 真空練和容器とスパチュラに付着した水滴量に対する振りきり操作の有効性, 第55回日本歯科理工学会学術講演会, 2010年4月17日, 東京.

(3) 金谷 貢: 合金微粒子の到達高さから見た技工室における粉塵の挙動, 第31回日本歯科技工学会学術大会, 2009年11月23日, 福岡.

(4) 金谷 貢, ほか3名: 真空練和容器とスパチュラに付着した水滴量が混水比におよぼす影響, 第54回日本歯科理工学会学術講演会, 2009年10月2日, 鹿児島.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金谷 貢 (KANATANI MITSUGU)

新潟大学・医歯学系・助教

研究者番号: 40177499

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

堀田 憲康 (HOTTA NORIYASU)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 30018676