

廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要版

研究課題名 = 歯科鑄造用鑄型材の汎用リサイクルシステムの開発

研究期間（西暦） = 2002 - 2003

研究年度（西暦） = 2002

研究代表者名 = 玉置幸道（昭和大学）

研究目的 =

齲蝕罹患により欠損あるいは部分損失した歯の修復あるいは補綴には金属材料が使われる頻度が高い。その場合、補修すべき形状への金属の加工法は鑄造により製作する場合が圧倒的に多い。この製作工程では金属を溶かして液状にして定められた型に流し込み自由な形状を付与するのであるが、この溶けた金属溶湯を受け止めるのが鑄型と呼ばれる材料である。しかし、鑄型は目的となる金属製の歯冠修復物・補綴物が製作されると廃棄物となり、鑄造による製作工程が歯科技工所で日常頻繁に使用されていることを考慮すると、歯科関連の廃棄物としてはかなりの量を占めるものと思われる。特に大型の補綴物、例えば鑄造床義歯あるいは多数歯に及ぶブリッジの製作では得られる鑄造体が大きいため、使用する鑄型材料の量も多くなり、廃棄物も増える。また、鑄型を作る際に生じた余剰の鑄型材料は、放置すると環境汚染につながる成分が溶出する可能性もあり、簡単に廃棄している現状には問題があると考えられる。そこで、本研究ではこの鑄型材料の再利用について基礎的な実験を試み、歯科技工における鑄造工程から視た循環型社会構築の可能性について探った。

研究方法 =

歯科用鑄型材料は耐火材成分のシリカ（ SiO_2 ：クリストバライト、石英）と結合材（バインダー）から構成され、その結合材として用いる材料により石膏系（結合材 = 硬質石膏）、リン酸塩系（結合材 = 各種リン酸塩）と大きく 2 種類に分けられる。この鑄型材の使い分けについては使用する歯科鑄造用金属の融点に依存する。金（Au）や銀（Ag）、銅（Cu）をベースとした比較的低温（約 1,000 前後）で溶ける歯科用貴金属系合金には石膏系を、またチタン（Ti）、コバルト（Co）、クロム（Cr）、高カルット金合金などの高融点を有する合金では石膏系では石膏の分解による鑄造欠陥が生じる可能性が高いので、高温で安定な結合材であるリン酸塩系を使用するのが一般的である。

本研究の実験として 2 通りの方法を検討した。一つは当教室で検討を重ねている高温鑄造用のリン酸塩系鑄型材の再利用に関して、またもう一つは結合材を含まない耐火骨材のみ

の鑄型材を試作し、検討することである。

初めにリン酸塩系鑄型材の再利用には、結合材の成分である第一リン酸アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 粉末を添加する方法を試みた。市販リン酸塩系鑄型材を水、および専用の練和液で練り硬化体を作製した後に約 900℃まで焼成し、使用済みの鑄型をシミュレートした。900℃で約 1 時間焼成を行った鑄型を大気中で触れる温度まで放冷し、塊をボールミルにより粉碎した。得られた粉末 100g に対して、リン酸塩系鑄型材の成分である第一リン酸アンモニウム粉末を 2-10g 混合したものをリサイクル鑄型材とした。この粉末を再度練和し (混水比 L/P = 約 0.16 ; 粉末 100g に対して水または専用液 16ml) 粉末、圧縮強さ、膨張量などの物性から評価を加えた。

一方、結合材を含まない鑄型材については耐火材のシリカ粉末 (クリストバライト、石英) を工業界より独自に入手し、シリカだけで粉末を調合して鑄型材を試作した。また、結合材の成分ではあるが単体では耐火材でもある酸化マグネシウムの添加についても検討を加えた。調合した粉末を流動性が得られるまで水を加え、練和した後に得られた硬化体に対して上記と同じように評価、検討を加えた。

結果と考察 =

1. 市販のリン酸塩系鑄型材の再利用

練和液として水、専用コロイダルシリカ液のいずれを用いても使用済みの鑄型粉末に第一リン酸アンモニウムを添加すると硬化することが確認できた。硬化時間は水で練和した場合と専用液で練和した場合との間に顕著な差は認められず、リサイクル前の通法にしたがった使用 (以下、標準と記す) では約 6-8 分で硬化が完了するのに対して、リサイクルでは添加する第一リン酸アンモニウムの量に依存せず、いずれも 20 分程度の硬化遅延が確認された。この硬化時間の延長の原因はリサイクルする際の鑄型の粉碎が過度に行われすぎて、粉末が市販の状態よりも細かくなりすぎてしまったためと考えられた。したがって、再利用を考えると、焼成後の鑄型は必要以上に強く、硬くないほうが好ましいと言える。

他の諸物性値については水で練和した場合と専用液で練和した場合とで大きな差が生じた。圧縮強さは練和液に依らず、いずれも第一リン酸アンモニウムの添加によって小さくなった。しかし、強さは添加量が増すにつれて大きくなる傾向であった。この傾向は焼成後も同様であった。また、膨張は硬化と加熱の両方でカバーされるが、リサイクル用鑄型材の硬化膨張は水で練和するといずれも発現しなくなることが判明した。これに対して専用液では添加に伴い標準を上回る膨張量を獲得できた。加熱膨張については水、専用液ともに添加により標準に比べて同等以上に膨張することが認められた。

鑄型のリサイクルを検討するにあたり、第一リン酸アンモニウムの添加を試験したのは使用後のリン酸塩系鑄型に残存している酸化マグネシウムに着目したからである。リン酸塩系鑄型材は結合材として混合されている酸化マグネシウムと第一リン酸アンモニウムとの間で生じる化学反応により硬化する。今まで、他の研究で鑄型の成分分析を数多く検討し

ていた際に、焼却後の鋳型に酸化マグネシウムのピークが多数認められたことので、それならば反応を励起する第一リン酸アンモニウムを添加して再利用することは可能ではないかと考えた。しかし、実際には鋳型は成分だけでなく、粒度や粒径、比重などに大きく左右されるため、操作性や物性にも問題があること認められた。

実験で得られた結果から判断する限り、専用液を選択すれば繰り返し使用でも大幅な物性低下は避けられ使用可能とは考えられるが、鋳型材としては強さや膨張の他にも細部再現性、表面性状も重要な指標であるため、実際の臨床使用に際しては検討をしないといけない。加えて、今回の検討は一度しか行っていないが、繰り返し使用によりいずれは鋳型の内部に酸化マグネシウムが消失することが予想されるので、半永久的な再利用は不可能であり、無駄に廃棄を行わないシステムに関する検討という範疇にとどめるべきであろう。

2. 結合材を含まない試作鋳型材の検討

クリストバライトおよび石英を重量比で約 2 : 1 の割合で混合して試作鋳型材を作製した。他の耐火材として酸化マグネシウムの添加についても検討を加えた。この実験では結合材が存在しないため硬化というのは泥状の砂を凝縮して固めた状態を指す。したがって、水と粉の割合は大きな影響を与えないものと推察されたが、水分が余剰に存在すると凝縮するまでに多大な時間を費やさねばならず、さらに乾燥による大きな収縮が予備実験で観察されたため、通常の鋳型材と同じように流し込める流動性を獲得できる水の量を混水比とした。その結果、酸化マグネシウムを全重量の 40% 添加すると圧縮強さが約 1.3MPa となり、添加しない場合の 4-5 倍硬くなることが認められた。しかし、酸化マグネシウムの添加量が増えるとクリストバライト、石英の量が減少するため鋳型の膨張は減少する。今回の検討では 900 まで焼成したが、まったく酸化マグネシウムを含まない場合には約 2.2% の膨張が認められたが、酸化マグネシウムの添加量が 20%、40% と増すにつれて約 1.9%、1.6% と減少する傾向であった。

金属は溶けて固まる際に凝固収縮を起こすため、鋳型材はこれを補償するだけの膨張を備えていなければならない。そのため、結合材フリーの試作鋳型材を用いて実際の鋳造実験を行うにあたり、酸化マグネシウムをまったく含まない試作鋳型を選び実験を行った。その結果、圧縮強さは 0.3-4MPa と 1 MPa にも満たないほど鋳型としては脆弱であるが金属溶湯を鋳型に送り込む圧力を小さく設定したところ、繰り返し鋳造により金属修復物の製作が可能であった。簡単な歯冠部をすべて被覆する全部鋳造冠と呼ばれるタイプの鋳造体を製作して適合を比較したところ、若干適合が緩い箇所も観察されたが繰り返しによる製作物の適合状態には差が認められなかった。

この方法は前述した方法とは異なり、半永久的な再利用が可能である。鋳型の強さをいま少し改善しないと多用途での使用という面から見れば現状では無理があるが、今後、添加剤に工夫を凝らせば十分克服できる問題ではある。

結論 =

歯科材料の中でも鑄造加工は頻度が高く廃棄物も多い。金属については一度、溶解した金属に関する再利用の検討は今までも多く見受けられるが、鑄型材については使用済み新品に添加して調べる方法以外にはほとんどない。本研究で鑄型材の再利用を検討した結果、添加物を加える方法では数度の再利用しか見込めず、しかも添加量により物性が影響を受けることが明らかとなった。一方、耐火材のみによる結合材フリーの試作鑄型材では、鑄型として具備すべき条件の中で操作性、硬化膨張、強さなどに制約を受けるが、鑄造による製作物で評価するとさほど遜色なく使用可能なことが判明した。したがって、効率の良い循環型社会構築という観点からはこの結合材フリーの鑄型材開発に向けて検討を進めていくのが望ましいといえる。当面は鑄型の強さを向上させ、複雑な形状を要求される歯科補綴物政策を可能にすることが課題となろうが、一方では強固な鑄型は再利用する際の粉末化を難しくするため、選ぶ材料や添加量にも配慮が必要である。