

〔原著〕 松本歯学 13 : 213~217, 1987

key words : 鑄造 - 鑄型 - 精度

リン酸塩系埋没材について (その7) 歯科鑄造用埋没材の再利用について

伊藤充雄, 高橋重雄

松本歯科大学 歯科理工学教室 (主任 高橋重雄 教授)

Studies of Phosphate Bonded Investment (part 7)
Remanufacture of the used investment materials

MICHIO ITO and SHIGEO TAKAHASHI

Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College

(Chif : Prof. S. Takahashi)

Summary

Phosphate bonded investments were set by reaction between metal oxide and phosphate. Setting time, setting expansion and compressive strength were affected by the particle size, and content of metal oxide and phosphate.

The pH of the slurry changed during the reaction from neutral to alkaline. Reusage of phosphate bonded investment material was studied from the stand point of environmental contamination. Used investment materials were added 5, 10 and 15 % to four kinds of phosphate investment products. The effects of addition to each phosphate investment product were measured for setting expansion, compressive strength and casting accuracy. Results were as follows :

- 1) Setting expansion decreased due to the addition of used investment materials of GC, FU and SO investment material.
- 2) Heat expansion increased due to the addition of used investment materials of GC, FU and WM investment material.
- 3) Compressive strength increased due to the addition of used investment materials of GC, SO and WM investment material.
- 4) The addition of used investment materials to GC and WM investment material did not affect the casting accuracy. However when added to SO and FU investment material, the casting accuracy was not satisfactory.

緒 言

歯科用埋没材の中で、リン酸塩系埋没材は全国の技工所や歯科医院から廃棄物として埋め立て地などに年間約700トンが放置されているものと考えられる¹⁾。特にリン酸塩系埋没材は酸化マグネシウムとリン酸アンモニウムが合成されており、この両者の反応で硬化が進行する。使用済の埋没材のpH値は8—10であり、廃棄物として放置された埋没材中のリン化合物は雨水などに溶解し、溶出すると考えられる。これは地下水、川、湖を汚染することになる。また、埋没材に使用している品質の良いシリカの資源にも限りがあると言う問題も抱えている。そこで、この2つの問題を考慮して埋没材の再利用について研究を行った。

実験材料および方法

実験に用いた埋没材はスマベスト（松風、以下SOと表示する）、セラベスト（GC、以下GCと表示する）、セラミゴールド（Whip Mix、以下WMと表示する）、フルベスト（FU、以下FUと表示する）である。一度使用した埋没材をボールミルVB31（ヤマト）で44—88 μ mに粉碎した（以下、再生粉末と表示する）。粉碎した粉末は同じ製品に5%、10%、15%とそれぞれ添加した。標準稠度はJIS T6601に従って決定し²⁾、表1に示す。また、表1には付属液、埋没材と各再生粉末のpH値を示す。

1. 硬化時膨張の測定

硬化時膨張はリング径30 mm、高さ35 mmにニューアスベストリボン（モリタ）を内張りし、練和した埋没材を注入後、上面にガラス板を置き、縦方向についてデジマチック（三豊）で測定した。測定は練和開始5分後より24時間後まで行った。測定値は3回の測定の平均である。埋没材の練和はパキューベスター（Whip Mix）を用い30秒間

行った。

2. 加熱膨張の測定

加熱膨張は直径5 mm、長さ10 mmの金型にて作製し、練和開始から24時間経過した試験片を用いて測定を行った。測定は自記膨張計 MJ810DA5（理学）を用い、5℃/minの加熱条件で、測定荷重10 gにて行った。測定値は3回の平均である。

3. 圧縮強さの測定

圧縮強さは直径20 mm、高さ40 mmの円柱状の硬質ゴム割型にて作製した。測定は試験片を800℃、90分加熱後、室温まで冷却して万能試験機RS-2（島津）を用いて行った。測定値はそれぞれ5個の平均で表示した。

4. 鑄造精度

鑄造精度はフルクラウン型の鑄造体について検討した。ワックスパターンはブルーインレーワックス（GC）を用い、恒温槽中で55℃に軟化後、金型上に8 kg/cm²の一定圧で圧接して作製した。ワックスパターンは24時間後にニューアスベストリボン厚さ1 mmを内張りした内径30 mm、高さ35 mmの鑄造リングを用いて埋没した。鑄造は800℃に加熱した鑄型にCo—Cr合金、ウイジル（クルップ）を高周波遠心鑄造機（デンコー）で融解温度より80℃高い温度に加熱して行った。測定値はそれぞれ3個の平均で表示した。

結 果

1. 硬化時膨張の測定について

再生粉末を添加した場合の埋没材の硬化時膨張を測定し、埋没材の種類と再生粉末の添加量について分散分析した結果を表2aに示す。埋没材の種類、添加量、そして両者の交互作用が危険率1%で有意性が認められた。図1に測定値を示す。埋没材GCの硬化時膨張は1.45%であり、再生粉末を15%添加した硬化時膨張は0.34%であった。埋没材FUの硬化時膨張は0.52%、再生粉末を15%

表1：埋没材と付属液のpH値および再生粉末の添加量と標準混液比

Investment	Manufacture	Code	pH			L/P			
			Liquid	Powder	800℃	0%	5%	10%	15%
Cera Vest	GC	GC	8.6	5.7	8.4	0.24	0.25	0.25	0.26
Full Vest	GC	FU	9.2	6.0	9.0	0.16	0.17	0.17	0.18
Summa Vest	Shofu	SO	10.3	5.6	8.2	0.20	0.20	0.20	0.22
Cerami Gold	Whip Mix	WM	8.7	5.6	8.4	0.16	0.17	0.17	0.18

添加した場合、硬化時膨張は0.34%であった。埋没材 GC と FU は添加量が多くなると硬化時膨張は低下する傾向であった。埋没材 SO の添加しない硬化時膨張は0.95%、5%添加した場合は1.06%、10%添加した場合は0.54%、15%添加した場合の硬化時膨張は0.70%であった。添加しないよりも5%添加した硬化時膨張は約0.1%大きくなっている。また、10%添加したときより、15%添加した硬化時膨張は0.16%大きくなっている。埋没材 WM の硬化時膨張は0.93%、再生粉末を15%添加した場合、1.16%であった。添加量が増加するにしたがって硬化時膨張は大きくなる傾向であった。再生粉末によって硬化時膨張が減少する埋没材は GC と FU であり、増加するのは SO の5%添加と埋没材 WM であった。

2. 加熱膨張の測定

加熱膨張に対する埋没材の種類と再生粉末の添加の影響について分散分析した結果は表2bに示す。埋没材の種類による影響は危険率5%で有意性が認められ、添加量の影響は危険率1%で有意性が認められた。さらに、埋没材の種類と添加量

の交互作用が危険率1%で有意性が認められた。図2は測定結果を示す。埋没材 GC の加熱膨張は約1.0%、再生粉末を添加した埋没材の加熱膨張は1.05—1.10%であった。埋没材 FU の加熱膨張は約1.08%、15%再生粉末を添加した場合は約1.22%であった。埋没材 SO の加熱膨張は再生粉末の添加によって、ほとんど影響されず約1.1%であった。埋没材 WM の加熱膨張は約0.9%、15%再生粉末を添加した場合は約1.11%であり、その差は約0.2%であった。加熱膨張が再生粉末によって、大きくなる埋没材は GC、FU と WM であった。

3. 圧縮強さ

圧縮強さに対する埋没材の種類と再生粉末の添加量の影響について分散分析した結果は表2cに示す。埋没材の種類、添加量および両者の交互作用に危険率1%で有意性が認められた。図3は測定結果を示す。埋没材 GC の圧縮強さは約75 kg/cm²、5%と10%再生粉末を添加した場合は約84 kg/cm²であった。15%添加した圧縮強さは約79 kg/cm²であった。埋没材 FU の圧縮強さは137

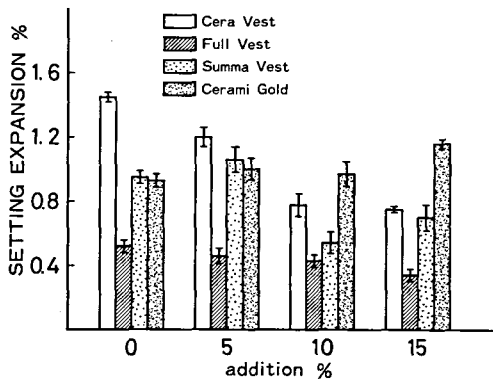


図1：再生粉末の添加量と硬化時膨張

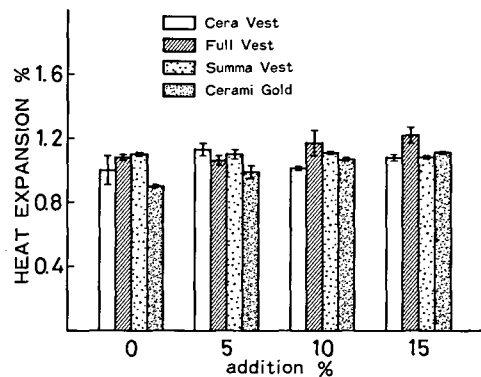


図2：再生粉末の添加量と加熱膨張

表2：埋没材の種類と再生粉末の添加量の寄与率および分散分析結果の有意性

Factor	a	b	c	d
Investment A	60.9**	19.9**	82.9**	81.7**
Addition B	15.3**	29.9**	5.1**	7.7**
A × B	20.7**	25.9**	6.2**	7.9**
Error	3.1	24.3	5.8	2.7
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

**Signiaicant at the 1% level

a：硬化時膨張 b：加熱膨張 c：圧縮強さ d：鑄造精度

kg/cm²であり、再生粉末を5%添加した場合は約124 kg/cm²であった。添加量10%と15%は約134 kg/cm²であり、添加しない時の圧縮強さとほぼ同じ強さが得られた。埋没材 SO の圧縮強さは約122 kg/cm²であり、添加量が増加するとともに圧縮強さは約36 kg/cm²大きくなっている。埋没材 WM の圧縮強さは約110 kg/cm²であり、再生粉末を5%添加した場合、圧縮強さは約108 kg/cm²であった。添加量10%と15%の圧縮強さは約120 kg/cm²であった。再生粉末を添加することによって圧縮強さが大きくなるのは埋没材 GC, SO と WM であった。

4. 鑄造精度

鑄造精度に対する埋没材の種類と再生粉末の影響について分散分析した結果を表2dに示す。埋

没材の種類と添加量および両者の交互作用が1%の危険率で有意性が認められた。

表3は鑄造精度の測定結果を示す。埋没材 GC における鑄造体の適合は過膨張の傾向を示し、再生粉末を添加すると0.05—0.06%の収縮がみられた。埋没材 FU の鑄造精度は0.37%の収縮がみられ、再生粉末を添加することによって鑄造精度は0.6—0.7%収縮する傾向であった。埋没材 SO 鑄型での鑄造精度は0.11%、再生粉末を15%添加した時は0.47%の収縮を示した。埋没材 WM の鑄造精度はそれぞれ0.08%と0.10%の収縮であった。しかし、添加量15%では過膨張となった。再生粉末の添加によって鑄造精度が低下する埋没材はFUとSOであった。

考 察

リン酸塩系埋没材の硬化は酸化マグネシウムとリン酸アンモニウムとの反応によって進行する。酸化マグネシウムの粒度やリン酸化合物の種類によって硬化速度に差がある³⁾。硬化反応はその他に、埋没材を取り扱う室内温度などに影響される⁴⁾。リン酸塩系埋没材は硬化時に反応熱によって埋没材の温度は上昇し、硬化が終了する⁵⁾。また、練和時のスラリーはpH値がほぼ中性であるが時間が経過するにしたがってアルカリ性となって硬化を終了する⁴⁾。硬化した埋没材中には未反応のMgO、NH₄H₂PO₄と反応生成物のNH₄MgPO₄とMg₃(PO₄)₂・4H₂Oが確認されている。焼却した埋没材の水溶液のpH値もアルカリを示しており、MgO、MgPO₄、Si₂PO₇、Mg₃(PO₄)₂が確認されている^{6,7)}。これらリン化合物が混入している再生粉末を添加することによって、硬化時膨張、加熱膨張、圧縮強さ、鑄造精度がどのように影響されるかについて考察した。

再生粉末を添加する量が増加するにしたがって、硬化時膨張が減少する埋没材はGC、FUで

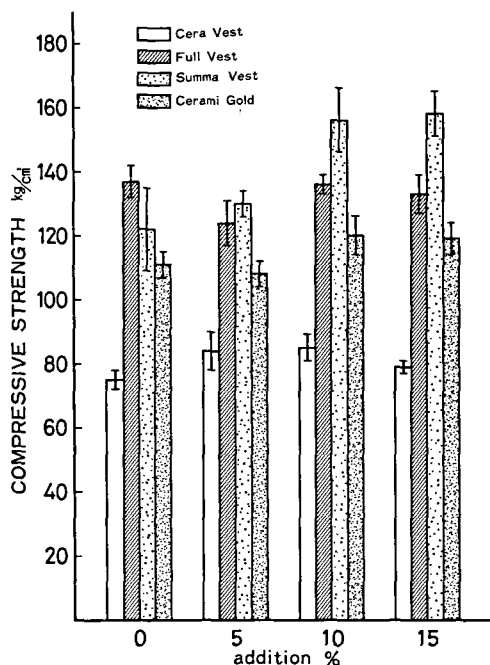


図3：再生粉末の添加量と圧縮強さ

表3：再生粉末の添加量と鑄造精度（+は鑄造体の過膨張を示す）

ADDITION INVESTMENT	0	5%	10%	15%
Cera Vest	+	0.05±0.003	0.06±0.02	0.06±0.01
Full Vest	0.37±0.08	0.72±0.11	0.59±0.06	0.67±0.04
Summa Vest	0.11±0.01	0.19±0.03	0.35±0.02	0.47±0.05
Cerami Gold	+	0.10±0.01	0.08±0.01	+

あった。埋没材 SO の硬化時膨張は添加量10%と15%の時に低下した。硬化時膨張が増加した埋没材は WM と SO の 5%添加した場合であった。

再生粉末を埋没材に添加することによって、埋没材中の結合材の含有量は減少することになる。結合材が減少すれば反応時の結晶の数は減少する。したがって、硬化時膨張は小さくなると考えられる。しかしながら、埋没材 WM の硬化時膨張は大きく得られたことは結晶の減少による影響よりも充填密度が向上したために結晶成長時の寸法変化が効率よく伝達された結果と考えられる。他の埋没材は充填密度の影響よりも結合材の減少の影響が大きく生じたものと考えられる。

加熱膨張は埋没材 SO に再生粉末を添加しても何等変化は認められなかった。埋没材 GC, FU, WM は再生粉末を添加することによって0.1—0.2%大きくなっている。加熱膨張は耐火材の種類、粒形、大きさによって左右されるため、この原因は充填密度の増加によると考えられる。埋没材 SO の場合については他の原因が考えられる。

圧縮強さは結合材が再生粉末を添加することによって減少するために圧縮強さは小さくなると考えられる。しかしながら、埋没材 FU を除いて圧縮強さは増加の傾向にあった。埋没材 SO は添加しない時と比較して約40 kg/cm²大きくなっている。再生粉末を添加することによって充填密度が向上すること以外の因子も考えられる。この原因は酸化マグネシウムとリン酸アンモニウムとの反応によって生じる結晶の形態に差が生じたこととコロイダルシリカのゲル化する時期が影響され、クリストバライト、石英、ゲル化したシリカのそれぞれの分布状態が添加しない時と差が生じているためと考えられる。

鑄造精度は硬化時膨張と加熱膨張の大きさによって左右される。再生粉末を添加することによって、硬化時膨張が減少しても加熱膨張が大きく得られた埋没材 GC の鑄造精度はほとんど差が認められない。埋没材 SO の加熱膨張は添加しない場合と添加した試験片との差は認められないが、硬化時膨張は添加することによって減少するために鑄造精度は悪くなっている。また、埋没材 FU の鑄造精度も再生粉末を添加するにしたがって収縮する傾向になっている。この原因は硬化時膨張の減少が大きく影響したのと考えられる。

鑄造精度は加熱膨張、硬化時膨張によって左右されるが、再生粉末を添加することによって、結合材が減少し、硬化時の発熱温度の低下が生じる。この現象によってワックスが軟化する度合が少なくなり、硬化時膨張はワックスに阻害され十分に得られなくなることも考慮しなければならない⁶⁾。

結 論

市販されている4種類のリン酸塩系埋没材に再生粉末を5, 10, 15%とそれぞれに添加し、硬化時膨張、加熱膨張、圧縮強さ、鑄造精度について種々検討した。その結果以下の結論を得た。

- 1) 埋没材 GC, FU, SO の硬化時膨張は再生粉末の添加によって、減少した。
- 2) 埋没材 GC, FU, WM の加熱膨張は再生粉末の添加によって増加した。
- 3) 埋没材 GC, SO, WM の圧縮強さは再生粉末の添加によって、増加した。
- 4) 埋没材 GC, WM の鑄造精度は再生粉末によって、大きく影響されなかった。一方、埋没材 FU, SO の鑄造精度は添加量が増加するにしたがって悪くなった。

文 献

- 1) 薬事工業生産動態統計年報。(1985) 382. 薬事経済研究所, 東京。
- 2) JDMA Guide Book (1978) 81.
- 3) Gilham Dayton P.A. (1963) The phosphate bonding of refractory. Brit. Cer. Soc. Trans. 62: 895—904.
- 4) 伊藤充雄, 石井和生, 永沢 栄, 高橋重雄;(1985) リン酸塩系埋没材について(その4)作業室内温度と硬化時膨張との関係. 松本歯学, 11: 201—207.
- 5) 伊藤充雄, 杉江玄嗣, 高橋重雄(1986) リン酸塩系埋没材について(その5)硬化時の反応熱と膨張について. 松本歯学, 12: 366—373.
- 6) 伊藤充雄, 永沢 栄, 宮沢てる子(1981) リン酸塩系埋没材 鑄型の加熱開始時間の影響について. 歯理工誌, 22: 202—212.
- 7) Allan, F.C. and Asgar, K. (1966) Reaction of cobalt-chromium casting alloy with investment. 45: 1516—1528.
- 8) 伊藤充雄, 高橋重雄(1986) 121. リン酸塩系埋没材について(その6)ワックスと鑄造精度との関係について. 第8回日本歯科理工学会学術講演会抄録。