

学 位 論 文 題 名

冷間等方加圧法で作製された陶材インレーに及ぼす
球状粉末および中間酸化物添加効果

学位論文内容の要旨

【目的】

近年、臼歯部修復においてもコンポジットレジンや陶材インレーによる歯冠色修復材料が用いられるようになってきている。陶材は色調が良く、耐磨耗性、化学的安定性、生体親和性に優れているが、技工操作が煩雑で熟練を要するという欠点がある。

冷間等方加圧法（以下 CIP）は、パスカルの原理を利用して、圧力媒体により成形体表面を一様加圧し、緊密な成形体を作製するもので、工業界ではセラミック製品作製に応用されている。均一で再現性のあるセラミック製品を供給可能であることが最大の利点として挙げられる。

著者らは、従来のコンデンス法に代わる方法として、CIP 法では、近似的に模型は破壊されずに粉末のみ加圧成形されることを利用して、陶材粉末を窩洞模型に充填形成後、焼成の一回工程のみによる修復物作製法を開発してきた。修復物は再現性良く作製可能であり、コンデンス法と同程度の機械的性質を有することを報告したが、焼成後収縮が大きく改善が必要であった。本研究では、

実験 1 試作球状粉末の作製とその効果：CIP 成形時の圧縮効果は粉末粒間の摩擦によって規制される。粉末球状化により粒間の摩擦を低減し、粉末充填率の向上を図りその効果を調べた。

実験 2 球状化粉末の脱バインダーによる影響：球状粉末に使用したバインダーは、焼成後も一部残留する。これを防ぐための脱バインダー処理の影響を調べた。

実験 3 中間酸化物添加による膨張性付与とその効果：陶材粉末に中間酸化物を添加し、最終酸化物への酸化時に生じる膨張を利用し焼成収縮の補償を試み、その効果を調べた。

以上について、CIP 法を応用して作製された陶材インレーの焼成後収縮および機械的性質を検討した。

【材料と方法】

実験 1

市販陶材粉末 (G-CERACOSMOTECH II 以下 CT) を細粉後、アクリル系 (SP/AC)、ポリビニールアルコール系 (SP/PV)、ワックス系 (SP/WX) の各有機バインダー1wt%添加、造粒し、球状2次粒子粉末とした。リン酸塩系埋没材で円盤状窩洞 ($\phi 13 \times 2$ mm) を有する耐火模型を作製し、粉末を充填、密閉後、CIP装置にて200MPaで2分間加圧成形した。ラバーシート除去後、形態修正を行い、真空焼成にてインレー体を作製した。

寸法適合性評価のために、耐火模型と同形の超硬質石膏複模型にインレー体を適合させたままエポンで包埋し、デジタルマイクロスコープにてインレー体断面における直径方向の差から寸法変化率を算定した。さらに切断面のSEM観察、万能試験機による二軸曲げ強さ、表面のビッカース硬さ、ピクノメーター法による密度の測定を行った。

実験 2

各種球状粉末をCIP成形し、大気圧中580℃、0～60分間の脱バインダー処理を行った後、真空焼成によりインレー体を作製した。収縮率、機械的性質の測定、断面のSEM観察を行った。

実験 3

陶材粉末 (CT) にSiO₂、TiO₂、SnO₂、B、Ti、またはSiを10wt%添加し、970℃で大気圧焼成後、酸化の容易さ、色調、体積変化を肉眼で観察した。

10～80%SnO₂添加粉末について970～1100℃、55秒から300分間の大気圧焼成を行って陶材インレーを作製し、焼成温度、焼成時間の影響を調べた。

寸法変化率、2軸曲げ強さの測定とともにSEM、2次電子、反射電子像の比較、EPMA元素マッピングおよびX線回折を行った。

統計学的分析

対照群として無添加の陶材粉末で作製したインレー体を用い、全ての実験群において6試料とし、ANOVAおよびTukey法で検定を行った ($p < 0.05$)。

【結果および考察】

実験 1

収縮率はCTで7%あったのに対し、SP/ACが0.5、SP/WXが1.3、SP/PVが1.2%で有意に減少した。ビッカース硬さはCTを含め全実験群で約535で有意差はなかった。二軸曲げ強さはCTの約125MPaに対し、SP/ACが78、SP/WXが92、SP/PVが88MPaで有意に減少した。密度はCTで2.4g/cm³、球状粉末群で約2.1 g/cm³と有意に減少したがバインダー間に有意差は認めなかった。SEM観察では、球状粉末群のインレー体内部に気泡が観察され、添加バインダーが焼却されず炭化またはガスとして焼成体内部に残留し、密度や二軸曲げ強さの低下を招いたと考えられた。従って、焼成前にバインダー除去が必要と思われた。

実験 2

添加バインダー除去のために行った予備焼成に対して、収縮は予備焼成時間に関わらず SP/AC(約 0.6%)のみ CT(7%)より有意に低く他は同程度だった。しかし、曲げ強さは、SP/PV(約 110MPa)、SP/WX(約 125MPa)では増加し、CT(125MPa)との差はなくなったが、SP/AC(約 100MPa)では減少したままだった。SEM 観察より、予備焼成が長くなると SP/AC では気泡数が減少し、SP/PV、SP/WX では、気泡数減少に加え、縮小傾向を示したことから、内部の気泡が曲げ強さ低下に影響していると考えられた。コンデンス法で作製した陶材の二軸曲げ強さは約 80MPa とされており SP/AC でも予備焼成 5 分で 95MPa の強さを示したことから、臨床的に十分な強さと考えられた。

実験 3

中間酸化物及び未酸化物を添加した焼成体のうち、比較的酸化が容易で色調、形態が安定している SnO を用いた。X 線回折では焼成前の SnO のピークは、焼成後消失し、SnO₂ のピークのみになり完全な酸化の進行が確認された。EPMA での元素マッピングから、Si と Sn は相補的分布をしており、O はマトリックスの濃度が高く Sn 領域は低かったが、両領域に分布していた。従って、Sn 元素の存在域は Sn の酸化物であり、ガラスマトリックスに固溶せず、局所的に散在したままガラス化していない。収縮は、焼成時間、温度に関わらず SnO 添加量増加につれ減少し、50wt%付近で膨張側に転じ、80wt%添加で 3~5%の膨張を示した。これは、理論的に 15%と期待される酸化反応による膨張の寄与が焼成収縮を上回ったためで、SnO 添加による収縮の補償の実現性を示すものである。二軸曲げ強さは、SnO 添加群(20~80MPa)は CT(125MPa)よりも有意に減少した。SnO 添加量が増加すると減少傾向を示したが、添加量が同じ場合、焼成時間や温度を変化させても有意な変化は認めなかった。通常、収縮性焼結では、組織が緻密になり強度は増加傾向にあるが、SnO 添加では膨張性であり、焼結が十分でないことと併せ曲げ強さが低下する傾向がある。しかし、10~30wt%SnO 添加で約 65~75MPa の曲げ強さを示し、コンデンス法で作製された陶材とほぼ同等であった。

【結論】

CIP 法を用いた陶材インレー作製において、粉末球状化により粉末間摩擦抵抗を低減し比較的低圧 (200MPa) での加圧成形性の向上と、装置の安価、小型化に寄与すると考えられる。さらに、焼成体内部の欠陥発生を減少させるための脱バインダー処理工程を追加することにより、収縮率および物性の向上を図ることができた。また、SnO の酸化反応に伴う膨張性焼結の可能性を検討し焼成時の収縮補償の可能性も示され、陶材インレー作製のための CIP 法の改善と実用化の展望が示された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 英 彦

副 査 教 授 亘 理 文 夫

副 査 教 授 大 畑 昇

学 位 論 文 題 名

冷間等方加圧法で作製された陶材インレーに及ぼす 球状粉末および中間酸化物添加効果

審査は、審査員が一同に会し、申請者に対して提出論文とそれに関連した学科目について口答試問により行われた。以下に提出論文の要旨と審査の内容を述べる。

歯冠色修復材料において陶材は、色調、耐摩耗性、生体親和性に優れているが、技工操作が煩雑で熟練を要し修復物作製に時間がかかる。従来のコンデンス法に代わる方法として、冷間等方加圧法（CIP）を応用し、陶材粉末を圧縮成形後一回焼成のみで作製した陶材インレーはコンデンス法と同程度の機械的性質を有し再現性のある修復物が作製できたが、焼成後収縮の改善が必要であった。本研究では、(1)市販の破碎状陶材粉末にバインダーを添加して球状形態を付与し、粉末充填率の向上を図った。(2)さらに、各球状粉末の脱バインダー処理の影響を調べた。(3) 破碎状粉末に膨張性を与える為、中間酸化物を添加し、焼成収縮の補償を試みた。

【材料と方法】

試作陶材粉末：(1)および(2)陶材粉末に、アクリル系、ポリビニールアルコール系およびワックス系バインダーを1%添加し、球状化2次粒子形態を付与した。(3) 陶材粉末に、中間酸化物としてSnO₂を10~80%添加して作製した。

方法：円柱状窩洞（φ13×2mm）を有する耐火模型を作製し、試作粉末を充填、密閉後CIP装置にて200MPaで加圧成形した。その後、(1)は真空下、(2)は0~60分脱バインダー処理後真空下、(3)は大気圧下で970℃まで焼成した。

物性測定：焼成体の収縮率、二軸曲げ強さおよびSEM観察を行い、(1)および(2)においては、表面のピッカース硬さ、密度も測定した。

【結果および考察】

(1)収縮は、球状粉末では破碎状粉末に比べ有意に減少したが曲げ強さは低下した。SEM 観察においてインレー体内部に気泡が観察されたことから、添加したバインダーが気化できず炭化またはガス化し焼成体内部に残留したと考えられる。(2)脱バインダーを行う事によってアクリル系のみ収縮は破碎状粉末に比べ有意に減少したが、曲げ強さの低下が観察された。しかし、コンデンス法で作製される陶材インレーと同程度の強さを示したことから、臨床的に十分な強度と考えられた。(3) $\text{SnO} \rightarrow \text{SnO}_2$ へ酸化が進行すると理論的に 15%の体積膨張が期待され、 SnO 添加量が増加すると収縮は減少し 80%では膨張したが、曲げ強さは低下した。

以上のことから、粉末を球状化することで加圧成形性が向上し、CIP 圧の低減および収縮率、物性の向上を図るとともに、装置を小型に安価にすることができると考えられる。さらに、焼成体内部の欠陥発生を減少させるための脱バインダー処理工程の追加、また SnO の酸化反応に伴う膨張を利用し、焼成時の収縮補償することで陶材インレーの作製に CIP 法を応用、実用化の可能性が高まったと考えられる。

各審査員が行った主な質問は、以下のとおりである。

- 1) 球状粉末の作製方法
- 2) 本実験で使用したバインダーを選択した理由
- 3) 二軸曲げ試験の測定法および各種球状粉末で作製したインレー体の破壊様式について
- 4) 中間酸化物として SnO を選択した理由
- 5) SnO 添加量、焼成時間、焼成温度が収縮率および曲げ強さに及ぼす影響
- 6) 臨床的发展性について

これらの質問に対しそれぞれ適切な回答が得られた。CIP 法による陶材インレー作製は、熟練を必要とせず容易に審美性が回復できるということから、臨床応用への可能性が評価された。よって、論文提出者は、博士（歯学）を授与するに値するものと判断された。