

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24日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009 ～ 2011

課題番号：21659439

研究課題名（和文）：放電プラズマ焼結法による傾斜機能生体材料の創製と歯冠修復への応用

研究課題名（英文）：Development of functionally graded biomaterial by Spark Plasma Sintering and application to crown restoration

研究代表者：塚田 岳司 (TSUKADA GAKUJI)

鹿児島大学・医歯学総合研究科・助教

研究者番号：70236850

研究成果の概要（和文）：

放電プラズマ焼結法で、Ti-歯科用陶材の傾斜機能材料（FGM）を作製し、その物性の評価を行った。組成を段階的に傾斜させた傾斜機能材料について、ダイアメトラル引張強さの測定を行ったところ、メーカー指示で焼成した陶材単体の試料よりも、2倍ほど高い値を示した。また、FGM 試料の破壊様式は、陶材の部分的な亀裂のみの破壊が測定した試料の半数以上で、他の試料でも陶材層の剥離は認められず、FGM の組成傾斜による機械的性質向上の効果が認められた。

研究成果の概要（英文）：

Ti-porcelain functionally graded material (FGM) was produced by Spark Plasma Sintering and examined its mechanical property. FGM which consists of graded in stages was produced and its mechanical property was measured by diametral tensile test. The result showed value about two times higher than that of porcelain by firing according to manufacture instruction. And, more than half of the test specimens showed the partial fracture at the part of porcelain, and others were not recognized delamination of the porcelain. From these results, improvement of mechanical property of FGM was recognized by its compositionally graded.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	0	1,100,000
2010年度	1,000,000	0	1,000,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
総計	3,000,000	270,000	3,270,000

研究分野：保存治療系歯学

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系歯学

キーワード：傾斜機能材料、放電プラズマ焼結、生体材料、歯冠修復

1. 研究開始当初の背景

近年、歯冠修復における患者さんの審美的要求は非常に高い。また、環境に対する意識の高まりとともに、歯科材料における環境ホルモンや金属アレルギー等の問題も指摘されており、歯冠修復材料の生体親和性

についても、あらためて見直す必要性に迫られている。当講座でもこれらの要求に応えるべく「白い歯外来」なる専門外来を設置して対応しているが、それらの要求を満たす理想的な歯冠修復材料は、残念ながら見当たらず、特に保険外での治療を希望さ

れる患者さんへ自信をもって薦められる材料がないといった悩みが常に付きまとうのが現状である。現在、歯科臨床の現場では、主に金属材料、セラミックス材料、高分子材料が歯冠修復材料として用いられているが、審美性、機械的性質、あるいは生体親和性において、いずれの材料も一長一短であり、例えば、金属材料は、機械的性質には優れるが、審美性あるいは金属アレルギーの問題があり、高分子材料は、審美性には優れるが、機械的性質が劣り、また、環境ホルモンの問題を抱えている。審美性や生体親和性に優れているとされているセラミック材料でも、破壊靱性が劣るために、特に臼歯部で用いた場合では、継続的な咬合力による材料の破壊といった耐久性の問題が指摘されている。今後も、これらのいずれか1つの材料ですべての長所を兼ね備えるのはほとんど不可能に近いものと思われる。現在、審美性と機械的性質を同時に獲得するために、2種の材料を組み合わせ用いられている材料として、金属に陶材を焼き付ける方法やあるいは金属に高分子材料を接着させる方法を用いた、いわゆる表面被覆複合材料が主流であるが、これらの材料は材料内部に異相界面が存在し、この界面を境に物理的、化学的特性に大きな段差が生じるため、表面相の脱落や破壊が生じやすく、理想的な歯冠修復材料であるとは言い難い。特に、臼歯部のような咬合力の負担が大きい部位では、やはり表面の陶材層の脱落、破壊の危険性が高い。また、インレー修復のような内側性の窩洞の修復材料としては、技工操作の煩雑さなどの理由により応用しづらい。このような異相界面による欠点を克服するための有力な手段として、機能を連続的に変化させた材料である傾斜機能材料が挙げられる。傾斜機能材料は、例えば金属とセラミックの2種の材料を用いた場合、金属からセラミックスへ組成が連続的に変化するために異相界面が存在せず、機械的性質や熱的性質、化学的性質や色調などの諸性質が材料の深部から表面部へとあたかも天然の歯牙のように連続的に傾斜する。内面に機械的性質に優れた金属を、外面に審美性、生体親和性に優れたセラミック材料を用いた傾斜機能材料を歯冠修復材料に応用することにより、これまで個々の材料が抱えていた欠点を互いに補い合い、また、お互いの長所を兼ね備えた理想に近い材料が得られる可能性を秘めている。傾斜機能材料の作製法はいくつか開発されているが、今回我々が注目し

た放電プラズマ焼結(SPS)法は、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、花火放電により瞬時に発生する放電プラズマの高エネルギーを熱拡散・電解拡散などへ効果的に応用することで、低温から2000℃以上の超高温領域において従来法に比べ200~500℃ほど低い温度領域で、昇温・保持時間を含め、概ね5~20分程度の短時間で『焼結』あるいは『焼結結合』を可能とする近年実用化された次世代型の材料合成加工技術である。また、この焼結法は、金属とセラミックのみではなく、金属とレジン、あるいはセラミックスとレジンの組合せによる傾斜機能材料の作製も可能である。また、現在、歯科臨床においては、CAD/CAMシステムによって、材料の切削技術は非常に進歩しており、インレーのような内側性の修復については、数種の製品が開発され臨床応用されている。そこで、現在CAD/CAMシステムに用いられているセラミックスやレジンの切削用のブロックのような、傾斜機能材料を用いたブロックを作製して、これを精密切削器具を用いて加工することにより、特に、保存修復におけるインレー修復への応用の可能性は、非常に高いと思われる。歯冠修復材料への審美性、生体親和性の要求は、今後ますます高まってくると予想される。傾斜機能材料を歯冠修復材料に応用することは、これらの要求に応えうる、より天然の歯牙に近い理想的な歯冠修復材料の誕生の可能性を秘めている。さらに冠、ブリッジのような補綴的な修復材料、また今後需要が増えると期待されるインプラント材料への応用も考えられ、これからの歯科材料の発展に大きく貢献するものと思われる。

2. 研究の目的

本研究では、傾斜機能材料を歯冠修復材料に応用するための材料設計、材料作製法を確立し、その理工学的性質の評価を行い、歯冠修復材料に応用可能な傾斜機能材料の開発を目的とする。原材料の組み合わせや、濃度勾配、焼結条件などが、作製した試料の物性にどのような影響を及ぼすかについて調べ検討する。

3. 研究の方法

(1) 傾斜機能材料の設計

傾斜機能材料の原料としては、粉体として入手しやすく、また、生体親和性も良いとされている歯科用陶材、チタン、ジルコニアなどを用いる。歯科用陶材には低溶陶材、中溶陶

材、高溶陶材など、融点の異なる陶材を用意する。まず、それぞれの原料を単体で焼結して機械的性質について測定を行い、各々の材料に適した焼結条件を調べる。異種材料同士を組成傾斜させて焼結する場合、それぞれの焼結条件、特に焼結温度が大きく異なると、焼結温度の低い材料の溶け出しや、焼結温度の高い材料の焼結不足が生じるため、その点については、特に十分に検討を行う。

(2) 傾斜機能材料の焼結

傾斜機能材料の作製法としては、例えば歯科用陶材とチタンの組み合わせの場合では、歯科用陶材の粉体とチタンの粉体を混合し、その配合比を変化（傾斜）させながら一端がポーセレン粉体 100%、他端がチタン粉体 100% になるように円筒形の焼結型に積層充填成形する。焼結は本大学工学部に設置されている放電プラズマ焼結装置を用いる。試料厚さは臨床への応用を考慮し、2～3mm 程度となるようにし、昇温速度、焼結温度、焼結時間、加圧力、真空度、パンチ長さを変えることによる温度勾配などを変化させながら試料を作製する。

① 組成傾斜の評価

材料を精密切断機（現有設備）にて切断し、以下の方法により組成傾斜の評価を行う。

- ・走査型電子顕微鏡（現有設備）の2次電子像による観察

- ・エネルギー分散型 X 線回折装置（現有設備）による元素のカラーマッピングによる濃度勾配の表示

- ・X 線回折による金属結晶相の同定

② 材料強度の測定

- ・硬さ試験（現有設備）
- ・ダイヤモンド引張試験（現有設備）
- ・衝撃試験（現有設備）

③ 色調の変化

④ データ解析、検討

これらの測定で得られたデータから、傾斜機能材料の理工学的性質についての解析、検討を行い、その情報から、どのような材料設計および焼結法から作製された材料が、強度および審美性などの点において、歯冠修復材料として最もふさわしいかについて検討し、さらにその情報をフィードバックし、材料設計、および材料作製を行う。

4. 研究成果

歯科用陶材 - チタンの組合せによる傾斜機能材料について

まず、チタン粉体単体について、放電プラズマ焼結を行ったところ、昇温時間が 10 分、焼結温度が 750℃、保持時間が 5 分の焼結で

は、溶け出しは認められずに、硬さ、緻密度ともに比較的高い値を示す焼結体が得られた。また、歯科用陶材粉末については、市販の低溶陶材（ビンテージハロー、松風）を用いた場合、焼結時間は 5 分、焼結温度が 650℃、保持時間が 5 分の焼結で、溶け出しは認められずに、硬さ、緻密度ともに比較的高い値を示す焼結体が得られた。これらの結果から、チタンと低溶陶材の混合粉体を傾斜させた場合の焼結、すなわち、傾斜機能材料の試料作製が可能であると推測し、それらの組み合わせによる傾斜機能材料を作製した。傾斜機能材料作製法としては、内径 10 mm の円柱状の黒鉛製焼結型に、チタン粉末、歯科用陶材粉末を填入した。填入方法は、図 1 に示すように上下両端に歯科用陶材 100%、チタン 100% の層を、歯科用陶材側に体積比で歯科用陶材:チタン=2:1 の中間層を、一方、チタン側には、歯科用陶材:チタン=1:2 の中間層を設け、全体で段階的に 4 層になるように粉末を填入した。それぞれの層は同等な厚さとなるようにした。

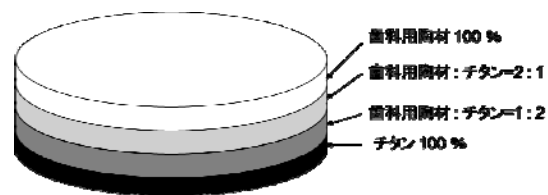


図 1

粉末の填入が終了した黒鉛製焼結型は、チャンバー内に挿入し、続いて焼結を行った。焼結装置は放電プラズマ焼結機（SPS-515S, SPS シンテックス社製）を使用した。焼結条件としては、真空下で、加圧力 40MPa、昇温時間 10 分、保持温度と保持時間については、650℃で 5 分として焼結を行い、直径 10 mm、厚さ 3.5 mm の円柱状の試験片を作製した。試験片の写真を図 2 に示す。



図 2

最上部は陶材 100%の層であるが、図から明らかのように、外見上は歯冠色に近く審美性を備えている。一方、最下部は、チタン 100%の層であるが、金属色となっている。また、コントロールとしては、メーカーの指示にしたがって、ヴィンテージハローを AUTO CERAM-77 (SANKIN 社製)を用いて通常の方法で焼成を行い、同様な形状の試験片を作製した。

機械的性質の測定は、マイクロビッカース硬さ試験 (HM-102、ミットヨ社製)、ダイアメトラル引張試験 (TG-50kN：ミネベア社製)を行なった。マイクロビッカース硬さ試験については、荷重 9.8 N で負荷時間 10 秒とした。ダイアメトラル引張試験の試験スピードは、10 mm/min とした。それぞれの試験について 5 つの試験片を用意し測定を行なった。マイクロビッカース硬さ試験の結果を図 3 に示す。メーカー指示に従って焼成した陶材単独の試料 (P-2) では 562.3、陶材粉末をプラズマ焼結した場合 (P-1) で 457.8、FGM の陶材側で 468.9、FGM のチタン側で 232.8、Ti 粉末単独をプラズマ焼結した場合で 221.4 であった。メーカーの指示に従って焼成した陶材単独の試料は、陶材粉末を放電プラズマ焼結した場合の 1.2 倍高い値を示した。

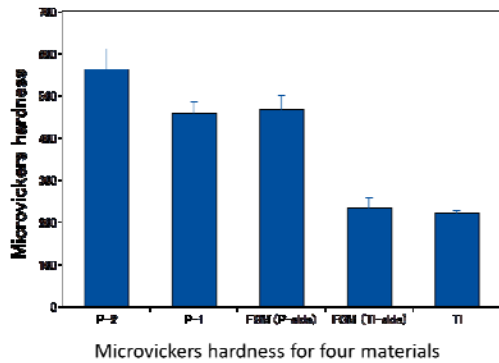


図 3

また、ダイアメトラル引張試験の結果を図 4 に示す。陶材粉末をメーカー指示による方法で焼成した試料の値は、38.8 MPa、陶材粉末を放電プラズマ焼結した試料の値は 22.4 MPa、そして FGM 試料の値は 77.4 MPa となり、FGM 試料の値は、メーカーの指示に従って焼成した陶材単独の試料の 2.0 倍、陶材粉末をプラズマ焼結した値の 3.5 倍高い値を示した。

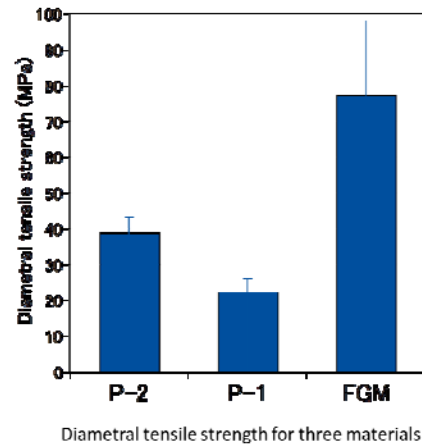


図 4

さらに、メーカーの指示に従って焼成した陶材単独の試料は、粉々に破壊したのに対し、FGM 試料では図 5 に示すように、5 試料中 3 試料は破壊後に陶材表面に亀裂を認めただけで界面破壊は認めなかった。他の 2 試料については、破断は生じたが、図 6 に示すように界面破壊による破断は認めなかった。



図 5



図 6

今回は、原料の溶け出しを極力防ぐために、

FGM 作製時の焼結温度を低めに設定した。そのため、陶材単独の試料同士を比較すると、メーカー指示に従って作製した陶材単独の試料の方が、いずれの測定においても高い値を示した。しかしながら、FGM とすることにより、ダイアメトラル引張強さではメーカーの指示に従って焼成した陶材単独の試料よりも約 2 倍も高い値を示し、また、陶材層の剥離がみられなかったという結果は、組成傾斜の効果によるものであると推測できた。これらの結果より、傾斜機能材料は、実験開始前から予想していた審美性、優れた機械的性質を兼ね備えた新規の歯冠修復材料として応用できる可能性が示唆された。

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 1 件)

塚田岳司、蟹江隆人、徳田雅行、鳥居光男：
傾斜機能材料の歯冠修復への応用－チタン/
歯科用陶材傾斜機能材料の機械的性質－
日本歯科保存学会、2009 年 10 月 29 日、仙台
国際センター、

6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 岳司 (TSUKADA GAKUJI)
鹿児島大学・医学部歯学部附属病院・講師
研究者番号：70236850

(2) 研究分担者

蟹江 隆人 (KANIE TAKAHITO)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教
研究者番号：70152791

鳥居 光男 (TORII MITSUO)
鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・教授
研究者番号：30116066