

論文内容の要旨

歯科修復材料として実用化されている歯科用セラミックスには、リューサイト質ガラスセラミックスの粉末からなる歯科用陶材とジルコニアを主成分とする歯科切削加工用セラミックスがある。

歯科用陶材粉末は、合金製の支台歯フレーム上に歯冠形態に築盛されたのち、電気炉内で焼付けられ製作される修復用材料である。陶材は合金と比べ熱膨張率が低いため、熱膨張率の不一致によるクラックの発生を抑制することが要件となる。陶材の高熱膨張化にはリューサイト結晶の析出が有効である。また、陶材は構成するガラスマトリックスとリューサイトの屈折率が近い透明性に優れており、顔料や乳濁材による着色の自由度が高い。これらの陶材の熱的、機械的、光学的特徴について第2章から第7章で詳細に述べ、その研究成果により実用化された製品について第8章にまとめた。

切削加工用ジルコニアセラミックスは、CAD/CAMなどのデジタル技工技術によって修復物を製作する方法に対応した新しい歯科材料である。一般にジルコニアは曲げ強さ、破壊靱性、化学的安定性、生体適合性に優れた特性が知られているが、白色で透光性に乏しいなど補綴物としては審美性の面でまだ課題が残る。そのため従来の3Y-TZP型の歯科用ジルコニアは、モノリシックの補綴物として使用されることは少なく、クラウンやブリッジの支台歯フレームとして成形し、その上に前装用陶材が築盛・焼成されて仕上げられた。この前装用陶材の強度は曲げ強さ100 MPa程度であるため、強靱なジルコニア製フレームと組み合わせたとしても、適切な咬合調整がおこなわれなければ、過度な咀嚼や歯ぎしりによって口腔内で陶材部が破折するトラブルを生じる可能性がある。そのため、特に審美的要求の高い前歯部に適用可能な高い透光性を有し、かつ高強度な製品が待ち望まれている。Tosoh社より新たに発売されたジルコニア原料粉末を用いて開発した歯科切削加工用ジルコニアと既製陶材の諸物性の比較を第9章で述べ、その研究成果により実用化された製品について第10章にまとめた。

第1章 序論

歯科用セラミックス材料の背景について述べ、それらの特徴、問題点を整理、検討し、歯科

理工学的な機能向上の意義を明らかにしている。本研究の位置付けをさらに明確にするために、これまでなされてきた基礎研究の歴史、現在の研究状況、ならびに将来の展望などについて言及した。

第2章 リューサイト結晶の合成

歯科において歯の修復に用いられる金属焼付用陶材の多くは、リューサイト結晶 (KAlSi_2O_6) を含むリューサイト質ガラスセラミックスである。このリューサイト結晶は極めて大きな熱膨張係数をもつことから、ガラス中の析出量が少量でも全体の熱膨張係数を飛躍的に増大させることができる。また、この結晶の屈折率は $n_{D_{23.7^\circ\text{C}}}=1.507$ であり、陶材のガラスマトリックスの値 $n_{D_{23.5^\circ\text{C}}}=1.514$ に近く複屈折による透光性の低下が少ないため、乳濁材や顔料による着色性に優れている。本章では、機械的、光学的に優れた陶材を作製するにあたり、その結晶化熱処理時に種結晶として添加する高純度リューサイト結晶の合成を試み、結晶性が高く高純度のリューサイト結晶の合成法を確立した。

第3章 歯科用陶材の熱安定性におよぼす乳濁材の効果

陶材は天然歯のエナメル質部のオパール効果や象牙質部の不透明感などの審美性の再現を目的に、 ZrO_2 、 SnO_2 あるいは TiO_2 などの乳濁材の添加混合が行われている。本章では、乳濁材の混合がガラス粉末の結晶化熱処理によってリューサイトの生成をともなう陶材化におよぼす影響を調べるため、リューサイトの生成とサニディン ($(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) への転移、ならびに陶材の熱膨張係数と透明度について検討した。その結果、乳濁材としての ZrO_2 粉末を 1 wt% 混合することにより、リューサイトのサニディンへの転移を抑制し、要件である熱膨張係数と透明性について広い温度範囲で熱的に優れた安定性を示す実用陶材を作製できることを見出した。すなわち、 ZrO_2 の効果は陶材中の非晶質マトリックスに分散した ZrO_2 微粒子が (リューサイト+非晶質) \rightarrow (サニディン+非晶質) の転移反応を抑制したものと結論できた。また、 ZrO_2 の添加量を増大すると同抑制効果はさらに向上することが認められたが、乳濁度が大きすぎるため実用性には乏しかった。

第4章 歯科用陶材の焼成温度と焼成収縮に与える粒度分布の影響

歯冠修復物の最も重要なことは支台歯との適合、すなわち歯肉縁辺部 (マージン) の封止で

あり、陶材粉末成形体の焼成収縮率が要件となる。これは陶材を構成する粉体組成、結晶性、粉末の充填性（粒度分布）および焼成スケジュールなどが因子であり、これらは術者の技術で解決できるものではないと考えられる。本章では、高性能マージン陶材の開発を目的に、粒度分布が異なる陶材粉末を調製し、その粒度設計が焼成温度、焼成収縮に与える影響を詳細に調べた。その結果、陶材の焼成収縮は微粒子粉末を混合することによって大幅に抑制できることを見出した。すなわち、添加・混合する微粒子粉末について、その平均粒子径 (D_3) は基本となる陶材の平均粒子径 (D_1) との比 (D_1/D_3) が大きいほど焼成収縮が減少することが明らかとなった。

第5章 既製歯科用陶材の銀による黄変現象と抑制方法

歯科治療で歯の修復に用いられる金属焼付用陶材は、天然歯の色調再現性に優れた材料であることが知られている。しかしながら、支台歯フレームとなる合金製歯冠は銀を含むことが多く、それらで製作された修復物は、陶材部が黄色く変色し、修復物としての審美性が損なわれる。この黄変現象は、陶材の焼成（熔着）過程で銀成分が陶材内部へ熱拡散して銀コロイドが生成したために起こると考えられる。本章では、各種市販陶材の黄変の状況を明らかにするとともに、その抑制方法について推察した。その結果、市販陶材の黄変は様々であり、修復物において黄変の著しい陶材が存在した。酸化セリウムを含む陶材は、酸化アンチモンを含む陶材と同程度の黄変抑制効果を示した。酸化セリウムを含む陶材粉末を大気中で加熱処理すると黄変の抑制効果が向上した。黄変は銀コロイドの生成によるもので、そのコロイド生成の抑制は陶材中の Ce^{4+} による $Ag^+ \rightarrow Ag^0$ への還元抑制作用に基づく結論した。

第6章 歯科用陶材の黄変現象におけるアルカリ成分の影響

陶材の黄変現象は銀コロイドの形成により起こることがわかったが、他の構成元素の作用を十分に確かめられていなかった。本章では、黄変現象の原因と着色に関与する元素を明確にするために、陶材と銀をさまざまな接触条件下で焼成した。焼成体の微細構造と組成はXPS, SEM, EDX により測定した。結果として、黄変現象は銀と陶材の接触している境界面のナトリウム成分の濃縮に関係していることが分った。すなわち、ガラス中のネットワーク構造を修飾しているナトリウムの拡散が強く示唆され、黄変現象の原因の一つとみなされた。

第7章 歯科用陶材の銀による着色とセリウムによる抑制

黄変現象の主な原因である銀コロイドの生成と銀と接触している陶材境界面のナトリウム成分の濃縮の関係について明らかにするため、陶材の主なガラス組成から黄変現象に関与している Na_2O と CeO_2 の割合を変化させたガラスを調製し、各ガラスにおける銀の熱拡散と黄変の度合いについて詳細に調べた。その結果、銀の熱拡散はガラス転移温度と深い関係があり、転移温度の上昇とともに黄変が抑制された。さらに、ガラス組成の CeO_2 の増加は、転移温度を上昇させるだけでなく、陶材の熱膨張係数や焼成温度などの諸物性の変化を最小限に抑えることができ、黄変の抑制に有用であることが認められた。

第8章 本研究成果の実用化——歯科用陶材の製品化

第2章から第7章の成果をもとに実用化した歯科用陶材の作製方法について詳細に述べ、歯科理工学的な諸物性の評価ならびに臨床での使用を踏まえた技工的な評価について述べるとともに、本研究の主なテーマであるセラミックス歯科材料の審美性向上に関してまとめた。

第9章 歯科切削加工用ジルコニアセラミックスの光学的特性

Tosoh 社から新しく発売されたジルコニア粉末 Zpex Smile を使用し、著者らが新しく開発した歯科切削加工用ジルコニア KZR-CAD Zirconia SHT と既製のジルコニア製品 KZR-CAD Zirconia T、および HT の機械的特性と光学的特性を評価した。さらに、透光性が高く前歯部の修復に優れた二ケイ酸リチウムガラスからなる加圧成型用陶材 IPS e.max press の光学的特性について、比較評価を行った。その結果、KZR-CAD ジルコニア SHT は、機械的特性では既製品の T および HT より劣るものの、高い透光性を特徴としており、審美性が重視される前歯部への使用に適している。また、SHT は二ケイ酸リチウム陶材の HT BL1 および LT BL1 と比較しても、試料厚みの増大に伴う透光性の低下が少ないことが明らかとなった。この点は、臨床における厚みの異なる複数歯のジルコニアフレームにおいて強度は維持し透光性ならびに色調再現の向上に大きく貢献すると思われる。

第10章 本研究成果の実用化——切削加工用ジルコニアセラミックス材料の製品化

第9章の成果をもとに実用化した歯科切削加工用ジルコニアセラミックス材料の歯科理工学的な諸物性の評価ならびに臨床での使用を踏まえた技工的な評価について述べるとともに、本

研究の主なテーマであるセラミックス歯科材料の審美性向上に関してまとめた。

第11章 総括

本章では、第10章までの研究内容の全体を総括としてまとめたものである。以上、本研究によってセラミックス歯科材料の審美性向上に関する知見を得て、新しい歯科用材料の開発の道を開いた。