

学位論文の全文に代えてその内容を要約したもの

愛知学院大学

甲 第 号	論文提出者 松原正和
論文題目  プレス用二ケイ酸リチウムガラスセラミックスの結 晶配向性が曲げ強度に及ぼす影響	

## I. 緒言

近年、オールセラミック修復ではジルコニアが最も多く使用されているが、二ケイ酸リチウムガラスセラミックスはその高い審美性と強固な機械的性質からオールセラミック修復(前歯クラウン、ベニア、インレー、アンレー)においてジルコニア同様広く採用されている。二ケイ酸リチウムガラスセラミックスは CAD/CAM 技術による切削用ブロックとロストワックス法によるプレス用インゴットが存在する。CAD/CAM による製作では切削工具を用いてコンピュータープログラムにより 3 次元立体成形を行う。プレス法はインゴットをプレスファーンエスの圧力下でアルミナプランジャーによってプレスする製作方法である。切削加工では、高価な CAD/CAM 機器が必要であり、ブロック一つにつき一つの修復物しか製作できない。対して、プレス法では一つのインゴットから複数の修復物を製作することができる。さらに、ロストワックス法では従来の金属鑄造で培ったワックスパターン製作あるいは埋没、鑄造の技術を応用できる。これらの理由から、二ケイ酸リチウムガラスセラミックスをプレス法により成形し、臨床応用する症例は多い。ガラスセラミックスの機械的性質は結晶体の構造の改善により発展してきた。二ケイ酸リチウム、メタケイ酸リチウム、オルトリン酸リチウムの結晶による強化セラミックスは非強化ガラスに比べ 2 ~ 3 倍の強さを持つ。二ケイ酸リチウム結晶は c 軸方向に大きく成長し、針状結晶となって絡み合う構造をとる。Hallmann らは結晶サイズや微細構造がガラスセラミックスの強さに影響すると報告している。ミリングブロックの中にはケイ酸リチウムが含まれ、切削加工後の熱処理中に二ケイ酸リチウムに成長する。一方、プレス前のインゴットの中には微小な二ケイ酸リチウムが含まれ、試料形態やプレス条件に従って配向するように成長する。例えば、二ケイ酸リチウムの針状結晶が棒状試料中でプレス方向に平行に配向することが報告されている。Albakry らは円盤試料では棒状試料に比べやや複雑な配向をしていると報告している。しかし、詳細な結晶配向については、いまだ十分な議論がなされていない。さらに、二ケイ酸リチウムの結晶配向が破壊強さに及ぼす影響はまだ報告がされていない。そこで、本研究では、4 種のプレス用二ケイ酸リチウムガラスセラミックスの結晶配向性を明らかにするとともに、それが破壊強さに及ぼす影響を検討することを実験目的とした。

## II. 材料および方法

### 1. 材料

供試材には、臨床上使用頻度が多い、IPS e. max Press (Ivoclar Vivadent、Schaan、Lichtenstein)、Initial LiSi Press (GC、Tokyo、Japan)、Vintage LD Press (Shofu、Kyoto、Japan)、Vintage PRIME Press (Shofu、Kyoto、Japan) の 4 種プレス用二ケイ酸リチウムガラスセラミックスを選択した。

### 2. 実験方法

二ケイ酸リチウムガラスセラミックスの強さ測定のため直方体形態および円盤形態の試料を用意し、臨床使用を想定したものとして大白歯クラウン形態の試料を用意した。直方体試料は 3 点曲げ試験に使用し、円盤試料は 2 軸曲げ試験に用いた。これらの 3 種形状の試料に対して、結晶配向性を検討するために微細構造分析 (X 線回折、走査型電子顕微鏡観察) を行った。クラウン試料に関しては微細構造分析のみ行った。試料作製、各試験の詳細を以下に示す。

1) 試料作製

直方体試料（長さ 24 mm、幅 4.0 mm、厚さ 1.2 mm）と円盤試料（直径 12 mm、厚さ 0.5 mm）のワックス原型を作製し、各材料製造者指定の埋没材を用いて埋没、850℃で 60 分加熱して耐火模型を作製した。スプルーは製造者の指示に従って IPS e.max Press、Initial LiSi Press、Vintage LD Press、Vintage PRIME Press に対してそれぞれ 3.0、3.0、3.3、3.3 mm の直径のものを使用した。製造者指定の条件下でプレスファーンレス (Austromat654i、Dekema、Freilassing、Germany) により各材料をプレス成形し、試料を作製した。直方体試料、円盤試料ともに各材料 22 個作製し、20 個に対して強さ測定（3 点曲げ試験、2 軸曲げ試験）を行い、2 個に対して微細構造分析（X 線回折、走査型電子顕微鏡）を行った。

上顎第一大臼歯クラウン形態のワックス原型を CAD/CAM 機器を用いて作製し、上記条件に従って耐火模型を作製した。スプルーは近心頬側咬頭に立て、直方体および円盤試料と同様の直径のものを使用した。製造者指定の条件下でプレスファーンレス (Programat P5000、Ivoclar Vivadent) を用いて各材料をプレス成形し、試料を作製した。各材料 4 個作製し、エポキシレジン (Epofix、Struers、Ballerup、Denmark) を用いて包埋した。各材料 2 個を低速自動精密切断機 (Isomet LS、Buehler、Lake Bluff、IL、USA) を用いてスプルーと近心頬側咬頭ならびに近心口蓋側咬頭を含む平面で切断した。また、各材料 2 個をその平面に対して垂直であり、中心窩を通る平面で切断した。以降、この切断面をそれぞれ平行断面、垂直断面と表現する。それぞれの切断面を自動研磨機 (Ecomet 3、Buehler、Lake Bluff、IL、USA) にてアルミナ粉末 0.3 μm まで鏡面研磨し、微細構造分析（X 線回折、走査型電子顕微鏡観察）を行った。

2) 3 点曲げ試験

ISO 6872 : 2015 ( Dentistry Ceramic Materials) に従って 3 点曲げ強さを測定した。各材料 20 個の直方体試料を用いて試験を行った。試料を 2 点で支えた後、万能試験機 (Model 4481、Instron Corporation、Canton、MA、USA) を用いて試料中央部にクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で破断するまで荷重をかけた。3 点曲げ強さは以下の計算式を用いて算出した。

$$\sigma = (3PL) / (2wb^2)$$

$\sigma$  : 曲げ強さ ( MPa)

P : 破断時荷重 ( N)

L : 支点間距離 ( mm)

w : 試料幅 ( mm)

b : 試料厚さ ( mm)

3) 2 軸曲げ試験

ISO 6872 : 2015 に従って 2 軸曲げ強さを測定した。各材料 20 個の円盤試料を用いて試験を行った。試料を等間隔で並べた 3 点で支えた後、万能試験機を用いて試料中央部にクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で破断するまで荷重をかけた。2 軸曲げ強さは以下の計算式を用いて算出した。

$$\sigma = -0.2387P (X-Y) / b^2$$

$\sigma$  : 曲げ強さ ( MPa)

P : 破断時荷重 ( N)

b : 試料厚さ ( mm)

$$X = (1+\nu) \ln (r_2/r_3)^2 + [(1-\nu) / 2] (r_2/r_3)^2$$

$$Y = (1+\nu) [1+\ln (r_1/r_3)^2] + (1-\nu) (r_1/r_3)^2$$

$\nu$  : ポアソン比 ( 0.23)

$r_1$  : 支点円半径 ( mm)

$r_2$  : 圧子半径 ( mm)

$r_3$  : 試料半径 ( mm)

#### 4) X 線回折

微小領域測定用アタッチメントを使用した X 線回折装置 (Ultima IV, Rigaku, Tokyo, Japan) を用いて各材料 2 個の試料に対し単色 X 線を  $0.02^\circ$  間隔で  $20-40^\circ$  の範囲で照射し、X 線回折線強度を測定した。この時、測定領域はおおよそ  $2.5 \times 0.6$  mm である。X 線回折は直方体試料に対し 16 か所 (試料を長軸に対し平行に 3 分割、垂直に 5 分割した 15 か所とスプルー部 1 か所)、円盤試料に対し 22 か所 (試料をスプルーと平行に 5 分割、垂直に 5 分割し、四隅を除いた 21 か所とスプルー部 1 か所)、クラウン試料平行断面に対し 6 か所 (試料の頬側辺縁部、頬側咬頭部、裂溝部、口蓋側咬頭部、口蓋側辺縁部とスプルー部の各 1 か所) ならびに垂直断面に対し 5 か所 (試料の近心辺縁部、近心辺縁隆線部、咬合面部、遠心辺縁隆線部、遠心辺縁部の 1 か所) 測定した。X 線回折装置付属のビデオカメラで確認しながら分割した各領域の中央部を測定領域として設定した。

#### 5) 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

各試料を鏡面研磨後 1% フッ酸水溶液 (IPS e. max Press Invex Liquid, Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein) 中で 7 分静置してエッチングし、蒸留水で洗浄、乾燥の後、白金蒸着を行った。処理した試料を走査型電子顕微鏡 (JXA-8530FA, JEOL, Tokyo, Japan) にて加速電圧を 10 kV、拡大率を 5000 倍に設定し微細構造を観察した。直方体試料と円盤試料に対し前述した X 線回折と同じ領域を観察した。また、クラウン試料平行断面に対し 16 か所 (上記試料 5 分割の領域を表面と内部にさらに 3 分割した 15 か所とスプルー部 1 か所) ならびに垂直断面に対し 15 か所 (上記 5 か所を表面と内部でさらに 3 分割した 15 か所) の領域を観察した。

#### 3. 統計学的分析

本研究にて得られた曲げ強さの統計学的解析には Kaleida Graph 3.6.4 (Synergy Software, Pennsylvania, USA) を使用して Tukey の多重比較試験を行った。統計的有意水準を 0.05 に設定し、 $p < 0.05$  の時有意差ありと判定した。

### Ⅲ. 結果

#### 1. 曲げ強度

3点曲げ強さおよび2軸曲げ強さの試験結果を示す。3点曲げ強さではIPS e. max Press (432.7 MPa) とVintage PRIME Press (432.0 MPa) が最も高い値を示し、次いでInitial LiSi Press (338.9 MPa)、Vintage LD Press (292.1 MPa) となった。IPS e. max Press とVintage PRIME Press の間に有意差はなかったが、両者とInitial LiSi Press ならびにVintage LD Press との間には有意差が認められた。さらに、Initial LiSi Press とVintage LD Press の間にも有意差が認められ、Vintage LD Press が最も3点曲げ強さが低かった。2軸曲げ強さではVintage LD Press (278.9 MPa) がほかの材料に比べて有意に低い値であったが、ほかの3種の材料間に統計学的有意差は認められなかった。

#### 2. 微細構造分析

X線回折のピーク分布はすべての試料で単斜晶二ケイ酸リチウム結晶(JCPDS 40-0376)と一致したが、プレス前のインゴットとプレス試料のX線回折図形を比較すると明確な違いがみられ、インゴットと試料の間ではピーク強度に明らかな違いがあった。回折面のうち(130)、(040)、(111)、(002)はピーク強度が大きく測定されたが、c軸と平行な結晶面である(040)と垂直な結晶面である(002)に着目し、結晶配向性を検討した。すなわち、結晶配向性の指標として(040)/(002) X線強度比を計算した。回折面(040)は針状結晶長軸面を表し、(002)は針状結晶断面を表す。この比の高値は、結晶長軸面が観測面に多く生成されていることを意味する。上記のX線回折の結果を元に直方体試料と円盤試料の結晶配向分布図を作成した。直方体試料と円盤試料では、スプルー付近の(040)/(002) X線強度比は高値であり、結晶配向性が高く、スプルーから離れた場所の結晶配向性は低い結果であった。直方体試料の結晶配向性を示しているが、全体の傾向としてはVintage Prime Pressが高い(040)/(002) X線強度比を示し、Initial LiSi Press とVintage LD Press が低い値を示した。試料内の分布では、スプルー付近の(040)/(002) X線強度比が高く、試料末端付近では低い傾向がみられた。Initial LiSi Press のみ他の材料と傾向が異なり、試料内の(040)/(002) X線強度比に明らかな差がなかった。円盤試料の結晶配向性を示しているが、全体的な(040)/(002) X線強度比はVintage PRIME Press が最も高く、Vintage LD Press が最も低い値を示した。試料内の分布はすべての材料においてスプルー付近の(040)/(002) X線強度比が高く、試料末端付近の(040)/(002) X線強度比が低かった。直方体試料ならびに円盤試料における典型的なSEM画像を示す。代表例としてVintage PRIME Press のSEM画像を示したが、他の材料でも同様の傾向が確認できた。スプルー付近の結晶はプレス方向と平行に配向していたのに対し、スプルーから離れた場所の結晶はその平行性を失っていた。SEM画像で観察されたスプルー中の結晶はプレス方向と平行に配向していたが、(040)/(002) X線強度比はスプルー付近と比べ弱い配向であった。この結果はX線回折による結晶配向性の結果を良く支持している。

クラウン試料の配向分布図を示す。直方体、円盤試料のような単純形態とは異なり、複雑な形状をもつクラウン試料では、結晶配向性の顕著な傾向は認められなかった。ただし、特徴的なことは、IPS e. max Press、Vintage LD Press およびVintage PRIME Press では、平行断面の(040)/(002) X線強度比が垂直断面と比べて高い傾向があった。Initial LiSi Press では平行断面

と垂直断面の間で (040) / (002) X 線強度比の分布に明確な傾向はなかった。クラウン試料における典型的な SEM 画像を示す。他形態の試料と同様に代表例として Vintage PRIME Press の画像を示し、他の試料においても同様の傾向が確認できた。垂直断面では結晶長軸断面が多くみられたが、平行断面では明らかな結晶配向は確認できなかった。表面付近では結晶の長軸が表面に対して平行に配向していることが特徴的であった。

#### IV. 考 察

本研究において観測された結晶配向の模式図を示す。結晶配向性はスプルーとの位置関係により、強弱が生じることが判明した。さらに、直方体、円盤、クラウン形状のどの試料においても表面付近の結晶は表面に対して平行に配向することが確認できた。先行研究では結晶配向は結晶形態、結晶サイズ、ガラス相の粘性流動に依存すると報告されている。クラウン試料の場合、流動性を持ったガラスセラミックスがスプルーから耐火模型に流れ込む際、空洞の表面に衝突した後に広がっていく。この結果、初めから乱流が発生しやすくなり結晶がランダムに配向する。直方体および円盤試料の場合、ガラスセラミックスが表面に衝突することなく試料末端まで流動する。その結果、スプルー付近では乱流が発生しにくくなり結晶が平行に配向する。また、表面付近ではプレス時の圧力により結晶が耐火模型の表面に押し付けられるようにして平行に配向するものと推察される。

3 点曲げ試験では、引張応力が直方体試料の中央部に集中し、破断する。この引張応力は試料長軸方向に加わり、亀裂は試料長軸に対して垂直に入る。直方体試料中の結晶は試料長軸に対して平行に配向していた。IPS e. max Press と Vintage PRIME Press は (040) / (002) X 線強度比が大きく測定され、3 点曲げ強さも高値であった。これに対して曲げ強さの低かった Initial LiSi Press と Vintage LD Press は (040) / (002) X 線強度比も低い値を示した。そこで、直方体試料中央部の (040) / (002) X 線強度比と 3 点曲げ強さの相関を調べると、強い正の相関が認められ、結晶配向性が強度に大きく影響を与えていることが判明した。Albakry らは破壊靱性を測定する際、試料長軸に対して平行方向の亀裂より試料長軸に対して垂直方向の亀裂が短かったと報告している。彼らは試料長軸方向に対して平行な結晶配向が垂直方向に亀裂が成長することを阻止し、破壊靱性を向上させたと考察している。先行研究の破壊靱性の値の上昇と本研究の曲げ強さの上昇は共に亀裂の進展を阻止することにより生じているものと考えられる。すなわち、本研究において、亀裂の進展は試料長軸方向に対して平行な結晶配向が阻止したものと推定される。

2 軸曲げ試験では、引張応力が円盤試料中央下部に集中し、二次元的に分散する。この場合、円周方向と半径方向の引張応力が均一に加わり、抵抗が低い方向に破断する。このため、一方向への結晶配向は 2 軸曲げ強さには大きく影響を与えないことが予想される。事実、本実験における 2 軸曲げ試験結果は 3 点曲げ試験と異なり、(040) / (002) X 線強度比が大きく測定された試料において、必ずしも 2 軸曲げ強さは大きくは測定されていない。試料中央部の (040) / (002) X 線強度比と 2 軸曲げ強さの相関は低く、2 軸曲げ試験は、結晶の配向性など、試験片の内部構造からの影響を受けにくいことを示唆しているものと考えられる。SEM 画像では、スプルー付近の結晶はスプルーを中心に放射状に配向していたが、試料中央部の結晶はランダムに配向していた。亀裂がどの方向にも進展する 2 軸曲げ試験では、試料表面上における結晶長軸の配向に影

響を受けにくいことを X 線回折の分析結果と同様に示しているものと考えられる。

二ケイ酸リチウムガラスセラミックスは強固な機械的性質を有するが、CAD/CAM 機器による切削加工では亀裂やそれによる破損の危険性があり、精密かつ滑沢な修復物を作成することが難しい。そのため、ケイ酸リチウム結晶の状態での切削加工後に二ケイ酸リチウム結晶化することで修復物を作成する。それに対してプレス法では二ケイ酸リチウムガラスセラミックスを直接加工でき、より精密な加工が可能であるため、歯科臨床においてはプレス法が広く使用されている。これまでの研究では、切削したガラスセラミックスの結晶はランダムに配向していることが報告されているが、一方、プレスしたガラスセラミックスは表面付近で結晶が配向することが報告されている。また、プレスした二ケイ酸リチウムガラスセラミックスが切削した二ケイ酸リチウムガラスセラミックスより高い機械的性質を持つことが報告されているが、その理由は前述の結晶の配向性の違いに起因するものと考えられる。微細構造分析の結果、3 点曲げならびに 2 軸曲げ試験の試料表面には二ケイ酸リチウム結晶長軸面が多く現れていることが確認された。プレスされたクラウン試料表面には多くの結晶が表面に対し平行に配向していたため、試料表面には結晶長軸面が多く現れていたことが推測される。さらに、曲げ試験の結果、試料表面に平行な結晶配向と 3 点曲げ強さの関係性が明らかとなり、2 軸曲げ試料やクラウン試料においても、表面に平行な結晶配向が亀裂の進展を阻止し、破壊強さを向上させる可能性が示唆された。従って、プレスされた二ケイ酸リチウムガラスセラミックスは表面に平行な結晶配向を持つことで、切削された製作物よりも高い強さを持つことが期待される。

#### V. まとめ

本研究から得られた結果から以下の内容が明らかとなった。

- 1) 結晶配向性は二ケイ酸リチウムガラスセラミックスの強度に大きな影響を与える。
- 2) 3 点曲げ試験は 2 軸曲げ試験よりも結晶配向性から影響を受ける。
- 3) 二ケイ酸リチウムの結晶配向性はスプルーとの位置関係によって強弱が生じる。
- 4) プレス加工では製作物表面に平行に結晶が配向することで強さが向上することが示唆された。