



Title	Transformation of 3DP Gypsum Model to Calcium Phosphate Ceramics by Treating in Ammonium Phosphate Solution
Author(s)	Rungnapa, Lowmunkong
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47607
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	Runghapa Lowmunkong ルンナパ ロマンコン
博士の専攻分野の名称	博 士 (歯 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 0 6 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 歯学研究科統合機能口腔科学専攻
学 位 論 文 名	Transformation of 3DP Gypsum Model to Calcium Phosphate Ceramics by Treating in Ammonium Phosphate Solution (3D-Printing で作製した石こうモデルのリン酸塩処理によるアパタイトおよび TCP への転化)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 莊 村 泰 治 (副査) 教 授 古 郷 幹 彦 助教授 村 上 秀 明 講 師 本 間 志 保

論 文 内 容 の 要 旨

「緒言および目的」

自由形状の物体造形法として RP (rapid prototyping 迅速成型) 技術は工業的 CAM 技術として急速に発展している。医療分野でも手術用モデルの造形などに応用され注目されているが、最近石こうを材料とした 3D-Printing システム (3DP) が開発された。

一方、石こうは以前から医療分野で骨充填剤として用いられた実績があり、最近リン酸アンモニウム (AP) 処理によりアパタイト (HAp) への転換が可能であることも見出された。そこで、本研究では 3 次元 CT 画像により得た骨欠損部充填物の造形を目指して 3DP で石こうを造形し、これをリン酸アンモニウム処理および加熱処理によって HAp および TCP へ転換する方法を開発することを試みた。

「実験材料および方法」

1. 装置 : 3D Printer (Z402、Z Corp.) 積層厚さ 100 μ m
2. 造形用材料 : 粉末 ; 普通石こう (丸石石こう)
バインダー ; 3D Printer 専用インク (zb-7、Z Corp)
3. 試料の造形 :
構造解析用 ; 直方体 (20×15×4 mm)、
圧縮強度実験用 ; 円柱 (直径 5 mm、高さ 8 mm) を CAD で設計し造形した。
4. 試料の半水塩化加熱処理 :
前処理 ; 試料を 200℃で 1 時間加熱し半水塩にした。
比較用 ; 加熱処理なしの二水塩試料
5. リン酸アンモニウム溶液 (AP) 処理 : 試料を HAp に転化するために、1M の $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に 80℃で 1、4、6 時間浸漬した。
6. 焼結 : リン酸アンモニウム処理した試料を電気炉 (KDFS-70、デンケン) で 1150℃ 3 時間焼結した。

7. 圧縮強度実験：万能強度試験機（AGS-500D、島津）

8. 試料形態、結晶構造、組成変化の解析：

結晶構造解析；X線回折装置（RINT 2100、RIGAKU）試料表面の解析と、試料を粉末にして内部も含めた解析を行った。

試料形態観察；SEM（JSM-6390BU、JEOL）

元素分析：Ca²⁺イオン濃度測定、ICP発光分析装置（Optima 3000XL、Perkin Elmer）

「実験結果」

1. 造形体の結晶構造

X線解析により、造形体は石こう二水塩であった。これを200℃で1時間加熱した試料は半水塩になっていることが確認できた。

2. AP処理によるHApへの転化

試料表面のX線解析により、加熱処理に関係なく1時間AP処理後に石こうからHApに転化していることが確認できた。しかし、試料内部を含む解析では、4時間AP処理後では加熱処理試料はほぼすべてHApに転化したが、加熱処理なしの試料は石こう二水塩のピークが残った。この結果から石こう半水塩のほうが二水塩よりHApに転化しやすいことが分かった。

3. 焼結処理

石こう半水塩を4時間AP処理したHAp試料を1150℃で3時間焼結したところ、β-TCPに変化していた。この試料のCa/P比をICPで分析したところ1.44であった。一方、焼結前のHAp試料のCa/P比は1.61であり、いずれも本来の1.5および1.67より小さかった。

4. SEM像

造形した普通石こう試料は石こう二水塩の結晶を示した。一方、6時間AP処理後の試料は針状のHApの結晶を示した。また、その後焼結した試料は結晶が溶着したような形状を示した。

5. 圧縮強度実験

造形した状態の石こう試料の圧縮強さは1MPa程度であり、焼結すると0.5MPaに低下した。一方、造形した石こう試料をAP処理すると強さは0.5MPa程度に低下したが、焼結すると2MPa程度に増加した。

6. 骨欠損部充填モデルの試作

下顎骨3D-CT像欠損部充填モデルの形状データを3D Printerに転送し製作した石こう骨モデルをAP処理することによってHApの骨モデルを、さらに焼結処理によってβ-TCP骨モデルを試作することができた。

「考察および結論」

1. 3DPで製作した普通石こう造形体のAP処理によるHAp化

200℃で1時間の半水塩処理した石こう試料を4時間AP処理する事で試料内部までHApに転化することができたが、加熱による半水塩化を行わない石こう造形体は内部までHAp化していなかった。これは半水塩の水に対する溶解度が二水塩より高いため速やかに溶解しHApに転化したものと考えられる。

2. 焼結の効果

HApに転化した試料を1150℃3時間焼結すると、β-TCPに転化した。純粋なHApはこの条件で熱処理してもβ-TCPには転化しなかった。ICP分析の結果から、試料中に残留したリン酸アンモニウムによりPの濃度が増加したため、Ca/P比の低いβ-TCPに転化しやすくなったと考えられる。リン酸アンモニウム処理後のHApを加熱することで、生分解性の点で優位なβ-TCPに容易に転化させることができることがわかった。

3. 骨欠損部充填モデルのCTデータを用い、HApおよびβ-TCPの骨欠損部充填モデルを試作することができた。

論文審査の結果の要旨

本研究では骨欠損部への充填物および足場材料の製作を目指して、CAD/CAM 法による 3D-Printing で石こう造形物を設計製作し、それをリン酸アンモニウム処理および焼結によってバイオセラミックスであるアパタイトおよびリン酸三カルシウムへ転化する方法の開発を試みた。

その結果、通常 of 石こう二水塩より 3D-Printing で造形し加熱処理した半水塩が容易にアパタイトに転化すること、また焼結処理によってリン酸三カルシウムへ転換させることが可能であることを見出した。

以上のことから、本研究は 3D-Printing によってバイオセラミックスを製作する有効な方法を開発したものであり、博士（歯学）の学位授与に値するものと認める。