

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 22 日現在

機関番号：32404

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K10026

研究課題名(和文)付加造形法によるジルコニアクラウンの臨床展開へ向けた製作法の確立

研究課題名(英文) Establishment of manufacturing method for clinical application of zirconia crowns by additional manufacturing method

研究代表者

三浦 賞子 (Miura, Shoko)

明海大学・歯学部・准教授

研究者番号：60431590

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、付加製造ジルコニア試料の造形方向と低温劣化(LTD)がジルコニアの機械的特性に及ぼす影響を調べることを目的とした。機械的特性は、曲げ強さ、弾性率、ビッカース硬さ、破壊靱性とした。ジルコニア試験片は、stereolithography apparatusで作製した。試験片の位置データは、建物の方向に対して平行(0°)、斜め(45°)、垂直(90°)とした。LTD条件は、134℃、0.2MPaのオートクレーブ中で5時間とした。その結果、0°方向はエージング前後で他のすべての条件と大きく異なり、試験片を造形方向に垂直に製造した場合に最も高い曲げ強度が得られることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最も高い曲げ強さが得られたのは、造形方向が製作方向に対して垂直な場合であった。破壊靱性、弾性率、ポアソン比、および化学組成は影響を受けなかった。マイクロ組織を観察した結果、層、大きな結晶、空隙は、製造方向と平行な方向でより顕著に観察された。一方で、LTDは曲げ強さ、弾性率、ビッカース硬さ、破壊靱性にはほとんど影響しなかった。これらの機械的特性は、造形方向だけでなく、AM法の違いによっても影響を受ける可能性がある。また、洗浄、脱脂、焼結、および色浸漬を含むすべての処理工程の最適化は、臨床応用のための3Dプリンティングジルコニア材料の最適な信頼性を達成するために必要である。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to investigate the effects of the direction of fabrication and low temperature degradation (LTD) of additionally fabricated zirconia specimens on the mechanical properties of additionally fabricated zirconia. The mechanical properties were flexural strength, modulus of elasticity, Vickers hardness, and fracture toughness. Zirconia specimens were prepared with a stereolithography apparatus. The specimens were positioned parallel (0°), oblique (45°), and perpendicular (90°) to the building direction, and the LTD conditions were 134°C for 5 hours in a 0.2 MPa autoclave. The results showed that the 0° direction differed significantly from all other conditions before and after aging, and that the highest flexural strength was obtained when the specimens were manufactured perpendicular to the modeling direction.

研究分野：クラウンブリッジ補綴学

キーワード：付加製造 3Dプリンタ 液槽光重合法 ジルコニア

## 様式 C - 19 , F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

歯科用 CAD/CAM システムによる補綴装置の製作は、画面上で設計した補綴装置のデータを CAM ソフトにて加工データに変換した後、切削加工または付加造形 (Additive Manufacturing) によって行われる。切削加工は、材料から補綴装置を削り出して製作する方法である。これに対し付加造形法は、必要な材料を適量添加して盛り上げながら成型するもので、材料の未使用部分が少なく、環境負荷が小さいことから近年注目されている方法である。現在、付加造形法が応用されているのは有機材料を用いた診断用模型やサージカルガイドなどの製作である。また、コバルトクロム合金の金属粉末を用いた全部金属冠やクラスプ、金属床などの歯科応用も始まっている。一方でメタルフリー修復への期待がかかる歯冠色材料への応用は進んでいない。とりわけジルコニアを応用した補綴装置の製作に関しては、補綴装置の精度や色調再現について十分な検討がなされておらず、臨床応用には多くの問題を残す。

### 2. 研究の目的

歯科用付加造形物を安全に使用するためには、造形方向と機械的特性および表面特性との関係を理解し、それがどのような異方性を引き起こすのかを理解することが重要である。そこで本研究では、付加製造ジルコニア試料の機械的特性および表面特性に及ぼす造形方向の影響を明らかにすることを目的とした。さらに、ジルコニアの特性である LTD (Low-temperature degradation; 低温劣化) と造形方向の異方性との関係はまだ明らかにされていない。そこで本研究では、付加造形ジルコニアの機械的特性に及ぼす LTD の影響について検討した。

### 3. 研究の方法

本研究では、Stereo Lithography Apparatus (SLA) 製造法に依るジルコニアの曲げ強さ、ビッカース硬さ、破壊靱性、弾性率、ポアソン比、化学組成、および表面構造を、適用規格に従って特性評価した。この特性評価は、3つの異なる造形方向について実施し、造形方向と SLA 製造ジルコニア試料の機械的特性および表面特性の異方性との関係を調べた。試験片の位置データは、造形方向に対して平行 ( $0^\circ$ )、斜め ( $45^\circ$ )、垂直 ( $90^\circ$ ) に設定した (図 1)。弾性率およびポアソン比については、 $90^\circ$  方向については、造形方向に水平な X 軸 ( $90^\circ$ -x) および造形方向に垂直な Y 軸 ( $90^\circ$ -y) を試験片に設定した。

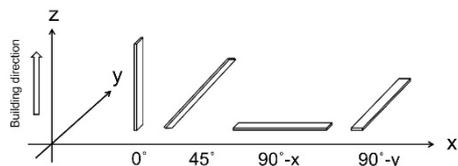


図 1 付加製造ジルコニア試験片の造形方向と曲げ強さ試験に使用した試験片の模式図

#### 3.1. 試験片の製作

板状試験片のデジタル設計は、オープンソースソフトウェア (3D Builder, v.18.0.1931.0, Microsoft, Redmond, WA, USA) を用いて製作した。試料は、専用のジルコニア材料 (3DMix ZrO<sub>2</sub>; 3DCeram, Limoges, France) の ZrO<sub>2</sub> (3 mol% イットリアで安定化されたジルコニア) ペーストと、AM 装置 (CeraMaker 900; 3DCeram) の液槽光重合 (SLA) を用いた 3D プリンティングシステムを用いて作製した。SLA は、バット内の感光性樹脂でコーティングされたセラミックスラリ

一の寸法制御重合に基づいている。3D プリンティング後、グリーンパーツを脱バインダー炉に入れて有機部分を除去し、余分な樹脂を洗い流す脱バインダー工程を行った。得られた  $ZrO_2$  を溶媒で脱脂、乾燥、焼結した。 $ZrO_2$  は約  $1,500^\circ C$  の炉で焼結した。 $ZrO_2$  は焼結後に約 20% 収縮するため、焼結後の寸法変化を考慮して試料を設計した。ジルコニア試料の LTD 処理には ISO 13356:200823 で提案されたモデルを用い、処理時間は 5 時間とし、オートクレーブ (PC-242HS, Hirayama) を用いて  $134^\circ C$  , 0.2 MPa の条件で行った。

### 3.2. 曲げ強さの測定

試験方法は ISO 規格 (6872:2015) に従った。試験片は、 $1.2 \times 4.0 \times 25.0$  mm の寸法に作製した ( $n = 10$ )。作製した試験片を  $37^\circ C$  の万能試験機 (AGS-X, Shimadzu, Kyoto, Japan) を用いてクロスヘッド速度  $1.0$  mm/min で 3 点曲げ試験を行った。

### 3.3. ビッカース硬さおよび破壊靱性測定

試料寸法は  $10 \times 10 \times 3$  mm とした。ビッカース硬度計 (AK-15, 明石, 東京, 日本) を用いて圧子破壊法による実験を行った。ビッカース圧子を試験片に押し付け、圧痕の周囲に半円形または半楕円形の垂直クラックを発生させた。これらのクラックの長さを測定し、測定値に対して破壊靱性 ( $MPam^{1/2}$ ) を算出した。

ビッカース硬さは、測定荷重 20 kg (196 N), 荷重時間 10 秒の条件で測定した。

### 3.4. 弾性率およびポアソン比の測定

試料寸法は  $1.2 \times 4.0 \times 25.0$  mm とした。試験片の中央にゲージ長  $2.0$  mm の直交 2 軸ひずみゲージ (KFGS-1-120-D16-11, 協和電気, 東京) を取り付け、ゲージを取り付けた面で 4 点曲げ試験を行った。曲げ試験は、接着性評価装置 (DTS, 日産アーク, 横須賀市) を用い、 $37^\circ C$  環境下 (口腔内を考慮), 上部支点距離  $12$  mm, 下部支点距離  $22$  mm, クロスヘッドスピード  $2.0$   $\mu m/min$  の条件で行った。得られた応力-ひずみ曲線の傾きから弾性率を算出し、曲げひずみと横ひずみの比からポアソン比を算出した ( $n=5$ )。

### 3.5. 化学組成および微細構造観察

化学組成分析は、 $30$  kV,  $15$  mA の Cu  $K\alpha$  線を用いた X 線回折 (XRD) および蛍光 X 線分析 (XRF) により行った。XRD 分析は、卓上型 X 線回折装置 (MiniFlex, リガク, 東京, 日本) を用いて、各構造方向に沿った焼結試料について実施した ( $n = 6$ )。蛍光 X 線分析装置 (DELTA Professional, OLYMPUS, 東京, 日本) を用いて蛍光 X 線分析を行った。微細構造は、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-IT200, 日本電子, 東京, 日本) を用いて観察した。試料は、蒸着装置 (E-1030, 日立, 東京, 日本) を用いて、アルゴンガス雰囲気下で白金を蒸着した後、加速電圧  $15.0$  kV で観察した。

### 3.6. 統計解析

曲げ強さ, ビッカース硬さ, 破壊靱性, 弾性率の測定値について, Shapiro-Wilk 検定と Levene 検定を用いて, データ分布の正規性と分散の均一性を検証した。Levene 検定の結果, 分散が等しいことが判明した場合には, 一元配置分散分析と Tukey の正直有意差検定を行った。Levene の検定の結果, 均質性が示されなかった場合は, ノンパラメトリック (Kruskal-Wallis 検定と Steel Dwass 多重比較検定) を用いた。統計的有意水準は 5% とした (IBM SPSS Statistics 24, IBM,

Armonk, NY, USA).

## 4. 研究成果

### 4.1. 曲げ強さ

各試験方向に沿って測定した曲げ強度を図 2 に示す。最も高い曲げ強度が得られたのは、造形方向が加工方向と直角の場合であった。統計解析の結果、すべての方向に沿って得られた曲げ強さの間に有意差がみられた ( $p < 0.05$ )。

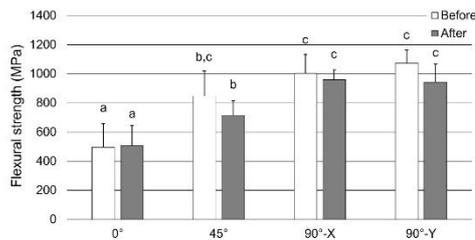


図 2 LTD 前後の曲げ強さ

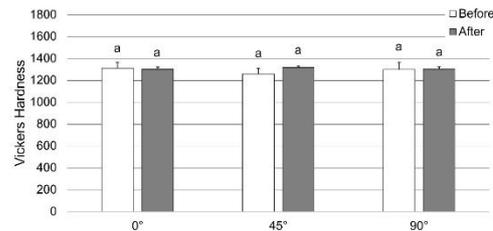


図 3 LTD 前後のビッカース硬さ

### 4.2. ビッカース硬さおよび破壊靱性

ビッカース硬さおよび破壊靱性の結果をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。試験片のビッカース硬さおよび破壊靱性は、3 つの異なる方向で同程度であり、造形方向間に有意な差は認められなかった (ビッカース硬さ:  $p > 0.05$ , 破壊靱性:  $p > 0.05$ )。

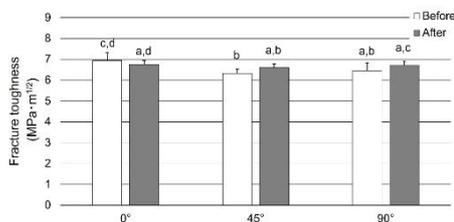


図 4 LTD 前後の破壊靱性

### 4.3. 弾性率とポアソン比

各グループの弾性率を図 5 に示す。弾性率は垂直方向で最も高く、Y 軸方向で 187.67 GPa、X 軸方向で 187.33 GPa であった。しかし、異なる加工方向に沿った測定値に有意差は認められなかった ( $p > 0.05$ )。LTD 前のポアソン比は、0°方向 0.33、45°方向 0.32、90°-x 方向 0.32、90°-y 方向 0.33 であった。それらの結果、3 方向に沿った試験片の測定値は同程度であり、造形方向に関して有意な差はみられなかった ( $p > 0.05$ )。

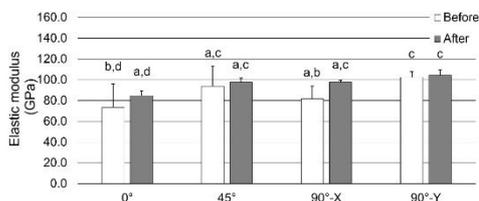


図 5 LTD 前後の弾性率

### 4.4. 化学成分と微細構造分析

XRF 分析結果を表 1 に示す。試料の化学成分分析では、造形方向に対してほとんど変化は観

察されなかった。ジルコニア試料の XRD スペクトルを図 6 に示す。XRD パターンのピーク強度は各スペクトルで異なっていた。各方向の 2 $\theta$  において、31°から 32°の間に特徴的な反射が観察された。すべての試料の XRD パターンは正方晶相の存在を示していた。Y-TZP 焼結体の標準的なパターンを示すピークの回折角度に、各ジルコニア試料の造形方向に対する違いはみられなかった。ジルコニア試料の異なる方向に対する典型的な表面構造像を図 7 に示す。100 倍の倍率で観察すると、0°方向には構築方向に対して垂直に並んだ多数の小さな空隙が観察され、約 30  $\mu\text{m}$  の間隔の層が確認された。倍率 5,000 倍では、45°および 90°方向と比較して、0°方向では多孔質の空隙を多く含む大きな結晶の密度が低いことが観察された。3 方向のうち、0°方向の試料は粒径と相組成の点で類似した組織を示し、臨界欠陥が観察された。

表 1 Chemical analysis of the different specimens in terms of oxides as measured by XRF (n=6)

	Zr	S	Si	Hf	Al	Nb	Sb	Pd	Cd
0°	82.46 (1.61)	5.38 (0.34)	4.92 (0.23)	1.95 (0.07)	3.83 (1.70)	0.82 (0.01)	0.24 (0.05)	0.22 (0.02)	0.21 (0.02)
45°	84.22 (2.23)	5.81 (1.18)	5.21 (0.95)	4.84 (6.99)	1.13 (0.28)	0.84 (0.22)	0.25 (0.03)	0.22 (0.01)	0.22 (0.02)
90°	83.02 (1.08)	6.34 (0.41)	5.69 (0.47)	1.95 (0.06)	1.57 (0.33)	0.83 (0.02)	0.22 (0.01)	0.21 (0.02)	0.21 (0.02)

In parentheses indicates wt%

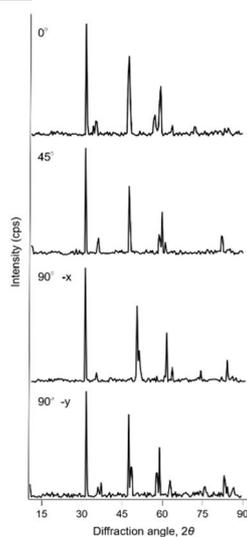


図 6 各造形方向の XRD スペクトル

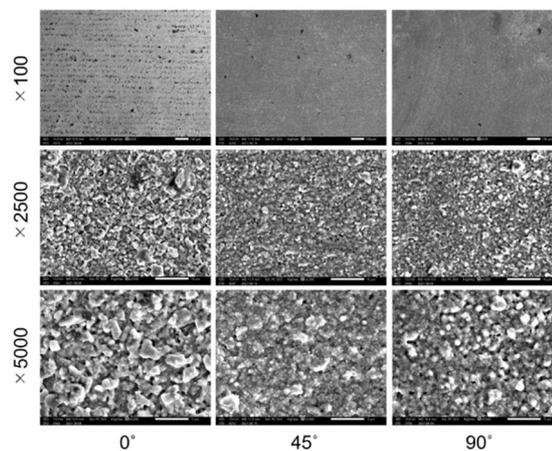


図 7 各造形方向の SEM 写真

本研究の範囲内では、ジルコニア試験片の曲げ強さは、造形方向に影響されることが観察された。最も高い曲げ強さが得られたのは、造形方向に対して垂直な場合であった。破壊靱性、弾性率、ポアソン比、および化学組成は影響を受けず、これらの特性に造形方向による有意差は認められなかった。ミクロ組織を観察した結果、層、大きな結晶、空隙は、製造方向と平行な方向でより顕著に観察された。層の境界は、製造方法に起因して、造形方向の異方性挙動にある程度影響すると考えられた。一方で、LTD は曲げ強さ、弾性率、ピッカース硬さ、破壊靱性にはほとんど影響しなかった。これらの機械的特性は、造形方向だけでなく、AM 法の違い（製造法、硬化深さ、脱バインダー温度、気孔率、焼結収縮率など）によっても影響を受ける可能性がある。また、付加製造、洗浄、脱脂、焼結、および色浸漬を含むすべての処理工程の最適化は、臨床応用のための付加製造ジルコニア材料の最適な信頼性を達成するために必要である。AM 技術の臨床応用には、その基本的な機械的、物理的、光学的特性を決定するためにさらなる in vitro 試験が必要である。さらに、これらの評価に基づいて、in vivo 試験が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miura S, Tsukada S, Fujita T, Isogai T, Teshigawara D, Saito-Murakami S, Asami K, Fujisawa M	4. 巻 66
2. 論文標題 Effects of abutment tooth and luting agent colors on final color of high translucent zirconia crowns	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Prosthodontic Research	6. 最初と最後の頁 243-249
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2186/jpr.JPR_D_21_00025.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura S, Fujita T, Tsukada S, Teshigawara D, Saito-Murakami K, Fujisawa M	4. 巻 35
2. 論文標題 Comparative Evaluation of the Reproductive Trueness of Zirconia Crowns Fabricated Using Additive Manufacturing and Conventional Milling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Prosthodontics	6. 最初と最後の頁 410-413
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11607/ijp.7092.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura S, Shinya A, Ishida Y, Fujisawa M	4. 巻 67
2. 論文標題 Mechanical and surface properties of additive manufacturing zirconia under the different building directions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Prosthodontic Research	6. 最初と最後の頁 410-417
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2186/jpr.JPR_D_22_00166.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miura S, Shinya A, Koizumi H, Fujisawa M	4. 巻 130
2. 論文標題 Effect of speed sintering of monolithic zirconia with different yttria contents on color and crystal phase	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 European Journal of Oral Sciences	6. 最初と最後の頁 e12898
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1111/eos.12898.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shoko MIURA, Akikazu SHINYA, Yoshiki ISHIDA, Takafumi FUJITA, Pekka VALLITTU, Lippo LASSILA, Masanori FUJISAWA	4. 巻 42
2. 論文標題 The effect of low-temperature degradation and building directions on the mechanical properties of additive-manufactured zirconia	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 800-805
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4012/dmj.2023-089.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Miura S, Shinya A, Koizumi H, Vallittu P, Lassila L, Fujisawa M	4. 巻 43
2. 論文標題 Effect of low-temperature degradation and sintering protocols on the color of monolithic zirconia crowns with different yttria contents	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 164-171
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4012/dmj.2023-194.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Miura S, Shinya A, Miura D, Ishida Y, Fujisawa M
2. 発表標題 Effect of building direction on shear bond strength of additive manufacturing zirconia
3. 学会等名 第41回日本接着歯学会学術大会 国際接着歯学会 (IAD2022@Sapporo) 併催 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦 貴子
2. 発表標題 付加製造法を応用したジルコニア製補綴装置の現状と可能性
3. 学会等名 第79回日本歯科理工学会学術講演会 学会主導型シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦賞子, 新谷明一, 藤澤政紀
2. 発表標題 スピードシタリングにより製作したモノリシックジルコニアクラウンの色調評価
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第131回学術大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦賞子
2. 発表標題 付加製造法による補綴装置製作の現状と未来
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第131回学術大会イブニングセッション (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦賞子
2. 発表標題 長期予後を得るためのジルコニア補綴歯科治療
3. 学会等名 日本歯科審美学会第33回学術大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦賞子, 新谷明一, 藤田崇史, 塚田翔平, 藤澤政紀
2. 発表標題 イットリア含有量の異なる高透光性ジルコニアクラウンの低温劣化が色調に及ぼす影響
3. 学会等名 日本歯科審美学会第33回学術大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦賞子, 藤澤政紀
2. 発表標題 Additive manufacturingによるジルコニアクラウンの臨床展開へ向けた色調再現法の確立
3. 学会等名 第37回歯科医学を中心とした総合的な研究を推進する集い
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三浦賞子, 藤田崇史, 塚田翔平, 勅使河原大輔, 村上小夏, 前田拓郎, 磯貝知範, 浅見和哉, 藤澤政紀
2. 発表標題 付加造形法により製作したジルコニアクラウンの造形精度
3. 学会等名 第24回日本歯科医学会学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦賞子
2. 発表標題 積層造形法によるジルコニア補綴装置の臨床展開 積層方向が物性に及ぼす影響
3. 学会等名 明海歯科医学会第44回学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦賞子, 新谷明一, 石田祥己, 藤田崇史, 藤澤政紀
2. 発表標題 付加造形にて製作したジルコニアの機械的性質は造形方向に影響される
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第130回学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三浦賞子, 新谷明一, 塚田翔平, 藤澤政紀
2. 発表標題 付加造形ジルコニアの材料特性は異方性を示すか
3. 学会等名 日本デジタル歯科学会第12回学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤田崇史, 三浦賞子, 新谷明一, 石田祥己, 藤澤政紀
2. 発表標題 低温劣化が付加製造ジルコニアの機械的性質に及ぼす影響
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第132回学術大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 三浦賞子, 新谷明一	4. 発行年 2021年
2. 出版社 医歯薬出版	5. 総ページ数 168
3. 書名 補綴装置製作のための歯科材料学UPDATE	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	藤澤 政紀  (Fujisawa Masanori)  (00209040)	明海大学・歯学部・教授   (32404)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	新谷 明一  (Shinya Akikazu)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関