

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：12602

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17157

研究課題名(和文) レーザー積層造形法により製作した歯科補綴装置の熱処理による異方性制御と高強度化

研究課題名(英文) Effect of heat treatment on improving the mechanical property and reducing anisotropy of dental prosthesis produced by selective laser melting

研究代表者

高市 敦士 (Takaichi, Atsushi)

東京医科歯科大学・歯学部附属病院・助教

研究者番号：30707047

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)：付加造形法の一つであるレーザー積層造形法を用いて異なる造形角度で製作したコバルトクロム合金に対して熱処理を行い、異方性(方向によって性質が異なること)の観点から組織と機械的性質を評価した。熱処理前には組織、機械的性質とも異方性が確認されたが熱処理を行うことで全く新しい組織に生まれ変わり、異方性は消失した。一方で機械的性質や疲労寿命では異方性は大幅に減少したがわずかに残存する傾向が認められた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

3Dプリンターに代表される付加造形法を用いた「もの作り」は形状の自由度からその需要が増えてきている。しかしある形を作れることと、実際に作ったものが使えるかは別の問題である。例えば3Dプリンターで椅子を製作しても、人が座ったらすぐ壊れてしまう様であればその実用性は乏しいと言える。今回は付加造形法の一つである積層造形法を歯科治療に応用した際にどうすれば頑丈な入れ歯や被せ物を作ることができるのかを検討し、関連する学会や科学雑誌で成果を報告しました。今回の研究で得られた成果は今後の歯科治療の質を向上させる助けとなったと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Cobalt-chromium alloys manufactured by selective laser melting, a kind of additive manufacturing, at different modeling angles were subjected to heat treatment, and the microstructure and mechanical properties were evaluated from the viewpoint of anisotropy (the properties differ depending on the direction). Before the heat treatment, anisotropy was confirmed both in the microstructure and in the mechanical properties. However, after the heat treatment, the microstructure totally changed and the anisotropy disappeared. On the other hand, regarding the mechanical properties and fatigue life, the anisotropy decreased, but a slightly remained.

研究分野：歯科補綴

キーワード：積層造形法 異方性 熱処理 コバルトクロム合金 歯科

1. 研究開始当初の背景

レーザー積層造形法 (SLM) は複雑な 3 次元形状を造形可能な CAD/CAM 技術の一つであり、コバルトクロム合金粉末を用いた陶材焼付冠のコーピングや部分床義歯メタルフレームワークの製作に応用されている。SLM で製作した造形体には造形方向によって機械的性質が異なる異方性が存在し造形方向によっては疲労強度が低下するという問題が存在する。造形後の熱処理により異方性の解消が期待されるが金属内部組織および機械的性質に及ぼす影響についての詳細な検討はほとんど行われていない。

2. 研究の目的

本研究では造形体の異方性を制御し機械的性質の等方化を目的とした最適な熱処理条件を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

Co-Cr-Mo 合金粉末 (EOS CobaltChrome MP1, EOS) をレーザー積層造形装置 (EOSINT M280, EOS) に供し、標点間距離 15 mm, 直径 3 mm のダンベル型試料とクラスプ形状を有する疲労試験片を製作した。試料はクラスプ及びダンベル長手方向が造形方向に対して 0° (平行), 45°, 90° (垂直) となるような 3 方向で製作した。以下それぞれを TL0, TL45, TL90, FL0, FL45, FL90 と呼称する (図 1)。製作した資料はアルゴン雰囲気下で係留温度 750°C, 900°C, 1050°C, または 1150°C, 係留時間 1 時間と 6 時間の条件で熱処理を行った。

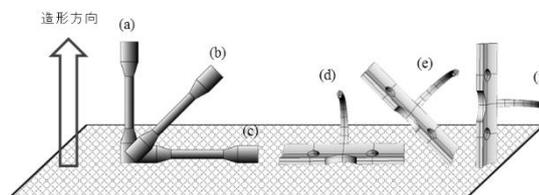


図 1 各試料の造形方向の概略図  
(a) TL0; (b) TL45; (c) TL90; (d) FL0;  
(e) FL45; (f) FL90.

引張試験より機械的性質 (0.2%耐力, 引張強さ, 伸び) を求めた。組織解析は共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM), 走査型電子顕微鏡 (SEM), X 線回折装置 (XRD), 結晶方位解析装置付走査型顕微鏡 (SEM-EBSD) を用いて行った。

疲労試験をダンベル型試料とクラスプ形状を有する試料を用いて行なった。ダンベル型試料は表面を研磨した後電気油圧サーボ式材料試験機にて 2.4 kN の引張方向のみの正弦波荷重方式で、繰り返し速度 10 Hz にて試料が破断するまで疲労試験を行った。クラスプ型試料はブラスト処理後に疲労試験に供し、クラスプ先端部に正弦波荷重方式で 5 Hz で 0.5 mm の周期的変形を 10<sup>6</sup> サイクル与えた。続いて荷重変形曲線を観測し、クラスプの破断に要した回数を求めた。破断した試料の一部は破断面観察後にその近傍組織評価用に高さ 1 mm の円柱状に切断し引張試験片と同様に組織評価を行った。

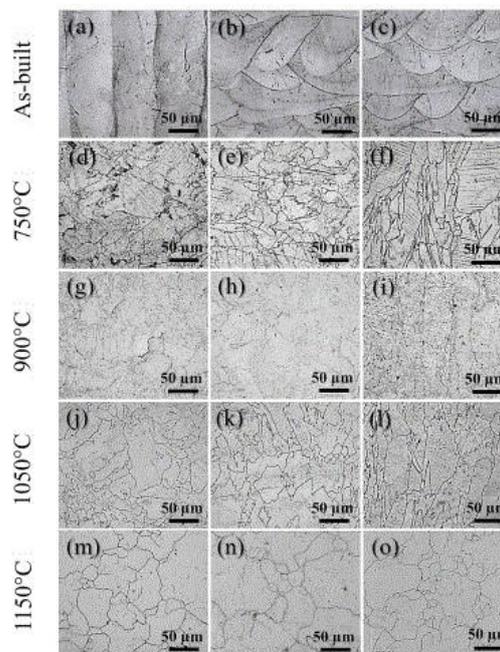


図 2 積層造形体の CLSM 像  
TL0 (a, d, g, j, m), TL45 (b, e, h, k, n),  
and TL90 (c, f, i, l, o)-係留時間は 6 時間.

#### 4. 研究成果

TL0, TL45, TL90 の熱処理前後の CLSM 観察像を図 2 に示す。熱処理前の試料では積層時に生じた溶融境界が観察されたが、熱処理後はいずれの条件でも消失し、明瞭な結晶粒界が観察された (図 2)。また、同試料の SEM 像では、熱処理前の TL0 では微細なセル状組織が、TL90 では柱状デンドライトが観察された。熱処理後はデンドライト構造に沿った析出物が観察された。熱処理温度が高くなるにつれデンドライト構造は不明瞭になり同時に結晶粒内の析出物の数は減少した。1150°C の条件下ではデンドライト構造は完全に消失し等軸状の結晶粒と結晶粒界に沿った析出物が観察された (図 3)。EDS および EPMA 解析により析出物の多くは Cr と Mo に富む M23C6 炭化物であることが同定された。XRD の結果では熱処理前および 1050°C までの熱処理条件では造形方向の違いによって異なる fcc と hcp のピークが観察されていたが 1150°C の熱処理後には全ての試料で同様のピークが観察された (図 4)。EBSD による逆極点図方位マップと極点図

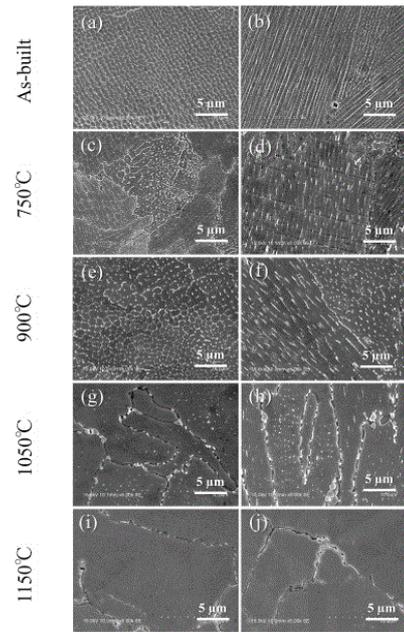


図 3 積層造形体の SEM 像 TL0 (a, c, e, g, i), TL90 (b, d, f, h, j).

からは、熱処理前の試料で造形方向に平行に伸長した柱状晶から成る繊維性集合組織が観察されたのに対し、熱処理後の試料では優先的な成長方向を示さない等軸晶が観察された。

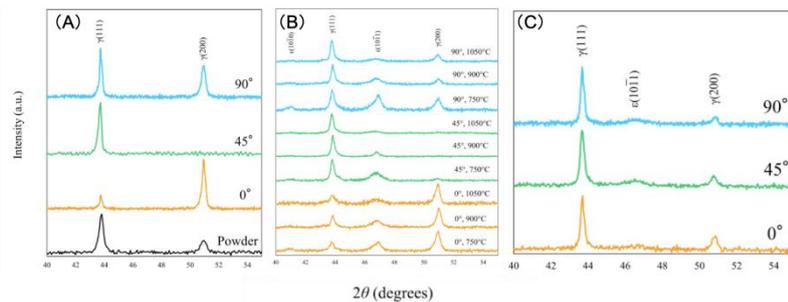


図 4 X線回折の結果

A: 熱処理前, B: 熱処理 (750, 900, 1050°C), C: 熱処理後 (1150°C).

またサブグレイン周囲の小傾角粒界に沿って金属組織内部の残留ひずみを示す高い KAM 値

が観察されたが、熱処理の温度が高くなるにつれ KAM 値は減少し、1150°C の熱処理後には KAM 値がほぼ 0 となり造形時に生じた残留ひずみが熱処理により除去されていた。(図 5)

機械的性質に関しては熱処理前では TL0 の 0.2%耐力は TL90 より小さく、伸びは大きかった。熱処理温度が高くなるにつれて 0.2%耐力は徐々に低下する一方で伸びは徐々に大きくなった。750, 900, 1050°C の熱処理では異方性の軽減は確認されなかったが 1150°C の熱処理では異方性が大幅に減少し、0.2%耐力、伸び、引張強さにおいて異なる造形方向の試料間で有意差は認められなかった (図 6)。TL0 と TL90 を用いた疲労試験の結果を図 7 に示す。非熱処理群では TL0 より TL90 の方が、疲労強度が高く、積層方向に対する異方性が確認された。疲労試験後の破断面の SEM 像では、90°材と比較して 0°材で、破断面に多数の凹凸と深い亀裂、造形の際に生じた欠陥部位が多く認められた。一方で 1150 °C, 1 時間係留の熱処理後には TL0, TL90 とともに疲労強度の向上が確認されたが、依然として非熱処理群と同様に異方性が確認された。クラスプ形状の FL0, FL45, FL90 を用いた疲労試験のカプランマイヤー生存曲線とログランク検定

の結果を図8に示す. 破断までに要する平均サイクル数は, 非熱処理群と6時間の熱処理群では, 造形方向により優位な差が認められたが1時間の熱処理群では造形方向による差は認められなかった. 熱処理前後で FL0 と FL45 は非熱処理群より優位に高い疲労寿命を示したのに対し FL90 では疲労寿命は低下した. また6時間の熱処理では1時間の熱処理と比較して疲労寿命は低下した. 6時間の熱処理条件下で疲労寿命が低下した理由としては結晶粒界の析出物の粗大化と試料表面の酸化膜の肥厚が要因として考えられた.

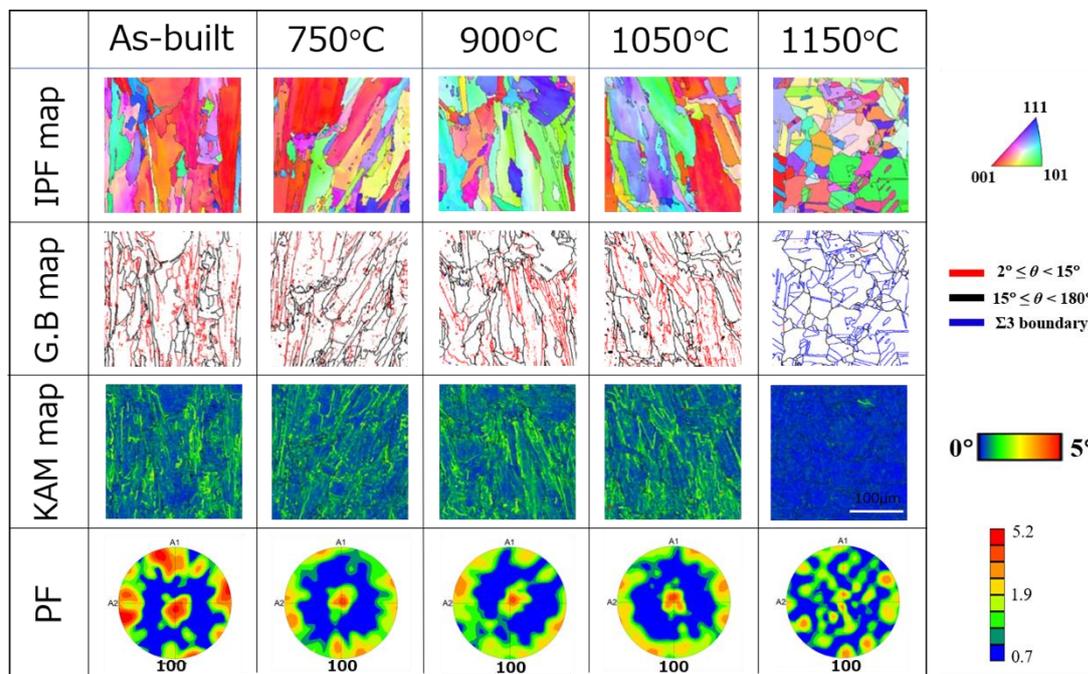


図5 EBSDの結果

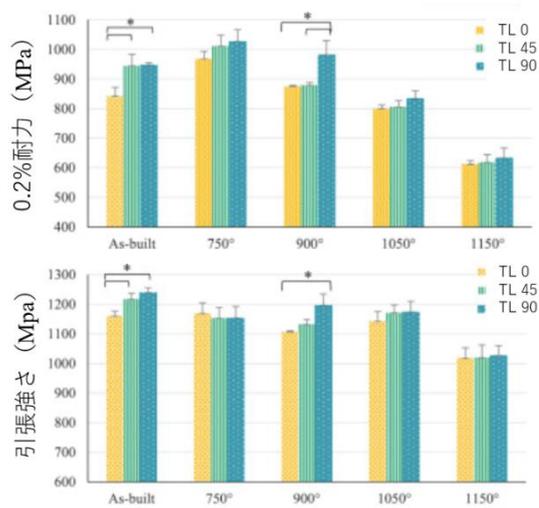


図6 引張試験の結果

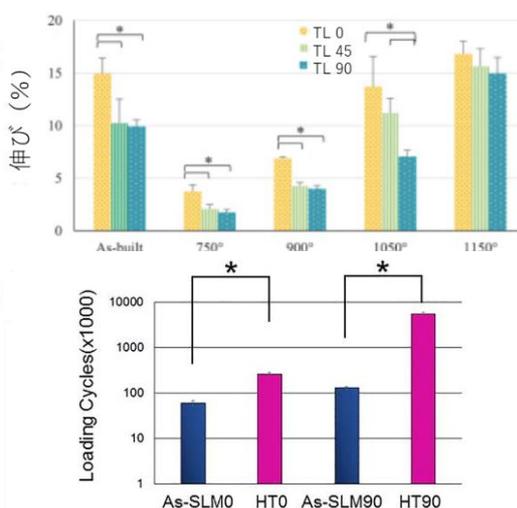


図7 ダンベル型試料の疲労試験の結果

以上の結果から SLM で製作した Co-Cr-Mo 合金は 750, 900, 1050°C の熱処理では残留応力は十分に緩和されず組織学的な異方性が残存する一方で 1150°C の熱処理を施すことで組織の再結晶化により繊維性集合組織はランダム配向の均質な等軸晶に改変され組織学的な異方性は解消されることが明らかとなった. 一方で, 機械的性質や疲労寿命に関しては, 再結晶化温度での熱処理により異方性は減少するがわずかに残存する傾向が認められた. これは積層造形後のサポート構造の除去工程における加工硬化度の違いや, 試料サイズや積層の回数の違いに起因した試

料の内部欠陥の割合の違いの影響が考えられた。今後は熱処理条件の係留温度，時間，冷却方法に関する検討や，試料形状やサイズに基づいた最適な造形方向に関する検討が必要考えられる。

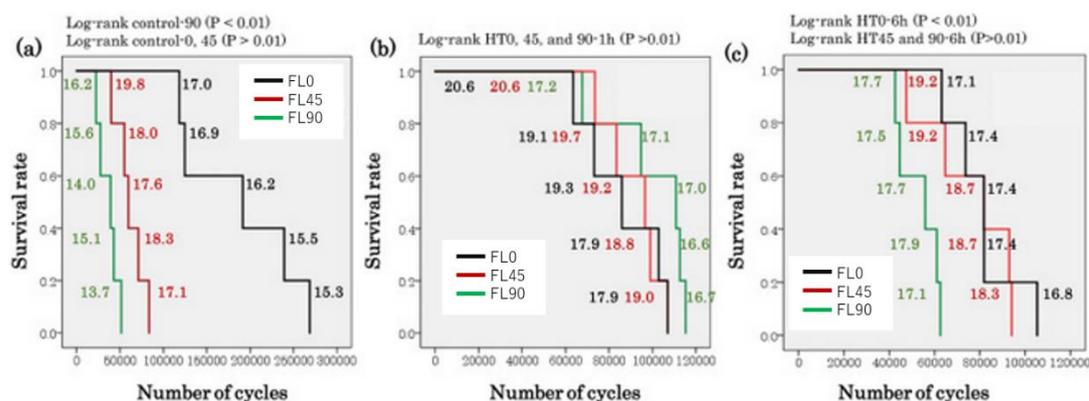


図7 クラスB試料の疲労試験の結果

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

[査読有]

- ① Kajima Y, Takaichi A, Ktikundecha N, Namoto T, Kimura T, Nomura N, Kawasaki A, Hanawa T, Takahashi H, Wakabayashi N. Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co–Cr–Mo alloys fabricated by selective laser melting. *Materials Science and Engineering: A*. 2018.05; 726 (30): 21-31.
- ② Seki E, Kajima Y, Takaichi A, Kittikundecha N, Wai Cho HH , Htat HL , Doi H, Hanawa T, Wakabayashi N. Effect of heat treatment on the microstructure and fatigue strength of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting *MATERIALS LETTERS*. 2019.06; 245 53-56.
- ③ Kittikundecha N, Kajima Y, Takaichi A, Wai Cho HH, Htat HL, Doi H, Takahashi H, Hanawa T, Wakabayashi N. Fatigue properties of removable partial denture clasps fabricated by selective laser melting followed by heat treatment. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2019.10; 98 79-89.
- ④ Takaichi A, Kajima Y, Kittikundecha N, Htat HL, Wai Cho HH, Hanawa T, Yoneyama T, Wakabayashi N. Effect of heat treatment on the anisotropic microstructural and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloys produced by selective laser melting. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2020.02; 102
- ⑤ Kajima Y, Takaichi A, Tsutsumi Y, Hanawa T, Wakabayashi N, Kawasaki A. Influence of magnetic susceptibility and volume on MRI artifacts produced by low magnetic susceptibility Zr-14Nb alloy and dental alloys. *Dental materials journal*. 2020. 39; 2 256-261.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 KAJIMA Yuka, TAKAICHI Atsushi, TSUTSUMI Yusuke, HANAWA Takao, WAKABAYASHI Noriyuki, KAWASAKI Akira	4. 巻 39
2. 論文標題 Influence of magnetic susceptibility and volume on MRI artifacts produced by low magnetic susceptibility Zr-14Nb alloy and dental alloys	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 256 ~ 261
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.4012/dmj.2018-426">http://dx.doi.org/10.4012/dmj.2018-426</a>	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 Takaichi Atsushi, Kajima Yuka, Kittikundecha Nuttaphon, Htat Hein Linn, Wai Cho Hla Htoot, Hanawa Takao, Yoneyama Takayuki, Wakabayashi Noriyuki	4. 巻 102
2. 論文標題 Effect of heat treatment on the anisotropic microstructural and mechanical properties of Co-Cr-Mo alloys produced by selective laser melting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials	6. 最初と最後の頁 103496 ~ 103496
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103496">http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.103496</a>	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 Kittikundecha Nuttaphon, Kajima Yuka, Takaichi Atsushi, Wai Cho Hla Htoot, Htat Hein Linn, Doi Hisashi, Takahashi Hidekazu, Hanawa Takao, Wakabayashi Noriyuki	4. 巻 98
2. 論文標題 Fatigue properties of removable partial denture clasps fabricated by selective laser melting followed by heat treatment	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials	6. 最初と最後の頁 79 ~ 89
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.06.010">http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.06.010</a>	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 Seki Erina, Kajima Yuka, Takaichi Atsushi, Kittikundecha Nuttaphon, Cho Hla Htoot Wai, Htat Hein Linn, Doi Hisashi, Hanawa Takao, Wakabayashi Noriyuki	4. 巻 245
2. 論文標題 Effect of heat treatment on the microstructure and fatigue strength of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 53 ~ 56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.085">https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.085</a>	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 Kajima Yuka, Takaichi Atsushi, Kittikundecha Nuttaphon, Nakamoto Takayuki, Kimura Takahiro, Nomura Naoyuki, Kawasaki Akira, Hanawa Takao, Takahashi Hidekazu, Wakabayashi Noriyuki	4. 巻 726
2. 論文標題 Effect of heat-treatment temperature on microstructures and mechanical properties of Co?Cr?Mo alloys fabricated by selective laser melting	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science and Engineering: A	6. 最初と最後の頁 21 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.msea.2018.04.048	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16件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Atsushi Takaichi, Yuka Kajima, Tatsuya Oishi, Nuttaphon Kittikundecha, Hein Linn Htat, Yusuke Tsutsumi, Takao Hanawa, Noriyuki Wakabayashi.
2. 発表標題 Influence of heat treatment on the mechanical and corrosion properties of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting.
3. 学会等名 8th International Conference on Mechanics of Biomaterials and Tissues (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Cho Hla Htoot Wai, Kajima Yuka, Takaichi Atsushi, Nuttaphon Kittikundecha, Htat Hein Linn, Hanawa Takao, Wakabayashi Noriyuki.
2. 発表標題 Effect of cooling conditions after heat treatment on the micro-structure and mechanical properties of cobalt-chromium-molybdenum alloy prepared by selective laser melting.
3. 学会等名 第74回日本歯科理工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 akaichi A, Kittikundecha N, Kajima Y, Takahashi H, Hanawa T, Wakabayashi N.
2. 発表標題 Enhanced Fatigue Strength of SLMed Co-Cr-Mo clasp by Post-heat Treatment Clasp.
3. 学会等名 97th General Session & Exhibition of the IADR (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takaichi A, Kajima Y, Doi H, Hanawa T, Wakabayashi N.
2. 発表標題 Effect of Preheating Treatments on Interfacial Reaction between Dental Porcelain and Low Magnetic Susceptibility Zr-14Nb Alloy
3. 学会等名 AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 関絵里奈, 高市敦士, 加嶋祐佳, 若林則幸.
2. 発表標題 レーザー積層造形法で製作した Co-Cr-Mo 合金への熱処理が疲労強度に与える影響
3. 学会等名 平成30年度日本補綴歯科学会東京支部総会・第22回学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kajima Y, Takaichi A, Oishi T, Kittikundecha N, Tsutsumi Y, Nomura N, Hanawa T, Wakabayashi N, Kawasaki A.
2. 発表標題 Surface Characteristics and Corrosion Behavior of CoCrMo Alloys Fabricated by Selective Laser Melting after Various Heat Treatments.
3. 学会等名 AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大石達也, 堤 祐介, 加嶋祐佳, 高市敦士, 陳 鵬, 蘆田茉希, 土居 壽, 埴 隆夫
2. 発表標題 選択的レーザー溶融法により作製したCo-Cr-Mo合金の耐食性と熱処理による影響.
3. 学会等名 第40回日本バイオマテリアル学会大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kittikundecha Nuttaphon , Kajima Yuka , Takaichi Atsushi , Nakamoto Takayuki , Doi Hisashi , Tsutsumi Yusuke , Nomura Naoyuki , Kawasaki Akira , Takahashi Hidekazu , Hanawa Takao , Wakabayashi Noriyuki .
2. 発表標題 Relationship between microstructures and fatigue strengths in selective laser melted CoCrMo alloy subjected to heat treatment
3. 学会等名 第72回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加嶋祐佳 , 高市敦士 , Nuttaphon Kittikundecha , 蘆田茉希 , 野村直之 , 塙隆夫 , 若林則幸 , 川崎亮 .
2. 発表標題 レーザー積層造形法における異方性制御を目的とした熱処理条件の検討
3. 学会等名 日本金属学会 2018 年秋期 ( 第 163 回 ) 講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加嶋祐佳 , 高市敦士 , Nuttaphon Kittikundecha , 野村直之 , 塙隆夫 , 若林則幸 , 川崎亮
2. 発表標題 レーザー積層造形法で製作したCoCrMo合金への熱処理条件の検討
3. 学会等名 日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加嶋祐佳 , 高市敦士 , 高橋英和 , 若林則幸 .
2. 発表標題 レーザー積層造形法で製作した Co-Cr-Mo合金への熱処理の有効性の評価
3. 学会等名 日本補綴歯科学会 第127回学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加嶋祐佳, 高市敦士, キットクングシャーナタポン, 中本貴之, 野村直之, 埴 隆夫, 高橋英和, 若林則幸, 川崎 亮.
2. 発表標題 レーザー積層造形法で製作したCo-Cr-Mo合金への熱処理が組織および機械的性質に与える影響.
3. 学会等名 第71回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加嶋祐佳, 高市敦士, 高橋英和, 若林則幸.
2. 発表標題 積層造形体の疲労強度に与えるサポート構造の影響.
3. 学会等名 日本補綴歯科学会 第126回学術大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高市敦士, 加嶋祐佳, 中本貴之, 埴祐介, 野村直之, 高橋英和, 埴隆夫, 若林則幸.
2. 発表標題 レーザー積層造形法においてオーバーハング部へのサポート構造の付与が疲労強度に与える影響.
3. 学会等名 第70回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加嶋祐佳, 高市敦士, 中本貴之, ナタポン キットクングシャー, 野村直之, 高橋英和, 埴隆夫, 若林則幸, 川崎亮.
2. 発表標題 レーザー積層造形法で製作したコバルトクロム合金の異方性制御に有効な熱処理条件の検討.
3. 学会等名 第70回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 加嶋 祐佳, 高市 敦士, Nuttaphon Kittkondecha, 野村 直之, 高橋 英和, 埴 隆夫, 若林 則幸, 川崎 亮.
2. 発表標題 レーザー積層造形法で製作したCo-Cr-Mo合金の異方性緩和を目的とした熱処理条件の検討.
3. 学会等名 日本金属学会 2018 年春期 (第 162 回) 講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔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
連携研究者	加嶋 祐佳  (KAJIMA YUKA)  (70778977)	東京医科歯科大学・部分床義歯補綴学分野・非常勤講師    (12602)	