



Title	微細ジルコニア粉末とレジン混合材料を用いてAM技術で成形したグリーン体の脱脂工程に関する基礎的研究
Author(s)	田中, 裕梨奈
Description	この博士論文の全文は利用可能日以降に公開されます。利用可能日以前の閲覧方法は https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/ をご参照ください。
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第16926号
Issue Date	2026-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16926
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99771
Type	doctoral thesis
File Information	Yurina_Tanaka_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（歯学）

氏 名 田 中 裕 梨 奈

学 位 論 文 題 名

**微細ジルコニア粉末とレジン混合材料を用いて
AM 技術で成形したグリーン体の脱脂工程に関する基礎的研究**

キーワード：ジルコニア，鋳造用液槽光重合レジン，3D プリンター，焼却特性，積層造形

日常臨床における補綴装置の製作は，多種類の歯科用材料を用いた手作業が中心であり，作業時間やコストが課題となっている．

近年，歯科領域ではデジタル技術が普及し，特にモノリシックジルコニアクラウンでは CAD/CAM による切削加工が主流となっているが，材料廃棄量の多さや生産効率の低さが指摘されている．一方，3D プリントなどの Additive Manufacturing (AM) 技術は，材料を層状に積層して造形できるため，複雑形状の再現性や材料利用効率に優れる．しかし，AM 技術ではセラミック粉末を樹脂バインダーで硬化させたグリーン体を脱脂・焼結する工程が必要不可欠で，脱脂工程の条件が寸法精度や欠陥発生に影響する．ところが，ジルコニア・セラミックス粉末と光重合レジンの混合物の硬化・脱脂工程については多くの先行研究が行われているものの，“鋳造用レジン”をバインダーとして用いた先行研究はほとんどない．そのような中で我々は，AM 技術によるセラミックの 3D プリントを実現するため，鋳造用に開発された焼却可能レジンとジルコニア・セラミックス粉末の混合物の硬化特性を先駆的に探索してきた．

以上を科学的背景として我々は，AM 技術を利用してジルコニア補綴装置を製作することができれば，より質の高い補綴歯科治療を広く提供できると考えた．そこで，「脱脂時の昇温速度を低下させると最終焼結後の試料体の亀裂や破損の発生リスクを低下させることができる」と仮説を立て，最適な脱脂工程条件を探索することを本研究の目的とした．

本研究では，3D-CAD ソフトウェアの Autodesk® Fusion360 で設計した直径 8.0 mm×厚さ 2.0 mm の試料体（グリーン体）を，液槽光重合方式である Liquid Crystal Display (LCD) パネルを利用した 3D プリンターである ELEG00 Mars で造形した．ジルコニア粉末には比表面積の大きい TZ-3Y-E を，バインダーには予備実験で硬化層が安定していると判断した Red Wax Like レジンを用い，重量比 50 : 50 で混合してスラリーを作製した．混合材はプラットフォームへの付着性が低下するため，あらかじめレジン単体でベースプレート

(10×10×1.0mm)と64本の微細サポートを造形し、その上に試料体(グリーン体)を積層した。スライサーにはChiTuBoxを用い、予備実験で最も安定した造形条件を選択した。

造形後、試料体(グリーン体)はイソプロパノール(IPA)で洗浄・乾燥してから脱脂した。脱脂に使用するポーセレンファーンネスはVITA VACUMAT 40Tを使用し、200℃で10分間保持後、200～700℃を20～120℃/min(10℃ずつで合計11条件)で昇温し、700℃で10分間保持した。脱脂後の試料体(ブラウン体)はジルコニア焼結炉用ファーンネスのノリタケ カタナ® F-2 Nにて1,500℃、6時間30分で最終焼結した。

焼結前後の厚さ、直径、体積、質量を計測し、各収縮率および質量低減率を算出した。また、焼結体はデジタルカメラで撮影し、さらに電解放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)(加速電圧10kV, 30倍)で表面を観察した。脱脂時の昇温速度に基づいて、試料体(グリーン体)をA群(20-40℃/min)、B群(50-70℃/min)、C群(80-100℃/min)、D群(110-120℃/min)の4群に分類した。各評価項目に対する脱脂と焼結の影響を検討するため、統計ソフトウェアを使用して、一元配置分散分析(ANOVA)またはKruskal-Wallis検定/Dwass-Steel-Christchlow-Fligner検定を行った。 $p<0.05$ を統計学的有意水準とした。

その結果、光造形直後の試料体(グリーン体)はCAD設計値(厚さ2.0mm×直径8.0mm)と比較して、厚さは設計値より0.47mm薄い 1.53 ± 0.14 mmで、直径は設定値より0.30mm小さい 7.70 ± 0.09 mmとなっていた。

試料体(グリーン体)の厚さ(mm)、直径(mm)、体積(mm^3)、質量(g)は群間で統計学的有意差を認めず、脱脂・焼結後において、試料体(焼結体)の厚さ、体積、質量は群間で統計学的有意差を認めなかった。一方、D群はA群、B群、C群と比較して焼結後の試料体(焼結体)の直径が有意に小さかった。また、D群はA群を比較すると直径収縮率(%)が有意に大きくなっていたが、B群、C群とは統計学的有意差を認めず、厚さ収縮率(%)と体積収縮率(%)に関しては、群間で統計学的有意差を認めなかった。また、質量低減率(%)は、群間で統計学的有意差を認めなかったものの、D群はB群と比較して質量低減率(%)が大きい傾向となっていた。

脱脂焼結後の全試料体は黄色を呈し、昇温速度20～120℃/minのいずれの条件でも表面と側面には亀裂や剥離が観察された。低速条件では浅い亀裂や一部粒子露出がみられ、中高速条件では表層の捲れ上がりや層間剥離、幅広い貫通亀裂が増加した。また淡赤色の変色が辺縁や亀裂周囲に散見された。FE-SEMでも粒子の不鮮明化と亀裂進展が全群で確認された。

試料体(グリーン体)における設計値からの寸法減少は、LCD方式3Dプリンターの造形条件に起因すると考えられる。すなわち、LCDマスキングスクリーン経由でLED光源を照射する過程で光強度が不均一となるため周縁部では硬化不足が生じやすい。この未硬化領域はIPA洗浄時に流出した可能性が高く、直径減少がもたらされたと推測される。厚さの減少も、微細サポート除去時や初期造形層の一部喪失が関与した可能性がある。さらに、TZ-3Y-E粉末を含むレジンは光散乱により硬化深度の変動を生じやすく、積層構造と剥離操作に伴う機械的応力も寸法減少や表面破壊に影響したと考えられる。

脱脂工程における昇温速度の影響については、低速条件でもクラックや剥離が残存した。一般に急速昇温では発生バインダーガスが十分に拡散・排出されずに局所蓄積してクラック形成が促進されるが、本研究では粒子径の微細さ、比表面積、積層構造、レジン付着量などの材料特性が複合的に作用し、低速条件でも破壊が惹起されたと考えられる。層界面付近では硬化不均一や微小間隙が形成されやすく、これが内部圧力を増大させ、剥離や亀裂形成に影響を与えた可能性がある。

焼結体の黄色の色調変化は、有機物の不完全分解に伴う炭素残留が要因と考えられる。微細粉末は粒子間ガス排出経路を制限し、高昇温速度条件では残留炭素の酸化が不完全となり、酸素空孔の生成により黄色を呈したと考えられる。またレジン中の微量金属成分やファーンエス条件も変色に関与したかもしれない。

FE-SEM 観察では表層の緻密化進行に対し剥離部では緻密化が不十分であり、表層が内部より先行して加熱・緻密化した結果、レジンの焼却やガス放出が阻害され局所的応力と剥離を誘発したことが示唆された。

結論として、面一括露光方式による 3D プリンターは、材料の余剰廃棄を伴わずに複数の試料体（グリーン体）を一度に造形可能だった。昇温速度の減少は直径方向（XY 軸）の線収縮を有意に小さくしたが、厚さ方向（Z 軸）は変化しなかった。また、条件が異なるすべての群で亀裂や破損などの欠陥が観察され、焼結の段階では変色が生じていた。以上から、本研究には限界があるものの、AM 技術を応用したジルコニアクラウン製作の基盤構築に寄与できたと考えられた。