

### 1. はじめに

特集

光造形は任意形状の断面を積層して複雑形状の立体を構築 する加工法である.金属やセラミックスのナノ微粒子を分散 した光硬化性樹脂をガラス基板上へ薄く塗布し,表面へのレ ーザ描画もしくはマイクロパターン露光により任意形状の硬 化断面を形成しつつ,積層により複雑形状の構造体を精密作 製する.得られる複合材料の前駆体に脱脂および焼結処理を 施せば,金属やセラミックス製の機能性構造体を自在に作製 することも可能である.これまでに,バイオセラミックス製 の生体インプラントをはじめ様々な機能性セラミック部材の 開発を進めてきた.幾何学的構造により特異な機能を発現さ せるための空間パターンの設計など基盤となる考え方を含 め,光造形プロセスの基礎理論から応用展開までを紹介する.

#### 2. セラミック造形

光造形法のプロセス概要を図1に示し工程を以下に述べる.紫外線照射により重合硬化する液体樹脂を容器に入れ, 機械的に昇降する金属平板ステージを液中に沈める.ステージ上面と樹脂液面を一定距離に保ち,紫外線レーザを照射すると焦点部分が重合硬化する.ビームを走査して任意の図形を描くとステージ上に薄い固体面が形成される.ステージを 樹脂液中へさらに降下させて再び紫外線レーザ描画を行う と,前段の固体面上に新たな硬化層が形成されると同時に両 者が接合される.ステージ降下と紫外線レーザ描画を繰り返 せば,複雑形状の樹脂モデルを精密かつ高速に作製できる. 以上の成形手法は十数年前にラピッドプロトタイピングの名 称で世に出た技術であり,近年ではアディティブマニュファ クチャリングとして工業的に分類され,3Dプリンタの一種 として汎用装置が出回り現在に至る<sup>(1)-(4)</sup>.

2000年頃には液体樹脂へ金属やセラミックス製の微粒子 を混合することを我々が発案し、機能性複合材料の創製プロ セスとして確立した.エポキシ樹脂へ酸化チタンなど誘電率



桐

原

聡

秀\*

の高いセラミック粒子を分散し、マイクロ波を強く反射する フォトニッククリスタルや吸収するフォトニックフラクタル に関する研究開発を進めた.両者は電磁波機能材料として応 用物理の分野で理論が提唱され、シミュレーション上で優れ た効果が示唆されていたが、工学的に実現性のある製造プロ セスが見当たらず実用化の目算は立っていなかった.つまり 光造形法を用いることで電磁気機能の実証実験に初めて成功 した事例である<sup>(5)(6)</sup>.

2005年頃からは更なるプロセス技術の改良を進めるとと もに、金属ならびにセラミック部材の実用造形に着手した. 図2のごとく紫外線硬化性の液体樹脂へ金属やセラミック製 のナノ微粒子を高濃度に分散し、ペースト状に調整した素材 を造形に用いる手法を考案した.光造形装置のステージ上に 微粒子ペーストを平滑塗布し、紫外線レーザ照射により任意 形状を描画して2次元断面を形成した.塗布と描画を繰り 返して積み重ねることで各層を接合し、複雑形状の3次元 構造を精密に作製した.樹脂製の構造体に微粒子を高濃度に 分散させることが可能になり、脱脂ならびに焼結処理を経て 金属ならびにセラミック製の実用部材が得られるようになっ た<sup>(7)(8)</sup>.当該プロセス装置は産学連携により得られたもので

\* 大阪大学接合科学研究所; 教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘11-1) Fabrication of Bio-ceramic Implants by Stereolithographic Additive Manufacturing; Soshu Kirihara(Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Ibaraki) Keywords: *stereolithography, additive manufacturing, nanoparticles resin paste, bio-ceramic implant, dental ceramic crown* 2017年11月30日受理[doi:10.2320/materia.57.155]





 図3 アルミナ粒子を分散したアクリル樹脂製造形体 (a)-(c)ならびにガラスコーティング処理を施し た焼結体 (d)-(f).

あり,大阪大学との共同出願として知的財産の取得も果たした.

### 3. 人 工 歯 冠

歯科治療においてセラミックス製人工歯冠の需要が高まっ ており、オールセラミッククラウンと呼ばれるインプラント は、天然歯の色調が再現可能で金属アレルギー等の歯周組織 への悪影響が少なく生体親和性が良好である<sup>(9)(10)</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を分散したアクリル樹脂で実際の歯冠形状を作製し、光 造形の形態再現性を確認した.また、精密成型した前駆体に 脱脂焼結を施してフルセラミック人工歯冠を作製し、機械的 強度を踏まえた検討も行った.

グラフィック・ソフトウェア(マテリアライズ社製: Magics)を用いて,上顎左側6臼歯の3次元構造を2次元断面の 集合体に変換し造形装置に転送した.ステージ上に層厚30 µmで塗布したペースト表面に波長355 nmの紫外線レーザ で描画し,得られた任意形状の2次元硬化層を387層積み重 ね,複雑形状の3次元の人工歯冠モデルを造形した.ペー スト素材としては,平均粒径170 nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を体積割 合40%で分散した光硬化性のアクリル樹脂(JSR社製: KC-1159)を用いた.

得られた造形体を昇温速度0.1℃/min で加熱し600℃-2h の脱脂を施した後に,昇温速度8℃/min で加熱し1500℃-2 hの焼結を施した.図3に人工歯冠の造形体と焼結体の写真 を示す.造形体は重合硬化を経て3次元形状を保ってお り,内部でセラミック粒子が均一に分散していた.設計モデ ルの複雑形状は精密に再現されており,層間剥離や積層によ る段差は認められなかった.造形体と焼結体の形態に大きな 変形は見られなかった.焼結体の表面を走査型電子顕微鏡で 観察したところ,結晶粒径は約2~4 $\mu$ m と均一であり過度 の粒成長は観察されなかった.焼結密度をアルキメデス法で 測定したところ,相対密度98%を示し十分な緻密化が確認 された. 焼結体の機械的特性を調査するために、光造形と粉体焼成 により4mm×20mm×1.2mmの曲げ試験片を12本作製し た.表面を研磨成形し6本の試料にはガラス浸透処理を施 した.歯科分野で使用されている $La_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot$ SiO<sub>2</sub>系ガラス(VITA In-Ceram 社製: Alumina Glass Powder)を表面に塗布し1100°C-2hの加熱後にブラスト処理で 余剰ガラスを除去した.図3(d)-(f)が示すようにガラス浸 透前後において形態変化は見られず、ビッカース硬度は標準 的な $Al_2O_3$ 焼結体と同等の約1600 Hv を示した.3点曲げ 試験を行ったところ、ガラス浸透後の強度は800±11 MPa で ISO6872 歯科用セラミックの基準を満たし、臼歯部の人 工歯冠における実用強度400~800 MPa を達成した<sup>(11)</sup>.

# 4. 人工海綿骨

事故や病気が原因で臓器や組織が欠損もしくは機能が不全 となった場合に、人工的に培養した臓器や組織をはじめ機能 を代替する材料や機械を用いて、状態を回復させる医療分野 が再生医学である(12). その中で骨の欠損における有効な治 療法は人工骨移植であり、体の他部位から採取された自身の 骨である自家骨や,ドナーや骨バンクから提供される他人の 人間骨である同種骨をはじめ、動物の骨やサンゴなど生物由 来も素材として用いられてきた(13).しかしながら自家骨は 採取量に限界があり,同種骨には拒絶反応やドナー選定など の課題が未だ残されている. 生物由来材料の利用に関して は、感染症の不安をはじめ生体親和性が人間の骨よりも低い 点が指摘されていた. また,移植した材料内部の骨再生量も 非常に低いことから、移植材料と自家骨との強度差から生じ る骨折が懸念されていた(14).現在では、リン酸カルシウム を主成分とした生体活性セラミックスとして、周囲の骨組織 と接合しやすく比較的強度も高いハイドロキシアパタイト HAp(Hydoroxyapatite)や、一定期間の自然な代謝活動によ り骨組織に置換吸収されるβ型リン酸三カルシウムβ-TCP (Beta Tricalcium Phosphate)などが,人工骨インプラント



図 4 ハイドロキシアパタイト製海綿骨構造; (a) モデ ル, (b) 光造体物, (c) 焼結体.



図5 傾斜構造を有する人工海綿骨における生体液の 流体プロファイル.

の構成素材として主流となっている.

人工骨には細胞や組織が侵入する微小な空洞や気孔が必要 であり、それらが内部まで侵入する海綿構造が理想とされて いる.したがって、インプラント部材において気孔率を制御 することは非常に重要である.気孔サイズが大き過ぎると人 工骨と自家骨で強度差が生じて破損しやすくなり、小さ過ぎ ると細胞の侵入を阻害して骨再生が困難になる上に、骨置換 速度が速すぎて欠損部を充填できない可能性も生じる<sup>(15)</sup>. 複雑な3次元ポーラス構造を内包するインプラント部材の 精密作製には、従来の紛体焼成プロセスでは困難が予想され たため、我々の研究グループは光造形法と流体解析シミュレ ーションを駆使し、最適な体液循環を実現し得る傾斜気孔人 工骨の作製を検討した.

海綿状のポーラス構造を内包する人工骨モデルとして、図 4(a)のごとく傾斜型デンドライト構造を設計した. 円柱格 子を等間隔に接続させた配位数4の格子構造を基本パター ンとして、アスペクト比の幾何学的な制御によりインプラン ト部材における気孔率を傾斜させた.一般的な人体骨は内側 の多孔質体である海綿組織において、外側の緻密骨に向かい 気孔率が50~80%の範囲で連続的に傾斜している.光造形 においては成型用のペースト素材として、粒径 5-20 µmの HAp 粉末(太平化学産業社製: Hap-200)を分散したアクリ ル系の紫外線硬化樹脂を用いた. 混合には自転公転式ミキサ - (シンキー社製: AR-250)を用い,処理時間 5 min および 1minの攪拌と脱泡を1セットとして、凝集体が確認できな くなるまで数回処理を続けた.光造形された複合材料の前駆 体には,昇温速度1℃/min で処理温度600℃まで加熱して保 持時間2hの脱脂を施し、構造体中の樹脂成分を燃焼分解し た. さらに,昇温速度 5℃/min で処理温度1250℃まで加熱 して処理時間2hの焼成を施し、バイオセラミック製の海綿 状ポーラス構造を得た.

光造形ならびに粉体焼成プロセスにより作製した,傾斜ポ ーラス構造を内包する人工骨モデルを図4に示す.構造設 計モデルである図4(a)にしたがい,光造形サンプルとして 図4(b)が誤差50μm以下で精密に成型された.さらに,人 工骨インプラントとして図4(c)が脱脂焼結を経て得られ た.異なるアスペクト比を持つ格子配列が導入され,気孔率 53~80%の傾斜構造が実現されている.熱処理にともなう 線収縮は水平方向には23%であり垂直方向に25%であっ た.これらの寸法変化については,モデル設計に数値をフィ ードバックし所望の構造へと導ける.焼結助剤は使用してい ないが,組織に異常粒成長は見られず粒径は均一であり,相 対密度は98%に達することがアルキメデス法で確認された.

人工骨インプラントにおける生体液の流動性については, 有限要素シミュレータ(サイバネットシステムズ社製:AN-SYS)を用いて解析した.生体液を層流で非圧縮性のニュー トン流体として仮定し,傾斜構造中の流体プロファイルを可 視化して図5に示す.密度1000 kg/m<sup>3</sup>で動粘性係数1.45×  $10^{-3}$  Pa·sの流体を流入速度0.235 mm/sならびに流出面圧 力0 atm で海綿構造へ導入し,すべりなしの境界条件を設定 した<sup>(16)(17)</sup>.人工骨内の流体速度が1000  $\mu$ m/s以上になる と,せん断力により骨形成細胞の付着が阻害されるとの報告 がある.傾斜構造を有するデンドライト型の人工骨では,流 体が適切な速度で全体に分散されていることが確認できる. 骨芽細胞を良好に成長させ得ると考えられ,人工骨を生体埋 入する将来の医療応用にも期待が持てる.

### 5. おわりに

光造形法に関するプロセス原理ついて解説するとともに, バイオセラミックス製のインプラントを作製した事例を紹介 した.人工歯冠の作製においては形状の付与のみならず,機 械的な実用強度の発現にも成功した.人工海綿骨の作製にお いては傾斜型のポーラス構造を再現し,生体液の効果的な分 散に期待が持てることを示した.光造形法は計算機支援の設 計・製造・評価プロセスにより,自在な構造形成を実現でき る手法である.紫外線硬化性樹脂へ分散するセラミック微粒 子の種類を検討することで,多様な素材を用いた部材が可能 となるため,医療分野への更なる貢献についても大いに期待 をしている.

# 文 献

- (1)丸谷洋二:光造形法-レーザーによる三次元プロッター,日 刊工業新聞社,(1990).
- (2) Y. Marutani and T. Kamitani: J. Photopolymer Sci. Technol., **10**(1997), 187.
- $(\ 3\ )\ \ C.$  Sun and X. Zhang: Sensors Actuat., 101(2002) , 364.
- (4) J. Lee, I. Lee and D. Cho: Microelectric Eng., 83(2006), 1253.
- (5) S. Kirihara, M. Takeda, K. Sakoda and Y. Miyamoto: Solid State Commun., **124**(2002), 135.
- (6) S. Kirihara, M. Takeda, K. Sakoda, K. Honda and Y. Miyamoto: J. Eur. Ceram. Soc., 26 (2006), 1861.
- (7) S. Kirihara, D. Sano and M. Kaneko: Tsinghua Sci. Tech., 14 (2009), 160.
- (8) S. Kirihara, T. Niki and M. Kaneko: Ferroelectrics, **387** (2009), 102.
- (9)赤川安正,松浦正朗,矢谷博文,渡邉文彦:口腔インプラン ト学,(2005).
- (10) 末次恒夫, 松本直之: 歯科インプラント, (2000).

- (11) 丸山剛郎,中村隆志,日野年澄:オールセラミッククラウン,(1992).
- (12) R. Langer and J. Vacanti: Science, **260**(1993) 920.
- (13) 日本整形外科学界移植·再生医療委員会:日本整形外科学界 雜誌, 80(2006),469.
- (14) 占部 憲:臨床整形外科, 44(2009), 5.
- (15) 安達泰治,坪田健一,鍋島弘樹,本間義規,冨田佳宏:理研 シンポジウム,(2004),202.
- (16) A. L. Olivares, E. Marsal, J. A. Planell and D. Lacroix: Biomaterials, **30**(2009), 6142.
- (17) A. J. F. Stops, et al.: J. Biomechanics, 43(2010), 618.



 1999年 茨城大学大学大学院理工学研究科博士後期 課程修了
2003年 大阪大学接合科学研究所,助手
2005年 大阪大学接合科学研究所,准教授
2017年 大阪大学接合科学研究所,教授
専門分野:材料工学,構造構築工学
◎微粒子ペーストを用いた光造形プロセスを用いて, 金属ならびにセラミック製の構造体を作製し,幾何 学構造による機能発現をめざして活動.

\*\*\*\*\*

桐原聡秀