

加工の視点で考える歯科材料の 高機能化・多機能化の可能性

水谷正義*

1. はじめに

我が国は今まさに超高齢社会にあり、今後も総人口の減少と高齢化の進行が予想されている。少子高齢化が進む中、厚生労働省は2000年から推進する国民健康づくり対策「21世紀における国民健康づくり運動(健康日本21)」で健康寿命の延伸及び生活の質(Quality of life, 以後 QOL)の向上を目的の一つとしており、その目的達成のために掲げられた目標の一つが「歯・口腔の健康」である。歯・口腔の健康は、食物の咀嚼・摂取や構音などを良好に保つために重要であり、食事や会話を楽しむなどの QOL 向上に大きく寄与する。また、生涯にわたり自分の歯でものを噛むことを目的とした「8020運動」も提唱されている。しかしながら、歯はう蝕や歯周病により損失する可能性があり、歯を損失した場合の QOL 低下は避けられないのが現状である。

こうした中で、近年では加工や表面処理により材料あるいは生体組織自体に複数の機能性を持たせ QOL を維持する取り組みが注目されている。それらの取り組みは著者らがまとめたもの⁽¹⁾も含めて数多くの論文、記事が執筆されているのでぜひ参考にされたい。本稿では表面の高機能化を目的としたもののうち、「加工」と「歯科治療」をキーワードとした著者らの研究について3つの具体的な事例を挙げながら概説する。

2. 3D 金属積層造形を応用した微細ラティスコーティングの開発

現在普及しているインプラント(歯科インプラント)には、

克服すべきいくつかの課題が存在しており、その中の一つが力学的応力遮蔽(Stress shielding)と呼ばれる現象により引き起こされる骨脆化問題である⁽²⁾。応力遮蔽現象はインプラントに使用される材料(例として Ti-6Al-4V 合金(弾性率: 110 GPa)⁽³⁾と生体骨(弾性率: 10~30 GPa)⁽⁴⁾)との弾性率の乖離に起因して生じる。すなわち弾性率の大きなインプラントを生体骨内部に埋入した場合、インプラントが荷重を負担するため周囲の骨に荷重が伝達されなくなる。その結果、骨吸収が誘起されるために骨成長が阻害され、もともと正常な骨が脆化してしまう。このような観点から、インプラントに使用される材料に空孔を導入することで弾性率を低下させる試みが数多く報告されており⁽⁵⁾⁽⁶⁾、多孔質構造(ラティス構造)に注目が集まっている。

多孔質構造を有する新たなインプラント作製手法として 3D 金属積層造形法が注目されている。本手法は極めて高い形状設計自由度を有することから、外形上の最適化や、応力遮蔽の緩和を目的とした内部多孔質構造の創成に有効であると考えられている。また、造形物の特異な金属組織⁽⁷⁾や機械的性質⁽⁸⁾を利用したインプラントの多機能化に関する研究も精力的に行われおり、同手法によりカスタマイズされた、長寿命かつ高機能なインプラントの実用化が期待されている。

この金属積層造形法を「加工」の視点から考えると、既存の技術においてインプラントの機能発現に期待が持てる多孔質構造を造形できる手法は現時点では Powder Bed Fusion (PBF)法であるといえる。ただし、この PBF 法による造形体は、平坦な面での造形に限定されるとともに、レーザあるいは電子ビーム照射によって金属粉末には高いエネルギーが投入されることから、造形条件によっては造形体内部に欠陥が生じる、あるいは熱ひずみや残留応力が発生するといった問

* 東北大学大学院工学研究科; 准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

High Functionalization and Multi-functionalization of Dental Materials from the Viewpoint of Manufacturing; Masayoshi Mizutani* (*Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: additive manufacturing, laser processing, PJD (powder jet deposition), bio-implants, biomaterials, surface texturing, LIPSS (laser induced periodic surface structure), multi-function, anti-bacteria

2022年7月13日受理[doi:10.2320/materia.61.739]

題もある。また、高価な粉末を多量に使うことや、長い造形時間など、解消すべき課題も残されている。

一方、金属積層造形法の1つである Direct Energy Deposition (DED)法では、PBF法とは異なり、粉末を平坦に敷き詰める必要がないため、曲面をもつような素材上にも造形することができる大きな利点である。またPBF法では製品すべてを粉末の熔融によって得る必要があったが、本手法ではある程度出来上がった製品(バルク材)の表面に、必要な分だけ造形(コーティング)することができる。このような特徴を生かすことで、金型やタービンブレードなど高額部品の欠損補修に用いられている。ただしこの手法の場合、加工点に対する強いガス流の影響などにより、ラティス構造のような任意の形状の多孔質構造体をサポート体なしで造形することは極めて難しい。

そこで著者らは、機能を持つ3D構造を製品表面に付与するというコンセプトのもと、PBF法が得意とする微細なラティス構造を、DED法のように曲面などの形状表面へ造形(コーティング)可能とする新たな技術の開発を行っている。本技術を著者らは『微細ラティスコーティング』と名付けている。なお、詳細については参考文献を参照されたい⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾。微細ラティスコーティングの概念を示した造形サンプルを図1に示す、同図は市販品の直径6mmの純チタン製丸棒の円周部表面に対して、純チタン粉末とレーザーによるラティス構造を形成したものであり、各部材構造(梁、柱構造)の幅は約0.1mmを達成している。微細ラティスコーティングの特徴は次の4点でまとめることができる。(I)機能発現のために必要な微細性を有するラティス構造を造形できること、(II)任意の自由曲面上に造形できること、(III)機能発現に必要な部位に必要な量だけ造形できること、(IV)母材への入熱が少なく、熱変形が限定的であることである。なお(IV)の熱変形に関して、積層造形はあくまで金属粉末を用いた溶接技術であるので、母材に対する熱ひずみは避けては通れない。ただし、本技術ではラティス構造の微細性を前提としているため、母材への入熱は通常の造形手法よりも抑制されることを意味している。

微細ラティスコーティングの具体的な適用先の一つとして、歯科インプラントを考えている(図2⁽¹²⁾)。歯科インプラントの人工歯根部は冒頭で述べた低弾性率化に加えて、埋入後の早期オッセオインテグレーションが必要である。このためにインプラントをポーラス金属で作る、気孔内部への骨成長によるアンカー効果を狙った事例がある。しかしながらこの場合、インプラント自体の疲労破壊の懸念があること⁽¹³⁾や、人工歯根上部の表面には口腔内の雑菌を歯肉や皮質骨の密着によって封鎖することが必要不可欠なことから、平滑面もしくは規則正しい円周溝が作られていることが多いこと⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を考えると、ポーラス金属から削り出した人工歯根の実用化は難しいのがわかる。同様にPBF法で作った人工歯根でも、少なからず内部欠陥が発生しており、その欠陥が表面に現れることは避けようがない。これに対して著者らが提案する微細ラティスコーティングでは、従来工法によ

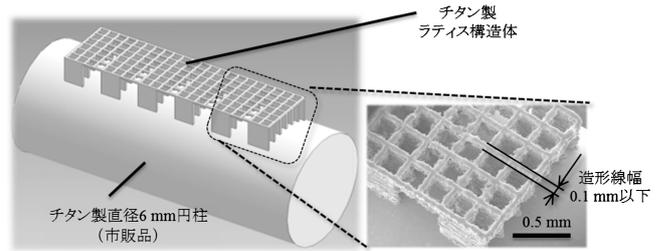


図1 微細ラティスコーティングによる造形例。

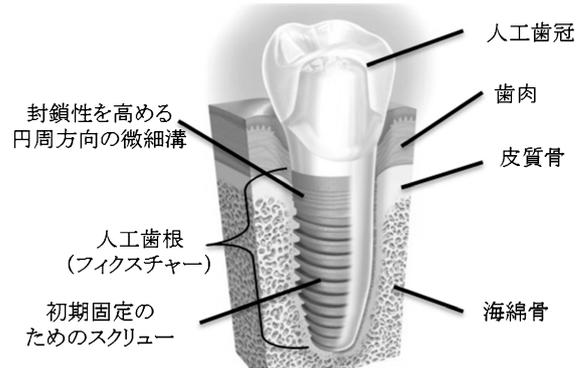


図2 デンタルインプラント模式図⁽¹²⁾。

てインプラント体の形状を作り、その表面の一部、つまり低弾性率化やオッセオインテグレーションなどの機能が必要なところのみ、ラティス構造を始めとする特徴的な構造を造形することが可能になる。これによりインプラントの必要な部位に、望むべく機能を付与することが可能になる。

3. 超短パルスレーザーによる自己組織的微細構造の創成と材料の多機能化

歯科インプラント治療の著しい普及に伴い、インプラント周囲に炎症を起こす「インプラント周囲炎」の罹患率も増加している。具体的には、インプラント治療を受けた患者の11~47%が5~10年でインプラント周囲炎に罹患することが報告されている。インプラント周囲炎は機能的に骨結合が得られたインプラント体周囲に生じた炎症によって、インプラント周囲の支持骨が消失する病態を示しており、いわゆるインプラントと骨との境界面の破壊といえる。インプラント周囲炎は天然歯の歯周病と比べ、進行は速いが症状が出にくいいため、重度になるまで気づきにくい。そのため、治療の遅れによるインプラントの動揺・脱落の危険性がある。このようなインプラントと骨との界面での「破壊」をもたらすインプラント周囲炎であるが、現時点ではその発症を防止する、あるいは治療する適切な方法は確立されていない。

インプラント体周囲の疾患は細菌の付着に始まる。そこで、インプラント表面に抗菌性を付与することが予防策として有効であり、数多くの研究がなされている。中でも表面の幾何学的な構造によって細菌の付着を防ぐ手法では、細菌付

着抑制の機序が基材表面の構造による作用であり、薬剤を用いることなく長期的効果が期待できるため、生体に対する安全性を維持しつつ効果が得られる手法として研究、開発が進められている。すなわち、細菌付着抑制表面の達成には表面の幾何学的な構造の制御が鍵となる。そうした中で著者らは、歯科インプラントの素材として広く用いられるチタン材を対象とし、レーザー加工により表面に機能性を付与する研究を行っている。

レーザー加工を利用してインプラントに機能を付与する研究の根幹は、その表面にナノからマイクロオーダーの表面構造を創り、細胞や組織の接着・接合を制御する発想にある。この方法で創り出される構造は、ある一定の間隔で周期的に配列されたものである場合がほとんどであり、接着・接合した細胞や組織の配向性まで議論できる点において特徴的である。また、使用するレーザーの種類によって創り出される構造のサイズや周期、形態は様々であり、求められる機能によって使い分けがなされている。

例えば、熱的現象を利用して材料を加工する汎用レーザーにおいても表面機能に関連する研究が進められている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。一般的なレーザー加工では入熱現象に伴う材料除去が行われる。この過程において、蒸発した被処理材や、周囲の気体が加工中にさらに加熱されることによってプラズマ化した結果、被処理材が飛散し、周囲に付着するといった現象が生じる。これをうまく利用すると、通常のレーザー加工で生じるマイクロメートルオーダーの溝構造の中に、粒状の微細な凹凸が存在する特徴的な表面の創成(図3)が可能になる⁽¹⁸⁾⁻⁽²¹⁾。産業用途でレーザー加工を利用する場合、加工によって得られる溝構造の粗化を招くため、シールドガスなどによってこのような被処理材の付着現象が起きないように工夫がなされるが、インプラントの表面ではこの特徴的な表面構造がアドバンテージとなる。

現に著者らはこれまで、歯科インプラントの歯根部に対してナノ秒レーザー加工を用いた表面改質を行い、細胞や軟組織との親和性を向上させる研究を行ってきた。具体的には、加工時に被処理材表面に熱が加わることで生じる酸化反応を利用して、「幾何学的構造」と「表面性状(結晶構造)」を同時に制御するという研究を行い、その結果として骨芽細胞との親和性を向上させることに成功している。さらに同手法により、ラットへの埋入試験による病理組織学的な評価においても良好な「骨との生着」を獲得できることを明らかにしてい

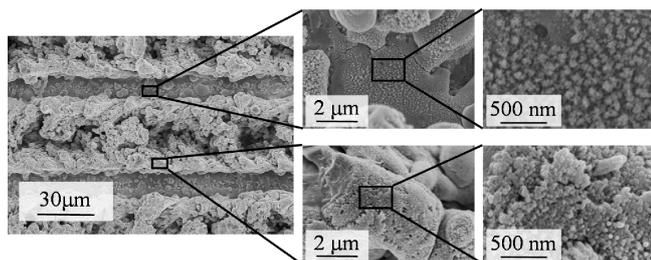


図3 ナノ秒レーザーによって創成される微細構造⁽²¹⁾。

る(図4)⁽²²⁾。

ただし同研究により骨との生着には成功したものの、それらと被処理面との生着には少なくとも数日を要し、その間にインプラント周囲に不具合をもたらす細菌の侵入を許してしまう可能性が懸念され始めている。そのため最近では細胞との親和性と抗菌性を両立するインプラント(デュアル(マルチ)ファンクションを有するインプラント)の開発が注目されている。このためには、細胞に比べてサイズの小さい(サブマイクロオーダー)の細菌に対して効果的に抗菌作用(付着抑制作用)を発現させる幾何学的構造の創成が必須である。

この点に対して著者らは、超短パルスレーザー加工の適用を進めている。超短パルスレーザー(フェムト秒レーザー、ピコ秒レーザー)と呼ばれるレーザーでは、そのパルスの長さから非熱的な加工が可能になるため、マイクロオーダーの微細かつスムーズな構造を得ることが可能である。さらに、ある特定の条件でレーザーを照射すると、LIPSS(Laser Induced Periodic Surface Structure)と呼ばれるレーザー波長に依存した(ナノオーダー)の間隔の周期的な構造を自己組織的に創り出すことが可能になる⁽²³⁾⁻⁽²⁷⁾。

著者らは、このLIPSS(レーザー誘起微細周期構造)と呼ばれる特殊な構造の自己組織的創成現象を応用して、任意の領域に異なる構造を創成することに成功している。この構造は通常サブマイクロオーダーの微細かつ周期的な溝はもちろん、条件によってはピラー状の形状を有する構造を創成することも可能になる(図5)⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。また、もともと溝形状を有する面⁽³⁰⁾や、粒子上の凹凸が存在する面⁽³¹⁾にレーザーを照射した場合には、これまで報告されてきたLIPSSの創成理論

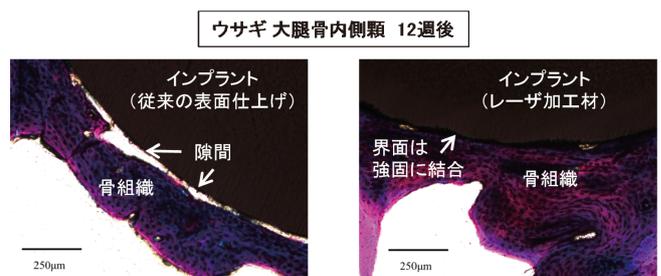


図4 ナノ秒レーザーによる骨形成能向上⁽²²⁾。(オンラインカラー)

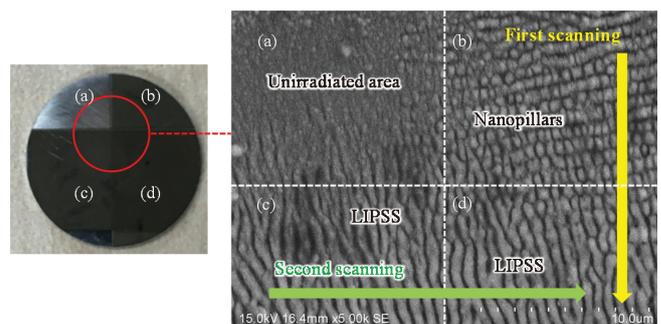


図5 レーザー照射条件や経路に応じたレーザー誘起微細周期構造(LIPSS)の変化。(オンラインカラー)

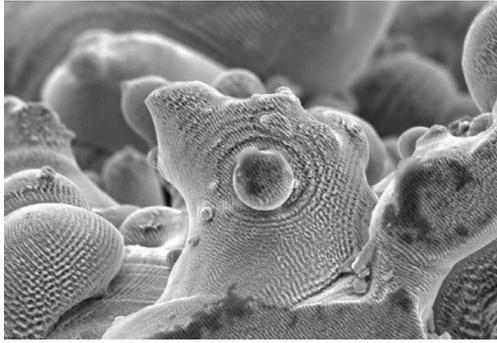


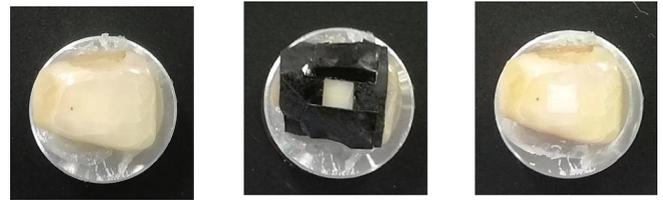
図6 積層造形面に創成されたナノピラー構造。

とは異なる構造が創成されることも実験的、解析的に解明している。例えばこの現象を踏まえ、2章で述べた積層造形技術と超短パルスレーザー照射を組み合わせると、図6に示すようなマイクロサイズの凹凸の中にサブミクロンからナノサイズの微細なピラー状の構造が存在する特徴的な構造を創成することも可能になる⁽³¹⁾。

こうして得られた構造上では、その構造に合わせて細胞の配向性が変化するとともに、細胞の分化が促進されるなどの知見も得られている^{(32)–(35)}。また、ピラー状の構造では抗菌性が発現されるといった知見も得られていること⁽³⁶⁾からも、著者が創成した種々の構造の可能性が期待できる。

4. PJD(パウダージェットデポジション)法による歯面・歯冠の審美機能制御⁽³⁷⁾

近年、歯科医療分野では生体機能の回復・改善に加え、審美歯科治療の需要が高まっている⁽³⁸⁾。従来の審美歯科治療では、コンポジットレジンやセラミックスなどの歯科修復材料を、接着性材料を介して歯面や歯冠に直接的に充填・被覆する治療法が一般的である^{(38)–(39)}。一方、現行の歯科修復材料と歯質の化学的・機械的特性が大きく異なることから、前者に微小漏洩や疲労破壊、溶解が生じ、結果として修復物が脱離したり齲蝕が発生したりすることが問題となっている⁽⁴⁰⁾。そこで、接着性材料を介さず直接的に歯質と同等の材料で歯冠を修復する新たな審美歯科治療法が求められている。この点に対して著者らは、常温大気圧下での膜形成手法であるパウダージェットデポジション(PJD: Powder Jet Deposition)法を提案しており、本手法を歯科治療に適用することを考えている。PJD法については、著者らがまとめたもの⁽³⁷⁾も含めてこれまでに数多くの論文、書籍が発行されているので詳細は省くが、PJD法における成膜は粒子の衝突界面近傍の材料のみが衝突作用により数 ns 以内に塑性変形して対象物に付着し、その繰り返しにより膜が形成される現象を利用している。このとき粒子と基板との間では化学的な結合が形成されており、基板に高強度で付着していることも明らかとなっている。PJD法を利用してヒト歯の主成分であるハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以下HA)膜を形成する技術は、補綴および予防歯科の分野で有



成膜前 成膜領域 成膜後

図7 成膜前後の抜去歯の色調変化。(オンラインカラー)

用であることがすでに臨床試験により実証されている⁽⁴¹⁾。

一方で、審美機能の観点では純粋なHA膜では下地の隠蔽性に乏しく、PJD法の審美歯科治療への応用は現時点では実現されていない。そこで著者らは、PJD法による新たな機能発現を期待し、インプラント材として利用が拡大している ZrO_2 の粒子をHA粒子と複合し成膜することで歯面・歯冠の色調を制御し、審美性を兼ね備えた膜の形成に取り組んでいる。

図7がその結果の一例であるが、成膜後の抜去歯面には成膜前には認められない白色膜が観察されている。また、膜周囲の歯面には成膜によるエナメル質の破損やクラックは観察されなかった。本研究に関する紹介は、本稿では以上に留めるが、この結果はPJD法がう蝕や予防歯科治療だけでなく、審美歯科へも適用できる可能性を示すものであり、新たな歯科治療法としても期待できる。

5. おわりに

本稿では、「歯科治療」に対して「加工」によって機能を付与する、あるいは追加する方法について、著者らの最新の研究成果をもとに概説した。本稿で挙げた3つの加工プロセスは、いずれも産業界では広く知られた技術ではあるが、医療分野への適用はまだまだ多くの可能性を秘めている。詳細は本稿で述べた通りであるが、プロセス中に生じる物理現象と化学反応を積極的に活用することにより、生体・医療材料として求められる複数の機能を同時に発現させることも可能になる。現時点では安全性も含めて未解明の部分が多く残されているが、新材料開発分野、あるいは医学分野の専門家とも連携し、実用的な視点で評価を進める必要がある。

文 献

- (1) 水谷正義, 大塚雄市, 菊池将一: 材料, **68**(2019), 723–729.
- (2) 埴 隆夫: 防錆管理, **46**(2002), 286–292.
- (3) 岸 輝雄: チタンテクニカルガイド—基礎から実務まで—, 内田老鶴圃, (1993), 202.
- (4) 中野貴由: スマートプロセス学会誌, **3**(2014), 167–174.
- (5) I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada: Scr. Mater., **49**(2003), 1197–1202.
- (6) Q. Ye, G. He: Materials & Design, **83**(2015), 295–330.
- (7) C. Qiu, C. Panwisawas, M. Ward, H. C. Basoalto, J. W. Brooks and M. M. Attallah: Acta Mater., **96**(2015), 72–79.

