



J. Komotori

レーザープロセッシングによる 歯科インプラントシステムの高度化

小茂鳥 潤* 江面 篤志** 片平 和俊***

1. まえがき

素材の高度化技術の開発は、日本の産業基盤を支える最重要課題と考えている。そのような観点から数多くの国家プロジェクトも行われている。

チタンやチタン合金は、耐食性は勿論のこと、軽くて強い、すなわち比強度が高いこともあり、航空宇宙材料としても実用化されている。また、耐食性に優れるという特徴を活かし、我々の体の中で使用するようないわゆるインプラントシステムの素材としても使われている。しかし、チタンの欠点として、耐摩耗性に劣るという点がある。

通常、素材の摩耗は表面から発生する事象である。したがって、耐摩耗性を向上させるには表面改質処理を施すことが効率的である。本稿では、歯科インプラントシステムへの実用化を念頭に近年著者らが行った研究成果を報告する。

2. 研究のモチベーション

チタン合金は、生体適合性、非強度に優れること、さらに骨と直接接合するオッセオインテグレーションと呼ばれる現象を発現可能であることから、人工歯根や人工股関節のステムなど、硬組織である骨の代替インプラントに用いられる¹⁾。これらのインプラントは骨に埋入された後、その界面近傍において新生骨などが生成され、数か月かけて隙間を埋める。これによって、高い固定力が生じ、安定的な咀嚼が可能となる。しかしながら、接着が十分でない期間は、過度な負担をかけることはできないことや感染症に罹患する恐れがあるため、新生骨の生成を促進させ、固定期間の短縮が必要である。

新生骨生成の促進には、細胞適合性の向上を目的とした表面改質を施すことが有効である。細胞適合性の向上には、チタン合金の表面に微細な凹凸を付与すること²⁾や酸エッチング及びブラスト複合処理を施すこと³⁾、ハイドロキシアパタイト皮膜を生成すること⁴⁾が有効であるとされ、すでに市販品に適用されている。

図1に示す人工歯根やアバットメントなどで構成されるデンタルインプラントは、数mmオーダーの微細は円筒形状を基調に設計されていること、さらに、顎骨と接する人工歯根のスクリュー部や歯肉などと接するアバットメントの上部には、生体組織との良好な適合性が求められ、

アバットメントの上部には、埋入部への細菌の浸入を防ぐ目的から、抗菌性の付与が求められている。このため、微細なインプラントに対して、目的別に複数の表面処理を施すことが求められる。従来の表面処理技術の多くは、被対象物全体を処理するものが多く、このような要求を満足させることは難しい。しかしながら、近年発達してきたレーザーを用いた表面改質技術は、この課題を解決するために有効な手段と言える。レーザー表面改質は、レーザー照射を施した領域のみを対象として処理を施すことが可能であること、基材全体の熱影響を抑制できることから、微細な被対象物の局所領域に対して選択的に改質処理を施すことが可能である。そこで、著者らは、デンタルインプラントに求められる目的別表面改質技術を確立すべく、レーザー誘起湿式表面改質処理技術を開発^{5),6)}するとともに、応用技術であるミスト供給方式の開発に着手し^{7),8)}、医療用インプラントに用いられるチタン合金に対して処理を施すことで、その効果について検討を加えてきた。

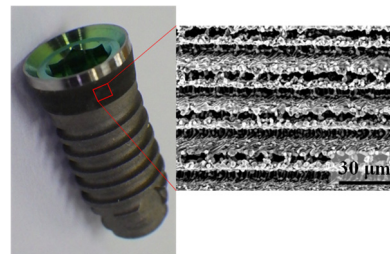


図1 人工歯根の外観と表面のマイクロテクスチャ

3. レーザ誘起湿式表面改質法

著者らが開発したレーザー誘起湿式表面改質法は金属イオンを含む水溶液中に浸漬させた試験片に対してレーザー照射処理を施すことにより、溶液中の金属成分を含む改質層をレーザー照射領域に形成されるものである⁹⁾。図2にその処理システムの外観及び概略を示す。同手法は、溶液浴を必要とするため、大型の部材や微小かつ複雑な部品への処理を行う場合には、専用の浴を準備する必要があり、非効率的であり、実用化に向けては課題となっていた。そこで、溶液をミスト状にしてレーザー照射領域に供給するミスト供給処理システムの検討を行った⁷⁾。図3にそのシステムの概略と、ミスト供給ノズルの外観を示す。同図に示し

* 慶應義塾大学 理工学部機械工学科 教授

** 三条市立大学 工学部 准教授

*** 理化学研究所 開拓研究本部 専任研究員

たミスト供給ノズル中で圧縮空気と溶液が混合され、ミスト状に噴霧される。レーザ照射中、噴霧された溶液はレーザ照射面上を連続的に流れることにより、断続的にレーザ照射領域に微量の溶液が供給されることにより、均質な改質層が形成される。図4にオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L に対して、浸漬方式およびミスト供給方式のそれぞれを用いてレーザ照射を施した試験片の断面に対して SEM による観察および EDX による成分分析を行った結果を示す⁷⁾。同図より、浸漬方式およびミスト供給方式のいずれの供給方式を用いた場合でも SUS316L 試験片上にアルミニウム成分を含む改質層が形成されることがわかる。ミスト供給方式は、レーザ照射ユニットを搭載したマシニングセンタや NC 旋盤などで適用可能な手法である。このため、複雑な形状を有する人工歯根やアパットメントなど、切削加工により形状創製がなされるインプラントについては、段取り替えを行うことなく改質処理を施すことが可能である。また、当該手法は、溶液に含まれる成分を変更することにより、ことなる機能を有する改質層を形成することが可能である。このため、微細部品に対して、細胞適合性を有する改質領域と抗菌性を有する改質領域を独立して形成させることが可能であり、デンタルインプラントに求められる目的別表面改質技術の確立に寄与できるものと考えている。これまでに、目的別表面改質技術の確立のため、第一段階として、医療用チタン系材料に対して、細胞適合性の付与を試みた。ここでは、関連する研究を紹介する。

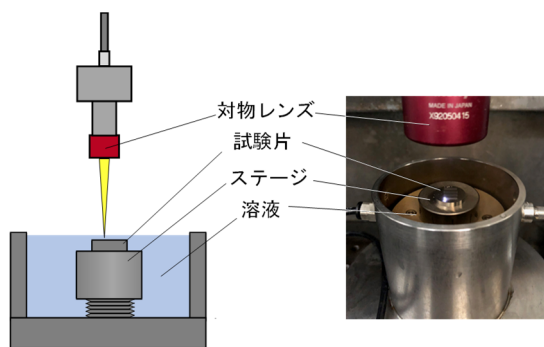


図2 レーザ誘起湿式表面改質処理システム

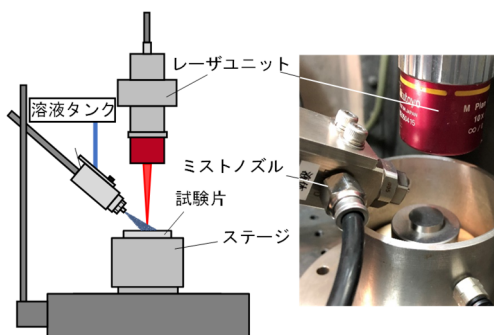


図3 ミスト供給方式レーザ誘起湿式表面処理システム

	浸漬方式	ミスト供給方式
SEM像	Niめっき 改質層 10 μm 試験片	Niめっき 改質層 10 μm 試験片
Al		
O		
Fe		

図4 改質面断面のSEM観察およびEDX分析結果⁷⁾

4. 処理を施したチタンの細胞適合性

骨とチタン合金製インプラントの接合界面には、ハイドロキシアパタイトが存在しており、その主成分であるカルシウムおよびリンを含む改質層をインプラント表面に形成することで骨芽細胞に対する適合性を向上させることが可能である。この点を考慮し、骨芽細胞適合性を向上させるためにレーザ誘起湿式表面改質処理を施す際、カルシウムとリンを含むグリセロリン酸カルシウム ($C_3H_7CaO_6P$) 水溶液を用いることとした。図5に質量濃度2%のグリセロリン酸カルシウム水溶液に浸漬させた純チタン試験片に対してレーザ照射を施した試験片の縦断面に対する SEM 観察および EDX 分析結果である。この際、1064 nm の波長のレーザを用いて、出力を 7.5 W、パルス幅 100 ns、繰り返し数を 20kHz とし、レーザ照射面でのスポット径が約 100 μm となるようにデフォーカスを行った。この照射条件の下、レーザを 100 μm ピッチで往復走査することにより、試験片表面に対して隙間なく改質処理を施した。図5に示した SEM による観察結果より、レーザ照射により、数マイクロメートルオーダーの凹凸が形成されていることがわかる。また、その表層部には、グリセロリン酸カルシウム水溶液に含まれるカルシウムおよびリンが局在する領域が存在し、改質層を形成している。図6に、被処理面に対して、ラマン分光法により取得したスペクトル分布を示す。同図より、被処理面表面には、アナターゼ型およびルチル型の酸化チタン由来のピークが検出されていることがわかる。一方で、カルシウムやリンを含む物質由来のピークは検出されていないことから、溶液由来の成分は結晶性を有する物質として存在していないことが示唆される。

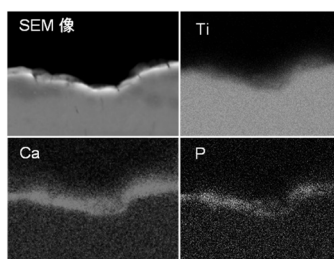


図5 SEM観察およびEDX分析結果

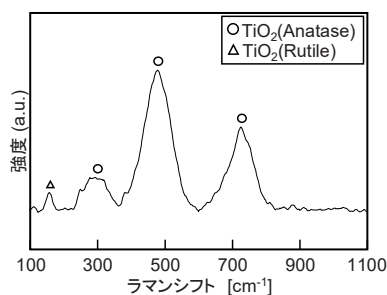


図6 改質面のラマンスペクトル

レーザー誘起湿式表面改質処理における改質層形成メカニズムは図7に示すようなメカニズムで考えることができる。同図(a)で示すようにまず、レーザー照射された領域のチタンが加熱・熔融し、熔融池が形成される。その後、同図(b)に示すように熔融池内に溶液中のカルシウムおよびリンイオンが取り込まれ、熔融池の凝固とともに被処理面表層部に固定されることにより改質層が形成される(同図(c))ものと考えられる。このため、当該手法を用いて形成された改質層中の溶液由来の成分量は溶液の濃度の上昇とともに増加することも特徴の一つである。

カルシウムおよびリン成分を含有した改質面の細胞適合性について検討するため、骨芽様細胞(MC3T3)を用いた細胞培養試験を行った。なお、初期細胞播種数を 1×10^2 個、細胞培養期間は3日間で 37°C に調節されたインキュベーター内で培養を行った。培養後はMTT-Assayにより、残存する細胞数を測定した。その結果を図8に示す。なお、同図には、比較として純水中でレーザー照射処理を施した試験片を用いて細胞培養試験を行った結果も示した。同図より、純水中で処理を施した試験片と比較して、グリセロリン酸カルシウム水溶液中で処理を施した試験片を用いて細胞培養試験を行った場合に試験後の細胞数が増加し、細胞適合性が向上することがわかる。これは、カルシウムおよびリンを含む改質層が細胞との親和性の向上に寄与し、細胞の増殖性を高めたためであると考えられる。

5. ミスト供給方式レーザー誘起湿式表面改質法

デンタルインプラントの側面には、生体適合性を向上させることを目的にマイクロテクスチャが形成されている。このテクスチャは、レーザー照射径と同等の幅のグループ内に、さらに微細なオーダーの“ひだ”のような形状

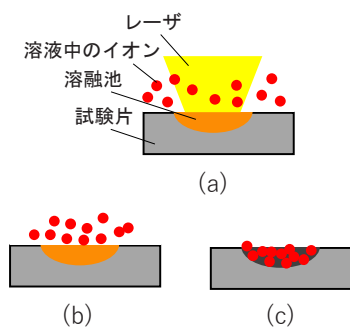


図7 改質層形成メカニズムの説明図

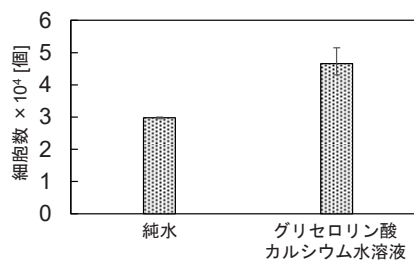


図8 浸漬法で処理した表面での骨芽細胞増殖試験結果

が形成されており、細胞接着性に有効であると考えられる。筆者らは、レーザー照射条件を調整することで、ナノ秒パルスレーザーを用いた場合でも、図9に示すようなマイクロテクスチャの形成が可能であり、細胞増殖性の向上につながることを報告している⁸⁾。このようなマイクロテクスチャを含む表面に対して、カルシウムなどの生体適合性の向上につながる成分を追加付与することでさらなる細胞増殖性の向上につながるものと考えられる。レーザー照射により、マイクロテクスチャが形成される際、溶解した試験片が大気中で急冷されることにより、前述のような複雑な形状が形成されるものと考えられる。しかしながら、従来の溶液に浸漬させた試験片に対してレーザー照射を施す場合には、溶解した試験片は溶液中に拡散し、処理後は微細な粒子として溶液中に漂うこととなる。このため、浸漬方式のレーザー誘起湿式表面改質処理法では、複雑な形状を有するマイクロテクスチャの形成は困難である。

そこで、処理に用いる溶液の量を極小にすることが可能なミスト供給方式を採用することにより、カルシウムおよびリンを含んだマイクロテクスチャの形成を試みた⁸⁾。レーザー照射実験の際、大気中でマイクロテクスチャの形成が可能となる条件を用いた。すなわち、レーザー出力を2.5 W、パルス幅1 ns、走査速度を500 mm/min、レーザースポット径を10 μm 、走査間隔を20 μm とした。

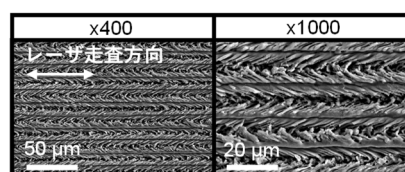


図9 レーザー照射により形成したマイクロテクスチャ⁹⁾

図 10 に浸漬方式およびミスト供給方式のそれぞれを用いてチタン合金 (Ti-6Al-4V ELI) 試験片に対してレーザー照射処理を施した表面に対して SEM により観察した結果を示す。同図より、浸漬方式を用いて処理を施した試験片上には、レーザー照射により、わずかに表面が加工されたことを示すディンプルが認められる。一方で、ミスト供給方式を用いて処理された試験片表面には、レーザースポット径と同等の幅の溝が形成され、さらに溝内部にはマイクロメートルオーダーの微細な“ひだ”形状が存在していることがわかる。この形状は図 1 に示した人工歯根側面に施されたマイクロテクスチャに類似しており、細胞適合性向上に寄与するものと考えられる。また、それぞれの処理面のカルシウム及びピリンの存在割合について調べるため、電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた成分分析を行った。その結果を図 11 に示す。同図より、ミスト供給方式により形成された被処理面のカルシウムおよびピリンの存在割合は、浸漬方式によるそれと比較して多いことがわかる。レーザーが溶液を透過する際、レーザーは溶液に吸収され減衰することにより、エネルギー量が低下する。浸漬方式を用いた場合には、試験片表面にレーザーが到達するまでに透過する溶液の量が、ミスト供給方式と比べて多いため、試験片への入熱量がより減少し、その結果、改質面に含まれる溶液由来成分の存在割合が減少したものと考えられる。

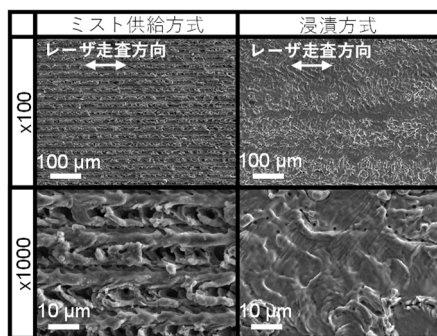


図 10 改質処理を施した試験片の SEM 観察結果⁸⁾

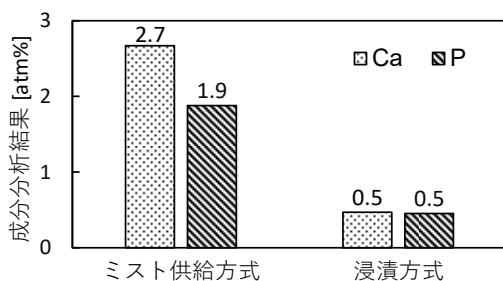


図 11 被処理面の成分分析結果⁸⁾

つぎに、形成した改質面が細胞増殖性に及ぼす影響を調べるため、骨芽様細胞 (MC3T3) を用いた細胞培養試験を

行った。3 日間の培養後の生細胞数を MTT-Assay によって計測した結果を図 12 に示す。なお、同図には、比較として、大気中でレーザー照射を施し、図 9 に示したマイクロテクスチャが形成された試験片を用いて試験を行った結果も示した。同図より、大気中でレーザー照射を施した試験片と浸漬方式を用いた試験片上の細胞数はほぼ同等で、ミスト供給方式を用いて、改質処理を施した試験片上の細胞数が多いことがわかる。

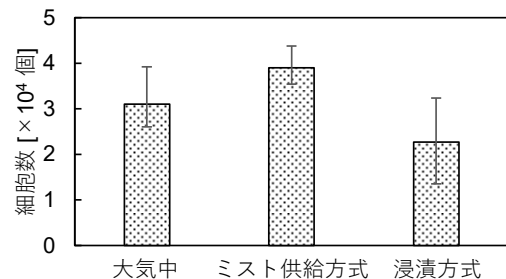


図 12 ミスト供給方式により改質処理を施した試験片上での骨芽細胞増殖試験結果⁸⁾

6. おわりに

本稿では、レーザー誘起湿式表面改質処理により、チタン材に対して、細胞適合性が向上した事例について紹介した。ヒトの歯の向きは一本一本異なるため、歯の代替となるデンタルインプラントは、多軸加工機によりオーダーメイド製造される。ここで紹介した技術は、切削加工により形状を削り出された後、切削工具の走査パスを応用してレーザー照射を施すことで、段取り替えなしで表面処理を施すことが可能であり、現在、実用化に向けた共同研究を継続している。今後は、抗菌性や細胞接着性など異なる機能を必要な箇所に選択的に付与する目的別表面改質技術の確立にチャレンジする。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) H.E. Götz, M. Müller, A. Emmel, U. Holzwarth, R.G. Erben, R. Stangl: Effect of surface finish on the osseointegration of laser-treated titanium alloy implants, *Biomater.*, 25(2004), 4057.
- 2) J.C. Keller, C.M. Stanford, J.P. Wightman, R.A. Draughn, R. Zaharias: Characterizations of titanium implant surface, *J. Biomedical Mater. Res.*, 26(1994), 2, 939
- 3) D.L. Cochran, R.K. Schenk, A. Lussi, F. Higginbottom, D. Buser: Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acid-etched surface, *J. Biomed. Mater. Res.*, 40(1998), 1, 1.

- 4) W. Habraken, P. Habibovic, M. Epple, M. Bohner: Calcium phosphates in biomedical applications, *Mater. Today*, 19(2016), 2, 69.
- 5) A. Ezura, H. Yoshimine, K. Ohkawa, K. Katahira, J. Komotori: Improvement in wear resistance of stainless steel by laser-induced local surface treatment, *J. Ad. Mech. Design, Sys., and Manufacturing*, 10, 5(2016), JAMDSM0079.
- 6) 江面篤志, 良峰皓, 片平和俊, 小茂鳥潤: 硝酸アルミニウム溶液を用いたレーザー誘起湿式改質法による SUS316L 鋼の表面改質, *精密工学会誌*, 83(2017), 1, 72.
- 7) 江面篤志, 大川弘暉, 片平和俊, 小茂鳥潤: ミスト状硝酸アルミニウム溶液を用いた SUS316L 鋼のレーザー誘起湿式表面改質, *砥粒加工学会誌*, 61(2017), 5, 269.
- 8) A. Ezura, K. Katahira, J. Komotori: Generation of biocompatible Titanium alloy surfaces including calcium and phosphorus elements by laser-induced mist spraying wet treatment, *Int. J. Automation Tech.*, 14(2020), 4, 575.