

# 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

慶應義塾大学 理工学部機械工学科

教授 小茂鳥 潤

(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017210)

キーワード： レーザ処理, 表面改質, チタン合金, 歯科インプラント

## 1. 研究の目的と背景

虫歯や歯周病などが原因で天然歯を失った場合の治療には、これまでは入れ歯やブリッジを用いるのが一般的であった。しかし最近では、人工歯根の利用も盛んになってきている。その最大の理由は、人工歯根を用いて治療することにより、天然歯に近い咀嚼力や審美性が実現できるという大きなメリットがあるからである。しかしその反面、治療期間が長期に亘るというデメリットもある。実際、通常の人工歯根の場合には12週間以上、アパタイトコーティングされた人工歯根の場合にも、定着までにはおよそ8週間を要する。

この点を解決するために様々な表面処理が提案され、その一部は実用化されている。例えば、アメリカのバイオホライズン社のレーザーロックシステムは、アパタイトの部分に微細な溝を形成することにより、歯肉との線維性の結合を実現している。このシステムの表面は、複雑な凹凸形状を有しており、そこに歯肉細胞やコラーゲン微小繊維が入り込んでインプラント体に絡みつくとされている。しかし、接着が完了するまでの数ヶ月の期間は、バクテリアなどに対して無防備となるため、その対策が必要とも言われている。またこれまでに、異なるレーザー焦点距離下におけるチタン合金に、銀を付与する一連の研究に取り込んだ。具体的には、硝酸銀水溶液に浸漬したチタン合金(Ti-6Al-4V ELI)に対し、レーザーの焦点と基材表面の距離であるデフォーカスを変化させ、レーザー照射処理を施し、銀含有層を形成させたことが報告されている。そこで本研究では、レーザー処理のデフォーカスを固定し、浸漬液の濃度を変化させ、チタン合金(Ti-6Al-4V ELI)への銀の付与を試みる。

## 2. 実験方法

### 2・1 試験片の作製

供試材にはチタン合金(Ti-6Al-4V ELD)を用いた。同材を直径15mm、厚さ4mmの円盤型試験片に機械加工した。その後、SiC耐水研磨紙(#240, 400, 600, 1200)を用いて、ディスク試験片の一方の端面を研磨した。

レーザー装置には、Ybファイバーレーザーを用いた。Ybファイバーレーザーは増幅媒質に光ファイバーを使用した固体レーザーの一種であり、ファイバー中にはコアであるYbがドープされている。従来のレーザーと比べビーム品質

に優れ、装置が小型で軽量であるといった特徴がある。レーザー光の波長は赤外域となる1064nmであり、金属材料への吸収率が50%前後となるため、入熱が主となる加工が可能である。また、パルス発振(パルス幅100ns、繰り返し周波数20kHz)であるため、連続発振に比べ、レーザー加工時に母材への熱影響が軽減される。試験片へのレーザー照射は図1のように走査しながら、試験片表面全域の処理が施されるようにした。

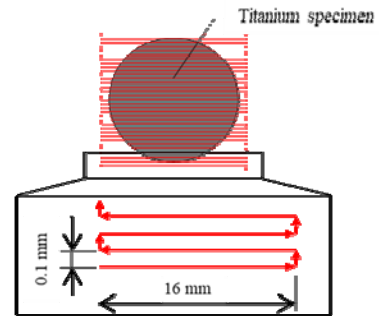


図1 レーザ走査パターンの説明図

### 2・2 試験片の観察および分析

被処理面の表面性状を比較するため、走査型電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscope)による観察を行った。形成された改質層の銀元素の濃度の測定には、エネルギー分散型X線分析装置(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)を用いた。断面は集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)を用いて切断し、銀元素がどのような状態で改質層に含有されているかを観察するため、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)を用いて断面組織を分析した。被処理面の銀イオンの溶出量の測定には、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)を用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 被処理面の分析

先行研究において、浸漬液の濃度が改質層に与える影響を調べるため、デフォーカスを固定し、浸漬液である硝酸銀水溶液の濃度を変え、レーザー照射を行った。0.001mol/L硝酸銀水溶液で加工したSEMの観察結果を図2に示す。同図より、被処理面に白い粒子の塊が形成していることが

分かる。また、EDXによるマッピングを行った結果、白い粒子は銀であることが判明した。これは、被処理材にレーザーを照射した際、高いエネルギーを保持しているため、被処理材の表面で蒸発、溶解しているためである。硝酸銀は362°Cで熱分解され銀元素が生成されるため、被処理面が加工されると同時に、浸漬液も加工され、溶解した表面が凝固する際に被処理面に取り込まれたと考えられる。

硝酸銀水溶液の濃度が改質層に含有される銀元素の量に与える影響を調べるため、EDXによりまず銀元素の原子数濃度を測定した。その結果を図3に示す。同図より、いずれの硝酸銀水溶液の濃度の溶液を用いて処理を行った場合にも、被処理面には銀が存在していることが分かる。

レーザー処理によりチタン合金表面にそれぞれ1 at.%, 2 at.%, 5 at.%の厚さ0.3 mmの銀を含有するヒドロキシアパタイト層を作製し、それらの表面で細菌の培養を行った過去の結果では、1%の銀の改質層でも抗菌性はあることが明らかになっている。今回の実験ではいずれの試験片の表面でも銀の濃度は1%以上となっており、抗菌性の効果は十分期待できると考えられる。

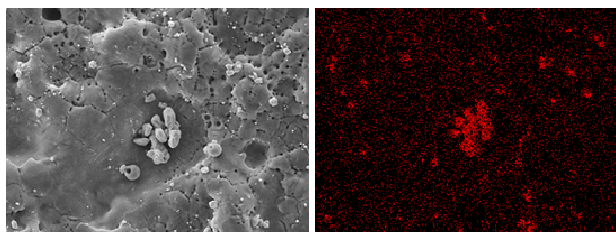


図2 被処理面のSEM観察とEDXによるAgマッピング

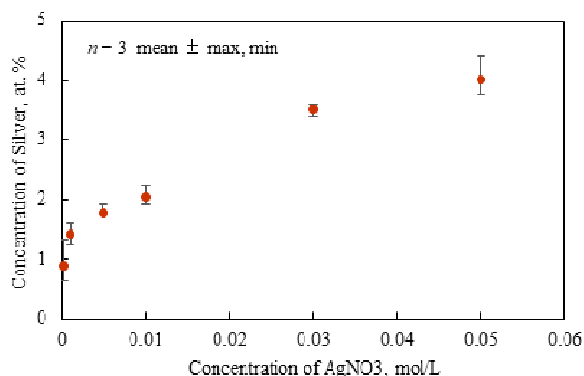


図3 被処理面のAg元素濃度と浸漬液濃度の関係

### 3・2 被処理面からのイオン溶出試験

0.0001mol/L, 0.001mol/L, 0.01mol/Lの硝酸銀水溶液を浸漬液とし、それぞれの濃度下においてレーザー誘起湿式改質処理された試験片を使用した。その後、試験片はアセトンおよび超純水でそれぞれ15分間超音波洗浄し、さらに80°Cの恒温槽中で5時間静置し、乾燥させた。

静的浸漬試験はJIS T0304「金属系生体材料の溶出試験方法」に則り実施した。試験溶液には、より生体内の環境に近づけるため生理食塩水(0.9%NaCl)を用いた。浸漬容器は、イオン溶出に影響を及ぼさないポリエチレン容器を用

いた。同容器底面に乾燥させた試験片を置き、試験溶液25 mLを注入した。サンプル数は、n = 3として実験を行った。静的浸漬の期間は24日間とし、その間同容器は37°Cに維持した恒温槽内に静置し、溶液の飽和を防ぐため、段階的に試験溶液を交換した。図4に溶出実験の模式図を示す。

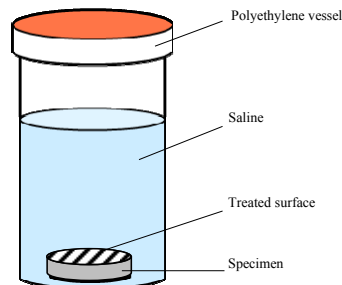


図4 イオン溶出試験の様子

図5に、0.9%NaCl試験溶液における銀イオンの溶出結果を示す。同図より異なる硝酸銀水溶液濃度下で、レーザー誘起湿式改質処理により形成された全ての試験片において、24日目まで銀イオンの溶出が確認されることが分かる。また、全ての溶出試験で銀イオンの溶出量が0.4ppm以下であることが分かる。これは、水中の銀イオンの溶解度が0.4ppmであることから、本溶出試験では全ての銀イオンは飽和状態にならず、持続的な銀イオンの溶出が実現できたからであると考えられる。

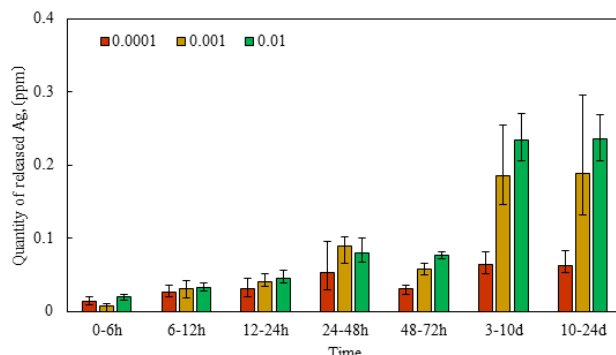


図5 浸漬時間と溶出イオン量の関係

図6に、一試験片当たりの24日間の合計銀イオンの溶出量を示す。同図より、銀イオンは長期にわたり溶出し、時間が経過するにつれて全てのシリーズにおいて銀イオンの溶出量も増加することがわかる。また、硝酸銀水溶液の濃度が高いほど銀イオンの溶出量も多くなったが、溶出初期段階においては、銀イオンの溶出量には差は認められない。しかし、溶出される銀イオンの増加量は時間の経過と共に減少しており、その関係は対数関係になっていることが分かる。0.0001mol/L硝酸銀水溶液シリーズにおいては、静的浸漬の10日目と24日目では、銀イオンの溶出量にほぼ差はなかった。これは、0.0001mol/L硝酸銀水溶液シリーズに含有している銀の粒子が少なく、早期に溶出したためと考えられる。

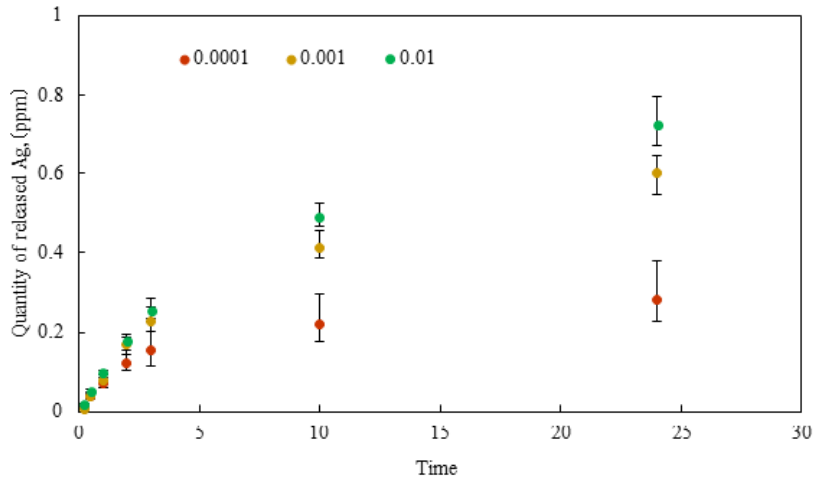


図 6 溶出イオンの測定結果 (累計)

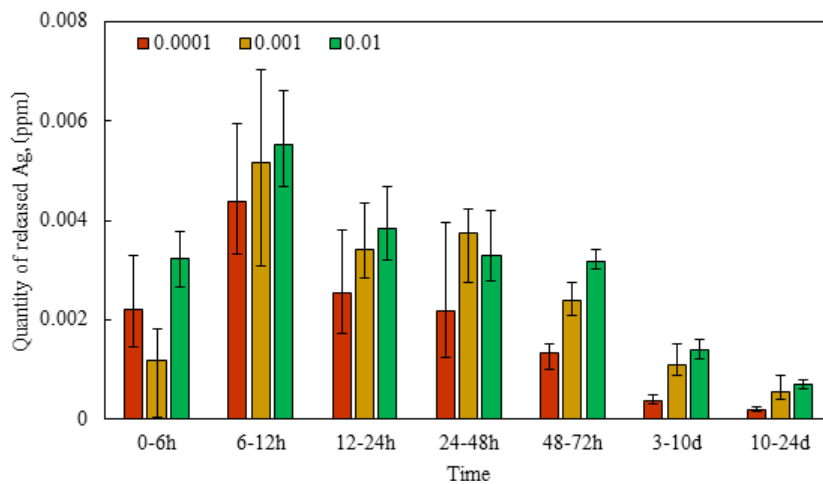


図 7 一時間あたりに換算した溶出イオン量の比較

一方、濃度の高い 0.001 mol/L, 0.01 mol/L 硝酸銀水溶液シリーズでは、銀イオンの溶出量は時間の経過と共に増加していることから、さらに長期間の溶出が継続することが予想される。

図 7 に、各硝酸銀水溶液濃度下における一時間当たりの銀イオンの溶出量・溶出速度を調べた結果を示す。同図より、浸漬の開始から 6-12h で一時間当たりの銀イオンの平均溶出速度が最大となり、時間の経過と共にその速度は低下していることが分かる。これは、0-6h の浸漬初期段階では、改質層に含有されている銀粒子は比較的安定した状態となっており、その後、時間の経過と共に銀イオンの溶出が活発になったためと考えられる。また、同図より静的浸漬から 6-12h をピークに、その後は銀イオンの溶出速度が徐々に低下していくことが分かる。これは、長期間にわたる銀イオンの溶出により、改質層表面に含有されている銀粒子の量が減少したためと考えられる。

実際には二次感染を防ぐため、強い抗菌効果が求められ、安定した後は歯周病や虫歯予防の観点から、比較的弱い抗菌効果が求められる。したがって、本研究で提案した処理は、医療分野において今後大きく実用化が期待できる。

#### 4. まとめ

本研究では、レーザー誘起湿式改質処理を用い、浸漬液である硝酸銀水溶液の濃度の差がチタン合金の表面に与える影響を調べるため、異なる浸漬液濃度下におけるそれぞれのチタン合金に対してレーザー照射を行った。その際、形成された改質層に対し、被処理面の特性を評価し、考察を加えた。以下に得られた知見を示す。

(1) 硝酸銀水溶液を浸漬液とし、レーザー誘起湿式改質処理を施すことにより、基材表面には微細な銀粒子が生成された。また、浸漬液の濃度が高くなるにつれ、表面に含有される銀の量も増加するといった、対数関係であることが明らかとなった。

(2) 浸漬液である硝酸銀水溶液の濃度の違いは、形成される改質層の銀イオンの溶出量に影響を及ぼし、濃度が高いほど銀イオンの溶出量が多いことが分かった。また、浸漬液の濃度にかかわらず、銀イオンの溶出速度は静的浸漬から 6-12h をピークにその後は長期および長期間にわたり緩やかな速度で溶出することが明らかとなった。