

燃焼合成法及びショットコーティングによる高性能人工歯根の開発

片岡泰弘*¹ 黒沢和芳*¹ 来川保紀*² 服部友一*³

Development of High-Performance Artificial Tooth Root by Combustion Synthesis and Shot Coating

Yasuhiro KATAOKA, Kazuyoshi KUROSAWA, Yasunori KITAGAWA and Tomokazu HATTORI

燃焼合成法の医療・福祉分野への応用として、耐折損性に優れた人工歯根を試作した。さらに、人工歯根の生体親和性を向上させるため、ショットピーニング法によるハイドロキシアパタイト(HAP)のコーティング技術を開発した。検討した技術とそれによって得られた試料から次のような知見が得られた。

- 1) Ti/Ni 混合粉末からなる射出成形体を燃焼合成することにより、保形性の良いTiNi合金(γ 相)が作製できた。
- 2) あらかじめ燃焼合成したTiNi合金粉末からなる射出成形体の場合、脱脂時に形状が大きく崩れた。
- 3) 生体との親和性に優れたハイドロキシアパタイト(HAP)粉末をTi、TiNi、SUS304 基材にショットコーティングしたところ、熱による変質のないHAP皮膜を得ることができた。
- 4) ウサギを使った動物実験の結果から、ショットコーティングされたHAP皮膜の骨誘導性が確認された。

1. はじめに

人工歯根の問題点のひとつとして、本物の歯根と異なりクッションの役割を果たす歯根膜がないため、食べ物を強く噛んだ際に折れることが挙げられる¹⁾。そこで、耐折損性に優れたTiNi(γ 相)製人工歯根の作製を試みた。

TiNi合金の人工歯根への適用は、もともと形状記憶効果によるくさび機能等を利用する。つまり、真っ直ぐに伸ばした記憶合金を歯肉部に挿入し、体温によって屈曲を回復させ人工歯根を固定する。しかし、Ni量がわずかに0.1%ずれることにより、M相から γ 相へ変態する形状回復温度が約20℃近く変化することから、厳密な成分調整が要求される。本研究では、TiNi合金のもうひとつの特性である制振効果に着目し、常温度域で γ 相を呈する合金を作製した。TiNi合金は、Mg系合金に次いで制振係数が高い²⁾。この制振効果がクッションの役割を果たし、歯根膜がなくても耐折損性に優れた人工歯根になると期待されている。

人工歯根のもうひとつの問題点として、これまでの人工歯根はチタンやステンレス鋼などの金属を直接体

内に挿入していたが、金属は生体にとっては異物であり、なじみ難く、時間が経つにつれてゆるみや逸脱することが指摘されてきた。これらの対策として、骨の成分に近いハイドロキシアパタイト(HAP)をプラズマ溶射などの手法により被覆することが検討されてきたが、溶射時の熱履歴によりHAPの水酸基が脱離する結果、生体親和性が損なわれるといった問題があった³⁾。そこで、ショットピーニング装置により、HAP粉末を常温度気流中で噴射して皮膜の形成を試みた。

ショットピーニング法は、古くから自動車や航空機部品の耐久性向上や下地処理などに利用されてきた。近年、高速で高精度なピーニングマシンの開発、新投射材の適用が図られ、ショット材の付着を利用したショットコーティング技術が注目されている^{4) 5)}。

こうした背景から耐折損性と生体親和性に優れた高性能人工歯根の製造方法を検討した。また、HAP皮膜の評価は、愛知医科大学にて行なったウサギの動物実験結果から、その骨誘導性についても合わせて報告する。

*1 加工技術部 *2 材料部 *3 愛知医科大学

2. 実験方法

2.1 原料粉末

実験には、前報⁶⁾と同様、遊星型ボールミルにて1時間攪拌したTi/Ni混合粉末(原料粉末₁)と、あらかじめ燃焼合成したTiNi合金粉末(原料粉末₂)を用いた。

2.2 射出成形と燃焼合成

燃焼合成の前処理として、原料粉末₁、₂にバインダーを44.9vol.%添加し、ラボプラストミルにより加熱混練後、射出成形機を用いて人工歯根を成形した。人工歯根の形状は、歯根、歯冠ともねじ切りタイプとした。

次いで、加熱分解法により脱脂するため、雰囲気脱脂炉を用いて320℃まで加熱し脱脂した。この時の雰囲気は工業用窒素を用い、流量は2500cm³/minとした。

原料粉末₂については脱脂後、高温雰囲気炉を用いて1200℃まで加熱しTiNi合金を燃焼合成した。なお、雰囲気は約 $1\sim5\times10^{-5}$ Torrの真空中で行った。

2.3 ハイドロキシアパタイト(HAP)皮膜の作製

ハイドロキシアパタイト粉末を写真1に示す。一次粒径が数ミクロンの市販品(太平化学産業(株)、商品名HAP200、化学式 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、以下、HAPと記す)を用いた。このHAP粒子をショットピーニング装置を用いて、人工歯根や動物実験用のTi、SUS304基材へショットコーティングした。噴射条件は、0.2~0.8MPa(100~150m/sec程度の速度)とした。

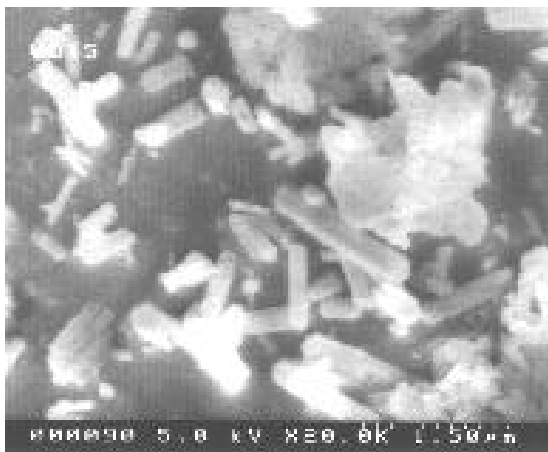


写真1 HAP原料粉末のSEM像

2.4 動物実験

愛知医科大学整形外科科学講座にて、HAP皮膜の動物実験が実施された。体内埋込用金属材料として使われるTi6Al4V、SUS316L(φ5×10mm)の表面にHAPを被覆し、ウサギの大腿骨に移植した。4週間経過後に組織標本を取り出し、研磨調製した。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料粉末と脱脂体形状

原料粉末₁から成形・脱脂した試料を写真2に示す。歯根と歯冠で一对を成す。Ti/Ni混合粉末を出発原料としたところ、保形性の良好な脱脂体を得ることができた。

一方、原料粉末₂の場合、脱脂時に大きく形状がくずれた。これは、製法上、合金粉末の粒径が0.1~0.2mmと比較的大きく、かつ形状が球形に近いため、空隙が多くなり保形性が悪くなったものと考えられる⁶⁾⁷⁾。

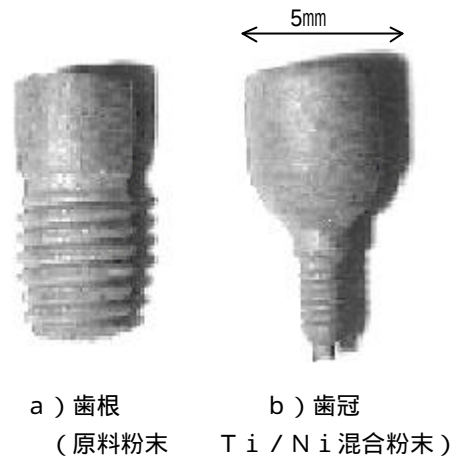


写真2 脱脂体

3.2 脱脂体の燃焼合成特性

燃焼合成後の試料を写真3に示す。原料粉末₁については、脱脂に続く燃焼合成後も保形性が良好であった。また、X線回折装置により生成相を調べた結果を図1に示す。図から明らかなようにすべてTiNi合金(γ相)になっており、バインダ成分が燃焼合成の生成相にほとんど影響を及ぼさないことが分かった。

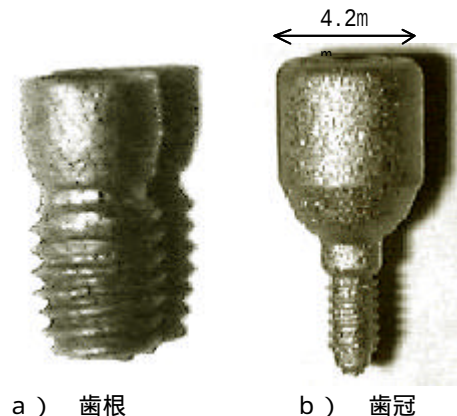


写真3 燃焼合成品

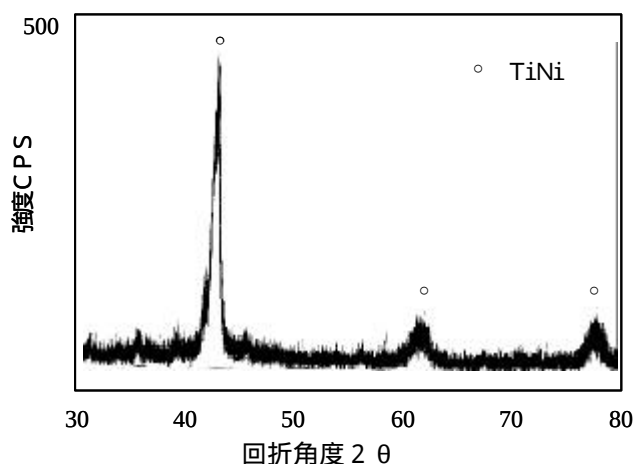


図1 燃焼成品のX線回折

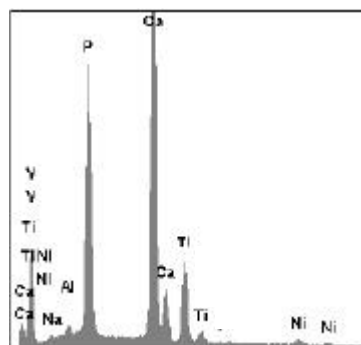
3.3 HAP皮膜の特性

ショットコーティングにより作製したHAP皮膜の電子顕微鏡像を写真4に示す。いずれの基材、噴射圧力においてもHAP皮膜が形成できた。また、表面のP, Ca濃度をEDXにより分析した結果を図2に示す。どの基材からもHAPの構成成分であるP, Ca濃度の合計が52mass%以上検出された。

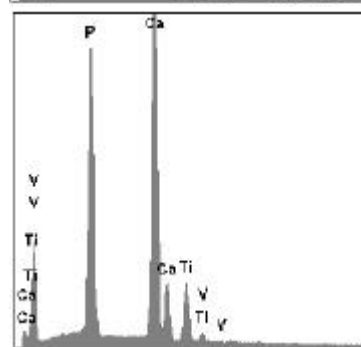
HAP原料粉末及び皮膜のX線回折結果を図3に示す。Ti基材上にショットコーティングしたHAP皮膜のX線回折角度、強度比は、HAP原料粉末とほぼ同じであった。また、溶射法のような熱により水酸基の脱離したアパタイト($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)の場合、回折角度約60.0°、30.9°、46.8°に顕著なX線回折ピークが存在するが、ここでは確認できなかった。以上の結果から、本処理においては、熱による変質のないHAP皮膜を得られることが明らかとなり、生体親和性も期待できる。

今回試作した人工歯根にHAPを被覆した例を写真5に示す。歯根全体にほぼ均一なHAP皮膜がコーティングできた。

TiNi基材
P, Ca濃度89%



Ti基材
P, Ca濃度94%



SUS304基材
P, Ca濃度52%

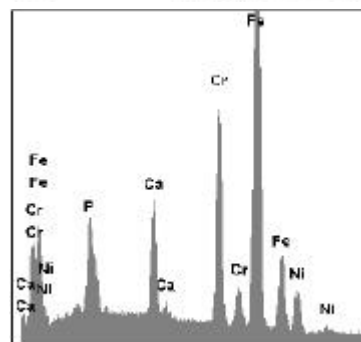
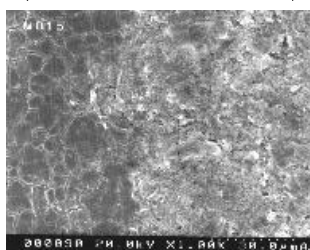
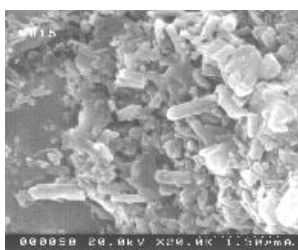


図2 HAP皮膜のEDX分析

SUS304基材 HAP皮膜



処理境界部



境界部拡大像

写真4 HAPのショットコーティング面

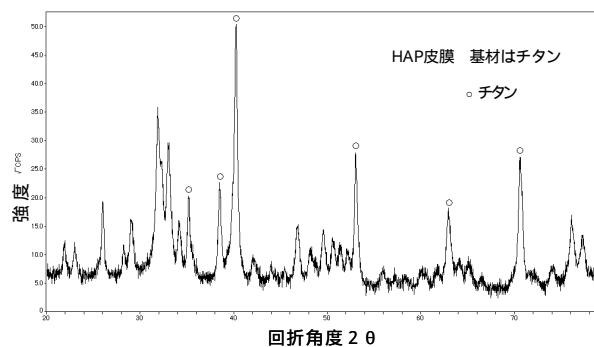
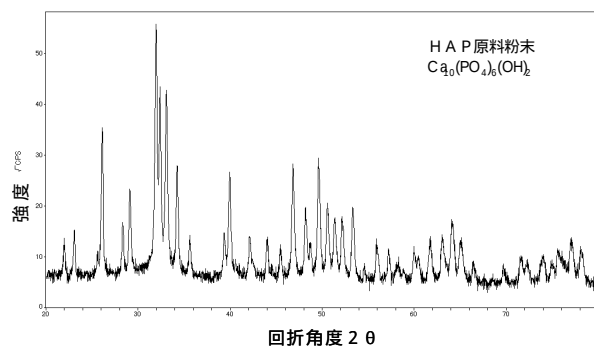


図3 HAP原料粉末及び皮膜のX線回折



未処理品 HAPコーティング品
写真5 HAPショットコーティング例

3.4 HAP皮膜動物実験結果

ウサギへ移植してから4週間経過後の組織標本のX線透過像を写真6に示す。なお、組織標本に関する以下の見解は愛知医科大学整形外科科学講座によるものである。写真中の白い繊維状のものが骨組織である。また、白い円形状のものが挿入したTi6Al4VまたはSUS316Lである。写真a)のHAPを被覆しないTi6Al4Vの標本では、骨組織が挿入材料と直接接する部分もあるが、材料との間に線状のX線透瞭像が観察され、薄い介在組織の存在が認められた。これに対して、b)のHAPを被覆したTi6Al4Vの標本では、骨組織が材料に直接的に接し介在組織が存在しない部分が多く、骨誘導性、生体親和性に優れることが分かった。また、c)のHAPを被覆したSUS316Lの標本においても同じく骨誘導性が確認できた。

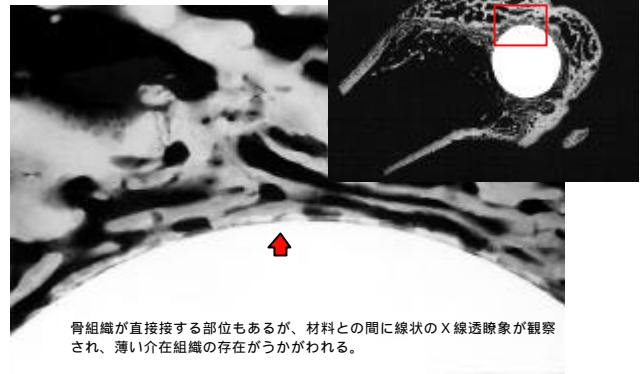
また、ショットコーティング法は、圧縮残留応力も付与とさせることができ(SUS304鋼へHAP粒子を噴射した場合、表面圧縮残留応力は $-220\text{MPa} \rightarrow -440\text{MPa}$ へと変化した)疲労強度の向上も期待できる。これは、課題となっている人工関節などの疲労破壊⁸⁾対策としても有効であると考えられる。

4. 結 び

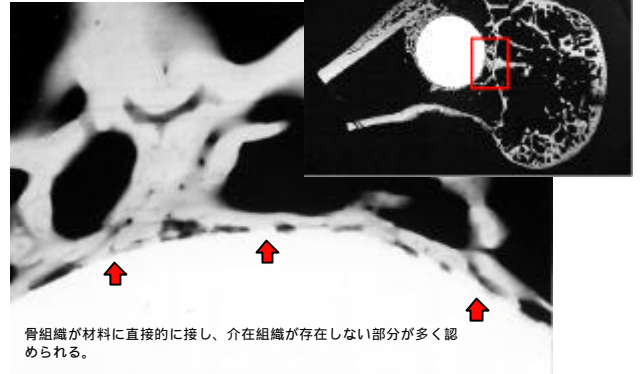
燃焼合成法により耐折損性に優れたTiNi(γ 相)製人工歯根の作製を試みた。その結果、出発原料としてはTi/Ni混合粉末が適当であることを確認した。また、生体親和性の付与を目的としたHAPのショットコーティングを開発し、動物実験でその有効性を実証できた。

このショットコーティングは、プラズマ溶射に比べ、高価な装置やヘリウム、アルゴンガスを使用せず、常温、大気中、短時間で必要な部位にHAPを被覆することができるため、低コストと利便性に特徴がある。

a) Ti6Al4V 4週間後



b) Ti6Al4V+HAP 4週間後



c) SUS316L+HAP 4週間後

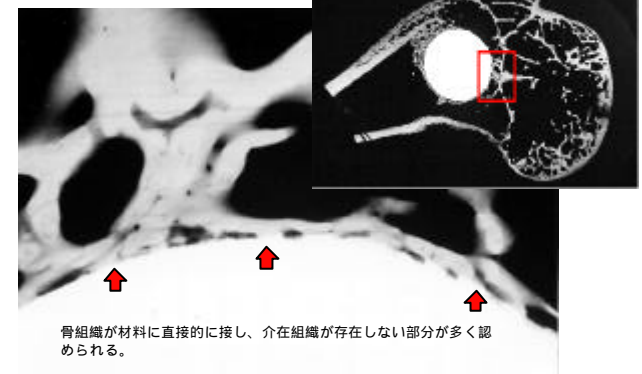


写真6 動物実験後の大腿骨のX線透過像

参考文献

- 1) 宮入裕夫：表面技術，51(増刊号)，46(2000)
- 2) 牧口利貞ら：新素材ハンドブック，p235(1988)，丸善
- 3) 西岡健ら：アドバンスセラミックスの新展開，p131(1991)，東レリサーチセンター
- 4) 伊藤義康ら：日本金属学会誌，65(5)，443(2001)
- 5) 片岡泰弘：表面技術，52(2)，191(2001)
- 6) 片岡、黒沢：愛知県工業技術センター報告，36，48(2000)
- 7) 下平賢一：MIMを用いた金属製品の現状と将来，p12(1999)
- 8) 高分子学会：医療機能材料，p165(1990)，共立出版