# 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30年 6月 6日現在

機関番号: 32650

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2014~2017

課題番号: 26462958

研究課題名(和文)高耐食チタン合金のレーザー積層造形による歯科臨床応用への展開

研究課題名(英文)Clinical application of dental titanium alloys having a high corrosion resistance by selective laser melting

#### 研究代表者

服部 雅之(HATTORI, MASAYUKI)

東京歯科大学・歯学部・教授

研究者番号:10307390

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文):これまで口腔内環境において高い耐食性を示す合金開発に取り組んでおり、歯科用多用途合金として提案している。高耐食チタン合金を金属粉末レーザー積層造形技術により、歯科医療への応用の可能性を模索した。金属粉末積層造形で得られた造形物は、従来からの歯科鋳造法で作製した鋳造体と比較して耐力、引張強さなどの機械的性質は同等以上であった。金属混合粉に対し、照射するレーザーの条件を最適化することで、積層造形法による補綴装置の製作が可能となることが示唆された。

研究成果の概要(英文): We have developed multipurpose application of dental alloys having a high corrosion resistance in oral environment. We tried to explore the possibility of application to dental field with high corrosion resistant titanium alloy by selective laser melting. The objects obtained by selective laser melting had mechanical properties such as yield strength and tensile strength equal to or higher than those of the cast products fabricated by the conventional dental casting method. It was suggested that by optimizing the condition of the laser to be irradiated to powder mixture, it is possible to fabricate the prosthetic device by selective laser melting.

研究分野: 医歯薬学

キーワード: チタン 歯科用金属 金属粉末積層造形

### 1.研究開始当初の背景

口腔内で使用する既存のチタン合金はフ ッ化物や過酸化物に対して変色を示し、耐食 性が低下することが知られている。一般的に、 チタン合金は生体親和性に優れ、生体内での 耐食性にも優れるとされているが、口腔衛生 管理を行う手段で使用されるフッ化物含有 齲蝕予防剤および過酸化物が含まれる義歯 洗浄剤によって変色や腐食が起こる可能性 がある。これまでに研究代表者は、耐食性に 優れた歯科鋳造用チタン合金の開発を行い、 金合金や金銀パラジウム合金の代用合金と しての可能性を明らかにしてきた。我が国の 歯科医療においてチタンおよびチタン合金 を使用した症例は決して多くはない。主には 歯科インプラントや金属義歯床に応用され ているのみで、クラウンやブリッジへの普及 率は低い。これらの要因としては、既存のチ タン合金では適用範囲が限定されることも 一因と考えるが、最大の要因は、鋳造操作に 付随する技工操作の煩雑性や鋳造欠陥の発 生頻度にあると考える。チタンの歯科鋳造に 関しては、基礎的研究の積み重ねによりほぼ 確立したといっても過言ではないが、鋳造シ ステムにより鋳造性や鋳造体の性質が大き く異なる事など解決できない問題点もある。

近年、金属粉末をレーザー焼結による積層造形法を利用して、補綴物や修復物を製作する歯科用 CAD/CAM システムが導入されつつあり、従来の切削法による歯科用 CAD/CAM の欠点を補完する方法としても注目されている。レーザー焼結によるコバルトクロム合金のメタルフレーム 製作システムが歯科用 CAD/CAM として実用化されてはいるものの、チタン合金への応用や歯科補綴物に要求される表面性状や加工精度の課題など、歯科領域における積層造形法には問題点も多い。

したがってチタンの利点を損なわない高耐食チタン合金が、CAD/CAM 用としても応用可能となれば技工操作を簡略化でき、補綴物製作に際し自由な設計が可能となる。また、多用途合金として適応範囲が広がるのみでなく、既存歯科用貴金属合金の代用となり得る。同時に、新たな手法による歯科修復物の製作が可能となれば、歯科医療技術に新たな選択肢を加えるものと期待される。

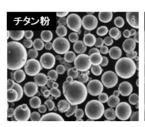
#### 2 . 研究の目的

これまでに口腔内環境において高い耐食性を示す合金開発に取り組んでおり、歯科用多用途合金として提案している。この高耐食チタン合金を従来の歯科鋳造法による加工に加え、金属粉末積層造形法による加工が能となれば、歯科医療における用途が拡大することとなる。本研究の目的は、高耐食がより、歯科医療への応用の可能性を模索することであり、新たな歯科医療技術を確立るための基礎的データを構築することである。

# 3. 研究の方法

# (1) 金属粉末の調製

研究対象とする金属粉末は、純チタン粉末 (ガスアトマイズ粉末 TILOP-45, 粒径 45 $\mu$ m 以下,大阪チタニウムテクノロジース)とクロム粉末 (脱ガス電解金属クロム粉砕粉末,粒径 45 $\mu$ m 以下,光正)を重量比 (5kg:1kg)で混合した混合粉とした。粉末の混合は V字型粉末混合機で行った。さらに、粒径の小さな粉体 (チタン 20 $\mu$ m, クロム 10 $\mu$ m)についても検討を行った。



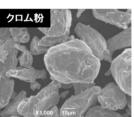


図1 使用した金属粉末(写真は各 45µm)

### (2) スキージングと造形試験

作製した合金粉末は、金属光造形複合加工機(LUMEX Advance-25)にてスキージング動作を行い、粉末層の凝集有無を確認した。レーザー照射条件(最大出力 12W,スポット径0.3mm、アルゴンガス雰囲気)として、走査速度、スキャンピッチをパラメータとし(表1)円板形状(20×3mm)に造形した。

表 1 金属光造形複合加工機の造形条件

条件	レーザー走査速度	ハッチングピッチ	エネルギー密度
	(mm/s)	(mm)	(J/mm²)
1	250	0. 15	3.2
2	300	0. 15	2.7
3	350	0. 15	2.3
4	400	0. 15	2.0
5	450	0. 15	1.8
6	200	0. 20	3.0
7	250	0. 20	2.4
8	300	0. 20	2.0
9	350	0. 20	1.7

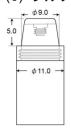
#### (3) 造形物の成分評価

元素分析(EPMA)ならびに組織観察により、 造形物の状態を確認した。

# (4) 引張試験片の作製

ダンベル型引張試験片を金属光造形複合加工機(LUMEX Advance-25)で作製した。造形条件は、試験(2)の結果から、レーザー速度:200mm/sec,スキャンピッチ:0.2mmとした。引張試験は、材料試験機(オートグラフAG-I,島津製作所)に定位置くさび方式のつかみ具を取り付け、標点間距離 15mm のストレーンゲージ式伸び計を用い、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で行い、得られたチャートから0.2%耐力、引張強さおよび伸びを算出した。

#### (5) フルクラウンの造形物作製



フルクラウン型金属製マス ターモデルをベースに得られ た3次元データより、1)同様 の条件で金属光造形複合加工 機 (LUMEX Advance-25) により 造形物を製作した。 造形物とマ スターモデルとの適合性を評 価した。

図2 マスターモデル模式図

# 4. 研究成果

# (1) 混合粉の造形

チタンとクロムからなる混合粉を供試材 として、種々のレーザー照射条件にて円板試 験の作製が可能な造形条件を模索した。チタ ン、クロムともに粒径 45um においては、す べての条件下で造形が可能であり、造形中の ワークの剥れやワークの盛り上がりによる スキージングブレードとの接触も起こらず 良好な造形状態を示した。図3に各造形条件 における造形試験片の表面粗さの結果を示 す。造形面の表面粗さは、条件6が最も低値 を示した。

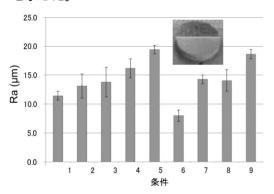
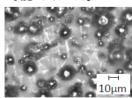


図3 造形試料の表面粗さ

一方で、粒径の小さな各金属粉から得た混 合粉(図4)における造形試験では、粉末の 流動性が悪く、混合粉にひび割れが生じ、リ コーダー内からスキージングブレード間へ の粉末供給が困難でありスキージングは不 可能であった。



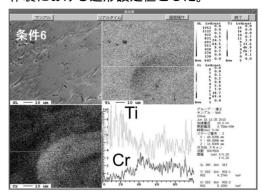


微細金属混合粉

# (2) 造形試料の EPMA 分析と微細構造

図 5 に造形条件 6 の EPMA のマッピング像 を示す。チタンとクロムの共存が明瞭に認め られ、9つの条件下では、条件6が各粉末の 造形による合金化が最も進行していると推 定された。図6に条件6の造形試料の光学顕 微鏡像を示す。画像から黒白 2 値化によって 黒ピクセル数から空隙率を算出したところ、

条件6の空隙率が0.1%と最も低値であった。 以上の結果より、条件6の造形条件をダンベ ル試験片作製ならびにフルクラウンモデル 作製における造形設定値とした。



造形試料の EMPA 分析結果

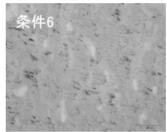


図6 造形試料の光学顕微鏡像(20倍)

### (3) 造形試料の機械的性質と破断面観察 機械的性質

図7に金属光造形複合加工機で造形したダ ンベル型引張試験片を示す。同様の試験片を 各5本造形し、鋳造で作製した試験片と比較 した。表2に結果を示す。積層造形法による 試験片は、鋳造で作製した試験と比較し、有 意に高い引張強さならびに耐力を示した。伸 びにおいては顕著な差異は認められなかっ た。

図7 引張試験片

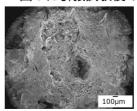


試験片の機械的性質

民二 的款件的规则的主英					
方法	引張強さ	耐力	伸び		
71 14	(MPa)	(MPa)	(%)		
積層造形	1193(22)	1068(39)	9.8(1.8)		
鋳造	898(17)	873(21)	11.6(3.5)		

### 破断面観察

図8に引張試験後の破断面のSEM像を示す。



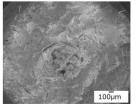


図 8 引張試験後の破断面(左:積層造形、

右:鋳造)

破断面の SEM 観察からも積層造形と鋳造試 験片ともには劈開破面を呈した。

# (4) フルクラウンモデルでの適合性

図9に金属光造形複合加工機で造形したフルクラウン造形試料を示す。鋳造で作製した試料では、金型との適合は収縮を示し、マージン部と鋳造体との間隙は、25±3 μm であった。一方で、今回のスキャンデータから得られた造形試料では、金型に対して膨張を示した。しかしながら、三次元造形であれば、造形時の補正値の設定により適合性の細かな調整は可能であると考えられる。

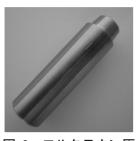




図 9 フルクラウン原型(左)と原型に適合させた造形試料(右)

# 5 . 主な発表論文等 (研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

#### 〔雑誌論文〕(計4件)

Ikeda K, Taira M, Yokota J, <u>Hattori M</u>, Kondo H, Effects of addition of nanohydroxyapatite to highly-pressed collagen on osteogenic differentiation in osteoblastic SaOS-2 cells, Nano Biomedicine, 查読有, 2016, 8:91-100 DOI:10.11344/nano.8.91

Harada R, Takemoto S, <u>Hattori M</u>, Yoshinari M, Oda Y, Kawada E, The influence of colored zirconia on the optical properties of all-ceramics, 2015, 査読有, 34:918-924 DOI:10.4012/dmj.2015-171

Taira M, Hatakeyama W, Yokota N, Chosa A, Ishisaki K, Takafuji H, Kihara H, Kondo, <u>Hattori M</u>, Tracking GFP-labeled transplanted mouse MSC in nude mice using in vivo fluorescence imaging, Nano Biomedicine, 查読有, 2014, 6:73-77 DOI:10.11344/nano.6.73

Hatakeyama W, Taira M, Yokota N, Chosa A, Ishisaki K, Takafuji H, Kihara H, Kondo, <u>Hattori M</u>, In vivo evaluation of noble porous apatite disks implanted in rat critical-size calvarial defects by micro-CT and histological observations, Journal of Oral Tissue Engineering, 查

読有, 2014, 12:13-19 DOI:10.11223/jarde.12.13

### [学会発表](計7件)

服部雅之、生体にやさしいチタン合金開発 と加工技術の最前線、平成29年度日本補 綴歯科学会東京支部学術大会、2017

Saitoh S, Sasaki K, Taira M, <u>Hattori M</u>, Molecular orientation and surface properties of gold-deposited titanium following alkanethiol immersion treatment, International Dental Materials Congress 2016, 2016

服部雅之、武本真治、佐々木かおり、齋藤 設雄、平 雅之、小田 豊、河田英司、付 加製造技術のよる高耐食チタン合金の歯 科応用への展開、第23回日本歯科医学会 総会、2016

塚田顕介、金村清孝、田邊憲昌、<u>服部雅之</u>、 近藤尚知、下顎運動を CAD/CAM 冠の設計に 反映させた症例の検討、第7回日本デジタ ル歯科学会学術大会、2016

齋藤設雄、佐々木かおり、平 雅之、<u>服部</u> 雅之、アルカンチオール処理後の金蒸着チ タンの電気化学的特性、第 67 回日本歯科 理工学会学術講演会、2016

武本真治、原田麗乃、染屋智子、田中健介、 木下英明、<u>服部雅之</u>、河田英司、純チタン の腐食挙動に及ぼす腐食因子の検討、第 300 回東京歯科大学記念学会、2015

齋藤設雄、佐々木かおり、平 雅之、<u>服部</u> 雅之、金蒸着したチタン表面のアルカンチ オール処理後の表面物性、第 65 回日本歯 科理工学会学術講演会、2015

# 6. 研究組織

(1)研究代表者

服部 雅之 (HATTORI, Masayuki) 東京歯科大学・歯学部・教授 研究者番号: 10307390

- (2)研究分担者 該当者なし
- (3)連携研究者 該当者なし
- (4)研究協力者 該当者なし