パウダージェットデポジション法による エナメル質へのハイドロキシアパタイト成膜*

佐藤 慧^{*1}, 西川 智弘^{*1}, 萩原 隆行^{*1}, 嶋田 慶太^{*2}, 堀内 渉^{*3}, 松村 賢^{*4}, 赤塚 亮^{*4}
佐々木 啓一^{*4}, 石崎 勉^{*5}, 荒川 正嘉^{*5}, 太田 一史^{*5}, 水谷 正義^{*2}, 厨川 常元^{*6}

Creation of Hydroxyapatite Film on Human Enamel Utilized Powder Jet Deposition

Kei SATO ^{*1}, Chihiro NISHIKAWA, Takayuki HAGIWARA, Keita SHIMADA,
Wataru HORIUCHI, Ken MATSUMURA, Ryo AKATSUKA, Keiichi SASAKI,
Tsutomu ISHIZAKI, Tadayoshi ARAKAWA, Kazushi OHTA, Masayoshi MIZUTANI and
Tsunemoto KURIYAGAWA

^{*1} Graduate School of Engineering, Tohoku University
6-6-01 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai, 980-8579 Japan

Powder jet deposition (PJD) is a coating process using accelerated particles. In this process, accelerated ceramic particles are impacted on a substrate, and fractured particles partly adhere to it. We have proposed to apply this process to dental treatment. In this study, the effects of the diameter (d_g) and the velocity (v_g) of a hydroxyapatite particle on PJD process to human enamel were investigated by using a smoothed particle hydrodynamics (SPH) method. Optimized conditions were clarified through the SPH simulations, and PJD experiments were conducted under the obtained conditions. It was found that the surface of the enamel substrate was partly removed when the mean particle diameter $\overline{d_g} = 4.65 \mu\text{m}$ and the mean particle velocity $\overline{v_g} = 250 \text{ m/s}$, and coated layers were formed on the human enamel substrates when $\overline{d_g} = 4.65 \mu\text{m}$ and $\overline{v_g} = 200 \text{ m/s}$, or $\overline{d_g} = 3.18 \mu\text{m}$ and $\overline{v_g} = 200, 250 \text{ m/s}$.

Key Words : Coating, Non-Traditional Machining, Particle Image Velocimetry, Powder Jet Deposition, Particle Impact, Enamel, Hydroxyapatite

1. 緒 言

う蝕（虫歯）の治療は患部を除去した箇所にインレーを充填する治療法が一般的である。しかし、この治療法の問題点として過酷な口内環境下での長期間の使用によるインレーの脱離が挙げられる。インレー材料には金属、セラミックス、レジンなどを用いるが、人歯との機械的、化学的性質の違いにより変形や腐食が発生する。これにより歯と充填材の間に空間が生じると、2次う蝕の原因となる⁽¹⁾。

この問題に対して歯の主構成成分であるハイドロキシアパタイト（Hydroxyapatite; 以下 HA と略記）をう蝕除去部に充填する治療法が有効であると考えられる。HA はエナメル質の 97 %, 象牙質の 70 % を占める物質で、同材は唾液の作用により再石灰化（エナメル質の再生）することが期待できるため、接合面での脱離を防ぐことができる⁽²⁾。また、上述の通り HA は人歯の主構成成分であるため毒性がなく、治療部に直接充填しても生体に対して悪影響を及ぼすことはないと考えられる。

* 原稿受付 2013 年 6 月 14 日

^{*1} 学生員, 東北大学 大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)

^{*2} 正員, 東北大学 大学院工学研究科

^{*3} ヤマセ電気(株) (〒981-4122 宮城県加美郡色麻町四竈字はぬ木町 154-1)

^{*4} 東北大学 大学院歯学研究科 (〒980-8575 宮城県仙台市青葉区星陵町 4-1)

^{*5} (株) サンギ (〒104-8440 東京都中央区築地 3-11-6)

^{*6} 正員, フェロー, 東北大学 大学院工学研究科

E-mail: shimada@m.tohoku.ac.jp

筆者らは、う蝕除去部に HA を充填する方法としてパウダージェットデポジション (Powder Jet Deposition; 以下 PJD と略記) 法による HA 膜形成を提案している⁽³⁾。PJD 法は、微粒子を高速で基板に衝突させることで粒子を破碎させ、その一部を基板に付着させる成膜法である⁽⁴⁾⁽⁵⁾。本手法は常温・大気圧環境下で成膜できるため、口腔内で人歯に直接 HA 粒子を噴射し、成膜することも可能であると考えている。

PJD 法で成膜を行うためには、使用する基板材料と粒子材料の組み合わせにより、粒径および粒子衝突速度を適切に設定する必要がある⁽⁶⁾。西川ら⁽⁶⁾は、基板材料にガラス、粒子材料にアルミナを使用し、PJD 法における成膜プロセスについて検討を行っており、粒子材料の粒径と衝突速度によって付着・除去現象が左右されることを明らかにしている。

本報では人歯エナメル質基板に対する HA 厚膜の成膜条件について検討するため、平滑化粒子法 (Smoothed Particle Hydrodynamics; 以下 SPH と略記) による粒子衝突シミュレーションおよび人歯への成膜実験を行った。その際、まずは SPH 法により単一粒子の衝突を解析し、粒子の破碎現象と基板内部へのクラックの進展の様子を可視化することで、HA 粒子の成膜可能条件を予測した。また、得られた結果を基に人歯エナメル質基板への成膜実験を行い、PJD 法による HA 粒子の付着・除去現象の遷移について検討・考察を行った。

2. HA 粒子衝突シミュレーション

2・1 解析モデル

人歯エナメル質基板に対する HA 粒子の付着・除去現象を明らかにするため、SPH 法を用いた解析を行った。SPH 法は Lagrange 型メッシュフリーの解析方法であり、大変形問題を扱うことができる。実際の PJD 法は複数粒子による衝突現象であるが、本報では単一粒子が基板に衝突した際に生じる挙動を解析することで、基板への粒子の付着・除去現象について検討を行った。

本研究では、図 1 に示す単一 HA 粒子 (四半球) の人歯エナメル質基板 (XY 平面) への垂直衝突モデルを構築し解析を行った。モデルは XZ 平面および YZ 平面で対称な 1/4 モデルであり、HA 粒子および基板の衝突部分を SPH ソルバー、その外側を Lagrange ソルバーとした。解析条件の詳細は表 1 のとおりである。同表に示すように粒径 (d_p)、衝突速度 (v_p) を変化させ、基板の破碎および衝突した粒子の破碎について検討した。衝突速度は、歯科用 PJD 試作装置による成膜実験結果と粒子画像流速測定法 (Particle Image Velocimetry; 以下 PIV と略記、西華産業製 2D-PIV システムを使用) で測定した速度条件を基に決定した。表 2 に HA および人歯エナメル質の材料モデルに用いた解析定数を示す⁽²⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

Fig.1 Model of the SPH simulations

Table 1 Conditions of the SPH simulations

Substrate	Human enamel
Particle	HA
Particle diameter (d_g) [μm]	3.2, 4.6
Particle velocity (v_g) [m/s]	200, 250, 300
Impact angle [degree]	90
Simulation duration [ns]	50

Table 2 Material properties

	HA	Human enamel
Equation of state	Linear	
Constitutive law	Drucker-Prager model	
Failure model	Spall fracture	
Compressive strength f_c [MPa]	650	384
Tensile strength f_t [MPa]	150	16.15
Elastic modulus [GPa]	118	41.4
Poisson ratio	0.28	0.33
Reference density ρ_0 [g/cm^3]	3.11	2.97
Bulk modulus K [GPa]	88.1	40.59
Shear Modulus [GPa]	46.2	15.56

応力による材料変形と内部エネルギーの関係を定義した状態方程式は線形モデルとした。このモデルにおいて材料の比体積と静水圧応力 p は体積弾性率 K と材料密度 ρ を用いて次の式で表すことができる。

$$p = K \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right) \quad (1)$$

弾性域と塑性域の境界が定義される構成則は Drucker-Prager モデルを使用し、以下のように各材料のモデルを作成した。Drucker-Prager モデルにおける圧力 P と降伏応力 Y の関係を式に表すと以下のとおりである。

$$Y = \min(Y_{\max}, aP + b) \quad (2)$$

式 (2) の傾き a 、切片 b 、最大降伏応力 $Y_{\max}$ は圧縮強度と引張強度から算出する。高速衝突現象を解析するため、ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を考慮に入れた動的な圧縮強度 f_c^d および引張強度 f_t^d を、静的な圧縮強度 f_c MPa、静的な引張強度 f_t MPa から算出して適用する⁽⁹⁾。弾性係数およびポアソン比を一定と仮定した場合、 f_c^d および f_t^d はそれぞれ以下のように表せる。

$$f_c^d = f_c \times (1.021 + 0.05076 \times \log \dot{\epsilon} + 0.02583 \times (\log \dot{\epsilon})^2) \quad (3)$$

$$f_t^d = f_t \times (0.8267 + 0.02987 \times \log \dot{\epsilon} + 0.04379 \times (\log \dot{\epsilon})^2) \quad (4)$$

ここで、 $n \equiv f_c^d / f_t^d$ と定義すると、 Y の傾き a および切片 b は以下の式で表せる⁽¹⁰⁾。

$$a = \frac{3(n-1)}{n+2}, \quad b = \frac{3}{n+2} f_c^d \quad (5)$$

また式 (2) における降伏応力の上限值, Mohr-Coulomb 則においてせん断応力が直応力に依存する関係から最大降伏応力 $Y_{\max}$ を式 (6) で定義する⁽¹⁰⁾.

$$Y_{\max} = \frac{(\sqrt{f_c^d})^3}{2\sqrt{f_t^d}} \quad (6)$$

以上の式を用いて作成した HA および人歯エナメル質の Drucker-Prager モデルを図 2 に示す.

また材料破壊を定義する破壊則にはスポール破壊を用いた. ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ およびスポール破壊の引張強度 P_s の決定は予備実験と数値解析の両者より決定した. まず予備実験として, 平均粒径 27 μm の球形 HA 粒子を粒子速度 100, 150, 200 m/s にて人歯エナメル質に噴射し, 衝突粒子と人歯エナメル質基板表面の観察より破碎状態と破損面積を確認した. 次に数値解析において実験と同一の粒径・粒子速度を用いて解析を行い, 粒子の破碎現象および基板の損傷面積が最も実験と一致するひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ を選定した. また, 図 2 に示したモデル内の張力 (横軸負領域) から HA および人歯エナメル質の引張強度をそれぞれ 3 条件ずつ抽出し, 計 9 条件で解析を行った結果から, 粒子の破碎現象および基板の損傷面積が実験と最も一致する引張強度の値を P_s とした.

以上の手順により求めた各材料の解析定数を表 3 に示す. なお, 人歯エナメル質は小柱構造を有することからその強度にも異方性を有するが, 本解析ではエナメル質の標準的強度を有する等方材料であると仮定して解析を行った⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

Fig. 2 Drager-Pruger model of human enamel and HA

Table 3 Calculated material properties

	HA	Human enamel
Dynamic compressive strength f_c^d [MPa]	1353	1183
Dynamic tensile strength f_t^d [MPa]	387	62.5
Slope a	1.4	2.6
Intercept b	170	739
Maximum yield stress $Y_{\max}$ [MPa]	1265	2573
Tensile limit [MPa]	181	66

2・2 解析結果

人歯エナメル質に対して HA を成膜可能な条件について解析結果より検討する. 成膜の必要条件として i) 基板を破碎させないこと, ii) 粒子が破碎することの 2 点が挙げられる⁽⁶⁾. 図 3 に PJD 法を用いた人歯エナメル質基板への HA 単一粒子の衝突現象を想定した SPH 法の解析結果を示す. 同図は各衝突条件での解析時間 50 ns

後の結果である．同図において緑色が弾性域，青色が塑性域，赤色が破壊した領域を示す．

同図から，まず基板の破碎について検討する． $d_g = 4.6 \mu\text{m}$ では $v_g = 250 \text{ m/s}$, 300 m/s の場合 ((e), (f))，粒子の衝突部から基板の破壊が発生し，クラックが基板内部に拡大していることがわかる．また，速度の増加に伴いクラックが基板内部に進展している様子が確認できる．これらの条件下ではクラックが粒子衝突ごとに発生し，クラック同士が重なることで基板が除去されることが考えられる．一方， $d_g = 4.6 \mu\text{m}$, $v_g = 200 \text{ m/s}$ ，および $d_g = 3.2 \mu\text{m}$ の各衝突速度 ((a)~(d)) では，基板に微小なクラックが確認できるが，(e), (f) のような大規模なクラックを生じさせないことから基板除去はほとんどないと考えられる．

次に粒子の破碎について検討する．本解析では，いずれの条件においても粒子は大きく破碎していたため，付着に十分な運動エネルギーが与えられたと考えられる．SPH 法によるシミュレーションでは粒子の付着まで再現できないことから，本解析では破碎した粒子は基板に付着すると判断し，基板に大規模なクラックが発生した場合には基板が除去され粒子は付着しないと判断した．以上の結果から， $d_g = 4.6 \mu\text{m}$ の場合， $v_g = 200 \text{ m/s}$ で， $d_g = 3.2 \mu\text{m}$ の場合 $v_g = 200 \text{ m/s}$, 250 m/s , 300 m/s で成膜が可能であると予測できる ((a)~(d))．

Fig. 3 Effects of particle diameter and velocity

3. HA 粒子の噴射条件と付着・除去の関係

3・1 人歯研磨面への噴射実験方法

前章で行った粒子衝突シミュレーションの結果を基に人歯エナメル質に対して HA の成膜実験を行い，HA 粒子の付着・除去現象について検証した．図 4 に実験に使用した歯科用 PJD ハンドピースを示す．同装置は歯科用 PJD 用に試作したハンドピースであり，歯科治療用途を踏まえエアを噴射ガスとしている．図 5 に実験装置の写真を示す．ハンドピースを位置決めステージに固定し，研磨した人歯エナメル質平面部に対して平行移動させることにより成膜を行った．ノズルと基板間の距離は 3 mm に設定した．本実験ではハンドピースを図 6 に示す軌跡で移動させた．

人歯エナメル質試験片は図 7 に示すように加工した．まず人歯を卓上型切断機で小片に切断した後，円筒形の試料台に接着した．その後，自動研磨機にて平均粒径 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドスラリーを用いて表面を象牙質が露出しない程度に平坦に研磨した．また図 8 に示すように，研磨面に 2 本のマスキングテープを平行に貼付す

ることで参照面として保護し、2本のテープ内の範囲に粒子を噴射した後に参照面との高さを比較することで付着、あるいは除去が生じていることを確認した。また、非接触3次元形状測定器を用いて噴射面の形状を測定した。

表4に噴射実験の条件を示す。使用したHA粒子は湿式法で合成し、乾燥後、焼成、粉碎をして製造したもので、平均粒径($\bar{d}_g$)は4.65 μm 、3.18 μm の2種である。図9に示した各粒子の粒度分布測定結果から、すべての粒子の粒径が1 μm ~10 μm の粒子であることが確認できる。また、 $\bar{d}_g=3.18 \mu\text{m}$ のHA粒子は粒径が3 μm 付近に、 $\bar{d}_g=4.65 \mu\text{m}$ では粒径が4 μm ~4.5 μm 付近にそれぞれピークを持つことが確認できる。図10に実験に使用したHA粒子(平均粒径 $\bar{d}_g=4.65 \mu\text{m}$)のSEM写真を示す。同図から合成操作により粒径1 μm 程度の粒子が結合した直径数 μm の粒子が確認できる。

粒子速度($\bar{v}_g$)はPIV法により測定した。基板を設置しない状態でノズル先端から1~6 mmの範囲でノズル中心線上の粒子速度の平均値を測定した。この測定結果を用いて、200、250 m/sとなるよう噴射エアの流量を調整した。

Fig. 4 Dental PJD handpiece

Fig. 5 Experimental setup

Fig. 6 Movement locus of the dental PJD handpiece

Fig. 7 Preparation of human enamel sample

Fig. 8 Human enamel sample

Table 4 Conditions of the PJD experiments

Substrate material	Human enamel
Particle material	HA
Measured average particle size ($\overline{d_g}$) [μm]	3.18, 4.65
Temperature [$^{\circ}\text{C}$]	21~24
Air pressure [MPa]	0.9~1.1
Velocity of the particle ($\overline{v_g}$) [m/s]	200, 250
Distance between nozzle and substrate [mm]	5
Process time [s]	30

Fig. 9 Particle size distribution of HA particle

Fig. 10 SEM image of the HA particle ($\overline{d_g}=4.65 \mu\text{m}$)

3・2 実験結果

図 11 に各条件での噴射面の 3 次元形状測定結果および断面測定結果を示す。2 本の点線内の領域が噴射面である。同図より、 $\overline{d_g} = 4.65 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 250 \text{ m/s}$ の噴射条件では基板が深さ $4 \mu\text{m}$ 程度除去されていることがわかる。シミュレーションの結果を踏まえると、これは粒子衝突によりエナメル質基板にクラックが発生したことに起因するものと考えられる。すなわち、基板にクラックが発生する条件下で粒子を噴射することにより、基板内部でクラックが蓄積し、それらが結合することで基板の除去が生じたものと考えられる。

一方 $\overline{d_g} = 4.65 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 200 \text{ m/s}$ 、および $\overline{d_g} = 3.18 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 200, 250 \text{ m/s}$ の条件で噴射を行った場合には基板上に HA 膜が形成された。これは粒子速度と粒径の減少により基板内部へのクラックの発生およびそれに伴う基板の除去が生じず、破碎粒子が基板に結合し HA 粒子の一部が付着したためであると考えられる。また、同図の断面測定結果から、成膜現象が確認できた条件ではいずれも 30 s の噴射で厚さ $10 \mu\text{m}$ 程度の HA 膜が形成されていることがわかる。とくに $\overline{d_g} = 3.18 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 250 \text{ m/s}$ の場合に噴射面が最も平滑になっていることがわかる。このことから、本実験の条件内では $\overline{d_g} = 3.18 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 250 \text{ m/s}$ が最適条件であるといえる。

なお、本実験では粒径に幅がある粒子を使用しているため、一部で除去、一部で付着が生じると考えられるが、噴射面全体で生じる現象に対しては粒度分布のピークを示す粒径の粒子が影響を及ぼすものと考えられる。

以上の結果は、本研究で行った SPH 法による粒子衝突シミュレーションにより、PJD 法における人歯エナメル質への HA の成膜現象を予測可能なことを示すものであり、HA 厚膜を形成するための条件選定に有効であることを示すものである。

Fig. 11 3D-shape and cross-sectional profile of blasted human enamels

4. 結 言

SPH 法による粒子衝突シミュレーションおよび噴射実験を行い、人歯エナメル質基板への PJD 法による HA の成膜可能な条件を検討した。結果を以下に示す。

- (1) 粒子衝突シミュレーションの結果、 $d_g = 4.6 \mu\text{m}$ では $v_g = 200 \text{ m/s}$ 、 $d_g = 3.2 \mu\text{m}$ では $v_g = 200 \sim 300 \text{ m/s}$ の条件で HA 膜が成膜可能であると予測できる。
- (2) 実験の結果、 $\overline{d_g} = 4.65 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 250 \text{ m/s}$ では基板が除去された。 $\overline{d_g} = 4.65 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 200 \text{ m/s}$ 、および $\overline{d_g} = 3.18 \mu\text{m}$ 、 $\overline{v_g} = 200, 250 \text{ m/s}$ の場合、HA 膜が成膜された。

謝 辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構、平成 21 年度研究成果最適展開支援事業、実用化挑戦タイプ中小・ベンチャー開発 (A-STEP)「ハイドロキシアパタイト膜形成による革新的歯科治療法」の助成金で遂行された。多大なご協力を賜った同機構に感謝の意を表する。

文 献

- (1) 石川邦夫, “歯科材料の現状と問題点”, 材料と環境, Vol. 51, No. 8 (2002), pp. 331-340.
- (2) 青木秀希, 驚異の生体物質アパタイト, (1999), 医歯薬出版株式会社.
- (3) Akatsuka, R., Sasaki, K., Zahmaty Sepasy, M. S., Noji, M., Anada, T., Suzuki, O., Kuriyagawa, T., “Characteristics of hydroxyapatite film formed on human enamel with the powder jet deposition technique”, *Journal of Biomedical Material Research, Part B* (2011), pp. 210-216.
- (4) Yoshihara, N., Kuriyagawa, T., Yasutomi, Y., Ogawa, K., “Powder Jet Deposition of Ceramic Films”, *Proceedings of the 3rd International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century* (2005), pp. 833-838.
- (5) 水谷公一, 澁谷寿彦, ZAHMATY SEPASY Mohammad Saeed, 吉原信人, 閻紀旺, 厨川常元, “微粒子衝突現象の数値解析 (パウダージェットデポジション法によるセラミックス膜創成に関する研究)”, 2008 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (2008), pp. 277-278.
- (6) 西川智弘, 水谷公一, 周天豊, 閻紀旺, 厨川常元, “パウダージェット加工における加工メカニズム”, 砥粒加工学会誌, Vol. 56, No. 3 (2011), pp.179-183.
- (7) 田上順次, 千田彰, 奈良陽一郎, 桃井保子, 保存修復学 21, 第 3 版 (2006), 永末書店.
- (8) 後藤隆泰, 若松宣一, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 足立正徳, 林憲司, 幸田起英, 土井豊, 森脇豊, “直方体共振法によるハイドロキシアパタイトセラミックスの弾性率の測定”, 歯科材料・機械, Vol. 12, No. 6 (1993), pp. 743-750.
- (9) 山口弘, 藤本一男, 野村設郎, “鉄筋コンクリートの衝撃応答に及ぼすひずみ速度効果”, 日本建築学会構造系論文報告集, No.406 (1989), pp. 25-39.
- (10) 石原研而, 土質力学, 第 2 版 (2001), p.155, 丸善.
- (11) 西村文夫, 岡崎邦夫, 中村英雄, 野本直, “人歯エナメル質と象牙質の圧縮特性”, 歯科材料・器械, Vol. 5, No. 1 (1986), pp. 71-77.
- (12) 岡崎邦夫, 西村文夫, 野本直, “人歯エナメル質の引張強さ”, 歯科材料・器械 Vol. 6, No. 4 (1987), pp. 465-471.