

機関番号：32650

研究種目：若手研究（B）

研究期間：平成 20 年度～平成 22 年度

課題番号：20719478

研究課題名（和文） 口腔内をシミュレートしたチタン合金の耐食性評価方法の確立

研究課題名（英文） Development of corrosion evaluation of titanium alloys in simulated oral environment

研究代表者

武本 真治（Shinji Takemoto）

東京歯科大学・歯学部・講師

研究者番号：703666178

研究成果の概要（和文）：

本研究は口腔内環境での歯科用合金の耐変色性および耐食性を評価する方法を確立することを目的として、チタン合金の変色や腐食の原因物質とされる過酸化水素やフッ化物による変色度を口腔内タンパク質の影響を考慮し、総合的に解析を行った。

タンパク質は溶液中に存在、チタン表面への吸着によって、チタン合金の変色や腐食を遅延させることが明らかとなった。また、クロムを含むチタン合金は他のチタン合金と比較して、過酸化水素やフッ化物に対して耐食性が優れることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

As the objective of this study was built up to evaluation system of corrosion resistance for dental alloys in oral environments, the influence of proteins in oral environment on resistance of corrosion to fluoride and hydrogen peroxide was systematically discussed. The results indicated that protein in solution and on titanium surface gave titanium alloys to be delayed the discoloration and corrosion. Also, titanium alloys containing chromium had better resistance of corrosion to fluoride and peroxide than other titanium alloys.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
20 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
21 年度	900,000	270,000	1,170,000
22 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・歯科医用工学・再生歯学

キーワード：

- |              |           |           |          |
|--------------|-----------|-----------|----------|
| (1) チタン      | (2) チタン合金 | (3) 義歯洗浄剤 | (4) 防食   |
| (5) シミュレーション | (6) 電気化学  | (7) 溶出試験  | (8) 表面分析 |

## 1. 研究開始当初の背景

歯科臨床において純チタンやチタン合金製修復物や補綴装置は、アレルギー反応を起こしにくく、生体環境下で耐食性や親和性に優れている材料として使用されている。しか

し、それらのチタン製補綴物の普及と相俟って、一部のチタン合金製インプラントが腐食をともなって破折した症例やクラウンが著しく摩耗した症例、チタン合金製義歯床が黒変した症例も散見されている。チタン合金の

変色や腐食の原因物質としては、齶蝕予防剤中のフッ化物や炎症性細胞から放出された過酸化水素、義歯洗浄剤中の過酸化水素などが挙げられる。つまり、口腔内で使用するチタン合金にはフッ化物や過酸化水素に対して変色し、耐食性が低下することを示している。

ISO や JIS 規格には歯科金属材料を対象とした変色および腐食試験が定められており、市販されている純チタンやチタン合金はこれらの規格に則って試験され規格値を満たしている。しかし、規格値を満たしているチタン合金でも上記のように変色や腐食などの事例が報告され、その評価方法の妥当性は検討の余地がある。元来、ISO や JIS 規格の腐食、変色試験は金合金や銀合金を対象として考案されており、インプラントや補綴物に使用される材料として普及している純チタンおよびチタン合金の変色性や耐食性を評価する新たな方法が必要と考える。

一方、口腔内での修復物や補綴装置の耐食性を議論する際には、しばしば人工唾液が用いられている。人工唾液は溶液中の無機イオン濃度は唾液組成に近いが、その他に含まれるタンパク質やアミノ酸といった有機物質までは模倣されていない。近年、研究代表者らはフッ化物とアルブミンを含む溶液中での純チタンの耐食性について、アルブミンは純チタンのフッ化物による腐食を遅延させることを示唆した。つまり、フッ化物によるチタン合金の腐食メカニズムには、タンパク質や口腔内の無機成分の関与することを考慮する必要があると考える。

一方で、研究代表者らは7種類のチタン合金および試作チタン合金の微量の過酸化水素を含む生理食塩水中での変色試験を行い、チタンに合金化する元素によって耐変色性が異なることを発見した。さらに興味深いことに、そのチタン合金は周囲環境 (pH など) によって、合金からの金属元素溶出量が大きく異なることを見いだした。

上記のことから考えると、歯科用合金としてのチタン合金の耐変色性および耐食性を口腔内をシミュレートした環境で評価する方法を確立するためには、変色や腐食の原因物質による変色度や金属元素溶出量のみならず、口腔内タンパク質の影響を考慮して総合的に解析する必要がある。また、フッ化物や過酸化水素によって変色または腐食したチタン合金を種々の表面分析手法を用いて分析することや、チタン表面へのタンパク質の吸着・脱着と酸化による不動態被膜生成過程を電気化学的水晶振動子微小天秤法 (EQCA) により調べることによって、合金元素やその添加量に依存した変色および腐食のメカニズムが明らかにされ、口腔内で変色や腐食に耐える新規チタン合金創製のための設計指針の提案も可能となる。

## 2. 研究の目的

ISO10271 (2001) や JIS T6002 (2005) に歯科用合金の耐食性に関する検討方法は、電気化学的手法、静的または動的浸漬試験による溶出試験に規定されている。しかし、それらの耐食性試験に用いられている溶液は乳酸酸性生理食塩水であり、大抵のチタン合金は優れた耐食性を示す。しかし、純チタンやその合金は口腔環境下で過酸化水素やフッ化物によって変色および腐食が引き起こされる。したがって、新規チタン合金を開発する際には過酸化水素やフッ化物に対する耐変色性、耐食性を評価する方法を確立する必要があると考える。

本研究では、市販のチタン合金や試作チタン合金のフッ化物による純チタンの腐食や過酸化水素による変色や電気化学的手法による耐食性の評価を重ね、チタン合金の変色および腐食に関するデータを集積化することで以下のことを検討する。

1. フッ化物および過酸化水素によるチタン合金の変色におよぼす添加される合金元素およびその添加量の検討
2. 口腔内を想定したフッ化物、過酸化水素および口腔内タンパク質が存在する溶液中での電気化学的腐食挙動の検討
3. 口腔内でのチタンおよびチタン合金のフッ化物および過酸化水素による変色および腐食メカニズムの検討

## 3. 研究の方法

チタンに添加されている元素による変色過程への影響を明らかにするために、市販の純チタンおよびチタン合金、試作チタン合金を、pH 環境の異なる過酸化水素を含む生理食塩水に浸漬し、その色彩を系統的に調べ、色差を算出する。また、浸漬した溶液中の溶出金属元素濃度も調べ、最終的に合金に添加している添加元素やその量と変色または腐食との関係を調べた。フッ化物や過酸化水素に対して変色および腐食が少ない Ti-Cr 合金を作製してその添加量と変色および腐食との関係を

- 1) フッ化物含有または過酸化水素含有溶液中でのチタン合金の変色試験

試料として、Ti、Ti-6Al-4V 合金、Ti-6Al-7Nb 合金および試作 Ti-20Cr 合金を用いて、種々の過酸化水素およびフッ化物の濃度、pH を変えた生理食塩水中での静的浸漬試験を行い、その色彩および色差を調べた。

純チタンおよびチタン合金を浸漬した後の溶液中の金属元素濃度は、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置を用いた。

- 2) フッ化物含有溶液に浸漬したチタン合金の表面分析

変色または腐食したチタン合金の表面分析は、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線光電

子分光分析 (XPS) およびオージェ電子分光分析 (AES) 装置により行った。

#### 4. 研究成果

(1) フッ化物による純チタンの腐食に及ぼすアルブミンの影響

試料として、純チタンとアルブミン溶液に4時間浸漬した純チタンとし、0.2% NaF を含む溶液と0.2% NaF と0.1% アルブミンを含む溶液を準備した。表1に試料コードとそれぞれの試料と溶液の組み合わせを示す。

表1 試料と溶液

Code	Substrate	Solution
NAF	Ti	0.2% NaF
AFS	Ti	0.2% NaF + 0.1% Albumin
CAF	Albumin-coated Ti	0.2% NaF

これらの試料を 37°C に保持した恒温槽中で24時間まで浸漬し、溶液に溶出したチタン濃度および pH を調べた (図1)。NAF と比較して、AFS では溶液に溶出したチタン濃度は浸漬6時間までは有意に小さかった。さらに、アルブミンをコーティングした純チタンからもその溶出量(CAF)は有意に小さかった。一方で、pH はチタンの溶出とともにわずかに上昇したが、溶液中にアルブミンが存在する場合 (AFS) は、その上昇はアルブミンが存在しない環境 (NAF) より緩やかだった。また、アルブミンをコーティングした純チタン (CAF) での pH 上昇は、アルブミンをコーティングしていない純チタンのそれ (NAF) より小さかった。

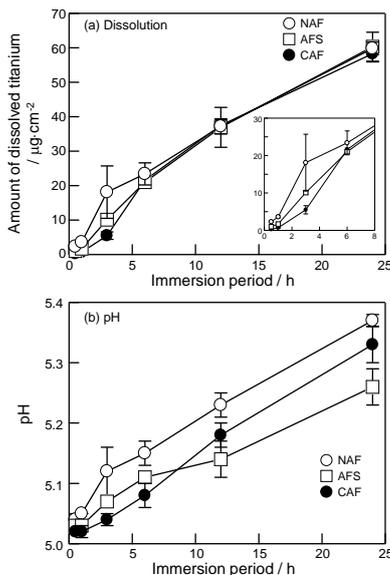


図1 各種溶液中へのチタン溶出量と pH の経時変化

したがって、フッ化物とアルブミンが溶液中に存在すると、フッ化物によるチタンの腐食を遅延させる。また、チタン表面に吸着していても、フッ化物によるチタンの腐食を遅延させることが明らかになった。しかし、アルブミンのようなタンパク質が存在してもフッ化物によるチタンの耐食性を向上させるにはなかった。

(2) Ti-Cr 系合金のフッ化物に対する耐食性

チタンにクロムを5、10、15または20mass% 添加した合金を作製し、0.2% フッ化物溶液中への溶出試験により耐食性を評価した。その結果、クロム含有量が増加するにしたがって、総溶出量は減少した (図2)。またその溶出の大部分はチタンであり、クロムの溶出はわずかであった。

X線光電子分光分析によりフッ化物を含む生理食塩水に浸漬前と浸漬後の表面を分析すると、その表面のクロム割合 ( $[Cr]/([Ti] + [Cr])$ ) は、合金中のクロム含有量の増加に伴って大きくなった。また、フッ化物溶液に浸漬前の合金と比較しても明らかに大きな値を示した (図3)。

上記のことより、Ti-Cr 合金は合金中のクロム含有量が増加するにしたがって、フッ化物に対して不動態中のチタンが溶出し、クロムリッチな不動態が生成していると考えられる。

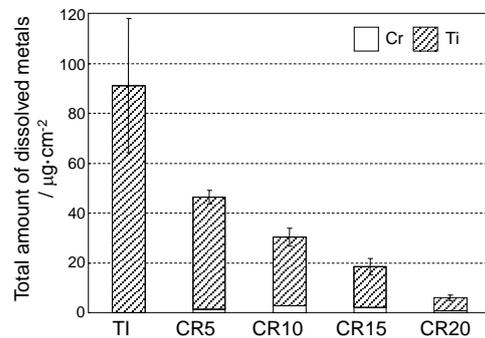


図2 Ti-Cr 合金から0.2%NaFを含有する生理食塩水に溶出した金属元素濃度

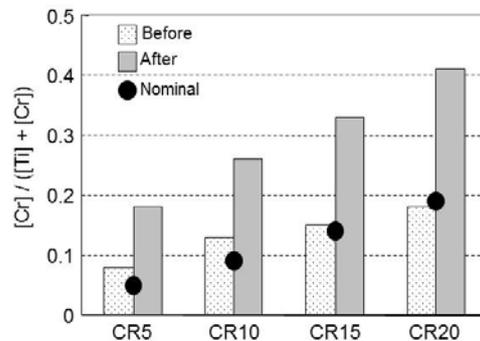


図3 Ti-Cr 合金から0.2%NaFを含有する生理食塩水に溶出した金属元素濃度

(3) フッ化物と過酸化物を含む酸性溶液中での耐食性

チタンおよびその合金を腐食させる物質としてフッ化物および過酸化物を含む酸性溶液中での電気化学的腐食挙動を調べた(図4)。生理食塩水(CONT)中での不動電位保持電流密度(約0~0.7V)は約 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であるのに対して、フッ化物を含む溶液(NAF)中では約 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、過酸化物(HP)溶液中では約 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。つまり、生理食塩水中でのチタンの耐食性と比較してフッ化物溶液中では酸化反応と還元反応が激しく起こって、溶解と析出を繰り返している。一方、過酸化物溶液中では、フッ化物溶液中ほどではないが安定した不動電位被膜が形成していると考えられる。

図5に種々の溶液に浸漬した純チタン表面のTi2pおよびO1s XPSスペクトルを示す。Ti2pXPSスペクトルからはいずれも主としてTi4+が確認されることから、チタン表面には不動電位被膜が形成していると考えられる。さらに、CONTとNAFに浸漬した表面からは鏡面研磨した試料と同様に金属状態(Ti<sup>0</sup>)が検出されていることから、薄い酸化膜であると考えられる。O1sスペクトルからはNAFに浸漬した試料ではOHおよびH<sub>2</sub>Oに帰属される高エネルギー側にショルダーが認められることから表面は水和していると考えられる。

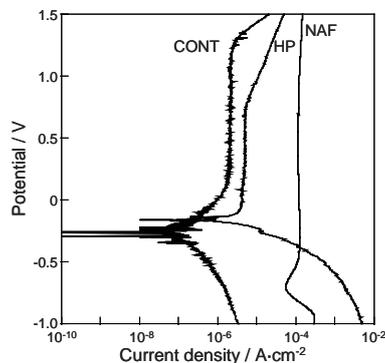


図4 各種溶液中での純チタンの動電位分極曲線

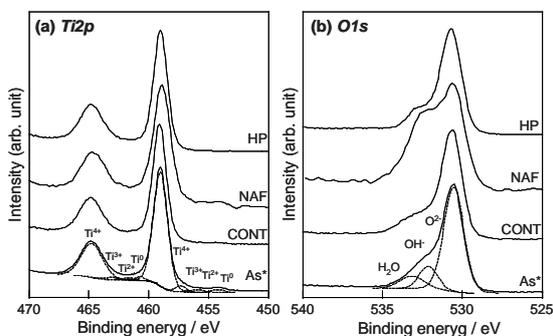


図5 各種溶液中に浸漬した純チタンのTi2pおよびO1s XPSスペクトル

(4) 過酸化物を含むアルカリ性溶液中での純チタンおよびチタン合金の耐変色性

種々の過酸化物濃度を含むアルカリ性溶液に純チタンを浸漬し、アルカリ性溶液中での耐変色性を検討した(図6および7)。浸漬時間が10分ではいずれの濃度においても変色程度はわずかであったが、浸漬時間が30分および60分と長くなるにしたがって変色程度を示す色差( $\Delta E^*ab$ )は大きくなった。一方、過酸化物濃度が高くなるにしたがって変色の進行は早く、短時間で変色していた。

図8に純チタン(TI)、Ti-6Al-4V合金(TAV)、Ti-6Al-7Nb合金(TNB)および詩作Ti-20Cr(TCR)合金を種々の過酸化物濃度のアルカリ性溶液に60分間浸漬した際の色差( $\Delta E^*ab$ )を示す。溶液中の過酸化物濃度が高くなるにしたがって、TI、TAVおよびTNBでは $\Delta E^*ab$ が高くなった。一方で、TCRは過酸化物濃度に依存することなく、変色程度も小さかった。図9にオージェ電子分光分析(AES)により算出した酸化物の厚みを示す。過酸化物を含まない溶液に浸漬したいずれのチタン合金もその酸化物の厚みは10nm以下であった。過酸化物を含む溶液に浸漬したTI、TAVおよびTNBでは、その厚みは増加した。特にTAVおよびTNBでは200nm以上であった。一方、TCRでは過酸化物を含む溶液に浸漬してもその酸化物の厚みは約10nmであった。

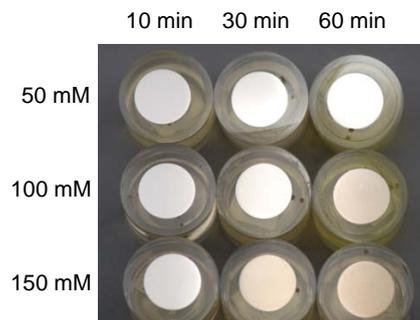


図6 各種過酸化物濃度の溶液に10、30および60分間浸漬した純チタンの外観

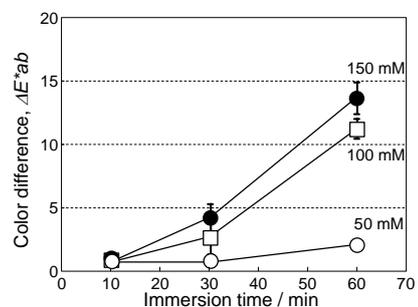


図7 各種過酸化物濃度の溶液に10、30および60分間浸漬した純チタンの色差( $\Delta E^*ab$ )

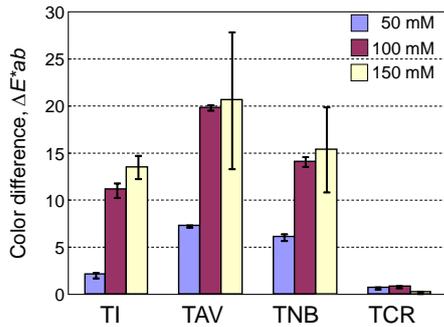


図 8 各種過酸化水素を含むアルカリ性溶液に種々のチタン合金を 60 分間浸漬した際の色差 ( $\Delta E^*ab$ )

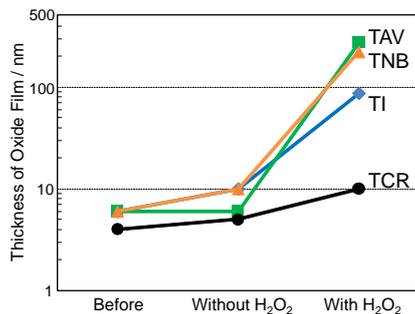


図 9 過酸化水素の含有の有無によるアルカリ性溶液に浸漬したチタン合金表面の酸化物の厚み

#### (5) まとめ

①口腔内をシミュレートした環境での歯科用合金の耐食性を評価するためには、唾液タンパク質の試料表面への吸着や溶液中に溶解した際の緩衝作用は考慮する必要がある。その効果としては、フッ化物や過酸化水素によるチタン合金の腐食速度を遅延させることが明らかとなった。

②チタン合金の中で、Ti-Cr 合金はクロムの含有量が増加するにしたがって、フッ化物に対して優れた耐食性を示した。したがって、合金の組成によってフッ化物に対するチタン合金の耐食性は異なることが明らかになった。

③過酸化水素に対してのチタン合金の耐食性は、その濃度、浸漬時間によってチタン合金の変色が進行することが明らかになった。したがって、耐食性試験を行う場合には過酸化水素の濃度や浸漬時間を考慮する必要がある。

④チタン合金の組成によって過酸化水素による耐変色性は異なることが明らかになった。その変色の原因は酸化物の厚みが関与していることが明らかになった。

#### 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 13 件)

1. M. Hattori, S. Takemoto, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Effect of chromium content on mechanical properties of casting Ti-Cr alloy. *Dental Materials Journal* 2010; **29**: 570-574.
2. M. Hattori, S. Takemoto, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Effect of chromium content on mechanical properties of casting Ti-Cr alloy. *Dental Materials Journal* 2010; **29**: 570-574.
3. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, K. Asami, Y. Oda. Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride. *Dental Materials* 2009; **25**: 467-472.
4. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Surface oxide film formation on titanium alloys immersed in acidic saline solutions containing hydrogen peroxide. *Bioceramics* 22 2009; **22**: 779-782.
5. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Influence of hydrogen peroxide in acidulated solution on formation of oxide films on titanium alloys. *Archives of BioCeramics Research* 2009; **9**: 167-170.
6. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Suppression of Fluoride-Induced Corrosion of Titanium by Albumin in Oral Modified Environment. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2008; **87B**: 475-481.

その他 : 7件

[学会発表] (計 35 件)

1. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Discoloration of titanium alloys in denture cleaner. 88<sup>th</sup> general session & exhibition of the IADR. Jul 13-17, 2010. Barcelona, Spain
2. Y. Oda, S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada. EIS measurement of titanium in peroxide- and fluoride-containing solutions. 88<sup>th</sup> general session & exhibition of the IADR. Jul 13-17, 2010. Barcelona, Spain
3. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Influence of peroxide-containing alkaline solution on

- corrosion of titanium alloys. 87<sup>th</sup> general session & exhibition of the IADR/AADR/CADR. Apr 1-4, 2009. Miami, USA.
4. Y. Oda, S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada. EQCA analysis of titanium corrosion in peroxide- and fluoride-containing solutions. 87<sup>th</sup> general session & exhibition of the IADR/AADR/CADR. Apr 1-4, 2009. Miami, USA.
  5. M. Hattori, Takemoto, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Fatigue properties of fiber-reinforced post and resin core build-up materials. 87<sup>th</sup> general session & exhibition of the IADR/AADR/CADR. Apr 1-4, 2009. Miami, USA.
  6. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Surface oxide film formation on titanium alloys immersed in acidic saline solutions containing hydrogen peroxide. 22<sup>nd</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine. Oct 26-29, 2009. Daegu, Public of Korea.
  7. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Influence of hydrogen peroxide in acidulated solution on formation of oxide films on titanium alloys. 9<sup>th</sup> Asian BioCeramics Symposium. Dec 8-11, 2009. Nagoya, Japan.
  8. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Surface reaction of titanium oxide film to fluoride and hydrogen peroxide in simulated oral environment. 21<sup>st</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine. Oct 22-24, 2008. Buzios, Rio de Janeiro, Brazil
  9. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda. Corrosion behavior of dental alloys in gargle solutions. The 4<sup>th</sup> Sino-Japan Conference on Stomatology. Sep 28-29, 2008. Xi'an, China.

その他： 26件

[その他]  
ホームページ等  
IRUCA@TDC  
<http://ir.tdc.ac.jp/irucan/>

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

武本真治 (Shinji Takemoto)  
研究者番号：703666178

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

小田 豊 (Yutaka Oda)  
研究者番号：00085838

服部雅之 (Masayuki Hattori)  
研究者番号：10307390