

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K09942

研究課題名（和文）チタン合金の電解処理による表面改質の歯科補綴装置への応用

研究課題名（英文）Surface modification of titanium alloys by electrolytic treatment for the application in dental prostheses

研究代表者

米山 隆之（YONEYAMA, Takayuki）

日本大学・歯学部・教授

研究者番号：00220773

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：高強度チタン合金に電解処理を行うことによる耐食性、表面組成、接着性への影響を検討した。その結果、Ti-6Al-4V合金およびTi-6Al-7Nb合金の電解処理によって腐食電位が上昇するとともに、不動態保持電流密度が低下し、耐食性の向上が認められた。また、Ti-6Al-4V合金およびTi-6Al-7Nb合金の表面分析の結果、電解処理によってTi⁴⁺の組成が増加しており、表面における酸化の促進が認められた。Ti-15Mo-5Zr-3Al合金の接着耐久性は、MDPを含有するプライマーを使用した場合に純チタンよりも高かった。純チタンの接着強さは、電解処理によってわずかに低下した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超弾性が歯科応用されているNi-Ti合金に一定の電解処理を施すことによって、生体安全性の高い表面改質層が形成されることを報告した。本研究では、この電解処理が高強度チタン合金の表面改質に及ぼす影響について、新しい知見を得た。すなわち、電解処理によってTi-6Al-4V合金およびTi-6Al-7Nb合金の表面における酸化が促進され、耐食性が改善された。また、Ti-15Mo-5Zr-3Al合金の接着に有効な表面処理条件が明らかになり、新しい歯科補綴装置への応用可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research was to investigate the influence of an electrolytic treatment on corrosion resistance, surface composition and bonding strength of high strength titanium alloys for dental prostheses application. As a result, increased open circuit potential and decreased passivation current density were found after the electrolytic treatment of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys. The Ti⁴⁺ concentration on the surface of the alloys increased by the electrolytic treatment. The bonding durability of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy was higher than pure titanium, however, the bonding strength of pure titanium decreased by the electrolytic treatment.

研究分野：歯科理工学

キーワード：チタン合金 表面改質 歯科補綴装置 耐食性 接着性

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) チタンは生体適合性に優れ、生体用金属材料として広く医科、歯科の領域で臨床応用されている。しかし、純金属としてのチタンは力学的強度が高くないため、歯科インプラント、可撤性義歯、骨接合用ミニプレートなど、一部の適応に應用が限定されている。この力学的強度不足による適応の狭小を補うため、高強度チタン合金である Ti-6Al-4V 合金の導入に続き、より安全性の高い Ti-6Al-7Nb 合金が開発され、歯科鑄造用合金としても臨床應用されるようになった。他方、整形外科用のインプラント材として、骨の弾性率に近い型低弾性率チタン合金の開発も進められており、ISO 規格初の生体用型チタン合金として、日本から提案された Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金が国際規格化されている。このように、より高度な臨床的ニーズに適合するような力学的特性を發揮するチタン合金の開発により、新しい歯科補綴装置への應用も可能になっているが、生体安全性という点に関しては純チタンが最も優れているのが現状である。

(2) 研究代表者らのグループでは、ニッケルチタン合金表面に存在する酸化皮膜の構造を特殊な電解処理によって改質し、より安定なチタンの酸化被膜を形成することに成功している。また、チタン合金の歯科鑄造に関しては、Ti-6Al-7Nb 合金の歯科鑄造用合金としての実用化に向けた研究を進めるとともに、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の歯科鑄造への應用に関する先駆的な研究も推進してきている。

2. 研究の目的

研究代表者らのグループでは、チタン合金に一定の電解処理を行うことにより、生体安全性の高い合金表面改質層の創製に成功している。また、高強度チタン合金である Ti-6Al-7Nb 合金および Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金による歯科補綴装置の実用化に向けた研究を進めている。そこで本研究では、この表面改質技術と鑄造用チタン合金の研究成果を發展的に統合させることによって、チタン合金製歯科補綴装置の生体安全性向上とともに、レジンとの接着性に及ぼす影響に関して検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) チタン合金試料の作製：生体用チタン合金である Ti-6Al-4V 合金、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金について、電解処理、耐食性試験、表面分析試験、接着性試験のために適切な試料形状を検討し、機械加工で作製した。試料の表面状態による試験結果への影響を最小限にするため、仕上げは可能な限り均一な性状とし、各試験結果のフィードバックによる条件の確認を実施した。なお、コントロールとしては純チタンを使用した。

(2) チタン合金の電解処理条件：チタン合金の表面改質方法については、既に良好な結果が得られている電解処理の方法に基づいて電解液および電解条件の設定を行った。2 組成のチタン合金 + コントロールの 3 種類の試料について表面改質処理を実施し、表面改質チタン合金試料を作製した。

(3) 電解処理チタン合金の耐食性評価：チタン合金試料について 0.9% 生理食塩水中でのアノード分極試験を実施し、腐食電位、不動態保持電流密度を基準に耐食性を評価した。さらに、電解処理を施したチタン合金試料について同様の方法で耐食性を評価し、表面改質による耐食性の改善の程度を比較評価した。測定表面の条件は #1,500 に設定した。

(4) 電解処理チタン合金試料の表面分析：チタン合金試料の表面組成を XPS によって分析し、電解処理による変化を評価した。

(5) 高強度チタン合金の接着耐久性評価：Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金とチタンについて、各種プライマーを使用し、接着強さおよび温熱負荷 20,000 回の接着耐久性を評価した。

(6) 電解処理チタンの接着性評価：チタン試料について電解処理による接着強さの変化を評価した。

4. 研究成果

(1) チタン合金試料の作製：高強度生体用チタン合金である Ti-6Al-4V 合金、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびチタンについて、各種試験に適切な試料形状を検討した結果、直径 10 mm の円板状とし、機械加工によって作製した。

(2) チタン合金の電解処理条件：Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-6Al-4V 合金およびチタンの電解処理方法は、電解液：水 57.2% + グリセリン 35.7% + 乳酸 7.1%、対極：純チタン、作用極 - 対極間距離：

35 mm、電解電圧：50 V の条件に設定した。

(3) 電解処理チタン合金の耐食性評価：各試料をアセトン、イソプロパノール、超純水の順に各 5 分間超音波洗浄した後、0.9%生理食塩水中でアノード分極試験を実施した。試料の浸漬から 5 分後に自然電極電位測定を開始し、5 分間経過時点での電位を腐食電位とした。続いて、アノード側へ 1 mV/s の速度で 2.5 V までアノード分極を行った。その結果、腐食電位は、Ti-6Al-7Nb 合金では未処理：-0.15 V、電解処理：0.06 V で、Ti-6Al-4V 合金も未処理：-0.04 V、電解処理：0.37 V と電解処理によって上昇していた。対照の純チタンでは、未処理：-0.16 V、電解処理：0.04 V であった。次に、不動態保持電流密度（電流 - 電位曲線の電位 1.0 V における電流密度と規定）は、Ti-6Al-7Nb 合金では未処理：6.5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電解処理：0.36 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、Ti-6Al-4V 合金も未処理：5.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電解処理：0.39 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と電解処理によって低下した。純チタンでは、未処理：8.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電解処理：1.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。したがって、本研究における電解処理によってチタン合金の耐食性の向上が認められた。

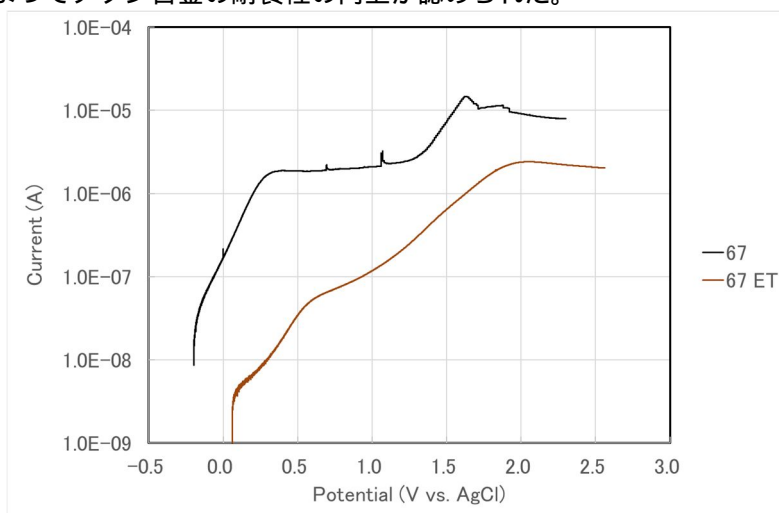


図 1 Ti-6Al-7Nb 合金の電解処理によるアノード分極曲線の変化

(4) 電解処理チタン合金試料の表面分析：各試料の表面組成について XPS で分析した結果、Ti-6Al-7Nb 合金の Ti 2p_{3/2} における Ti⁴⁺ の割合は、未処理：51%、電解処理：82%、Ti-6Al-4V 合金についてはそれぞれ 57%、82%であり、本研究における電解処理によってチタン合金表面における酸化の促進が認められた。

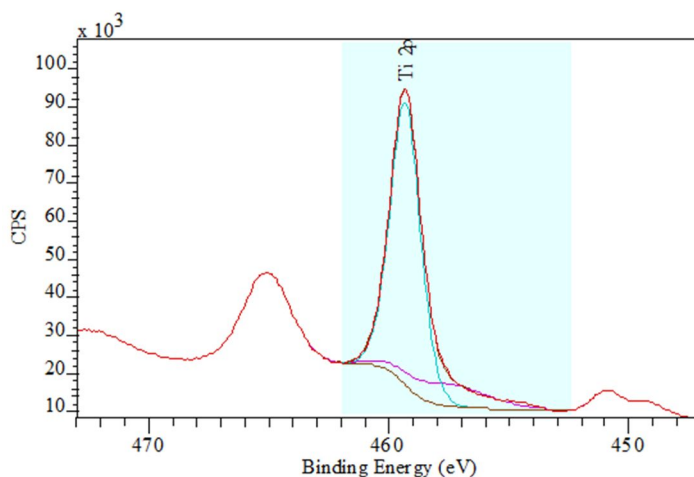


図 2 電解処理した Ti-6Al-7Nb 合金表面の XPS による Ti ピーク強度

(5) 高強度チタン合金の接着耐久性評価：MDP を含有するプライマーを使用してレジンとの接着耐久性（温熱負荷 20,000 回）を測定したところ、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金では 19.5 MPa であり、純チタンでの 14.4 MPa より大きかった。

(6) 電解処理チタンの接着性評価：接着強さに与える電解処理の影響としては、純チタンで未処理：31.2 MPa、電解処理：25.4 MPa であった。

以上のことから、高強度チタン合金に電解処理を応用することにより、耐食性に優れた歯科補綴装置の製作が可能であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 WADA Takeshi、KOIZUMI Hiroyasu、HIRABA Haruto、HANAWA Takao、MATSUMURA Hideo、YONEYAMA Takayuki	4. 巻 42
2. 論文標題 Effect of luting system with acidic primers on the durability of bonds with Ti-15Mo-5Zr-3Al titanium alloy and its component metals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 418 ~ 425
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4012/dmj.2022-184	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	埴 隆夫 (Hanawa Takao) (90142736)	東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・教授 (12602)	
研究分担者	小泉 寛恭 (Koizumi Hiroyasu) (20339229)	日本大学・歯学部・准教授 (32665)	
研究分担者	陳 鵬 (Chen Peng) (70708388)	東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・助教 (12602)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------