

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 15 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24592969

研究課題名(和文)チタン合金の電解処理が補綴装置用複合体の耐食性および耐破折性に及ぼす効果

研究課題名(英文)Effect of electrolytic treatment of titanium alloys on the corrosion resistance and the fracture resistance of combined specimens for 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) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：生体インプラント用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。そこで、この表面改質技術を前装材と複合化した審美的歯科補綴装置に応用するため、接合条件と耐食性、耐破折性について検討した。その結果、Ti-6Al-7Nb合金の耐食性は、表面改質処理によって著しい改善が認められた。また、耐破折性に関する評価では、最大曲げ強さはチオウラシル系モノマーMTU-6を含有するプライマーで有意に高くなり、エネルギーおよびたわみ量も上昇した。しかし、剛性はリン酸エステル系モノマーを含有するプライマーで有意に高い値を示し、力学的特性に及ぼす影響に差異が認められた。

研究成果の概要(英文)：It was found that an electrolytic treatment on titanium alloys was effective to improve the corrosion resistance. The purpose of this research was to investigate the effect of the surface treatment conditions on the corrosion resistance and the fracture resistance of the titanium alloy specimens combined with indirect composite materials for esthetic dental prostheses. As a result, corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy was markedly improved by this electrolytic treatment, and the maximum bending strength of the combined specimens increased when treated with the primer including thiouracil type monomers. Fracture energy and deflection were also high for this condition, however, stiffness of the specimens increased when treated with an organophosphate type monomers, which suggested that the influence on the mechanical properties was varied with the treatment conditions.

研究分野：歯科理工学

キーワード：歯学 生体材料 チタン合金 表面・界面物性 複合材料・物性

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るようになってきているが、純金属としてのチタンは力学的強度が十分に高くないため、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 응용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、+型高強度チタン合金のTi-6Al-4V合金が導入され、さらに、より安全性の高いTi-6Al-7Nb合金が開発され、臨床応用されるようになってきている。しかし、生体安全性という点に関しては、チタン合金よりも純チタンの方が優れている。

(2) 研究代表者らのグループでは、生体用チタン合金表面に存在する酸化皮膜の構造を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よって耐食性、生体安全性を向上させる研究を推進した。その結果、超弾性Ti-Ni合金の耐食性向上に成功し、平成21~23年度の科学研究費補助金による研究で、この電解処理技術が生体インプラント用+型高強度チタン合金の生体安全性向上にも有効であることが明らかになっている。

2. 研究の目的

チタン合金は優れた生体適合性と機械的特性を有するため、インプラント材料だけでなく歯科補綴装置用材料としても応用が拡大している。研究代表者らのグループでは、生体インプラント用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。そこで本研究では、この表面改質技術を基盤とし、広く歯科臨床で応用可能な新技術の開発を目指すこととした。近年の歯科補綴装置では審美性が重要な因子となっている状況を鑑み、前装材との複合化を前提条件とし、CAD/CAMによる最新の審美性歯科補綴装置にも広く適用するため、電解処理によるチタン合金の表面改質の効果について、耐食性の向上による生体安全性とともに、前装材との複合化における補綴装置の耐破折性に関する検討を行うことを目的とする。

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-7Nb合金について、耐食性試験、前装材との接合試験、複合体の耐破折性試験および耐食性試験のために適切な試料形状を検討し、機械加工で作製する。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する。なお、コントロールとしてはグレード4の純チタンを使用する。
(2) チタン合金試料の表面改質：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にターゲットを絞り、電解液および電解条件の設定を行う。2種類のチタン合金試料について処理条件を変化させ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する。

(3) 表面改質チタン合金試料の耐食性評価：まず、2種類の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によって耐食性を検討し、腐食電位、孔食電位、不動態安定性を基準に評価する。さらに、表面改質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する。

(4) チタン合金試料の耐破折性評価：2種類のチタン合金試料を作製し、万能材料試験機を用いてISO 6872に準じた曲げ試験を実施する。曲げ応力に対する剛性、破壊における応力、たわみ、様式などによって、耐破折性ならびに力学的信頼性を評価する。

(5) チタン合金 - 前装材複合体試料の耐破折性評価：2種類のチタン合金試料について、耐食性評価において良好な結果が得られた条件で表面処理を施す。これらの試料を用いてチタン合金 - 前装材複合体試料を作製し、万能材料試験機を用いて曲げ試験を実施する。曲げ応力に対する剛性、前装材の破壊における応力、たわみ、様式などによって、耐破折性ならびに力学的信頼性を評価する。

(6) チタン合金 - 前装材複合体試料の総括評価：各試験による評価において良好な性質を示した系のチタン合金 - 前装材複合体の特性および作製技術に関し、臨床応用の観点から総合的な検討を行い、実用化に向けた評価を実施する。

4. 研究成果

(1) チタン合金試料の作製：Ti-6Al-7Nb合金およびグレード4純チタン(コントロール)について、試験に適切な試料形状を検討した結果、4mm×1.2mm×25mmの板状とし、機械加工によって作製することとした。Ti-6Al-7Nb合金の素材は直径16mmの丸棒形状のため、ワイヤー加工を行い、グレード4純チタンは板状の素材から切り出した後、鏡面まで研磨することが可能であった。当初の計画では、試料表面を鏡面まで研磨する条件設定であったが、実験に必要な個数を作製していく過程で、試料のエッジ部の形状が不均一になる問題が判明したため、表面仕上げ条件を#800に変更して試料の再作製を行った。

(2) チタン合金試料の表面改質：表面処理方法としては、電解処理にターゲットを絞って検討した結果、電解液は水57.2%+グリセリン35.7%+乳酸7.1%、対極は純チタン、作用極 - 対極間距離35mm、電解電圧50Vの条件

に決定し、電解処理装置を作製し、Ti-6Al-7Nb 合金試料に表面改質処理を施した。

(3) 表面改質チタン合金試料の耐食性評価：Ti-6Al-7Nb 合金試料の耐食性について、0.9% NaCl 水溶液中におけるアノード分極試験で得られた曲線から求めたパラメータによって検討した。その結果、表面改質処理を行った Ti-6Al-7Nb 合金試料では、未処理の試料と比較して腐食電位が約 0.8 V 上昇した。また、不動態保持電流密度の指標はとして 0.5~1.0 V の電位における電流密度の平均値を算出したところ、表面改質処理を行った試料では、未処理の試料と比較して約 1/300 に大きく減少し、本表面改質処理により耐食性の著しい改善が認められた。また、処理前後いずれの条件においても孔食の発生は観察されなかった。

(4) チタン合金試料の耐破折性評価：Ti-6Al-7Nb 合金およびグレード 4 純チタン試料について、曲げ試験による耐破折性ならびに力学的信頼性を検討した結果、Ti-6Al-7Nb 合金の最大曲げ強さはグレード 4 純チタンより有意に大きかった。また、Ti-6Al-7Nb 合金の剛性は、グレード 4 純チタンと有意差が認められなかった。

(5) チタン合金 - 前装材複合体試料の耐破折性評価：純チタンに歯冠補綴用硬質レジン積層した複合体試料の最大曲げ強さは、チオウラシル系モノマー-MTU-6 を含有するプライマーを使用した試料で 369 MPa、MDP および VBATDT を含有するプライマーを使用した試料で 340 MPa であり、ホスホン酸系およびカルボン酸系モノマーを含有するプライマーを使用した試料の 248 MPa よりも有意に高かった。破断点における曲げたわみ量についても最大曲げ強さと類似した傾向を示し、MTU-6 を含有するプライマーを使用した試料で 1.15 mm、MDP および VBATDT を含有するプライマーを使用した試料で 0.48 mm、ホスホン酸系およびカルボン酸系モノマーを含有するプライマーを使用した試料で 0.27 mm であった。

また、Ti-6Al-7Nb 合金に歯冠補綴用硬質レジン積層した複合体試料の最大曲げ強さは、チオウラシル系モノマー-MTU-6 を含有するプライマーを使用した試料で 519 MPa を示し、MDP および VBATDT を含有するプライマーを含有するプライマーを使用した試料での 277 MPa、あるいはホスホン酸系およびカルボン酸系モノマーを含有するプライマーを使用した試料における 243 MPa よりも有意に高かった。破断点における曲げたわみ量については、MTU-6 を含有するプライマーを使用した試料で 0.84 mm、MDP および VBATDT を含有するプライマーを使用した試料で 0.15 mm、ホスホン酸系およびカルボン酸系モノマー

を含有するプライマーを使用した試料で 0.26 mm を示した。Ti-6Al-7Nb 合金と純チタンとの比較においては、Ti-6Al-7Nb 合金では、MDP および VBATDT を含有するプライマーを使用した場合に最大曲げ強さおよびたわみ量が小さくなり、被着面処理による効果に差が認められた。

(6) チタン合金 - 前装材複合体試料の総括評価：表面改質合金試料と歯冠補綴用硬質レジンとの接合性は、MTU-6 あるいは MDP を含有するプライマーを使用した試料で有意に高かった。耐破折性に関する評価において、純チタン、Ti-6Al-7Nb 合金ともに、MTU-6 を含有するプライマーを使用した試料で有意に高いエネルギーおよびたわみ量を示した。しかし、剛性は MDP を含有するプライマーで有意に高い値を示し、力学的特性に及ぼす影響に差異が認められた。総括評価としては、チタン合金に対する本表面改質処理は、複合体の耐食性を高めるとともに十分な力学的信頼性を示すことが示唆された。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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

(2)研究分担者

松村 英雄 (MATSUMURA, Hideo)
日本大学・歯学部・教授
研究者番号：40199857

堤 祐介 (TSUTSUMI, Yusuke)
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・
准教授
研究者番号：60447498

(3)連携研究者

廣瀬 英晴 (HIROSE, Hideharu)
日本大学・歯学部・准教授
研究者番号：80130590