

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：32650

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22592193

研究課題名（和文） 歯科用高耐食チタン合金の多用途応用への試み

研究課題名（英文） Trial to multipurpose application of dental titanium alloys having a high corrosion resistance

研究代表者

服部 雅之（HATTORI MASAYUKI）

東京歯科大学・歯学部・講師

研究者番号：10307390

研究成果の概要（和文）：クロムを20mass%含有するチタン合金は、齶蝕予防剤に含まれるフッ化物や義歯洗浄剤に含まれる過酸化物質に高い耐食性を示す。本研究の目的は、クロム含有高耐食チタン合金を多用途歯科用合金として、歯科臨床への応用を検討することである。クロム含有チタン合金と白色の硬質レジンやセラミック材料との接着性は、既存の歯科用合金と同等であることから、歯冠修復用合金への応用の可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：Titanium alloys containing 20mass% chromium exhibits a high corrosion resistance to peroxide contained in the denture cleaner and fluoride in the caries preventive agent. The purpose of this study is that as a multi-purpose chromium-containing highly corrosion-resistant dental titanium alloy, to consider the application to clinical dentistry. The adhesion of the ceramic material or dental hard resin to chromium-containing titanium alloy, since it is equivalent to dental alloys existing possibility of application to the crown restoration alloy was suggested.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2012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：チタン合金、歯科用合金、硬質レジン前装製造冠、陶材焼付製造冠、接着強さ

## 1. 研究開始当初の背景

歯科臨床において純チタンおよび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生体親和性に優れた材料として普及、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、チタン合金製義歯床が黒変した症例、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も散見されるようになった。チタン合金の変色や腐食の原因物質としては、齶蝕予防剤に含まれるフッ化物や炎症性細胞から放出された過酸化物質や義歯洗浄剤に含まれる過酸化水素などが挙げられている。つまり、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質に対して変色し、耐食性が低下することを示している。他方、口腔衛生を管理することは、歯を保存

するためのみならず修復物や補綴装置が口腔内に装着されている場合には、周りの歯や歯周組織の維持にも特に重要であると考えられる。歯科臨床においても、修復物および補綴装置を装着する際の口腔衛生指導やその管理が、その後のそれらの予後を決定しているといっても過言ではない。既存の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ているとされているが、先に記したように口腔衛生管理を行う手段の中でもフッ化物含有の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、機械的性質および耐食性に優れた歯科鑄造用チタン合金の開発を行ってきた。これら基礎的研究からクロム含有チタン合金は優れた機械的性質を有し、かつクロム含有量によってはフッ化物や過酸化物に対して優れた耐食性・耐変色性を付与できることを明らかにしてきた。我が国の歯科臨床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ある。これらの要因としては、技工操作の煩雑性や特殊な鑄造機器の必要性も一因と考えるが、最大の要因は、既存のチタン合金では適用範囲が限定されることと考えられる。

したがってチタンの利点を損なわない新規チタン合金が、インレーからクラウン・ブリッジ、硬質レジン前装冠ならびに陶材焼付鑄造冠のフレーム、金属義歯床、などに適用可能な多用途合金として歯科臨床への適用が可能となれば、金合金や金銀パラジウム合金の代用となり歯科用金属材料に新たな選択肢を加えるものと考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究は、機械的性質に優れフッ化物系齲蝕予防剤を口腔内で応用でき、過酸化系義歯洗浄剤などの口腔外での操作によって変色・腐食しない新規チタン合金の補綴物への応用を提案することである。

これまでに、フッ化物系齲蝕予防剤や過酸化系義歯洗浄剤によって純チタンが腐食するメカニズムを明らかにするとともに、チタンに種々の金属を添加した合金を作製し、その機械的性質、変色度および耐食性について明らかにしてきた。その中で、クロム含有チタン合金が優れた機械的性質を有し、フッ化物や過酸化物に対して変色度が小さいことを明らかにした。現在、本国において市販されている鑄造用チタン合金は Ti-6Al-7Nb 合金のみであり、臨床歯科医は、症例や口腔内環境に応じたチタン合金の選択は不可能である。この事がチタン製補綴物の普及を遅らす原因とも考えられる。また、貴金属材料

の高騰により、金合金や金銀パラジウム合金の価格も非常に不安定な状況であり、新たな金属材料の出現が期待されている。クロム含有チタン合金による補綴物の作製が、インレーやクラウン・ブリッジのみでなく、金属義歯床、硬質レジン前装冠や陶材焼付鑄造冠に応用可能となれば、口腔内を同一金属での修復が可能となり、異種合金によるガルバニック現象を起因とした金属イオンの溶出による電解腐食、変色、味覚障害等を防止でき、歯科臨床の学術的な観点からも新規高耐食性チタン合金の導入ができるものと考えられる。特に、チタンやクロムは不動態化し易い金属であることから、レジンや陶材との結合性も十分に期待できる。近年では、患者の審美的要求からセラミック材料を応用した修復が歯科医療の現場では盛んに行われている。しかしながら、経年的な耐久性や適合性、適応範囲を考えると金属による修復も必須であると考えられる。しかがって新たなチタン合金の出現は、歯科臨床での適応症例を広げることへの可能性が非常に大きく、現在の歯科用チタン合金が抱えている問題点を克服すると共に、あらたな歯科用合金として提案することである。

## 3. 研究の方法

### (1) 試作合金の作製

試作チタン合金は、スポンジチタン (>99.8%) と高純度クロム (>99.99%) を所定量秤量 (チタン:80, クロム:20mass%) し、アルゴンアーク溶解炉中で溶解し、合金インゴットを作製した。(図1)

試作チタン合金の作製

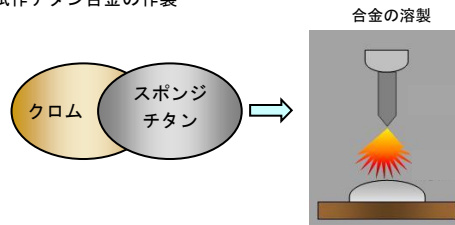


図1 試作合金の作製

### (2) 試験片の作製

歯冠用硬質レジンとの接着試験、金属焼付用陶材との離試験の各金属試験片は、合金インゴットを円盤状または板状に鑄造 (アルゴンアーク鑄造機) したものをを用いた。また、比較対照金属も歯科鑄造法により同形状に作製した。

### (3) 歯冠用硬質レジンとの接着試験

円盤状金属試料 (被着体:  $\phi 6 \times 4\text{mm}$ ) は、直径1インチのアクリルリングにエポキシ樹脂を用いて包埋した。被着体表面は、耐水研磨紙で最終的に #600 まで研磨した後、 $50\mu\text{m}$  のアルミナでサンドブラスト処理を施した。包

埋試料の被着面には、金属接着プライマーを塗布後、直径 4mm の穴を開けた両面テープを被着面に貼付し、接着面積を規定した。テープ上に、内径 6mm、高さ 2mm のアクリルリングを固定した後、歯冠用硬質レジン(オペーク)を一層築盛・光重合後、歯冠用硬質レジン(デンチン)を積層・光重合した。硬化後は、37°C蒸留水中に 24 時間浸漬した(1day)。また、硬化が終了した試料の半分はサーマルサイクル試験機で 4°C と 57°C の各 30 秒の繰返しで 5,000 回負荷し、耐久性評価に供した(TC)。

せん断接着試験は、精密万能試験機を使用し、クロスヘッドスピード 0.5mm/min の条件で行った。得られた最大荷重からせん断接着強さ(MPa)を算出した。

#### (4) 合金と金属焼付用陶材のはく離試験

ISO 9693: 歯科金属セラミックス修復法の試験方法の 6.3.1 はく離/クラック発生強さ試験法に準拠して行った。板状金属試料(25×3×0.5mm)表面を、耐水研磨紙で最終的に#600 まで研磨した後、80 $\mu$ m のアルミナ粉末でサンドブラストした。各金属試料中央部に長さ 3mm、幅 8mm で左右対称にオペーク陶材を一層築盛および焼成した。次に、デンチン陶材およびエナメル陶材を積層し、焼成した。焼成条件は製造者指示にしたがった。最終的に高さが 1.1mm 程度になるよう形状を整えた。

はく離/クラック発生試験は、万能材料試験機を使用し、陶材を築盛した金属試験片を、荷重を加える方向の反対側に位置させ、3 点曲げ治具に設置した。クロスヘッドスピードは、1.5mm/min の条件で行った。評価は、得られた荷重曲線から初亀裂発生時の荷重(N)を算出した。

## 4. 研究成果

### (1) 歯冠用硬質レジンとの接着性

各金属材料と硬質レジンのせん断接着強さ(図 2)は、24 時間水中浸漬後の試料では、17~31MPa の接着強さを示した。試作合金である 20mass%クロム含有チタン合金(CR20)は 30MPa 前後の値を示し、純チタン(Ti)、Ti-6Al-7Nb 合金(TNB)およびコバルトクロム合金(COCR)とほぼ同等の値を示した。金銀パラジウム合金(S12)は、他の金属と比較し有意に低い値を示した。サーマルサイクル後の試料では、19~26MPa の接着強さを示した。15mass%クロム含有チタン合金は約 26MPa と最も高い値を示した。20mass%クロム含有チタン合金は約 24MPa であり、純チタン、Ti-6Al-7Nb 合金およびコバルトクロム合金とほぼ同等の値を示した。金銀パラジウム合金は、24 時間水中浸漬後の試料同様、約 19MPa と低い値を示した。サーマルサイクル後の試料では、すべての金属材料間に有意差は認め

られなかった。以上より、チタンクロム合金と硬質レジンの接着強さ、接着耐久性は既存の歯科用合金と同程度であることから、チタンクロム合金は、硬質レジン前装冠のメタルフレームとしての応用の可能性が示唆された。

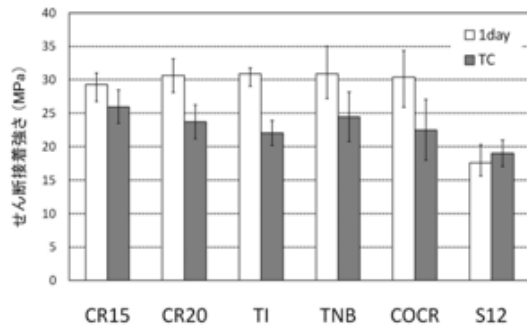


図2 各種歯科用金属と硬質レジンの接着強さ

### (2) 金属焼付用陶材との接着性

各金属試料と金属焼付用陶材とはく離/クラック発生強さは、5.6~7.2N の値を示した。試作クロム含有チタン合金(CR20)の初亀裂発生荷重は、陶材焼付用金合金(KIK)と比較すると早期に初亀裂の発生が起こったが、それ以外の既存の歯科用合金(純チタン:Ti, Ti-6Al-7Nb 合金:TNB, コバルトクロム合金:COCR)とは有意な差異は認められなかった。したがって、金属表面処理法を検討する必要はあるが、陶材焼付製造冠への応用の可能性が示唆された。

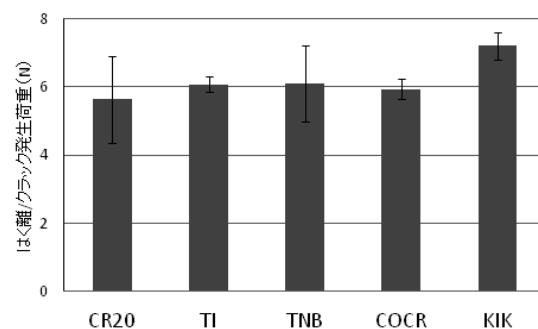


図3 各種歯科用金属と陶材のクラック発生荷重

以上のことから、フッ化物や過酸化物に対して優れた耐食性・耐変色性を有する、クロム含有量を 20mass%とするチタン合金は、硬質レジンとの接着性ならびに接着耐久性に優れ、歯科用陶材との焼付も既存の歯科用合金と同程度であることが示されたことから、歯科製造用合金として応用が可能であると結論された。

我が国では、金銀パラジウム合金が歯科製造用合金として国民健康保険適用材料として広く利用されてきた。ここ数年、貴金属価格が高騰し、金銀パラジウム合金も金:12%、パラジウム:20%程度を含むことから貴金属

価格に影響を受けることが問題となっている。近年、多目的コバルトクロム合金に注目が集まり、欧米では歯科用合金として普及しつつある。さらに、金属加工法も従来からの歯科鑄造法から、CAD/CAM 法や金属粉末積層造形法による補綴物製作も行われるようになってきている。このような観点からも、今回提案したクロム含有チタン合金は、多目的に応用可能である点や高い耐食性を有することから、今後は、金属粉末積層造形法に応用可能とすべく、さらなる開発が期待できると考えられる。

#### 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7件)

- ① 武本真治、服部雅之、吉成正雄、河田英司、小田 豊、アルカリ性過酸化水素系義歯洗浄剤中でのチタン合金とその表面分析、日本歯科理工学会誌、査読有、2013、32:213-219
- ② 服部雅之、武本真治、吉成正雄、河田英司、小田 豊、接着修復した破折歯根の耐久性評価—支台築造体への繰返し衝撃荷重による影響—日本歯科理工学会誌、査読有、2013、32:52-58
- ③ Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y, Discoloration of titanium alloy in acidic saline solutions with peroxide, Dental Materials Journal, 査読有, 2013, 32: 19-25  
DOI:10.4012/dmj.2012-194
- ④ Takemoto S, Tasaka A, Hattori M, Sakurai K, Oda Y, Discoloration of Ti-20Cr alloy in oral environmental and its surface characterization, Dental Materials Journal, 査読有, 2012, 31:1060-1067  
DOI:10.4012/dmj.2012-195
- ⑤ 小田 豊、武本真治、服部雅之、吉成正雄、河田英司、接着歯根の破断強度に関する研究—接着システムの違いについて—、日本歯科産業学会誌、査読有、2012、26:9-14
- ⑥ 小田 豊、武本真治、服部雅之、吉成正雄、河田英司、劉 佳、歯科鑄造用銀合金の疲労特性、日本歯科産業学会誌、査読有、2011、25:26-31
- ⑦ Hattori M, Takemoto S, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y, Effect of chromium content on mechanical properties of casting Ti-Cr alloys, Dental Materials Journal, 査読有, 2010, 29:570-574  
DOI:10.4012/dmj.2009-118

[学会発表] (計10件)

- ① 服部雅之、他、新規硬質レジンシステムと金銀パラジウム合金の接着耐久性、第295回東京歯科大学学会例会、2013年06月01日、千葉市
- ② 服部雅之、他、高耐食チタンクロム合金の物性と臨床応用への展開、第22回日本歯科医学会総会、2012年11月8、9日、大阪市
- ③ 武本真治、服部雅之、他、義歯洗浄剤への浸漬でチタン合金は変色するか?、第22回日本歯科医学会総会、2012年11月9、10日、大阪市
- ④ 武本真治、仲井正昭、服部雅之、他、フッ化物溶液中での Ti-Nb-Ta-Zr 合金の電気化学腐食挙動、第60回日本歯科理工学会学術講演会、2012年10月13日、徳島市
- ⑤ 小田 豊、武本真治、服部雅之、他、積層造形法によるコバルトクロムおよびチタン合金の機械的性質の評価—歯科鑄造法との比較、第60回日本歯科理工学会学術講演会、2012年10月13日、徳島市
- ⑥ 服部雅之、他、金銀パラジウム合金と各種硬質レジンシステムの接着耐久性、第59回日本歯科理工学会学術講演会、2012年4月14日、福岡市
- ⑦ 武本真治、服部雅之、他、アルカリ性義歯洗浄剤中でのチタン合金の耐食性—変色したチタン合金の表面構造—、第25回歯科チタン学会学術講演会、2012年2月18日、名古屋市
- ⑧ 武本真治、服部雅之、他、口腔内に装着したチタン合金の表面分析、第58回日本歯科理工学会学術講演会、2011年10月23日、郡山市
- ⑨ 服部雅之、他、チタンクロム合金と硬質レジンの接着強さ、第24回歯科チタン学会学術講演会、2011年2月19日、横浜市
- ⑩ 田坂影規、服部雅之、他、チタンクロム合金の口腔内での耐変色性、日本補綴歯科学会第119回学術大会、2010年6月13日、東京都

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

服部 雅之 (MASAYUKI HATTORI)  
東京歯科大学・歯学部・講師  
研究者番号：10307390

##### (2) 研究分担者

( )  
研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )  
研究者番号：