

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2007 年度～2009 年度  
 課題番号：19390500  
 研究課題名（和文） 歯科用合金の耐食性評価のための新たな電気化学的アプローチ  
 研究課題名（英文） New electrochemical approach for evaluation of corrosion behavior of dental alloy

研究代表者  
 小田 豊（ODA YUTAKA）  
 東京歯科大学・歯学部・教授  
 研究者番号：00085838

## 研究成果の概要（和文）：

チタンおよびチタン合金は優れた生体親和性と耐食性を示すが、口腔内では着色や変色を生じることがある。その原因と対策について電気化学的データと変色、溶出、EQCM、EIS を用いて調べた結果、チタンは酸性のフッ化ナトリウムを含む溶液や過酸化水素を含むアルカリ性溶液中では腐食溶解が起こり、酸性の過酸化水素を含む溶液中では酸化膜形成による変色が生じた。チタン合金の腐食と変色の抑制にクロム添加が有効であることが示された。

## 研究成果の概要（英文）：

Although well known for their superior resistance to corrosion, titanium and titanium alloys are unable to withstand discoloration in clinically. This study revealed the corrosion behavior of titanium alloys with electrochemical measurement, discoloration, dissolution, EQCM and EIS analysis. The results confirm that corrosion of titanium takes place in acidulated fluoride- or alkaline peroxide-containing solution, and discoloration mainly results from peroxide-induced oxidation in acidulated peroxide containing solution. The addition of chromium suppresses corrosion of titanium alloys.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 19 年度	7,000,000	2,100,000	9,100,000
平成 20 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
平成 21 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	11,200,000	3,360,000	14,560,000

## 研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴理工系歯学・歯科用材料・歯科理工学

キーワード：歯科用合金、腐食、電気化学、チタン、タンパク質

## 1. 研究開始当初の背景

金属材料はその機械的強度から口腔内の構

造的欠損部分の治療に欠かせない材料であるが、生体適合性の観点からその選択には厳密

な評価方法が求められる。近年、歯科用合金の耐食性評価に電気化学的手法が導入され、歯科用合金の開発や選択に有意義な成果を収めている。歯科用合金の耐食性を評価する場合、in vitro で測定された評価が口腔内環境に当てはまるかが常に問題視される。電気化学的な腐食測定評価の場合は、腐食を電気化学的に促進させるため、特にこの様な測定環境の差異は不可避である。従って、in vitro における研究の結果と in vivo における結果を相互にコンバートして解析する必要があると考える。

研究代表者らはチタンおよびチタン合金の腐食に及ぼすフッ素イオン濃度の影響、歯科用合金の電気化学的特性値におよぼす研磨の影響、義歯洗浄剤によるチタンの変色、接合した歯科用インプラント合金の電気化学的挙動、チタンの耐食性に及ぼすフッ化ナトリウムとアルミニウムの影響など、歯科用合金の電気化学的耐食性評価について報告し、耐食性に優れたチタンおよびチタン合金、金合金を中心とした電気化学的特性値のデータを蓄積してきた。従って、歯科用合金ならびにチタンおよびチタン合金の腐食メカニズムについて次第に明らかにされつつあるものの、実際の口腔内で発生する腐食、変色のメカニズムについては不明な点も多く、口腔内をシミュレートした溶液環境における電位と電流密度、インピーダンスならびに皮膜生成やタンパク吸着による質量変化の詳細な検討が必要とされていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、先進的な電気化学的手法である、歯科用合金の動電位分極特性、インピーダンス特性の測定、EQCAによる測定を行い、歯科用合金の電気化学的情報を総合的に把握することによって、新たな歯科用合金の

電気化学的耐食性評価方法の確立を目指した。

## 3. 研究の方法

(1) 試料：歯科用金属材料として Type II 金合金、Type IV 金合金、金銀パラジウム合金、銀インジウム合金、CP チタンおよび Ti-6Al-4V 合金、Ti-Nb-Al 合金、Ti-Ni 合金、Ti-Cr 合金、クロム含有合金として Ni-Cr 合金(硬質)、Co-Cr 合金を用いた。

(2) 腐食試験溶液として 0.9%NaCl に 0.1~0.5mM 過酸化水素溶液、0.2%NaF 溶液(乳酸酸性)を添加し、フッ素イオン濃度、過酸化水素濃度、の影響について調べた。

(3) 電気化学的挙動の測定：①電気化学腐食測定装置(Potentiostat2273 & Corrosion software)を用い、電気化学的特性値としての自然電極電位、アノード分極および分極抵抗を測定し、各金属材料と溶液の組み合わせによる特性を調べた。②インピーダンス測定装置(Potentiostat2273 & LIA5210 既設)を用いて金属試料と溶液の相互関係を調べた。③EQCA(電気化学水晶振動子マイクロバランス分析)による合金表面の溶出、吸着現象を解析した。

(4) 金属元素の溶出量の測定：溶液に含まれる金属元素溶出量を ICP 発光分光分析装置(Vista-MPX:セイコーインスツルメント、既設)で測定した。

(5) SEM(走査電顕)による観察：EQCAで測定した試料表面の形状変化を SEM(JSM-6340F、日本電子)にて観察した。

(6) 変色の測定：試料表面の変色状態を色彩計(MCR-A、ミノルタ)を用いることにより試験前後の  $L^*a^*b^*$  値を測定すると共に色差( $\Delta E^*$ )を算出した。

各合金のアノード分極挙動、分極抵抗、腐食電位、インピーダンスの測定結果と EQCA の質量変化の関係を詳細に検討した。

#### 4. 研究成果

(1) チタンおよびチタン合金は優れた生体親和性と耐食性を示すところから、歯科臨床でも普及してきているが、過酸化水素やフッ化物の存在下では着色や変色のトラブルの生じることが明らかとされており、その原因と対策について新たな課題となっていた。そこで、過酸化水素および酸性フッ化ナトリウム水溶液中でのチタンおよびチタン合金の変色と溶出挙動に焦点を当て、着色や変色の原因とチタン合金の種類による差異を明らかにすることを目的として研究を行った。その結果、チタンおよびチタン合金の変色と溶出量の関係は、過酸化水素を含む溶液と酸性のフッ化ナトリウムを含む溶液で異なり、チタンおよびチタン合金の変色の原因は過酸化水素を含む溶液中では主に酸化膜形成によると考えられ、酸性のフッ化ナトリウムを含む溶液中では腐食溶解によると考えられた。また、クロムを含有したチタン合金では過酸化水素やフッ化物に対する変色、溶出が少なく、チタンの腐食抑制にクロムが有効であることが示された。

(2) 電気化学的データとしてのアノード分極挙動、分極抵抗、腐食電位結果と変色、溶出、表面分析を行い、溶液と合金の相互関係を調べた。その結果、過酸化水素を含む溶液では、Ti-55Ni と Ti-6Al-4V 合金で  $\Delta E^*$  が 10 以上と大きく、著しい変色が認められたが、溶出量では Ti-55Ni 以外は  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下とほとんど溶出しなかった。フッ化ナトリウムを含む溶液では CP-Ti, Ti-0.15Pd, Ti-7Nb-6Al, Ti-6Al-4V, Ti-10Cu の各合金で  $\Delta E^*$  が 10 以上の変色が認められ、Ti-20Cr と Ti-55Ni 合金では僅かな変色であった。また、溶出量は Ti-20Cr を除いて  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上を示し、明らかな溶出が認められた。

(3) EQCM (electrochemical quartz crystal

micro-balance) を用い、フッ化物や過酸化水素を含む溶液中でのクロム含有チタン合金の腐食挙動を解析した結果、NaF 溶液と過酸化水素を含むアルカリ性溶液中では Ti および Ti-Cr 共に電極表面から溶出が起り、16 時間で NaF 溶液中では Ti が 1400ng、Ti-Cr が 250ng、過酸化水素を含むアルカリ性溶液中では Ti が 1100ng、Ti-Cr が 750ng 溶出したものと推定された。過酸化水素を含む酸性溶液中では Ti および Ti-Cr の電極表面に 800ng (Ti)、300ng (Ti-Cr) の酸化物が析出したものと推定された。また、Ti に Cr を含有した場合、何れの溶液においても Ti より周波数の変化が少なかった。従って、チタンへのクロム添加は、フッ化物や過酸化水素との反応を抑制することが明らかとされた。

(4) EIS (electrochemical impedance spectroscopy) を用いてフッ化物や過酸化水素を含む溶液中でのチタンおよびチタン合金の腐食・変色挙動を調べた結果、生理食塩水では cp-Ti と Ti-6Al-4V 合金は約  $5 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$  のインピーダンスを示し、緻密な酸化膜の生成が推定されたが、過酸化水素を含む溶液中では約  $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$  のインピーダンスを示し二重層の被膜の生成が推定され、フッ化物を含む溶液中では約  $1 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$  に低下し、酸化膜の破壊が推定された。

(5) 貴金属の高騰で低カラット金合金の開発が望まれていると同時にパラジウム含有合金のアレルギーへの懸念も指摘されている。そこで、パラジウム含有量を従来の金銀パラジウム合金より減少させ、十分な機械的性質と耐食性を持つ低カラット金合金として、インジウムを添加した Ag-Au-Cu-Pd 系合金が試作検討された。その結果、パラジウムおよびインジウムの含有量を 10mass% とした試作合金 25Au-37.5Ag-15Cu-10Pd-2Zn-10In-0.5Ir はタイプ 4 金合金相当の機械的性質を示し、

耐食性、耐変色性も許容範囲にあって、歯科用 Ag-Au-Cu-Pd 系合金としての実用の可能性が示唆された。

#### 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 5 件)

1. Tatsumi NOGUCHI, Shinji TAKEMOTO, Masayuki HATTORI, Masao YOSHINARI, Eiji KAWADA and Yutaka ODA, Discoloration and Dissolution of Titanium and Titanium Alloys with Immersion in Peroxide- or Fluoride-containing Solutions, Dent Mater J 27(1): 117-123、2008

2. 時崎照彦, 服部雅之, 小田 豊, インジウムを添加した Ag-Au-Cu-Pd 系合金の物性, 歯科材料・器械 26(5, 6) 367-374, 2007

3. 小田 豊、服部 雅之, 歯科用合金の腐食研究からわかったこと、DE, 166、24-26, 2008

4. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y., Suppression of fluoride-induced corrosion of titanium by albumin in oral modified environment., J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2008 Nov;87(2):475-81.

5. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Asami K, Oda Y., Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride., Dent Mater. 25. 467-472 2009

[学会発表] (計 9 件)

1. 武本真治, 服部雅之, 野口竜実, 松本倫彦, 吉成正雄, 河田英司, 小田 豊 過酸化水素溶液中での純チタンの耐食性 - 酸性環境下での挙動 - 歯科材料・器材 26(2), 139, 2007. (第 49 回日本歯科理工学会学術講演会, 札幌)、2007.5

2. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y, Surface reaction of Ti-Cr alloys in a fluoride-containing solution, Proceedings of the 6th International Symposium on titanium in Dentistry, 99, 6th International Symposium on titanium in Dentistry, Kyoto, 2007.6, 5-6

3. Takemoto S, Hattori M, Yoshinari M, Kawada E, Oda Y, Electrochemical Behaviors of Titanium in the Basic Saline Solution Containing Hydrogen Peroxide, Proceedings of the International Dental Materials Congress 2007, 162, International Dental Materials Congress 2007, Bangkok, 2007. 11, 21-24

4. Oda Y, Takemoto S, Hattori M, Yoshinari

M, Kawada E, Influence of pH on Discoloration of Titanium-based Alloys in Solutions Containing Hydrogen Peroxide, Proceedings of the International Dental Materials Congress 2007, 163, International Dental Materials Congress 2007, Bangkok, 2007. 11, 21-24

5. 武本真治, 服部雅之, 松本倫彦, 吉成正雄, 河田英司, 小田豊, アルカリ性過酸化水素含有溶液中での純チタンの耐食性, 第 51 回日本歯科理工学会学術講演会、2008 年 4 月 25 日～20 年 4 月 27 日, 横浜市・鶴見大学記念館

6. 小田豊、武本真治, 服部雅之, 吉成正雄, 河田英司, Discoloration of Titanium-based Alloys in Alkaline Peroxide-containing Solution, 86th General Session & Exhibition of the IADR, 2008 年 7 月 2 日～5 日、トロント・カナダ・Metro Toronto Convention Centre

7. 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含有溶液中でのチタン合金の電気化学的腐食挙動, 歯科材料・器材 27(5), 340, 2008. (第 52 回日本歯科理工学会学術講演会, 大阪)、2008.9

8. 武本真治, 服部雅之, 吉成正雄, 河田英司, 小田 豊, Corrosion behavior of dental alloys in gargle solutions, 日中歯科医学大会 2008 9 月 28, 29 日, 西安・中国・古都新世界大酒店

9. 武本真治, 服部雅之, 吉成正雄, 河田英司, 小田 豊, Surface reaction of titanium oxide film to fluoride and hydrogen peroxide in simulated oral environment, 21st International Symposium of Ceramics in Medicine, 2008, 10 月 21～24 日リオデジャネイロ・ブラジル

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

小田 豊 (ODA YUTAKA)

東京歯科大学・歯科理工学講座・教授

研究者番号：00085838

##### (2) 研究分担者

武本真治 (TAKEMOTO SHINJI)

東京歯科大学・歯科理工学講座・講師

研究者番号：70366178