

## 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24年5月2日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21592503

研究課題名（和文） 生体安全化処理を施したチタン合金の審美性歯科補綴物への応用

研究課題名（英文） Application of titanium alloys with biocompatible treatment to esthetic 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

研究成果の概要（和文）：生体安全性および機能性の高い審美性補綴物に応用するため、Ti-6Al-7Nb 合金および Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金に電解処理を施し、その力学的信頼性ならびに耐食性の評価を実施した。その結果、両合金ともに高強度純チタンよりも有意に大きい曲げ強さを示し、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金では有意に小さい曲げ弾性係数が得られた。また、チタン合金の耐食性は、電解処理による向上が認められた。

研究成果の概要（英文）：Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb and Ti-15Mo-5Zr-3Al alloys with electrolytic treatments were evaluated to improve the biocompatibility of esthetic dental prostheses. The bending strength of the two alloys were higher than that of high strength unalloyed titanium, and the bending elastic modulus of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy was significantly low. The corrosion resistance of the titanium alloys were improved with the electrolytic treatment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：歯学、チタン合金、歯冠補綴、表面処理

## 1. 研究開始当初の背景

チタン合金は優れた生体適合性を有するため、生体インプラント用金属材料の主流となっており、歯科鑄造補綴物としても応用が拡大している。また、より生体安全性および機能性の高い医療機器の開発を可能にするため、各種生体材料の表面改質についての研究が推進されている。一方、近年の歯科診療において使用される補綴物では、力学的信頼性、生物学的安全性に加え、審美性がますます

重要になっており、セラミックス製審美性補綴物の開発が進められているが、脆性材料であるため、力学的信頼性が十分ではない問題を有する。

## 2. 研究の目的

生体インプラント用金属材料として優れた力学的強度を有する Ti-6Al-7Nb 合金および Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金について、生体安全性をさらに高める電解処理を施し、前装材と

の複合化による審美性歯科補綴物への応用を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 合金試料の作製条件

Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびコントロールの純チタンについて、歯科鑄造および機械加工により試料を作製するための条件に関し、鑄造性、機械的性質、耐食性、表面改質処理、前装による接合などの各側面から検討する。

#### (2) 合金の電解処理条件

チタン合金の表面処理方法について、既に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について系統的に検討する。

#### (3) 合金と前装材の接合条件

チタン合金と前装用陶材あるいは歯冠補綴用硬質レジンとの接合条件について、これまでの研究で有効性が明らかになったプライマー処理などを中心に接合処理条件について検討する。

#### (4) 合金と前装材の接合性評価法

チタン合金と前装用陶材あるいは歯冠補綴用硬質レジンとの接合性評価法について検討するとともに、必要な試験装置用治具を設計、作製し、予備実験を行う。

#### (5) 合金の耐食性評価法

チタン合金および前装材との複合体について、適切な耐食性評価条件を設定し、試験装置を整備するとともに、予備実験を行う。

#### (6) 未処理合金試料の作製

項目(1)で決定した試料作製条件に従い、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびコントロールの純チタンについて、4.0 mm×1.2 mm×25 mm の直方体形状の未処理合金試料を、ワイヤー加工およびバフ研磨により作製する。

#### (7) 合金試料の電解処理

項目(2)で決定した試料表面処理条件に従い、すなわち電解液は水 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 35 mm、電解電圧 50 V の条件で、未処理合金試料の電解処理を実施する。

#### (8) 合金と前装材の複合化試料の作製

項目(3)で決定した接合処理条件に従い、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびコントロールの純チタンについて、未処理および電解処理合金と前装材の複合化試料を作製する。

#### (9) 合金試料の力学的信頼性評価

項目(4)で決定した条件に従い、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびコントロールの純チタンについて、曲げ応力に対する剛性、強さを検討し、力学的信頼性を評価する。

#### (10) 未処理合金の耐食性評価

項目(5)で決定した条件に従い、アノード分極試験によって未処理合金試料の耐食性を評価する。

#### (11) 電解処理合金の耐食性評価

項目(5)で決定した条件に従い、アノード分極試験によって電解処理合金試料の耐食性を評価する。

#### (12) 電解処理合金と前装材の接合性および力学的信頼性評価

電解処理を施したチタン合金試料について、前装材との複合化試料の曲げ試験を行い、接合性および力学的信頼性を評価する。

#### (13) 前装複合体の生体適合性の総括評価

未処理および電解処理チタン合金と前装材の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) 合金試料の作製条件

Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびコントロールの純チタンについて、歯科鑄造および機械加工の両面から試料の作製条件を検討した。その結果、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の鑄込み率が他の2種と比較して有意に低くなることが判明し、前装材との接合性評価において鑄造性の相違が影響してしまう可能性があるため、合金試料の作製条件は機械加工とした。

#### (2) 合金の電解処理条件

Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびコントロールの純チタンの表面処理として実施する電解処理の条件について検討した結果、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 35 mm、電解電圧 50 V の条件を設定し、電解処理装置を作製した。

#### (3) 合金と前装材の接合条件

チタン合金と歯冠補綴用硬質レジンとの接合処理条件、使用プライマーを決定した。また、チタン合金と前装材の複合化試料を作製する際に、前装材の硬化収縮を補償するための専用治具を設計し、作製した。

#### (4) 合金と前装材の接合性評価法

未処理および電解処理チタン合金と前装材の接合性評価法は、ISO 6872「歯科用セラミックス材料」の曲げ試験によって実施するため、試験装置用治具を設計し、作製した。しかし、曲げ試験試料支持部および荷重部の治具形状についての国際規格が変更されたため、新規規格 (ISO 6872:2008) に合わせた治具を再度設計し、作製した。

Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金および第4種純チタンの試料形状は、4.0 mm×1.2 mm×25 mm の直方体とし、ワイヤー加工およびバフ研磨により未処理試料を作製し、予備実験を実施した。

(5) 合金の耐食性評価法

未処理および電解処理チタン合金と前装材の耐食性評価はアノード分極試験によって実施することとした。測定にはポテンシオスタットを使用し、対極には白金電極、参照極には飽和カロメル電極 (SCE) を用い、310 K の 0.9%NaCl 水溶液中で試験を行うこととした。予備実験を実施し、測定条件は、浸漬 10 min 後の腐食電位を測定した後、腐食電位からアノード側へ 20 mV/min の掃引速度で、2.0 V までアノード分極を行う条件に設定した。

(6) 未処理合金試料の作製

実験計画に従い、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金および第 4 種純チタンについて、4.0 mm×1.2 mm×25 mm の直方体形状の未処理合金試料を、ワイヤー加工およびバフ研磨により作製した。

(7) 合金試料の電解処理

設定した試料表面処理条件、すなわち電解液は水 57.2%+グリセリン 35.7%+乳酸 7.1%、対極は純チタン、電解電圧 50 V の条件で、未処理合金試料の電解処理を実施した。

(8) 合金と前装材の複合化試料の作製

Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金および第 4 種純チタンの未処理合金試料について、複合化試料作製用治具を使用して試料を作製した。

(9) 合金試料の力学的信頼性評価

チタン合金と前装材の接合性評価法として曲げ試験を実施するため、新規規格 (ISO 6872:2008) に合わせた治具を作製し、Ti-6Al-7Nb 合金、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金および第 4 種純チタンの未処理合金試料について試験を実施した。その結果、Ti-6Al-7Nb 合金では 2093 MPa、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金では 1926 MPa、第 4 種純チタンでは 1488 MPa の曲げ強さを示し、曲げ弾性係数はそれぞれ、72.8 GPa、66.3 GPa、66.9 GPa であった。この値は、引張試験等による既報のデータとの差異が認められたため、試験方法について再検討を実施した。

試験方法の再検討により、試験システムの不調によるデータの誤差が認められたため、ISO 6872 に合わせた治具を再調整し、試料を再製作し、再試験を実施した。その結果、曲げ弾性係数は、第 4 種純チタンで 94.6 GPa、Ti-6Al-7Nb 合金では 88.3 GPa、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金では 76.8 GPa を示し、純チタンと Ti-6Al-7Nb 合金との間には有意差が認められなかったが、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金では有意に小さくなった。

(10) 未処理合金の耐食性評価

未処理の Ti-6Al-7Nb 合金試料についてアノード分極試験を実施した結果、腐食電位は -0.70 V であった。また、不動態保持電流密度については、0.5~1.0 V の間の電流密度の平均値を算出したところ、2.0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  であっ

た。

(11) 電解処理合金の耐食性評価

電解処理を施した Ti-6Al-7Nb 合金試料についてアノード分極試験を実施した結果、腐食電位は 0.12 V であり、未処理合金より上昇していることから耐食性の向上が認められた。また、不動態保持電流密度は  $6.7 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり、未処理合金より著しく減少していたことから、耐食性の向上が確認された。

(12) 電解処理合金と前装材の接合性および力学的信頼性評価

(9) 項の通り、接合性評価法に関するの再検討が必要となり、力学的信頼性について再試験を行ったため、予定期間内に完了することが不可能であった。現在、順調に試験を進めている。

(13) 前装複合体の生体適合性の総括評価

前項の結果がまとめ次第、総括評価を実施し、公表する。

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 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① Yoneyama T. Properties of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy dental castings, The 11th International Symposium on Biomaterials, Daegu, Korea, 2011/5/30
- ② 東風真美子、小泉寛恭、菊地久二、米山隆之、松村英雄、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の鑄造性と機械的性質、第 56 回日本歯科理工学会学術講演会、長良川国際会議場、岐阜、2010/10/9
- ③ Yoneyama T. Electrolytic treatment of surface oxide layer on super-elastic Ti-Ni alloy to improve the corrosion resistance, The 9th International Symposium on Biomaterials, Daegu, Korea, 2009/10/29

[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：  
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

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

### (3) 連携研究者

松村 英雄 (MATSUMURA HIDEO)  
日本大学・歯学部・教授  
研究者番号：40199857  
菊地 久二 (KIKUCHI HISAJI)  
日本大学・歯学部・講師  
研究者番号：40120422  
堤 祐介 (TSUTSUMI YUSUKE)  
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・  
助教  
研究者番号：60447498