

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：12602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24650275

研究課題名(和文) 歯科用合金の口腔内における腐食劣化を模擬した新たな測定法の開発

研究課題名(英文) Development of corrosion monitoring system for metallic dental materials simulating oral environment

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：口腔内の複雑な腐食環境を正確に再現するため、薄膜状の溶液が乾燥する環境において腐食を評価する手法を開発した。この手法を用い、微量のフッ素を含む溶液をチタン表面に形成したところ、弱酸性環境においても容易に腐食することが明らかとなった。この研究により、口腔内環境においてチタンの耐食性は過大評価となっている可能性が明らかとなり、より正確な生体安全性の評価につながることを示された。

研究成果の概要(英文)：A new corrosion monitoring system that enables to measure the corrosion behavior of metallic dental materials under drying electrolyte thin layer was developed. From this study, we found that titanium easily occurred pitting corrosion even in mild-acid condition containing slight amount of fluoride. In other words, corrosion resistance of titanium in actual oral environment may be overestimated. The information provided from this research may be utilized as an important starting point to estimate the biosafety of metallic biomaterials.

研究分野：生体材料学

キーワード：チタン 腐食 生体材料 評価法 口腔内環境

1. 研究開始当初の背景

歯科用金属材料には純チタンやチタン合金、コバルトクロム合金、ステンレス鋼および貴金属合金が主に用いられている。これらの金属材料は一般的に高い耐食性を示すものであるが、口腔内は食物や飲料の摂取、口腔内細菌の活性、炎症反応などにより、一時的に低 pH や高温環境となることに加え、歯科修復材や食予防に用いられるフッ素に曝される機会も生じることから、非常に腐食性の高い環境での使用を強いられているといえる。さらに、口腔内は生体内においても体液が湿潤と乾燥を繰り返す特殊な環境であり、これが歯科用金属材料の腐食を大幅に加速する要因となっていることは容易に想像できる。歯科用金属材料の腐食に伴う金属イオンの長期的な溶出は遅延型のアレルギー症を引き起こすため、重大な問題と認識されている一方で、歯科用金属材料の耐食性の評価には、依然として一般材料と同様のものが用いられており、電解質溶液の乾燥や湿潤は全く反映されていない。これは電解質量が微量であるため、従来の測定方法では電極の配置と液絡の確保が困難なことに起因する。したがって、口腔内の実環境における金属の腐食を正確に予測するためには、新たな評価方法の確立が必要である。

2. 研究の目的

口腔内のように乾湿を繰り返す環境においては、塩化物イオンやフッ化物イオン等の腐食に関連する因子の濃度が常に変動する。歯科合金の高耐食性の所以である不動態皮膜は、これらの攻撃的因子に曝されることで破壊される。不動態皮膜破壊に至るか否かはこれらの電解質濃度や温度、pH、乾燥速度、溶液量など環境因子に加え、合金種や熱処理、表面粗さの材料因子にも左右される。したがって、本課題では、新たに開発された評価法を用いてさまざまな条件で測定を繰り返し、腐食発生における決定的な因子を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 電気化学測定用セル

本研究に使用した電気化学測定用セルは、2 電極式を採用した。工業用純チタンを 2 mm × 10 mm × 10 mm に切出したものを 2 枚準備した。チタン板の側面下方に導電性ペーストとエポキシ接着剤を用いて導線を接続した。その後、アクリル樹脂で各チタン板間の距離を調整し、全体をエポキシ樹脂系の冷間包埋し、電極とした。腐食試験に供する際、前処理として表面を #800 の耐水研磨紙で湿式研磨を行い、超純水に 24 h 浸漬し不動態皮膜を安定化させた。腐食試験液を表面に滴下する際、乾燥過程の進行により溶液の面積が減少することを防ぐため、エポキシ系接着剤と Oリングを用いて電極表面に土手を作製した。また、電極の水平を保つため、電極固定用のホ

ルダに電極を固定し、水平器により角度を調整した。(図 1 参照)



図 1 本研究で使用したチタン電極

(2) 腐食試験液

溶液には 0.9mass% 塩化ナトリウム(生理食塩水)を基本組成とし、さらに 0.2% のフッ化ナトリウムとの混合組成となる溶液を擬似唾液とした。塩酸を用いて pH を 3 から 5 に調整した。また、電極表面に形成する液膜の初期厚さを 2 mm 以下になるよう調整した。測定セルを恒温恒湿度チャンバー内に設置し、温度を 37 °C、相対湿度を約 100% から 40% まで段階的に低下するよう設定し環境で乾燥を行った。

(3) 腐食試験と解析法

液薄膜の乾燥過程において、非破壊かつ連続的な腐食速度を計測するため、電気化学インピーダンス法(EIS)を用いた。周波数範囲を 10000 ~ 0.01 Hz とし、印可交流振幅 0.01 V とし測定を行った。得られたインピーダンススペクトルから、2 電極間の溶液抵抗、腐食速度および電気二重層容量をカーブフッティングにより算出した。

4. 研究成果

本研究で採用した実験装置により、口腔内で溶液が徐々に乾燥する挙動を模擬した環境において、連続的に腐食挙動をモニタリングすることに成功した。代表的な実験結果として、初期液膜厚さ 1 mm、フッ素を含む溶液の乾燥過程における 2 電極間の溶液抵抗の変化を示したグラフを図 2 に示す。

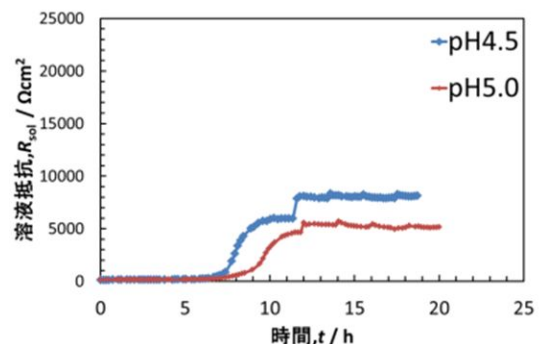


図 2 液薄膜乾燥過程における溶液抵抗の変化

チャンパー内の相対湿度の低下により液薄膜の乾燥が進行し、溶液の蒸気圧が釣り合う濃度において平衡状態となる。2 電極間の溶液抵抗は、溶液中の電解質濃度と液膜厚さにより決定されるが、乾燥が進行すると液膜厚さの減少による影響が支配的となるため、溶液抵抗の上昇は乾燥の過程を示すパラメータとして利用できることがわかった。また、溶液が乾燥し、表面に塩の結晶が生じると、溶液抵抗値は一段と上昇し、その後は相対湿度に依存せず一定の値を保持することがわかった。次に、同時に計測した腐食速度の結果を図3に示す。

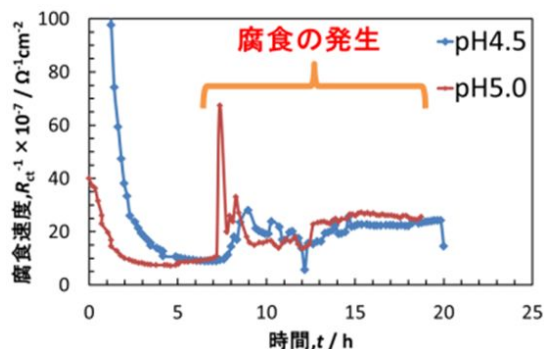


図3 液薄膜乾燥過程における腐食速度の変化

フッ素を含有する溶液をチタン表面に滴下直後、腐食速度は高い値を示したが、時間の経過と共に急激に低下することがわかった。これは、大気中および超純水浸漬中に形成した比較的薄い不動態皮膜がいったん破壊された後に、緩やかに修復されていたことを示している。しかしながら、液薄膜の乾燥が進行すると、急激に腐食速度が上昇し、その後不安定な挙動を示すことが分かった。試験後の顕微鏡観察により、試料表面には局所的に腐食が発生していたと思われる、黒色の点が数カ所確認された。すなわち、フッ素を含む溶液が乾燥する擬似環境において、チタン表面が局部腐食を生じることが本研究により初めて明らかとなった。このような現象は、フッ素を含まない溶液では起こらなかったことから、従来の研究で報告されていたとおり、チタンの局部腐食はフッ素が必須であることが示された。一方、本研究では pH5 の溶液においてもチタンは腐食しており、溶液中への完全浸漬による他の報告と比較すると、pH が 1~2 程度高い条件においても腐食が起こることが明らかとなった。したがって、溶液が乾燥することもチタンの腐食を加速する主要な因子となることが示された。液薄膜の初期膜厚を 2 mm とした条件で同様に実験を行ったところ、腐食の度合いは軽微となったことから、液膜厚さが薄くなるほど、チタンの局部腐食は加速することが示された。本実験で得られた結果から、チタンの局部腐食の有無をまとめたものを表1に示す。

表1 本研究によるチタンの腐食挙動

液膜厚さ	pH	NaF あり	NaF なし
(完全浸漬)	4.0	x	
	4.5		
	5.0		
大 (初期厚さ 2 mm)	4.0	x	
	4.5		
	5.0		
小 (初期厚 さ1 mm)	4.0	x	
	4.5	x	
	5.0		

:腐食無し :一時的な腐食 x:継続的な腐食

これらの結果からチタンの腐食はフッ素の存在と低 pH 環境の組み合わせによって発生し、また液膜厚が薄いほど腐食が生じやすいことを示している。これは、湿度の低下により液薄膜が乾燥し、溶液に含まれるフッ素が濃縮したため、および、液膜が薄くなると、大気中からの酸素の拡散が容易となったためと考えられる。

以上のことから、本課題で行った研究により、口腔内をより精密に再現した環境においては、現実的なフッ素イオン濃度においても、チタンは容易に腐食することが示され、口腔内におけるチタンの耐食性への認識が、実際には過大評価となっている可能性を示すことができた。口腔内における金属材料の耐食性の正確な評価は、材料の耐久性を向上させるだけでなく、金属アレルギーなど生体安全生を考慮する上で重要な役割を果たすと考えられる。本研究で開発された方法は、チタン以外の歯科用金属材料にも応用が可能であり、より研究を進展させることで成果をさらに拡大することが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Tsutsumi Y, Bartakova S, Prachar P, Suyalatu, Migita S, Doi H, Nomura N, Hanawa T. Long-term corrosion behavior of biocompatible -type Ti alloy in simulated body fluid. Journal of the Electrochemical Society, 査読有, Vol. 159, 2012, C435-C440
DOI: 10.1149/2.045210jes

〔学会発表〕(計8件)

梶 祐介ほか、腐食試験および細胞を用いた試験によるチタンイオンの金属アレルギー性の検討、第36回日本バイオマテリアル学会大会、2014年11月、東京

Tsutsumi Y, et al., In-situ corrosion monitoring of various metallic biomaterials in simulated body fluid. The 4th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (ADMI-4), Dec 2013, Nagoya, Japan

Tsutsumi Y, et al., Evaluation of long-term corrosion behavior of -type Ti alloy in simulated body fluid. 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRIMC-8), Aug 2013, Waikoloa, Hawaii, USA

Tsutsumi Y, et al., Long-term corrosion behavior of metallic biomaterials in simulated body fluid. The 4th Asian Biomaterials Congress (4th ABMC) June 2013, Hong Kong

堤 祐介ほか、生体用チタン合金の長期腐食挙動の解析、日本バイオマテリアル学会大会シンポジウム 2012、2012年11月、仙台

〔図書〕(計1件)

堤 祐介、“擬似体液中における医療用金属材料の長期腐食挙動の評価とその重要性”バイオマテリアル研究の最前線、日本金属学会、255p、2014、59-60

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

土居 壽 (DOI, Hisashi)
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・
助教
研究者番号：30251549