

鶴見大学大学院歯学研究科博士学位論文

内容の要旨および審査の結果の要旨

氏名(本籍) 鈴木 銀河(長野県)
博士の専攻分野 博士(歯学)
学位記番号 甲第 495 号
学位授与年月日 平成 31 年 3 月 14 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科専攻 鶴見大学大学院歯学研究科
(博士課程) 歯学専攻
学位論文題目 Electrochemical property and corrosion behavior of multi-directionally forged titanium in fluoride solution
(多軸鍛造チタンの電気化学的特性とフッ化物溶液中における腐食挙動)
Dental Materials Journal Accept
論文審査委員 主査 教授 五味 一博
副査 教授 濱田 良樹 副査 教授 大久保力廣

内容の要旨

【緒言】

純チタン (Ti) およびチタン合金はインプラント材料として広く用いられており、チタン合金は Ti よりも優れた機械的性質を有している。しかしながら、チタン合金は組成金属の溶出による危険性や、骨と比べて高すぎる弾性率が問題視されている。弾性率が骨と大きく異なると、骨とインプラント間の界面において応力の伝達が不均一、いわゆる応力遮断となり、骨吸収やチタンインプラントの緩み、破損をもたらすと報告されている。

一方、多軸鍛造 (MDF) 法は、巨大ひずみ加工法の一つであり、塑性変形によって結晶粒を超微細化させ、金属材料の強度を向上させる方法である。Ti に MDF 法を適用した MDF チタン (MDF-Ti) は引張強さが向上し、弾性率は低下することが確認され、インプラント材料として期待されている。Ti やチタン合金は、不動態被膜により優れた耐食性を有するが、フッ化物溶液中では耐食性が低下することが報告されている。Ti の腐食特性は微細構造に強く依存するため、結晶粒が微細化した MDF-Ti の耐食性は Ti とは異なることが推測されるが、巨大ひずみ加工が施された Ti のフッ化物溶液中での腐食挙動に関する報告はほとんどない。本研究では、MDF-Ti の電気化学的特性を調べた後、pH の異なる 2 種類のフッ化物溶液に浸漬した後の MDF-Ti の表面性状の変化やチタンイオンの溶出を Ti と比較して検討した。

【材料と方法】

MDF-Ti ディスク (直径 15 mm, 厚さ 1.0 mm, JIS 2 種, 99.9%, 川本重工業) および Ti ディスク (直径 15 mm, 厚さ 1.0 mm, JIS 2 種, 99.9%, フルウチ化学) を用いた。それぞれ、耐水研磨紙 (# 800 および # 1200) を用いて研磨し、蒸留水およびエタノールで 15 分間超音波洗浄後、再度蒸留水で 15 分間超音波洗浄した。洗浄後はデシケータに保存し、乾燥させた。

電気化学的測定装置としては、ポテンシオスタット/ガルバノスタットを使用した。参照電極として飽和カロメル電極 (SCE) を、対極として白金板を用い、試料ホルダーに Ti および MDF-Ti ディスクを装着した。溶液には、純窒素ガスで 30 分間脱気した 500 ml の生理食塩水を用いた。測定試料を生理食塩水中に 30 分間浸漬した後、自然電極電位 (Eopen) を測定した。また、試料の動電位分極曲線は、 $-1.2\text{ V} \sim +2.5\text{ V}$ (対 SCE) の範囲で 0.33 mV/s の速度で測定した。各測定中は溶液を 37°C に維持した。測定はそれぞれ 4 回繰り返した。

フッ化物溶液として、2% NaF 溶液 (NaF, pH = 7.3) およびフルオール液 (APF, フッ化物溶液, 9,000 ppm, pH = 5.3)

を用いて浸漬実験を行った。NaFについては、1, 3, 7日間、APFについては、1, 3, 6時間および1, 3, 7日間浸漬した。各溶液に浸漬した後、ディスクを蒸留水ですすぎ、デシケータで乾燥させた。乾燥後、金蒸着を行い、走査型電子顕微鏡 (SEM) によりディスク表面を観察した。また、フッ化物溶液に3日間浸漬した後の表面粗さを、形状解析レーザ顕微鏡を用いて測定し、三次元算術平均高さ (Sa) および界面の展開面積比 (Sdr) を測定した。また、ディスクからAPF中に溶出したチタンイオン濃度を、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP法) を用いて測定した。

以上の測定結果の中で、TiとMDF-Ti間の電気化学的測定結果、表面粗さおよび溶出チタン濃度の比較にはt検定を用いた。フッ化物溶液浸漬前後の各試料の表面粗さ、溶出チタン濃度の解析には、一元配置分散分析後、Tukeyの多重比較検定を行った。

【結果および考察】

電気化学測定の結果、TiとMDF-Tiの動電位分極曲線は類似していたが、MDF-Tiの E_{open} 値はTiよりも有意に高かった ($p < 0.05$)。このことから、MDF-Tiの方がTiよりもイオン化傾向が低いと考えられ、MDF-Tiの不動態被膜がより安定している可能性が示唆された。

NaF浸漬後のSEM観察では、TiとMDF-Tiの表面形状に大きな違いはなく、どちらも7日間の浸漬期間で明瞭な表面の腐食は観察されなかった。Sa, Sdrの値もNaF浸漬による有意な変化は見られなかった ($p > 0.05$)。一方、APF浸漬では、TiおよびMDF-Ti、両方の試料表面にフッ化物腐食による粗面形成が確認できた。TiとMDF-Tiとを比較すると、腐食傾向は浸漬期間の影響を受けていた。すなわち、浸漬期間の短い1, 3, 6時間浸漬した場合には、TiはMDF-Tiよりも粗い表面を示し、より深く浸食されていた。APF中への溶出チタン濃度を測定した結果、Tiの方がMDF-Tiよりも有意に高い溶出チタン濃度を示した ($p < 0.05$)。浸漬期間が1日以上と長くなると、逆にMDF-Ti表面の方がTiよりも浸食の程度が大きく、腐食が進行している様子が観察された。Saの値には有意な差は見られなかったが ($p > 0.05$)、Sdrの値はMDF-Tiの方が有意に大きかった ($p < 0.05$)。また、浸食された表面形態もMDF-Tiでは、より均一に進行した腐食によって、Tiに比較して複雑な三次元孔食構造を形成していた。MDF-Tiの超微細構造は、酸化に対して活性である可能性がある。すなわち、MDF-Ti表面に凝縮された厚い不動態被膜が生成された結果、APF浸漬初期では良好な耐食性を示したものと考えられる。しかし、不動態被膜が一旦破壊されると、MDF-Tiの超微細な結晶粒界に沿って腐食が進行するため、長期の浸漬では腐食の影響をより受けやすくなったと考えられ、口腔内で長期間フッ化物溶液にチタンがさらされる可能性は低く、また、口腔内ではタンパク質で被覆されており、臨床的にはフッ化物による腐食は問題とならないと考えられる。APF溶液に浸漬後、Ti表面には腐食生成物としてフッ化チタン化合物が形成されているが、MDF-Ti表面には腐食生成物の堆積が認められなかった。フッ化物による腐食メカニズムがMDF-TiとTiとでは異なる可能性が示唆された。

以上、MDF-TiはTiに類似した電気化学的特性を有しているが、フッ化物による浸漬挙動はTiとは異なっており、酸性フッ化物溶液浸漬初期ではTiよりも耐食性に優れており、インプラント材料として臨床的には問題ないことが分かった。また、フッ素による腐食はMDF-Ti表面に緻密で均一な粗面構造を形成していた。酸やアルカリ処理によって骨形成に適した表面を形成できる可能性が示唆され、今後、骨形成も含めてさらに検討していく所存である。

審査の結果の要旨

歯科用インプラント材料としてチタン (Ti) が広く用いられているが、骨との弾性率の差が大きく骨とインプラント間の界面において応力の伝達が不均一となり、オッセオインテグレーションを傷害することが報告されている。この欠点を改善するためにTiに多軸鍛造 (MDF) を行うことで引っ張り強さが向上し、弾性率を下げたMDF-Tiを作製した。しかしTiの腐食特性は微細構造に影響するため結晶粒が微細化したMDF-Tiの耐食性を調べる必要があり、本研究ではMDF-Tiの電気化学的特性、フッ化物溶液中での耐食性について検討している。

その結果、電気化学測定ではMDF-TiはTiよりも電気的安定性が有意に高いことが示され、MDF-Tiの不動態被膜がより安定している可能性が示唆された。酸性フッ素リン酸溶液 (APF) への浸漬実験ではTiおよびMDF-Ti、両方の試料表面にフッ化物腐食による粗面形成が確認できた。TiとMDF-Tiとを比較すると、腐食傾向は浸漬期間の短い1, 3, 6時間浸漬した場合には、TiはMDF-Tiよりも腐食傾向を示し、APF中への溶出チタン濃度はTiの方がMDF-Tiよりも有意に高かった ($p < 0.05$)。浸漬期間が1日以上と長くなると、逆にMDF-TiにおいてTiよりも腐食が進んでいた。

以上より、MDF-Tiは歯科用インプラントとして有利な特性を有するとともにフッ素に対する初期腐食耐性を有する材料であることが示された。しかし、微細な結晶構造であることから不動態被膜がひとたび破壊されると腐食が進行しやすくな

ることも示された。

以上、本研究における結果は、MDF-Tiを臨床に応用する上で重要な基礎的データを示しており、今後の臨床応用への道を拓く上で有用な研究であると考え。

よって、本論文は博士（歯学）の学位請求論文として十分な価値を有するものと判定した。