

〔原著〕 松本歯学 42：1～9，2016

key words：加工硬化，機械的性質，耐食性，チタン，チタン合金

加工硬化された市販チタンの耐食性と機械的性質

今村 直樹¹，河瀬 雄治²，早野 圭吾²，永澤 栄^{2,3}，伊藤 充雄⁴

¹総合インプラント研究センター

²松本歯科大学 歯科理工学講座

³松本歯科大学 大学院 硬組織疾患制御再建学講座

⁴株式会社バイオマテリアル研究所

Mechanical properties and corrosion resistance of work-hardened titanium on the market

NAOKI IMAMURA¹, YUJI KAWASE², KEIGO HAYANO²,

SAKAE NAGASAWA^{2,3} and MICHIO ITO⁴

¹*General Implant Research Center*

²*Department of Dental Materials, School of Dentistry,
Matsumoto Dental University*

³*Department of Hard Tissue Research, Graduate School of Oral Medicine,
Matsumoto Dental University*

⁴*Institute for Biomaterials Co. Ltd.*

Summary

JIS type 2 titanium is cold-worked for work-hardening, and is commercially available (G2W), and this material is used to produce implants. In this study, the mechanical characteristics and corrosion resistance of this work-hardened material (G2W) were compared with those of JIS type 2 titanium (G2), JIS type 4 titanium (G4), and JIS SSH4650-60E (G5). The following results were obtained:

1. The tensile strength was highest in G5, and lowest in G2. No marked difference was observed between G2W and G4.
2. The proof stress was highest in G5, and lowest in G2. No significant difference was noted between G2W and G4.
3. The elongation was highest in G2, and lowest in G5. No significant difference was present between G2W and G4.
4. The fracture toughness showed a significant difference between G2 and G2W, whereas

no significant differences were observed among G2W, G4, and G5.

5. The maximum bending load at an inclination angle of 30° was lowest in G2, and no significant differences were noted among G2W, G4, and G5.
6. The hardness was highest in G5, and lowest in G2. No significant difference was present between G2W and G4.
7. The released volume of titanium was highest in G5, and lowest in G2W. The released volume was higher in G4 than in G2. Vanadium and aluminum were released from G5.
8. Work-hardened titanium (G2W) showed mechanical characteristics equivalent to those of G4, and excellent corrosion resistance, and is considered to be useful as an implant material.

緒 言

近年, チタンに対するアレルギーが問題視されており, パッチテストにおいて6.4%の陽性反応が認められたことが報告されている^{1,2)}. 歯科用インプラントと上部構造を想定したチタン同士の組み合わせによる溶出実験の結果, 結晶粒の大きさが異なる組み合わせの溶出量は多くなることが報告されている³⁾. 同種のチタンであっても結晶粒の大きさの違いにより溶出が左右されることは避けなければならないと考えられる. しかしながら, 歯科用インプラントを製作するための材料は破折などを回避することを目的に, JIS 2種チタン, JIS 2種チタン材を冷間加工により加工硬化した材料, JIS 3種チタン, JIS 4種チタンおよびTi-6Al-4V合金が使用されている^{4,5)}. インプラントは各材料で製作したアバットメントとインプラント体を単独あるいは組み合わせて使用されている⁴⁾. しかしながら, 加工硬化した市販チタン材については材質の詳細が明らかにされていない. したがって, それぞれの素材の機械的性質や耐食性について比較することが必要であると考えられた.

本研究は, JIS 2種チタン, JIS 2種チタンを冷間加工により加工硬化させた市販材, JIS 4種チタンと, JIS SH4650-60E種 (Ti-6Al-4V合金) の4種類をそれぞれに用い, 引張強さと1%乳酸溶液に対するチタンの溶出について検討し, 加工硬化した市販チタンの特性を明らかにすることを目的に行った.

材料および方法

実験は表1 (成分はメカー表示値) に示す

JIS 2種, 直径6 mm (大同特殊鋼, 愛知, 以下, G2と表示する), JIS 2種を加工硬化したチタン直径6 mm (ジエムスエンジニアリング, 東京, 以下, G2Wと表示する), JIS 4種, 直径6 mm (大同特殊鋼, 愛知, 以下, G4と表示する) JIS4650-60E種, 直径6 mm (大同特殊鋼, 愛知, 以下, G5と表示する) をそれぞれ旋盤 (BC20, ツガミ, 東京) にて, 油で冷却しながら, 長さ80mmに切断し, 引張試験片を製作した.

1. 引張強さの測定

引張試験は各チタンを用い, 引張試験機 (5882, INSTRON, Canton, USA) にて, クロスヘッド速度0.5mm/分の条件で行った. 伸びの測定は付き合わせ法により求めた. 耐力は0.2%の永久変形を生じたときの応力とし, 0.2%の永久変形はクロスヘッドの移動距離量より算出した. また, 測定開始から破断までの破壊靱性値の測定を行った. 測定は各7本について行った.

2. 傾斜角30°における曲げ最大荷重の測定

傾斜角度30°の曲げ最大荷重の測定は各材料を長さ30mm, 直径3 mmに旋盤で加工し, ISO⁶⁾に準拠した方法で万能試験機 (SV-301, IMADA, 豊橋) を用い, クロスヘッド速度1.0mm/分の条件で行った. 測定は各7本について行った.

3. 硬さの測定

硬さ測定は各チタンをそれぞれに用い, 長さ5 mmに切断機 (Minitom, 丸本工業, 東京) にて注水下で横断し, 樹脂に包埋固定後, 自動研磨機 (Ecomet 3, Buehler, Lake Bluff, USA) を

表1：材料の成分（メーカー表示）と略号

	C	O	N	Fe	H	Al	V	Ti	略号
JIS 2	<0.01	0.12	<0.01	0.07	<0.001	—	—	BAL	G2
JIS 2 加工	<0.01	0.12	0.01	0.06	<0.001	—	—	BAL	G2W
JIS 4	<0.01	0.30	<0.01	0.18	<0.001	—	—	BAL	G4
JIS4650-60E	0.01	0.11	0.01	0.21	0.001	6.21	4.22	BAL	G5

用いて、1) #320の耐水研磨紙で面だし、2) 35 μm のダイヤモンドディスクカラーで研磨、3) 15 μm のダイヤモンドディスクカラーで研磨、4) ウルトラパッドを用い、9 μm のダイヤモンド研磨材で研磨、5) テクスメット1500を用い、3 μm のダイヤモンド研磨材で研磨、6) ケモメットを用いコロイダルシリカを用い鏡面仕上げの手順にて鏡面仕上げを行った。研磨後、硬さ測定機（マイクロビッカース硬度計、HM-102、ミットヨ、神奈川）を用い、各試験片の横断面の中間部の硬さを荷重200gf、荷重負荷時間20秒の条件で、それぞれ7か所の測定を行った。

4. 溶出

各試験片は長さ30mm、直径6mmに旋盤にて切断を行い、エタノールに浸漬後、蒸留水で超音波洗浄を行い、圧縮空気乾燥を行った。その後、1%乳酸溶液（特級、純正化学、東京）100mLを直径40mm、高さ120mmのガラス瓶に注入し、各1個の試験片をそれぞれ釣り糸で吊るし、ガラス瓶の中間部に浸漬を行った。37°Cの恒温槽に3か月間保管した。その後、浸漬液を濾紙（ADVANTEC131-100、東洋濾紙、東京）にて濾過後、濾過液を誘導結合型プラズマ質量分析装置（AGILENT7700X、アジレントテクノロジー、八王子）を用い、チタン（分析限界値0.01ppb）、アルミニウム（分析限界値0.07ppb）とバナジウム（分析限界値0.002ppb）の分析を行った。測定は1条件3個について行った。

5. 組織観察

組織観察は硬さを測定した各試験片を用い、ケミポリッシュ（松風、京都）で3秒間エッチング後、水洗し、レーザ顕微鏡（VK-9710、キーエンス、対物レンズ100倍、東京）にて横断した試験片の中間部を観察した。

6. 統計処理

統計処理は一元配置分散分析を行った後、Tukeyの多重検定を行った。有意水準は $P < 0.05$ とした。

結 果

1. 引張試験

1) 引張強さ

引張強さの測定結果を図1に示す。引張強さはG2が $441.3 \pm 5.1 \text{MPa}$ 、G2Wは $625.5 \pm 2.4 \text{MPa}$ 、G4は $663.7 \pm 8.1 \text{MPa}$ 、G5は $1086.9 \pm 21 \text{MPa}$ であった。最少のG2と最大のG5とは2倍以上の差が認められた。各試験片の測定値には有意差が認められた ($p < 0.01$)。

2) 耐力

耐力の測定結果は図2に示す。G2の耐力は $253.3 \pm 16.5 \text{MPa}$ 、G2Wは $478.0 \pm 5.6 \text{MPa}$ 、G4は $459.6 \pm 12.2 \text{MPa}$ 、G5は $873.4 \pm 19.9 \text{MPa}$ であった。G2WとG4の測定値には有意差は認められなかったが、その他の試験片の測定値には有意差が認められた ($p < 0.01$)。

3) 伸び

伸びの測定結果は図3に示す。G2の伸びは $33.1 \pm 2.8\%$ 、G2Wは $20.4 \pm 2.4\%$ 、G4は $22.6 \pm 2.0\%$ 、G5は $14.7 \pm 2.0\%$ であった。G2WとG4の測定値には有意差は認められなかったが、その他の試験片の測定値には有意差が認められた ($p < 0.01$)。

4) 破壊靱性値

図4は破壊靱性値の測定結果を示す。G2の破壊靱性値は $0.135 \pm 0.01 \text{J/mm}^3$ 、G2Wは $0.111 \pm 0.015 \text{J/mm}^3$ 、G4は $0.124 \pm 0.013 \text{J/mm}^3$ 、G5は $0.129 \pm 0.021 \text{J/mm}^3$ であった。G2とG2Wの間の破壊靱性値は有意差が認められたが ($p < 0.05$) G2とG4およびG5の間には有意差は認められなかった。

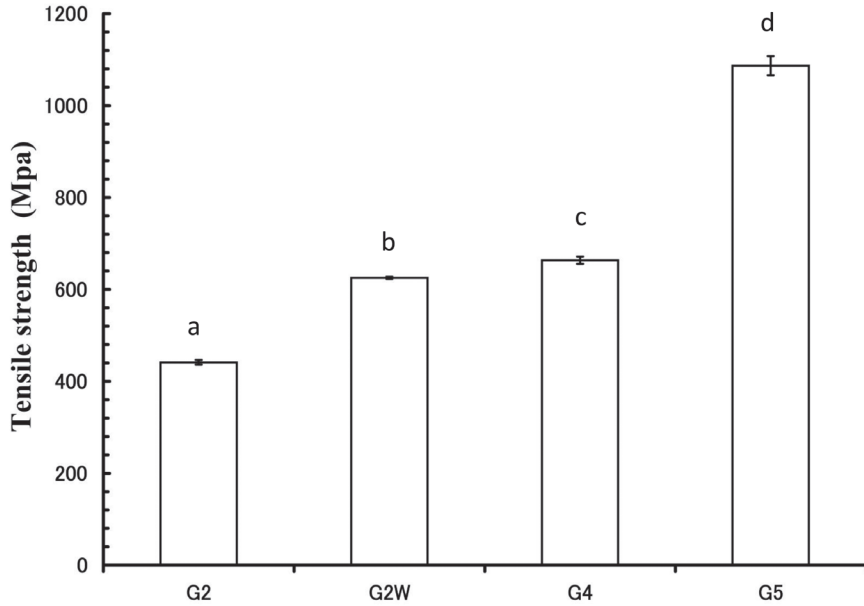


図1: 引張強さの測定結果 (異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による5%水準で有意差が認められる.)

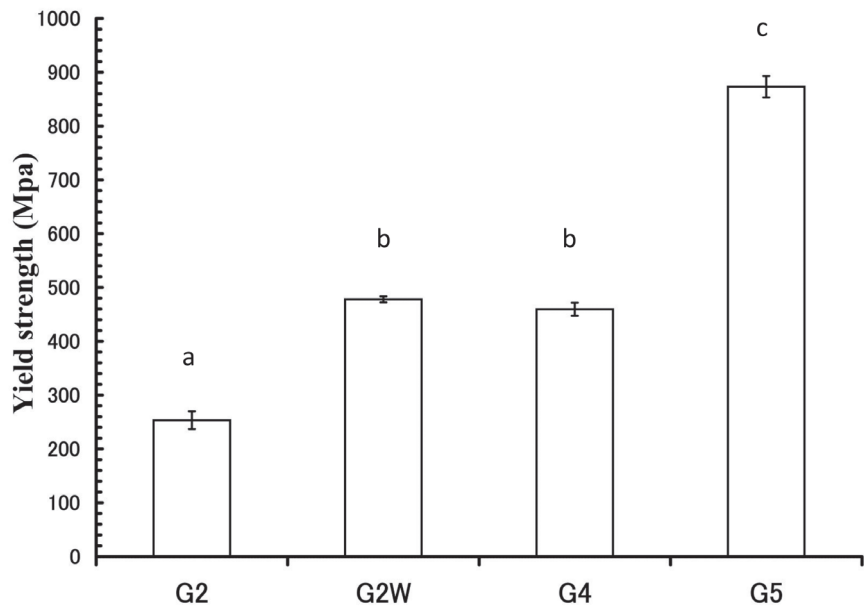


図2: 耐力の測定結果 (異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による5%水準で有意差が認められる.)

2. 硬さ

硬さの測定結果は図5に示す. G2の硬さは $163.3 \pm 6.6\text{Hv}$, G2Wは $222.3 \pm 6.6\text{Hv}$, G4は $216.2 \pm 7.0\text{Hv}$, G5は $292.3 \pm 3.8\text{Hv}$ であった. G2WとG4の測定値には有意差は認められなかったが, その他の試験片の測定値には有意差が認められた ($P < 0.01$).

3. 傾斜角度30°の最大曲げ荷重の測定

最大曲げ荷重の測定結果は図6に示す. G2の最大曲げ荷重は $509.0 \pm 31.7\text{N}$, G2Wは $886.9 \pm 77.9\text{N}$, G4は $936.6 \pm 34.0\text{N}$, G5は $845.9 \pm 31.7\text{N}$ であった. G2WとG4およびG5の測定値には有意差は認められなかったが, その他の試験片の測定値には有意差が認められた ($p < 0.01$).

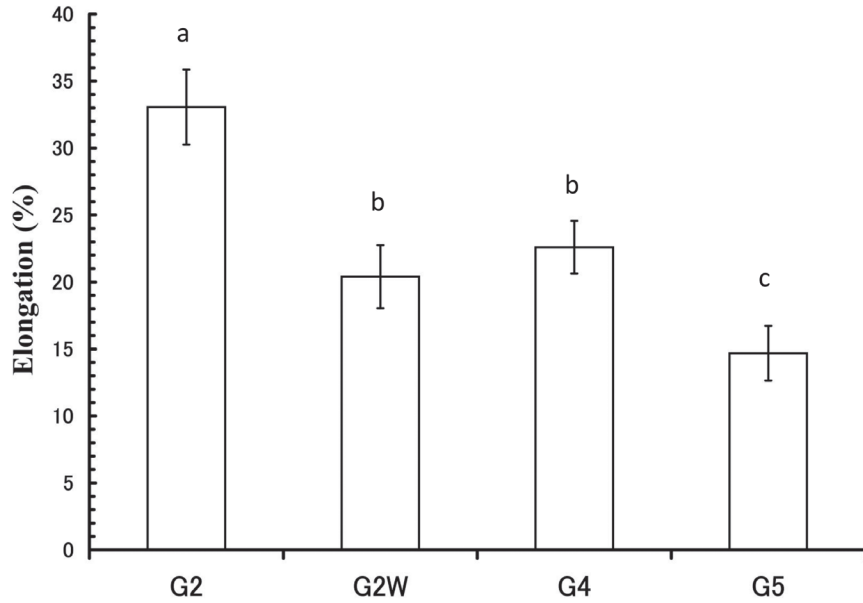


図3：伸びの測定結果（異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による 5%水準で有意差が認められる。）

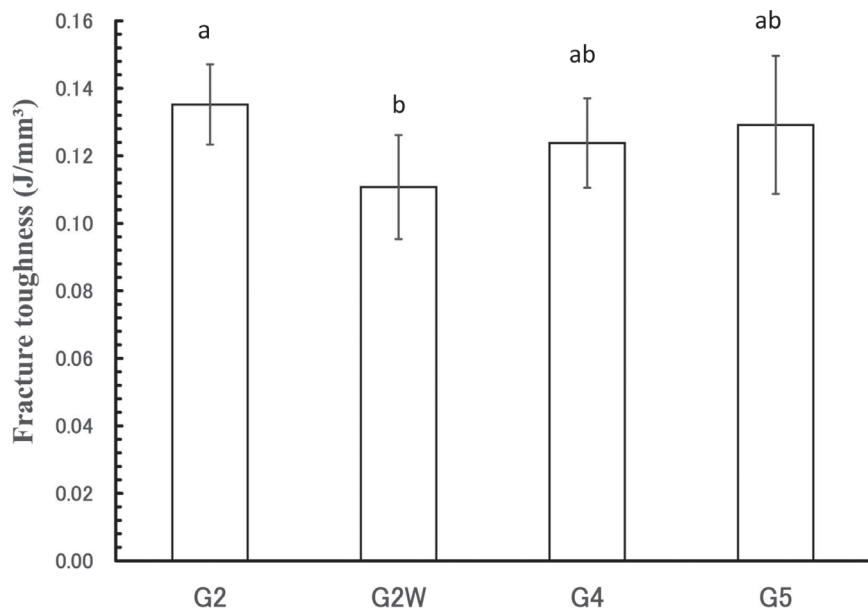


図4：破壊靱性値の測定結果（異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による 5%水準で有意差が認められる。）

4. 溶出

図7はG2, G2W, G4とG5からのチタンの溶出量の測定結果を示す。G5からのチタンの溶出が最も多く、 $12.8 \pm 0.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、G4からは $8.9 \pm 0.45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、G2は $7.1 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、最少はG2Wからの $4.7 \pm 0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。加工硬化したチタンからの溶出量が最も少ない結果であった。G2とG2Wとの測定値とG2とG4の測定値にはそれ

ぞれ $p < 0.05$ で有意差が認められた。その他の測定値間にも有意差が認められた ($p < 0.01$)。

次いで、G5からのアルミニウムとバナジウムの溶出量を図8に示す。アルミニウムの溶出量は $3.3 \pm 0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、バナジウムは $0.6 \pm 0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。アルミニウム、バナジウムともチタンの溶出量よりも少ない結果であった。

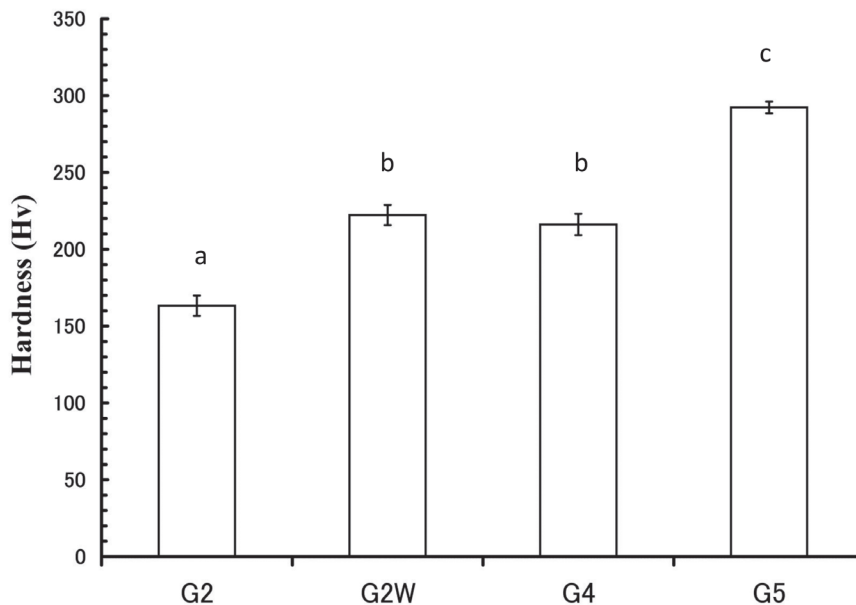


図5: 硬さの測定結果 (異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による 5%水準で有意差が認められる.)

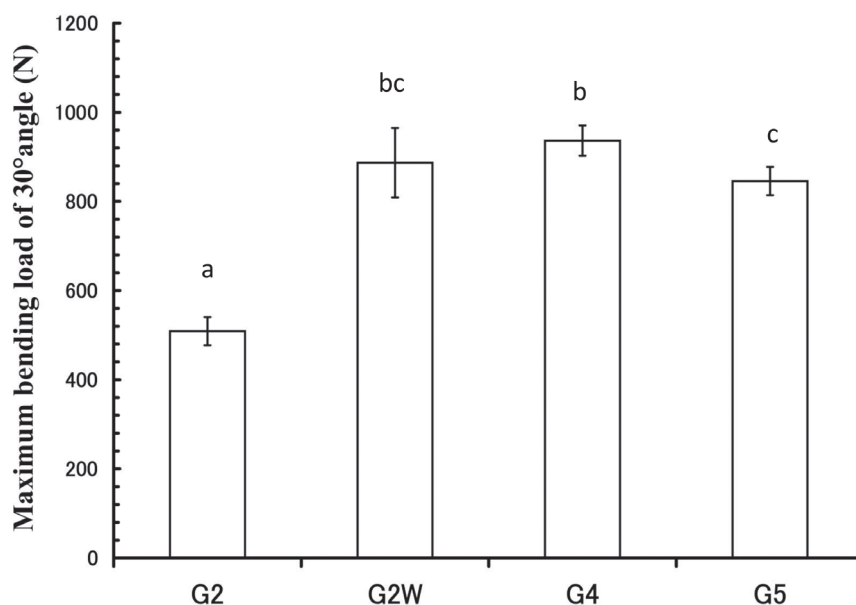


図6: 傾斜角度30°の最大曲げ荷重 (異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による 5%水準で有意差が認められる.)

5. 組織観察

図9はG2, G2W, G4とG5のそれぞれの組織を示す. G2とG4には結晶粒界, 双晶が認められ, G2Wには結晶粒が圧縮された状態の繊維状の単一な組織が観察された. G5は白色の楕円状の α 相と微細な黒色の β 相が混在し, 矢印の方向に配向した状態で観察された.

考 察

本研究は歯科用インプラントを製作するために使用されているJIS 2種 (G2) を冷間加工して加工硬化したチタン (G2W) の機械的性質と耐食性について, JIS 2種チタン (G2) JIS 4種チタン (G4) とJIS H4650-60E (G5) のそれぞれと比較し, 特性を明らかにすることを目的に行っ

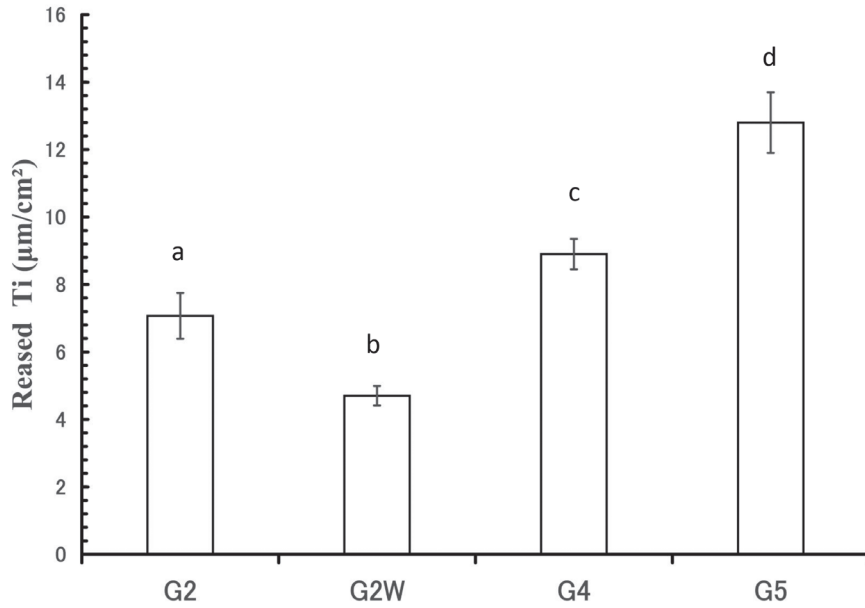


図7：チタンの溶出量の測定結果（異なるアルファベット間には多重比較検定 Tukey 法による 5%水準で有意差が認められる。）

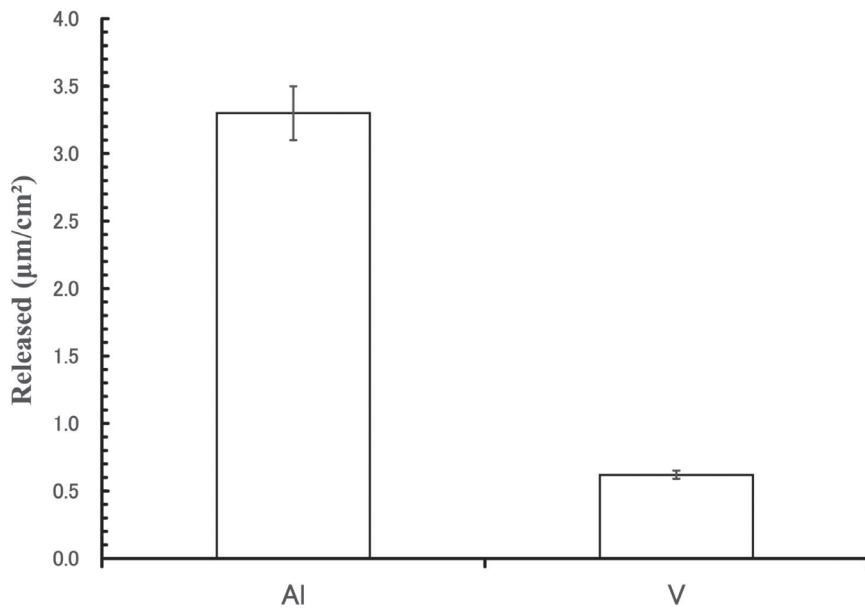


図8：アルミニウムとバナジウムの溶出量の測定結果

た。

引張強さは G2が4種類の中で最も小さく、最大は G5であり、その差は約650MPaであった。G2Wは G4より約38MPa 小さい測定値であった。

耐力については G2が4種類の中で最も小さく、最大は G5であり、その差は約620MPaであった。G2Wと G4の有意差は認められなかった。

伸びは G2が4種類の中で最も大きく、最も小

さい伸びは G5であり、その差は約18%であった。G2Wと G4の有意差は認められなかった。また、G2Wの引張強さ、耐力と伸びは JIS 規格の定める4種の範囲内であった。

硬さは G2が最も小さく、最大値は G5であり、その差は129Hvであった。G2Wと G4の差は認められなかった。

金属は冷間加工することにより結晶内部にはひずみが生じる。このひずみは加工度によって集積

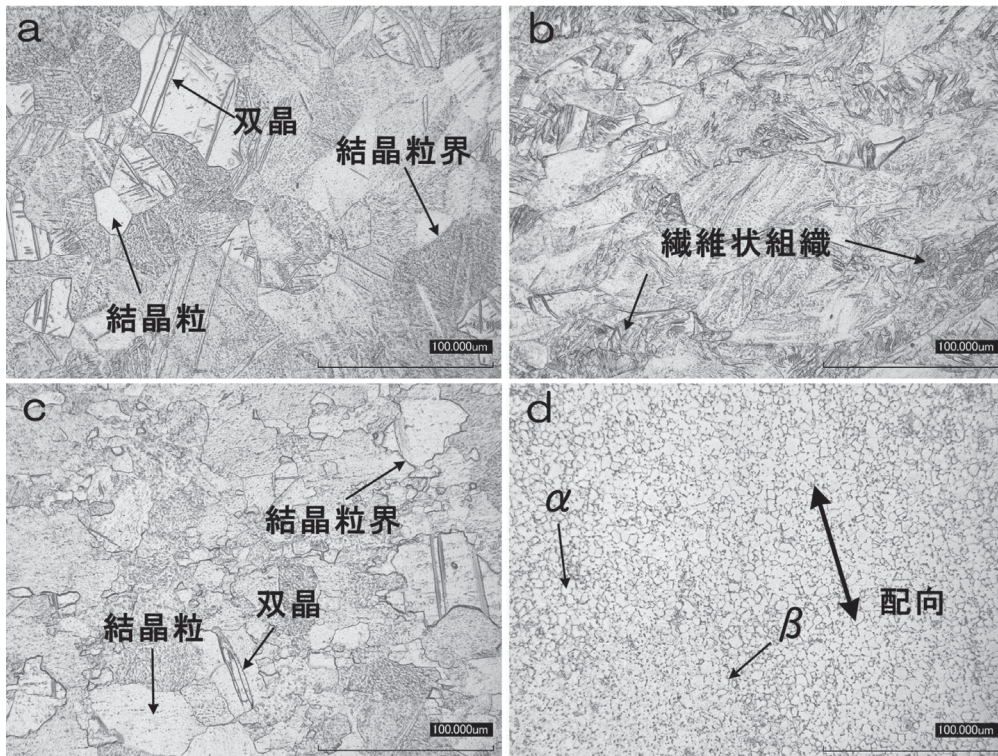


図9: 組織観察結果 a: G2, b: G2W, c: G4, d: G5 (α相: 白色の楕円状, β相: 黒色の組織, 矢印は配向の方向を示す。)

度合いが異なり, 加工度が多くなると集積が多く生じる. このひずみが多く集積した金属を変形させるには大きな応力が必要になり, これが加工硬化である⁷⁾. この現象を利用してG2を加工硬化させ機械的性質を向上させたのがG2Wである. しかしながら, 金属はひずみが多くなるともろくなるので, 加工硬化させるには靱性を損なわないことが必要である. 今回, 使用したG2Wに関して伸びはG4と差がなく, JIS 4種チタンの規格値の範囲内であり, G2のJIS規格値よりわずか3%低下した結果であった⁸⁾. 一方, 破壊靱性値はG2とG2Wの間に有意差が認められたがG4とG5, G2WとG2およびG4とG5のそれぞれの間には有意差が認められない結果であった. これらの結果からG2Wの靱性は損なわれていないと考えられた.

G2Wの引張強さはG4と比較して約38MPaわずかに低い測定値であり, 引張強さ以外には有意差が認められないことから, G2Wの材質はG4とほぼ同等の材質であると考えられた.

G5は伸び以外の引張強さ, 耐力, 硬さは他のチタンよりも優れた結果が得られているが傾斜角度30°での最大曲げ荷重はG2Wと差がなく, G4

よりも約91N小さな測定値であった. G5は伸線の過程で金属組織に方向性が生じることにより伸線方向に対して垂直の曲げ応力が付加されると弾性係数が小さくなることや, 機械的性質が低下することと疲労破壊強度が低くなることが報告されている⁹⁻¹¹⁾. 本組織観察では冷間加工による組織にわずかの配向が確認され, この現象が少なからず影響したものと考えられた.

溶出に関してはG2よりG4からのチタンの溶出量が多く, G5からのチタンの溶出量はG4より多いことが報告されており, これらの報告と同様な結果であった^{12,13)}. しかしながら, G2Wについては最も溶出量が少ない結果であった. これは組織が影響しており, G2とG4のように結晶粒, 結晶粒界そして双晶の複数が混在して観察されており, 局部電池の生成によって溶出量が多くなったと考えられた¹⁴⁾. 一方, G2Wの組織は大部分が圧縮された繊維状組織が存在する状態であるために溶出量は少なくなったと考えられた. G5に関してはアルミニウムの含有量の多いα相とバナジウムの含有量が多いβ相の2相が共存する組織であるために, 局部電池の影響を受けやすいため他の試験片と比較して耐食性は良くないことが考

られた^{7,15)}。アレルギーの問題からもチタンの溶出量が少ない G2W がインプラント材料として有益だと考えられた^{1,2)}。今後は G2W を用いインプラントを切削加工し、疲労破壊について検討する必要性が示唆された。

結 論

本研究は JIS 2 種チタンを冷間加工により加工硬化させた材料 (G2W) が市販されており、この材料を用いてインプラントを加工し、販売されている。したがって、この加工硬化した素材の機械的性質と耐食性は JIS 2 種チタン (G2)、JIS 4 種チタン (G4) および JIS SH4650-60E (G5) と比較して、どの材料に適合するのかを明らかにすることを目的に行った。その結果、以下の結論が得られた。

1. 引張強さは G5 が最も大きく、最も小さいのは G2 であり、G2W と G4 の間には大差が認められなかった。
2. 耐力は G5 が最も大きく、最も小さいのは G2 であり、G2W と G4 の間には差が認められなかった。
3. 伸びは G2 が最も大きく、最も小さいのは G5 であり、G2W と G4 の間には差が認められなかった。
4. 破壊靱性値は G2 と G2W の間に差が認められたが、G2W、G4 と G5 の間には差が認められなかった。
5. 傾斜角度 30° の最大曲げ荷重は G2 が最も小さく、G2W と G4 および G5 の間には差が認められなかった。
6. 硬さは G5 が最も大きく、最も小さいのは G2 であり、G2W と G4 の間には差が認められなかった。
7. チタンの溶出量は G5 から最も多く、最も少ないのは G2W からであった。G4 からの溶出量は G2 より多く認められた。G5 からはバナジウムとアルミが溶出した。
8. 冷間加工し、加工硬化したチタン (G2W) は G4 と同等の機械的性質を有し、耐食性にも優れ、インプラント材として有益であると考えられた。

文 献

- 1) 細川隆司, 赤川安正 (2002) チタンインプラントに対する金属アレルギーのリスク. 広島歯誌 34 : 1-5.
- 2) 北川雅恵, 安藤俊範, 大林真理子, 古庄寿子, 新谷智章, 小川郁子, 香川和子, 武知正晃, 栗原英見 (2012) 歯科用金属アレルギーの動向—過去10年に広島大学病院歯科でパッチテストを行った患者データの解析—. 日口腔検査誌 4 : 23-9.
- 3) Yamazoe M (2010) Study of corrosion of combinations of titanium/Ti-6Al-4V implants and dental alloys. Dent Mater J 29 : 542-53.
- 4) 松村光明, 埴 英郎, 北崎裕之 (2009) 歯科医師・歯科技工士に必要な金属アレルギー入門. QDT 34 : 11-42.
- 5) Mytis Arrow Implant (2013) 商品カタログ VOL.2, 3, 株式会社ブレーンベース, 東京.
- 6) ISO14801-2007. Dentistry-Implants-Dynamic Fatigue test for endosseous dental implants. International Standard.
- 7) 埴 隆夫, 米山隆之 (2007) 金属バイオマテリアル. 初版, 113. コロナ社, 東京.
- 8) JIS H4600-2001. チタン及びチタン合金の棒. 日本工業規格.
- 9) 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造 (1956) 金属チタンとその応用. 初版, 134. 日刊工業新聞社, 東京.
- 10) 須藤 一, 田村今男, 西澤泰二 (1972) 金属組織学. 初版, 110. 丸善株式会社, 東京.
- 11) 新家光男, 牧 清二郎, 相田収平, 秋山俊一郎, 小森和武 (2008) チタンの基礎と加工. 初版, 96. コロナ社, 東京.
- 12) 溝口 尚, 齊藤隆幸, 江黒 徹, 溝口利英, 伊藤充雄 (2007) Ti および Ti 合金の機械的性質と成分の溶出について. 松本歯学 33 : 278-80.
- 13) 藤森一樹, 高橋啓子, 村上 智, 吉田貴光, 伊藤充雄 (2015) チタンと Ti-6Al-4V 合金を組み合わせたインプラントの曲げ特性と耐食性. 日口腔インプラント誌 28 : 38-45.
- 14) 住井俊夫, 小田 豊, 河田英司 (1998) 新編歯科理工学. 第2版, 157-8. 学健書院, 東京.
- 15) 築瀬武史, 浅井澄人, 江頭有三, 溝口 尚, 伊藤充雄 (2007) チタン及びチタン合金の機械的性質: 歯科用インプラント材として. 日口腔インプラント誌 20 : 22-7.