

チタン製インプラントに絶縁効果を獲得する表面処理方法

平 晃一

松本歯科大学 大学院歯学独立研究科 硬組織疾患制御再建学講座
(主指導教員：伊藤 充雄 教授)

松本歯科大学大学院歯学独立研究科博士（歯学）学位申請論文

Surface treatment method to get an insulation effect on the titanium implant

KOICHI TAIRA

*Department of Hard Tissue Research, Graduate School of Oral Medicine,
Matsumoto Dental University
(Chief Academic Advisor : Professor Michio Ito)*

The thesis submitted to the Graduate School of Oral Medicine,
Matsumoto Dental University, for the degree Ph.D. (in Dentistry)

要 旨

歯科治療において口腔内に様々な金属を使用することはガルバニック腐食を誘発するため望ましくない。しかし治療上やむを得なく使用しなければならない症例が多く存在する。特にインプラント治療時には上部構造体に、インプラント体と異なった金属を使用する頻度が高い。インプラント体には生体親和性および耐食性に優れ、骨とオッセオインテグレーションするチタンおよびチタン合金が使用されている。よってインプラントの上部構造体も同種の金属であるチタンおよびチタン合金が望ましいが、チタンは融点が高いうえに埋没材と反応しやすく良好な機械的性質や適合性が得がたい。またCAD/CAMを用いた作製方法もあるが、現時点では設定の煩雑さや計測精度などの問題があり、普及には至っていない。したがって臨床ではチタンインプラントの上部構造体には

鑄造精度の良好な貴金属合金が使用されることが多い。

チタンと異種金属である貴金属合金が口腔内で接触した場合、電気化学的に卑であるTiの溶出量が多くなることは知られており、チタンインプラント体の上部構造体に貴金属合金を使用した動物実験では、生体内に埋入したインプラント体の周囲の顎骨からTiの溶出が確認されている。また人体に対するチタンによるアレルギーは少ないと言われてきたが、ここ数年の報告ではアレルギー症例がいくつか報告されている。さらに近年のインプラントは複数のパーツによって構成され、その構造上、隙間が多く腐食しやすい環境にあるとも考えられる。

チタンは容易に酸化するため、その表層には常に酸化膜（不動態皮膜）が存在し耐食性を良くしている。したがって酸化膜の厚みを増大させる処理を行えば耐食性も向上すると考えられる。

チタンに酸化膜を獲得させる方法として、過酸化水素処理や加熱処理、陽極酸化処理などが報告されており、これらはいずれも簡便に行える。本実験では各種処理方法にてチタンに対し表面処理を行い、酸化膜の状態と耐食性の関係および、チタンインプラント体に上部構造体を装着した状態での元素の溶出量を測定し、異種金属接合との組み合わせに対して最も電気化学的に安定した条件について検討した。

チタンは厚さ1mmの圧延材を幅・長さ10mmに切断したものを試験片とした。浸漬試験に用いたチタンは直径4mmの棒材を長さ17mm、6°のテーパーに施盤加工し、これをインプラント体とした。上部構造体を使用したチタンは直径6mmの棒材を施盤加工し作製した。貴金属合金は通報に従いワックスアップを行い鑄造により作製後、最終研磨を行った。各種試験片の表面処理は未処理と、34.6%の過酸化水素にそれぞれ10, 30, 60および120分間の浸漬処理した条件、大気中600℃の電気炉内で30分間大気中での加熱処理した条件、陽極酸化発色装置を用いて8Vを負荷し陽極酸化処理した条件とし実験に用いた。

分光色測定の結果、処理した試験片とASに対する色差はAOXが最も大きかった。

X線回折の結果、処理した試験片からはTiとTiO₂が検出され、H600はルチルを多く含む酸化膜であった。グロー放電発光分析の結果、酸素の拡散はH600が最も大きかった。分光エリプソメトリー測定の結果、酸化膜の厚みはH600が最も大きかった。

自然電極電位はAOXが最も高くプラスの電位であり、それ以外はマイナスの電位であった。腐食電位は、H600が最も大きかった。不動態化電位および不動態化電位での電流密度はP30が最も小さかった。不動態保持電流密度はAOXが最も小さかった。

1%乳酸水溶液に浸漬後のTiの溶出量は、H600が最も少なかった。上部構造体からの成分元素の溶出量は、合金本来の耐食性に依存しており、表面処理に対する影響は認められなかった。

結 言

歯科治療において口腔内に様々な金属を使用す

ることはガルバニック腐食を誘発するため望ましくない。しかし治療上やむを得なく使用しなければならない症例が多く存在する。特にインプラント治療時には上部構造体に、インプラント体と異なった金属を使用する頻度が高い。インプラント体には生体親和性および耐食性に優れ、骨とオッセオインテグレーションするチタンおよびチタン合金が使用されている。よってインプラントの上部構造体も同種の金属であるチタンおよびチタン合金が望ましいが、チタンは融点が高いうえに埋没材と反応しやすく良好な機械的性質や適合性が得がたい¹⁾。またCAD/CAMを用いた作製方法もあるが、現時点では設定の煩雑さや計測精度などの問題があり、普及には至っていない²⁾。したがって臨床ではチタンインプラントの上部構造体には鑄造精度の良好な貴金属合金が使用されることが多い。

チタンと異種金属である貴金属合金が口腔内で接触した場合、電気化学的に卑であるTiの溶出量が多くなることは知られており、チタンインプラント体の上部構造体に貴金属合金を使用した動物実験では、生体内に埋入したインプラント体の周囲の顎骨からTiの溶出が確認されている³⁾。また人体に対するチタンによるアレルギーは少ないと言われてきたが、ここ数年の報告ではアレルギー症例がいくつか報告されている⁴⁻⁶⁾。さらに近年のインプラントは複数のパーツによって構成され、その構造上、隙間が多く腐食しやすい環境にあるとも考えられる⁷⁾。

チタンは容易に酸化するため、その表層には常に酸化膜(不動態皮膜)が存在し耐食性を良くしている。したがって酸化膜の厚みを増大させる処理を行えば耐食性も向上すると考えられる。

チタンに酸化膜を獲得させる方法として、過酸化水素処理^{8,9)}や加熱処理¹⁰⁻¹²⁾、陽極酸化処理^{13,14)}などが報告されており、これらはいずれも簡便に行える。

本実験では各種処理方法にてチタンに対し表面処理を行い、酸化膜の状態と耐食性の関係および、チタンインプラント体に上部構造体を装着した状態での元素の溶出量を測定し、異種金属接合との組み合わせに対して最も電気化学的に安定した条件について検討した。

材料および方法

チタン (JIS 第2種, 新金属) は厚さ1mmの圧延材を幅・長さ10mmに切断したものを試験片とした。これらの試験片はアセトン中にて脱脂を行いその後、蒸留水中にて5分間超音波洗浄し、それぞれの表面処理を行った。

各種試験片の表面処理は未処理 (以下AS) と、34.6%の過酸化水素 (関東化学) にそれぞれ10, 30, 60および120分間の浸漬処理した条件 (それぞれ以下P10, P30, P60, P120), 大気中600°Cの電気炉 (FP310, ヤマト科学) 内で30分間の加熱処理後、炉外にて室温まで冷却した条件 (以下H600), 陽極酸化発色装置 (PAN 160-3.5A, EMC) を用いて、同社の専用電解発色液中にて8Vを負荷し陽極酸化処理した条件 (以下AOX) とした。各処理後の試験片はそれぞれ蒸留水で洗浄を行い実験に用いた。

1. 分光測色計測

処理したチタン板の色調は色彩色差計 (MCR-A, ミノルタ) を用いて色の計測を行い、得られたL*, a*, b*値からASとの色差を求めた。測定は各条件につき3個の試験片を用いて行った。

2. 硬さ試験

処理したチタン板の硬さは微小硬度計 (HMV-2000, 島津製作所) を用いて、荷重100gf, 荷重時間10秒にて試験片表面のマイクロピッカーズ硬さを測定した。測定は各条件につき1個の試験片を用いて5箇所を行った。

3. X線回折

処理したチタン板の酸化膜の結晶構造は、X線回折装置 (JDX-3532, JEOL) を用いて、ターゲットにCu, 管電圧40kV, 管電流30mAの条件にて確認した。測定は各条件につき2個の試験片を用いて行った。

4. グロー放電発光分析

グロー放電発光分析装置 (GDA750, 理学電気

工業) を使用し、酸素, 窒素, 炭素の拡散について、測定時間30~500秒, 高周波電力30W, 分析面積0.16cm²にて表層から最大3.5μmまで分析を行った。測定は各条件につき2個の試験片を用いて行った。

5. 分光エリプソメトリー測定

処理したチタン板の酸化膜の厚さは分光エリプソメータ (M-220, 日本分光) を用いて、スペクトル測定波長範囲260~860nm, 積算時間0.5秒, トルクトルバンド幅1nm, ビームサイズ6mmの条件にて測定した。測定は各条件につき1個の試験片を用いて行った。

6. 電気化学的測定

処理したチタン板は、裏面に導電性銀ペーストにてリード線を接続後、10mm²の測定面以外をエポキシ樹脂にて被覆し測定に用いた。測定は電気化学腐食測定装置 (HZ-5000, 北斗電工) と37°Cの恒温槽に設置された電解槽を用い、参照電極は飽和カロメル電極 (SCE), 対極は白金極とした。試験片は高純度窒素ガスにて30分間の脱酸素を行った1%乳酸水溶液500ml中に浸漬し、20分後の自然電極電位を測定した。その後、掃引速度40mV/minにて-1.2Vから2.0Vまでアノード分極試験を行った。得られた動電位分極曲線より腐食電位 (E_{corr}), 不動態化電位 (E_p), 不動態化電位での電流密度 (I_c), 不動態保持電流密度 (I_p) を求めた。なおI_pは三村, 宮川¹⁵⁾の報告に従い、+600mv時における電流密度とした。測定は各条件につき3個の試験片を用いて行った。

7. 浸漬試験

浸漬試験に使用した材料の組成と略号を表1に示す。またインプラント体と上部構造体の模式図を図1に示す。浸漬試験に用いたチタンは直径4mmの棒材を注油下にて旋盤加工を行い、長さ17mm, 6°のテーパを付与した形状を作製し、これをインプラント体とした。上部構造体に使用したチタンは直径6mmの棒材を注油下にて旋

表1: 材料の組成 (mass%, メーカー表示値)

Parts	Materials	Code	Product Name	Manufacture	Composition (mass %)
Fixture	Titanium Grade2	-	TITANIUM WIRES 4φ	NASECURA METAL MGF.	99.819Ti- (H, C, N, O, Fe)
Superstructure	Titanium Grade2	TI6	TITANIUM WIRES 6φ	SUZUKI METAL INDUSTRY	99.839Ti- (H, N, O, Fe)
	Precious-Metal-Ceramic Alloy	KP5	SUPER CRYSTAL KP-5	YAMAMOTO PRECIOUS METAL	75Au-6.7Pt-12.3Pd-1.8Ag-4.2(In, Sn, Re, Ir, Ga, Fe, Cu)
	Semi-Precious-Metal-Ceramic Alloy	ZST	ZEO METAL ST	YAMAMOTO PRECIOUS METAL	60.5Pd-27Ag-5.7Sn-5.4In-1.4(Zn, Ga, Ru)
	Gold Alloy	YP4	YP GOLD TYPE IV	YAMAMOTO PRECIOUS METAL	71Au-2Pt-3Pd-8Ag-15Cu-1(Zn, Ir)
	Au-Ag-Pd Alloy	Z12	PALLA Z 12	YAMAMOTO PRECIOUS METAL	12Au-20Pd-50Ag-16.5Cu-1.5(Zn, In, Ga, Ir)
	Silver Alloy	UN7	UNICOM-7	YAMAMOTO PRECIOUS METAL	0.7Pd-70Ag-20.5In-6.2Zn-2.6(Sn, Ir, Al)

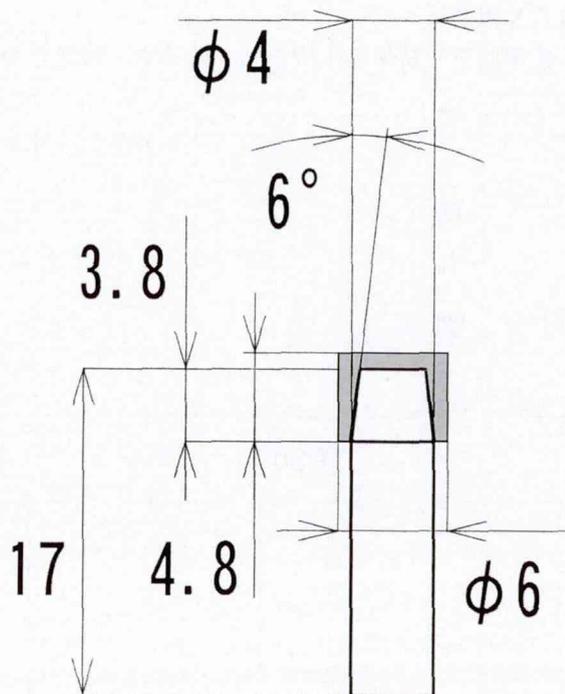


図1：インプラント体と上部構造体の模式図

盤加工し作製を行った。一方、貴金属合金は通常法に従いワックスアップを行い鋳造により作製後、最終研磨はトリポリとバフによる研磨を行った。これらはアセトンと蒸留水中にて超音波洗浄を行い実験に用いた。

各種表面処理したインプラント体と上部構造体は、ガラスアイオノマー系レジンセメント（フジリユート S, GC）を用いて合着してから24時間後、1%乳酸水溶液50ml中に浸漬し、37℃に設定した恒温振盪機（IK400W, ヤマト科学）中にて50回/分の条件で1ヶ月間振盪を行った。浸漬後、溶液中に溶出した元素を高周波プラズマ質量分析装置（ICP-9000E, 島津）にて定量分析を行った。測定は各条件につき3個の試験片を用いて、1試験片につき3回ずつ測定を行った。

8. 統計処理

得られた実験結果については Kruskal-Wallis 検定と Bonferroni 法を用いた多重比較による統計処理を実施した。

結 果

1. 分光測色測定

図2は各種表面処理をしたチタンインプラント体の写真を示す。図3は処理したチタン板およびASの色差の測定結果を示す。表面処理した試験

片のうち P60, P120, H600 および AOX は顕著な色調変化が認められ、P60 はかすかな黄金色、P120 と AOX は淡い黄金色、H600 は黄金色を帯びた淡青色であった。色差 (ΔE^*ab) は AOX が最も大きく 18.3 ± 0.6 を示した。Kruskal-Wallis 検定の結果、それぞれの測定値に有意差 ($p < 0.01$) が認められた。

2. 硬さ試験

硬さ試験の結果を図4に示す。試験片表面のマイクロビッカース硬さは H600 が 190.8 ± 17.7 Hv で最も高く、AS が 161.8 ± 20.5 Hv で最も低い値



図2：各種表面処理したインプラント体

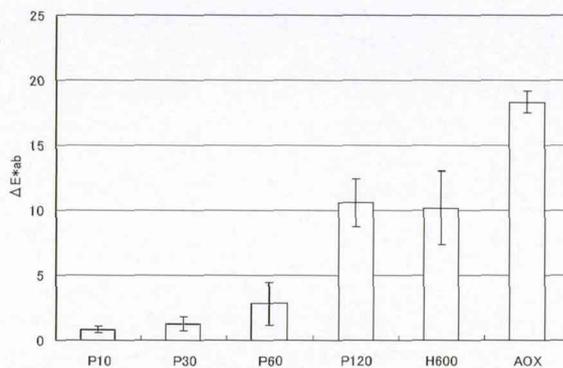


図3：AS との色差

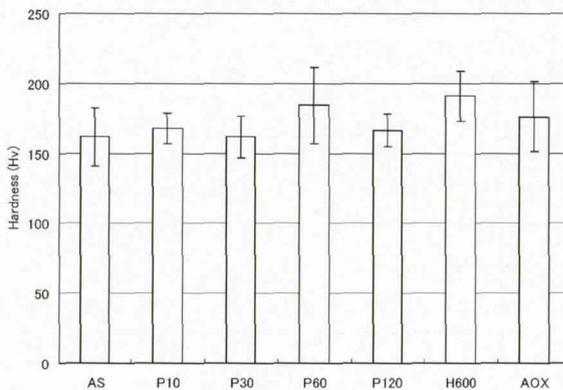


図4：ビッカース硬さ

を示した。Kruskal-Wallis 検定の結果、それぞれの測定値に有意差は認められなかった。

3. X線回折

X線回折の結果の1例を図5に示す。処理した

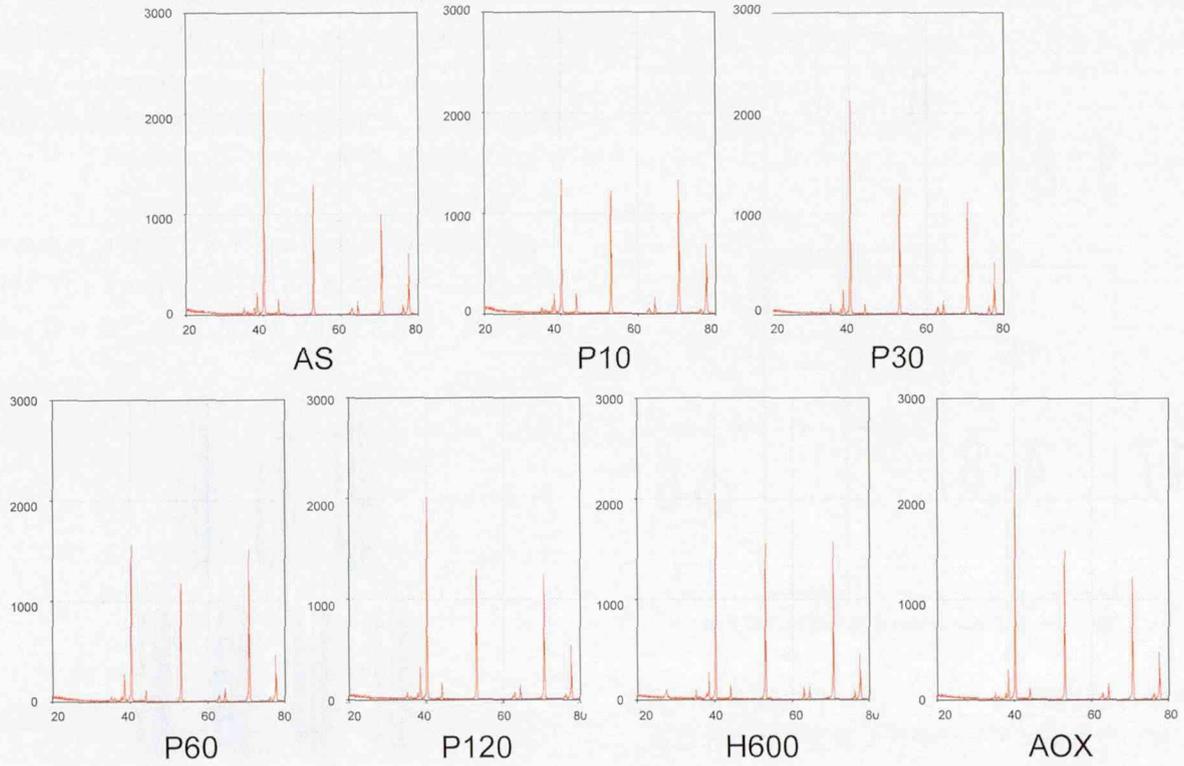


図5：X線回折

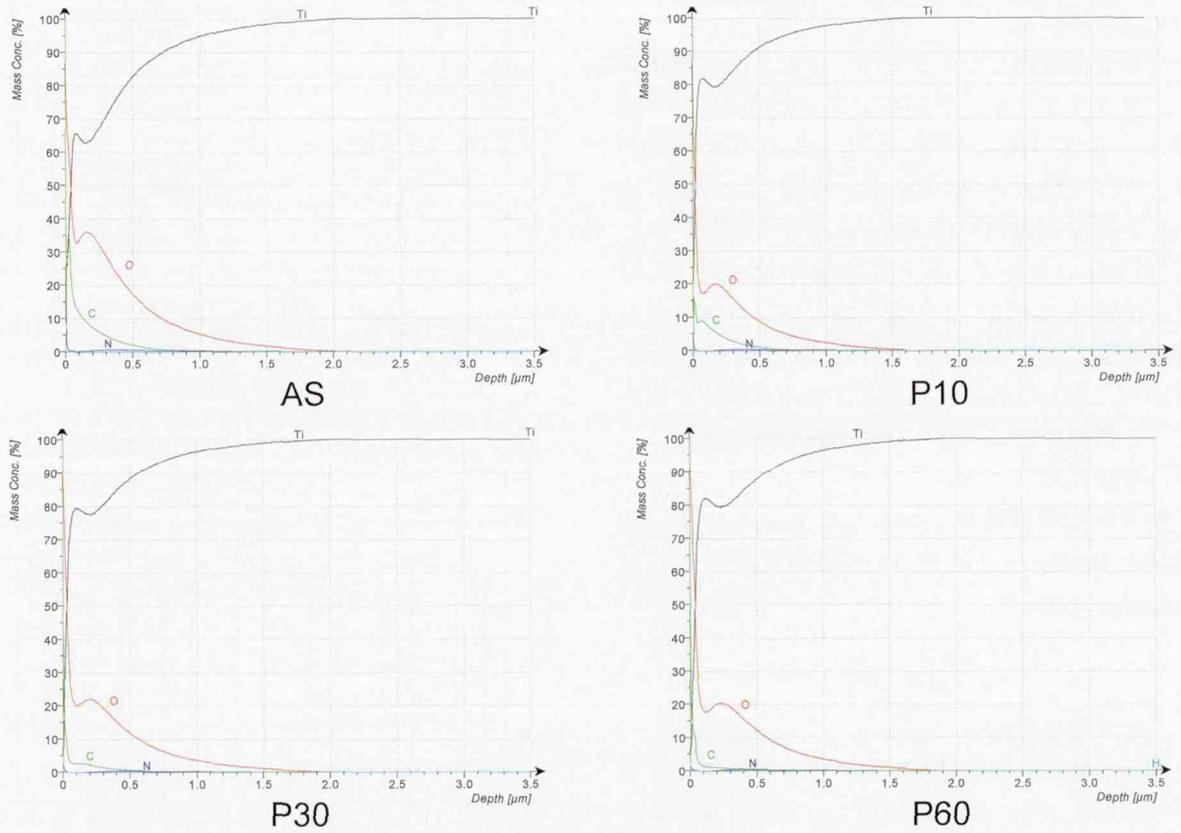


図6：グロー放電発光分析 (AS, P10, P30, P60)

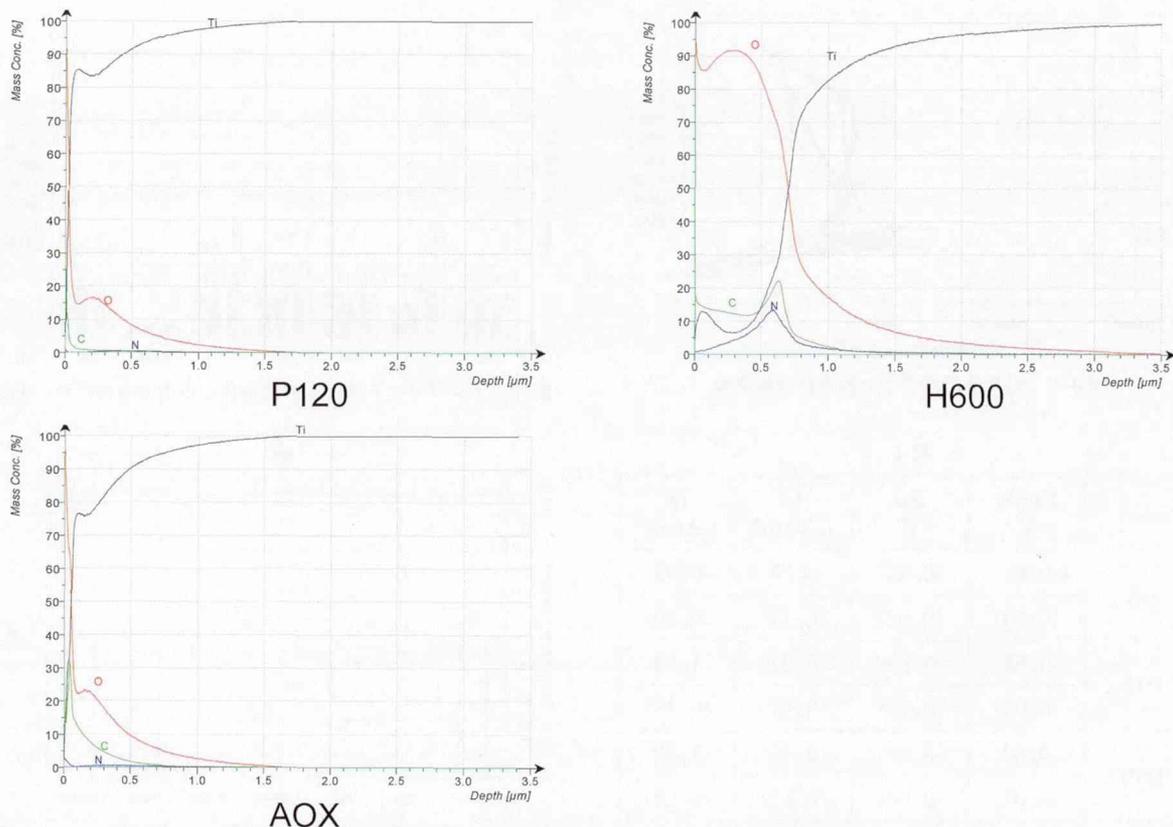


図7：グロー放電発光分析 (P60, P120, AOX)

チタンの表面はTiとTiO₂のアナターゼ型とルチル型の結晶構造を示すピークが認められた。またH600は2θ:27.5°付近にルチル型のピークが認められた。

4. グロー放電発光分析

グロー放電発光分析の結果の1例を図6, 7に示す。H600は酸素の拡散が最も多く表層から3.5 μm程度認められた。それ以外の試験片は表層から1.5~2.0 μm程度まで酸素の拡散が認められた。

5. 分光エリプソメトリー測定

分光エリプソメータによる測定の結果, ASと比較したP10の膜厚差は-1.0341nmであり, P30は2.9098nm, P60は6.3776nm, P120は7.7405nm, H600は78.1771nmそしてAOXは12.7705nmであった。

6. 電気化学的測定

自然電極電位の測定結果を図8に示す。自然電極電位はAOXが最も大きく0.19±0.01Vであり, 次いでP30の-0.06±0.05Vであった。最も小さいのはH600で-1.9±0.04Vであった。またAOX以外は全て卑の電位を示した。統計処理の

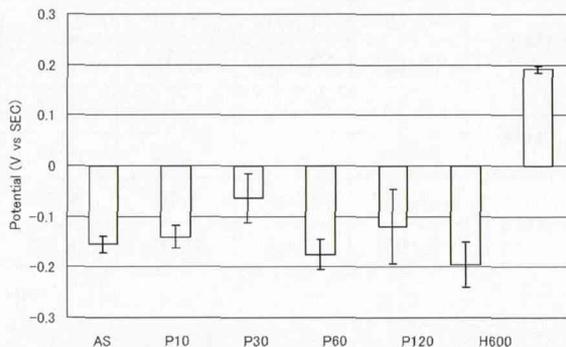


図8：1%乳酸溶液中での自然電極電位

結果, それぞれの測定値に有意差 (p<0.05) が認められた。

動電位分極曲線の1例を図9に示す。またそれぞれの腐食電位 (E_{corr}), 不動態化電位 (E_p), 不動態化電位での電流密度 (I_c), 不動態保持電流密度 (I_p) を表2示す。H600は不動態化を示す明確なピークが発現しなかったため, E_pおよびI_cの表記は行わなかった。アノード分極試験の結果, H600はE_{corr}が最も大きく-0.30±0.22Vであり, 電流密度は全域にわたって比較的小さい位置にあった。I_cはAOXが最も小さく

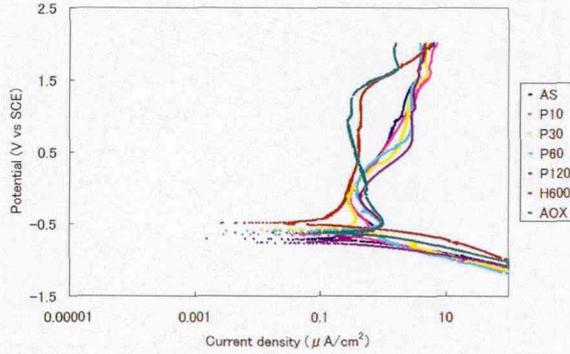


図9：1%乳酸溶液中での動電位分極曲線

表2

	E _{corr} V	E _p V	I _c μA/cm ²	I _p μA/cm ²
AS	-0.69	-0.55	0.74	0.93
	(0.03)	(0.02)	(0.11)	(0.20)
P10	-0.67	-0.53	0.57	1.22
	(0.05)	(0.03)	(0.04)	(0.18)
P30	-0.62	-0.48	0.49	1.82
	(0.07)	(0.06)	(0.11)	(0.28)
P60	-0.64	-0.49	0.83	2.35
	(0.05)	(0.02)	(0.12)	(0.53)
P120	-0.76	-0.50	1.11	1.98
	(0.12)	(0.03)	(0.13)	(0.71)
H600	-0.30	—	—	0.70
	(0.22)	—	—	(0.17)
AOX	-0.68	-0.50	1.00	0.35
	(0.05)	(0.03)	(0.09)	(0.03)

() : SD

0.35±0.03μA/cm²であった。またASおよび過酸化水素にて処理した条件では、不動態保持密度のピークを示す電位は低い位置にあった。E_{corr}, I_cおよびI_pはKruskal-Wallis検定の結果、それぞれの測定値に有意差 (p<0.01) が認められ、E_pについてはそれぞれの測定値に有意差は認められなかった。

7. 浸漬試験

浸漬試験後、各種処理したチタンインプラント体と上部構造体を組み合わせた試験片から溶出したTiの溶出量を図10に示す。Tiの溶出量はいずれの上部構造体を用いた条件においてもH600の溶出量が少なくなり、多重比較の結果、TI6ではASとP30、YP4ではASとP10およびP30、

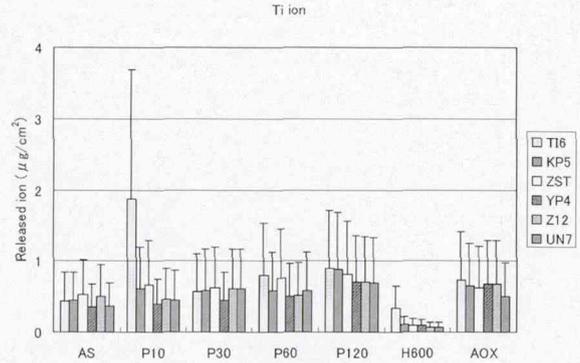


図10：インプラント体と上部構造体からの元素溶出量 (Ti)

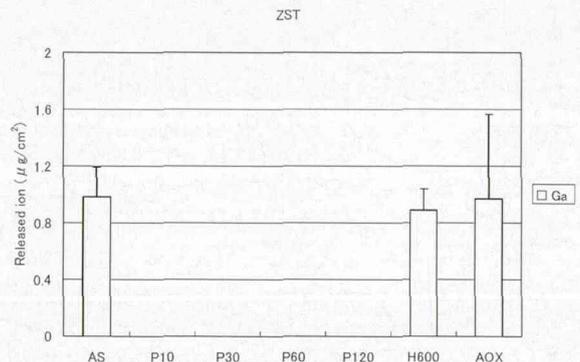


図11：ZSTからの元素溶出量 (Ti以外)

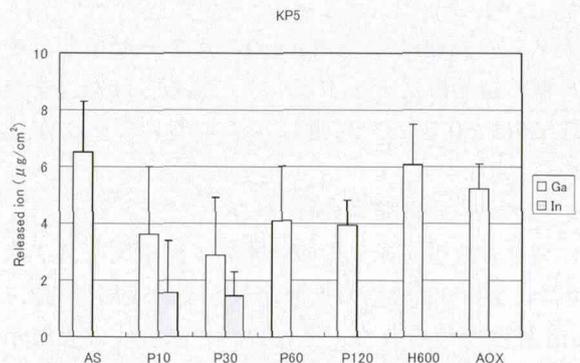


図12：KP5からの元素溶出量 (Ti以外)

UN7ではASを除く全てに有意差 (p<0.01) が認められた。また上部構造体の違いでは、TI6の溶出量が多くなる傾向が認められた。

各種上部構造体からのTi以外の溶出量を図11~15に示す。尚TI6からはTi以外の元素の溶出は認められなかった。ZSTからはGaとInが、KP5からはGaが、YP4からはCuとZnが、Z12からはAg, Cu, Ga, In, Znが、そしてUN7からはAg, Al, In, Sn, Znが認められた。UN7からのAlの溶出量について、Alが含まれていないZST, KP5, YP4およびZ12からもUN7と同程度のAlが溶出した。よってこれら

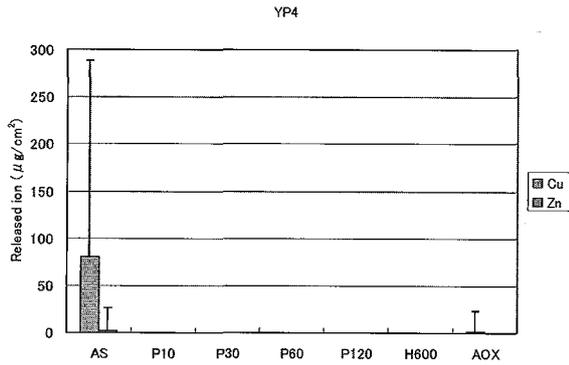


図13：YP4からの元素溶出量 (Ti 以外)

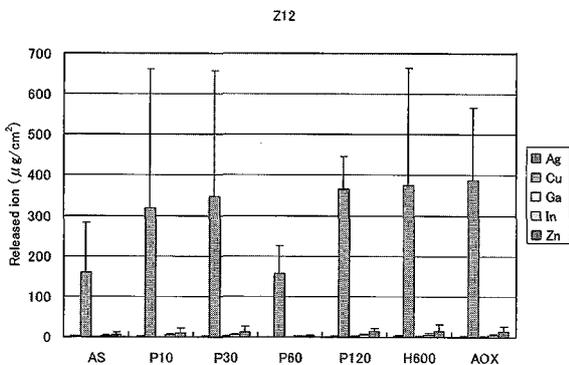


図14：Z12からの元素溶出量 (Ti 以外)

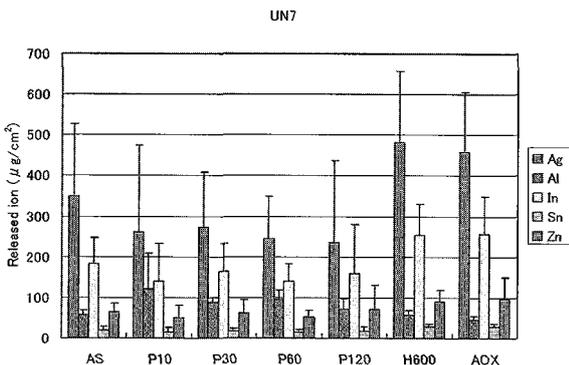


図15：UN7からの元素溶出量 (Ti 以外)

は合着材の成分であるアルミノシリケートガラスによるものと考えられるため、除外してよいと考えられた。

考 察

通常の大気中にあるチタンには1~10nm程度の酸化膜が形成されており、この酸化膜は何らかの機械的刺激により剥離しても瞬時に形成される。チタンは電気化学的に卑であるがこの酸化膜が存在することにより表面が不動化され耐食性を良くしている。よってさらに耐食性を向上させ絶縁効果を獲得するには、元々チタンにある酸化

膜より厚く強固な酸化膜を付与する必要があると考えられた。

チタンに酸化膜を付着させる方法として化学処理や陽極酸化処理、加熱処理などがある^{16,17)}。化学処理には硫酸や塩酸中で24時間煮沸する処理法などがあるが、より簡便な方法として過酸化水素に浸漬する方法がある⁸⁾。またこの方法にハロゲンランプを併用するとさらに短時間に処理が可能である⁹⁾。陽極酸化処理は塩酸、リン酸、ホウ酸等の電解質溶液中にチタンを陽極とし、一定の電流密度で直流電流を流すことにより、チタン表面に酸素が付着し酸化膜を形成する方法であり、陽極酸化電圧をコントロールすることにより任意の厚さに酸化膜を作ることができる。加熱処理は300~600℃に加熱することにより均質な酸化膜を得られ、塩酸や硫酸などに対する耐食性が向上するとされている¹⁶⁾。さらに、これらの処理方法はいずれも簡便であり、酸化膜は歯科用セメントや硬質レジンなどの接着にも有意に働くことがわかっている。上條⁸⁾はチタンに対して過酸化水素で60分間浸漬処理した場合、レジンセメントの剪断強さが最大になることを報告している。また加熱処理を行い硬質レジンやレジンセメントを使用した報告では600℃~800℃処理での接着強さが有意に向上している¹⁰⁻¹²⁾。このように酸化膜は接着に有効であることから、接着性と耐食性を両立できる条件を見出せば、大きな咬合力の加わるインプラント治療においても有利になると考えられた。よって本研究ではこれらの条件を基に処理条件を選択した。

チタンを過酸化水素に浸漬すると30分前後から表面に気泡が付着し始め、時間の経過と共に明度であるL*値が低下し、茶色味に変化することからチタン表面が酸化しているのが確認できる⁸⁾。分光エリプソメトリー測定の結果、過酸化水素処理では処理時間が長くなるに従い酸化膜は厚くなっている。P10はマイナスの値を示したが、ASとの色差は小さいことや機械加工したチタンの表面性状は鏡面でないこと、また市販されているチタンインプラント体の酸化膜の厚みは0.2~0.3nmであるとの報告¹⁸⁾から考えると、P10の酸化膜は薄くASとの間に差はないと思われる。

陽極酸化法は使用する電解溶液により、作製される酸化膜の特性が異なる^{13,17,18)}。今回はより簡

便な処理方法を考えていたため、市販されている溶液を用いて陽極酸化処理を行った。その結果、ASと比較したAOXの酸化膜の厚みは約13nmであり、リン酸と硫酸からなる水溶液中で付着させた場合の厚み16nmと同等の酸化膜が形成されていると考えられた¹⁶⁾。またフッ酸溶液などを用いて前処理を行うことにより均一な色調が得られるが、処理面の表面性状が異なってしまう¹⁴⁾。よって本実験では均一な色調を獲得するのが目的ではないため、前処理は行わなかった。

今回の実験では、加熱処理であるH600の酸化膜が最も厚くなった。処理面の色は偏差が大きく不均一であったが、これはファーネス内の温度分布が不均一なためではないかと考えられる。また今回行った処理の中で最も酸素の拡散が多く認められた。チタンは加熱すると酸素および水素を固溶しやすくなり、特に酸素の存在は機械的性質に大きな影響を与える¹⁹⁾。今回の結果では表面の硬さに有意差は認められなかったが、内部の硬さや引張強さ等に対する影響は大きいと考えられた。

自然電極電位は試験片を溶液に浸漬したときの動的平衡状態を示す電位であり、電位が高いほど貴であるため反応性が低いといえる。動電位分極曲線からは溶液中での試験片のさまざまな腐食に関する情報を得ることができる。E_{corr}はカソードからアノードに移行するときの電位であり、この値が高いほうがよい。E_pとI_cはそれぞれ不動態化の電位とその時の電流密度であり、電位が高く電流密度が小さいほうがよい。またI_pは不動態を保持するための電流であり、値が小さいほうが耐食性に優れているといえる。またこれらの電気化学的試験は金属の表面性状や溶液の種類、pH、温度、溶存酸素量などの影響を受ける^{7, 20-22)}。本来アノード分極試験方法では前処理としてカソード処理を行うが、今回の試験片には各条件にそれぞれ異なる酸化処理を施してあるため活性化の程度が異なる^{7, 21)}。よってBrugirardら²⁰⁾の方法に準じ-1.2Vから分極を開始した。

過酸化水素処理ではP30の自然電極電位が大きく不動態化電位での電流密度は小さくなっており、この結果からもASよりも厚い酸化膜が出来ていることが推測される。しかしこれらの酸化膜は不均一で成長するに従い凹凸を増していくという報告⁸⁾から、表面積が増大したP60、P120では

電位が小さく、電流密度も大きくなったと考えられた。加熱処理は全域にわたって電流密度が比較的小さい位置にあり、不動態化を示すピークが発現しなかった。これはカソード時にすでに強固な酸化膜が存在していたと考えられ、本実験において耐食性が最も高い処理であると考えられた。陽極酸化処理の腐食電位および不動態化電位での電流密度は過酸化水素処理のP60とP120に類似した傾向を示した。これらの処理によって付着した酸化膜は多孔質であるとの報告^{13, 23)}があり、AOXもまた表面性状の影響を受けたと考えられる。しかしAOXは過酸化水素処理よりも酸化膜が厚いため、不動態化保持電流密度は小さくなったと考えられた。

浸漬実験について米山ら²⁴⁾はチタンに対しての評価には1%乳酸水溶液が適していると報告している。また静置および振盪による比較についても有意差は無いとしている。本実験前の予備実験において、100回/分の振盪を加え3ヶ月間の浸漬を行ったが、上部構造体に金合金を使用した場合に、チタンインプラント体が研削され粉末が溶液内に沈殿する状態が認められ、測定結果に影響を与えることと思われた。これらは研削された部位と形状から、比重の大きい上部構造体を中心にチタンインプラント体がガラス容器内で回転したために沈殿したと推測された。よってこのような試験片形状の場合、試験片を宙吊りにするなどの工夫が必要であったが、本実験では振盪回数と浸漬期間を短くすることによって対応した。

実験の結果、上記の試験からも耐食性の優れていると考えられたH600のTi溶出量が有意に小さくなった。それ以外の処理ではTiの溶出量に明らかな差が無いものと思われた。H600は最も酸化膜が厚く、ルチルを多く含む酸化膜であった。アナターゼとルチルの電気伝導度は共に10-13~10-14 mho/cmであり、室温では完全な絶縁体である²⁵⁾。しかし加熱処理にて得られたルチルは高い結晶性を有する酸化膜であるに対し、それ以外の方法にて作製した酸化膜は不定形TiO₂および水和TiO₂からなることが報告されている^{16, 17)}。また酸化膜の構造が多孔質であることなどがTiの溶出量に影響することが考えられた。

チタンインプラント体に対する組み合わせとして、チタン上部構造体を使用するのが電気化学的

に最もよいとされている⁷⁾。Fotiらの動物実験においても、上部構造体に合金を使用した場合は、カルバニック作用によりインプラント体のTiが骨中に溶出するが、チタンを使用した場合は骨中にTiの溶出は認められていないことも報告されている³⁾。しかし今回の実験ではチタンを使用した場合のTi溶出量が多くなる傾向が認められた。同様にチタン上部構造体をセメント合着後、3ヶ月間浸漬した報告でも、Tiの溶出量が多くなっている²⁶⁾。そこで確認のため、実験に使用したセメントを1%乳酸に浸漬し、同様にプラズマ発行分析装置を用いて分析した結果、Alの他にTiが含まれていることが判明した。よってTiの溶出量が多くなった条件は、合着時のセメントラインから溶出したTiであることも考えられるが、使用量から換算しても極めて僅かであると思われた。またTi-Zr合金を用いたガルバニック試験測定後のTiの溶出量を測定した結果、同種の上部構造体よりも合金等を組み合わせた場合の溶出が少なくなるという報告がある²⁷⁾。その理由として、Ti合金は不動態化が容易に行われ、流れたガルバニック電流は酸化膜の生成に使用されるために溶出が抑えられたと推測しているが明らかでない。金属は冷間加工した場合、必ず局部的に内部応力が発生する部位があり、その部位の結晶格子はひずみを生じているため陽極となり腐食しやすい。よって同種金属でも僅かに加工状態が異なると両者の間には電池が形成される²⁷⁾。そこで浸漬実験に用いたチタン棒と同じ試験片を樹脂に包埋後、自動研磨器(AUTOMET 2, ビューラー)にて鏡面研磨を行い、その後エッチングによって得られた組織像をレーザー顕微鏡(OLS 3000, オリジナル)にて撮影し検討した。その結

果、図16に示すチタンの金属組織像から、インプラント体であるTI4と上部構造体であるTI6では加工状態が大きく異なっていることが確認できた。よって本研究では両者の間に電池が発生し、加工ひずみの大きいTI4からの溶出が多くなったのではないかと推測された。チタン材は線径が異なることによって、加工状態が異なっており^{28,29)}、製品であるインプラント体においても同様に線径による加工状態の違いが報告されている³⁰⁾。このことから考えると、インプラント治療にて上部構造体にチタンを使用した場合、鋳造またはCAD/CAMによる切削加工にて作製してもTiの溶出量は多くなることは明らかであり、現在市販されているインプラント体に絶縁処理が施されていないことが懸念される。

チタン以外の上部構造体に対して、坂井原ら³¹⁾の報告から、自然電極電位が最も小さいのはUN7であり、次いでYP4 < Z12 < KP5 < ZSTとなるに従い電位は大きくなる。よってチタンとの電位差から考えるとUN7と組み合わせた場合、Tiの溶出量が小さくなると思われる。また表面処理したチタンの中でAOXは貴の電位にあることから、異種金属接触に対する溶出に対し効果があると考えられた。しかし、チタンと歯科用合金とのガルバニック試験等では、チタンに対しては高カロットの貴金属合金を用いたほうが腐食されにくくなるとの報告が多い³²⁻³⁴⁾。本実験ではチタン以外の上部構造体に明らかな差は見られなかった。これらは浸漬期間が一ヶ月と短いからであると推測された。

上部構造体からの元素の溶出について、ZSTからのGa、YP4からのCuおよびZnの溶出は1試験片から認められたものであり、鋳造時の欠



図16：チタンの金属組織 (TI4, TI6)

陥によるものではないかと考えられた。またZ12およびUN7からの溶出した元素は、ほとんどの試験片から認められていることより、これら元素の溶出はチタンインプラント体の表面処理の影響ではなく、上部構造体である合金本来の耐食性によるものであると判断された。

以上のことから、各種表面処理方法のうち、過酸化水素で獲得した酸化膜は絶縁効果が低いと考えられた。今回の処理時間は最高で120分間であったが、24時間の長期浸漬を行うとゲル状の酸化膜となることが報告されている^{35,36)}。したがって、さらに処理時間を延長しても絶縁に対する効果は低いと考えられた。

加熱処理の場合、さらに加熱温度や時間を延長することにより、酸化膜も厚くなることから絶縁効果もより高くなると考えられる。しかしこれらの処理をインプラント体もしくはアバットメントに対して行うことを考えた場合、焼鈍による機械的性質の変化が考えられるため、咬合力が加わった際の疲労強度の関係も明らかにする必要がある。またチタンは882°Cに変態点があることや¹⁹⁾、900°C以上に加熱すると酸化膜が容易に剥離してしまうなどの理由から¹⁶⁾、過度の加熱処理は避ける必要がある。

陽極酸化を施したインプラント体はチタン合金製が現在、販売されており、その酸化膜の厚さは135~140nmで、本実験の陽極酸化で付着した酸化膜の約10倍である。これを用いた実験では各種溶液中に24時間浸漬後、TiとAl, Vの溶出量を測定した結果、未処理のものに比べ耐食性が有意に向上していることも報告されている³⁷⁾。また、陽極酸化したチタン合金インプラント体と上部構造体に金合金を用いた動物実験では18ヶ月の埋入期間後、周囲の骨からTiが検出されなかったとの報告もある³⁸⁾。

以上のことより、チタンインプラント体に異種金属合金を合着する場合、600°C加熱処理のような厚く緻密構造を持つ酸化膜が必要であることが示唆された。

結 論

チタン製インプラント体と上部構造体としての歯科用合金の間でガルバニック作用によりチタンの溶出が認められる。この現象を回避するために

チタンインプラント体の表面に酸化膜を形成させ、ガルバニック作用の防止等が可能かどうかについて検討した結果以下の結論が得られた。

1. 酸化膜は加熱処理が最も厚く、過酸化水素処理および陽極酸化処理よりもルチルを多く含んでいた。
2. 電気化学測定試験の結果、耐食性は過酸化水素処理より、加熱処理および陽極酸化処理が優れていた。
3. 1%乳酸水溶液に浸漬後のTiの溶出量は、加熱処理が最も少なかった。
4. 1%乳酸水溶液に浸漬後の上部構造体からの成分元素の溶出量は、合金本来の耐食性に依存しており、表面処理に対する影響は認められなかった。

謝 辞

本研究を遂行するに当たりご指導をいただいた松本歯科大学大学院生体材料学部門 伊藤充雄教授、また実験ご協力いただいた歯科理工学講座 吉田貴光講師ならびに講座員各位に厚くお礼を申し上げます。さらに惜しみなく試料の提供および実験に協力していただいた山本貴金属地金株式会社関係者各位に謹んで深謝申し上げます。

文 献

- 1) 渡辺孝一 (2002) 歯科チタン鑄造の現状と問題点. QDT別冊 チタンの歯科技工 Part 2: 38-50.
- 2) 藤田忠寛 (2002) CAD/CAM 歯科技工の現状と未来. QDT別冊 チタンの歯科技工 Part 2: 154-8.
- 3) Foti B, Tavitian P, Tosell A, Bonfil JJ and Franquin JC (1997) Polymetallism and osseointegration in oral implantology: pilot study on primate. *J Oral Rehabil* **26**: 495-502.
- 4) 藤井弘之, 中村 茂, 小池真理, 寺野元博, 藤原 勲, 大安 努, 波越健男 (1997) 金属アレルギー-歯科臨床の立場から-. *DE* **120**: 1-5.
- 5) 高田篤史, 市川貴士, 宇治川清登, 岡崎雄一郎, 木津康弘, 森本光明, 外木守雄, 山根源之 (2007) チタンアレルギーを疑った1例 チタンアレルギーの診断におけるリンパ球幼若化試験の有用性. *日本口腔インプラント誌* 第37回抄録集: 339.
- 6) 中野 環, 高 永和, 高橋恵子, 島津恒敏,

- 江草 宏, 山田真一, 矢谷博文 (2007) 歯科インプラントによるチタンアレルギーの1症例. 日本口腔インプラント誌 第37回抄録集: 339.
- 7) 北村 隆, 吉成正雄, 小田 豊 (2002) 接合した歯科用インプラント合金の電気化学的挙動. 歯科学報 **108**: 665-75.
- 8) 上條 都 (2004) 過酸化水素処理したチタン表面への接着性レジンの接着. 歯材器 **23**: 508-19.
- 9) Yoshida T, Terashima N, Niuro T, Nagasawa S, Ito M, Yagasaki H and Oshida Y (2005) Bond strength of resin cements to H₂O₂-treated titanium plates. *Dent Mater* **21**: 1087-97.
- 10) 青山真理子 (1994) チタンの酸化処理が歯科合着用セメントとの接着に及ぼす影響. 昭歯誌 **14**: 387-400.
- 11) 西田彰宏 (1996) 加熱処理したチタンと硬質レジンとの接着強度. 歯科技工 **24**: 1389-95.
- 12) 星野 匠 (2004) チタン鑄造体の加熱処理条件が硬質レジンとの接着耐久性に及ぼす影響. 奥羽大歯誌 **31**: 221-2.
- 13) Miyazaki T, Suzuki T, Lee G and Fujimori S (1992) Formation and properties of anodic oxide films of titanium formed under Discharge conditions in an electrolyte. *J Showa Dent* **12**: 47-52.
- 14) 近藤健介, 吉田隆一 (2002) チタンおよびチタン合金を陽極酸化した時の色調変化. 歯材器 **21**: 183-96.
- 15) 三村博史, 宮川行男 (1996) チタン鑄造体の電気化学的腐蝕挙動 第1報 表面研磨の程度および溶液の種類の影響 歯材器 **15**: 283-95.
- 16) 三浦維四, 井田一夫 (1988) チタンの歯科利用, 第1版, 155-8, クインテッセンス出版, 東京
- 17) (社)日本チタン協会 (1998) チタンの加工技術, 第4版, 173-97, 日刊工業新聞社, 東京
- 18) Klauber C, Lenz LJ and Henry PJ (1990) Oxide thickness and surface contamination of six endosseous dental implants determined by electron spectroscopy for chemical analysis: a preliminary report. *Int J Oral Maxillofac Implants* **5**: 264-71.
- 19) 村上陽太郎, 亀井 清 (1978) 非鉄金属材料学, 第1版, 107-42, 朝倉書店, 東京
- 20) Brugirard J, Bargain R, Dupuy JC, Mazille H and Monnier G (1973) Study of the electrochemical behavior of gold alloy. *J Dent Res* **52**: 828-36.
- 21) 金子 節, 長谷川 晃嗣, 小田 豊 (1999) 歯科用合金の耐食性評価に及ぼす表面性状の影響について-電気化学的特性値におよぼす研磨の影響-. 歯科学報 **99**: 207-19.
- 22) Aziz-Kerrozo M, Conroy KG, Fenelon AM, Farrell ST and Breslin CB (2001) Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomater* **22**: 1531-9.
- 23) Young-Taeg S, Carina B. J, Yongsoo J, Ann W and Tomas A (2001) Resonance frequency and removal torque analys of implants with turned and anodized surface oxides. *Clin Oral Imp Res* **2**: 252-9.
- 24) 米山隆之, 土居 寿, 浜中人士 (1992) チタン, Ti-6Al-4V 合金および Ni-Ti 合金からの金属イオンの溶出. 生体材料 **11**: 71-8.
- 25) 清野 学 (1991) 酸化チタン-物性と応用技術-, 第1版, 47-74, 技報堂出版, 東京
- 26) 山添正稔, 安楽照男, 坂井原 巖, 吉田貴光, 田村 郁, 永沢 栄, 伊藤充雄 (2007) チタンと歯科用貴金属合金の組み合わせによる金属イオン溶出に関する研究-セメントの影響について-. 日本口腔インプラント誌 第37回抄録集: 294.
- 27) 中田浩史, 岡崎義光, 佐伯啓行, 小池喜平, 立石哲也 (1998) 新 Ti 合金鑄造材と歯科用合金のガルバニック腐食特性. 生体材料 **16**: 243-35.
- 28) 高橋恭彦, 寺島伸佳, 吉田貴光, 出口雄之, 伊藤充雄 (2005) チタン材の直径と機械的性質の関係について. 松本歯学 **31**: 155-9.
- 29) 志賀泰昭, 田中 悟, 岸 祐治, 金倉仁実, 吉田貴光 (2008) 熱処理によるチタンインプラント材の機械的性質の変化. 日本口腔インプラント誌 **20**: 622-9.
- 30) Tamura K, Yoshida T, Yanase T, Takahashi Y, Nagasawa S and Ito M (2007) Hardness and metallographic structure of commercial titanium wires and implants. *Journal of Society for Titanium Alloys in Dentistry* **5**: 94.
- 31) 坂井原 巖, 山添正稔, 安楽照男, 吉田貴光, 田村 郁, 永沢 栄, 伊藤充雄 (2007) 歯科用貴金属合金の擬似口腔内環境における腐食挙動. 松本歯学 **33**: 200-9.
- 32) Reclaru L and Meyer J-M (1994) Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent* **22**: 159-68.
- 33) 田中謙一 (1996) 歯科用合金の組み合わせによる腐食機構について. 東北大歯誌 **14**: 199-38.
- 34) Cortada M, Giner LL, Costa S Gil F. J Rodriguez D and Panell JA (2000) Galvanic corrosion behavior of titanium implants coupled to dental alloys. *J Mater Sci* **11**: 287-93.
- 35) Ohtsuki C, Iida H, Hayakawa S and Osaka A (1997) Bioactivity of titanium treated with hydrogen peroxide solutions containing metal

- chlorides. *J Biomed Mater Res* **35** : 39-47.
- 36) 神山明生, 古谷修一, 湯浅 智, 升谷滋行, 野元成晃, 藤原忠夫 (2002) チタンとチタン合金の過酸化水素還元挙動. *日大歯学* **76** : 547-57.
- 37) Kanematsu N, Shibata KI, Kurenuma S, Watanabe K, Yamagami A, Nishino Y and Fujii T (1990) Cytotoxicity of oxide anodized titanium alloy evaluated by cekk and organic culture study. *Gifu Shika Gakkai Zasshi* **17** : 583-91.
- 38) 元 栄三, 糸瀬正道, 張 在光, 水上哲也, 林美穂 (2001) POI SYSTEM の臨床, 第1版, 8-14, クインテッセンス出版, 東京