

〔原著〕 松本歯学 21 : 137~147, 1995

Key words : チタン — レーザ溶接 — 赤外線ろう付 — プラズマ溶接 — 浸漬試験 — 溶出

レーザー溶接したチタンの浸漬溶液中における機械的性質 の経時的変化と溶出について

山岸利夫, 竹内勝泉, 森 厚二, 横山宏太
伊藤充雄

松本歯科大学 総合歯科医学研究所 生体材料部門 (主任 伊藤充雄 教授)

孔 泰寛, 津村智信, 丹羽 健, 出口敏雄
松本歯科大学 歯科矯正学講座 (主任 出口敏雄 教授)

林 春二, 五十嵐順正
松本歯科大学 歯科補綴学第1講座 (主任 五十嵐順正 教授)

Mechanical Properties and Metal Dissolution of Laser-Welded Titanium in
Physiological Saline and Lactic Acid

TOSHIO YAMAGISHI, KATSUMOTO TAKEUCHI, KOJI MORI, KOTA YOKOYAMA
and MICHIO ITO

*Institute for Dental Science, Department of Biomaterials, Matsumoto Dental College
(Chief : Prof. M. Ito)*

YASUHIRO KOH, TOMONOBU TSUMURA, KEN NIWA and TOSHIO DEGUCHI

*Department of Orthodontics, Matsumoto Dental College
(Chief : Prof. T. Deguchi)*

SHUNJI HAYASHI and YOSHIMASA IGARASHI

*Department of Complete and Partial Denture, Matsumoto Dental College
(Chief : Prof. Y. Igarashi)*

Summary

This study investigated tensile and releasing properties of titanium samples which

本論文の要旨は、第96回岐阜歯科学会例会(平成6年2月19日, 岐阜), 第23回日本歯科理工学会(平成6年4月2日, 松戸)および第39回松本歯科大学学会例会(平成6年11月19日)において発表された。(1995年5月11日受理)

were laser welded, plasma welded, and infra-red soldered after immersing test. The main results obtained are as follows;

The insertion of a titanium foil was effective to prevent volume reduction during the welding process.

It was found that the laser welding reduces tensile properties, especially toughness, and elongation when the samples were immersed and shaken in a physiological saline and in a lactic acid prior to the laser welding. It was also found that, even self-welded titanium samples would be embrittled when they were placed in a corrosive environment over a long period of time.

The magnitude of these reductions was more significant with the silver soldering than those with titanium soldering.

No evidence of titanium released from the welded portion was observed in a physiological saline, but the released amount of titanium from the welded portion was higher than that from the base metal when it was exposed to a lactic solution.

After a silver soldering, a trace amount of titanium was released in a physiological saline after a 6-month immersion test, and the lactic acid's released titanium was remarkably greater with the laser-welded samples. In addition to titanium, it was observed that copper and zinc released from the soldering material were detected in larger amounts.

緒 言

チタンは軽量で、表面に不動態化した被膜を形成するため良好な耐食性を示す。また、生体安全性も高い金属であるが、高温活性が激しいので酸素や窒素の固溶の差が機械的性質を左右しやすい¹⁻³⁾。そのためチタンの加工法は簡単でなく、補綴物の製作上重要な接合技術も確立されるには至っていないのが現状である。歯科領域でのチタンの接合については、ろう付法や自家接合に関する多くの報告がある⁴⁻¹⁰⁾。ろう付部の強度はろう材の強度と地金への拡散によって得られる。しかし、ろうと地金との間に生じる電位差によりろう付部が局部電池を形成し、腐食やガルバニック電流の一因となる。

自家接合は異種金属を介さず地金を接合させるので電気化学的に優れた方法である。著者らは、チタンを臨床の広範囲にわたって活用するためにレーザーを用いたチタンの溶接法について報告してきた^{11,12)}。本実験では、 $Y_3Al_5O_{12}$ に Nd^{3+} イオンを添加し、波長が $1.06\mu m$ のNd:YAGレーザーを用いた。レーザー光を微小部分に集中するとそのエネルギーはガス火炎の約 10^6 倍に達するともいわれ、材料を熔融あるいは蒸散させることができ、加工によるひずみや変形は少ないといわれる^{13,14)}。今

回は、レーザー溶接、赤外線ろう付およびプラズマ溶接法により各々作製した試験片を用い、溶液中に一定期間浸漬した場合の引張強さの経時的変化と、溶液中への含有金属の溶出について検討した。

材料と方法

a. 試験片の作製

(1) レーザ溶接

溶接にはNd:YAGレーザー加工機ML-2220(ミヤチテクノス社)を用いた。照射条件は、焦点位置で強度25 Joules per pulse(以下、J)として、純度99.9%以上のアルゴンガスを吹きつけた状態とした。専用治具にチタン棒を固定して、照射スポットの直径が約80%連続して重なるように回転させて溶接を行った。突合せ継手でレーザー溶接を行うとひけが生じ、溶接面積が減少するために試験片の間に約 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 、厚さ $200\mu m$ の純チタン箔を挟み込んで溶接を行った。溶接後、室温で放冷して溶接部の余剰なチタンをカーボランダムポイントで除去し、#800のエメリーペーパーで最終研磨を行った。接合後の試験片の長さは(1)(2)(3)いずれも70 mmとした。

(2) 赤外線ろう付およびプラズマ溶接

ろう付には赤外線ろう付器RS-1(モリタ社)を、ろう材には銀合金ろう Sun-Platinum Solder

(三金工業社, Lot No. H50085, Ag 53%, Cu 28%, Zn 19%, 以下銀ろう)と, チタンろう Dental Titan Solder(オハラ社, Lot No. 10927, Ti 60%, Ni 25%, Cu 15%, 以下チタンろう)を用いた. 約 3 mm×3 mm, 厚さ200 μmのろうをアセトンと蒸留水で超音波洗浄し, アルゴン圧力 2 Kgf/cm²で挟み込み法により突合わせろう付を行った. また, プラズマ溶接機 NW-15AW(日鐵溶接工業社)を用いてシールドガス約 8 l/min, パイロットガス約 0.4 l/min(アルゴンガス)で突合せ溶接を行った. ろう付した試験片は室温で放冷後, 余剰なろうを除去し, プラズマ溶接した試験片ともに(1)と同様の方法で研磨を行った.

b. 浸漬実験および引張試験

万能試験機オートグラフ5000-D(島津社)を用いて標点間距離20 mm, 試験速度0.5mm/minの条件で浸漬前の試験片について引張試験を行った. また突合せ法により伸びを求めた. 測定は各条件7回行った. 浸漬液として日本薬局方生理食塩水(大塚製薬社, 以下, 生食と表す)と特級乳酸試薬(ナカライテスク社)を純水にて希釈した1%乳酸溶液(以下, 乳酸と表す)を使用した. 試験片はアセトンと蒸留水で十分に超音波洗浄し, 乾燥後浸漬溶液80 mlを入れたガラス製秤量瓶に7個ずつ全浸漬させ, 恒温振盪機 IK41(ヤマト社)中で37°C, 毎分100回の振盪を行った. 振盪期間は1, 3および6ヶ月間とし各条件毎に試験片を純水にて洗浄し引張試験を行った.

3. 溶出した金属イオンの定量分析

レーザー溶接, 銀ろう付および未溶接の各試験片を1, 3および6ヶ月間振盪後, ペーパーフィルターで濾過した浸漬溶液中の金属イオンの定量をICP発光分光分析装置 ICPS-50(島津社)により行い, 単位面積当りの溶出量を算出した.

結 果

1. 引張試験

a. 引張強さ

各試験片の測定値を Table 1, 2 と Fig. 1, 2 に示す. レーザ溶接の場合, 浸漬前の引張強さは388.6 (13.1) MPa (以下, ()内は標準偏差を表す)であったが, 6ヶ月後では生食中で373.6 (18.6) MPa, 乳酸中で368.2 (18.3) MPaであり, 有意差は認められなかったがやや経時的

な減少がみられた. 銀ろう付では浸漬前は315.8 (28.0) MPaであったが, 生食中では1ヶ月以内に急激に脆くなり全部の試験片が破断したため測定は行えなかった. 乳酸中では1ヶ月後では浸漬前の20%以下となり, 6ヶ月後には36.0 (14.9) MPaまで減少し分散分析の結果危険率1%で浸漬期間に有意差が認められた. チタンろう付の場合浸漬前は313.8 (35.7) MPaであり, 6ヶ月後では生食中で285.1 (37.7) MPa, 乳酸中で297.0 (47.1) MPaでやや減少した. プラズマ溶接の場合浸漬前は405.5 (19.8) MPaであり, 母材の引張強さ362.5 (5.2) MPaおよび浸漬前のレーザー溶接試験片よりも大きかったが, 6ヶ月後では生食中で371.6 (6.8) MPa, 乳酸中で367.5 (10.1) MPaで経時的に減少した. 分散分析の結果, 危険率1%で浸漬期間に有意差が認められた.

b. 降伏強さ

各試験片の測定値を Table 1, 2 と Fig. 3, 4 に示す. レーザ溶接の場合, 浸漬前の降伏強さは242.9 (16.3) MPaであった. 生食中では3ヶ月後と6ヶ月後に各1個の試験片が弾性限内で破断したため6個の平均値で示し, 乳酸中では3ヶ月後と6ヶ月後に3個が同様に測定できなかったため4個の平均値で示したが, 経時的に脆くなる傾向にあった. 生食中の銀ろう付した試験片は引張試験が行えず, 降伏強さは測定できなかった. また, 乳酸中では全部の試験片が弾性限内で破断したために降伏強さは測定できなかった. チタンろう付の場合でも生食中では全部の試験片が弾性限内で破断したために降伏強さは測定できなかった. 乳酸中で1ヶ月後には5個が測定できず, 銀ろう付と同様であり経時的に脆くなることが確認された. プラズマ溶接の場合は浸漬前の降伏強さは277.3 (16.5) MPaであり, 6ヶ月後で生食中では268.5 (3.7) MPa, 乳酸中では268.0 (5.8) MPaであった. 全部の試験片の降伏強さが測定できたが, 分散分析の結果危険率5%で浸漬期間に有意差が認められた.

c. 伸び

レーザー溶接の伸びを分散分析した結果を Table 3 に示すが, 危険率1%で浸漬期間に有意差が認められた. この測定値を Table 1, 2 と Fig. 5, 6 に示す. 浸漬前は3.3(0.7)%であった. 6ヶ月

Table 1. Results of tensile test after immersion in physiological saline

Joining method	Period (month)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Energy (kgf•mm)
Laser welding	0	388.6(13.1)	242.9(16.3)	3.3(0.7)	53.8(7.4)
	1	385.5(17.1)	235.5(17.5)	3.1(0.5)	52.4(7.0)
	3	384.3(15.2)	239.6(15.8)	2.1(0.7)	45.1(8.0)
	6	373.6(18.6)	234.7(18.1)	1.1(0.5)	42.3(7.1)
IR soldering with a silver base solder	0	315.8(28.0)	211.0(23.8)	1.9(0.8)	59.6(29.8)
	1	—	—	—	—
	3	—	—	—	—
	6	—	—	—	—
IR soldering with a titanium base solder	0	313.8(35.7)	222.9(58.9)	1.5(0.9)	38.3(12.2)
	1	286.2(33.7)	—	1.2(0.5)	35.0(14.2)
	3	316.2(24.3)	—	1.2(0.5)	32.5(15.2)
	6	285.1(37.7)	—	1.0(0.6)	27.9(14.3)
Plasma welding	0	405.5(19.8)	277.3(16.5)	19.5(3.9)	471.1(60.1)
	1	379.7(10.6)	269.3(5.7)	19.9(2.5)	419.9(58.3)
	3	389.0(12.1)	278.6(8.0)	19.2(2.4)	382.7(50.8)
	6	371.8(6.8)	268.5(3.7)	16.5(3.4)	356.3(53.1)

Parentheses enclose standard deviation. — indicates that each value could not be measured.

Table 2. Results of tensile test after immersion in 1% lactic acid

Joining method	Period (month)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Energy (kgf•mm)
Laser welding	0	388.6(13.1)	242.9(16.3)	3.3(0.7)	53.8(7.4)
	1	386.8(16.7)	237.4(23.7)	2.7(0.8)	50.9(5.6)
	3	380.6(16.5)	243.1(19.0)	2.5(0.8)	35.6(9.3)
	6	368.2(18.3)	228.3(12.4)	1.5(0.8)	34.8(9.9)
IR soldering with a silver base solder	0	315.8(28.0)	211.0(23.8)	1.9(0.8)	59.6(29.8)
	1	56.2(30.0)	—	0.4(0.1)	2.3(1.2)
	3	39.5(11.9)	—	0.3(0.1)	1.2(0.6)
	6	36.0(14.9)	—	0.3(0.1)	1.0(0.7)
IR soldering with a titanium base solder	0	313.8(35.7)	222.9(58.9)	1.5(0.9)	38.3(12.2)
	1	307.5(23.3)	195.3(33.0)	1.4(0.5)	34.8(14.1)
	3	309.9(37.1)	—	0.9(0.4)	34.6(13.9)
	6	297.0(41.7)	—	1.0(0.4)	25.2(10.7)
Plasma welding	0	405.5(19.8)	277.3(16.5)	19.5(3.9)	471.1(60.1)
	1	394.4(28.0)	279.7(17.5)	18.6(1.3)	384.9(66.6)
	3	406.0(17.3)	290.5(12.2)	18.5(1.5)	360.9(48.7)
	6	367.5(10.1)	268.0(5.8)	17.2(1.3)	348.7(53.3)

Parentheses enclose standard deviation. — indicates that each value could not be measured.

後には生食中で1.1(0.5)%, 乳酸中で1.5(0.8)%であり経時的に減少した。乳酸中の銀ろう付試験片の場合、浸漬前は1.9(0.8)%であったが6ヶ月後には約1/6となり、低下が顕著であった。チタンろう付の場合浸漬前は1.5(0.9)%であった。測定値の変動は大きかったが徐々に減少し、生食中で6ヶ月後に1.0(0.6)%, 乳酸中でも6ヶ月後には1.0(0.4)%となった。プラズマ溶接の場合、浸

漬前は19.5(3.9)%でありレーザ溶接の約6倍、赤外線ろう付の約10倍以上であったが、6ヶ月後では生食中で16.5(3.4)%, 乳酸中で17.2(1.3)%であり浸漬前より2~3%減少したが有意差は認められなかった。

d. 靱性値(荷重を変位で積分した値)

レーザ溶接の靱性値を分散分析した結果をTable 3に示すが、危険率5%で溶液に、危険率

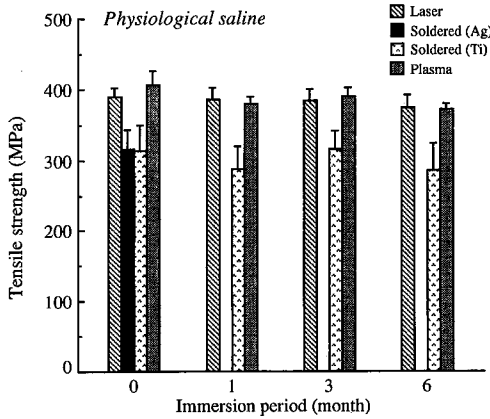


Fig. 1. Results of tensile test comparison of the tensile strength after immersion in physiological saline

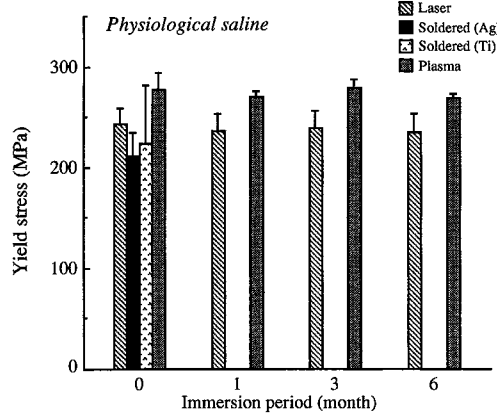


Fig. 3. Results of tensile test comparison of the yield stress after immersion in physiological saline

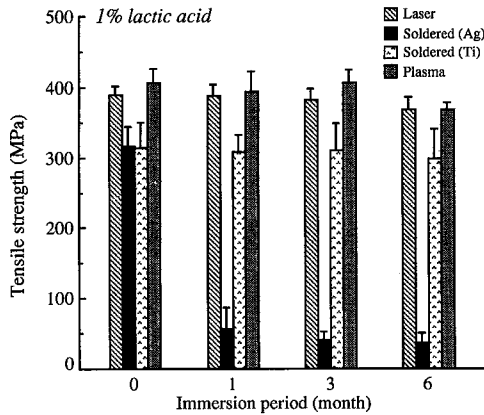


Fig. 2. Results of tensile test comparison of the tensile strength after immersion in 1% lactic acid

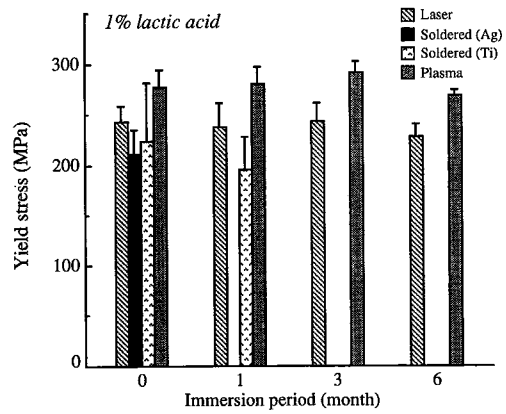


Fig. 4. Results of tensile test comparison of the yield stress after immersion in 1% lactic acid

1%で浸漬期間に有意差が認められた。この測定値を Table 1, 2 と Fig. 7, 8 に示す。浸漬前は 53.8 (7.4) kgf・mm であったが、6ヶ月後では生食中では 42.3 (7.1) kgf・mm、乳酸中では 34.8 (9.9) kgf・mm であり、乳酸中よりも生食中の方がやや大きかったが経時的に減少した。乳酸中の銀ろう付試験片の場合、浸漬前は 59.6 (29.8) kgf・mm であったが、短期間に著しく減少し 6ヶ月後で 1.0 (0.7) kgf・mm であり分散分析の結果危険率 1%で浸漬期間に有意差が認められた。チタンろう付の場合、2種類の溶液ともにやや減少したが有意差は認められなかった。

浸漬前は 38.3 (12.2) kgf・mm であったが 6ヶ月後の生食中では 27.9 (14.3) kgf・mm、乳酸中では 25.2 (10.7) kgf・mm であった。プラズマ溶解の場合、分散分析の結果危険率 1%で浸漬期間に有意差が認められた。浸漬前は 471.1 (60.1) kgf・mm であったが、6ヶ月後の生食中では 356.3 (53.1) kgf・mm、乳酸中では 348.7 (53.3) kgf・mm であった。

2. 溶出試験

Table 4 に、生食中と乳酸中の各試験片からの金属イオンの溶出量を示す。生食中では、レーザ溶接と未溶接試験片からの Ti の溶出は 6ヶ月後

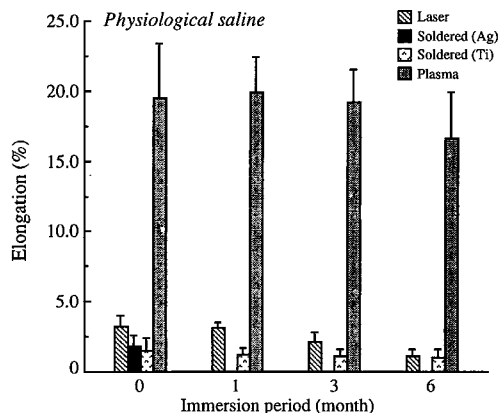


Fig. 5. Results of tensile test comparison of the elongation after immersion in physiological saline

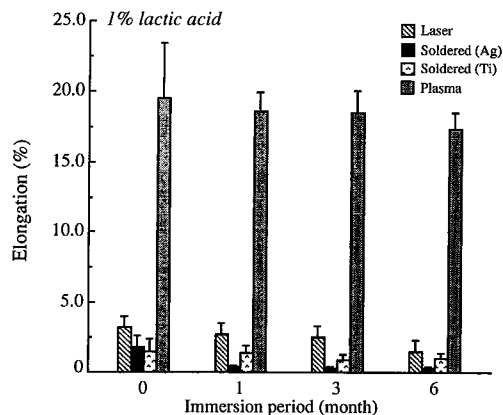


Fig. 6. Results of tensile test comparison of the elongation after immersion in 1% lactic acid

も検出限界以下であったが、銀ろう付では6ヶ月後に生食中で0.06 (0.01) $\mu\text{g}/80\text{ ml}/\text{cm}^2$ (以下 $\mu\text{g}/80\text{ ml}/\text{cm}^2$ を μg と表す) の Ti の溶出が認められた。また、乳酸中ではいずれの試験片からも溶出が確認された。Table 5 に一元配置分散分析の結果と、Fig. 9 に溶出量の経時的変化を示すが、レーザー溶接、銀ろう付および未溶接試験片いずれも経時的に増加し、危険率1%で浸漬期間に有意差が認められた。6ヶ月後では、レーザー溶接の場合の Ti の溶出量は39.4 (2.1) μg 、銀ろう付では134.3 (8.4) μg 、未溶接試験片では6.5 (0.9) μg であった。最も顕著であったのは銀ろう付の試験

片であり、1ヶ月後で未溶接の場合の約70倍、3ヶ月後で約40倍、6ヶ月後で約20倍の溶出量であった。レーザー溶接では1ヶ月後で約11倍、3ヶ月後で約12倍、6ヶ月後で約6倍であり、銀ろう付よりも明らかに少なかった。

一方、銀ろうに含まれる Ag, Cu, Zn の分析結果は Table 4 に示すように、各期間毎の溶出量には溶液の差があるとともに、経時的な増加がみられた。これらを元素毎に分散分析した結果、危険率1%で溶液と浸漬期間に有意差が認められた。この結果を Fig. 10 と Fig. 11 に示す。Ag は生食の方が乳酸よりも多く、生食中の場合1ヶ月後で43.0 (3.7) μg 、3ヶ月後で99.9 (12.5) μg 、6ヶ月後では163.6 (12.0) μg であり、乳酸中の場合1ヶ月後で39.7(4.1) μg 、3ヶ月後で45.6(6.6) μg 、6ヶ月後では113.5(7.0) μg の溶出が認められた。Cu は、生食中の場合1ヶ月後で114.7(10.3) μg 、3ヶ月後で277.9 (10.6) μg 、6ヶ月後では411.9 (19.1) μg であり、乳酸中の場合1ヶ月後で1305.5 (99.7) μg 、3ヶ月後で1688.0 (41.1) μg 、6ヶ月後では2159.1(89.0) μg の溶出が認められ、乳酸の方が生食よりも著しく多かった。Zn は、生食中の場合1ヶ月後で75.9(8.4) μg 、3ヶ月後で158.2(6.9) μg 、6ヶ月後では203.0(11.7) μg であり、乳酸中の場合1ヶ月後で961.2(84.0) μg 、3ヶ月後で1481.2 (131.4) μg 、6ヶ月後では1949.4 (131.5) μg の溶出が認められ、Cu と同様に乳酸中の方が生食中よりも明らかに多かった。

考 察

チタンを突合せ継手でレーザー溶接を行った場合母材のひげが生じる。ひげによる接合部の形状の変化や溶接面積の減少は、補綴物の変形を生じやすく機械的性質の低下の原因となる。本実験ではチタン箔を挟み込む溶接を試みたが、ひげを防ぐ有効な方法であることが推測された。

レーザー溶接した場合の引張強さは母材よりやや大きかったが、浸漬溶液中で経時的に低下傾向にあった。口腔内装置を考慮して期間がさらに長い条件での変化についても検討を要すると考えられた。降伏強さが測定できない試験片もあったこと、靱性値や伸びの結果から、浸漬により溶接部は脆くなり延性の低下も明らかであった。レーザー溶接

Table 3. Analysis of variance for elongation of laser welded specimens after immersion

a : Elongation					
Source	SS	DF	MS	F	p
A : Solution	0.23	1	0.23	0.390	—
B : Period	31.47	2	10.49	18.088	<0.01
A/B	1.52	2	0.51	0.876	—
Error	27.84	24	0.58		
Total	61.06	29			

b : Energy					
Source	SS	DF	MS	F	p
A : Solution	299.93	1	299.93	4.23	<0.05
B : Period	2510.05	3	836.68	11.79	<0.01
A/B	219.88	3	73.29	1.03	—
Error	3406.99	48	70.98		
Total	6436.85	55			

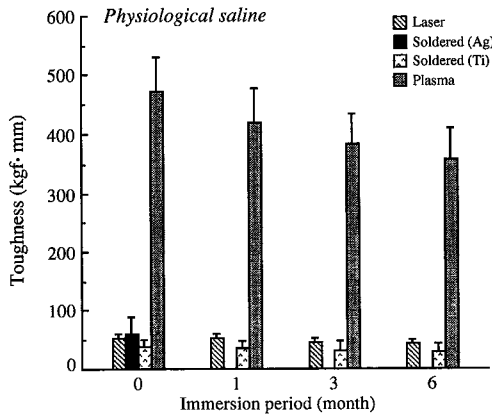


Fig. 7. Results of tensile test comparison of the toughness after immersion in physiological saline

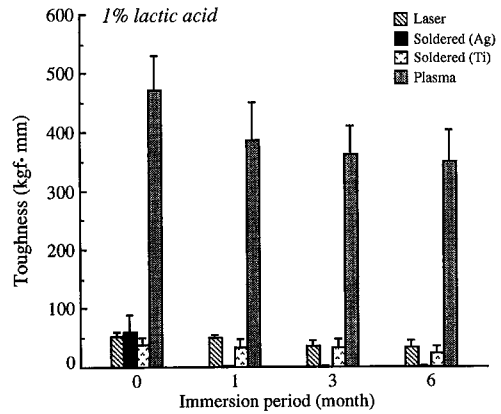


Fig. 8. Results of tensile test comparison of the toughness after immersion in 1% lactic acid

のように自家接合であっても、浸漬により機械的性質が低下することが判明した。

ICPによる定量分析の結果、経時的にTiの溶出量が増加した。生食中のレーザー溶接試験片からのTiの溶出量は検出限界以下であり、乳酸中の場合は母材の溶出量の6~12倍であったが、これは溶接部と母材との組織、表面状態、溶液のpHの違い等が原因と考えられる²⁰⁾。ただし、Tiの溶出は動的または静的環境による差はないという報告に対し、動的環境では経時的に溶出量は増加したという報告もある^{15~17)}。また、Tiは中性溶液中で不安定であり溶出量の正確な把握が難しいという報告もある¹⁶⁾。このため、レーザー溶接した試験片の

機械的性質が経時的に低下した原因が、全てTiの溶出によるものと断言するには本実験の結果からだけでは不十分ではあるが、溶出に起因する溶接部の劣化による所が大きいものと考えられた。純金属を加工した場合でも熱処理に基づく内部応力、溶接時の不純物、溶存酸素、表面被膜、温度差等によって組織が不均一な状態となるとされ、レーザー溶接した部位とそれ以外の部位とに電位差が生じ、Tiの溶出量が経時的に増加したものと推察される¹⁸⁾。このように純金属間の自家接合部にも電位差は生ずるので、実際の補綴物における接合部等での金属イオンの溶出に伴う材質の変化に対する配慮が必要となる。

Table 4. Quantity of released ions after immersion from laser welded specimen, infra-red soldered specimen with a silver base solder and unwelded specimen into physiological saline or 1% lactic acid

Specimen condition	Solution	Period (month)	Released ion ($\mu\text{g}/80 \text{ ml}/\text{cm}^2$)			
			Ti	Ag	Cu	Zn
Laser welded	PS	1	—			
		3	—			
		6	—			
	LA	1	17.1(1.0)			
		3	31.6(1.0)			
		6	39.4(2.1)			
Infra-red soldered	PS	1	—	43.0(3.7)	114.7(10.3)	75.9(8.4)
		3	—	99.9(12.5)	277.9(10.6)	158.2(6.9)
		6	0.06(0.01)	163.6(12.0)	411.9(19.1)	203.0(11.7)
	LA	1	77.6(1.3)	39.7(4.1)	1305.5(99.7)	961.2(84.0)
		3	104.5(3.3)	45.6(6.6)	1688.0(41.1)	1481.2(131.4)
		6	134.3(8.4)	113.5(7.0)	2159.1(89.0)	1949.4(131.5)
Unwelded	PS	1	—			
		3	—			
		6	—			
	LA	1	1.5(0.5)			
		3	2.5(0.8)			
		6	6.5(0.9)			

PS : Physiological saline, LA : 1.0% lactic acid. — indicates below the detective limit. Parentheses enclose standard deviation.

Table 5. Analysis of variance for quantity of released titanium ion into 1% lactic acid

a : Laser welded specimen						
Source	SS	DF	MS	F	<i>p</i>	
Immersion period	765.062	2	382.531	119.77	<0.01	
Error	19.163	6	3.194			
Total	784.225	8				
b : Infra-red soldered specimen						
Source	SS	DF	MS	F	<i>p</i>	
Immersion period	4818.290	2	2409.140	58.51	<0.01	
Error	247.063	6	41.177			
Total	5065.353	8				
c : Unwelded specimen						
Source	SS	DF	MS	F	<i>p</i>	
Immersion period	41.662	2	20.831	24.67	<0.01	
Error	5.066	6	0.844			
Total	46.728	8				

ろう付試験片の引張試験の結果、銀ろうとチタンろうの差は明らかであった。浸漬前は両者の間には引張強さ、降伏強さ、伸びにほとんど差は認められなかったが、銀ろう付の場合には1ヶ月以

内に著しい劣化が確認された。これには、(1)チタンと銀ろう間に拡散相がなく機械的な付着だけであった可能性、(2)電解質液である生食中でのチタンと銀ろうとの電位差が大きく、両者の境界部に

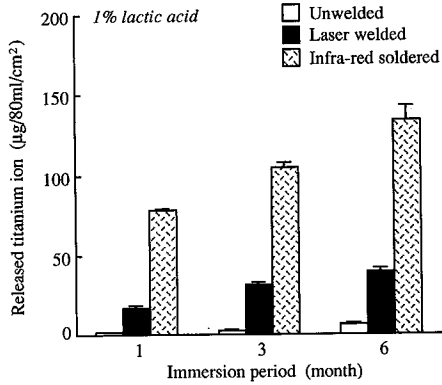


Fig. 9. Quantity of released titanium ion from unwelded specimen, laser-welded specimen and infra-red soldered specimen with a silver base solder into 1% lactic acid after immersion

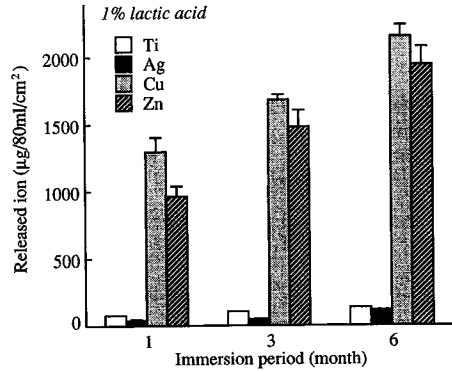


Fig. 11. Quantity of released ions from infra-red soldered specimen with a silver base solder into 1% lactic acid after immersion

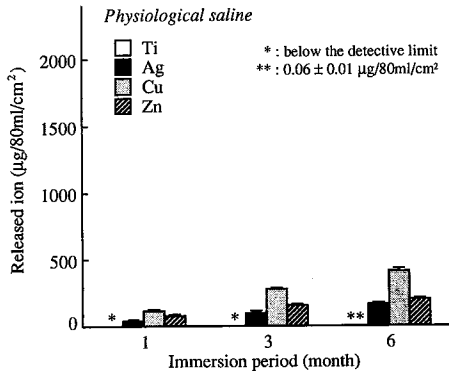


Fig. 10. Quantity of released ions from infra-red soldered specimen with a silver base solder into physiological saline after immersion

隙間腐食が生じた可能性とが考えられる。また、銀ろう付したステンレスワイヤを1%食塩水中に浸漬した場合、劣化が少ない銀ろうの組成は主成分の他に Au, Pd あるいは Ni を含むものであったとされるが、本実験の銀ろうの成分は Ag, Cu, Zn であり、著しい劣化はろう材の成分にも一因があると考えられた¹⁹⁾。チタンろう付の場合にも浸漬によって機械的性質の低下が認められ、引張強さは1ヶ月後で約1/6、6ヶ月後には約1/10となった。降伏強さは1ヶ月後に測定できず伸びと靱性値も著しく低下した。チタンのろう付時の腐食は

全てろう材に因るもので、チタン自身は影響しないとも報告されているが、チタンの腐食はろう付後の機械的性質に影響を及ぼす一要因であると推測された²⁰⁾。

Ti の酸化還元電位は低く、強固な不動態被膜により酸性溶液中でもステンレスに近い自然電位であるが、環境の性質によって不動態化が変化して腐食の原因となる²¹⁾。生食中では6ヶ月後の Ti の溶出は微量であったが、乳酸中では母材の数十倍、レーザー溶接の数倍であった。これはチタンと銀ろう間に局部電池が形成されても、体液に近い生食よりも pH の低い乳酸の方が腐食が進行しやすかったためと考えられる。また、Ag は生食中にやや多く溶出し、Cu と Zn は乳酸中に多く溶出している。これらの溶出には、チタンとろう材あるいはろう材中に生成される各々の相間での電位差により形成される局部電池が影響したためと推察される。Ag-Cu 合金では Cu の溶出量が増加すると耐食性が低下することから、Cu の溶出が多いと機械的性質の低下の一因となるであろう²²⁾。一方、チタンろう付では引張試験の結果がわずかに低下したが、銀ろう付の場合と比較すると良好な結果であったが、ろうに含まれる Ni が Ti と拡散相を形成することが一つの原因と考えられた⁹⁾。Ni は生体に必須金属であり、経口摂取による毒性は低いとされるが、生体為害性や発癌性やアレルギーが報告されている²³⁻²⁶⁾。こういった点から、機械的性質のみを根拠に臨床応用することは避けなければならない。一般に歯科材料は生体に対して何

らかの有害作用を与える危険性を常に持っており、溶出元素に対する感受性には個人差があるので、生体安全性が高いチタンであっても今後検討する必要がある²⁷⁾。

レーザーと同様にチタンの自家接合ができるプラズマ溶接後の機械的性質はレーザー溶接よりも良好である一方で、微細な部分の加工にはやや不向きであるといった短所を持っており、溶接雰囲気等について検討を要する点も多い。しかし操作は簡便でレーザー加工機よりも安価であるので今後の汎用化が期待される。プラズマ溶接での引張強さと伸びは母材よりも大きく JIS 3 種に近かった。この原因としては溶接時の酸素による固溶強化が予測されるが本実験では明らかではなかった。浸漬した場合経時的に機械的性質はやや低下したが、他の接合方法に比べてその傾向は小さかった。総合的に、チタンの接合にはレーザーやプラズマを応用した自家接合が適していると考えられた。

結 論

耐食性、生体親和性に優れたチタンをレーザー溶接により自家接合して、浸漬後の機械的性質と耐食性を評価するために基礎的な実験を試みた。また、赤外線ろう付とプラズマ溶接と比較検討して以下の結論を得た。

- 1) 純チタン箔を挟み込むことにより、溶接部に生じるひげの防止に対する効果が認められた。
- 2) 生理食塩水と 1% 乳酸溶液に浸漬後、レーザー溶接では引張強さがやや減少し、伸びと靱性の低下が著しかった。レーザーやプラズマのような自家接合法であっても機械的な性質が経時的に劣化することが判明した。
- 3) ろう付においても劣化する傾向が認められたが、著しかったのは銀ろうを用いた場合であった。
- 4) Ti の溶出は、レーザー溶接の場合生理食塩水では検出限界以下であったが、1% 乳酸溶液では対照よりも多く検出され、溶出量は経時的に増加した。
- 5) Ti の溶出量は、銀ろう付した方がレーザー溶接よりも多く、6 ヶ月後にはわずかであったが生理食塩水へも溶出した。また、銀ろうに含まれる Cu と Zn が生理食塩水よりも 1% 乳酸溶液に多く検出され、溶出量は経時的に増加した。

なお、本研究の一部は平成 5 年度松本歯科大学特別研究補助金によって行われたことを付記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) 三浦維四, 井田一夫編 (1988) チタンの歯科利用, 初版, 11-41. クインテッセンス出版社, 東京.
- 2) 小玉 剛 (1989) チタン合金の生体適合性に関する基礎的研究. 口病誌, 56: 263-289.
- 3) 埴 隆夫, 太田 守 (1991) チタンの生体適合性. 金属, 61(12): 16-21.
- 4) 三浦維四, 桜井 実 (1956) 歯科用チタニウム及びジルコニウム合金の研究 (第 7 報) チタニウムの大気ろう接について. 歯材研究, 1: 41-47.
- 5) 宮崎 隆, 小川博章, 鈴木 暎, 宮治俊幸 (1988) チタンのティグ溶接に関する基礎的研究. 歯材器, 7: 599-605.
- 6) 嶋田潤一 (1991) 赤外線ろう付器を用いたチタンおよびチタン合金のろう付に関する研究. 歯材器, 10: 362-375.
- 7) Cattaneo, G., Wagnild, G., Marshall, G. and Watanabe, L. (1992) Comparison of tensile strength of solder joints by infrared and conventional torch technique. J. Prosthet. Dent. 68: 33-37.
- 8) Gordon, T. E. and Smith, D. L. (1970) Laser welding of prostheses—an initial report. J. Pros. Dent. 24: 472-476.
- 9) Huling, J. S. and Clark, R. E. (1977) Comparative distortion in three-unit fixed prostheses joined by laser welding, conventional soldering, or casting in onepiece. J. Dent. Res. 56: 128-134.
- 10) Sjögren, G., Anderson, M. and Bergman, M. (1988) Laser welding of titanium in dentistry. Acta Odontol. Scand. 46: 247-253.
- 11) Yamagishi, T., Ito, M. and Fujimura, Y. (1998) Mechanical properties of laser welds of titanium in dentistry by pulsed Nd: YAG laser apparatus. J. Prosthet. Dent. 70: 264-273.
- 12) 山岸利夫 (1994) チタンのレーザー溶接に関する基礎的研究. 岐阜歯学, 21: 279-308.
- 13) 安永暢男 (1992) レーザが変える加工技術, 初版, 1-59. 海文堂出版社, 東京.
- 14) 野口八九重 (1980) 歯科における接合技術. 金属, 50(3): 20-28.
- 15) 武田昭二, 垣内英也, 土井英暉, 中村正明 (1989) 非金属系合金を構成する純金属の細胞毒性について. 歯材器, 8: 648-652.
- 16) 米山隆之, 土居 寿, 浜中人士 (1993) チタン, Ti-6 Al-4 V 合金および Ni-Ti 合金からの金属

- イオンの溶出. 生体材料, 11:71-78.
- 17) 土井英暉, 武田昭二 (1990) 非貴金属系合金の溶出に対する浸漬条件の影響. 歯材器, 9:375-386.
 - 18) 日本金属学会編 (1971) 金属便覧, 改訂3版, 1600-1602. 丸善, 東京.
 - 19) 野口八九重 (1963) ステンレス系鉤用線に対するいわゆる歯科用銀ろうのろう付強さの一考察. 歯科理工4:39-44.
 - 20) 三浦維四, 太田 守 (1961) 歯科用銀ろう及びチタン用銀ろうの耐食性について. 歯材研報, 2:243-248.
 - 21) 伊藤伍郎 (1984) 腐食科学と防食技術, 第9版, 281-286. コロナ社, 東京.
 - 22) 武田昭二 (1990) 動的環境下における Ag-Cu 二元合金の溶出挙動について (in vitro). 歯材器9:555-560.
 - 23) 和田 攻 (1986) 金属とヒト エコトキシコロジーと臨床, 第2版, 198-212. 朝倉書店, 東京.
 - 24) 佐藤温重 (1987) ニッケル・クロム合金の毒性. 補綴誌, 28:1270-1276.
 - 25) 泉 邦彦 (1992) 発がん物質事典, 初版, 163-164. 合同出版, 東京.
 - 26) 井上昌幸, 中山秀夫編 (1993) 歯科と金属アレルギー, 初版, 76-84. デンタルダイヤモンド社, 東京.
 - 27) 野口八九重 (1990) 歯科材料からの溶出物質. 歯医学誌9:119-130.