原 著 論 文

チタンおよびチタン合金の溶出

—各種浸漬液中へのイオンの溶出—

緒方 稔泰 松浦 智二 岡本 佳三* 堀部 隆*

Dissolution of Titanium and Titanium Alloy

—Dissolution of Ions in Various Solutions—

Toshihiro Ogata, Tomoji Matsuura, Yoshizo Okamoto*
and Takashi Horibe*

Abstract : Subjecting pure titanium and Ti-6Al-4V alloy to firing under various conditions, the extent of dissolution of their constituent elements was measured using ICP.

1. Even with variation of firing conditions, no remarkable differences were observed in the amount of titanium, aluminium and vanadium element dissolved in each solution in which the metals were immersed.

2. Upon immersion in NaCl solution, human saliva, lactic acid solution or hydrochloric acid, the extent of dissolution of titanium and vanadium element increased in that order. The extent of dissolved of aluminium element increased upon immersion in NaCl solution, lactic acid solution, hydrochloric acid or human saliva, in that order.

3. Although the extent of dissolution of titanium element was small, that observed for vanadium element which are believed to be cytotoxic was comparatively larger.

4. The extent of dissolution of aluminium and vanadium element were greater than that of titanium.

Key words : titanium, Ti-6Al-4V alloy, dissolution, ICP

I. 緒 言

歯科補綴用金属材料は加工性がよく、口腔内において物理化学的变化の少ないプレシャス合金が主に使用されてきたが、資源や経済的な理由から、これに代わってセミプレシャス合金やノンプレシャス合金が多く使用されるようになった。しかしセミプレシャス合金やノンプレシャス合金は機会的性質などでは、プレシャス

福岡歯科大学歯科補綴学第2講座（主任：松浦智二教授）

• 福岡歯科大学歯科理工学講座（主任：堀部 隆教授）

The 2nd Department of Prosthodontics, Fukuoka Dental College (Chief : Prof. Tomoji Matsuura)

• Department of Dental Materials and Devices, Fukuoka Dental College (Chief : Prof. Takashi Horibe)

平成3年4月8日受付

ス合金に劣らないものの生体内における化学的および生物学的性質などの問題をもつ合金もあり、アレルギーや歯肉刺激などの為害作用も報告されている¹⁻⁷⁾。これらの合金は多元素で構成されており、口腔内の唾液や体液などによって合金から溶出したイオンが人体に為害作用を及ぼすものである。

チタンは軽く、機械的性質および化学的性質が優れているため^{8,9)}、純チタンやチタン合金が生体用金属材料として外科や整形外科領域で使用される他、歯科領域でも歯列矯正用ワイヤー¹⁰⁾、インプラント¹¹⁾の他にクラウン・ブリッジ¹²⁾や金属床¹³⁻¹⁵⁾などに使用されている^{16,17)}。

そこで著者らも補綴用金属材料としてチタン合金の耐蝕性を研究する目的で、純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金について、陶材焼付や高温での圧印加工¹⁴⁾の際の酸化被膜の生成を想定した加熱焼成処理を行い、各種浸漬液による溶出について検討を行ったところ、興味ある知見を得たので報告する。

II. 実験方法

1. 実験材料および焼成方法

実験に用いた金属材料は純チタン (JIS 第 1 種, 神戸製鋼) と Ti-6Al-4V 合金 (神戸製鋼) の 2 種類である。

試験片はそれぞれ 10×40×0.6 mm の大きさに切断し、上部に約 2 mmφ の穴をあけ、流水下でエメリーペーパー #1,000 まで研磨したのち、ただちにアセトン中で 5 分間超音波洗浄した。そして乾燥後、デンケン社製赤外線輻射型焼成炉 (KDF MASTER) で表 1 に示した焼成温度条件で処理し、デシケーター中で自然放冷したものを各試験片とした。なお A は研磨試験片でコントロールとし、B は松風製陶材 (UNIBOND) の指示による陶材焼成条件、C は最終加熱温度を 910°C と一定にして昇温速度を変化させた焼成条件、D は昇温速度を 42°C/min と一定とし、最終加熱温度を 810~1,010°C まで変化させた焼成条件で行った。C および D のスケジュールは、高温加熱下で圧印加工や陶材焼成ディギャッシングを想定した加熱焼成条件で行った。

2. 溶出試験

溶出試験には 0.05% 塩酸溶液 (精密分析用, HCl と略す), 1% 塩化ナトリウム溶液 (試薬特級, NaCl と略す), 1% 乳酸溶液 (試薬特級), 人工唾液 (藤沢薬品製

表 1 焼成条件

	温度上昇速度 (°C/min)	最終焼成温度 (°C)	減圧 (cmHg)
A	—	—	—
B	42	910	70
C1	22	910	*
C2	27	910	*
C3	32	910	*
C4	37	910	*
C5	42	910	*
C6	52	910	*
D1	42	810	*
D2	42	910	*
D3	42	960	*
D4	42	1,010	*

*: 大気圧下

表 2 人工唾液サリベート®の成分
(50 g 中)

塩化ナトリウム	42.2 mg
塩化カリウム	60.0 mg
塩化カルシウム	7.3 mg
塩化マグネシウム	2.6 mg
リン酸二カリウム	17.1 mg

サリベート) の 4 種類の浸漬液を使用した。

7 日間硝酸 (試薬特級) に浸漬、酸洗いしたのち、純水で洗浄した 50 ml の広口ガラス瓶にこれらの浸漬液をそれぞれ 30 ml 入れ、陶材焼成炉で焼成した各試験片をガラス細管で垂直に吊して全漬した。次に 37°C の恒温槽中に移し、3 日間静置後、浸漬液を島津製高周波プラズマ発光分析装置 ICPS-1000 III (ICP と略す) を使用して溶出した金属構成元素の溶出量を測定した¹⁸⁾。また溶出試験と同一の条件でブランクを作成し、溶液からの各元素の溶出量を測定して測定の検出限界を求めた。

なお Ti は 334.941~368.520 nm, Al は 160.0~460.0 nm, V は 270.094~311.071 nm の波長の範囲を測定した。

III. 結 果

純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金の各構成元素の溶出量を表 3~6 に示した。

純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金の各試験片からの Ti の溶出量は 0.05% HCl の場合コントロールの A ではそれぞれ 0.0341 μg/cm², 0.0320 μg/cm² とほぼ同

表 3 Ti 元素の溶出量 (純チタン)

($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	0.05% HCl	1% NaCl	1% 乳酸	人工唾液
A	0.0341	ND	0.0091	ND
B	0.0326	ND	0.0069	ND
C1	0.0313	ND	0.0079	ND
C2	0.0288	ND	0.0088	ND
C3	0.0352	ND	0.0087	ND
C4	0.0280	ND	0.0080	ND
C5	0.0322	ND	0.0079	ND
C6	0.0295	ND	0.0076	ND
D1	0.0304	ND	0.0072	ND
D2	0.0313	ND	0.0128	ND
D3	0.0294	ND	0.0091	ND
D4	0.0299	ND	0.0087	ND

表 4 Ti 元素の溶出量 (Ti-6Al-4V 合金)

($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	0.05% HCl	1% NaCl	1% 乳酸	人工唾液
A	0.0320	ND	ND	ND
B	ND	ND	ND	0.0107
C1	0.0003	ND	0.0109	ND
C2	ND	ND	ND	0.0033
C3	ND	ND	ND	ND
C4	ND	ND	ND	ND
C5	ND	ND	ND	ND
C6	ND	ND	ND	ND
D1	ND	ND	ND	0.0008
D2	ND	ND	ND	ND
D3	ND	ND	ND	ND
D4	0.0004	ND	ND	ND

表 5 Al 元素の溶出量 (Ti-6Al-4V 合金)

($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	0.05% HCl	1% NaCl	1% 乳酸	人工唾液
A	ND	ND	ND	ND
B	ND	ND	ND	ND
C1	ND	ND	ND	ND
C2	ND	ND	ND	0.8427
C3	ND	ND	ND	ND
C4	ND	ND	ND	0.0382
C5	ND	ND	ND	ND
C6	ND	ND	ND	0.0082
D1	ND	ND	ND	0.7535
D2	ND	ND	ND	ND
D3	ND	ND	ND	ND
D4	ND	ND	ND	0.3507

表 6 V 元素の溶出量 (Ti-6Al-4V 合金)

($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	0.05% HCl	1% NaCl	1% 乳酸	人工唾液
A	0.2366	0.0338	ND	ND
B	0.2179	ND	ND	0.0024
C1	0.4488	0.0273	0.0280	0.0553
C2	0.3196	0.0338	0.0379	0.0612
C3	0.3799	0.0118	ND	0.0402
C4	0.3491	0.0007	ND	0.0088
C5	0.3187	0.0013	ND	0.0140
C6	0.2366	0.0085	ND	0.0212
D1	0.2317	ND	0.0273	0.0488
D2	0.3187	0.0013	ND	0.0140
D3	0.3407	0.0076	0.0397	0.0010
D4	0.5495	0.0085	ND	0.0148

じ値であるが, Ti-6Al-4V 合金では焼成処理をしたものは A に比べて溶出量がかなり減少している。1% 乳酸における Ti の溶出量は, 純チタンが 0.0069~0.0128 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったが, Ti-6Al-4V 合金ではほとんど検出されなかった。また 1% NaCl および人工唾液では, 両金属ともほとんど検出されなかった(表 3, 4)。

Ti-6Al-4V 合金における Al の溶出量は 0.05% HCl, 1% NaCl, 1% 乳酸では溶出が認められるもののほとんど検出されなかったが, 人工唾液で 0.0082~0.8427 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と若干検出された(表 5)。

また Ti-6Al-4V 合金における V の溶出量は 1% 乳酸ではわずかであるが, 0.05% HCl で 0.2179~0.5495 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 1% NaCl で 0.0007~0.0338 $\mu\text{g}/$

cm^2 , 人工唾液で 0.0010~0.0612 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と Ti, Al に比べるといくぶん大きな値を示した(表 6)。

IV. 考 察

口腔内で各種の金属材料が使用されているが, セミプレシャス合金やノンプレシャス合金の中にはアレルギーや細胞毒性など生体に為害作用を及ぼす報告もある。これらの原因としては腐食による金属イオンの溶出が考えられ, 研究, 論議されている¹⁻⁷⁾。

チタンは比重が 4.5 と軽く, 耐蝕性, 機械的性質も優れ, 化学的にも安定し, 細胞毒性もなく, 生体親和性が高い^{8,19)}など, 他の歯科用合金ではみられない優れた特性を持っている。この耐蝕性は, チタンが酸素や

窒素との親和性が大きく、常温において表面に形成される酸化チタン (TiO , TiO_2) の強固で緻密な不動態被膜に覆われることにより、腐食に対する抵抗力が大きくなる²⁰⁾ためである。

そこで、これらの優れた特性を持つチタンを補綴用金属材料として使用するために、純チタンと Ti-6Al-4V 合金の 2 種類の金属について焼成条件を変化させ、構成元素のイオンの溶出量を測定し、検討を行った。また、金属イオンの微量分析には従来、原子吸光分析法が広く行われているが、本報においては Ti, Al, V に対して検出感度のよい ICP を使用し、あらかじめ検量線を求めて溶出イオンの微量分析を行った¹⁸⁾。

純チタンの Ti の溶出量は、表 3 のように各浸漬液中においては焼成条件の違いによる顕著な差はみられなかった。また Ti-6Al-4V 合金の Ti の溶出量は、表 4 のように各浸漬液中でほとんど検出されなかった。しかし 0.05% HCl では焼成処理をしたものが未焼成のものとは比べると、溶出量が 1/80~1/100 減少していた。各浸漬液において両金属とも焼成条件をそれぞれ変化させても、表面が強固な不動態被膜で覆われているために Ti の溶出量はきわめて少ないが、HCl の場合は他の浸漬液に比べて溶出量が多く認められた。

Ti-6Al-4V 合金の Al の溶出量は表 5 のように各浸漬液中においてほとんど検出されなかったが、人工唾液液中で溶出が一部認められ、Ti の溶出量と比較するとかなり大きな値を示した。このとき、焼成時間が長くなると Al の溶出量は増加傾向を示し、焼成温度が上昇すると減少傾向を示している。さらに Ti-6Al-4V 合金の V の溶出量は表 6 のように、各浸漬液中においては焼成条件による顕著な差はみられなかったが、3 元素中最も多く大きな値を示した。

これは小玉²⁰⁾や村上²¹⁾が述べているように、Ti-6Al-4V 合金は $\alpha + \beta$ 合金であるが、 β 相に V が平均組成の 2 倍以上含まれるということや、 α 相は Ti が相対的に過剰なために耐蝕性が一層良好となり、 β 相から V が溶出しやすいということが V の溶出量を多くしている原因として推察される。

各浸漬液における構成元素の溶出量を比較すると 0.05% HCl では $V > Ti > Al$ の順に溶出量が多いが、1% NaCl および 1% 乳酸ではほとんど V の溶出ししか認められなかった。また人工唾液では $Al > V > Ti$ の順に溶出量が多いことが認められたが、これは人工唾液液中の複雑なイオンの共存が原因かと思われる。

前回報告²²⁾したように焼成条件と酸化被膜の生成量

には相関性があるが、各浸漬液における焼成条件の違いによる溶出量の差はほとんど認められなかった。このことから Ti, Al, V の各元素の溶出量は浸漬液の組成に関係し、酸化被膜の生成量には関係なく、各浸漬液の中においては顕著な差は認められず、ほぼ一定であることが示唆された。

生体内では金属イオンが溶出し、生体組織に為害作用を及ぼすといわれているが、Ti の急性毒性、亜急性毒性、細胞の成長抑制、変異原性などの毒性は低いということが知られている^{20,23)}。しかし、V は粘膜の刺激作用やアレルギー性症状の発現がいわれており、強い毒性が認められている²⁴⁾。今回、純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金について焼成条件を変化させ、4 種類の浸漬液中での金属構成元素の溶出量について測定を行ったが、焼成条件を変化させても金属元素の溶出量には顕著な差はないという結果が得られた。しかし、Ti および Al の溶出量はきわめて少なかったが、生体為害性があるといわれている V²⁰⁾ の溶出が微量ながら認められ、今後の検討課題であると思われる。

V. 結 論

本研究はチタンおよびチタン合金を補綴用金属材料として利用するために、純チタンと Ti-6Al-4V 合金の各焼成条件の違いによる構成元素の溶出量について検討をした結果、以下の結論を得た。

1. 純チタンの Ti の溶出量は 0.05% 塩酸では $0.0280 \sim 0.0352 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、1% 乳酸では $0.0069 \sim 0.0128 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ で 1% 塩化ナトリウム、人工唾液ではほとんど検出されなかった。

2. Ti-6Al-4V 合金の Ti の溶出量は 0.05% 塩酸では未焼成のものは $0.0320 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と純チタンとはほぼ同じであるが、焼成処理を行うと減少していた。また、1% 塩化ナトリウム、1% 乳酸では Ti の溶出はほとんど認められず、人工唾液で $0.0033 \sim 0.0107 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の溶出量であった。

3. Ti-6Al-4V 合金の Al は 0.05% 塩酸、1% 塩化ナトリウム、1% 乳酸では溶出が認められなかったが、人工唾液では $0.0082 \sim 0.8427 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。また、焼成時間が長くなると溶出量は増加傾向を示し、焼成温度が上昇すると減少傾向を示した。

4. Ti-6Al-4V 合金の V の溶出量は 0.05% 塩酸では $0.2179 \sim 0.5495 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、1% 塩化ナトリウムでは $0.0013 \sim 0.0338 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、1% 乳酸では $0.0273 \sim$

0.0397 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, そして人工唾液では 0.0010~0.0612 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で, 3 元素中最も溶出量が多く, Ti, Al に比べるとかなり大きな値を示した。

文 献

- 1) 川原春幸：生体用金属材料の毒性, 金属, 50: 45~50, 1980.
- 2) Kelly, J.R. and Rose, T.C.: Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics, A literature review, J Prosthet Dent, 49: 363~370, 1983.
- 3) 佐藤温重：ニッケル・クロム合金の毒性, 補綴誌, 28: 1270~1276, 1984.
- 4) 五老海輝一：ニッケルの各種溶液内での溶出挙動について, 歯材器, 7: 513~524, 1988.
- 5) 川添堯杉, 末瀬一彦：チタンのクラウン・ブリッジへの応用, 三浦維四, 井田一夫編, チタンの歯科利用, 163~170, クインテッセンス出版, 東京, 1988.
- 6) Randin, J-P.: Corrosion behavior of nickel-containing alloys in artificial sweat, J Biomed Mater Res, 22: 649~666, 1988.
- 7) 武田昭二, 垣内英也, 土井英暉ほか：非貴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, 1989.
- 8) 三浦維四：歯科用チタン合金について, 歯理工誌, 3: 9~15, 1962.
- 9) 井田一夫：チタンの特性と生体材料としての利用, 生体材料, 6: 19~26, 1988.
- 10) Miura, F., Mogi, M., Ohura, Y. et al: The super-elastic property of the Japanese NiTi alloy wire for use in orthodontics, Am J Orthod, 90: 1~10, 1986.
- 11) Hansson, H-A., Albrektsson, T. and Branemark, P-I.: Structural aspects of the interface between tissue and titanium implants, J Prosthet Dent, 50: 108~113, 1983.
- 12) 末瀬一彦, 岩井啓三, 角田 淳ほか：純チタン・クラウンの補綴学的考察, 補綴誌, 28: 860~867, 1984.
- 13) 小野寺進二, 細井紀雄, 森戸光彦ほか：超塑性チタン合金による上顎全部床義歯の臨床的評価, 補綴誌, 33: 1381~1387, 1989.
- 14) 奥野 攻, 中野 毅, 浜中人士ほか：超塑性成形法によるチタン合金床の研究, 歯材器, 8: 129~136, 1989.
- 15) 若林則幸, 藍 稔, 奥野 攻：超塑性チタン合金床義歯の曲げたわみ特性, 歯材器, 9: 271~278, 1990.
- 16) 井田一夫, 都賀谷紀宏, 鈴木正司：純チタンおよびチタン合金の機械的性質, 歯材器, 2: 765~771, 1983.
- 17) 都賀谷紀宏：純チタンおよびチタン合金の歯科領域での応用可能性に関する研究, 岐歯学誌, 13: 60~93, 1986.
- 18) 今井 寛, 相原 亘, 水上治男ほか：島津高周波プラズマ分析装置 ICPQ-100 形, 島津評論, 昭和 53 年 6 月: 59~63, 1978.
- 19) Murakami, H., Kamiya, M., Fukuyo, S. et al: Element Solubility from Dental Implants, Dent Mater J, 5: 172~177, 1986.
- 20) 小玉 剛：チタン合金の生体適合性に関する基礎的研究, 口病誌, 56: 263~288, 1989.
- 21) 村上陽太郎, 亀井 清：非鉄金属材料学, 105~142, 朝倉書店, 東京, 1981.
- 22) 緒方稔泰, 松浦智二, 岡本佳三ほか：チタンおよびチタン合金の熱的挙動, 補綴誌, 35: 700~707, 1991.
- 23) 工藤貴也：細胞の回復能力からみた金属元素の細胞毒性について (*in vitro*), 歯材器, 7: 525~544, 1988.
- 24) 今井弘一, 中村正明, 陳 徳敏ほか：各種金属イオンの細胞毒性について (*in vitro*), 歯医学誌, 52: 596, 1989.