多孔質チタンの気孔率と腐食に関する研究

坂本　裕紀[1]・浜田　賢一[2]

[1]機械工学科，[2]徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部

チタンは人体に無害で組織適合性が良いため，歯科インプラントなどの歯科臨床によく用いられている．特に，チタンを多孔質化することで，その弾性係数をヒトの皮質骨に近づけることができるほか，気孔に生成した骨が浸透し，チタンと骨が強固に結合することが期待される．しかしながら，歯科領域において，チタンは歯面塗布液や歯磨剤に含有するフッ素の存在下で腐食することが報告されている．

本研究では，多孔質チタンの気孔率が腐食に及ぼす影響を調べるため，45，100～125，250 μmの粒径を持つ球状純チタン粉末を放電プラズマ焼結（SPS）によって焼結し，出来上がった異なる気孔率を有する多孔質チタンを供試材として実験を行った．その結果，100~125μmの試料が最も腐食しやすく，45μmの試料が腐食しにくいことが分かり，チタンの防食に繋がる因子が明らかになった．

キーワード：多孔質チタン，気孔率，腐食，フッ化物

１．緒言

チタンは生体に無害で組織適合性が良いために人工骨，人工関節などの医療用具に利用されるほか，歯科インプラントなど口腔内での使用が近年増加している．しかし，チタンはヒトの皮質骨と弾性係数が異なることから（皮質骨17～20 GPa[1)]，純チタン105～110 GPa），骨リモデリングに大きな影響を及ぼして，表面が骨と直接結合しないという問題を持っている．この問題の解決法の1つとして，チタンを多孔質化するという方法がある[2)]．チタンを多孔質化することで，ヒトの皮質骨の弾性係数に近づけることができるほか，気孔に骨が侵入して材料と強固に結合することが期待できる．

歯科インプラントとして多孔質チタンの適用を検討する際，口腔内は金属材料にとって厳しい腐食性の環境にあることを想定する必要がある．生体内で腐食が起これば，イオンの溶出や腐食生成物により生体にさまざまな害を及ぼすことになる．そのため、口腔内に使用される材料は耐食性の優れたものでなければならない．チタンは表面酸化膜の保護効果によって，生体内においても極めて優れた耐食性を示すが，フッ素を含有する環境下では著しく耐食性が失われることが報告され，歯科領域において問題となっている[3,4)]．フッ素は齲蝕予防に効果があるため，歯科臨床においては歯面塗布，洗口，歯磨剤，水道水への添加などの方法で用いられている．チタンは安定な不動態皮膜が形成できれば優れた耐食性が発現するが，加工したままの表面では歯面塗布液や歯磨剤に含有するフッ化物の存在下で酸化膜が侵食を受けることが知られており，フッ化ナトリウム溶液を用いた実験的検証が報告され，その解決法が検討されている．

本研究では，多孔質チタンの有する気孔率が腐食に及ぼす影響を調べるため，45，100～125，250 μmの粒径を持つ3種の球状純チタン粉末を放電プラズマ焼結（SPS）によって焼結し，多孔質チタンを製作した．各試料をフッ化物溶液（APF溶液）に4週間浸漬し，重量変化測定，圧縮試験，X線回折（XRD）や走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察を行うことで，多孔質チタンの気孔率とフッ化物に対する腐食の関係を調べた．

２．実験方法

(1) 多孔質チタンの製作

実験材料として，球状の純チタン粉末（TILOP，住友チタニウム，尼崎）を使用した．粒径は篩を用いて45，100～125，そして250 μmの3種に篩い分けて焼結に供した．直径5 mmの貫通孔を10本もつカーボンダイス（φ50×30）を型とし，SPSシンテックス製パルス通電焼結装置(SPS-3.20 MK-4)を用いて焼結を行った．焼結条件は，焼結温度570°C，昇温18分，保持時間10分，電流750A，電圧2-3V，真空度3-4Pa，そして加圧力は25MPaとし，熱の拡散を防ぐためカーボンフェルトをダイスに巻きつけ，温度は熱電対を用いて測定した．

(2) APF溶液浸漬試験

各試料はアセトンで超音波洗浄し，浸漬実験に供した．試料を浸漬させる溶液には，2.0%フッ化ナトリウム溶液（NaF）に1.7%正リン酸（H_3PO_4）を加えてpH5.0に調整した水溶液（以後，APF溶液と記す）を用い，気孔率の違いにおけるチタンのフッ化物に対する防食効果を検証した．浸漬容器は耐薬品性に優れたテフロン容器を使用し，37°Cに保たれた恒温槽内において4週間まで保持した．　APF溶液の交換は3日おきに行い，走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察と重量測定を1週間おきに行った．

また，APF溶液浸漬による多孔質チタンの機械的性質の変化を調べる目的で引張試験を行い，浸漬前後における試料の強度変化を調べた．

(3) X解回折

チタンのAPF溶液浸漬による腐食挙動，すなわちチタン表面への析出物についての情報を得る目的で, XRD(X - ray Diffraction Spectroscopy)を用いて浸漬後のチタン表面を分析した．

３．結果

(1) 気孔率と重量変化

気孔率は，焼結試料の重量（精度0.1 mg）と形状寸法から見掛けの体積を計算し，チタンの密度（4.53 g/cm^3）から見掛けの気孔率を求めた．その結果をTable 1に示す．粒径が大きくなるにしたがって, 気孔率も増加しているのが分かる．100～125μmと250 μmの試料はほぼ同じ気孔率となったが, これは篩い分けられずに残留した細かな粒子が影響していると考えられる．

各試料のAPF溶液への浸漬による重量変化をFig. 1に示す．各粒径とも重量の増加は2週目までとなっていた．100~125μmおよび250μmの試料は2週目までの重量増加が顕著であり，その後減少傾向にあった．45μmの試料は重量増加が最も少なかった．

(2) 表面観察

Fig. 2に，走査型電子顕微鏡（SEM）によるAPF溶液浸漬前後の試料表面の写真を示す．どの試料も，浸漬前は綺麗な球体である．45，100~125μmの試料は，表面が多量の析出物で埋まっており, チタン表面への著しい侵食が確認された．250μmは粒子を析出物が覆った形に留まっている. この析出物はフッ化物による腐食生成物であると推測でき，試料が腐食されていることが確認できた．　以上のように，APF溶液浸漬における重量増加は試料表面に析出物が生成したためであり, 浸漬中の重量減少はその析出物の溶出および侵食による重量減であると考えられる．

Table 1 Porosity of porous titanium compacts.

Size (μm)	Porosity (%)
45	22.9
100~125	27.4
250	28.0

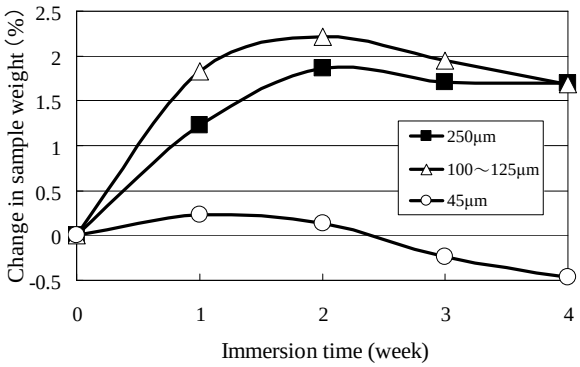

Fig. 1 Weight changes of the porous titanium compacts.

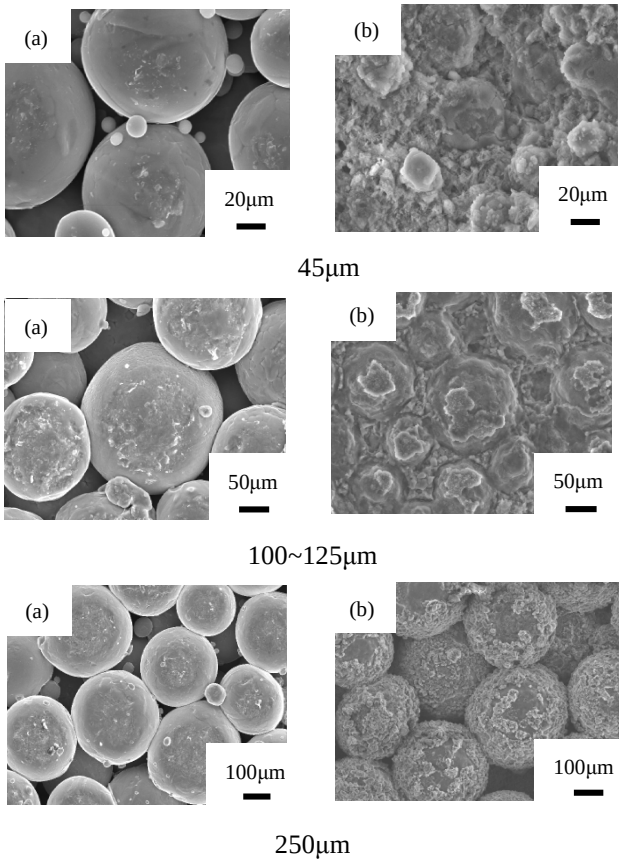

Fig. 2 SEM micrographs of the compacts immersed in APF solution for 30 days; (a) before immersion, and (b) after immersion.

Fig. 3に，マイクロスコープによって巨視的に観察したAPF溶液浸漬前後の試料表面の写真を示す. 粉末の粒径は100~125μmである．浸漬前の試料は金属的な光沢を有する粒体の集合体であるが，浸漬4週間後には青白い腐食性の析出物に覆われており, 光沢を失って表面が変色している．SEM観察の結果とあわせ，チタンにフッ化物が及ぼす影響を顕著に示された．特に，審美性も要求される医療材料にとって, このような表面の変色は問題視される傾向にあり, チタンのフッ素に対する耐食性の改善は急務である.

(3) 圧縮試験による機械的性質の評価

腐食生成物の析出が多孔質チタンに及ぼす機械的性質への影響を評価し, またヒトの皮質骨の縦弾性係数との比較を行うために圧縮試験を行った．実験には万能試験機(AG-100 k NX，島津製作所)を用い，浸漬前後の試料を圧縮することで最大応力と試料の変位, および縦弾性係数を測定し比較した．圧縮試験による結果をTable 2に示す．圧縮強度は，粒径が大きくなるほど低くなっている．これは，試料の気孔率が影響し，気孔率が小さければより緻密体に近くなるため，強度も上昇する．45μmの試料は浸漬前が浸漬後に比べて約19%高い値であった．100~125μmの試料は逆に，浸漬後のほうが約22%高い値を示した．250μmの試料も同様であり，浸漬後が約19%高い値を示した.

(4) 表面析出物の分析

APF溶液浸漬によって試料表面に付着した析出物の成分を解明するため，浸漬4週後の試料表面をXRDによって分析した結果をFig. 4に示す．図中における□のマークが純チタンの回折ピークであり, これはどの試料も一致している．●のマークで示しているのが，フッ化チタンナトリウム(Na_3TiF_6)の回折ピークの位置[5]と一致するピークである．Na_3TiF_6の回折ピークは45μm，100~125μmの試料に見られ，250μmの試料には見られなかった．これは，SEM観察において45μm, 100~125μmの試料は隙間なく析出物に覆われていたが，250μmの試料は気孔が完全に埋まらずに残留していたことが原因と考えられる．また，回折に用いる試料サイズが規定よりも小さく, 更には多孔体のピーク強度が一般的に低いということもあり, 析出物のピークを検出できなかったことが理由として挙げられる. 改善方法として，面積の大きい試料を準備することで，詳しいピークを検出することが可能である. SEMにより観察された表面の析出物はどの試料でも同様であるため, 本実験において250μmの試料に析出した生成物もNa_3TiF_6であると推定した．これより，APF溶液浸漬による析出物の形成が腐食の進行に関係すると考えられ, フッ素がチタンにもたらす影響が明らかとなった.

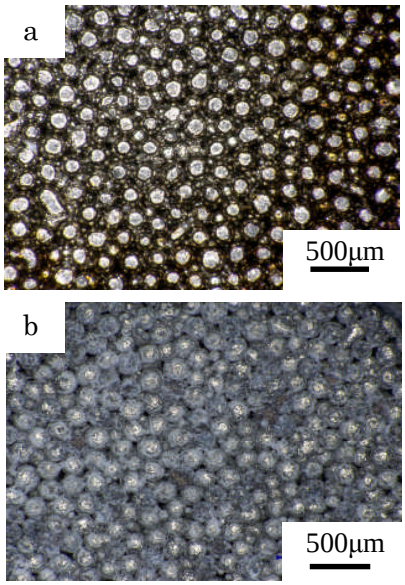

Fig. 3 Surface of the compacts immersed in APF solution for 30 days; (a) before immersion, and (b) after immersion.

Table 2 Mechanical properties of porous titanium compacts immersed in APF solution for 30 days; (a) before immersion, and (b) after immersion.

Size (μm)		Compressive strength (MPa)	Elastic modulus (GPa)
45	(a)	189.1	12.0
	(b)	152.5	5.04
100~125	(a)	111.7	8.58
	(b)	143.4	7.27
250	(a)	95.5	5.20
	(b)	117.7	8.19

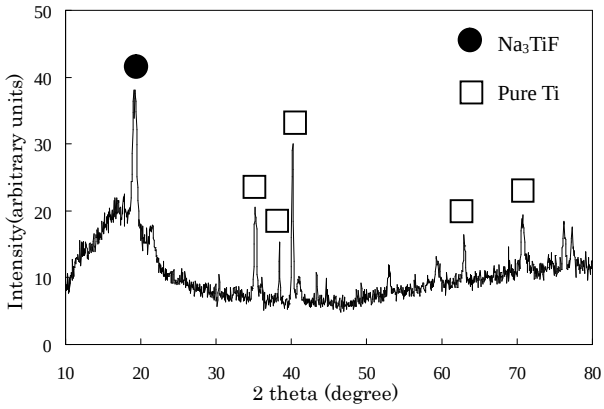

Fig. 4 XRD profiles of porous Ti immersed in 2.0% APF solutions for 4 weeks (45 μm).

４．考察

(1) 腐食生成物と気孔率および比表面積の関係

重量変化と表面観察の結果から，多孔質チタンの気孔率が腐食生成物の析出に影響を及ぼすことが示唆された．本研究では，多孔構造と析出物の関係をより詳しく考察するため，試料の有する見掛けの比表面積を理論計算により算出した．粒子間の接合面積や粒径のばらつきを考慮しないことを前提とした場合，多孔体の緻密体に対する比表面積C，粒子1個の表面積p，多孔体中の粒子の数N，見掛けの表面積Sとすると，チタン粉末の粒度と表面積との関係は以下のようになる．

$$C = \frac{p \cdot N}{S}$$

粒子の直径をmとすると，

$$p = 4\pi(\frac{m}{2})^2 = \pi \cdot m^2$$

見掛けの体積をVとすると，気孔率（1－k）は，

$$1 - k = \frac{\omega \cdot N}{V}$$

ここで，ωは粒子１個の体積である．表面積と体積の比を形状係数とすると，粒子1個に対して形状係数zは，

$$z = \frac{p}{\omega} = \frac{6}{m}$$

直径ｄ，高さｈのとした円柱形の試料全体の見掛けの形状係数Hは，

$$H = \frac{2 \cdot (d + 2h)}{hd}$$

すなわち，

$$C = \frac{p \cdot V}{\omega \cdot S}(1-k) = \frac{z}{H}(1-k) = \frac{3hd}{m \cdot (d + 2h)}(1-k)$$

以上の理論式より算出した各試料の比表面積をTable 3に示す．比表面積は粒径が小さいほど増加しており，粒径が小さくなれば比表面積は数倍にも増大し，APF溶液浸漬時における液体との接触面積が増えることが考えられる．すなわち，理論的には45 μmの試料が最も腐食の影響を受け易いと予測出来る．しかし，重量変化の結果から分かるように45 μmの試料は重量変化がほとんどなく，腐食生成物の析出量は最も少ない．この理由として，気孔率が小さいことが挙げられる．比表面積が大きければ腐食領域も増大して重量も増加すると予想されたが，気孔率が小さいために空孔が狭くなり，それがAPF溶液の侵入を阻んで析出物が少なかったと考えられる．逆に250μmの試料は気孔率が高くAPF溶液が侵入しやすい空孔になっているが，比表面積が最も小さいために析出物が付着する領域が少なくなり，結果として100~125μmの試料よりも重量増加率が低くなったと考えられる．以上の結果を総合して，気孔率，比表面積ともに中間の値を持つ100~125μmの試料が最も腐食しやすいことがわかった．すなわち，多孔質チタンの腐食には，APF溶液に曝される表面積と，溶液が侵入する空孔の構造における相互関係が影響してくると本研究では結論付けた．上記2点を考慮して設計することが，多孔質チタンの腐食を最低限に食い止めることに繋がり，生体適合性や強度面にもたらす影響と併せて，一層の研究が必要である．

(2) 多孔質チタンの強度と力学的生体適合性について

45μmの試料はAPF溶液浸漬後の圧縮強度が低く，これは腐食生成物の影響によって粒子間が腐食して脆くなり，結果として圧縮応力が減少したと考えられる．APF溶液浸漬によって重量が浸漬前より減少したことからも，腐食の影響が分かる．100~125μmの試料はAPF溶液浸漬後の圧縮応力が増加しており，これは気孔内へ析出物が侵入したことによって緻密体に形状が近づいたことが原因と考えられる．腐食生成物の存在による強度の劣化や影響は見られなかった．250μmの試料もAPF溶液浸漬後の圧縮応力が増加しており，100~125μmの試料と同じであると考えられるが，SEM観察による写真を見れば腐食生成物の析出後も気孔が完全に埋まらず存在しており，これが100~125μmの試料と圧縮応力差に違いが生じた理由であると考えられる．

各粒径を比べると，45μmの試料が最も高い強度を示した．これは45μmの試料が最も気孔率が小さく，緻密体に近いことが理由として挙げられる．ヒトの皮質骨の圧縮強度が110~170MPa[1)]であることを考慮すれば，どの試料もヒトの皮質骨に近い圧縮強度を持っていることが分かり，口腔内においてフッ化物に曝される環境下におかれても強度への影響は無いと結論付けた．しかし，ヒトの皮質骨の縦弾性係数が17~20GPaであることを考慮すれば，本研究で使用したどの試料も下限値に達していない．純チタンの緻密体の縦弾性係数が110GPaであることから，力学的生体適合性に寄与する低弾性率化の条件は満たしているが，人体にて使用するには縦弾性係数が低い．多孔質チタンの強度に関しては，焼結条件の調整や焼鈍などの熱処理によって改善出来る見込みがあり[6)]，フッ化物に対する耐食性と併せて今後検討していく．

Table 3 Specific area of porous titanium compacts.

Size (μm)	Specific area (mm^2)
45	33.1
100~125	15.9
250	6.86

５．結言

異なる粒径で製作した多孔質チタンをフッ化物（APF）溶液に浸漬し，フッ化物に対する腐食の影響を調べた．各試料をAPF溶液に浸漬し，マイクロスコープおよびSEMによる表面観察，重量測定，圧縮試験，そしてXRDによる分析を行い，フッ化物に対する腐食の影響を検証した．

その結果から得られたことを以下に示す．

１）マイクロスコープおよびSEMによる表面観察により，APF溶液に浸漬することで多孔質チタンに腐食生成物を析出することが分かった．1週目の析出が特に著しく，4週目には金属的な光沢が失われ，腐食により表面が変色していた．

２）気孔率および重量測定の結果から，100~125μmの試料が最も腐食生成物が多く析出し，45μmの試料が析出は少ないことが分かった．多孔質チタンの腐食には，APF溶液に曝される比表面積と，溶液が侵入する空孔の構造における相互関係が影響してくることが考えられる．

３）圧縮試験の結果より，製作した試料は浸漬前後においてヒトの皮質骨の圧縮強度に近い値を持っており，フッ化物による強度への影響は無いと結論付けた．縦弾性係数においては，本研究で使用したどの試料もヒトの皮質骨より低い値であり，人体にて使用するには焼結条件による調整などが必要になる．

４）XRDによるX線回折の結果より，観察された析出物の正体はフッ化チタンナトリウム(Na_3TiF_6)と判明し，腐食生成物であると確定した．これより析出物の形成が腐食の因子であると判明した．

参考文献

1)Billotte W.G:Ceramic biomaterials,in:The Biomedical Engineering Handlbook.Bronzino J.D,ed.2ndedn, CRC Press LLC,FL,pp.38-111,(2000)

2)Asaoka K, Kuwayama N:Mechanical properties and biomechanical compatibility of porous titanium for dental implants, *J. Biomed. Mater. Res*, 19 (1985) 699-713.

3)中川雅晴：フッ素存在下におけるチタンの腐食挙動と高耐食性チタン合金の開発. チタンと歯科臨床, vol.2 No.1, pp.10-15, (2004)

4)的野良就，ほか：チタンおよびチタン合金の擬似口腔内環境における腐食挙動．歯科材料・器械，vol.23 No.2, pp.59, (2003)

5) Matono, Y., et al.: Corrosion Behavior of Pure Titanium and Titanium Alloys in Various Concentrations of Acidulated Phosphate Fluoride (APF) Solutions, *Dental Materials Journal*, vol.25(1), pp.104-112, 2006

6)Sakamoto Y, Asaoka K, Kon M, Matsubara T, Yoshida K.: Chemical surface modification of high-strength porous Ti compacts by Spark plasma sintering, *Biomed. Mater and Eng*, 16-2 (2006) 83-91.

（2011.9.30受付）