

Title	Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of titanium in a simulated oral environment
Author(s)	原田, 麗乃
Journal	歯科学報, 117(6): 510-511
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10130/4430">http://hdl.handle.net/10130/4430</a>
Right	
Description	

氏名(本籍)	原 田 麗 乃 (東京都)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	第 2155 号(甲第 1360 号)
学位授与の日付	平成28年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位論文題目	Influence of sulfide concentration on the corrosion behavior of titanium in a simulated oral environment
掲載雑誌名	Materials Science and Engineering: C 第62巻 268-273頁 2016年 doi: 10.1016/j.msec.2016.01.065
論文審査委員	(主査) 石原 和幸教授 (副査) 河田 英司教授 矢島 安朝教授 齋藤 淳教授 武本 真治講師

### 論文内容の要旨

#### 1. 研究目的

チタンの腐食に及ぼす硫化物の影響を明らかにすることを目的として、試験溶液中の硫化物濃度およびそのpHを変化させた溶液中でのチタンの腐食挙動を調べると共に、その腐食機構について検討した。

#### 2. 研究方法

硫化ナトリウム水溶液(アルカリ性)は、ISO 10271を基準として3種類の濃度(0.0124, 0.05, 0.10mol/L)とし、それぞれpHを調整してないもの(pH未調整(アルカリ性))とpHを塩酸で7.5に調整したもの(pH調整(中性))を準備した。これらの溶液に鏡面研磨したチタン試料を浸漬し、37°Cに保持した恒温槽中で1, 3, 7日間静置した。種々の期間経過後、各溶液から試料を取り出し、試料の色調および光沢度を測定するとともに、走査型電子顕微鏡(SEM)で表面観察を行った。一方で、浸漬後の溶液を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)により溶出したチタン濃度を調べた。また、一部の試料ではX線回折装置(XRD)およびX線光電子分光分析装置(XPS)を用いて表面分析を行い、硫化物溶液中でのチタンの表面反応について調べた。

#### 3. 研究成果および考察

pH未調整の種々の硫化物濃度の溶液に浸漬した試料は、いずれの硫化物濃度であっても浸漬時間が長くなるにしたがって、色差が増加し、光沢度が低下した。一方で、pH調整した種々の硫化物濃度の溶液に浸漬した試料は、いずれの場合にも変色および光沢度の低下は認められなかった。pHを調整した溶液中にはチタンの溶出は認められなかったが、pH未調整の溶液中には僅かにチタンが溶出していた。しかし、その溶出量は浸漬時間に依存していなかった。

SEMによる表面観察から、変色が認められた試料にはサンゴ様の構造が観察されたが、XRD測定から試料のチタン以外の結晶物は認められず、変色の原因は結晶性の腐食生成物ではなかった。XPS分析において、試料表面に硫黄は検出されなかった。一方で、硫化物濃度が高いほど、また、浸漬期間が長いほどチタンの酸化が進行していることが明らかになった。これらのことから、pH未調整のアルカリ溶液中ではチタン表面の酸化の進行により変色していることが明らかになった。

#### 4. 結論

硫化物溶液中でのチタンの腐食挙動について検討した結果、アルカリ性の硫化物溶液中でチタンの変色は起

こり、その変色は硫化物濃度が高いほど大きいことが明らかになった。また、その変色は試料表面の酸化の進行による酸化膜の厚みの増加によるものであることが明らかになった。

### 論文審査の要旨

チタンの硫化物による腐食挙動およびその腐食機構を、X線回折法(XRDおよびTF-XRD)やX線光電子分光分析法(XPS)による表面分析、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-OES)による溶液の分析より明らかにしたものである。

本審査委員会において、研究方法の妥当性や得られた結果に対する解釈および意義などを中心に質疑が、本論文が雑誌にすでに受理されていることから、原田大学院生に対して口頭試問という形式で行われた。質問は1) インプラント周囲炎のような臨床的な示唆およびその実験方法について、2) 使用した機器の説明とその値について、3) 鏡面研磨した試料を使用した理由について、4) チタン合金で同様の実験を行った場合について、5) フッ化物や過酸化物での腐食と比較して、目視(色や光沢度)での腐食要因の判別について、6) 硫化物によるチタンの表面反応機構等についてなされた。

1) については、臨床的な状態よりもまずは *in vitro* 試験で歯周病原菌の培養や揮発性硫化物によるチタンの変色及び腐食に及ぼす影響について検討を行う旨、回答された。その際の硫化物濃度や歯周病原菌の数などを制御することの必要性が説明された。また、インプラント周囲炎の患者に対する閾値などの検討なども進めることで臨床に役立つデータが得られると考える。2) に関しては、色差( $\Delta E^*ab$ )を算出するための色彩( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ )や光沢度の意味について回答された。3) については、表面が粗糙になれば散乱光も大きくなり、極表面の薄い酸化物層についての硫化物とチタンとの反応を解析することが困難であるため、鏡面研磨試料を使用した。4) に関しては、Ti-6 Al-4 V や Ti-6 Al-7 Nb 合金では変色が大きいこともある。5) については、腐食形態はフッ化物や過酸化物で異なり、変色は酸化物の厚みなども関与し、さらに表面が粗糙な場合には光沢度も低下するので目視での判断は困難であると考え。6) に関しては、アルカリ性だけでなく、硫化物の存在がチタンの腐食を進行、つまり、チタンの酸化物層の厚みを増大させることで変色を誘引している旨が説明された。

文章、図表の記載について、一部不十分な点が指摘されたが、今後の論文作成時に活かしたい旨、回答された。

以上より、本研究で得られた結果は、今後の歯学の進歩、発展に寄与するところ大であり、学位授与に値するものと判断した。