

題 名

Corrosion behavior of titanium in formic acids, oxalic acids, and formaldehyde

ギ酸，シュウ酸およびホルムアルデヒドに対するチタンの腐食反応

氏 名 黒木 唯文

緒 言

チタンは、化学的に安定し生体親和性が高い、有用な生体材料で、歯科臨床では補綴装置やインプラント体などに使用されている。しかし、チタンは乳酸溶液中で溶出し、ギ酸に浸漬すると黄金色や青紫色に変色する。また、チタン義歯の変色や腐食に関する臨床報告もあり、生体内でのチタンの溶出や変色についてはまだ不明な点が多い。

本研究の目的は、ギ酸およびギ酸を構成するアルデヒド基あるいはカルボキシ基を含むホルムアルデヒドとシュウ酸に対するチタンの反応を比較検討することである。

方 法

歯科用純チタン（JIS2 種）を鋳造して作製した試料を 128 mmol/L ギ酸，シュウ酸，ホルムアルデヒドおよび 64 mmol/L シュウ酸溶液に浸漬して、3 週間、37 °C，80 回/min の振盪を加えた。測定項目は、チタン試料の変色、浸漬液中へのチタン溶出量、チタン試料の重量変化である。また、浸漬後試料について、ESCA を用いて表層の化学結合状態を深さ分析した。ESCA の励起 X 線源には、MgK α （加速電圧 8 kV，イオン電流 30 mA）を用い、1 kV，20 mA，30 秒間の条件でエッチングを繰り返した。さらに、シュウ酸浸漬試料については表面形状を走査型電子顕微鏡にて観察し、浸漬前チタン試料との比較を行った。

結 果

ギ酸溶液浸漬試料はすべて黄金色に変色していた。この変色は試料の表面全域に一様に起こるとは限らず、「まだら模様」や「移行的な変色」を呈した試料もあった。ギ酸溶液浸漬試料と浸漬前試料（コントロール）との色差 ΔE^*ab は平均 17.7 で、他の 3 溶液に浸漬した試料に比べて有意に高い値（ $P < 0.001$ ）であった。128 mmol/L シュウ酸溶液に浸漬した 5 試料のうち 4 試料は弱い淡黄色を呈し、残りの 1 試料は光沢のない淡い灰色であった。128 mmol/L シュウ酸浸漬試料の色差は 4.7 であった。

試料浸漬後の 128 mmol/L および 64 mmol/L シュウ酸溶液のチタン濃度は、それぞれ 1.963 ppm/cm² および 0.778 ppm/cm² で、128 mmol/L のギ酸溶液およびホルムアルデヒド溶液の当該値（0.009 ppm/cm² および検出限界以下）よりも有意に高かった。

試料の重量は、ギ酸溶液浸漬後わずかに増加、シュウ酸溶液浸漬後は減少していた。ホルムアルデヒド溶液浸漬試料の重量は、ほとんど変化しなかった。

すべての試料において、第一層目から数層の深さにおいて、酸化チタンを示す 459.1 eV と 464.8 eV 付近にピークが観察された。この層が消失して金属チタンの層が現れるのは、ギ酸溶液浸漬試料で 74 層目、128 mmol/L シュウ酸溶液浸漬試料で 60 層、ホルムアルデヒド溶液ギ酸溶液浸漬後の 30 層、64 mmol/L シュウ酸溶液ギ酸溶液浸漬後の 26 層であった。

浸漬前および浸漬後に光沢を失った 128 mmol/L シュウ酸浸漬試料表面の SEM 像において、浸漬後の試料表面には、薄い隔壁で境界された外形が不規則で底が平坦なくぼみとこの間に散在する小さなピンホールが観察された。

考察

本研究で使用したギ酸、シュウ酸、ホルムアルデヒドは、いずれも口腔内でチタン製の歯科修復物と接触する可能性がある化学物質である。本研究結果は、口腔内でチタン修復物が腐食・溶出しうることを示しており、チタンアレルギーやチタン不適応症例の臨床に有用な示唆を与えると考えられる。