

学 位 論 文 題 名

耐磨耗性インプラント材料用チタンの表面炭化

学位論文内容の要旨

【目的】

歯学研究領域においてインプラントの分野はこれまで数多くの研究が行われているが、今後高齢化社会を迎えるにあたり、喪失した歯牙の機能を回復する方法としてのインプラントはさらに重要になるであろう。インプラントは様々な構成要素によって成り立っているが、インプラントアバットメント部は口腔内露出部位でありプラークや歯石が付着しやすく、それらの除去は良好な予後を得るための必要不可欠な要件である。アバットメント部の清掃には表面荒れを避けるため、金属製スケーラーは使用できず、耐磨耗性材料の使用が望ましい。チタンはインプラント材料としてほぼ理想的な性質を有しもっともよく使用されているが、表面の硬度が低い、耐磨耗性に劣る欠点があり、表面粗さの悪化や金属の摩耗が生じ、その微細摩耗粉が炎症反応を惹起する可能性があるなどという問題点がある。炭化チタン(TiC)は硬さが極めて高く、材料全体の物性や強度が向上することが知られているが、インプラントへの応用を想定した研究はほとんどない。本研究では、チタン表面を炭化处理し、耐磨耗性インプラント材料としての可能性を検討した。

第一部ではプラズマ CVD 法を用い、第二部と第三部では高周波誘導加熱浸炭処理法を用い、チタン表面を炭化处理した。

【材料と方法】

板状 (10×10×0.5mm) (神戸製鋼所) の JIS I 種チタンを耐水研磨紙で#2000 まで研磨後、2μm から 0.05μm のダイヤモンド研磨液を用いて研磨した。研磨したチタンを蒸留水、エタノール、アセトンでの順で超音波洗浄した。

第一部：炭化チタンコーティング：研磨したチタン板に温度 800℃、H₂(200sccm)、CH₄(30sccm)、TiCl₄(15sccm)の混合ガス雰囲気中でプラズマ CVD 法によりチタンの表面に炭化チタンをコーティングした（プラズマ電流 100mA、バイアス電圧 -400V、デポジション時間 2hr）。

第二部と第三部：800℃～1200℃（第二部）と 1000℃～1400℃（第三部）のベンゼンガス雰囲気中で高周波誘導加熱浸炭処理法により洗浄したチタン表面に炭化層を形成した。

X線回折による生成物の同定、SEMとEDSによる試料表面と断面の観察分析、表面粗さ形状測定機による中心線平均粗さの測定を行った。また、物性評価として、マイクロビッカース硬さ試験を行った。さらに耐摩耗性を評価するために、マルテンス引っかけ試験および超音波スケーラーを用いた磨耗試験を行い、その条痕をデジタルマイクロスコープと表面粗さ計で評価した。

【結果と考察】

第一部：炭化処理したチタンの表面からのX線回折からはマトリックスのチタンに加え、微細結晶のTiCが認められた。表面粗さの測定ではコーティング前の $0.05\mu\text{m}$ に対し、コーティング後では $1.1\mu\text{m}$ と表面粗さが大きかった。コーティングしたチタン試料表面のEDS元素分析により、試料表面に炭素とチタンの元素が検出され、表面が炭化されていることが確認された。試料表面のSEM観察では表面には球状の形態が観察され、断面の観察からは表面には $6\mu\text{m}$ 前後の厚さを持った炭化層の形成が認められた。またEDSによる試料の線分析の結果、チタンは試料内部から表面方向へ減少し、逆に炭素は増加した。次にビッカース硬さによる荷重依存性を検討した。その結果、基板のチタン試料のビッカース硬さは約134であるのに対し、TiCコーティング後の硬さは荷重1gfで3500と高い値を示した。また荷重が増加するとともにビッカース硬さは減少し、荷重100gfで2580、荷重500gfで1183となった。これは圧痕が厚さ約 $6\mu\text{m}$ 前後のTiC層を突き抜けるとマトリックスのチタンに至るためと考えられる。

第二部と第三部：X線回折から炭化処理チタン表面にはTiCの生成が認められた。SEM観察から表面には粒状物が形成され、加熱温度、時間とともに、サイズが $1\sim 4\mu\text{m}$ と増加した。断面観察からは $1\sim 25\mu\text{m}$ の厚さの炭化層の形成が認められた。研磨後の $0.05\mu\text{m}$ に対し、高周波誘導加熱炭化後では $0.1\sim 0.86\mu\text{m}$ と表面粗さが大きくなった。EDSマッピング分析により、炭化層内、炭素とチタン元素の分布が明瞭に観察されました。EDS線分析では、炭素濃度は表面から試料内部方向へ減少し、逆にチタンは増加した。ビッカース硬さは荷重200gfで純チタンの134から、炭化処理後2470と飛躍的に増加し、測定時の荷重増加とともに減少した。これは荷重増加すると圧痕が厚さ $1\sim 25\mu\text{m}$ のTiC層を突き抜け、軟らかいマトリックスのチタンに至るためと考えられる。さらに炭化層下地の金属チタンに対しビッカース硬さ試験を行ったところ、内部の硬さ200に対し、表面近くの硬さは440を示しました。このことは炭素が基板に浸入したためと考えられます。SEMと表面粗さにより、加熱温度 1400°C 、ベンゼン分圧 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 、加熱時間10secのものでは試料表面に緻密で平滑な炭化層が形成された。そして、 1400°C 試料について、マルテンス引っかけ試験、超音波スケーラーによる磨耗試験を行った。マルテンス引っかけ試験により、純チタン表面に明瞭な条痕が形成され、 1400°C 試料では荷重50gfまで条痕が認められず、

100gf 以上でも純チタンに比べ浅いことが確認された。痕跡深さは 1000gf に対しチタンでは約 28 μ m、炭化チタンでは 17 μ m と小さく、炭化チタン層を母材チタンと強固に固着し形成されていることが示唆された。また超音波スケーラーによる磨耗試験磨耗試験において、チタン表面ではチタン自身が削られ溝が形成されたが、炭化チタン表面では炭化チタンは削られず、溝ではなくステンレスチップのほう削られたことが分かった。炭化チタンはチタンと比較し極めて高い耐摩耗性を有し、臨床使用時に想定される 50gf 程度の荷重では 1400℃ 試料の表面の摩耗痕は認められなかったことから、臨床使用条件下ではステンレス製チップを使用しても 1400℃ 試料表面の損傷はほぼ起こさないと予測された。

【結論】

プラズマ CVD 法と高周波加熱浸炭処理法によりチタン表面への炭化層(TiC)形成が可能となった。1400℃ の試料表面に緻密で平滑な炭化チタン層を形成され、炭化チタンのビッカース硬さは約 2000 と純チタンの約 15 倍の硬さを有することが確認された。マルテンス引っかかり試験及び超音波スケーラーによる磨耗試験による炭化チタン層を母材チタンと強固に固着し形成され、きわめて高い耐摩耗性があり、一般的臨床使用条件(50gf)では試料表面の損傷はほぼないものと予測される。以上より表面炭化したチタンの耐摩耗性に優れたインプラント材料としての可能性が示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 亘 理 文 夫

副 査 教 授 大 畑 昇

副 査 教 授 横 山 敦 郎

学 位 論 文 題 名

耐磨耗性インプラント材料用チタンの表面炭化

審査は、主査、副査が一堂に会し始めに論文提出者から概要の説明を求めた後、論文の内容とその関連事項について口頭試問を行った。

審査論文の概要は以下のとおりである。

【目的】 歯科インプラントの構成要素のうち、アバットメント部は口腔内露出部位でありプラークや歯石が付着しやすく、それらの除去は良好な予後を得るために必要不可欠である。チタンはインプラント材料としてほぼ理想的な性質を有しもっともよく使用されているが、硬さが低く耐磨耗性に劣る欠点があり、表面荒れや摩耗が生じやすい問題点がある。このためアバットメント部の清掃には表面荒れを避けるため、金属製スケーラーは使用できず、プラスチック製のものを用いており、耐磨耗性の向上が望まれる。炭化チタン(TiC)は硬さが極めて高いことが知られているが、インプラントへの応用を想定した研究はほとんどない。本研究では、チタン表面を炭化处理し、耐磨耗性インプラント材料としての可能性を検討した。

第一部ではプラズマ CVD 法を用い、第二部と第三部では高周波誘導加熱浸炭処理法を用い、チタン表面を炭化处理した。

【材料と方法】 板状 (10×10×0.5mm) (神戸製鋼所) の JIS I 種チタンを #2000 までの耐水研磨紙、さらに 2μm から 0.05μm までのダイヤモンドペーストを用いて研磨後、蒸留水、エタノール、アセトンでの順で超音波洗浄した。

炭化チタンコーティングとして第一部ではプラズマ CVD 法により 800℃、H₂(200cm³)、CH₄(30cm³)、TiCl₄(15cm³)の混合ガス雰囲気中で、チタン表面に炭化チタンを積層した (プラズマ電流 100mA、バイアス電圧 -400V、デポジション時間 2hr)。

第二部と第三部では高周波誘導加熱浸炭処理法によりベンゼンガス雰囲気中、800℃～1200℃ (第二部) と 1000℃～1400℃ (第三部) で炭化層形成を行った。

X線回折による生成物の同定、SEMとEDSによる試料表面と断面の観察分析、表面粗さ形状測定機による断面プロファイルおよび中心線平均粗さの測定を行った。また、マイクロビッカース硬さ試験に加え、耐摩耗性を評価するために、マルテンス引っかき試験および超音波スケーラー磨耗試験を行い、その条痕をデジタルマイクロスコープと表面粗さ計で評価した。

【結果と考察】第一部：炭化処理後X線回折からマトリックスのチタンに加え、微細結晶のTiCが認められ、表面粗さはコーティング前の $0.05\mu\text{m}$ から $1.1\mu\text{m}$ と大きくなった。EDS元素分析により、試料表面に炭素とチタンの元素が検出され、炭化が確認された。表面のSEM観察では球状生成物が、断面観察からは $6\mu\text{m}$ 前後の炭化層の形成が認められた。またEDS線分析では、チタンは試料内部から表面方向へ減少し、相補的に炭素は増加した。ビッカース硬さの荷重依存性を調べると荷重1gfでチタンの約134に対し、TiCコーティング後は3500と著しく高い値を示した。荷重の増加とともに硬さは減少し、荷重100gfで2580、荷重500gfで1183となった。これは圧痕が厚さ約 $6\mu\text{m}$ 前後のTiC層を突き抜けるとマトリックスのチタンに至るためと考えられる。

第二部と第三部：高周波誘導加熱炭化処理によりチタン表面に粒状物の形成がSEMで観察され、加熱温度、時間とともに、サイズが $1\sim 4\mu\text{m}$ と増加した。断面観察からは $1\sim 25\mu\text{m}$ の厚さの炭化層の形成が認められた。表面粗さは炭化前の $0.05\mu\text{m}$ から $0.1\sim 0.86\mu\text{m}$ に大きくなった。第一部と同様にX線回折によるTiCの生成確認、EDS分析による炭化層およびチタンマトリックス内における炭素とチタン元素の分布、ビッカース硬さの荷重依存性を認めた。緻密で平滑な炭化層が形成された 1400°C 、ベンゼン分圧 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 、10sec処理の試料について、さらに特性を検討した。マルテンス引っかき試験では純チタン表面に明瞭な条痕が形成されるのに対し、 1400°C 試料では荷重50gfまで条痕が認められず、1000gfでも痕跡深さはチタンの $28\mu\text{m}$ に対し $17\mu\text{m}$ と小さく、炭化チタン層は母材チタンに強固に固着していることが確認された。超音波スケーラー磨耗試験では、チタン表面では切削溝が形成されるが、炭化チタン表面では溝は形成されず、ステンレスチップのほうが摩耗することがわかった。臨床使用時に想定される50gf程度の荷重では摩耗痕は認められず、ステンレス製チップを使用しても損傷は起こさないと予測された。

【結論】プラズマCVD法と高周波加熱浸炭処理法によりチタン表面への炭化層(TiC)形成が可能となった。 1400°C 処理の試料表面に緻密で平滑な炭化チタン層が形成され、ビッカース硬さ約2000と純チタンの約15倍の硬さを有することが確認された。マルテンス引っかき試験及び超音波スケーラー磨耗試験から炭化チタン層は母材チタンと強固に固着して形成され、耐摩耗性はきわめて高く、一般的臨床使用条件(50gf)下では試料表面の損傷はほぼ起こらないと予測される。以上より表面炭化したチタンの耐摩耗性に優れたインプラント材料としての可能性が示唆された。

審査委員から、

- 1) 炭化膜と基材の接着力について
- 2) 炭化層の製作条件について
- 3) 表面粗さと歯石が付着の関連について
- 4) TiC と TiN の比較について
- 5) 改質した試料の溶出性について
- 6) 臨床応用について

等の質問がなされたが、論文提出者はそれぞれに的確に回答し、背景となる当該分野の基礎的知識についても深い学殖が認められた。今後相対する新たな課題に対しても十分に対応できる問題解決能力と将来臨床へ活用する展望を有し、博士(歯学)の学位授与に値すると判断し、主査ならびに副査は合格と判定した。