

強ひずみ加工した JIS 4 種チタンの機械的性質

臼井 龍一 関矢 泰樹 河野 恭範 岩田 雅裕
笹生 宗賢 小笹友生奈 野村 聖一 伊藤 充雄

目的：本研究は、JIS 4 種チタンを強ひずみ加工法により微細結晶粒に改良した材料の機械的性質およびチタンの溶出量について JIS 4 種チタンとの比較を行うことを目的とした。

材料および方法：強ひずみ加工法で製作したチタン（G4M）および加工前の JIS 4 種チタン（J4S）の各直径 6 mm を長さ 100 mm に切断し、万能試験機を用い引張強さ、耐力および伸びの測定を行った。硬さ測定には材料を長さ 5 mm に切断後、横断面と縦断面についてそれぞれ樹脂に包埋固定を行った試料を用い、研磨後、ビッカース硬度計を用い、端から 0.3、1.5 と 3.0 mm の部位の測定を行った。組織観察は顕微鏡を用い観察を行った。チタンの溶出量の測定は直径 6 mm、長さ 30 mm の各試験片を 37℃、1% の乳酸溶液 100 mL 中に 3 か月間浸漬後、誘導結合型プラズマ質量分析装置を用い行った。

結果：G4M の引張強さは J4S より約 23% 大きく、耐力は約 33% 大きく得られた ($p < 0.05$)。伸びは J4S が G4M よりも大きかった ($p < 0.05$)。G4M の硬さは J4S よりも大きな値を示し ($p < 0.05$)、G4M の硬さは測定部位による差は認められなかった。組織観察の結果、G4M の結晶粒は J4S と比較して微細であった。溶出量は J4S と G4M の差は認められなかった。

結論：結晶粒が微細な G4M の引張強さ、耐力と硬さは J4S よりも優れていた。したがって、G4M は J4S より偶発症を防止する観点からインプラントの製作用材料として適していることが示唆された。

キーワード：引張強さ、伸び、耐力、JIS 4 種チタン、強ひずみ加工

緒 言

歯科用インプラントのアバットメントおよびインプラント体を製作する材料は 2 種チタン、2 種チタンを加工硬化した材料、4 種チタンおよび Ti-6Al-4V 合金などがそれぞれ単独あるいは組み合わせて使用されている^{1,2)}。材料はそれぞれに特徴があり、2 種チタンを加工硬化したチタン材は耐食性に優れており、引張強さと耐力は 2 種チタンより優れ、4 種チタンは加工硬化した 2 種チタンより耐食性に劣るが耐力は優れていることが報告されている³⁾。また、Ti-6Al-4V 合金はインプラントの製造に使用されている材料のなかで最も耐食性に劣るが引張強さおよび耐力に優れていることが報告されている³⁾。

藤森ら⁴⁾は、それぞれのチタン (α 相) およびチタン合金 (α 相 + β 相) を用いアバットメントとインプラント体を製作し、各種類で組み合わせたインプラントの最大曲げ荷重、変形量、およびチタンの溶出について報告

している。その結果、アバットメントとインプラント体をチタン合金のみで組み合わせた場合、最大曲げ荷重はチタン同士およびチタン合金とチタンで組み合わせたインプラントよりも大きいことを報告している⁴⁾。また、チタンの溶出量はチタン合金のみで組み合わせたインプラントから最も多い結果であったことが報告されている⁴⁾。

インプラントへの荷重は咀嚼時、ブラキシズムそして噛み締め時などにかかり、これらの荷重によりカラー部にひずみを生じる。ひずみは骨に対して影響を及ぼし、0.1% 以上から骨吸収が生じることが報告されている⁵⁾。一方、カラー部の肉厚とひずみの関係について、カラー部の肉厚 0.7 mm、0.8 mm および 0.9 mm と変化させ検討した結果、肉厚 0.9 mm はカラー部のひずみ 0.1% を生じさせるには最も大きな荷重が必要であることが報告されている⁶⁾。

高橋ら⁷⁾は、直径 3 mm、4 mm と 5 mm のチタン棒材の引張強さ、伸び、耐力と硬さを測定した結果、直径ごとに異なった測定値を示したことを報告している。JIS 規格は材料の機械的性質について最小値から最大値

関東・甲信越支部（総合インプラント研究センター、施設長：梨本正憲）

2022 年 10 月 17 日受付

までの範囲が表示されていることから規格外になることはないと考えられる。しかしながら、インプラント製造者は加工に用いる材料の機械的性質の実測値を知ることが重要であると考えられる。特に耐力については、インプラントに負荷される曲げモーメントに対する抵抗力として材質のなかで最も重要であると考えられる。

多軸鍛造したチタンは未処理のチタンと比較して耐食性は同等で、引張強さおよびヤング率は向上したことが報告されている^{8,9)}。この現象は結晶粒の微細化により生じ、ホール・ペッチ効果に基づくことが報告されている¹⁰⁾。

本研究は強ひずみ加工法で微細結晶粒化したチタン材料の機械的性質およびチタンの溶出量についてJIS 4種チタンと比較を行い、インプラント製作用材料として適した材質であるかについて検討を行った。

材料および方法

1. 引張強さの測定

実験に用いた4種チタン直径6 mm (JIS 第4種チタン, T7401-1, 大同特殊鋼, 名古屋, 以下J4Sと表示) および4種チタンを強ひずみ加工法により改良した直径6 mmのチタン (改良チタン4種, ERGTAN, ASTM F67-06-GR4, ZAPP, Nordrhein Westfalen, Germany, 以下G4Mと表示) 各線材を用い、長さ100 mmに切断機 (Minitom, 丸本工業, 東京) を用い、注水下で切断し、万能試験機 (5882型, INSTRON, Canton, USA) を用いクロスヘッド速度0.5 mm/minの条件にて引張強さ、耐力、伸びの測定を行った。測定は試験片が破断するまで行った。各測定は5本の試験片を用い平均値と標準偏差を求めた。

2. 硬さの測定

硬さ測定は各チタン線材を、長さ5 mmに切断機を用い、注水下で延伸方向に対して直角に切断を行った試験片 (以下、横断面と表示した) および延伸方向に対して平行に2分割を行った試験片 (以下、縦断面と表示した) を用いた。それぞれに切断した試験片を樹脂にて包埋固定後、自動研磨機 (ECOMET3, Buehler, Lake Bluff, USA) を用い、接断面の鏡面仕上げを行った。研磨後、両者の試験片は硬さ測定機 (マイクロビッカース硬度計, HM-102, ミットヨ, 川崎) を用い、各試験片の端から0.3 mm, 1.5 mmそして3.0 mmの各部位における5か所の硬さを測定した。測定は荷重200 gf, 荷重負荷時間20秒の条件で測定し、平均値と標準偏差を求めた。

3. 溶出量の測定

各試験片は直径6 mm, 長さ200 mmの線材を旋盤加工機 (BC20, ツガミ, 東京) にセットし、耐水研磨紙 (1,200番, 三共理化学, 桶川) を用い表面研磨を行った。研磨後、各試験片は切断機を用い注水下で長さ30 mmに切断し、エタノールに浸漬後、蒸留水で超音波洗浄を行い、圧縮空気で乾燥を行った。その後、1%乳酸溶液 (特級乳酸, 純正化学, 東京) 100 mLを直径40 mm, 高さ120 mmのガラス瓶に注入し、洗浄後、各試験片を釣り糸で保持し、各ガラス瓶に1個の試験片に対して溶液の中間部で浸漬を行った。その後、キャップとフィルム (LABORATORY FILM, Bemis Flexible Packaging, Chicago, USA) にて密閉し、37°Cの恒温槽に3か月間保管を行った。

分析は浸漬液を濾紙 (ADVANTEC 131-100, 東洋濾紙, 東京) にて濾過後、分析装置 (誘導結合型プラズマ質量分析装置 AGILENT 7700X, アジレントテクノロジー, 八王子) を用い、溶出チタン (分析限界値0.01 ppb) の測定を行った。測定は各3個について行い、平均値と標準偏差を求めた。

4. 組織観察

組織観察は硬さを測定した各試験片を用い、チタン用化学研磨液 (ケミポリッシュ, 松風, 京都) で5秒間エッチング後、水洗し、顕微鏡 (VHX-D510, キーエンス, 東京) にて試験片の端から0.3 mm, 1.5 mmそして3.0 mmの各部位の観察を行った。

5. 統計処理

引張強さ、耐力、伸びおよびチタンの溶出量についての測定値は統計ソフト (エクセル統計2019, SSRI, 東京) を用い、一元配置分散分析を行った ($p < 0.05$)。硬さについては加工の有無、試験片の採取部位および各測定部位の測定値について多元配置分散分析し、有意差検定 ($p < 0.05$) を行った。

結 果

1. 引張強さ、耐力および伸び

図1はJ4SとG4Mの引張応力と伸びの関係を示す。J4SはG4Mよりも変形しやすい結果を示している。測定は試験片が破断するまで行った。

図2は引張強さの測定結果を示す。J4Sの引張強さは 660 ± 5.3 MPa, G4Mは 813.6 ± 1.1 MPaであった。両者には有意差が認められた ($p < 0.05$)。

図3は耐力の測定結果を示す。J4Sの耐力は $558.7 \pm$

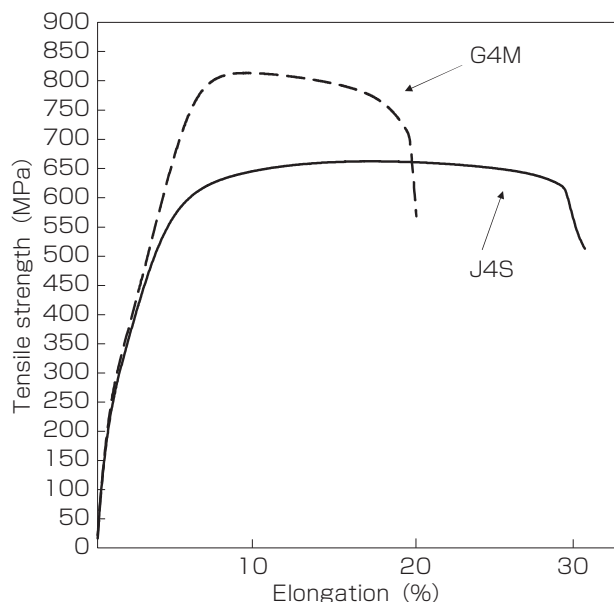


図 1 引張応力と伸びの関係
実線：J4S、破線：G4M

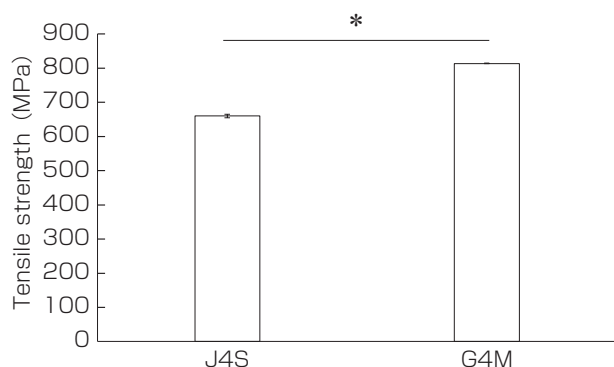


図 2 引張強さの測定結果
*は有意差あり.

37.6 MPa, G4M は 741.1 ± 21.3 MPa であった. 両者には有意差が認められた ($p < 0.05$).

図 4 は伸びの測定結果を示す. J4S の伸びは $30.1 \pm 1.1\%$, G4M は $17.2 \pm 0.5\%$ であった. 両者には有意差が認められた ($p < 0.05$).

2. 硬さ

図 5 は J4S と G4M の横断面および縦断面における各部位の硬さを測定した結果を示す. J4S の横断面の端から 0.3 mm の硬さは 225.4 ± 6.9 Hv, 1.5 mm は 203.2 ± 6.8 Hv, 3.0 mm では 191.8 ± 3.3 Hv であった. 0.3 mm の硬さが最も大きな値を示し, 3.0 mm が小さかった ($p < 0.05$). J4S の縦断面の端から 0.3 mm の硬さは 252.8 ± 6.5 Hv, 1.5 mm は 241.6 ± 9.7 Hv, 3.0 mm では 211.0

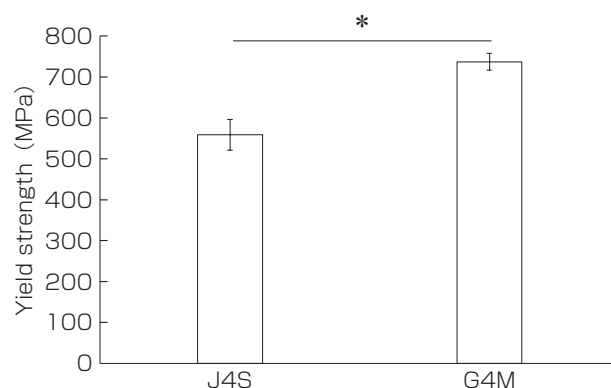


図 3 耐力の測定結果
*は有意差あり.

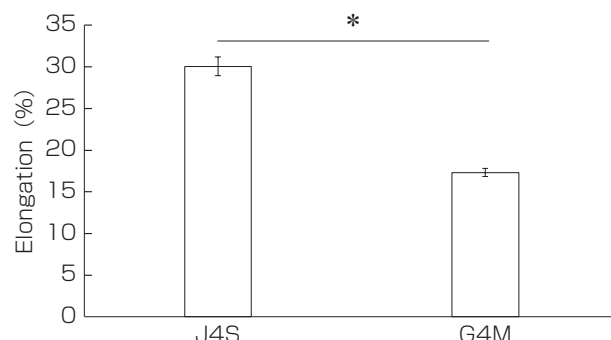


図 4 伸びの測定結果
*は有意差あり.

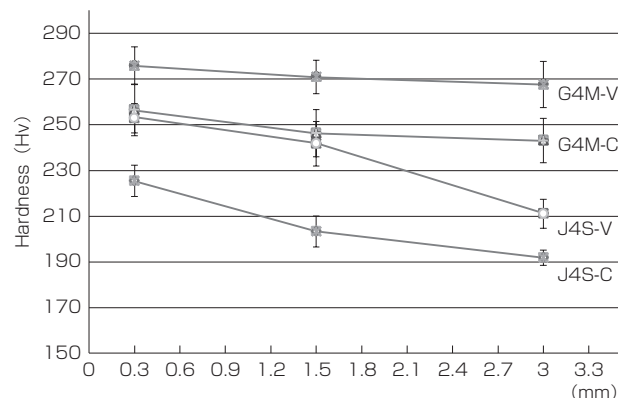


図 5 横断面および縦断面の端から 0.3 mm, 1.5 mm および 3.0 mm の部位における硬さ測定結果

J4S-C：横断面, J4S-V：縦断面, G4M-C：横断面, G4M-V：縦断面

± 6.4 Hv であった. 0.3 mm および 1.5 mm の硬さが大きな値を示し, 3.0 mm が最も小さかった ($p < 0.05$). 横断面より縦断面の硬さが大きな値を示した ($p < 0.05$).

G4M の横断面の硬さは測定部位による差が認められ

ず 243~256 Hv であった。また、縦断面の硬さは横断面と同様に測定部位による差は認められず 268~276 Hv であった。横断面より縦断面の硬さが大きな値を示した ($p < 0.05$)。

3. 溶出量の測定

図6はチタンの溶出量を示す。J4S は $330 \pm 9.0 \mu\text{g/L}$ 、G4M は $323.3 \pm 8.9 \mu\text{g/L}$ であり、両者に有意差は認められなかった。

4. 組織観察

図7はJ4SとG4Mの横断面の組織観察結果を示す。図8はJ4SとG4Mの縦断面の組織観察結果を示す。横断面および縦断面においてG4Mの矢印で示す α 相の結

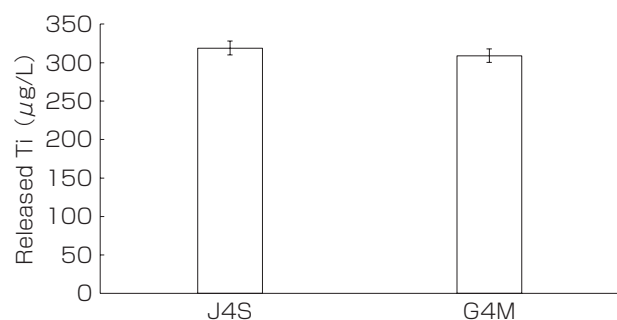


図6 チタンの溶出量

考 察

歯科用インプラントを製作する材料としてはJIS規格のチタン2種、3種と4種であり、合金としてはTi-6Al-4V合金が使用されている¹⁾。これらの材料は常に一定した機械的強度を有することが望まれる。

本研究に用いた4種チタンを強ひずみ加工したチタン材は、重量が軽く強度に優れ、そして耐食性に優れていることから医療や工業用材料として海外において使用されている¹¹⁾。G4MはJ4Sと比較して引張強さ、耐力が大きく、硬さは測定部位による差が認められなかった。

チタン合金において秋本ら¹²⁾は、延伸方向に対して試験片の採取部位により組織、疲労破壊強度、硬さ、弾性係数そして溶出などが影響し、延伸方向に対して平行(縦断面)に切り出した試験片は垂直方向(横断面)から切り出した試験片よりも優れた結果であったことを報告している。インプラントの製造に用いる材質はどの部位においても均一であることが望ましいと考えられる。

本研究における組織観察においてG4Mの結晶粒はJ4Sと比較して微細であり、G4Mの引張強さ、耐力お

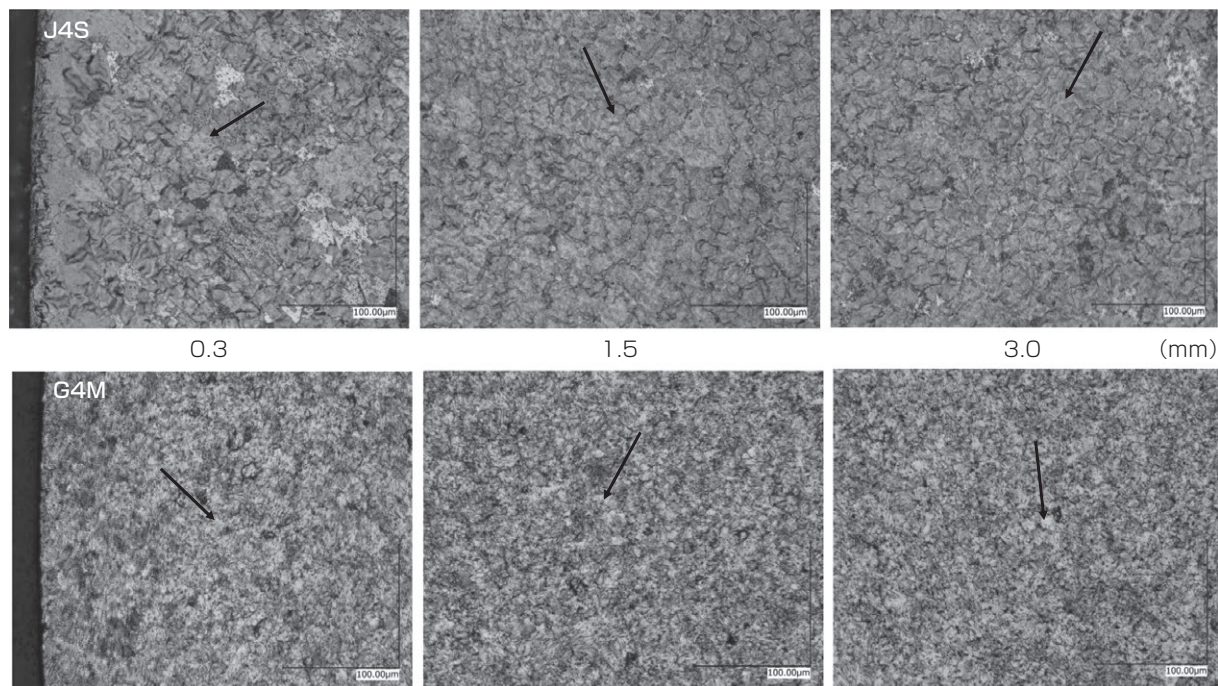


図7 J4SおよびG4Mの横断面における組織観察結果
矢印は α 相の結晶粒、バーは100 μm を示す。

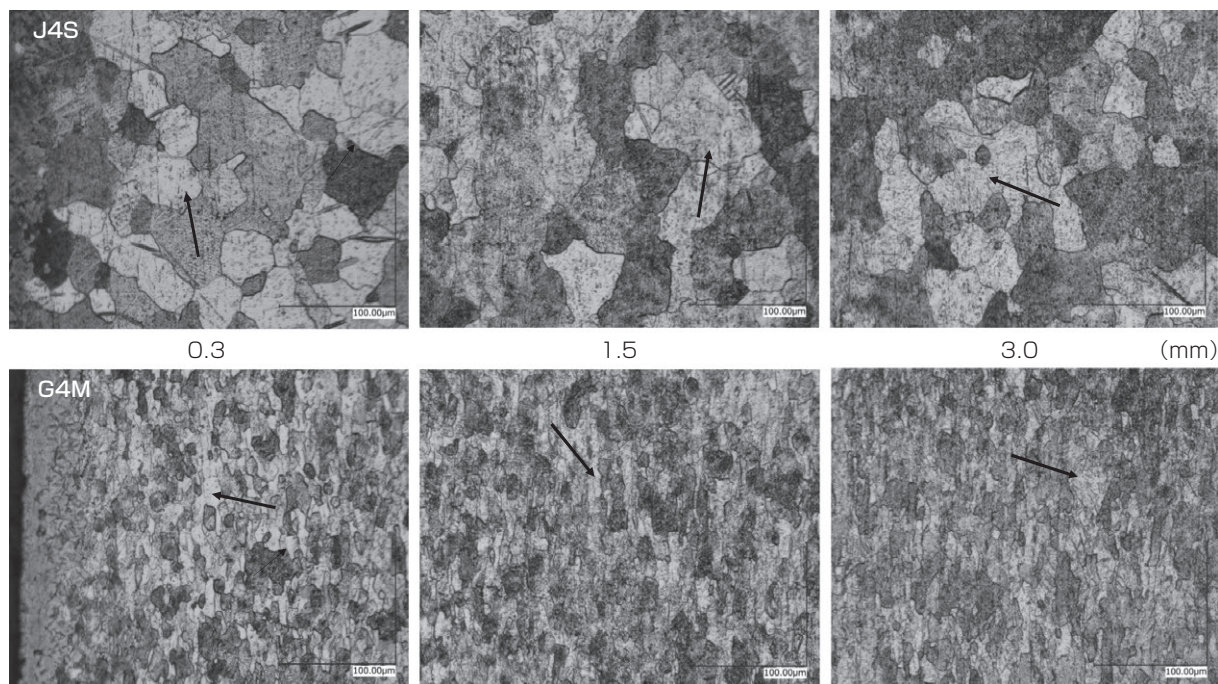


図 8 J4S および G4M の縦断面における組織観察結果
矢印は α 相の結晶粒，バーは 100 μm を示す。

よび硬さが J4S より大きな測定値であった。

4 種チタンを硬化させることにより引張強さが向上し、Ti-6Al-4V 合金と同等となり、耐力が 50%，韌性が 20% 向上したことおよびチタン製の外科用ミニプレートの疲労破壊強度が向上したことなどについては、微細粒組織が起因していることが報告されている^{13~17)}。また、吉江¹⁸⁾ および岳辺ら¹⁹⁾ は、強度と韌性のバランスを適正に維持して両立させる最も有力な方法が結晶粒の微細化であることを報告している。本研究における強ひずみ加工を施した G4M の結晶粒は J4S より微細化しており、機械的性質が向上したと考えられた。

J4S の硬さ測定値は縦断面および横断面ともに端から 0.3 mm の部位が最も大きく、中心部が最も小さい結果であった。また、縦断面の硬さは横断面よりも大きな値を示した。一方、G4M の縦断面および横断面の硬さは部位による差は認められなかったが、J4S と同様に縦断面の硬さは横断面より大きい結果であった。縦断面および横断面の硬さに差がある本研究の材料で製作したインプラント体、アバットメントおよびスクリューは、機械的偶発症に対して安定して機能するかについて検討が必要であることおよび、横断面の結晶粒が縦断面よりも微細であるにもかかわらず硬さが縦断面よりも小さい測定値であったことに関しては、両者の内部ひずみについてエックス線などによる応力回折を行い検証する必要があることが示唆された。

3 か月間 1% 乳酸溶液に浸漬した G4M および J4S からのチタンの溶出量は差が認められなかった。JIS 2 種チタンを加工硬化した試験片と加工をしない JIS 2 種チタン試験片からの溶出を比較した結果、加工硬化したチタンの溶出量が少ないことおよび、この原因は加工硬化した試験片の結晶粒が圧縮され繊維状組織を呈しており均一化されていることから、局部電池の形成が軽減され溶出は少なくなったことが報告されている³⁾。一方、三浦ら⁸⁾ は多軸鍛造したチタンと加工前のチタンの耐食性は同等であったとしており、本実験のチタンの溶出結果と同様であった。本研究のチタンの溶出量に差がないことについては今後、電気化学的特性について検証する必要があることが示唆された。

北川ら²⁰⁾ は、過去 10 年間における病院内でのパッチテストの結果、チタンアレルギーは 6% の患者が陽性であったことを報告している。横瀬ら²¹⁾ は、チタンイオンについて IL-1 α と IL-6 サイトカインを増加させ骨芽細胞の増殖を阻害することを報告している。このように炎症誘発性サイトカインが増加することにより、インプラント周囲の骨吸収やインプラント周囲炎の要因となり、インプラント植立後の生物学的偶発症につながる可能性があるためチタンの溶出量は最少とすることが望ましい。

今後、強ひずみ加工を施したチタンを用い、実験用インプラントを製作し、曲げ荷重、変形量、カラー部のひ

ずみおよび疲労破壊について検討を行い、JIS 4 種チタン材で製作したインプラントとの比較をする有用性が示唆された。

結 論

JIS 4 種チタンの結晶粒を微細化した材料と加工前の JIS 4 種チタンの機械的性質とチタンの溶出量を比較し、以下の結果が得られた。

1. 引張強さは J4S よりも G4M が約 23% 増加した。
2. 耐力は J4S より G4M が約 33% 増加した。
3. 伸びは J4S が G4M より大きかった。
4. J4S の硬さは試験片の端部から 0.3 mm が最も大きな値を示した。G4M の硬さは測定部位による差が認められなかった。J4S および G4M の硬さは横断面より縦断面で大きな値を示した。
5. チタンの溶出量は J4S および G4M で差が認められなかった。
6. 組織観察の結果 J4S の結晶粒よりも G4M が微細であった。G4M における縦断面の組織は、線引き加工した方向に延伸して配列している状態が観察された。また、J4S および G4M の縦断面の結晶粒は横断面よりも大きく観察された。

インプラントの製作に耐力が大きい材料を使用することはインプラントカラー部の変形が少なく、生物学的偶発症および機械的偶発症が軽減できることが考えられた。

本論文において、開示すべき利益相反状態はない。

文 献

- 1) 松村光明, 埴 英朗, 北崎裕之, ほか. 歯科医師・歯科技工士に必要な金属アレルギー入門. QDT 2009 ; 34 : 11-42.
- 2) 加藤初美, 澤瀬 隆. インプラント体 84 種, 理由のあるインプラント体選びのために. QDT 2014 ; 6 (付録) : 1-25.
- 3) 今村直樹, 河瀬雄治, 早野圭吾, ほか. 加工硬化された市販チタンの耐食性と機械的性質. 松本歯学 2016 ; 42 : 1-9.
- 4) 藤森一樹, 高橋啓子, 村上 智, ほか. チタンと Ti-6Al-4V 合金を組み合わせたインプラントの曲げ特性と耐食性. 日口腔インプラント誌 2015 ; 28 : 38-45.
- 5) 吉野 晃. インプラントの上部構造体高径とフィクスチャーの長さの比がインプラント周囲骨のひずみに及ぼす影響. 日口腔インプラント誌 2001 ; 14 : 398-413.
- 6) 河野恭範, 臼井龍一, 上野憲秀, ほか. インプラントカラー部の厚さが最大曲げ荷重とひずみに及ぼす影響. 日口腔インプラント誌 2021 ; 34 : 141-150.
- 7) 高橋恭彦, 寺島信佳, 吉田貴光, ほか. チタン棒の直径と機械的性質の関係について. 松本歯学 2005 ; 31 : 155-159.
- 8) 三浦博己, 小林正和. 超微細結晶粒 MDF 純チタンの開発—人体に優しいインプラント等への利用に期待—. チタン 2014 ; 3 : 191-193.
- 9) 鈴木銀河, 早川 徹, 木本克彦, ほか. 多軸鍛造 (MDF) チタンに対するフッ素溶液の影響. 歯産学誌 2020 ; 1 : 29-35.
- 10) Cordero ZC, Knight BE, Schuh CA. Six decades of the Hall-Petch effect — A survey of grain-size strengthening studies on pure metals. Int Mater Rev 2016 ; 8 : 495-512.
- 11) Husaain Z, Ahmed A, Irfan OM, et al. Severe plastic deformation and its application on processing titanium : a review. Int J Eng Tech 2017 ; 6 : 426-431.
- 12) 秋本 清, 河野恭範, 日高敏郎, ほか. Ti-6Al-4V 合金の線材から試験片を切り出す部位と疲労破壊および耐食性との関係. 日口腔インプラント誌 2017 ; 30 : 94-101.
- 13) Nelson CE, Jogaib DF, Celso RS, et al. Mechanical properties, surface morphology and high strength of a modified commercially pure high strength titanium alloy for dental implants. Dent Mater 2015 ; 31 : e1-e13.
- 14) Zhao S, Zhang R, Yu Q, et al. Cryoforged nanotwinned titanium with ultrahigh strength and ductility. Science 2021 ; 373 : 1363-1368.
- 15) 辻 伸泰. 構造用金属材料の強ひずみ加工による超微細結晶粒組織の形成. 溶接学会誌 2005 ; 74 : 92-96.
- 16) Ruslan ZV, Evgeny VP, Lyudmila VP. Developing nanostructured metals for manufacturing of medical implants with improved design and biofunctionality. Mater Trans 2019 ; 7 : 1356-1366.
- 17) 辻 伸泰. 超微細結晶粒金属材料に関する研究. 水曜会誌 2009 ; 24 : 206-212.
- 18) 吉江淳彦. 強靱な鉄で社会を支える厚板 (1). Nippon Steel Monthly 2007 ; 32 : 13-16.
- 19) 岳辺秀徳, 塩田浩作. 純チタン冷延薄板の延性に及ぼす結晶粒径, 板厚および引張方向の影響. 日本金属誌 2020 ; 7 : 227-236.
- 20) 北川雅恵, 安藤俊範, 大林真理子, ほか. 歯科用金属アレルギーの動向—過去 10 年に広島大学病院歯科でパッチテストを行った患者データの解析—. 日口腔検会誌 2012 ; 4 : 23-29.
- 21) 横瀬勝美, 桑田文幸. チタンイオンが骨芽細胞株 (Saos-2) の生細胞およびサイトカイン産生に及ぼす影響. 日大歯紀 2006 ; 34 : 7-12.

<Original Paper>

Mechanical Properties of JIS Type 4 Titanium Subjected to Severe Plastic Deformation

USUI Ryuichi, SEKIYA Yasuki, KONO Yasunori, IWATA Masahiro,
SASO Munekata, KOZASA Yukina, NOMURA Seiichi and ITO Michio

Kanto-Koshinetsu Branch (General Implant Research Center, Chief : NASHIMOTO Masanori)

Objective: The mechanical properties and the amounts of titanium release were compared between grade 4 titanium, according to the Japanese Industrial Standards (JIS), with fine crystal grains improved by severe plastic deformation and that without such processing.

Materials and Methods: Titanium (grade 4) with a diameter of 6 mm, with (G4M) or without (J4S) severe plastic deformation, were cut into 100-mm pieces to determine their tensile strength, yield strength, and elongation using a universal testing machine. To determine hardness, the materials were cut into 5-mm pieces, whose transverse and longitudinal sections were embedded and fixed in resin. After polishing, hardness was determined at 0.3, 1.5, and 3.0 mm from the edges with a Vickers hardness tester. The structures were observed with a microscope. After immersion of each test piece with a diameter of 6 mm and a length of 30 mm in 100 mL of 1% lactic acid solution at 37°C for 3 months, the amounts of titanium release were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.

Results: The tensile strength of G4M was about 23% higher than that of J4S ($p < 0.05$). The yield strength of G4M was about 33% higher than that of J4S ($p < 0.05$). The elongation of J4S was greater than that of G4M ($p < 0.05$). The hardness of G4M was higher than that of J4S ($p < 0.05$). The hardness of G4M did not vary with the measurement site. Structural observation demonstrated that the crystal grains of G4M were finer than those of J4S. The amounts of titanium release did not differ between J4S and G4M.

Discussion and Conclusion: The tensile strength, yield strength, and hardness of G4M with finer crystal grains were superior to those of J4S, suggesting that G4M is more suitable than J4S as an implant material for preventing biological and mechanical complications.

Key words : *tensile strength, elongation, yield strength, JIS type 4 titanium, severe plastic deformation*