



匠から科学へ、そして医学への融合



# チタンの基礎知識と 製品レポート

## YAMAKIN株式会社

本社：〒543-0015 大阪市天王寺区奥田山町3番7号 TEL.(06)6761-4739(代) FAX.(06)6761-4743  
生体科学安全研究室：〒783-8505 高知県南国市岡豊町小通 高知大学医学部 歯科口腔外科学講座研究室内  
東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・高知・生体科学安全研究室  
<http://www.yamakin-gold.co.jp>

ISO 9001/13485 ISO 14001 認証取得



営本20140616  
2017.10.17W

山本貴金属地金株式会社  
監修

安楽 照男 博士(工学)  
山添 正稔 博士(歯学)  
松浦 理太郎 博士(農学)

## 目次

1. はじめに	2
2. チタンの基礎知識	3
2.1 チタンとは	3
2.2 チタンの特性	3
2.2.1 機械的特性および物理的特性	4
2.2.2 化学的特性	5
2.2.3 生体安全性	5
2.2.4 チタンへの接着	5
2.3 CAD/CAM切削用チタン材料の使用方法	6
3. 新製品「KZR-CAD チタン」について	7
3.1 ラインアップ	7
3.1.1 サイズ	7
3.1.2 材種	8
3.2 原材料	9
3.3 製品特徴	9
3.3.1 生体安全性	9
3.3.2 インプラント材料との適合性	11

# チタンの基礎知識と製品レポート

## 1. はじめに

山本貴金属地金株式会社 常務取締役 博士（工学） 安楽 照男  
学術部 上席主幹研究員 博士（歯学） 山添 正稔  
生体科学安全研究室 上級主任研究員 博士（農学） 松浦理太郎

歯科材料として金属材料は、金、銀、白金、パラジウムを主体とした貴金属合金や、ニッケルクロム合金、コバルトクロム合金などの非貴金属合金が広く普及してきた。その特性として、鋳造加工による自由な形状設計、優れた機械的性質や機能性が挙げられ、臨床において長年の実績がある。歯科材料には金属材料の他に、化学的に安定しており口腔内での溶出が極めて少なく、審美性に優れているセラミック材料、加工が容易で利便性が高いレジン材料がある。歯科治療において、これら性質の異なる歯科材料はその性質を考慮し、口腔内の環境や機能性から判断して用途が使い分けられている。

弊社では金属材料をはじめとし、セラミック材料やレジン材料の物理的性質、化学的性質、機械的性質について長年にわたり研究を行い様々なデータを蓄積してきており、新しい歯科材料の開発へと繋げてきた<sup>1~3)</sup>。また、生体安全性の確保というメーカーの義務に基づいて、安全と安心を患者へ提供するために、歯科医療材料に対する生物学的安全性評価を行い、得られた成果を関連学会に発表するとともに、安全性試験レポートとして公表してきた<sup>4)</sup>。さらに各専門分野の博士（工学、歯学、理学、農学、学術）の学位取得者が中心となって基礎研究から応用研究へ活動を広げて得られた成果を、論文投稿や専門書の発行を行うなどの取り組みを行ってきた<sup>5)</sup>。

現在では、デジタル化の技術変革が進み、歯科用CAD/CAMシステムによる精密な補綴物の切削加工が可能となり、急激に普及が加速されてきている。今後も加工技術が発達するとともに材料の選択も広がっていくと予測し、弊社の研究開発もCAD/CAM材料へ応用展開を進めることとした。

ところで、CAD/CAM材料にはチタン、ジルコニア、レジンなどがあり、この中でもチタンは軽量、優れた機械的特性、高い耐食性を持ち、アレルギー反応のリスクも低いなど生体適合性の高い材料として一般的に広く知られている材料である。これまで歯科業界においてはチタンモリブデン合金やチタンニッケル合金が矯正用ワイヤーに用いられるほか、その鋳造の難しさを克服するための専用の鋳型材や鋳造機が開発され、金属床をはじめとする歯科材料としてのチタン合金も用いられ、歯科用インプラントにおいては純チタンおよびTi-6Al-4V ELI合金が代表的に用いられている。このように歯科を含む医療用材料としてチタン及びチタン合金は優れた材料であるが、CAD/CAM用チタン材料は高度管理医療機器である歯科用インプラントと併せて使用する症例が多くあるため、機械的特性や生体安全性についてはより一層の配慮が必要である。

上記の背景から、「KZR-CAD チタン」の開発コンセプトとしては、機械的強度、溶出量の抑制、各種歯科用インプラントとの適合性をより確実にするために、インプラント材料に使用される母

材と同材質であり、高い品質水準を保つことのできる国産の純チタン及びTi-6Al-4V ELI合金を提供させて頂くことを掲げて取り組んだ。その成果として、開発コンセプトを満足した純チタン（Gr.4）とチタン合金（Gr.5）2種類の材質の、ブロックおよびディスクの形状を製品としてラインアップした。

本試験レポートでは、歯科医療従事者がチタンの特性を理解して頂くため前半に「基礎知識」、後半に「KZR-CAD チタン」について紹介する。

本試験レポートが歯科医療従事者の技術情報として役立てば幸いである。

## 2. チタンの基礎知識

### 2.1 チタンとは

チタンは地殻の構成物質の中でマグネシウムに次いで9番目に多い元素だが、集積度が低いことと、その精製・加工には多くの時間・コストがかかるためレアメタルに分類される。

1790年に発見され、ギリシャ神話のタイタンにちなんで「チタン」と命名された。発見された当時は金属チタンとしてではなく、他の金属酸化物よりチタン酸化物を分離したに過ぎず、1910年にアメリカの化学者ハンターにより初めてチタンの抽出が成功した。さらに1946年にルクセンブルグの冶金学者クロールによりマグネシウムを用いた還元法が開発され（クロール法）、工業的に金属チタンの生産が可能となった。

チタンの各国の生産量はいずれも変動が大きいものの、主要生産国は米国、日本、ロシアやカザフスタンなどの独立国家共同体（CIS）であり、日本では精製は年間約46,000t、インゴットの生産は約37,000tの生産能力を誇っている<sup>6)</sup>。

チタンの代表的な特徴として、

- ・軽量（密度は約4.5 g / cm<sup>3</sup>：鉄の60%）
- ・優れた機械的特性（比強度は鉄の約2倍）
- ・高い耐食性
- ・優れた生体親和性

が挙げられる。これらの優れた性質により、メガネや時計など身につける身近な民生品から、飛行機のエンジンやオートバイのマフラー、空港滑走路、航空産業や自動車産業、人工骨や人工股関節、歯科用インプラントなどの医療機器の他、化学プラントや火力プラント、潜水艦、小惑星探査機の部品など非常に幅広く利用されている。

### 2.2 チタンの特性

チタンおよびチタン合金はその結晶構造および金属組織の状態によりその機械的特性も異なり、六方最密充填構造をとるCPチタン（Commercially Pure Titanium：ASTM F67 Gr.4を含む）に代表される $\alpha$ 型チタン合金、Ti-6Al-4V ELI合金（Extra Low Interstitials：ASTM F136 Gr.5）に代表される $\alpha + \beta$ 型合金、体心立方構造をとる $\beta$ 型合金などがあり、これらはさらにその結晶粒の形状、大きさによりその機械的特性が異なる。また、高融点金属であるチタンは約880℃にて $\alpha \leftrightarrow \beta$ の同素変態を有し、他の元素との親和性が非常に高く他元素の溶解度が大きいことなどにより、多種多様な

合金設計が可能のため、生体材料として使用する用途に応じた機械的特性を付与することができる<sup>7)</sup>。

他元素との親和性に優れていることから、チタンは活性な金属であり、生体環境下において直ちに酸化され反応性が非常に低い不動態皮膜をその表面に形成する。そのため生体内において溶出するリスクが非常に低く、仮に溶出した場合でもこの溶出したチタンイオンが酸化されて不動態化するため、優れた耐食性を示す。

この他インプラント材として利用することができる他の生体用金属材料に無い、「生活を営む骨組織とインプラント体とが光学顕微鏡レベルで直接密着し、持続した結合状態を呈し、インプラント体に加わった力が骨組織に直接伝達されること」とスウェーデンのブローネマルク博士により提唱・定義されたオッセオインテグレーションと呼ばれる性質を有している<sup>8)</sup>。

### 2.2.1 機械的特性および物理的特性

チタンは鉄の6割程度の密度と軽量でありながら、優れた機械的特性を有しており、 $\alpha$ 型である純チタンにおいてはGr.1→Gr.2→Gr.3→Gr.4の順に酸素および鉄の含有量が増加し、これと共に強度は上昇する<sup>9,10)</sup>。 $\alpha+\beta$ 型チタン合金であるGr.5は純チタンと比べさらに強度が高い<sup>11,12)</sup>。

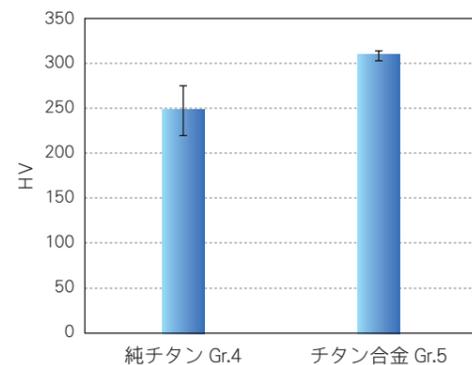


図1 純チタン (Gr.4) およびチタン合金 (Gr.5) のビッカース硬さ

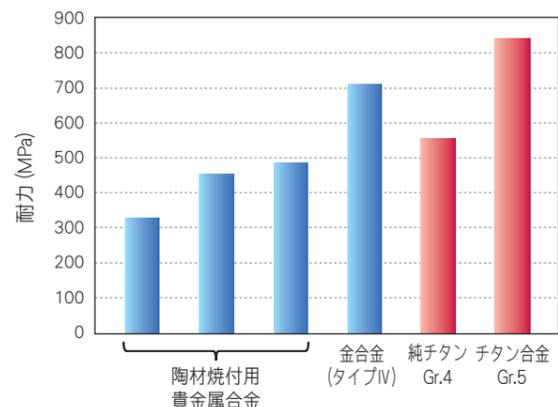


図2 歯科用金属の耐力

図2に従来使用されてきた歯科用金属材料の例と、純チタン (Gr.4) およびチタン合金 (Gr.5) の耐力を示す。各材料の密度はおおよそ以下のとおりであり、チタンは軽量でありながら他の歯科用金属材料と同等もしくはそれ以上の強度があることがわかる。

- 陶材焼付用貴金属合金：11 g / cm<sup>3</sup> ~ 18.5 g / cm<sup>3</sup>
- 金合金 (タイプIV) : 15 g / cm<sup>3</sup>
- 純チタン (Gr.4) : 4.5 g / cm<sup>3</sup>
- チタン合金 (Gr.5) : 4.4 g / cm<sup>3</sup>

### 2.2.2 化学的特性

チタンは他元素との親和性に優れた活性な金属であり、生体環境下において直ちに酸化され緻密な酸化皮膜をその表面に均一に形成する。この酸化皮膜はチタンとの密着が良く、酸性-塩基性のあらゆる水溶液環境下において安定している。生体内において溶出するリスクが非常に低く、仮にこの酸化被膜が破壊された場合でも直ちにその表面は新たに酸化されることにより常時安定な酸化被膜に覆われるため、優れた耐食性を示す。

### 2.2.3 生体安全性

歯科材料はアレルギー反応などの毒性を発揮することがあり、これはその構成成分がイオン化して口腔内に溶出することによる。しかし、チタンは前に述べたとおり優れた耐食性を有し、生体内においてほぼ溶出しないため、毒性を示す可能性は低く安全性が高い材料である。

### 2.2.4 チタンへの接着

弊社製品の歯科金属用接着材料、歯科セラミックス用接着材料「マルチプライマーリキッド」は揮発性溶媒 (エタノール) が主成分であり、接着性成分として少量のチオール性化合物とシランカップリング剤が接着に効果を発揮する設計である。

接着対象に塗布後、マスキングした表面上にオペークレジン塗布、光重合を行い、この硬化面上にレジンセメントで引っ張り用のステンレス成型棒を固定して試験体を作製した。試験体は37℃の水中で1日間保存後、0.5mm/minの速度でステンレス成型棒を接着面に対して垂直に引っ張る試験を行い、破断時の応力を引張接着強さとした。

図3に示すとおり、チタンに対して「マルチプライマーリキッド」が有効であることも確認している<sup>13)</sup>。

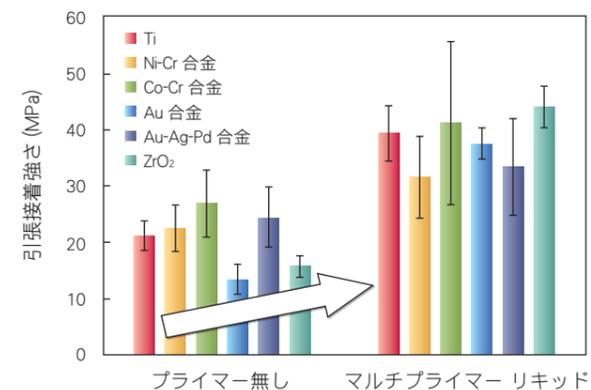


図3 レジン-各種歯科材料間の引張接着強さ

## 2.3 CAD/CAM切削用チタン材料の使用方法

### i) スキャニング

作業模型や直接口腔内を非接触（レーザーやCCD）でスキャニングする方法がとられている（図4）。



図4 スキャニング作業  
(作業模型を用いる例)

### ii) 補綴物設計 (CAD)

適合や咬合などの構造力学的シミュレーションを行う（図5）。



図5 CAD作業

### iii) マシニング加工 (CAM)

設計した補綴物を高精度切削加工する（図6）。高精度に加工を仕上げ、工具の破折を避けるため、切削パスや工具の送り速度などを適切に調整しながら加工を行わなければならない。



図6 マシニング加工

### iv) 完成



図7 切削後のチタンディスク (左) およびチタンブロック (右)

## 3. 新製品「KZR-CAD チタン」について

近年、CAD/CAMが歯科分野に活用されていることを受け、弊社においてもデジタル化に対応した新材料としてチタンブロックおよびチタンディスク「KZR-CAD チタン」の開発を行った。ユーザー視点に立った設計開発を行ったことにより、国産の高品質な生体安全性の高い材料を完成した。以下、「KZR-CAD チタン」の特徴について紹介する。

### 3.1 ラインアップ

#### 3.1.1 サイズ

ブロックについては、特殊な形状のブロックではなくコレットチャックにて保持可能な形状とすることで、あらゆるオープンシステムで使用可能に設定した。

また、ディスク径については一般的に、大部分のオープンシステムにて使用可能な98~99mmであり、これらのサイズが大半である。これはマシニング装置にセットできる径が決まっているためであり、各社ディスク径も同様となっている。弊社もオープンシステムで使用可能な、98.5mmに設定した。

チタンは半焼結ジルコニアやレジン材料と異なり、十分な剛性のあるマシニング装置を用いて切削を行う必要がある。これら他の切削用材料と比較し、加工時間、工具摩耗、切削用材料ロスを極力低減させるため、カスタムアバットメントからスーパーストラクチャーまで各種補綴物の切削に適したサイズを設定している。

ブロックに関しては13mm, 16mm, 20mmの3つの径と1ブロックからの削りだし方を考慮して長さを50mm, 80mmに設定した。また、ディスクに関しては比較的連結本数の少ない補綴物から連結歯数の多い補綴物までを作製可能にするため、12mm, 15mm, 18mm, 22mm, 25mmの5種類の厚みを設定している。

表1 「KZR-CAD チタン」サイズラインアップ

・ブロック			・ディスク		
直径:d (mm)	長さ:L (mm)	サイズ構成	直径:d (mm)	厚さ:t (mm)	構成名称
13, 16, 20	50, 80	Gr.4 φ[直径]×L[長さ]	98.5	12,15,18, 22,25	Gr.4 φ98.5×t[厚さ]
		Gr.5 φ[直径]×L[長さ]			Gr.5 φ98.5×t[厚さ]

### 3.1.2 材種

CAD/CAM用チタン材料より切削する補綴物の多くは、歯科用インプラントと併せて使用されるケースが多いと想定される。現状用いられている歯科用インプラント材の多くはチタンもしくはチタン合金によって製造されており、強度的なことを考慮したASTM F 67 Gr.4およびASTM F 136 Gr.5が主流である。歯科用インプラント下部構造の材質に適した上部構造の材料選定が可能になるよう、切削用材料としてブロック、ディスク共にASTM F67 Gr.4およびASTM F136 Gr.5の2材種を取り揃えている。

表2 「KZR-CAD チタン」成分

材料種		化学成分(%)							
		H	O	N	Fe	C	Al	V	Ti
KZR-CAD チタン Gr.4	製品仕様	<0.015	<0.40	<0.05	<0.50	<0.08	—	—	bal.
	実測値	0.002	0.31	0.01	0.17	0.01	—	—	bal.
KZR-CAD チタン Gr.5	製品仕様	<0.012	<0.13	<0.05	<0.25	<0.08	5.5-6.5	3.5-4.5	bal.
	実測値	0.003	0.11	<0.01	0.20	<0.01	6.14	4.2	bal.

表3 「KZR-CAD チタン」の機械的特性

材種		引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)	ピッカース硬さ (HV)
KZR-CAD チタン Gr.4	製品仕様	≧550	≧483	≧15	≧180
	実測値	660	559	26	236
KZR-CAD チタン Gr.5	製品仕様	≧860	≧795	≧10	≧250
	実測値	879	845	19	300

### 3.2 原材料

「KZR-CAD チタン」の原材料となるチタン材はGr.4およびGr.5ともに、国内チタンメーカーにて精錬された高純度チタンを原材料とし、成分、金属組織等を厳密に管理、制御した安定した材料を用いている。図8にGr.4およびGr.5断面の金属組織を示す。Gr.4、Gr.5共に均一な組織であり、Gr.5の方がより微細な構造であることがわかる。

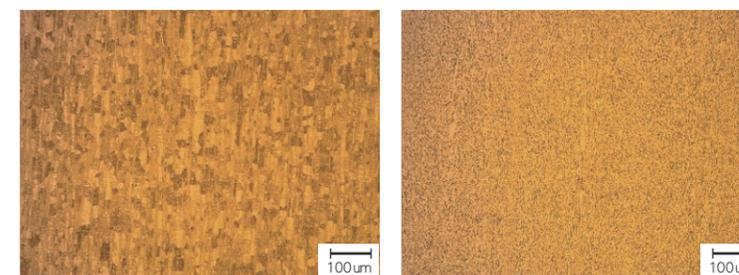


図8 「KZR-CAD チタン」金属組織観察写真Gr.4 (左), Gr.5 (右)

### 3.3 製品特徴

「KZR-CAD チタン」の製品特徴は以下の点である。

- ・材種の選択性
- ・国内産 (特にGr.4は2014年6月現在弊社のみ)
- ・安全性 (溶出試験・細胞毒性試験等)

#### 3.3.1 生体安全性

金属材料の生体安全性には、材料より溶出する金属イオンが影響を及ぼすことを先に説明した。そこで「KZR-CAD チタン」の耐食性をJIS T 6002:2005「歯科用金属材料の腐食試験方法」<sup>14)</sup>の静的浸せき試験に基づいて検証した。

試験溶液(乳酸+塩化ナトリウム)を、試料の表面積1 cm<sup>2</sup>あたり1 mL添加し37°Cで7日間浸漬した。ICP分析装置を用いて、溶出金属の定性分析及び定量分析を行った。その結果、いずれの試料からも極微量の金属イオンの溶出しか認められなかった。

次に、「KZR-CAD チタン」の主要構成元素であり、最も高濃度の溶出が確認されたチタンについて、細胞毒性試験の結果に基づいて、その生体安全性を検証した。

チタン化合物を試料として、ヒト急性単球性白血病細胞株 THP.1細胞を用いて細胞毒性試験を実施した。

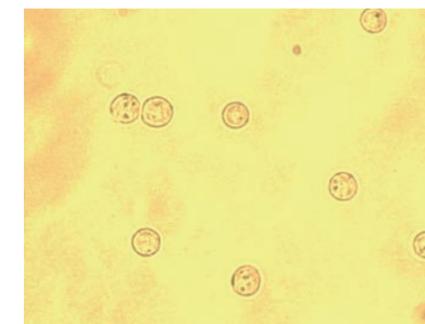


図9 ヒト急性単球性白血病細胞株 THP.1細胞

細胞毒性試験の試験原理を下記に示す。指示薬であるWST-8は、生細胞の持つ脱水素酵素 (NAD+, NAD(P)+デヒドロゲナーゼ) によって橙色のWST-8ホルマザンへと還元される。この原理を利用し、この橙色の濃度を測定することで、試料による細胞の代謝活性への影響を分析する<sup>15, 16)</sup>。すなわち橙色が濃い場合に細胞毒性は低い、薄い場合に細胞毒性が高いものと判定する。

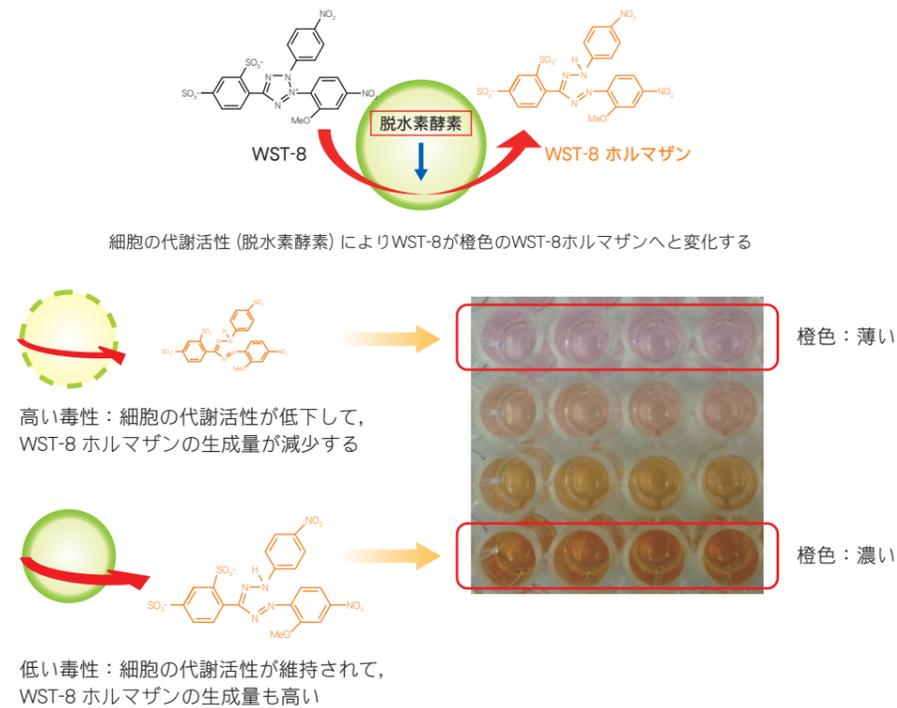


図10 WST-8細胞毒性試験の原理

既知濃度に調製したチタン化合物とTHP.1細胞を混合後、3日間培養しWST試薬を添加して2時間呈色させた。生細胞の代謝活性に基づいて生成するWST-8ホルマザンの吸光度 (450 nm) を測定した。

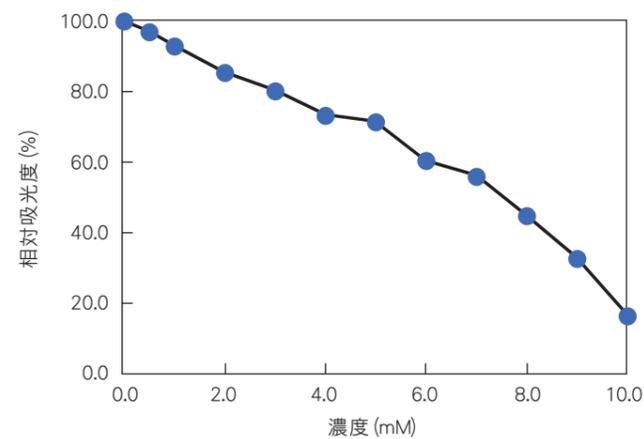


図11 チタン化合物の細胞毒性

チタン化合物を添加しない (0 mM) 際の吸光度に対し、添加時の吸光度を相対的に示した。先に説明したとおり、橙色 (相対吸光度) が高いほど安全性が高い。チタン化合物の濃度が増加するにつれて、橙色が減少する傾向が認められる。

ここで、溶出試験において認められたチタンイオンの濃度(0.39-0.43 mg/L = 0.008-0.009mM) は、本試験において最も低濃度である0.5 mM(相対吸光度96.5%)よりも更に低い。これは、「KZR-CADチタン」から溶出するチタンイオンは非常に低濃度であり、細胞毒性を示さないことを意味する。

### 3.3.2 インプラント材料との適合性

各インプラントシステムにおける構成別の材質を表4に示す。材質は純チタンおよびチタン合金が使用されている。構成別にみると、フィクスチャーでは純チタンが多く、アバットメントスクリューでは、チタン合金が多く使用されているものの、材質を統一しているシステムは少ない。

下部構造の材質を考慮し、上部構造の材質を選定することにより、溶出リスクおよび強度を考慮した材料選定が可能となる<sup>17)</sup>。弊社「KZR-CADチタン」においては、各インプラントメーカーの大部分のフィクスチャー材質もしくはアバットメント材質と同材の選定が可能である。

表4 各インプラントメーカーのインプラントシステムと材質

メーカー	システム	フィクスチャー	3ピースアバットメント	アバットメントスクリュー
GC	ジェネシオ	純チタン (JIS4種)	純チタン (JIS4種)	チタン合金 (Ti-6Al-4V) (JIS60E種)
	セティオ	純チタン (JIS2種)	純チタン (JIS2種)	
京セラメディカル (旧JMM)	POI EX	チタン合金 (Ti-6Al-4V)	チタン合金	チタン合金 (Ti-6Al-4V)
3i	Certain	チタン合金	チタン合金	純チタン
	External	純チタン	純チタン チタン合金	チタン合金
ストローマン	Straumann デンタルインプラントシステム	純チタン (Gr.4)	純チタン (Gr.4) チタン合金	純チタン (Gr.4) チタン合金
アルタデント	カムログ	純チタン (Gr.4)	チタン合金 (Ti-6Al-4V)	チタン合金
デンツプライIH	アストラテックインプラントシステム	純チタン (Gr.4)	純チタン (Gr.4)	チタン合金 (Ti-6Al-4V)
	アンキロス	純チタン (Gr.2)	チタン合金 (Ti-6Al-4V)	
ノーベル バイオケア	リプレイスセレクト	純チタン	純チタン チタン合金 (Ti-6Al-4V)	チタン合金 (Ti-6Al-4V)
	ノーベルアクティブ			

※各メーカーのカatalog表記・添付文書を参考に記載 (2014年2月現在)。

## 《参考文献》

---

- 1) T. Anraku, I. Sakaiharu, T. Hoshikawa, M. Taniwaki: Phase Transitions and Thermal Expansion Behavior in AuCu Alloy. *Mater. Trans.*, 50(3): 683-688, 2009.
- 2) 山添正稔, 山本裕久, 安楽照男: 金属焼付用補修陶材の諸性質についての検討. 日本歯科技工学会雑誌, 23(1): 72-80, 2002.
- 3) 加藤 喬大, 西郷 和彦, 恒石 真里, 山田 文一郎, 山本 樹育: 審美性にすぐれた高強度歯科用複合レジンに関する研究. 高分子論文集, 69: 113-121, 2012.
- 4) 松浦理太郎, 三輪えりこ, 安楽照男, 山本哲也: 歯冠用硬質レジン添加剤の細胞毒性に関する生物学的検討. 歯材器, 28(1): 1-7, 2009.
- 5) 安楽照男, 岩沢伸之, 坂井原巖, 土居一徳, 藤戸裕次, 松浦理太郎, 山添正稔, 山田文一郎, 山本哲也: 「歯科用貴金属合金の科学」基礎知識と鑄造の実際. 伊藤充雄, 山田文一郎, 山村力, 山本哲也監修, 学建書院, 2010.
- 6) 経済産業省, 「チタン産業の現状と課題」, 非鉄金属産業戦略.  
[http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous\\_metal/strategy/titanium02.pdf](http://www.meti.go.jp/policy/nonferrous_metal/strategy/titanium02.pdf) (参照 2014-6-13).
- 7) 社団法人日本金属学会編: 「医療用金属材料概論」, 丸善株式会社, 2010.
- 8) Branemark P-I., Breine U, Adell R., Hansson B.O. Lindstorm J. and Ohsson A.: Intra-osseous anchorage of dental protheses I. Experimental studies. *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg. Sand. Surg.*, 3(2) 81-100, 1969.
- 9) ASTM F67-13 「Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications」
- 10) JIS T 7401-1:2002 「外科インプラント用チタン材料-第1部:チタン」
- 11) ASTM F136-13 「Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminium- 4Vanadium ELI(Extra Low Interstitial) Alloy for surgical Implant Applications」
- 12) JIS T 7401-2:2002 「外科インプラント用チタン材料-第2部:チタン 6-アルミニウム 4-バナジウム合金展伸材」
- 13) 木村洋明, 恒石真里, 安楽照男: CAD/CAM用ジルコニア, チタンおよびコバルトクロム合金に対する新規プライマーによる接着強さ. 歯科理工学会誌, 33(2): 140, 2014.
- 14) JIS T 6002:2005 「歯科用金属材料の腐食試験方法」
- 15) Ishiyama M, Miyazono Y, Sasamoto K, Ohkura Y, Ueno K: A Highly water-soluble disulfonated tetrazolium salt as a chromogenic indicator for NADH as well as cell viability. *Talanta*, 44(7): 1299-1305, 1997.
- 16) Tominaga H, Ishiyama M, Ohseto F, Sasamoto K, Hamamoto T, Suzuki K, Watanabe M: A water-soluble tetrazolium salt useful for colorimetric cell viability assay. *Anal. Commun.*, 36(2): 47-50, 1999.
- 17) Masatoshi Yamazoe: Study of corrosion of combinations of titanium/Ti-6Al-4V implants and dental alloys. *Dent. Mater. J.*, 29(5): 542-553, 2010.

### KZR-CAD チタン

管理医療機器  
歯科非鑄造用チタン合金  
認証番号 : 225ACBZX00052000  
製造販売元 : 山本貴金属地金株式会社

編集者 安楽 照男  
発行者 山本 隆彦  
発行年月日 2014年6月16日