

—原著—

陽極酸化を行った Ni-Ti 矯正用ワイヤのフッ化物を含む
酸性溶液中での耐食性の評価

本間喜久男

新潟大学大学院医歯学総合研究科
口腔生命科学専攻
口腔健康科学講座 生体材料学分野Estimation of the corrosion resistance of anodized Ni-Ti orthodontic wires
in acidic solutions containing fluoride

Kikuo Homma

*Division of Biomaterial Science, Department of Oral Health Science,
Course for Oral Life Science,
Niigata University Graduate School of Medical and Dental Sciences*

平成 22 年 10 月 1 日受付 10 月 20 日受理

Key words : Ni-Ti 矯正用ワイヤ (Ni-Ti orthodontic wire), 陽極酸化 (Anodic oxidation), フッ化物 (Fluoride),
Ni 溶出 (Ni dissolution)

Abstract : Ni-Ti alloy used as an orthodontic arch wire has super-elasticity and shows excellent corrosion resistance due to the thin oxide layer of TiO₂ formed in the atmosphere. However, dissolution of the oxide layer occurs when HF molecule is formed from H⁺ ion and F⁻ ion which is contained in dental caries prophylactics. In particular, an oxide layer breaks in strong acidic environment and as a result both Ti and Ni elute from the alloy. As adverse effect by the dissolved Ni, cytotoxicity, allergy, and carcinogenicity are known, and accordingly decrease of the amount of Ni dissolution is strongly desired.

The aim of this study is to confirm decrease of the amount of Ni dissolution by the surface treatment of anodic oxidation. Therefore, the electrochemical treatment of the commercial Ni-Ti orthodontic wires in acid or alkaline electrolyte was carried out and dissolution test of treated wires was done in acid solution containing F⁻ ion.

Commercially available Ni-Ti orthodontic wires were cut into the pieces of 20 mm in length as specimens. In an aqueous solution of 0.008 mol/L H₂SO₄ or 0.030 mol/L NaOH as electrolyte, the anodic oxidation of the specimens was carried out for 300 s at applied voltage of 10 VDC at room temperature. Each specimen, as received, anodized in H₂SO₄ or anodized in NaOH, was dipped at 37 °C for 1 hour into one of two corrosive solutions, pH 3.6 or pH 4.4, which contained 1,000 ppm of NaF. The inductively-coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) was used to determine the amounts of Ti and Ni that were eluted from the specimens into the corrosive solutions. Before and after the dissolution tests, the chemical composition of oxide films and thickness of them were estimated from the depth profiles performed by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The mean values of current density at anodizing treatment were 1.3 mA/mm² regardless of the electrolyte. Each thickness of oxide films was as follows; 4.0 ± 0.5 nm (as received), 33.3 ± 1.5 nm (anodized in H₂SO₄), and 8.3 ± 0.8 nm (anodized in NaOH). The main component of the oxide films generated by anodic oxidation was TiO₂. In the case of the solution of pH 3.6, each amount of Ni dissolution was as follows; 24.3 ± 1.3 μg/cm² (as received), 19.1 ± 1.7 μg/cm² (anodized in H₂SO₄), and 26.7 ± 0.1 μg/cm² (anodized in NaOH). In the case of the solution of pH 4.4, each was as follows; 6.5 ± 0.7 μg/cm² (as received), 2.7 ± 1.4 μg/cm² (anodized in H₂SO₄), and 7.6 ± 0.5 μg/cm² (anodized in NaOH). As for the specimen anodized in H₂SO₄, an oxide layer was generated thicker than

that of the specimen anodized in NaOH. As a result, the amount of Ni dissolution decreased to about 40 % of that of as received specimen in the solution of pH 4.4.

The amount of Ni dissolution from Ni-Ti orthodontic wires reduced when we properly performed anodic oxidation even if containing considerably amount of HF in the solution.

抄録：歯列矯正用ワイヤとして用いられる Ni-Ti 合金は、超弾性の性質を持ち、大気中で TiO₂ を主成分とする薄く安定な酸化被膜を表面に生成するため、極めて良好な耐食性を示す。しかし、う蝕予防薬などに含まれるフッ化物から F⁻ イオンが生成し、H⁺ イオンと結合して HF 分子が形成されると、酸化被膜の溶解が起こる。特に、強い酸性環境では酸化被膜の溶解が促進し、下地合金から Ti と Ni が溶出する。溶出した Ni による有害作用として、細胞毒性、アレルギー、発癌性などが知られており、Ni 溶出を減少することが強く望まれる。

本研究の目的は、市販の Ni-Ti 矯正用ワイヤを酸性またはアルカリ性電解液中にて陽極酸化し、それら試料を F⁻ イオン含有の酸性溶液中に浸漬し、陽極酸化による表面改質の効果、つまり、Ni 溶出量の減少を確認することである。

市販の Ni-Ti 矯正用ワイヤを長さ 20mm に切断し、試料とした。陽極酸化は、0.008mol/L H₂SO₄ または 0.030mol/L NaOH を電解液として用い、室温にて、直流 10V で、300 秒間通電して行った。溶出試験は、入手のまま陽極酸化した試料を 1,000ppm の NaF を含む pH 3.6 または pH 4.4 の腐食溶液中に、37°C で、1 時間浸漬して行った。腐食溶液中に溶出した Ti と Ni は、誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS) を用いて定量した。溶出試験前後の各試料の酸化被膜の厚さと組成は、X 線光電子分光法 (XPS) を用い、デプスプロファイルにより検討した。

陽極酸化時の電流密度は、どちらの電解液を用いた場合も、平均値は 1.3mA/mm² であった。各試料の酸化被膜厚さは、入手のまま：4.0 ± 0.5nm、H₂SO₄ 中で陽極酸化：33.3 ± 1.5nm、NaOH 中で陽極酸化：8.3 ± 0.8nm であった。また、陽極酸化によって生成した酸化被膜の主成分は、TiO₂ であった。各試料からの Ni 溶出量は以下ようになった。pH 3.6 の腐食溶液への浸漬では、入手のまま：24.3 ± 1.3 μg/cm²、H₂SO₄ 中で陽極酸化：19.1 ± 1.7 μg/cm²、NaOH 中で陽極酸化：26.7 ± 0.1 μg/cm² であった。また、pH 4.4 の腐食溶液への浸漬では、入手のまま：6.5 ± 0.7 μg/cm²、H₂SO₄ 中で陽極酸化：2.7 ± 1.4 μg/cm²、NaOH 中で陽極酸化：7.6 ± 0.5 μg/cm² であった。すなわち、H₂SO₄ 中で陽極酸化した試料は、NaOH を用いた場合よりも、酸化被膜が厚く生成され、その結果、pH 4.4 では、Ni 溶出量は入手のままの場合の約 40% に減少した。

これらの結果、陽極酸化を適切に行えば、HF 分子の存在する腐食溶液中でも、Ni-Ti 矯正用ワイヤからの Ni 溶出量を少なくできることが確認された。

【 緒 言 】

Ni-Ti 合金は、超弾性の特性によって、歯科矯正用ワイヤをはじめとして、広く臨床応用されている¹⁾。この合金は、大気中で TiO₂ の不動態被膜を生成するので、一般的には良好な耐食性を示すことが知られている²⁾。しかし、Watanabe らは、フッ化物を含むう蝕予防薬が Ni-Ti 合金の変色を引き起こすことを報告した³⁾。Nakagawa らは、Ti の腐食試験を行い、フッ素濃度の対数を横軸に、pH の値を縦軸にとると、腐食性の領域と非腐食性の領域の境界が直線となることを示し、例えば、1,000ppm の NaF 溶液 (452.4ppm F) 中では、pH 4.2 以下で Ti の耐蝕性が失われることを報告した⁴⁾。Ni-Ti 合金の場合も耐食性を示す理由は、表面に生成された TiO₂ の被膜であるため、耐蝕性が失われるフッ素濃度と pH の値は、Nakagawa らの報告と同程度になると予想される。すなわち、Ni-Ti 矯正用ワイヤも、フッ素濃度と pH の値が腐食条件を満たすと、Ti や Ni の溶出が危惧される。Ti についてはその毒性やアレルギーなど

の報告は極めて少ない⁵⁾が、Ni イオンの溶出は、細胞毒性⁶⁾ やアレルギー⁷⁾ のため、臨床的に問題となることがある。

これまでも、耐食性の改善のため、熱処理^{2,8)} や電気化学的処理⁹⁾ などを用いて、合金の表面に厚い酸化被膜を生成する試みが行われている。しかし、Ni-Ti 矯正用ワイヤは 100°C 以下で変態温度範囲を持つように調整されているため¹⁰⁾、それを熱処理すると、メーカーが最適条件で出荷している材料の機械的性質の劣化が懸念される。また、電気化学的処理では、使用する電解液、電圧、電流、時間など処理条件に幅があり、条件によっては酸化被膜の厚さだけでなく、その化学的および物理的性状も変わってくる¹¹⁾。陽極酸化は電気化学的処理の代表であり、これまでの多くの研究で、主に酸性溶液中で行われてきた。しかし、それぞれ電解液の組成や陽極酸化の条件が異なるため、Ni 溶出量を減少できる最適な処理条件は未だ確定していない。

表面処理の効果を確認するため、酸化被膜の耐食性を、溶液成分、pH、あるいは浸漬期間を変えて溶出試験を行うことで評価した報告がある^{12,13)}。