

## —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 TiO<sub>2</sub> formed in the atmosphere. However, dissolution of the oxide layer occurs when HF molecule is formed from H<sup>+</sup> ion and F<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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/mm<sup>2</sup> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and 8.3 ± 0.8 nm (anodized in NaOH). The main component of the oxide films generated by anodic oxidation was TiO<sub>2</sub>. In the case of the solution of pH 3.6, each amount of Ni dissolution was as follows; 24.3 ± 1.3 μg/cm<sup>2</sup> (as received), 19.1 ± 1.7 μg/cm<sup>2</sup> (anodized in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and 26.7 ± 0.1 μg/cm<sup>2</sup> (anodized in NaOH). In the case of the solution of pH 4.4, each was as follows; 6.5 ± 0.7 μg/cm<sup>2</sup> (as received), 2.7 ± 1.4 μg/cm<sup>2</sup> (anodized in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and 7.6 ± 0.5 μg/cm<sup>2</sup> (anodized in NaOH). As for the specimen anodized in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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 TiO<sub>2</sub> 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<sup>-</sup> イオンが生成し、H<sup>+</sup> 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<sup>-</sup> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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/mm<sup>2</sup> であった。各試料の酸化被膜厚さは、入手のまま：4.0 ± 0.5nm、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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、TiO<sub>2</sub> 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/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で陽極酸化：19.1 ± 1.7 μg/cm<sup>2</sup>、NaOH 中で陽極酸化：26.7 ± 0.1 μg/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で陽極酸化：2.7 ± 1.4 μg/cm<sup>2</sup>、NaOH 中で陽極酸化：7.6 ± 0.5 μg/cm<sup>2</sup> であった。すなわち、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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<sup>1)</sup>。この合金は、大気中で TiO<sub>2</sub> 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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>。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 TiO<sub>2</sub> 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<sup>5)</sup>が、Ni イオンの溶出は、細胞毒性<sup>6)</sup> やアレルギー<sup>7)</sup> 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<sup>2,8)</sup> や電気化学的処理<sup>9)</sup> 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<sup>10)</sup>、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<sup>11)</sup>。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<sup>12,13)</sup>。

本研究では、簡便な装置を用いて、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おいて陽極酸化し、フッ素塗布など口腔内で起こり得るフッ素イオン濃度を想定した溶液中に試料を浸漬して、Ni 溶出量が減少する陽極酸化処理条件を確認した。

## 【材料と方法】

### 1. 試料の準備

Ni-Ti 矯正用ワイヤ（セントロイアーチワイヤー 520-28, レクタングュラー 0.55 × 0.71mm, トミー, 福島, 日本）の直線部分を約 20mm の長さに切断し、試料とした。超音波洗浄機 (B-1200, YAMATO, 日本) を用い、エタノール（純度 95.5%, 和光純薬工業, 大阪, 日本）と超純水（ミリ Q 水）にて、それぞれ 240 秒間、超音波洗浄した。

### 2. 陽極酸化

陽極酸化の電解液として、0.008mol/L  $H_2SO_4$ （純度 95%, 関東化学, 東京, 日本）と 0.030mol/L NaOH（純度 95%, 和光純薬工業, 大阪, 日本）の水溶液を準備した。これらの電解液の濃度は、陽極酸化時の電流密度をほぼ同じにするため、予備実験の結果を参考にして決定した。

陽極酸化の装置概要を Fig.1 に示す。電解槽に 50mL の電解液を入れ、陽極として試料の一端から 15mm の部分を電解液に浸漬し、片端は直流電源装置 (104123 型, 島津, 京都, 日本) の正極に接続した。また、陰極としてガラス状カーボン板 (20 × 20 × 1 mm, 日清紡ケミカル, 東京, 日本) をその負極に接続した。試料とガラ

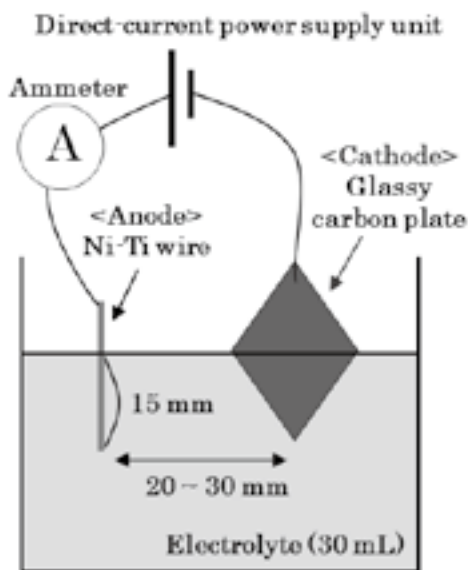


Fig. 1 陽極酸化の装置模式図

ス状カーボン板の間の距離は、20 ~ 30mm の範囲で電流値を統一するため調整した。陽極酸化は印加電圧を直流 10V とし、300 秒間通電して行った。この間、30 秒ごとに電流値を測定した。陽極酸化後、試料をエタノールと超純水（ミリ Q 水）にて、それぞれ 240 秒間、超音波洗浄した。

### 3. 溶出試験

$H_3PO_4$ （純度 85.0%, 和光純薬工業, 大阪, 日本）を超純水（ミリ Q 水）にて希釈し、1,000ppm の NaF（純度 99.0%, 和光純薬工業, 大阪, 日本）を含む pH 3.6 と pH 4.4 の溶液を調製した。これらの pH 値は、Nakagawa らの報告<sup>4)</sup>を参考にして腐食領域と非腐食領域となるように選択した。調製した溶液の pH 値の測定には、デジタル pH 計 (YK-21PH, 佐藤商事, 神奈川, 日本) を用いた。

溶出試験用の試料は、Fig.2 に示すように、陽極酸化処理後のワイヤを長さ 13mm に切断し、両端を化学用パラフィン（融点 56 ~ 58°C, 純正化学, 東京, 日本）にて被覆して、中央の 10mm だけを露出させた。露出した部分の表面積は 25mm<sup>2</sup> となった。これをエタノールと超純水（ミリ Q 水）にて、それぞれ 240 秒間、超音波洗浄し、室温にて乾燥した。

溶出試験は、10mL の腐食溶液を入れた 14mL 丸底のポリプロピレン製の試験管 (91016, TPP, スイス) に上記の溶出試験用試料を入れ、付属のキャップにて密栓し、これを 37°C の恒温槽 (Drying Oven DVS-402, ヤマト科学, 東京, 日本) 中に 1 時間保持して行った。溶出試験の条件と試料の略称を Table 1 に示す。

試料から腐食溶液中へ溶出した Ti と Ni を定量するた

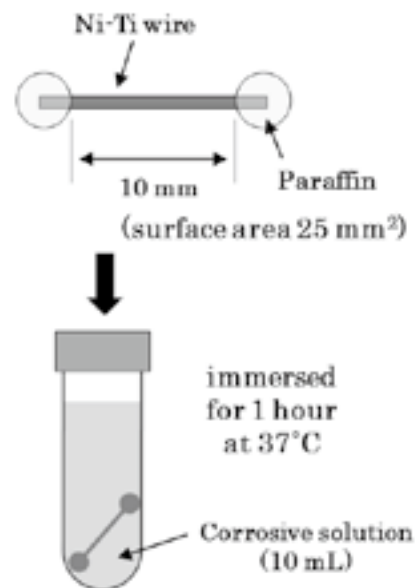


Fig. 2 溶出試験の模式図

Table 1 溶出試験の条件と試料の略称

	浸漬前	pH 3.6 腐食溶液中に 1時間浸漬	pH 4.4 腐食溶液中に 1時間浸漬
入手のままの試料	AS-b	AS-3	AS-4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> で陽極酸化した試料	SO-b	SO-3	SO-4
NaOH で陽極酸化した試料	NA-b	NA-3	NA-4

め、腐食溶液を超純水（ミリQ水）で100倍に希釈し、誘導結合プラズマ質量分析装置（ICPM-8500, 島津, 京都, 日本）を用いて、質量数48のTiと質量数58のNiを定量した。測定結果は、Studentのt検定にて統計分析を行い、有意差の検定を行った。

#### 4. X線光電子分光法（XPS）

溶出試験前後の試料の酸化被膜の成分と厚さを求めるためXPS（Quantum 2000, アルバック・ファイ, 神奈川, 日本）を使用した。分析は、約10<sup>-9</sup>Torrの真空下にて、Al-K $\alpha$ X線（15kV, 25W）を用いて、ビーム径100 $\mu$ m, 光電子取り出し角度45°にて行った。デプスプロファイルを得るために、ArイオンによるスパッタとTi2p, Ni2p, O1s, C1sのナロースペクトルの分析を交互に繰り返し行った。Arイオンスパッタは、2mm×2mmの領域に対し1分間ずつ行い、スパッタ時間0～60minでは加速電圧0.5kV, スパッタ時間60～80minでは加速電圧2.0kVとした。スパッタ深さは、あらかじめ求められているSiO<sub>2</sub>被膜のスパッタ率を用いて、スパッタ時間から換算し、SiO<sub>2</sub>被膜の厚さとしてnm単位で示した。また、各試料の酸化被膜の成分はデプスプロファイルから推定した。各試料の酸化被膜の厚さは、これまでの報告<sup>14)</sup>を参考にし、O1sスペクトル強度の最大値とバックグラウンドの和の1/2の強度に相当するスパッタ深さと定義した。データの解析には、装置付属のソフトウェアMultiPakを使用した。

### 【結 果】

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびNaOH溶液中での陽極酸化中の電流密度の変化をFig.3に示す。陽極酸化開始直後から30秒まで、電流値は大きく変動し測定困難であったが、その後、ほぼ一定になった。30～300秒の電流密度の平均値は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中では1.32±0.01mA/mm<sup>2</sup>, NaOH溶液中では1.34±0.03mA/mm<sup>2</sup>となり、両者が一致することを確認した。両電解液ともに、試料およびガラス状カーボン電極からのガスの発生が確認されたが、発生量が少ないため量的な違いは不明瞭であった。また、陽極酸化後の試料表面は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液では紫色、NaOH溶液では金属色であったが光沢が失われた。

入手のままの試料（AS-b）のArイオンスパッタ5回

毎のTi2pとNi2pのナロースペクトルをFig.4に示す。この図は最表面から12nmの深さに相当するまでの結果を表示している。図に示すように、それぞれエネルギー幅をTi2p（2p3/2と2p1/2）:451～468eV, Ni2p（2p3/2と2p1/2）:846～881eVと設定し、ピーク強度を求め、得られたデプスプロファイルをFig.5（1）に示した。横軸はArによるスパッタ深さを表し、縦軸は原子比率を表している。下地のNi-Ti合金ではNiとTiの原子比率は原理的には1:1になるので、Fig.5（1）と一致しない。そのため、定量計算の際のエネルギー幅を、Ti2pは変更せず、Ni2pについては過去の報告<sup>15)</sup>を参考にし、846～862eV（Ni2p3/2, Fig.4）に変更して表示したのがFig.5（2）である。この図ではNiとTiの原子比率はおよそ1:1になり、理論的な数値に近づいたため、以後、定量計算においては、このエネルギー幅を採用した。

入手のままと陽極酸化後の各試料のXPSデプスプロファイルの例をFig.6（1）～（3）に示す。図中に垂直破線で示した深さの値は、酸化被膜厚さに相当する。いずれの試料も、酸化被膜中では、Tiの原子濃度が、Niの原子濃度より大きいことが分かる。XPSデプスプロファイルから求めた溶出試験前の各試料の酸化被膜厚さをFig.7に示す。SO-bの酸化被膜厚さはAS-bの約8倍、NA-bの酸化被膜厚さはAS-bの約2倍であり、いずれも、

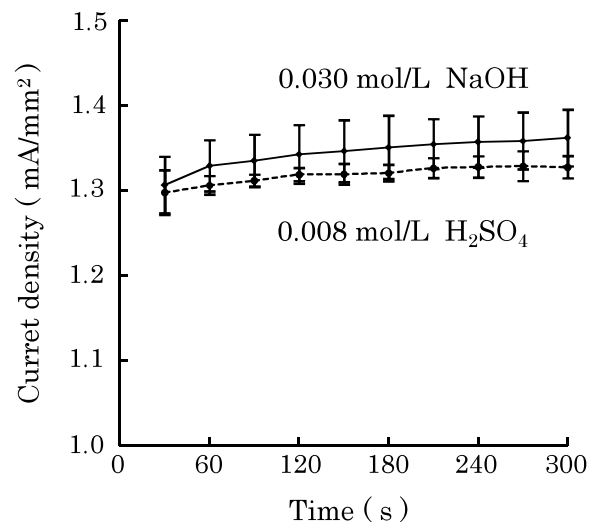


Fig. 3 陽極酸化時の電流密度の変化

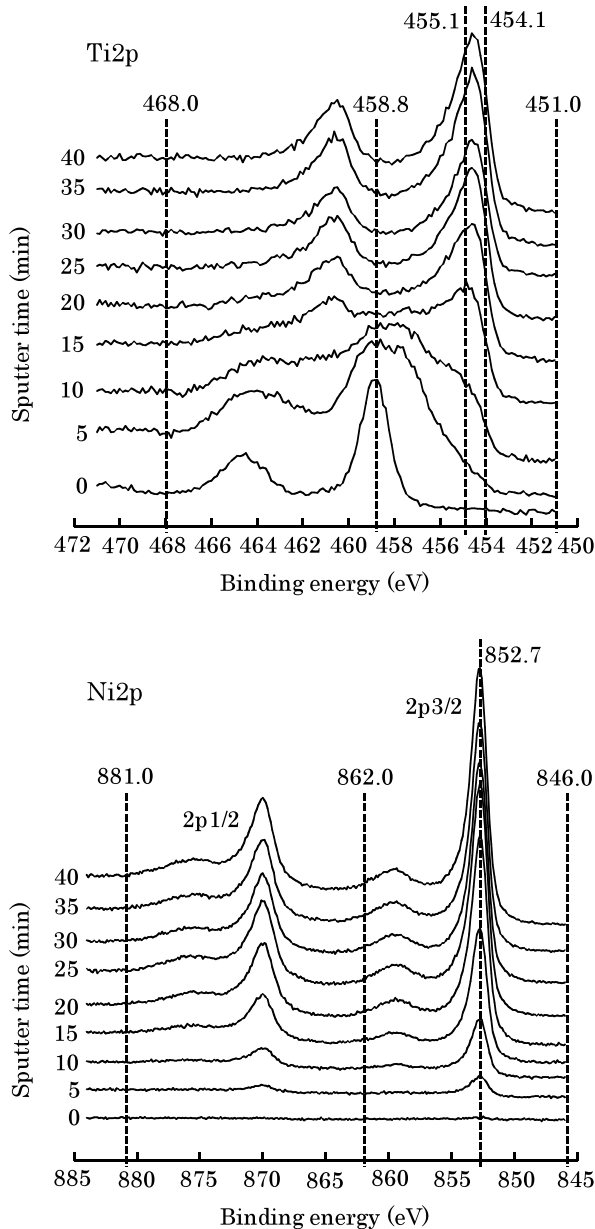


Fig. 4 AS-bのナロースペクトル：Ti2p (上) とNi2p (下)

統計的に有意であった ( $p < 0.05$ )。

1,000ppmのNaFを含むpH 3.6の腐食溶液の場合、TiとNiの溶出量の結果をFig.8に示す。ただし、4回の繰り返し実験のうち、1回は異常値を示したため、棄却検定にて確認の後、異常値を棄却し、 $n = 3$ で統計処理を行った。Tiの溶出量を比較すると、NA-3は、AS-3およびSO-3より大きかった。また、Ni溶出量を比較すると、SO-3は、AS-3およびNA-3より小さかった。一方、NA-3は、AS-3より大きかった。したがって、この腐食条件においては、 $H_2SO_4$ 中で陽極酸化を行った試料の方が、有意にNi溶出量が少なかった ( $p < 0.05$ )。

1,000ppmのNaFを含むpH 4.4の腐食溶液の場合、

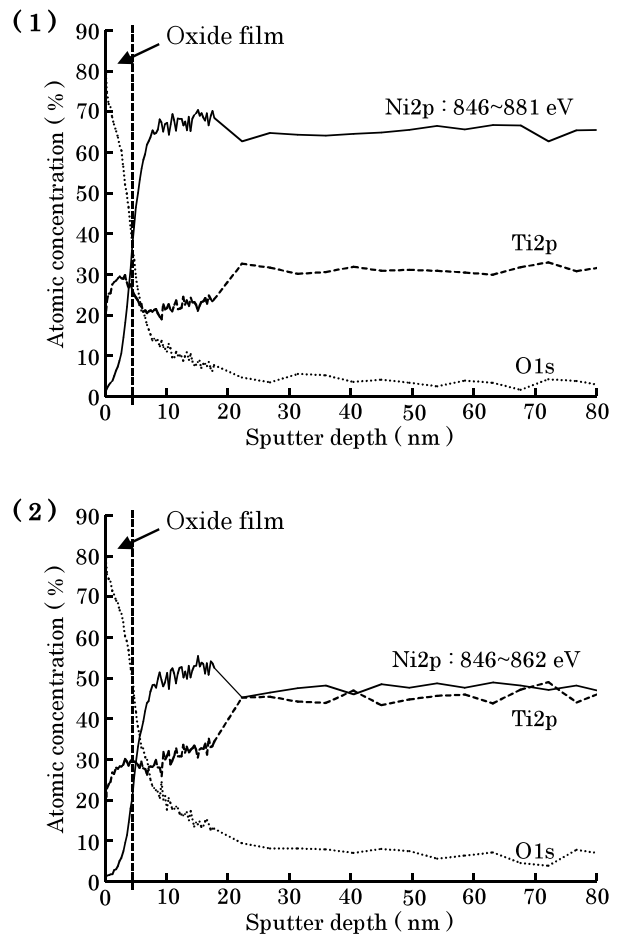


Fig. 5 Ni2pのエネルギー幅によって変化したAS-bのXPSデプスプロファイル

TiとNiの溶出量の結果をFig.9に示す。Tiの溶出量を比較すると、NA-4は、AS-4およびSO-4よりわずかに大きかった。Ni溶出量を比較すると、SO-4は、AS-4およびNA-4の溶出量の1/2以下に減少した。

溶出試験後の各試料の酸化被膜の厚さを求めるため、XPSデプスプロファイルを求めた。その結果をpH 3.6の場合をFig.10 (1) ~ (3)に、pH 4.4の場合をFig.11 (1) ~ (3)に示す。いずれの試料も、酸化被膜中では、Niの原子濃度はTiの原子濃度よりかなり小さかった。

Fig.10, 11から、各試料の酸化被膜厚さを求め、その結果をFig.12に示した。この図において、左側3つの値はpH 3.6に浸漬後、右側3つの値はpH 4.4に浸漬後の酸化被膜厚さを示す。pH 3.6において、有意差のある組み合わせもあるが、三者に大きな違いは無かった。また、pH 4.4においては、AS-4とNA-4の酸化被膜厚さはほぼ同じだった。これに対し、SO-4の酸化被膜厚さはAS-4とNA-4の約1.5倍であった。

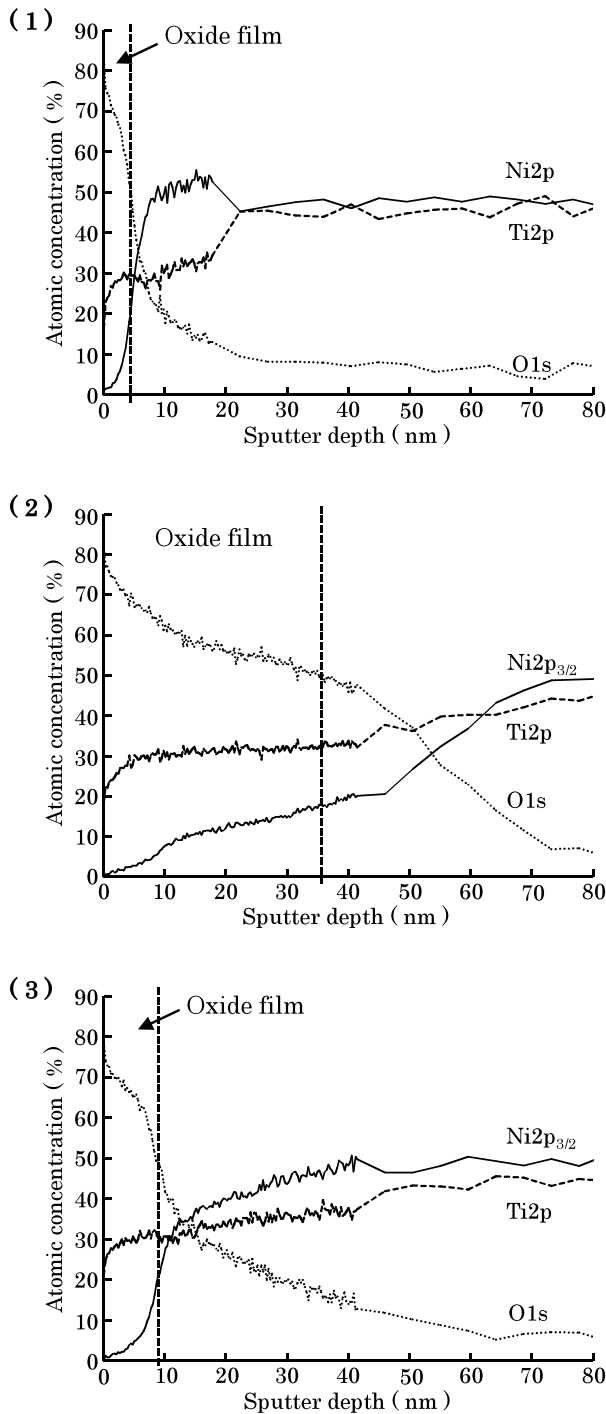


Fig. 6 XPS デプスプロファイル: (1) AS-b, (2) SO-b, (3) NA-b

## 【考 察】

### 1. 溶出試験前の各試料の酸化被膜厚さ

$H_2SO_4$  溶液中で陽極酸化した試料 (SO-b) の酸化被膜厚さは約 33nm であり, 入手のままの試料 (AS-b)

の約 8 倍, NaOH 溶液中で陽極酸化した試料 (NA-b) の約 4 倍であった (Fig.7)。SO-b の表面は紫色を呈しており, これは厚さ 25 ~ 40nm の  $TiO_2$  酸化被膜が光の干渉によって紫色に見えるという報告<sup>16)</sup>と一致している。NA-b の場合は約 8 nm と求められ, 金属光沢が失われ灰色に観察された。このことは酸化膜が 10nm より薄い場合は干渉色が認められない<sup>16)</sup> ことと矛盾しない。

電気化学においては, 化学変化の量 (分解する物質の量や生成する物質の量など) は通過した電気量に比例する, という Faraday の法則が知られている。この実験では電圧を一定とし,  $H_2SO_4$  溶液中と NaOH 溶液中で同じ電流密度であることを確認しているため, 生成される酸化被膜厚さは等しいことが予想された。しかしながら, Fig.7 から分かるように, 明らかに両溶液中での酸化被膜厚さに違いがあった。この原因は通電中に発生したガス, つまり水の電気分解に電気量の一部分が消費されていたためである。しかし, 本実験では, ガス発生量がわずかなため, 酸化被膜厚さの違いを裏付ける定量的な確認はできなかった。

### 2. 溶出試験後の各試料の酸化被膜厚さ

入手のままの試料を pH 3.6 の腐食溶液に 2 時間浸漬した後の XPS デプスプロファイルを図 13 に示す。この条件は腐食領域にあるため<sup>4)</sup>, 既存の酸化被膜が完全に溶解していると予想され, その後, 大気に触れて生成された自然酸化被膜が検出されている。この図より見積もられた酸化被膜厚さは  $2.3 \pm 0.2$ nm であった。これに対し, Fig.7 に示したように, 入手のままの試料 (AS-b) の酸化被膜厚さは  $4.0 \pm 0.5$ nm であり, 自然酸化被膜の約 2 倍であった。これは, AS-b の酸化被膜は自然酸化被膜ではなく, この製品の製造過程で何らかの処理 (熱処理など) が行われた結果を意味している。このことから組成的には同じと考えられる矯正用 Ni-Ti ワイヤであっても, 各メーカーの処理方法で酸化被膜厚さに違いが生じ, その結果, 製品によって腐食挙動が異なる<sup>17)</sup>と報告されていることと矛盾しない。

溶出試験後における各試料の XPS デプスプロファイルは Fig.10, 11 に示されており, SO-4 を除き, それらの酸化被膜厚さは 2.3 ~ 2.8nm であった。これは, いずれも既存の酸化被膜が完全に溶解した後, 自然酸化被膜が大気中で生成された結果と考えられる。

一方,  $H_2SO_4$  溶液中で陽極酸化した試料 (SO-4) の酸化被膜厚さは約 4 nm であり, 他の条件よりも有意に大きいことが分かった ( $p < 0.05$ )。また, 電子線マイクロアナライザーのマッピング分析を行った予備実験で, 陽極酸化による酸化被膜厚さが不均一であることが確認されている。これらを合わせて考慮すると, SO-4 では, 溶出試験後も酸化被膜が部分的に残存していることが推

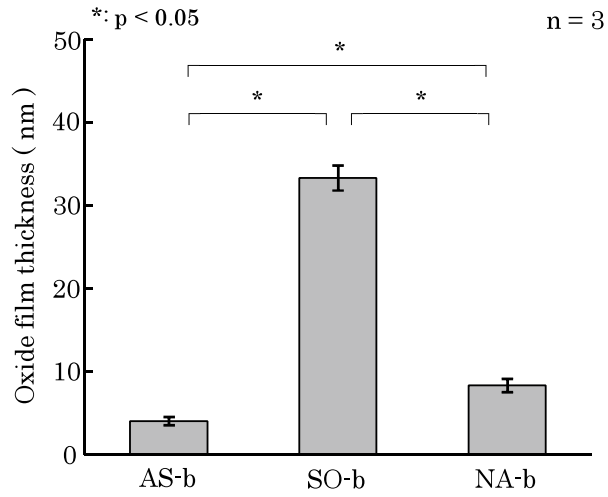


Fig. 7 溶出試験前の各試料の酸化被膜厚さ

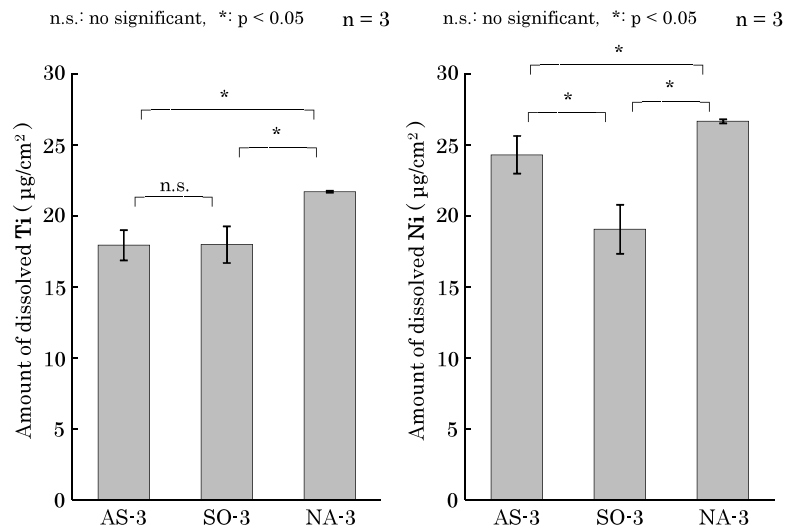


Fig. 8 pH 3.6 の腐食溶液中への溶出量：Ti (左) と Ni (右)

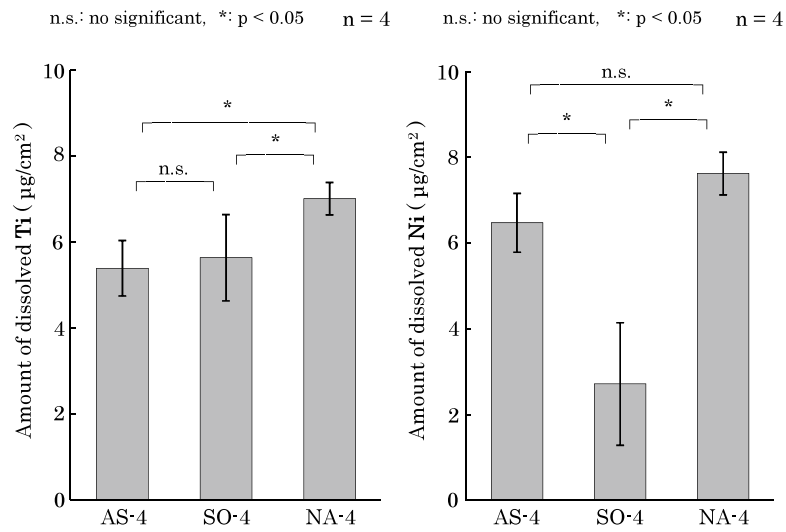


Fig. 9 pH 4.4 の腐食溶液中への溶出量：Ti (左) と Ni (右)

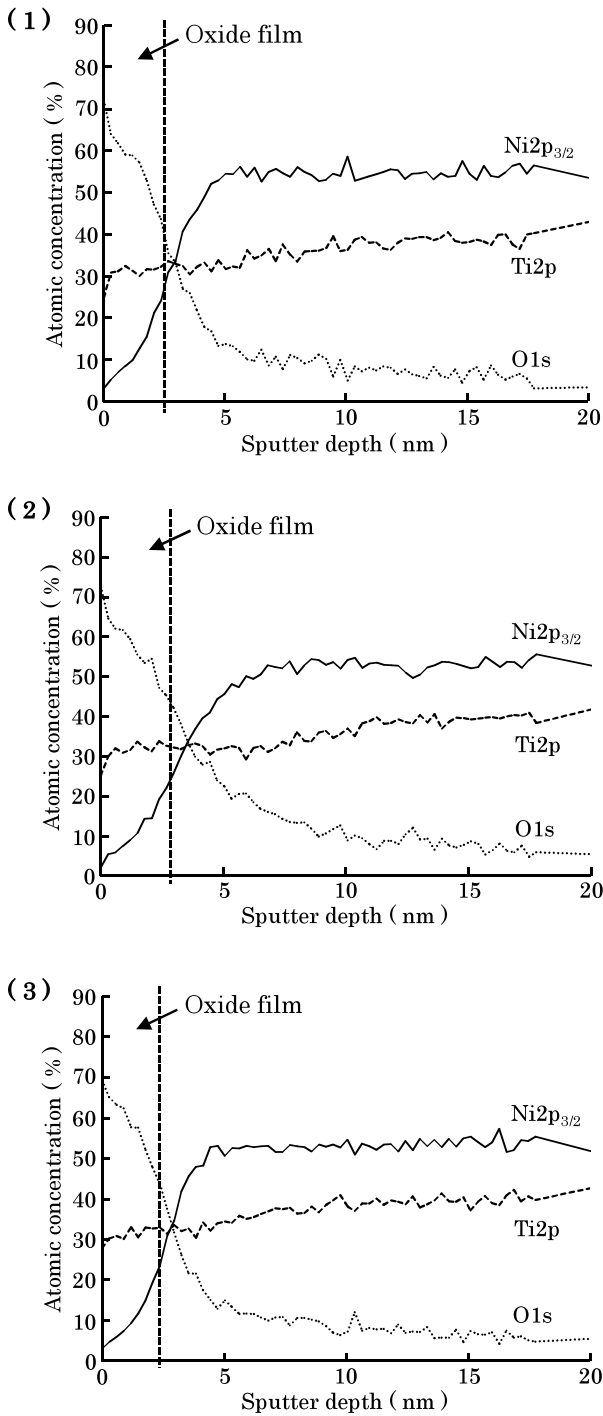


Fig. 10 (1) AS-3, (2) SO-3, (3) NA-3 のXPS デプスプロファイル

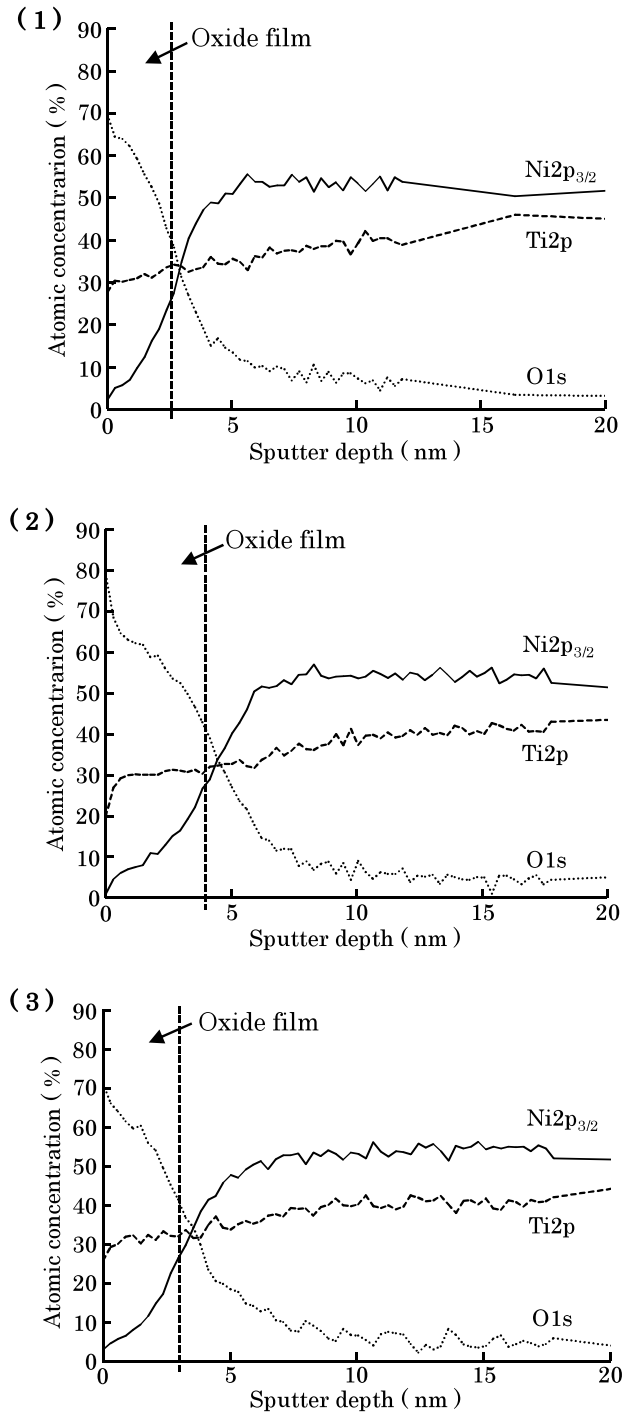


Fig. 11 (1) AS-4, (2) SO-4, (3) NA-4 のXPS デプスプロファイル

定される。

### 3. 酸化被膜の成分と構造

入手のままの試料 (AS-b) は, Fig.4 の上図に示したように, スパッタ時間 0 分 (最表面) のスペクトルにおいて, 結合エネルギー 458.8eV の位置に, TiO<sub>2</sub> に帰属

する<sup>18)</sup>ピークが存在する。それに対し, 15 分の Ar スパッタ以降のスペクトルにおいて, 結合エネルギー 454.6eV にピークが現れた。このピークは, TiO のピークである 455.1eV<sup>18)</sup> と金属 Ti のピークである 454.1eV<sup>18)</sup> の中間に存在する。このことから, 15 分の Ar スパッタ以降では金属 Ti と Ti 酸化物が混在していることが推測される。



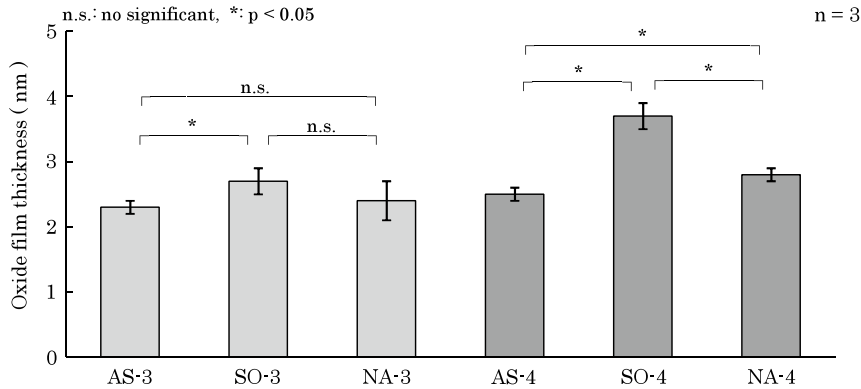


Fig. 12 溶出試験後の各試料の酸化被膜厚さ pH 3.6 に浸漬 (左側 3 本) と pH 4.4 に浸漬 (右側 3 本)

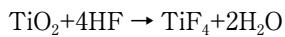
ただし、TiO<sub>2</sub> に Ar スパッタを行うと、Ti と O のスパッタ率の違いから、O が選択的に取り除かれ、TiO<sub>2</sub> が還元された Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や TiO などのピークが現れることが知られている<sup>19)</sup>。そのため、Ar スパッタ前の状態で TiO が実際に存在しているかどうかは不明である。

また、Fig.6 (2) で示すように、酸化被膜の表面から約 10nm より内部では、Ni の原子比率がおおよそ 15% であった。Ni の化学結合状態は、852.7eV にピークがあることから<sup>20)</sup>、金属 Ni と考えられる。これは陽極酸化によって生成された酸化被膜の厚さが不均一であるため、酸化被膜の薄い部位で、下地の金属 Ni が検出されていると考えられる。

すなわち、酸化被膜の成分は、全ての試料において TiO<sub>2</sub> であり、金属 Ni の含有はなかった。

#### 4. TiO<sub>2</sub> 酸化被膜の溶解機序

よく知られているように、純 Ti 表面の酸化被膜の主成分は TiO<sub>2</sub> であり、一般的には優れた耐食性を示す。しかし、HF の存在下で耐食性が失われ、溶解することが知られている。その機序として、下記の反応式が提案されている<sup>21)</sup>。



NaF を含む低い pH の環境下では、酸化被膜の溶解反応は、F<sup>-</sup> イオンによってではなく、HF 分子によって開始される<sup>21)</sup>。HF は、溶液中の F<sup>-</sup> イオンが H<sup>+</sup> イオンと結合することによって生じるため、pH が低下するにつれて、H<sup>+</sup> イオン量が増加し、F<sup>-</sup> イオン量が一定でも HF が増加する。1,000ppm の NaF を含む pH 4.4, pH 4.3, pH 4.2 の酸性溶液中に含まれる HF の濃度は、それぞれ 13.0ppm, 21.0ppm, 27.0ppm であると報告されており<sup>4)</sup>、さらに pH が低下すると、HF の濃度はさらに増加すると思われる。また同文献で、純 Ti の耐食性が維持される上限の HF 濃度は 21.0ppm であり、1,000ppm の

NaF を含む酸性溶液中における純 Ti の耐食性は pH 4.2 以下で失われると報告されている<sup>4)</sup>。Ni-Ti 合金を試料とした本実験も酸化被膜の成分は TiO<sub>2</sub> であるため、1,000ppm の NaF を含む pH 3.6 の腐食溶液を用いた腐食実験では、酸化被膜の溶解が急速に進行したと考えられる。

#### 5. Ti と Ni の溶出量

Fig.8, 9 は溶出試験の結果を示している。Ti 溶出量に関し、pH 4.4 の溶液では陽極酸化などの条件にかかわらず、いずれの試料でも、pH 3.6 の場合の約 1 / 3 であった。一方、Ni 溶出量に関して pH 4.4 の場合を pH 3.6 の場合と比べると、入手のまま NaOH 中で陽極酸化した試料では約 1 / 3 であったが、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で陽極酸化した試料では約 1 / 7 と大きな違いを示した。すなわち、pH 3.6 ではいずれの場合でも溶出量が多く、本実験の陽極酸化の範囲では、耐食性が改善できないほど過酷な条件であると思われる。これは、1,000ppm の NaF を含む酸性溶液中における純 Ti の耐食性は pH 4.2

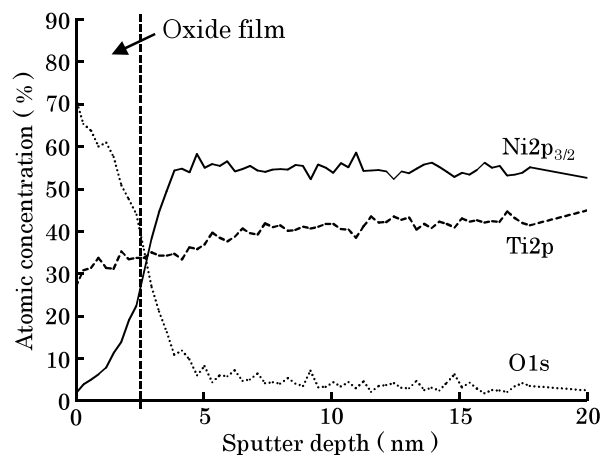


Fig. 13 入手のままの試料を pH 3.6 の腐食溶液に 2 時間浸漬した試料の XPS デプスプロファイル

以下で失われる、という報告<sup>4)</sup>と一致した。

また、Fig.8, 9についてTiとNiの溶出量を比較すると、pH 3.6では各試料ともTiとNiは同程度であった。このpH条件では、溶出量のほとんどが下地合金由来であり、酸化被膜由来のTiの比率が少ないことを示している。pH 4.4でも、入手のまま(AS-4)とNaOH中で陽極酸化した試料(NA-4)に関しては、TiとNiの溶出量はほぼ同じであった。これに対し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で陽極酸化した試料(SO-4)は、Ni溶出量がTi溶出量に比べて半減しており、F<sup>-</sup>イオン存在下のpH 4.4ではNi溶出量の減少に寄与できる厚さの酸化被膜が生成されていることが分かる。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で陽極酸化した試料で、このようにNi溶出量が減少した理由は、Niをほとんど含まない厚いTiO<sub>2</sub>の被膜が生成され(Fig.7)、腐食が起ころうとしても、被膜の一部が残存し、下地合金の溶解を抑制していたためと考えられる。

#### 6. 本研究の臨床的な意義

Watanabeらの報告では、2,590ppmのNaFを含むリン酸酸性の2種類の歯面塗布剤、Nupro APFとFlorentine IIIのpH値を測定したところ、それぞれ3.9と3.5であった<sup>3)</sup>。このような歯面塗布剤を用いてフッ素塗布を行う際、通法では塗布後30分程度洗口しないことが奨励されている。この間、唾液による稀釈や緩衝作用で、pHはしだいに上昇すると考えられるが、Ni-Ti矯正用ワイヤを装着した患者の場合、塗布直後には本研究の溶出試験と同様の腐食が起ころうし、Ni溶出が懸念される。

また、日常生活において、糖の摂取により口腔内pHが一時的に低下することが知られており、実験的にも10%ブドウ糖液で洗口後、プラークのpHがおよそ4.7まで低下し、その状態が5～10分間持続すると報告されている<sup>22)</sup>。この時、フッ素徐放性の歯科材料やフッ化物含有の歯磨剤などによって、Ni-Ti矯正用ワイヤ近傍で、ある程度の濃度のフッ化物が存在すれば、少しずつ酸化被膜が溶解することも懸念される。

Niアレルギーを引き起こすNiの臨界濃度は、文献によると600～2,500μg/dayである<sup>23)</sup>。また、Niの食事摂取量は、300～500μg/dayである<sup>23)</sup>。ワイヤの長さは上顎と下顎とで約28cmになるので、本研究から得られた結果をもとに、以下のように全顎的なNi溶出量が求められる。pH 3.6の腐食溶液に1時間浸漬した時は、入手のまま：160μg、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で陽極酸化：130μg、NaOH中で陽極酸化：180μgであり、pH 4.4の腐食溶液に1時間浸漬した時は、入手のまま：44μg、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で陽極酸化：18μg、NaOH中で陽極酸化：51μgである。その結果、pH 3.6の腐食溶液に1時間浸漬した時の溶出が起これば、食事摂取量として500μg/dayを

加算すると、表面状態にかかわらず、Niアレルギーを発症する可能性があると考えられる。これに対し、pH 4.4の場合はこの条件の持続時間が長くなる可能性があり、例えば3時間持続した場合を想定すると、入手のまま：120μg、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で陽極酸化：50μgと見積もられ、食事摂取量として500μg/dayを加算しても、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で陽極酸化した場合、Niアレルギーの発症抑制が期待される。

Ni-TiワイヤからのNi溶出量に関する今後の研究の方向として、試料を弾性変形させた時の溶出量の変化、実際の口腔内での腐食条件の検討などが必要と思われる。

### 【結 論】

本研究から得られた主な結論は以下のとおりである。

1. 電解液にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を用いて陽極酸化を行うと、NaOH溶液を用いた場合の4倍の厚さのTiO<sub>2</sub>被膜が生成された。
2. 1,000ppmのNaFを含むpH 3.6の腐食溶液中では、入手のままの試料も、陽極酸化した試料も腐食を抑制することはできなかった。
3. 1,000ppmのNaFを含むpH 4.4の腐食溶液中では、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で陽極酸化した試料からのNi溶出量は、入手のままの試料やNaOH溶液中で陽極酸化した試料からのNi溶出量の1/2以下であった。これは、陽極酸化によって厚く生成されたTiO<sub>2</sub>被膜の一部が残存することで、下地合金の腐食を抑制していたためと考えられる。
4. 本研究により、診療室で行える比較的簡便な表面処理によって、Ni-Ti矯正用ワイヤからのNiの溶出が大幅に抑制できることが示唆された。

### 【謝 辞】

本研究にあたり、有益なコメントと適切なアドバイスを与えて頂いた渡邊孝一准教授に深く感謝します。大川成剛助教、金谷貢助教からも細部にわたるご指導をいただきました。また、試料の分析において、技術専門職員小林正義氏、元技術専門職員本間ヒロ氏に大変お世話になりました。また、XPSによる分析では、桑原光代氏に惜しみないご協力をいただきました。深く感謝いたします。

### 【参考文献】

- 1) Craig RG, Powers JM. Restorative dental materials, 11th Ed., Mosby, Missouri US 2002; pp.504-506.

- 2) Firstov GS, Vitchev RG, Kumar H, Blanpain B, Van Humbeek J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* 2002; 23: 4863-4871.
- 3) Watanabe I, Watanabe E. Surface changes induced by fluoride propH ylactic agents on titanium-based orthodontic wires. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* 2003 Jun; 123 (6) : 653-656.
- 4) Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res* 1999; 78: 1568-1572.
- 5) Egusa H, Ko N, Shimizu T, Yatani H. Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: a clinical report. *J Prosthet Dent* 2008; 100: 344-347.
- 6) Chien CC, Liu KT, Duh JG, Chang KW, Chung KH. Effect of nitride film coatings on cell compatibility. *Dent Mater* 2008; 24: 986-993.
- 7) Minang JT, Arestrom I, Troye-Blomberg M, Lundeborg L, Ahlborg N. Nickel, cobalt, chromium, palladium and gold induce a mixed Th1-and Th2-type cytokine response in vitro in subjects with contact allergy to the respective metals. *Clin Exp Immunol* 2006; 143: 417-426.
- 8) 菅原博勝, 五藤寛丈, 小茂鳥潤. 高温酸化処理を施した Ni-Ti 形状記憶合金の表面特性と耐食性の評価, *材料* 2006; 55: 965-970.
- 9) Yao C, Webster T J. Anodization: a promising nano-modification technique of titanium implants for orthopedic application. *Nanosci Nanotechnol* 2006; 6: 2682-2692.
- 10) Ren CC, Bai YX, Wang HM, Zheng YF, Li S. PH ase transformation analysis of varied nickel-titanium orthodontic wires. *Chin Med J* 2008; 121: 2060-2064
- 11) Homma K, Watanabe K, Okawa S, Kanatani M. Anodic oxidation of Ni-Ti orthodontic wire in different solutions. *The international dental materials congress 2007 Bangkok, Thailand; Proceedings*: 299.
- 12) Homma K, Okawa S, Kanatani M, Watanabe K. Corrosion of anodized Ni-Ti orthodontic wire in acidic solution containing fluoride. *J J Dent Mater* 2009; 28: 123.
- 13) Petoumenou E, Arndt M, Keiling L, Reimann S, Hoederath H, Eliades T, Jager A, Bourauel C. Nickel concentration in the saliva of patients with nickel-titanium orthodontic appliances. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2009; 135: 59-65.
- 14) 澤田嗣郎, 田沼繁夫, 田中浩三. X線光電子分光法, 第1版, 丸善株式会社, 日本, 1998; pp.181-184.
- 15) Chu C L, Wang R M, Hu T, Yin L H, Pu Y P, Lin P H, Dong Y S, Guo C, Chung C Y, Yeung K W K, Chu P K. XPS and biocompatibility studies of titania film on anodized NiTi shape memory alloy. *J Mater Sci:Mater Med* 2009; 20: 223-228.
- 16) Velten D, Biehl V, Aubertin F, Valeske B, Possart W, Breme J. Preparation of TiO<sub>2</sub> layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2001; 59: 18-28.
- 17) Huang HH. Variation in corrosion resistance of nickel-titanium wires from different manufactures. *Angle Orthod* 2005; 75: 661-665.
- 18) Chastain J, King RC. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. PH ysical electronics Inc. Minnesota, USA 1995; pp.72-73.
- 19) 橋本 哲. XPS スペクトル変化に現れるイオン照射による金属酸化物の損傷. *表面化学* 2004; 25: 198-204.
- 20) Chastain J, King RC. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. PH ysical electronics Inc. Minnesota, USA 1995; pp.84-85.
- 21) Boere G. Influence of fluoride on titanium in an acidic environment measured by polarization resistance technique. *J Appl Biomater* 1995; 6: 283-288.
- 22) 瀨瑞 孟, 祖父江鎮雄, 谷 明, 西村 康. *イラストでわかる歯科医学の基礎*, 第1版, 永末書店, 日本, 2007; pp.340.
- 23) Huang HH, Chiu YH, Lee TH, Wu SC, Yang HW, Su KH, Hsu CC. Ion release from NiTi orthodontic wires in artificial saliva with various acidities. *Biomaterials* 2003; 24: 3585-3592.