

矯正用金属製装置の異種金属接触腐食挙動に関する研究 : 生理食塩水中における腐食電位の測定

著者名(日)	湯浅 壽大, 遠藤 一彦, 飯嶋 雅弘, 米倉 康之, 大野 弘機, 溝口 到
雑誌名	東日本歯学雑誌
巻	23
号	2
ページ	223-235
発行年	2004-12-31
URL	http://id.nii.ac.jp/1145/00008899/

〔原 著〕

矯正用金属製装置の異種金属接触腐食挙動に関する研究
—生理食塩水中における腐食電位の測定—

湯浅壽大¹⁾, 遠藤一彦²⁾, 飯嶋雅弘¹⁾, 米倉康之¹⁾, 大野弘機²⁾, 溝口 到¹⁾

¹⁾北海道医療大学歯学部矯正歯科学講座

²⁾北海道医療大学歯学部歯科理工学講座

Study of dissimilar metal corrosion of orthodontic metallic appliances
—Corrosion potentials measured in saline solution—

Toshihiro YUASA¹⁾, Kazuhiko ENDO²⁾, Masahiro IJIMA¹⁾,
Yasuyuki YONEKURA¹⁾, Hiroki OHNO²⁾, Itaru MIZOGUCHI¹⁾

Departments of ¹⁾Orthodontics and ²⁾Dental Materials Sciences, School of Dentistry, Health Sciences
University of Hokkaido

Abstract

The free corrosion potential of commercially available orthodontic appliances was measured in 0.9% NaCl solution to assess the galvanic corrosion that can be observed when more than two metallic appliances with different compositions are in contact with each other in oral environments. Eight kinds of metallic brackets, twenty one kinds of archwires, and four kinds of coil springs were employed in this study. The compositions of the specimens were determined using an energy dispersive X-ray fluorescence analyzer. The free corrosion potential in the 0.9% NaCl solution at 37°C was measured for 168 h (7 days) using an electrometer. Comparing the corrosion potential values of the archwires after the 168 h-immersion, stainless steel wires exhibited the highest (noblest) value, followed by Co-Cr-Ni alloy wires, Ni-Ti alloy wires, and β -Ti alloy wires. The corrosion potential of the coil springs made of stainless steel and twisted stainless steel wire was lower (less noble) than that of the stainless steel arch wires. There was a statistically significant difference in the corrosion potential values of stainless steel brackets with similar compositions. Single piece type brackets had higher corrosion potentials than two piece type brackets made by soldering or welding. The remarkably low corrosion potential value of the two piece type brackets suggests that the contact point between wing and base is a corrosion susceptible site when these brackets are used in contact with the archwires employed in this study. Considering galvanic corrosion, Ti brackets are recommended because Ti brackets would be anodic with respect to most archwires and would protect the

受付：平成16年9月30日

wires they are in contact with from corrosion, resulting in a reduced amount of allergenic metal ions such as Ni, Co, and Cr ions released.

Key words : Free corrosion potential, Orthodontic appliance, Galvanic corrosion

緒言

矯正臨床で使用されているブラケット、ワイヤー、バンドおよびコイルスプリングなどの装置は、ステンレス鋼、Co-Cr-Ni合金、Ni-Ti合金、純Tiおよび β -Ti合金で作製されている¹⁾。保存・補綴臨床では、金合金や金銀パラジウム合金などの貴金属合金を使用して咬合状態を回復することが多い。これに対して矯正臨床では、卑金属合金を多用して治療しているのが特徴である。

一般的に卑金属合金は、貴金属合金と比較して耐食性が低い。また、純Tiと β -Ti合金を除き、矯正臨床で使用されている卑金属合金は、いずれも金属アレルギーの感作源として代表的な金属であるNiを含有している²⁻⁷⁾。また、ステンレス鋼ならびにCo-Cr-Ni合金に配合されているCrやCoなどの金属元素もアレルギー性が高いことが知られている⁸⁻¹⁰⁾。したがって、金属アレルギーの観点から矯正装置の免疫学的な安全性を評価するためには、まず、これらの装置の耐食性や溶出する金属イオンを定量的に評価する必要がある。

矯正臨床における材料使用上のもう一つの特徴は、ブラケット、ワイヤー、バンドおよびコイルスプリングなどの装置を組合せて使用することである。水分が存在する環境下で、成分・組成の異なる金属材料を接触させて使用すると、それらの材料の電位差によって腐食電池を形成し、腐食電位の低い材料がアノード（陽極）となって腐食する。この現象は、異種金属接触腐食として知られている¹¹⁻¹⁵⁾。したがって、金属材料の使用に際しては、異なった金属

を電氣的に接触させないように、材料を選択して使用することが望ましい。しかし、矯正臨床では、前述のように口腔内で複数の装置を組合せて使用しているため、装置の組合せによっては、腐食反応が著しく加速され、アレルギー性の高い金属イオンが多量に溶出することが懸念される。

そこで本研究では、各矯正装置の腐食電位を測定することによって、異種金属接触腐食の駆動力となる装置間の電位差を評価するとともに、組合せて使用する際にアノードとなって腐食が加速される装置を特定することを目的とした。前述したように、異種金属接触腐食は、成分・組成の違いによって生じる異種金属間の電位差が駆動力となって起こることから、市販されている各種矯正用金属製装置の成分・組成を蛍光X線分析法で調べるとともに、腐食電位を生理食塩水中で測定した。これらの基礎データに基づいて、異種金属接触腐食の観点から、各種矯正用金属製装置を組み合わせる使用することの妥当性を検討した。

材料および方法

1. 材料

実験には、市販されている8種類の金属製ブラケット、21種類のワイヤーおよび4種類のコイルスプリングを用いた。これらの金属製装置は、すべて市販されているままの表面状態にて実験に供した。各装置を構成している材料の成分・組成は、蛍光X線分析装置(JSX-3200, 日本電子, 東京)を用いて、定性分析および定量分析を行って求めた。蛍光X線測定は、Rhをタ

ーゲットとして用い、管電圧15kV、管電流200 mAの条件下で行った。定量分析は、装置に付属しているソフトウェアを用いて、ファンダメンタルパラメータ法 (FP法) で行った。

2. 腐食電位の測定

図1に製作した腐食電位測定用の試料を示す。各試料には導線を接続し、接続部を絶縁するためにネイルバニッシャーで被覆後、さらにエポキシレジンで被覆した。ワイヤーとコイルスプリングの切断面は、局部腐食の発生サイトとなる可能性があるため、エポキシレジンで被覆した。ブラケットは背面に導線を接続し、接続部をレジンで被覆した。各金属製装置について3個の電極を作製した ($n=3$)。腐食電位は、エレクトロメーター (POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT2090, 東方技研, 東京) を用い、銀・塩化銀電極を基準に測定した。腐食試験液には0.9%NaCl溶液を用いた。腐食液の温度は、恒温槽内で37°Cに保った。腐食液の脱気や通気は特に行わず、大気開放系にて試料を浸漬した。腐食電位の測定は、試料の浸漬直後から168時間 (7日) まで行った。

結 果

1. 矯正用金属製装置の成分・組成

Table 1 に実験に使用した矯正用金属製装置の成分・組成を蛍光X分析法で調べた結果を合金別に示す。ステンレス鋼は、ワイヤー、ブラケットならびにコイルスプリングに使用されている。ステンレス鋼の耐食性に大きく影響するCr含有量は、いずれの装置においても15~18 mass%であり、装置間ならびに製品間で大きな差は認められなかった。Co-Cr-Ni合金はワイヤーに使用されている。いずれのワイヤーにおいても、線引加工をしやすいするためにNiとFeがそれぞれ16-18mass%, 15-23mass%配合されている。Ni-Ti合金は、アーチワイヤーやコイル

スプリングに使用されている。ほとんどの製品において、ほぼ等原子比の二元合金が使用されている。しかし、応力ヒステリシスの減少や繰り返し応力に対する超弾性の安定化を目的として、Cuを約5 mass%配合したワイヤーも使用されている。β-Ti合金はアーチワイヤーに使用されている。この合金はTiを主成分とし、11 mass%のMo, 6 mass%のZrを含有している。その他の成分としては、微量のSnやAlが添加されている。純Tiは加工が困難であり、ブラケットの部材として使用されているが、ワイヤーやコイルスプリングには使用されていない。

2. 腐食電位の時間変化

Fig. 2に0.9%NaCl溶液中におけるステンレス鋼製ワイヤーの腐食電位の時間変化を示す。RESPONDを除く5種類のワイヤーの腐食電位は、浸漬直後に比較的大きな変化を示したが、浸漬5時間以降は安定し徐々に貴な方向に移行した。浸漬168時間 (7日) における腐食電位の値は、5種類のワイヤー間で大きな差はなく、その値はおよそ200~300mVであった。撚り加工されたRESPONDの腐食電位は、浸漬初期から大きく変動することなく約-150mVであり、他のステンレス鋼製ワイヤーと比較すると、350~450mV低かった。腐食電位の値ならびに時間変化の傾向にステンレス鋼の成分・組成の影響は特に認められなかった。

Fig. 3に0.9%NaCl溶液中におけるNi-Ti合金製ワイヤーの腐食電位の時間変化を示す。いずれのワイヤーにおいても、腐食電位の急激な変動や大きな変化は見られなかった。Cuを約5%含有するcopper Ni-Ti superelastic At 27°Cとcopper Ni-Ti superelastic At 35°Cの腐食電位は、他のワイヤーよりも貴な値を示した。Cuを含有しない4種類のNi-Ti合金製ワイヤーの腐食電位は、およそ-50~+50mVであった。

Fig. 4に0.9%NaCl溶液中におけるCo-Cr-Ni

Table 1 Chemical composition of orthodontic appliances employed in this study

Alloy	appliance	propduce name	manufacturer	Ni	Ti	Fe	Cr	Co	Mn	Cu	Mo	others
STAINLESS STEEL	wire	Noninium	DENTAURUM	1.8		64.7	17.6		13.1		1.9	Si (0.9)
		remanium	DENTAURUM	8.4		72.8	17.0		0.9			Si (0.9)
		STAINLESS-STEEL	ORMCO	8.7		71.8	18.1		1.0			Si (0.4)
		RESPOND	ORMCO	9.0		70.7	18.4		1.2			Si (0.7)
		SUS WIRE	Sankin	8.8		71.8	17.9		1.0			Si (0.5)
		Stainless-Steel	3M Unitek	9.1		70.8	18.4		1.0			Si (0.7)
	bracket	Ultra-Minitrim	DENTAURUM	9.7		70.2	16.9		1.2	1.2	0.4	Si (0.4)
		MINI DIAMOND	ORMCO	8.3		71.6	15.2		0.5	2.4	0.8	Si (1.2)
		one pieace bracket	RMO	10.2		68.6	16.8		0.5	3.2	0.2	Si (0.5)
		METAL BRACKET	Sankin	9.6		67.7	17.6		0.4	1.6	1.2	Si (1.9)
		micro arch bracket	TOMY	6.3		72.7	15.7		0.4	3.2	0.5	Si (1.2)
		APC II Adhesive Coated Appliance	3M Unitek	4.1	0.90	66.5	14.7		0.1	1.7	0.1	Si (11.9)
MINIATURE TWIN		3M Unitek	3.9		74.7	17.3		0.3	2.5		Si (1.3)	
coil spring	remanium open coil spring	DENTAURUM	8.3		72.3	17.4		0.5			Si (1.5)	
	Coil Spring	ORMCO	13.4		67.1	18.0		1.0			Si (0.5)	
COBALT- CROMIUM- NICKEL	wire	AZURLOY	ORMCO	15.7		15.4	19.4	39.5	2.1		7.0	Al (0.9)
		ELGILOY BLUE	RMO	16.6		15.0	19.1	40.2	2.0		7.1	
		ELGLOY YELLOW	RMO	16.6		15.1	19.0	40.4	1.8		7.1	
		TECHNOFLEX	RMO	15.7		15.3	19.4	39.5	2.1		7.0	Al (1.0)
		ELLASLOY WIRE	Sankin	16.8		13.6	20.0	41.1	1.6		6.9	
		SPRON BLUE	TOMY	17.9		22.7	11.7	39.8	0.8		4.0	Si, Ti (3.1)
		SPRON YELLOW	TOMY	18.0		23.4	11.5	39.7	0.8		4.0	Si, Ti (2.6)
NICKEL- TITANIUM	wire	copper NI-TI superelastic At 27°C	ORMCO	51.3	43.5					5.2		
		copper NI-TI superelastic At 35°C	ORMCO	51.1	43.6					5.3		
		NI-TI	ORMCO	57.5	42.5							
		SENTALLOY	TOMY	57.4	42.6							
		Nitinol Classic	3M Unitek	57.1	42.9							
		Nitinol Super Elastic	3M Unitek	57.4	42.6							
coil spring	NI-TI COIL SPRINGS	ORMCO	58.6	41.4								
	open coil spring	TOMY	58.7	41.3								
β -TITANIUM	wire	TMA	ORMCO		76.3						11.0	Al, Sn, Zr (13.7)
		BetaIII Titanium	3M Unitek		77.5						11.2	Sn, Zr (11.3)
TITANIUM	bracket	rematitan	DENTAURUM		99.9							

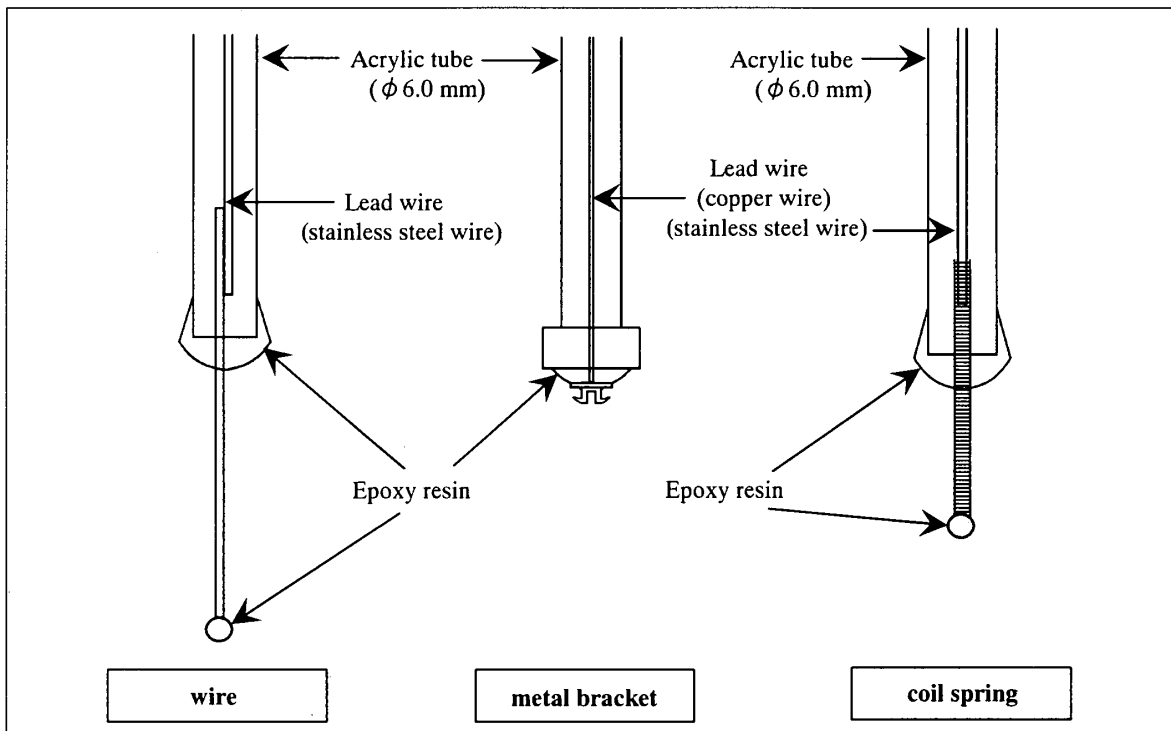


Figure1 Design of working electrodes for measuring corrosion potential.

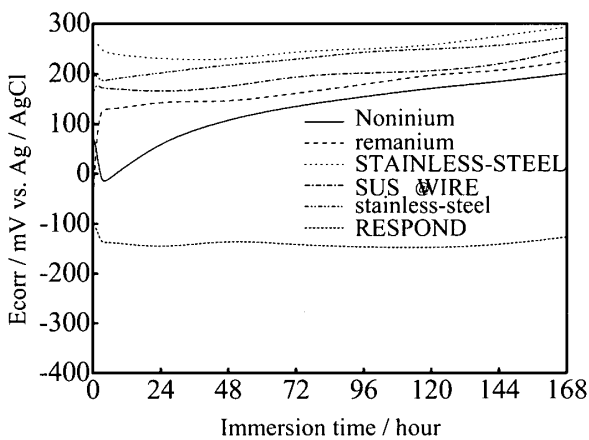


Figure 2 Variations in the corrosion potential (E_{corr}) with time for stainless-steel wires in 0.9% NaCl solution at 37°C.

合金製ワイヤーの腐食電位の時間変化を示す。浸漬直後には腐食電位が低くなるワイヤーも見られたが、浸漬3時間以降では、いずれのワイヤーにおいても腐食電位は緩やかに貴な方向へと移行した。浸漬168時間における腐食電位の値は、+80~+250mVであった。Co-Cr-Ni合金における腐食電位の値ならびに時間変化の傾向に成分・組成の影響は特に認められなかった。

Fig. 5 に0.9%NaCl溶液中におけるβ-Ti合金

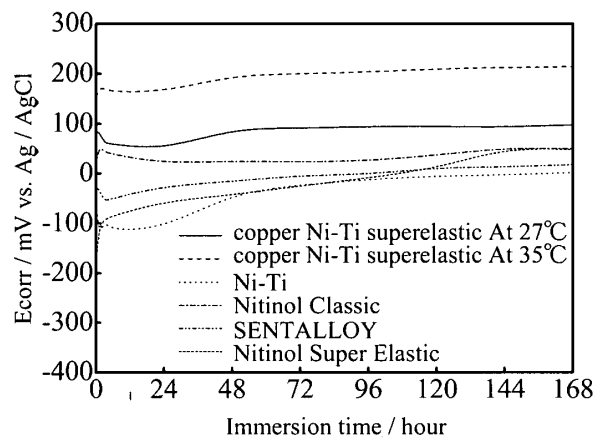


Figure 3 Variations in the corrosion potential (E_{corr}) with time for nickel-titanium wires in 0.9% NaCl solution at 37°C.

製ワイヤーの腐食電位の時間変化を示す。腐食電位の時間的な変化は、2種類のワイヤーともに極めて小さかった。両ワイヤーともに、浸漬168時間における腐食電位の値は、およそ+120mVであった。

Fig. 6 に0.9%NaCl溶液中における6種類のステンレス鋼製ブラケットおよび1種類の純Ti製ブラケットの腐食電位の時間変化を示す。ステンレス鋼製ブラケットは、腐食電位の時間変

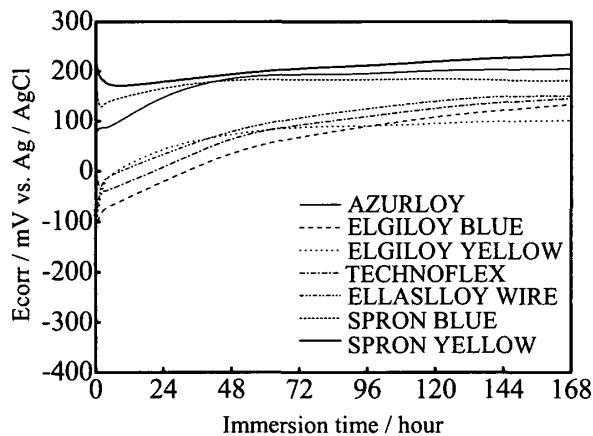


Figure 4 Variations in the corrosion potential (E_{corr}) with time for cobalt-chromium-nickel wires in 0.9% NaCl solution at 37°C.

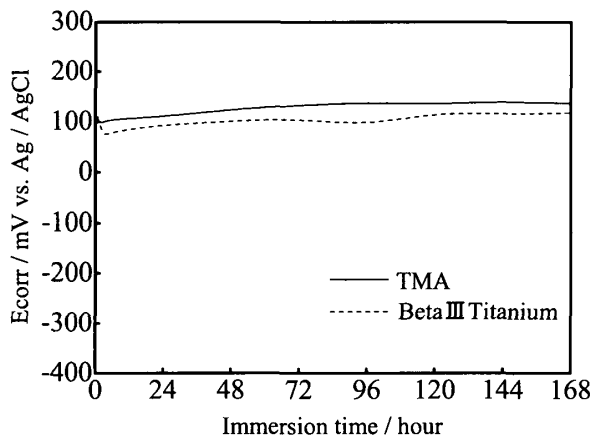


Figure 5 Variations in the corrosion potential (E_{corr}) with time for β -titanium wires in 0.9% NaCl solution at 37°C.

化から3つのタイプに分類することができる。すなわち、(1) 浸漬直後から腐食電位の値が+100mVよりも高いブラケット (one piece bracket, METAL BRACKET, MINIATURE TWIN), (2) 浸漬初期には貴な腐食電位を示すが、浸漬130時間以降に腐食電位が急激に卑に移行するブラケット (micro arch bracket) および (3) 浸漬直後から腐食電位の値が-100mVよりも低いブラケット (Ultra-minitrim, MINI DIAMOND, APC II Adhesive Coated Appliance) である。純Ti製ブラケットの腐食電位の値は、浸漬初期に急激に貴に移行し、およそ+100mVに達して安定した。

Fig. 7に0.9%NaCl溶液中におけるコイルス

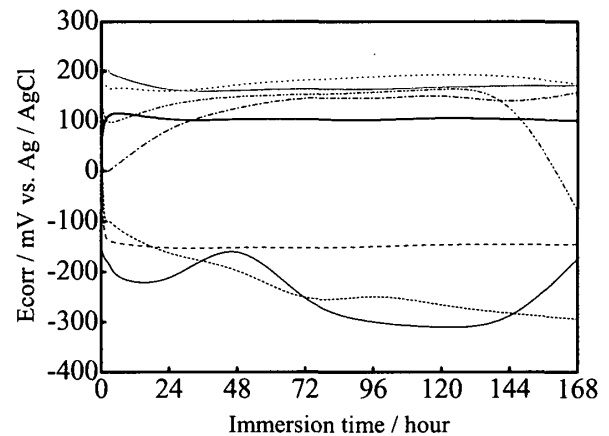


Figure 6 Variations in the corrosion potential (E_{corr}) with time for brackets in 0.9% NaCl solution at 37°C.

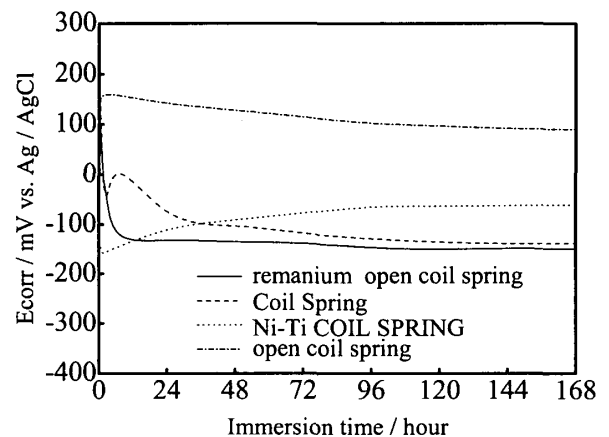


Figure 7 Variations in the corrosion potential (E_{corr}) with time for coil springs in 0.9% NaCl solution at 37°C.

プリングの腐食電位の時間変化を示す。2種類のステンレス鋼製コイルスプリングでは、腐食電位は浸漬初期に比較的大きく変動したが、浸漬48時間後には安定化し、ほぼ一定の値を示した。浸漬168時間における腐食電位の値は、いずれのコイルスプリングにおいても約-150mVであり、両者の間に差は見られなかった。一方、2種類のNi-Ti合金製コイルスプリングの腐食電位には顕著な差が見られ、浸漬168時間後における電位差は、およそ200mVであった。腐食電位の値は、ステンレス鋼製コイルスプリ

ングと比較して、Ni-Ti合金製コイルスプリングの方が貴であった。

考 察

1. 各矯正用金属製装置における腐食電位の時間変化

腐食電位は、金属の腐食状態を反映する一つの重要なパラメータである。腐食電位の値は、金属と腐食環境（溶液）との界面の状態やそこで生じる腐食反応によって決定される¹⁶⁾。したがって、腐食環境に変動がない場合には、腐食電位の経時的変化から、金属の腐食状態の変化を知ることができる。矯正装置に使用されている単金属合金の腐食電位は、一般的に安定に不動態化するほど貴となり、逆に活性に腐食するほど卑となる。

各種ワイヤーにおいて測定された腐食電位の時間変化を見てみると（Fig. 2～5）、ほとんどのワイヤーの腐食電位は、浸漬初期には多少の変動は見られるものの、時間の経過とともに徐々に貴な方向へと変化した。これは、入手した状態でワイヤー表面に存在していた不動態皮膜が生理食塩水中で熟成し、より緻密で保護性のある構造へと変化したためである。Yonekuraら¹⁷⁾は、ステンレス鋼製ワイヤー、Co-Cr合金製ワイヤー、Ni-Ti合金製ワイヤーならびにβ-Ti合金製ワイヤーから生理食塩水中に溶出する金属イオン量を調べ、いずれのワイヤーにおいても、不動態は時間の経過とともに安定となり、金属イオンの溶出速度は減少することを確認している。

しかしながら、例外的にステンレス鋼製ワイヤーであるRESPONDの腐食電位は、時間の経過とともに上昇することなく、浸漬初期にわずかに卑になった後、約-150mVで一定となった（Fig. 2）。本ワイヤーは、複数の線材を撚って作成されている。したがって、各線材の接触部にすき間が存在し、保護性のある不動態皮膜が

ワイヤーの全面に均一に形成されなかったために、腐食電位の上昇が見られなかったものと考えられる。すなわち、線材の接触部における不動態が安定化しないために、卑な腐食電位を示した可能性が高い。

ステンレス鋼製ブラケットにおける腐食電位の時間変化を見てみると、腐食電位が時間の経過とともに大きく変化するケースが多い（Fig. 6）。これは、ブラケットの中には複数の部材を接合して製作されたものが多く、ワイヤーと比較して複雑な構造を有しているためと考えられる。金ろうでウイング部とベース部をろう着して製作されているMicro arch bracketの腐食電位は、浸漬130時間後から急激に卑に移行した。この電位の急激な変化は、ろう着部における不動態皮膜の破壊とそれに引き続き生じる局部腐食の発生に起因しているものと推測される。局部腐食の発生初期に浸漬試験を終了したため、今回は腐食の痕跡を肉眼で確認することはできなかった。これに対して、1ピースタイプのステンレス鋼製ブラケット（one piece bracket, MINIATURE TWIN）とTi製ブラケット（rematitan）の腐食電位は、変動が極めて少なかった。これらのブラケットにおいて、腐食電位の変動がほとんど見られなかった理由は、いずれも接合部を有することなく単純な構造をしていたためと考えられる。ブラケットの構造と腐食電位の関係については、後で詳細に考察を加える。

コイルスプリングにおいては、腐食電位が時間の経過とともに卑に移行する製品が多く見られた（Fig. 7）。コイルスプリングは、線材をコイル状に加工して作製されているため、加工によるひずみの残留や表面荒れの影響によって均一な不動態皮膜が形成せず、不動態が時間の経過とともに安定化しないケースが多いものと考えられる。

2. 腐食電位に影響する材料側の因子

2-1 各合金製ワイヤーとコイルスプリングの腐食電位

Fig. 8 に各種矯正用金属装置において、浸漬168時間経過時に測定された腐食電位の値を合金の種類別に示す。腐食電位は、合金の種類によって大きな違いが見られる。ワイヤーの腐食電位を合金の種類ごとに比較してみると、ステンレス鋼製ワイヤーの腐食電位が最も貴であり、つづいてCo-Cr-Ni合金製ワイヤー、 β -Ti合金製ワイヤー、Ni-Ti合金製ワイヤーの順に腐食電位は卑となる傾向が認められる。

同種の合金系ワイヤー間においても、腐食電位の値に最大で200mV程度の差が見られる。この原因の一つは、合金の成分・組成の違いである。例えば、Ni-Ti合金製ワイヤーでは、Cuが配合されているワイヤーの腐食電位は、二元合金と比較して相対的に貴となっている。Cuの添加によって腐食電位が貴となり、不動態が安定となる現象は、鋳造用Ni-Cr合金においても

報告されている¹⁸⁾。同種の合金系ワイヤー間で腐食電位の値に差が生じるもう一つの原因は、Iijimaら¹⁹⁾が既に明らかにしているように、ワイヤーの製造過程において施される熱処理や酸洗いの条件が違う結果、成分・組成が近似しているワイヤーであったとしても、合金の表面性状や合金上に生成する酸化皮膜の組成ならびに構造が異なるためである。2種類のNi-Ti合金製コイルスプリングにおいても、成分・組成にほとんど違いがないにもかかわらず、腐食電位の値に150mVほどの差が見られる現象も、製造過程における加工方法や熱処理ならびに酸洗い条件の違いに起因しているものと考えられる。

ステンレス鋼製のコイルスプリングと撚り加工された構造を有するワイヤー (RESPOND) は、他のステンレス鋼製ワイヤーと比較して成分・組成に大きな違いはないが、腐食電位は350mVほど卑な値となっている。これらの装置では、複雑な形状や加工時に局部的に残留するひずみによって、均一な不動態皮膜が形成され

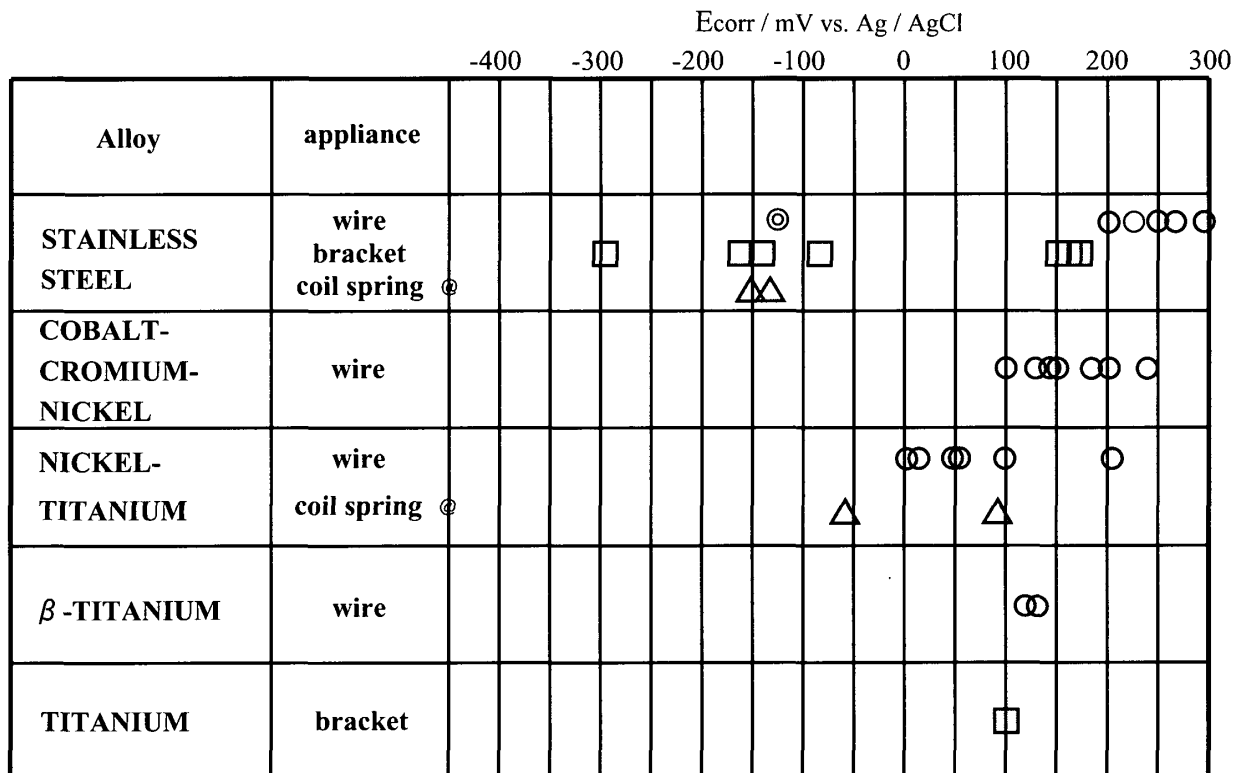


Figure 8 Corrosion potential range for each orthodontic appliance group after 168 hours after immersion in 0.9% NaCl solution at 37°C. ⊙ : Twisted stainless steel wire

ず、電位が卑になったものと考えられる。現在までのところ、コイルスプリングから溶出する金属イオンを定量した結果は報告されていないが、単純な構造のワイヤーと比較して、溶出量が多いものと推測される。

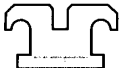

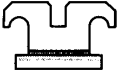
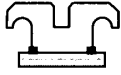
2-2 ステンレス鋼製ブラケットの構造と腐食電位との関係

浸漬168時間経過時に測定されたステンレス鋼製ブラケットの腐食電位の値には、製品間で大きな違いが見られた (Fig. 8)。最大で450 mVほどある腐食電位の差は、ブラケットの製作に使用されているステンレス鋼の成分・組成の違いだけでは説明がつかない。そこで、ステンレス鋼製ブラケットは複数のパーツを接合して作製されていることが多いことから、ブラケットの構造と腐食電位との関係について詳細に検討した。

Table 2 にステンレス鋼製ブラケットの構造と腐食電位との関係を腐食電位の時間変化から三つのタイプに分類して示す。接合部を有しない1ピースタイプのブラケットでは、腐食電位は貴な値を示し、その時間的な変動は比較的小さい (タイプA)。腐食電位の値には、ステンレス鋼製ワイヤーと比較して大きな差は見られなかった。

ウイング部とベース部を金ろうで接合したブラケットの腐食電位は、1ピースタイプのブラケットと同様に貴な値を示した。しかし、2種類うち1種類のブラケットにおいて、腐食電位は浸漬130時間後から急激に卑に移行した。金合金ろう自体の耐食性は高いことから、この腐食電位の急激な変化は、ステンレス鋼のろう着熱影響部の粒界にCr炭化物が析出し、粒界近傍のCr欠乏層の不動態皮膜が部分的に破壊する現象に起因するものと考えられる²⁰⁾。したがっ

Table 2 Classification of orthodontic bracket based on structure and corrosion characteristics.

	Structure of orthodontic bracket	Corrosion potential (168 h)	Remarks
Type A	1 piece type 	+171 ~ +174	<ul style="list-style-type: none"> ● Composed of single material. ● Exhibited noble corrosion potential.
Type B	2 piece type  Gold Solder	-80 ~ +157	<ul style="list-style-type: none"> ● Made by soldering using gold solder. ● Exhibited noble or less noble corrosion potential depending on soldering conditions.
Type C	2 piece type   Silver Solder Weld	-145 ~ -294	<ul style="list-style-type: none"> ● Made by soldering using silver solder or welding. ● Exhibited less noble corrosion potential.

て、ろう着時にステンレス鋼が受ける熱履歴によっては、ブラケットの腐食電位がある時間経過後に卑になる可能性がある(タイプB)。

ウイング部とベース部を銀ろうで接合したブラケットならびにウイング部とベース部を溶接して作製されたブラケットの腐食電位は、1ピースタイプのブラケットと比較して300~400 mVほど卑な電位を示した(タイプC)。銀合金ろうは、ステンレス鋼と比較して腐食電位が卑であり、耐食性が低い。したがって、ろう付部におけるろう合金の腐食電位が反映された結果、ブラケットの腐食電位が卑となったものと考えられる。また、溶接してブラケットを作製した場合は、溶接熱影響部の粒界にCr炭化物が析出し、粒界近傍にCr欠乏層ができることによって不動態が局部的に不安定となり、腐食電位が卑になったものと考えられる²⁰⁾。溶接して作製されたステンレス鋼製ブラケットは種類が少ないため、本実験では1種類の製品を入手し、その腐食電位を測定した。今後、溶接条件と溶接部近傍におけるCr欠乏層の生成ならびに不動態の安定性に関して、さらに検討する必要がある。

以上の結果から、ステンレス鋼製ブラケットの腐食電位は、部材として使用するステンレス鋼の成分・組成のみならず、ブラケットの構造や接合方法の影響を大きく受けることが明らかとなった。

3. 異種金属接触腐食の観点からみた矯正用金属製装置の組合せの妥当性

異種金属接触腐食は、異なった金属の腐食電位の差が駆動力となって、腐食反応が加速される現象である。この場合、腐食電位の卑な金属がアノードなり、腐食が加速される結果、金属イオンの溶出量が多くなる。したがって、異なった矯正用金属製装置を接触させて使用する場合には、装置の腐食を最小限に抑えるために、

腐食電位の差が小さい装置の組合せを選択して使用することが望ましい。

Table 3 にFig. 8 に示す結果に基づいて得られたワイヤーならびにコイルスプリングとブラケットの電位差 ($E_{\text{corr}}(\text{ワイヤー}) - E_{\text{corr}}(\text{ブラケット})$) の値を合金の種類別にまとめて示す。

1ピースタイプのステンレス鋼製ブラケット(タイプA)は、ステンレス鋼製ワイヤーと比較すると腐食電位が卑である。したがって、両者を組み合わせて使用すると、ブラケットがアノードとなって腐食が加速される。しかし、腐食電位の差は27~121mVと小さいので、その影響は小さいものと推測される。タイプAのブラケットとCo-Cr-Ni合金製ワイヤーを組合せて使用した場合は、ワイヤーの種類によってブラケットがアノードとなり腐食が加速される場合とカソードとなってワイヤーの腐食を加速する場合に分かれる。しかし、いずれの場合においても、ブラケットとワイヤーの腐食電位の差は、最大で100mV程度であり、両装置の接触が腐食を加速する程度はそれほど大きくないものと考えられる。タイプAのブラケットとNi-Ti合金製ワイヤーおよび β -Ti合金製ワイヤーを組合せた場合には、腐食電位が卑であるワイヤーの腐食が加速されるケースがほとんどである。例外的にCuを5.3mass%含有したCopper Ni-Ti superelastic At 27°Cは、腐食電位がブラケットよりも貴であり、ブラケットの腐食が加速される。いずれの場合においても、ステンレス鋼製ワイヤーやCo-Cr-Ni合金製ワイヤーと同様に腐食電位の差は小さいため、異種金属の接触によって腐食が著しく加速されることはないものと考えられる。タイプAのステンレス鋼製ブラケットとコイルスプリング(ステンレス鋼製、Ni-Ti合金製)を接触させて使用した場合には、コイルスプリングの腐食電位が卑なため、その腐食が加速される。この場合は腐食電位の差は比較的

大きく、およそ300mVにも達することもあることから、コイルスプリングの腐食が著しく加速される場合もあり得る。

これに対して、タイプCのステンレス鋼製ブラケットの腐食電位は、ほとんどの種類のワイヤーやコイルスプリングと比較して卑であり、ブラケットがアノードとなって腐食が加速される。ステンレス鋼製ワイヤーやCo-Cr-Ni合金製ワイヤーと組合せて使用した場合には、腐食電位の差も大きくなるため、ブラケットの腐食も著しく加速されるケースもあるものと考えられる。その場合、ブラケットの接合部およびその近傍に腐食が限局することが多いものと予想される。

タイプBのステンレス鋼製ブラケットでは、接合部においてステンレス鋼が受けた熱履歴によって、タイプAのブラケットと同様に貴な腐

食電位を示す場合と、タイプCのブラケットと同様に卑な腐食電位を示す場合に分かれる。したがって、使用する製品によって、異種金属接触腐食の挙動が異なる。

Ti製ブラケットの腐食電位は、タイプAのステンレス鋼製ブラケットよりも100~200mVほど卑である。Ni-Ti合金製ワイヤーや β -Ti合金製ワイヤーと組合せて使用する場合には、腐食電位の差が小さくなるため、ステンレス鋼製ブラケットと組合せて使用するよりも、異種金属接触腐食の影響は小さい。また、Ti合金ブラケットの腐食電位は、ステンレス鋼製ワイヤーやCo-Cr-Ni合金製ワイヤーと比較すると0~200mV卑であることから、両装置を組み合わせ使用した場合、ブラケットがアノードとなって腐食し、ワイヤーはカソードとなって防食される。この場合、Ti製ブラケットの腐食によっ

Table 3 Differences in corrosion potential between wires or coil springs and different types of bracket after 168hours immersion in 0.9% NaCl solution at 37°C

	Type A	Type B	Type C	Ti
Stainless Steel Wire	+27 ~ +121	+44 ~ +373	+346 ~ +587	+100 ~ +192
Twisted Stainless Steel Wire	-301 ~ -298	-284 ~ -47	+18 ~ +167	-228
Stainless Steel Coil spring	-324 ~ -309	-307 ~ -58	-5 ~ +151	-251 ~ -239
Cobalt-Cromium-Nickel Wire	-73 ~ +60	+21 ~ +314	+246 ~ +528	0 ~ +133
Nickel-Titanium Wire	-172 ~ +40	-155 ~ +294	+147 ~ +508	-99 ~ +113
Nickel-Titanium Coil spring	-235 ~ -81	-218 ~ +270	+84 ~ +384	+19 ~ +162
β-Titanium Wire	-56 ~ -34	-20 ~ +217	+198 ~ +431	+17 ~ +36

*Positive number indicates that the corrosion potential of wires or coil springs is higher (nobler) than that of the bracket.

て、Tiイオンの溶出やTiO₂からなる皮膜の成長が起こる。これらのTiの腐食生成物は、アレルギー性や毒性が低いことが知られている。一方、この時ワイヤーはカソードとなって防食されるため、ワイヤーから溶出するアレルギー性の高いNi, CoおよびCrイオンの溶出量は減少する。これらの現象を考慮すると、異種金属接触腐食や金属アレルギーの観点からは、いずれのワイヤーと組合せる場合においても、ステンレス鋼製ブラケットよりもTi製ブラケットを用いるほうが望ましいと結論できる。

結 論

生理食塩水中における矯正用金属製装置の腐食電位の測定から以下のことが明らかとなった。

1. 矯正用ワイヤーでは、ステンレス鋼製ワイヤーの腐食電位が最も貴であり、つづいてCo-Cr-Ni合金製ワイヤー、β-Ti合金製ワイヤー、Ni-Ti合金製ワイヤーの順に腐食電位は卑となる傾向が認められた。
2. ステンレス鋼製のコイルスプリングと撚り加工された構造を有するワイヤー (RESPOND) は、他のステンレス鋼製ワイヤーと比較して、不動態が不安定であり、腐食電位は350mVほど卑な値を示した。これらの装置は、ブラケットと接触するとアノードとなって腐食する。
3. ステンレス鋼製ブラケットの腐食電位は、その構造や接合部の有無によって大きな影響を受ける。接合部を有する2ピースタイプのブラケットは腐食電位が卑であり、ワイヤーと接触するとアノードとなって腐食する。
4. 異種金属接触腐食の観点からは、ワイヤーを防食しアレルギー性の高い金属イオ

ンの溶出量を減少させるTi製ブラケットを各種ワイヤーと組み合わせて使用することが望ましい。

文 献

1. Brantley WA : Orthodontic Materials : Scientific and Clinical Aspects. Thieme, Stuttgart : 77-103, 2001.
2. Bass JK, Fine HF, and Cisneros GJ : Nickel hypersensitivity in the orthodontic patient. Am J Orthod Dentofacial Orthop. **103** : 280-285, 1993.
3. Kerosuo H, Kullaa A, Kerosuo E, Kanerva L, and Hensten-Pettersen A : Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears. Am J Orthod Dentofacial Orthop. **109** : 148-154, 1996.
4. Dunlap CL, Vincent SK, and Barker BF : Allergic reaction to orthodontic wire : report of case. J Am Dent Assoc. **118** : 449-500, 1989.
5. Greppi AL, Smith DC, and Woodside DG : Nickel hypersensitivity reactions in orthodontic patients. Uni Tor Dent. **J3** : 11-14, 1989.
6. Schuster G, Reichle R, Bauer RR, and Schopf PM : Allergies induced by orthodontic alloys : incidence and impact on treatment. Results of a survey in private orthodontic offices in the Federal State of Hesse, Germany. Orofac Orthop. **65** : 48-59, 2004.
7. Jia W, Beatty MW, Reinhardt RA, Petro TM, Cohen DM, Maze CR, Strom EA, and Hoffman M : Nickel release from orthodontic arch wires and cellular immune response to various nickel concentrations. J Biomed Mater Res. **48** : 488-495, 1999.
8. Kerosuo H, Moe G, and Kleven E : In vitro release of nickel and chromium from different types of simulated orthodontic appliances. Angle Orthod. **65** : 111-116, 1995.
9. Hildebrand HF, Veeron C, and Martin P : Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions : an overview. Biomaterials **10** : 545-548, 1989.
10. 遠藤一彦, 大野弘機 : 歯科用金属材料の腐食と金属アレルギー, 日本歯技**426** (No.12) : 33-40, 2004.
11. Eliades T, Athanasiou EA : In Vivo Aging of Orthodontic alloys : Implications for corrosion potential, nickel release, and biocompatibility. Angle Orthod. **72** : 222-237, 2002.

12. Platt JA, Guzman A, Zuccari A, Thornburg DW, Rhodes BF, Oshida Y, and Moore BK : Corrosion behavior of 2205duplex stainless steel. *Am J Orthod Dentofacial Orthop.* **112** : 69-79, 1997.
13. Venugopalan R, Lucas LC : Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mater.* **14** : 165-172, 1998.
14. Karov J, Hinberg I : Galvanic corrosion of selected dental alloys. *J Oral Rehab.* **28** : 212-219, 2001.
15. Lim S, Takada Y, Kim K, and Okuno O : Ions released from dental amalgams in contact with titanium. *Dent Mater J.* **22** : 96-110, 2003.
16. West JM (柴田俊夫訳) : 腐食と酸化, 産業図書株式会社 : 37-59, 103-112, 1983.
17. Yonekura Y, Endo K, Iijima M, Ohno H, and Mizoguchi I : In vitro Corrosion Characteristics of Commercially Available Orthodontic Wires. *Dent Mater J.* **23** : 197-202, 2004.
18. 遠藤一彦, 平野進, 平澤忠 : Ni-Cr合金の耐食性に及ぼす添加Cu元素の影響. *歯科材料・器械* **5** : 301-309, 1986.
19. Iijima M, Endo K, Ohno H, Yonekura Y, and Mizoguchi I : Corrosion behavior and surface structure of orthodontic Ni-Ti alloy wires. *Dent Mater J.* **20** : 103-113, 2001.
20. 伊藤伍郎 : 腐食科学と防食技術, 株式会社コロナ社 : 332-335, 1979.