

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24年 4月 15日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21792087

研究課題名（和文）：低温スパッタリング法を利用した金属アレルギー患者用矯正材料の開発

研究課題名（英文）：Development of orthotic material for metal allergy patient using low temperature sputtering method.

研究代表者

中尾 紀子 (NAKAO NORIKO)

長崎大学・病院・助教

研究者番号：20333578

研究成果の概要（和文）：

低温スパッタリング法はコーティングの成膜厚が薄く、密着性、耐腐食性および審美性にも優れている。またコーティングの際低温であることから金属の性状に影響をあたえないという特徴もある。そこで、本研究では、この低温スパッタリング法を利用して、金属の溶出を防げる、金属アレルギー患者用の矯正用材料の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：

Thickness of coating materials using low temperature sputtering method is thin and excellent also in adhesion, the resistance to corrosion. Moreover, there is a feature of not giving the influence from the low temperature it when coating it to properties of the metal, too. Then, the orthodontic material for metal allergy patient was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・矯正・小児系歯学

キーワード：歯科矯正学

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 矯正歯科領域では、金属性の材料を使用するため、金属アレルギーをもつ患者に対して治療を進めていく上で、金属の溶出が少ない材料で、かつ材料の性状を損なわないものの開発が必要となっている。我々は現在までに、蛍光X線分析装置を用いて矯正用金属材料表面の金属成分の定量分析を行って報告した(中尾紀子, et. al., *Orthod. Waves.* 59(2): 128-137, 2000)。さらに矯正用金属材料をメッキすることでアレルギーとなる

ような金属の溶出を減少させることができることを報告した(Nakao N, et. al., *Orthod. Waves.* 61(6): 478-481, 2002)。

(2) メッキによるコーティングは脱落等の問題、さらに厚みがあるため、ワイヤーの性状が変わるという欠点がありコーティングの手法を検討する必要がある。

## 2. 研究の目的

(1) 低温スパッタリング法 (アンバランスド

マグネトロンスパッタ法) という非常に薄い金属被膜でコーティングができる方法がある。この技術は、非常に高い密着性および耐腐食性を得ることができ、工具、金具用品等に応用されている。また、低温であることから金属の性状に影響をあたえないという特徴もある。

(2)本研究では、この低温スパッタリング法を利用して、金属の溶出を防げる、金属アレルギー患者用の矯正材料の開発を行うことが目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1)低温スパッタリング法でコーティングした金属板・矯正材料の作成

ステンレスおよびニッケルチタン板、矯正歯科で使用される既製のステンレスおよびニッケルチタンワイヤー、ブラケット、バンド等の材料を低温スパッタリング法にてTiNでコーティングした。低温スパッタリング法は、JINSAN ENG Co. LTD. 製のアンバランスマグネトロンスパッタ装置を使用した。

#### (2)サイクリックボルタンメトリによる耐食性の検討

コーティング処理・未処理のステンレスおよびニッケルチタン材料をドータイト(導電性ペースト)で接合させた。その乾燥後、試料金属板を印象材で固定し、表面のみ露出させた。37°Cの0.9%NaCl水溶液中で-0.6Vから+1.0Vの方向で、速度1mV/secで電位を掃引させた(HZ-3000、北斗電工株式会社)。耐食性の評価は動電位分極曲線の解析にて行った。

#### (3)サイクリックボルタンメトリ後の表面観察

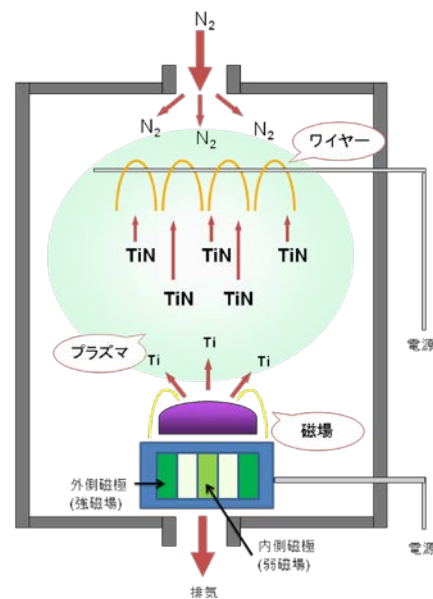
光学顕微鏡にてサイクリックボルタンメトリ後の各種金属表面に孔食の有無を観察した。

#### (4)コーティングしたワイヤーの機能性の評価

コーティングしたワイヤーと未処理のブラケット間および未処理のワイヤーとコーティングしたブラケット間の摩擦測定を行った。摩擦測定には摩擦試験用ジグ、ブラケット固定用ジグを試作し、cross-head speed 10mm/min、movement 5mm、angulation 0° 10°で行った。

#### (5)コーティングした材料の耐食性の試験

コーティング処理・未処理のステンレスおよびニッケルチタン板を37°Cの0.9% NaCl水溶液、1% lactic acidに7日間浸漬し、溶出イオンをICP発光分析装置(ICP-OES)ULTIMA2にて測定した。

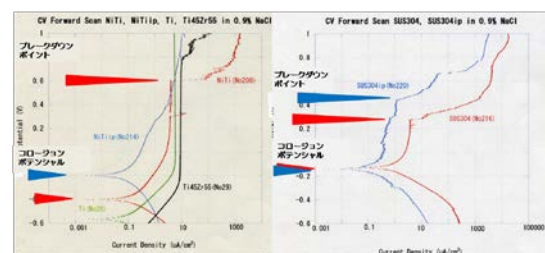


### 4. 研究成果

#### (1)

図1：低温スパッタ装置によるコーティング

高真空にした装置内(図1)へ、反応ガス(N<sub>2</sub>ガス)を注入し磁石による磁場を利用して、被コーティング材(矯正用NiTiおよびステンレスワイヤー等)前面にプラズマを生成した。別のスパッタ源よりTiをとばしてTiNとしてコーティングした。低温スパッタリング法でコーティングした金属板・矯正材料を作成することができた。



#### (2)

図2：サイクリックボルタンメトリによるアノード分極曲線

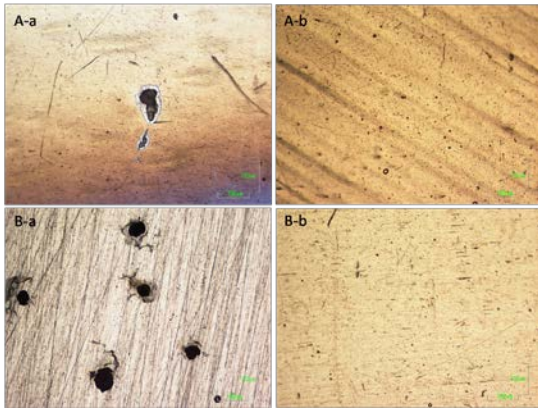
左：コーティング処理(青)未処理(赤)のNiTi板状材料

右：コーティング処理(青)未処理(赤)のステンレス板状材料

耐食性の評価は動電位分極曲線の解析にて行った。サイクリックボルタンメトリによるアノード分極曲線(図2)では自然浸漬電位から電位が上昇すると不動態被膜が生成する。それが成長するにつれ電流密度が減少するた

め、不動態化のピーク(コロージョンポテンシヤル)がみられる。電位が上昇すると不動態被膜が破壊し、電流密度が急上昇(ブレイクダウンポテンシヤル)する過不動態域に入ることを示している。

コーティング処理をしたものと未処理のものではNiTiとステンレスどちらの板状材料でもコーティング処理をした方がブレイクダウンポイントが上昇し、高い耐食性を持っていることがわかった。



(3)

図3：サイクリックボルタンメトリ後の光学顕微鏡による表面観察

A-a：コーティング未処理のNiTi系ワイヤー

A-b：コーティング処理後のNiTi系ワイヤー

B-a：コーティング未処理のステンレスワイヤー

B-b：コーティング処理後のステンレスワイヤー

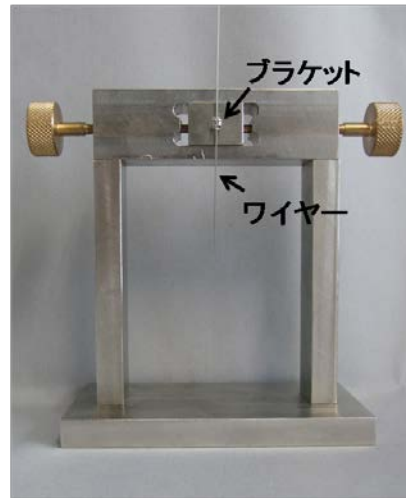
サイクリックボルタンメトリで、試料の電位を上昇させると、不動態皮膜が破壊されて孔食が生じる場合がある。光学顕微鏡にてサイクリックボルタンメトリ後の各種金属表面に孔食の有無を観察した。コーティング処理をしたものは未処理のものより孔食が少ないことがわかった。

以上のことから、低温スパッタリング法でコーティングした矯正材料の耐食性は、未処理のものより優れていることがわかった。



(4)

図4：ブラケット固定用ジグ



ブラケット固定用ジグを試作し、ステンレスブロックにブラケットを固定した。

図5：摩擦試験用ジグ

ブラケットを固定したステンレスブロックを、試作した摩擦試験用ジグに装着し、摩擦測定を行った。

金属材料本来の機能性の維持を判定するために、コーティングしたワイヤーと未処理のブラケット間および未処理のワイヤーとコーティングしたブラケット間の摩擦測定を行った。測定時にはワイヤーに150gの荷重を加え、cross-head speed 10mm/min、movement 5mm、angulation 0° 10°で行った。

0° と 10° では 10° の方が摩擦力が増大し、臨床で起こりうる角度の範囲での摩擦測定が可能となった。

また、矯正材料の形状により安定した計測のためには、装置に工夫が必要であることがわかった。



(5)

図6：ICP 発光分析装置 (ICP-OES) ULTIMA2

コーティングした材料の耐食性の試験

コーティング処理・未処理のステンレスおよびニッケルチタン材料を 37°C の 0.9% NaCl 水溶液、1% lactic acid に 7 日間浸漬し、溶出イオンを ICP 発光分析装置 (ICP-OES)ULTIMA2 (図 6) にて測定した。コーティング処理をしたものと未処理のものでは溶出イオンの量に違いがあり、コーティングの成膜厚が影響することがわかった。

低温スパッタリング法はコーティングの成膜厚が薄く、密着性、耐腐食性および審美性にも優れている。またコーティングの際、低温であることから金属の性状に影響をあたえないという特徴もある。そこで、本研究では、この低温スパッタリング法 (アンバランスドマグネットスパッタ法) を利用して、金属の溶出を防げる、金属アレルギー患者用の矯正用材料の開発を行った。

今後、ワイヤーだけではなく矯正の金属材料にこの手法を応用し、機械的性質を検討していく。低温スパッタリング法の矯正材料への応用が可能であれば、他の歯科材料でも応用可能であることが示唆され、矯正臨床のみならず歯科界全体の発展に寄与するだろうと考えている。また、口腔内で使用する装置にコーティングするため、コーティングの色は、金属色ではなく歯に近く目立ちにくい色が望まれ、審美性に優れた色の検討も必要である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 中尾紀子、細矢由美子：ブラケットの色と歯列、どのブラケットが好ましい？、第 17 回日本歯科色彩学会総会・学術大会、平成 21 年 7 月 26 日、新潟市民プラザ (新潟県)
- ② 中尾紀子、細矢由美子：ブラケットの色と歯列、どのブラケットが好ましい？ (第 2 報)、第 18 回日本歯科色彩学会総会・学術大会、平成 22 年 7 月 24 日、東京医科歯科大学 (東京都)
- ③ 北浦英樹、中尾紀子、藤田剛史、白石孝信、吉田教明、山本照子：イオンプレーティング法による矯正用金属コーティングの耐食性に関する検討、第 69 回日本矯正歯科学会大会・第 3 回日韓ジョイントミーティング、平成 22 年 9 月 28-29 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

④ 丸山陽市、中尾紀子、吉田教明：データウェアハウスによる電子カルテ 2 次利用での矯正診療記録の標準化、第 69 回日本矯正歯科学会大会・第 3 回日韓ジョイントミーティング、平成 22 年 9 月 28-29 日、パシフィコ横浜 (神奈川県)

⑤ 中尾紀子、渡邊悦子、松永淳子、白石孝信、渡邊郁哉、吉田教明：Nd:YAG レーザー照射条件がステンレス・コバルトクロムワイヤーの溶接強度に及ぼす影響、第 70 回日本矯正歯科学会大会 & 第 4 回国際会議、2011 年 10 月 18-20 日、名古屋国際会議場 (愛知県)

⑥ 渡邊悦子、中尾紀子、松永淳子、吉田教明、白石孝信、渡邊郁哉：レーザー溶接による各種合金ワイヤーの引張強度、第 70 回日本矯正歯科学会大会 & 第 4 回国際会議、2011 年 10 月 18-20 日、名古屋国際会議場 (愛知県)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：低温スパッタリングによる TiN 膜形成をする矯正歯科用材料

発明者：北浦英樹、中尾紀子、古賀義之、吉田教明、白石孝信、藤田剛史、杉浦秀勝、渡部俊吾

権利者：長崎大学

種類：特許

番号：特願 2007-182103

出願年月日：2007 年 7 月 11 日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾 紀子 (NAKAO NORIKO)

長崎大学・病院・助教

研究者番号：20333578