

原 著

口腔内環境に適した超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーの開発

大坪 邦彦

東京医科歯科大学歯学部歯科矯正学第一講座

Kunihiko OTSUBO

The First Department of Orthodontics, Faculty of Dentistry, Tokyo Medical and Dental University

キーワード：Ti-Ni 合金, 超弾性, 応力ヒステリシス, マルテンサイト変態, 熱処理

著者は、前報において、口腔内環境として、口腔内温度、歯の変位を設定し、その口腔内環境の変化に対する、超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーの荷重の変化について検討した。その結果、口腔内環境における本合金ワイヤーの荷重は、温度上昇により高い値をとり、ワイヤーのたわみを、歯の変位の相当量戻すことにより低い値をとることが示された。こうした荷重変化を小さくするためには、荷重変化と最も関係があるとされるそのワイヤーの応力ヒステリシスを小さくすることが有効であると結論した。そこで本実験では、応力ヒステリシスを小さくするための条件を検討し、合わせて口腔内環境に適した矯正用ワイヤーを開発することを目的として行った。その結果、以下の知見が得られた。

1. 二段階の熱処理を行うことによって、応力ヒステリシスを小さくすることが可能となった。特に、600°C 5 分間、280°C 180 分間の二段階熱処理を行った超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーは、現在汎用されている超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーに比較して、応力ヒステリシスが約 80~86% に小さくなった。

2. 上記の条件の二段階熱処理を行ったワイヤーは、現在汎用されている超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーに比較して、口腔内環境の変化に対する荷重変化の範囲が約 30% 以内と非常に小さくなった。

以上のことから、この二段階熱処理を行ったワイヤーは、口腔内環境の変化に対しても、良好な超弾性特性を有し、この環境に適したワイヤーであることが確認された。

(日矯歯誌 53(6) : 641~650, 1994)

Development of the Super-elastic Ti-Ni alloy wire appropriate to the oral environment

Recently Ti-Ni alloy wire has been applied in many fields because of its many special properties, i. e. : shape memory effect, super-elasticity and spring-back property. In my previous paper, oral temperature changes and tooth displacement were instituted as the oral environmental conditions, and the change of the load of super-elastic Ti-Ni alloy wires was investigated in these oral environmental conditions. As a result, the load of the super-elastic Ti-Ni alloy wires increased as the temperature changed (37→60→37°C) and gradually decreased during the returning deflection. In order to solve this problem a method to decrease the stress hysteresis of super-elastic Ti-Ni alloy wire was required. The purposes of this study are to examine a method of decreasing the stress hysteresis and to develop an orthodontic wire which has desirable properties in the oral environment. And results were as follows.

1. A two step heat treatment method (600°C for 5 min. and 280°C for 180 min.) can decrease the stress hysteresis.

2. The load of the wire made by this method returned to close to its original load (after a temperature change of 37→60→37°C) and the super-elasticity of the wire was not compromised.

It was concluded that the wire made by this two step heat treatment has desirable properties in the oral environment.

(J. Jpn. Orthod. Soc. 53(6) : 641~650, 1994)

緒 言

超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーは、形状記憶特性、超弾性特性、防振特性といったこれまでの金属材料にはみられない特性を示すことで注目され、多方面でこれに関する研究が進められてきている。歯科矯正学の分野においても、早くから超弾性特性に着目して、多くの研究¹⁻¹⁰⁾が行われてきた。しかしながら、その特性に対して、純材料学的には、検討されてきたが、ワイヤーが活用される臨床の場を十分に考慮した検討は、尠なかったところ、いまだみあたらない。

この点に関して著者は、口腔内環境に対して本合金ワイヤーの特性が、いかなる状態を呈するかについての検討を行った^{11,12)}。すなわち、口腔内環境として、食物摂取などによる口腔内温度の変化と、咬合時や矯正治療時にみられる歯の変位を設定し、それらの環境変化に対する Ti-Ni 合金ワイヤーの荷重変化について検討した。その結果、この環境下における本合金ワイヤーの荷重は、そのワイヤーのもつ応力ヒステリシスと関係して、温度上昇により高い値をとり、またワイヤーのたわみを歯の変位の相当量戻すことにより、徐々に低い値に下がってくるのが判明した。言い換えれば、通常用いられている超弾性型角型ワイヤーは、超弾性領域の荷重が低いものほど、その応力ヒステリシスが大きな傾向があり、治療初期にそのワイヤーを用いた際、口腔内環境の変化に対して、荷重が大きく変化し、時として予想以上の大きな矯正力が歯にかかってくるのが推察された。したがって著者は、こうした口腔内環境下におけるワイヤーの荷重変化を可及的に小さくするには、その応力ヒステリシスを小さくすることが必要であると結論した。

さて、超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーの応力ヒステリシスを小さくするためには、最近この合金の変態挙動を変化させることが必要であるといわれ、特に R 相変態を関与させることが有効であると報告されている¹³⁻¹⁵⁾。前報で報告した超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーの変態挙動は、マルテンサイト変態において、中間相としての R 相が出現したが¹²⁾、逆変態時には、はっきりとした中間相は出現しなかった。R 相の出現する変態挙動を得るには、第 3 元素の添加、熱処理の実施等の方法があげられている^{15,16)}。実際、工学分野において、第 3 元素を添加することにより、応力ヒステリシスを小さくする研究が行われている¹⁵⁾が、耐食性、冷間加工性が劣るなどの問題があり、口腔内で使用するにはいまだ至っていない。一方、熱処理に関しては、超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーを、400~550°C の中温領域での範囲で、一段階に熱処理をした報告が数多くみられる¹⁻⁹⁾が、これらの報告をみる限り、このような熱処理方法では、応力ヒステリシスに対して変化を生じさせることはできなかった。しかし、この点に関して、著

表 1 二段階熱処理条件

一次熱処理条件		→ 組み合わせ	二次熱処理条件	
温度	時間		温度	時間
550°C	5 min.		280°C	30 min.
	10 min.			60 min.
600°C	5 min.			120 min.
600°C	10 min.		180 min.	
	650°C		5 min.	300°C
650°C	10 min.		60 min.	120 min.
		180 min.		

者は以前、矯正の可撤式装置、拡大装置などにこのワイヤーを活用するため、中温領域の範囲でさまざまな二段階で熱処理をする方法を試みた¹⁰⁾。この際、たとえ塑性変形が起こるといわれている 530°C 以上の熱処理を行っても、その後 400°C 前後の熱処理を再度行うことにより、塑性変形を生じない超弾性特性を有するワイヤーに再び戻すことが可能であることを経験した。

そこで今回は、この現象を手がかりとして、応力ヒステリシスを小さくさせるために、二段階熱処理法を採択した。したがって本研究は、最適な二段階熱処理条件と、同条件下で作製されたワイヤーの機械的特性について検討を行うことにより、口腔内環境において荷重変化の少ない理想的な超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーを開発することを目的とした。

材料および方法

1. 材 料

本研究では、0.016×0.022 inch の超弾性型 Ti-Ni 合金角型ワイヤー (500°C10 分間熱処理により直線状に形状付与したワイヤー、古河電気工業社製、東京) を原線として使用した。なお、これは、前報¹²⁾で使用した超弾性 I ワイヤーに相当するものである。

この原線に対して、二段階熱処理をソルトバス (AS-140 硝酸塩系ソルト、理科工業社製、東京) により施した。熱処理後はすべて水冷を行った。二段階熱処理条件は、表 1 に示すように、温度 (550°C, 600°C, 650°C) と時間 (5 分間, 10 分間) を組み合わせた一次熱処理条件の 6 通りに対して、温度 (280°C, 300°C) と時間 (30 分間, 60 分間, 120 分間, 180 分間) を組み合わせた二次熱処理条件の 8 通りを組み合わせ、計 48 通りとした。これらの熱処理ワイヤーを以下の項の実験に用いた。

また比較対象として、前報¹²⁾で使用した超弾性 II ワイヤー (原線に 500°C30 分間一段階熱処理を施したワイヤー)、超弾性 III ワイヤー (Neo Sentalloy-Heavy, トミー、東京: 原線に対して組成を変えたもの) を用

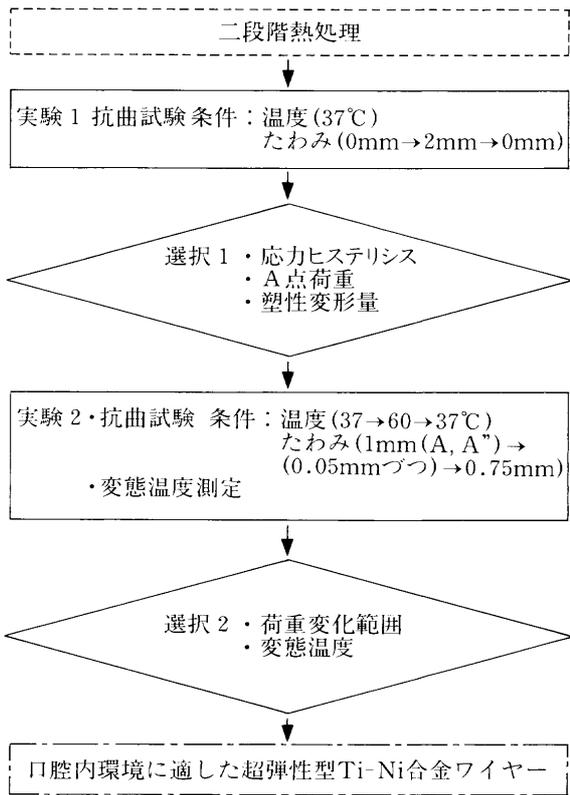


図1 実験方法の手順

いた。

2. 方法

実験方法の手順を図1に示す。

<実験1>抗曲試験 (条件: 温度 37°C, たわみ 0 mm→2 mm→0 mm)

二段階熱処理ワイヤーの特性を調べるために、以下に示す実験を行った。すなわち、前項で定めたそれぞれのワイヤー (原線, 熱処理ワイヤー, 比較対象ワイヤー) を、温度可変式抗曲試験器 (2点支持中央集中荷重試験法) にエッジワイズ方向 (荷重方向がエッジワイズ方向に垂直) にセット^{11,12)}し、37°C下において抗曲試験を行い、応力ヒステリシス、2 mm 変位させて 1 mm 戻した点の荷重 (A点荷重)、2 mm 変位させた場合の塑性変形量について計測した (図2)。試験数は各種ワイヤーとも、それぞれ3本とした。

<選択1>実験1の結果から、矯正用ワイヤーとして優れていると思われるワイヤーを選択した。すなわち、上述の結果から、応力ヒステリシス、A点荷重、塑性変形量を基にして、ワイヤーを選択し、実験2を行うこととした。

<実験2>抗曲試験 (条件: 温度 37 → 60 → 37°C, たわみ 1 mm (A, A') → (0.05 mm ずつ) → 0.75 mm) と変態温度測定

選択されたワイヤーの口腔内環境における特性を調べるために、以下に示す実験を行った。試料数はそれぞれ5本とした。

① 温度変化に対する荷重変化の測定

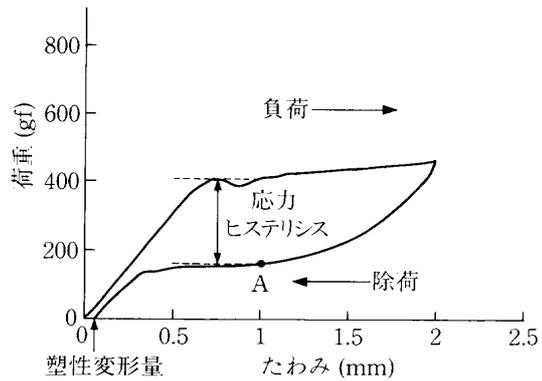


図2 荷重-たわみ曲線上の設定点
 応力ヒステリシス: 1 mm 変位における負荷時と除荷時の荷重の差
 A点: 2 mm 変位させて 1 mm 戻した点
 塑性変形量: 2 mm 変位させた場合の塑性変形量

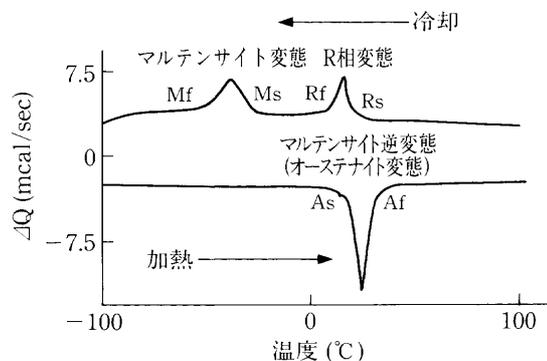


図3 DSC 曲線の説明図

- Rs 点: R相変態開始点
- Rf 点: R相変態終了点
- Ms 点: マルテンサイト変態開始点
- Mf 点: マルテンサイト変態終了点
- As 点: マルテンサイト逆変態 (オーステナイト変態) 開始点
- Af 点: マルテンサイト逆変態 (オーステナイト変態) 終了点

口腔内温度変化を想定して、以下の実験を行った。すなわち、2 mm 変位させて 1 mm 戻した A点において固定し、37 → 60 → 37°Cの温度変化を与え、その際の荷重変化を測定した。60°Cによって上昇した時点 A'点、さらに 37°Cに戻した時点 A''点とした。

② たわみ変化に対する荷重変化の測定

治療途中の歯の変位を想定して、以下の実験を行った。すなわち、A''点荷重において、徐々にワイヤーのたわみを歯の変位の相当量戻した際の荷重変化を、温度可変式抗曲試験機において測定した。戻したたわみ量は、0.25 mm (1 mm 変位から 0.75 mm 変位まで戻す) とし、実験は 0.05 mm ずつ変化させ、計5段階において行ったものである。

③ 変態温度の測定

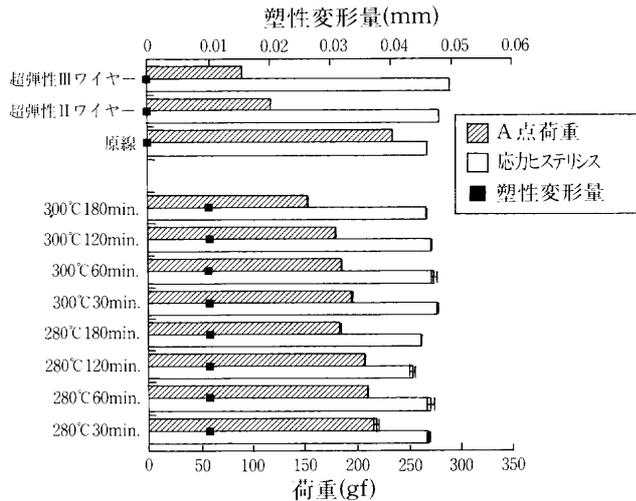


図4 二段階熱処理の結果
(一次熱処理 550°C 5分間の場合)

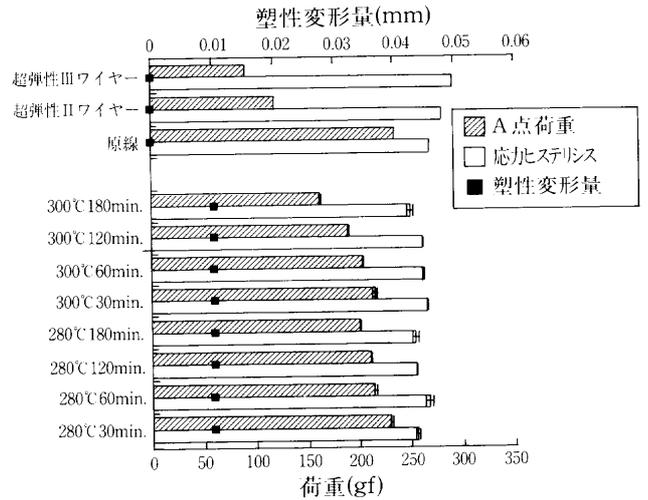


図5 二段階熱処理の結果
(一次熱処理 550°C 10分間の場合)

二段階熱処理による変態挙動への影響を調べるために、示差走査熱量測定法 (Differential scanning calorimetry : DSC) により、各種二段階熱処理ワイヤーの変態温度を測定した (図3)。

<選択2>口腔内環境における荷重変化範囲から、最終的に、この環境下に最も適したワイヤーを選択した。

結 果

<実験1>抗曲試験 (条件: 温度 37°C, たわみ 0 mm→2 mm→0 mm)

図4~9は、それぞれ一次熱処理条件ごとに、二次熱処理条件を変化させた際の、応力ヒステリシス (白の棒グラフ)、A点荷重 (黒の棒グラフ)、2mm変位させた場合の塑性変形量 (黒四角点) を表したグラフである。また比較のために、グラフ上部に、原線、超弾性II, IIIワイヤーの応力ヒステリシス、A点荷重、塑性変形量を示した。

一次熱処理温度 550°Cでは (図4, 5), 二次熱処理時間が長くなるに従って、応力ヒステリシスはわずかに小さくなった。A点荷重は、二次熱処理時間が長くなるに従って低下した。塑性変形量は、どの二次熱処理条件においても 0.01 mm 以下であった。一次熱処理時間は、5分間でも 10分間でも差はあまり認められなかった。以上より、この一次熱処理温度では、最も応力ヒステリシスが小さい条件は、一次熱処理 550°C 5分間、二次熱処理 300°C 180分間であり、その際の応力ヒステリシスは 250 gf, A点荷重は 158 gf, 塑性変形量は 0.01 mm であった。

一次熱処理温度 600°Cでは (図6, 7), 二次熱処理時間が長くなるに従って、応力ヒステリシスは小さくなった。A点荷重も、二次熱処理時間が長くなるに従って低下した。塑性変形量は、二次熱処理時間が長いほ

ど減少した。一次熱処理時間が、10分間と時間が長くなると、塑性変形量が増す傾向が認められた。以上より、この一次熱処理温度では、最も応力ヒステリシスが小さい条件は、一次熱処理 600°C 5分間、二次熱処理 280°C 180分間であり、その際の応力ヒステリシスは 232 gf, A点荷重は 128 gf, 塑性変形量は 0.01 mm であった。またA点荷重が最も小さく、応力ヒステリシスが比較的小さい条件は、一次熱処理 600°C 5分間、二次熱処理 300°C 180分間の熱処理条件であった。その際の応力ヒステリシスは 250 gf, A点荷重は 88 gf, 塑性変形量 0.01 mm であった。

一次熱処理温度 650°Cでは (図8, 9), 二次熱処理時間が長くなるに従って、応力ヒステリシスは小さくなった。A点荷重は、いずれの二次熱処理条件においても低い値を示した。しかし塑性変形量は、550, 600°C 一次熱処理と比較して大きかった。また、この塑性変形量は、一次熱処理時間が長くなると増す傾向が認められた。

すべての条件の熱処理結果において、二次熱処理温度は 280°Cでも、300°Cでも応力ヒステリシスの変化は同じ傾向を示したが、A点荷重においては、280°C熱処理が、300°C熱処理に比べより高くなり、塑性変形量は、280°C熱処理が、300°C熱処理に比べより小さくなる傾向が認められた。

<選択1>実験1の各ワイヤーの応力ヒステリシス、A点荷重、塑性変形量の値から、3組の二段階熱処理を施したワイヤーを選択し、実験2、すなわち、口腔内環境における荷重変化について検討を進めることとした。選択された熱処理条件は以下に記し、それぞれを、熱処理aワイヤー、熱処理bワイヤー、熱処理cワイヤーとした。

- 熱処理aワイヤー: 一次熱処理 (550°C 5分間), 二次熱処理 (300°C 180分間)
- 熱処理bワイヤー: 一次熱処理 (600°C 5分間),

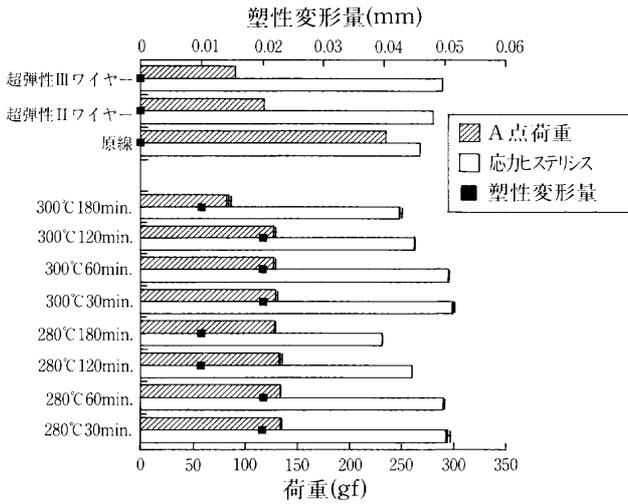


図 6 二段階熱処理の結果
(一次熱処理 600°C 5 分間の場合)

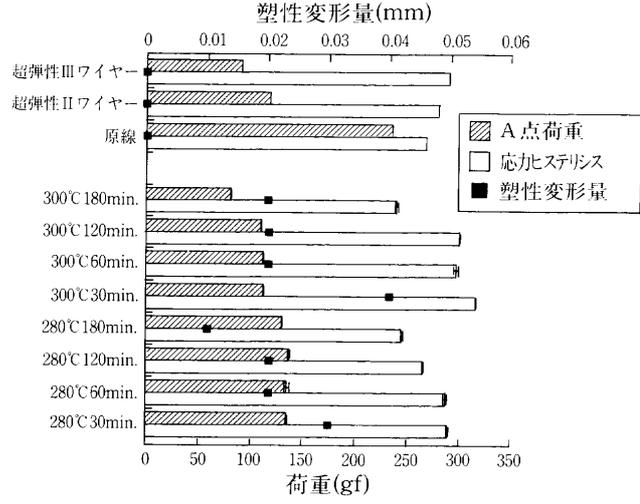


図 7 二段階熱処理の結果
(一次熱処理 600°C 10 分間の場合)

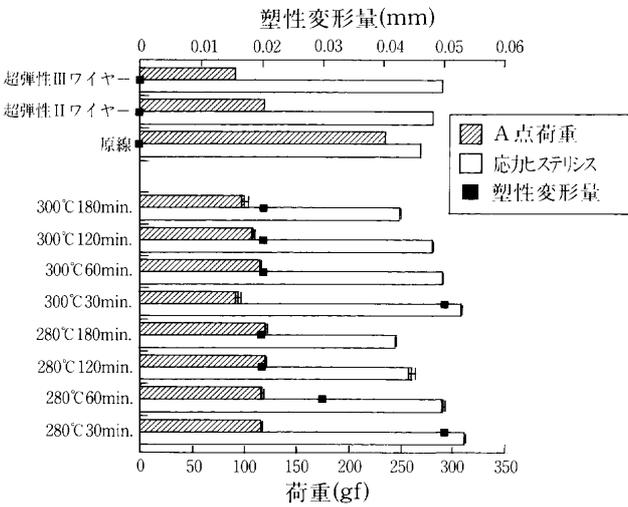


図 8 二段階熱処理の結果
(一次熱処理 650°C 5 分間の場合)

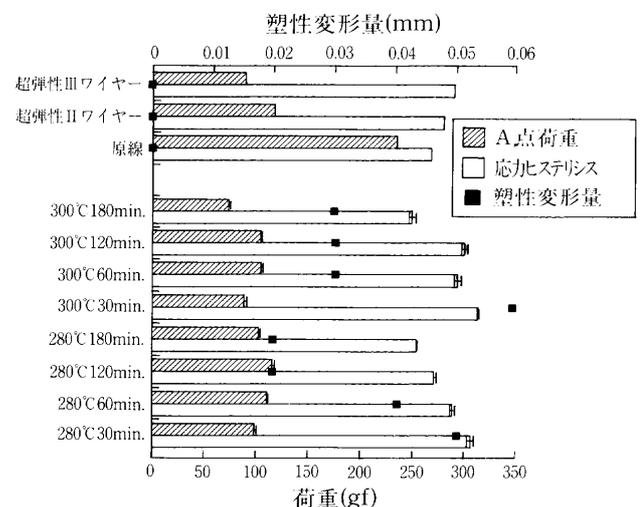


図 9 二段階熱処理の結果
(一次熱処理 650°C 10 分間の場合)

二次熱処理 (280°C 180 分間)

熱処理 c ワイヤー: 一次熱処理 (600°C 5 分間),
二次熱処理 (300°C 180 分間)

<実験 2> 抗曲試験 (条件: 温度 37 → 60 → 37°C,
たわみ 1 mm (A, A'') → (0.05 mm ずつ) → 0.75 mm)
と変態温度測定

① 温度変化に対する荷重変化の所見

図 10~12 は, 選択 1 による 3 組の各ワイヤーを, A 点において固定し, 37 → 60 → 37°C の温度変化を与えた際の荷重変化の状態を示したものである。

熱処理 a ワイヤーの A 点において固定した際の荷重は, 60°C への温度上昇によって上昇し (A' 点), 37°C に戻した場合には, 初期荷重の 148% の値 (A'' 点) をとった (図 10)。これは, このワイヤーの応力ヒステリシスの 30.5% にあたる量上昇した値であり, 原線, 超弾性 II, III ワイヤーの約 50% 上昇した値に比べ, 比較的小さい値であった。

熱処理 b ワイヤーの A 点において固定した際の荷重は, 60°C への温度上昇によって上昇し (A' 点), 37°C に戻した場合には, 初期荷重の 132.5% (A'' 点) の値となり, 非常に A 点に近い値をとった (図 11)。これは, このワイヤーの応力ヒステリシスの 17% にあたる量上昇した値であり, 原線, 超弾性 II, III ワイヤーの約 50% 上昇した値に比べ, 非常に小さい値であった。

熱処理 c ワイヤーの A 点において固定した際の荷重は, 60°C への温度上昇によって上昇し (A' 点), 37°C に戻した場合には, 初期荷重の 201% の値 (A'' 点) をとった (図 12)。これは, このワイヤーの応力ヒステリシスの 34% にあたる量上昇した値であり, 原線, 超弾性 II, III ワイヤーの約 50% 上昇した値に比べ, 比較的小さい値であった。

② たわみ変化に対する荷重変化の所見

図 10~12 の一連の四角点は, 上述の実験の温度変化により初期荷重より上昇した A'' 点において, 0.05 よ

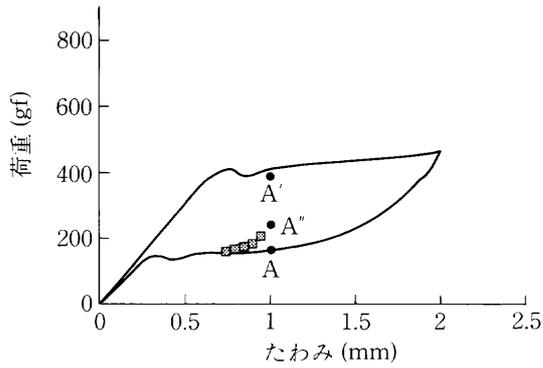


図 10 口腔内環境における荷重変化
(熱処理 a ワイヤーにおいて)

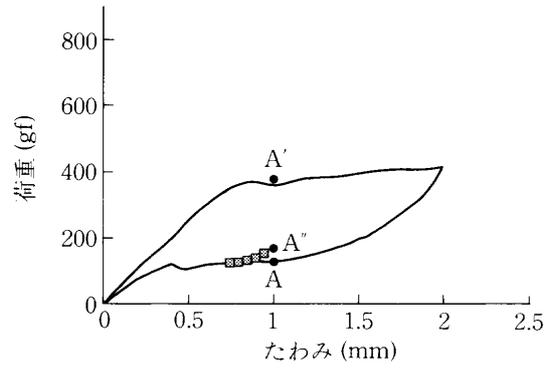


図 11 口腔内環境における荷重変化
(熱処理 b ワイヤーにおいて)

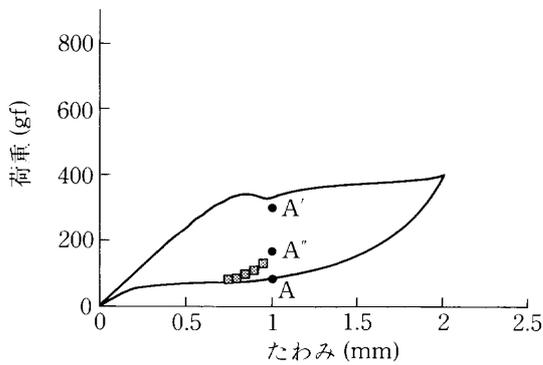


図 12 口腔内環境における荷重変化
(熱処理 c ワイヤーにおいて)

り 0.25 mm までたわみを 0.05 mm ずつ徐々に戻した際 (1 mm 変位から 0.75 mm 変位まで戻す) の、荷重変化を示したものである。

熱処理 a ワイヤーでは、148%上昇した A'' 点荷重が、最初に 0.05 mm たわみを戻すと、129%となり、0.1 mm の戻し量では、114%となった (図 10)。

熱処理 b ワイヤーでは、132.5%上昇した A'' 点荷重が、最初に 0.05 mm たわみを戻すと、120%となり、0.1 mm の戻し量では、109%となった (図 11)。

熱処理 c ワイヤーでは、201%上昇した A' 点荷重が、最初に 0.05 mm たわみを戻すと、155%となり、0.1 mm の戻し量では、131%となった (図 12)。

③ 変態温度所見

図 13 (I) は、それぞれの熱処理ワイヤー a, b, c の示差走査熱量測定法による DSC 曲線であり、図 13 (II) は、原線、超弾性 II, III ワイヤーの DSC 曲線である。

いずれの熱処理ワイヤーも、冷却における発熱反応では、原線、超弾性 II, III ワイヤーと同様、マルテンサイト相への変態に先だって、中間相としての R 相変態が認められ、その R 相変態挙動は、なだらかなカーブを示していた。特に、熱処理 a ワイヤーでは、広い温度範囲で R 相変態が生じており、Rs 点 (R 相変態開始温度) が、Af 点より高い値を示していた。このよう

な冷却時のなだらかな R 相変態挙動は、原線、超弾性 II, III ワイヤーとは異なっていた。

一方、加熱による吸熱反応において、熱処理 a ワイヤーでは、直接オーステナイト相へ逆変態挙動を示し、熱処理 b ワイヤーでは、二段に分かれた逆変態挙動を示し、熱処理 c ワイヤーでは、わずかに二段に分かれた逆変態挙動を示した。各種熱処理ワイヤーの As 点、Af 点は、熱処理 a ワイヤーで 5.9°C, 25.8°C, 熱処理 b ワイヤーで 2.0°C, 41.2°C, 熱処理 c ワイヤーでは、10.3°C, 45.4°C であり、超弾性領域の荷重が大きいワイヤーほど、Af 点は、低い値を示した。熱処理 b ワイヤーでは、二段に分かれた逆変態挙動を示すため、As 点と Af 点との差が 43.2°C と非常に大きい値を示し、熱処理 c ワイヤーにおいてもわずかに二段に分かれた変動挙動を示すため、As 点と Af 点との差が 35.1°C と大きかった。また熱処理 a ワイヤー、熱処理 b ワイヤーの Af 点は、口腔内温度より高い値をとっていた。

考 察

1. 熱処理条件の設定について

超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーの応力ヒステリシスを小さくさせる要因として、R 相変態が知られている¹⁴⁻¹⁸⁾。R 相とは、マルテンサイト変態の途中に現れる中間相であり、菱面体構造を有しており、材料中での析出物や転位の発生により出現する¹⁶⁾。この R 相変態では、マルテンサイト変態同様に、温度および応力に依存して、形状記憶、超弾性の現象が現れる。原線、超弾性 II, III ワイヤーも、マルテンサイト変態においては二段階の変態ピークを示しており、R 相変態の関与が認められたが、逆変態における変態ピークはひとつであり、逆変態には R 相がほとんど関与していないものと考えられた。しかし、前報において、最も応力ヒステリシスが小さかった、原線 (超弾性 I ワイヤー) の変態挙動は、逆変態時にもわずかに二段に分かれた変動挙動を示しており、R 相が関与していると考えられた。この結果より、マルテンサイト変態に R 相変態

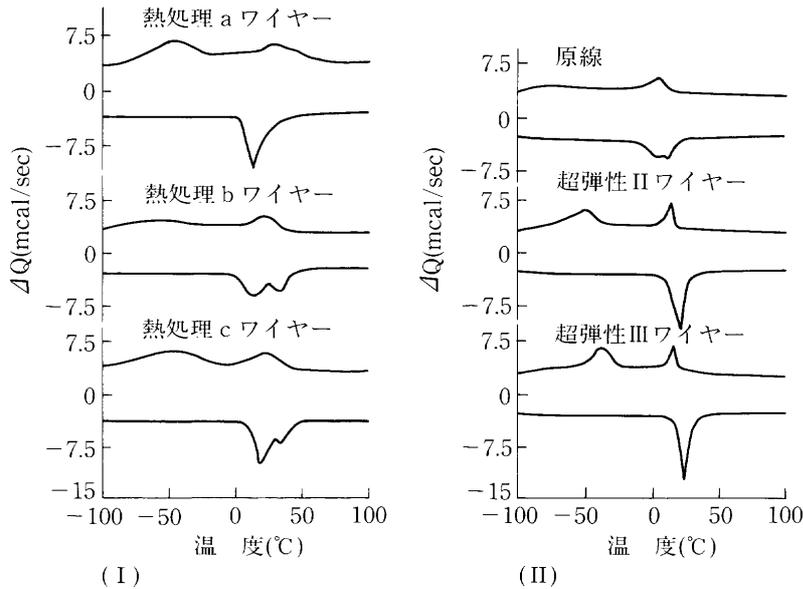


図 13 各種ワイヤーの DSC 曲線

(I) 熱処理ワイヤー (a, b, c)

(II) 原線, 超弾性 II, III ワイヤー

を導入することにより、このワイヤーの応力ヒステリシスを小さくすることが可能であると考えられた。

本研究で使用した合金ワイヤーは、いずれもその原線は市販のものであり、合金組成や製作工程が必ずしも明らかにされてはいない。このため、熱処理を施すことによって、析出現象などの組織的な変化が起こりうるかどうかは定かではない。しかし、析出現象はともかくとして、変態挙動が熱処理過程に強い影響を受けることは十分考えられる。実際に、Ti-Ni 合金では超弾性現象や形状記憶現象の発現が、熱処理によることはよく知られている。著者も、これまでの研究で、中温領域 (400~550°C) の範囲で二段階熱処理の検討を行ってきた¹⁰⁾。そこで本実験では、二段階熱処理を行うことによって、応力ヒステリシスを小さくできるのではないかと考え、予備実験としてさまざまな熱処理を試みた。そして一次熱処理 (高温の熱処理) と、二次熱処理 (低温の熱処理) の温度と時間の組み合わせ方によって、応力ヒステリシスが変化すること、一次熱処理時間が長い場合には、二次熱処理を行っても、塑性変形ひずみが残留すること、二次熱処理温度が 350°C 以上になると、口腔内温度でも形状記憶特性を示すことなどを見いだした。これらのデータを参考に本実験で検討する熱処理条件の範囲を、一次熱処理として 550~650°C の短時間熱処理、二次熱処理として 280~300°C の長時間熱処理を設定し、応力ヒステリシスを小さくする熱処理条件の検討を行った。

2. 実験結果について

従来の研究では、中温熱処理である 400~550°C の範囲での検討が主であり、400°C 以下の熱処理では、超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーの特性はほとんど変化なく、530°C 以上の熱処理では塑性変形が生じ、超弾性特性の

劣化が起こると考えられていた。また応力ヒステリシスに関する熱処理の検討も行われておらず、これらの報告をみる限り、この範囲での熱処理では応力ヒステリシスを小さくすることは不可能であり、これを小さくするには、ワイヤーを細くする以外に方法はないと考えられていた。しかし今回 600°C 前後の高い温度で短時間の一次熱処理を行い、その後 280~300°C の低い温度で長時間熱処理を行うことによって、応力ヒステリシスの小さいワイヤーを得ることができた。特に熱処理 b ワイヤーの応力ヒステリシスは、原線の応力ヒステリシスの 86%、ほとんど同じ超弾性領域における荷重を持つ、超弾性 II, III ワイヤーの応力ヒステリシスの、それぞれ 82%、80% であった。さらに熱処理 b ワイヤーは、温度変化に対して、A 点において固定した際の荷重の変化が、非常に小さかった。図 14 は、熱処理 b ワイヤーと原線の荷重-たわみ曲線を比較したグラフである。口腔内環境で予想される荷重変化を、ハッチングで示した。このように、小さい応力ヒステリシスを有し、温度変化による荷重変化の範囲が小さいにもかかわらず、この熱処理 b ワイヤーの抗曲試験における荷重-たわみ曲線は、良好な超弾性特性を示しており、原線、超弾性 II, III ワイヤーに比べると、今回検討した点すべてにおいて良好な特性を有するものと考えられた。

熱処理 b ワイヤーのこの良好な特性について、DSC の結果から以下に検討してみた。原線、超弾性 II, III ワイヤーに比べ、Af 点が 41.2°C、As 点が 2.0°C と非常に大きな温度範囲でオーステナイトへの逆変態が起こっており、変態挙動は、二段階に分かれていた。この二段に分かれた変態は、R 相変態の関与によるものと思われるが、R 相変態に伴う変態挙動は、非常に複

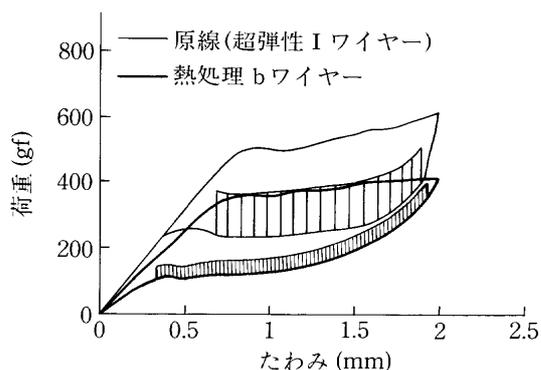


図 14 原線と熱処理 b ワイヤの荷重-たわみ曲線

ハッチングで示した範囲は、口腔内環境で予想される荷重変化

雑であり、応力-ひずみ-温度の関係式は現在のところほとんど解明されていないのが現状である¹⁷⁾。特に、オーステナイトへの逆変態時の R 相の影響については、報告はなく、厳密にはこの二段階に分かれたピークのひとつを R 相変態とってよいかどうかも定かではない。いずれにせよ、この熱処理 b ワイヤで、応力ヒステリシスが小さくなっていることは、この明確に分離したふたつの変態挙動と何らかの関係があることが強く示唆された。また、逆変態の開始点と終了点との温度幅の広いことが、温度による荷重への影響が小さくなることに関連しているものとも考えられた。一方、 A_f 点が 41.2°C と高いことより、口腔内温度では形状記憶合金となって、見かけ上の塑性変形を示すことが考えられるが、この A_f 点には R 相が関与しているため、口腔内温度においても、塑性変形量の小さい特性を示すものと考えられる。このことは、図 11 の負荷過程と除荷過程で荷重とたわみが比例関係にある部分の傾きが一致しないことにも現れており、このことから R 相変態の存在が示唆されよう。

一方、熱処理 a ワイヤでは、オーステナイトへの逆変態挙動は、一段階であり、応力ヒステリシスも、熱処理 b ワイヤに比較してやや大きな値を示した。しかし、冷却時の R 相への変態挙動は、なだらかに広い温度範囲で変態が起こっており、そのピークの高さも減少していた。このため、R 相変態開始温度 (R_s 点) が、 A_f 点より高い値を示していた。これは、原線、超弾性 II, III ワイヤ、熱処理 b, c ワイヤとは異なっており、R 相変態時に他の変態が関与している可能性も考えられた。熱処理 c ワイヤでは、熱処理 b ワイヤほど顕著ではないが、大きな温度範囲でオーステナイトへの逆変態が起こっており、オーステナイトへの逆変態挙動も、わずかに二段階に分かれていた。このため、応力ヒステリシスは、熱処理 b ワイヤに比べ大きい値を示したものと考えられた。熱処理 a, c ワイヤとともに、口腔内環境における荷重変化は、R 相変態の関与が少ないため、熱処理 b ワイヤに比較

して大きかった。

最近、小さい応力ヒステリシスを有する材料として、 $\text{Ti}_{50}\text{-Ni}_{50-x}\text{-Cu}_x$ 合金の研究^{19~20)}が進められている。Cu を 10% 含むこの合金の応力ヒステリシスは、Cu を含まない超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤのその約 50% 程度であるといわれている。しかし、銅が入ることにより冷間加工性が悪くなること、耐食性が悪いこと等まだ問題がある。本実験の二段階熱処理によるワイヤは、組成が原線、超弾性 II ワイヤと全く同じであるため、冷間加工性、耐食性には全く問題がないものと思われる。藤田らの Ni 溶出試験の結果²¹⁾から、Ti-Ni 合金からの Ni の溶出量は、ステンレス鋼の 10% 程度と、非常に優れた特性をもつことが確認されている。

今回のように二段階熱処理によって応力ヒステリシスを小さくする報告はこれまでになく、二段階熱処理によって、R 相変態を導入し応力ヒステリシスを小さくしたことの直接的な原因が、一次熱処理、二次熱処理のどの条件にあるのか、析出物の発生によるものなのか、転位が関与しているのか等については、本研究の範囲では明らかではない。この良好な特性をもった二段階熱処理ワイヤを矯正臨床の場に活用していくことを考えると、一次熱処理温度が高温であること、二次熱処理時間が長いことなどから、今後、繰り返し特性や疲労特性等を検討していく必要があると考えられる。

3. 臨床的考察

超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤは、歯に特続的な力を与えることのできる理想的な材料として、矯正臨床に広く応用されてきている。しかし、矯正治療中に口腔内で温度上昇が起こると、元の温度に戻っても、本合金ワイヤの荷重は、初期荷重よりも高い値を示してしまう。また、本研究では問題にしなかったが、口腔内で温度の低下が起こり、その後元の温度に戻っても、本合金ワイヤの荷重は、初期荷重より上昇してしまう¹¹⁾。従って、超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤの応力誘起変態の逆変態過程での荷重 (超弾性領域での荷重) は、従来考えられていたものより大きく、すなわち歯周組織にも強い力が加わっているものと考えられる。この問題に対して、今回二段階熱処理を行うことにより、従来の超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤに比較して、応力ヒステリシスを 80~86% に小さくし、かつ口腔内環境における荷重変化の範囲を、約 30% に小さくすることが可能となった。

そこで、この熱処理 b ワイヤ (0.016×0.022 inch) と、一般のレベリング過程を想定したワイヤ使用上の一般的な組み合わせ ($\phi 0.175$ inch のレスポンドワイヤ → $\phi 0.014$ inch のコバルトクロム合金ワイヤ → $\phi 0.016$ inch コバルトクロム合金ワイヤ) と、加工硬化型 Ti-Ni 合金ワイヤ (0.016×0.022 inch, Nitinol, 3M ユニテック, 東京) の矯正力について、

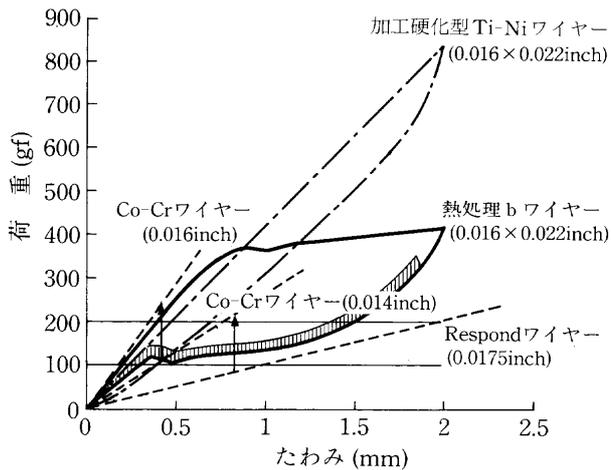


図 15 各種矯正用ワイヤー

実線：熱処理 b ワイヤー (0.016×0.022 inch)
ハッチングで示した範囲は、口腔内環境で予想される荷重変化
点線：レスポンドワイヤー (φ0.0175 inch) → コバルトクロム合金ワイヤー (φ0.014 inch) → コバルトクロム合金ワイヤー (φ0.016 inch)
一点鎖線：加工硬化型 Ti-Ni 合金ワイヤー (0.016×0.022 inch)

口腔内環境の変化を考慮して検討した。図 15 は、2.0 mm 不正位にある歯を、レベリングすることを想定した際の、それぞれのワイヤーの荷重-たわみ曲線である。熱処理 b ワイヤーの荷重-たわみ曲線を実線で表し、レベリングにおいて一般的に使用されると考えられるワイヤーの荷重-たわみ曲線を点線で表し、加工硬化型 Ti-Ni 合金ワイヤーの荷重-たわみ曲線を一点鎖線で表した。一般のレベリング (図の点線) においては、材質が、コバルトクロム合金、ステンレススチールであるため、温度による荷重の変化は全くなく、また大きな変位を示す部位においては、塑性変形を起こすため、非常に強い力が発揮されることは少ないものと考えられる。しかし、これらの金属は、弾性変形を示すため、少なくとも治療初期には剛性の低いワイヤーを使用し、治療が進むに従って、より剛性の高いワイヤーに換えていく必要があると考えられる。また、このレベリングは、丸型ワイヤーを使用しており、歯の移動様式は傾斜移動である。このため、歯根膜の一部では、非常に強い力が働いているものと考えられる。プロフィット²²⁾は、初期のレベリングの段階では、歯根を移動するよりも、歯根を傾斜させるほうがよく、丸型ワイヤーの使用が望ましいと述べている。しかし、丸型ワイヤーを用いたレベリングの場合、力の抵抗中心を考慮すると、歯根尖は歯冠の移動方向とは逆に移動することになり、最終的な歯軸の改善に際し、歯根尖の移動量は大きくなり、すなわち jiggling を起こすことが考えられる。本実験において、超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーのサイズは、0.016×0.022 inch を選択したが、これは、最近ストレートワイヤーアプライアンス

を用いた矯正臨床において、小白歯の舌側転位や、上顎側切歯の舌側転位を、角型ワイヤーによって、効率よくトルクを効かせながらレベリングするケースが増えていることによるものである。熱処理 b ワイヤーは、角型ワイヤーであるため、歯の移動様式は歯体移動に近い。温度による荷重変化の範囲が、図 14, 15 のグラフにハッチングで示した範囲と、今までの超弾性型 Ti-Ni 合金ワイヤーに比較して非常に小さいため、このワイヤーは、口腔内環境において、比較的一定の荷重を得ることができ、より理想的な 3 次元的な歯の移動が行うことができるものと考えられる。一方、加工硬化型 Ti-Ni 合金角型ワイヤーは、ほとんど塑性変形を起こさず、さらには温度変化による荷重の影響も少ないため、一面的には優秀なワイヤーと考えられる。しかし、変位の大きな部位では、優れたスプリングバック特性により非常に大きな荷重が働いてしまうこと、歯の移動にともなう荷重の減少が大きいことなどの欠点がある。このグラフから考えられる。

Optimum force に関しては、Schwartz²³⁾ が、毛細血管の血圧である 20~26 gf/cm² が望ましいと、最初に報告して以来さまざまな研究がなされてきた。しかし、どの程度の力が、理想的なものであるかについては、いまだ十分な解答は得られていない。野田らは、矯正用ワイヤーの摩擦特性について検討し、歯根表面における圧力値は、摩擦とモーメントを考えると、実際に歯冠にかかる力の 1/2~1/4 になると報告している²⁴⁾。歯根膜表面積は、個々の症例、個々の歯により異なるため、レベリングに際してワイヤーに要求される力は異なってくると考えられる。このため、時として、熱処理 b ワイヤーより超弾性領域の荷重が高い 550°C 5 分間-300°C 180 分間熱処理ワイヤー (熱処理 a ワイヤー)、超弾性領域の荷重が低い 600°C 5 分間-300°C 180 分間熱処理ワイヤー (熱処理 c ワイヤー)、を使用することが望ましい場合も考えられよう。

本実験で作製した二段階熱処理ワイヤーは、応力ヒステリシスは小さいが、結紮した直後の力、すなわち逆変態開始の荷重は、依然応力ヒステリシスが存在するため、やや大きい。歯の変位、ブラケットの遊びなどによって、この結紮直後の荷重が軽減されるとは考えられるものの、この応力ヒステリシスは 0 に近づくことが理想であり、今後合金の組成などについても検討し、本研究をさらに、発展させる必要があると考えられる。

以上より、600°C 5 分間-280°C 180 分間の二段階熱処理を施した超弾性型 Ti-Ni 合金角型ワイヤーは、応力ヒステリシスが小さく、さらには、口腔内環境における荷重変化の範囲が非常に小さいことが判明した。今後、治療の初期から、本二段階熱処理角型ワイヤーを用いることによって、口腔内環境の変化による影響を受けにくい持続的な矯正力が得られ、歯根を含めた歯

の三次元的な制御が一段と可能になるものと推察される。

稿を終えるに臨み、終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜りました、東京医科歯科大学歯学部歯科矯正学第一講座相馬邦道教授ならびに医用器材研究所金属材料部門浜中人士教授に深甚なる謝意を捧げます。あわせて数々のご教示、ご助言をいただいた医用研同部門米山隆之助教授、矯正学同講座岡本安生講師、古河電気工業堀川宏氏に深謝いたします。また、技術上の援助を賜った医用研同部門、土居寿先生、小林郁夫先生に感謝の意を捧げます。さらに、本研究に種々のご協力とご援助をいただきました矯正学同講座、ならびに医用研同部門の諸先生に対して心からお礼を申し上げます。

なお、本論文の一部は第21回日本歯科理工学会(1993年4月、広島)において発表した。

文 献

- 1) 渡辺勝久：新しい超弾性 NiTi ワイヤーの研究—第1報 引張および曲げ試験—, 歯理工誌 23(61) : 47-57, 1982.
- 2) 大浦好章：超弾性型ニッケルチタン合金線の歯科矯正学的研究—第1報 線材の機械的性質について—, 日矯歯誌 43(1) : 71-80, 1984.
- 3) 浜中人士, 米山隆之, 土居 寿, 他：超弾性型 Ni-Ti 合金ワイヤーの機械的性質と相変態について—第1報 超弾性と相変態の関係—, 歯材器 8(2) : 207-215, 1989.
- 4) 浜中人士, 米山隆之, 土居 寿, 他：超弾性型 Ni-Ti 合金ワイヤーの機械的性質と相変態について—第2報 熱処理による性質の変化—, 歯材器 8(2) : 216-223, 1989.
- 5) Yoneyama, T., Doi, H., Hamanaka, H., *et al.* : Super-elasticity and thermal behavior of NiTi alloy orthodontic arch wires, Dent Mater J 11(1) : 1-10, 1992.
- 6) 大浦好章：超弾性型ニッケルチタン合金線の歯科矯正学的研究—第2報 直接通電法における形状付与及び荷重レベルのコントロールについて—, 日矯歯誌 47(1) : 92-104, 1988.
- 7) 岡本安生：超弾性型 NiTi 合金角型ワイヤーの歯科矯正学的研究—第1報 機械的特性について—, 口病誌 54(1) : 57-67, 1987.
- 8) 岡本安生：超弾性型 NiTi 合金角型ワイヤーの歯科矯正学的研究—第2報 超弾性発現領域における荷重の可逆的コントロールについて—, 口病誌 55(1) : 5-14, 1988.
- 9) Okamoto, Y., Hamanaka, H., Miura, F., *et al.* : Reversible changes in yield stress and transformation temperature of a NiTi alloy by alternate heat treatments, Scripta Met 22 : 517-520, 1988.
- 10) 大坪邦彦：超弾性型 Ni-Ti 合金線の可撤式矯正装置への応用—熱処理条件の検討—, 歯材器 10(3) : 376-383, 1991.
- 11) 大坪邦彦, 米山隆之, 浜中人士, 他：与ひずみ下における超弾性型 Ni-Ti 合金ワイヤーの温度による荷重変化, 歯材器 14(4) : 521-527, 1993.
- 12) 大坪邦彦：口腔内環境を想定した Ti-Ni 合金ワイヤーの荷重変化, 日矯歯誌 53(5) : 555-561, 1994.
- 13) 舟久保熙康編：形状記憶合金, 東京, 1984, 産業図書, 34-40.
- 14) Todoroki, T. and Tamura, H. : Effect of Heat Treatment after Cold Working on the Phase Transformation in TiNi Alloy. Metall Trans 28(2) : 83-94, 1987.
- 15) 宮崎修一：形状記憶合金の研究と応用の動向, 特集—構造用金属間化合物—/金属 : 88-95, 1992.
- 16) 根岸 朗：形状記憶合金のお話, 東京, 1989, 日本規格協会, 59-61.
- 17) 沢田隆之, 戸伏壽昭, 木村君男, 他：TiNi 形状記憶合金の R 相変態に関する応力-ひずみ-温度関係 (形状記憶熱処理温度の影響), 日本機械学会論文集 (A 編) 58(553) : 166-172, 1992.
- 18) Miyazaki, S. and Otsuka, K. : Deformation and transition behavior associated with the R-phase in NiTi alloys, Metall Trans 17A(1) : 53-63, 1986.
- 19) T-H. Nam, Saburi, T. and Nenno, S. : Materials Trans. JIM, 31 : 959, 1990.
- 20) Miyazaki, S., Shiota, I., Otsuka, K., *et al.* : Proc. MRS Inter. Meeting on Advanced Materials 9 : 153, 1989.
- 21) 藤田直也, 佐藤幸弘, 浦谷文博, 他：大阪府立工業技術研究所報告 86 : 320, 1985.
- 22) William, R. Proffit : Contemporary Orthodontics, Second Edition, St Louis, 1992, Mosby Year Book, 471-472.
- 23) Schwartz, A. W. : Mathematische Überprüfung des Verhaltens belasteter Zähne, Z stomatol 27 : 398, 1929.
- 24) 野田隆夫, 相馬邦道：矯正用ワイヤーの摩擦特性—結紮線, ブラケットとの摩擦—, 日矯歯誌 52(5) : 502-508, 1993.

主 任：相馬邦道 教授 1994年7月11日受付

連絡先：大坪邦彦
東京医科歯科大学歯学部歯科矯正学第一講座
〒113 東京都文京区湯島1-5-45