

薬液を応用した NiTi ファイル破折片の除去に関する研究
－腐食溶解時間の短縮についての検討－

鈴木瑛子

明海大学大学院歯学研究科

歯学専攻

(指導：横瀬 敏志教授)

Study on Removal for Fragments of NiTi-Files Using Chemical Solutions
－Investigations of Reducing time for Corrosion of the Fragments－

Eiko SUZUKI

Meikai University Graduate School of Dentistry

(Mentor : Prof. Satoshi YOKOSE)

抄 録

目的：NiTi ファイルは、超弾性という機械的特性により、根管形成における有効性が報告されているが、根管内的破折が問題とされている。しかし、除去に関する報告は少なく、根管内で破折した NiTi ファイルの除去方法が確立されているとは言い難い。これまで、薬液の応用で NiTi ファイル破折片を腐食させて除去を容易にする方法を確立することを目的とし、薬液の応用により NiTi ファイル破折片を腐食させる基礎的研究を行ってきた。本研究では、2種類の薬液による NiTi ファイル破折片の腐食メカニズムについて分析し、さらなる腐食溶解時間の短縮を目的として、薬液温度の変化、浸漬方法、および2種類の薬液の相互作用が腐食溶解にどのような影響を及ぼすかについて検討した。

材料と方法：NiTi ロータリーファイルとして、ProTaper[®] (Dentsply Maillefer, Switzerland) #25, F2 を使用した。浸漬薬液には、pH4.5 に調製したリン酸酸性 2%(w/v)フッ化ナトリウム溶液（以下、APF）、10%(w/v)次亜塩素酸ナトリウム-19%(w/v)塩化ナトリウム溶液（以下、NCN）、およびコントロールとして脱イオン水を使用した。腐食状態についての分析は、X線マイクロアナライザーによる SEI 撮影、元素マッピング、および定性定量分析により行った。薬液の腐食溶解に及ぼす影響については、

①薬液温度の影響

②薬液への浸漬方法の影響

③2 種類の薬液の相互作用の影響

についてそれぞれ検討した。腐食溶解の評価は、浸漬前と浸漬 3 時間後の重量変化の測定から算出した。さらに形態学的変化について観察を行った。

結果：元素分析の結果、APF では Ti の溶出が、NCN では Ni の溶出が多くみられ、腐食メカニズムが異なることが示された。腐食溶解に及ぼす影響は、薬液温度の上昇に伴い腐食は促進した。間歇的な薬液への浸漬方法は、連続的に浸漬するよりも腐食は促進した。薬液の相互作用では APF に浸漬後 NCN に浸漬させた場合に最も腐食溶解が促進された。

結論：APF と NCN では、腐食状態が異なることが確認された。また、薬液温度の上昇や、薬液への間歇的な浸漬、2 種類の薬液を相互に作用させることは、NiTi ファイル破折片の腐食溶解を促進させる可能性があることを示した。

キーワード：NiTi ファイル，腐食，除去

緒 言

歯内療法処置における偶発症の一つに根管内的器具破折が挙げられる¹⁾。根管内に器具破折片が残留した場合、その後の根管治療の妨げとなり、抜髄根管では歯髓組織の残存、感染根管では感染源の取り残しなどにより、患歯の予後不良等に影響を及ぼすこととなる²⁾。このため従来より、根管内の破折器具を除去するために、破折器具除去器を用いた機械的除去法³⁻⁹⁾、金属の腐食反応を利用した化学的除去法¹⁰⁻¹⁷⁾、レーザー溶接により破折片を把持し除去する方法¹⁸⁾、および歯根尖切除などの外科的療法^{4,19)}が試みられてきた。しかし、機械的な除去法は歯質の削除量が多く、**strip perforation**や根管側壁への穿孔、破折器具の根尖孔からの押し出しといった危険性がある¹⁾。さらに根尖近くの機械的切削は根尖部象牙質のひずみを生じさせる²⁰⁻²²⁾ことで、長期的な咬合負担などによる**micro crack**の誘発が推察される。腐食剤の応用による化学的除去法は生体への侵襲が大きく、強酸の溶液は歯質の溶解や歯周組織への刺激が問題となることも報告¹⁰⁾されている。

NiTi ファイルは、超弾性という機械的特性により、根管形成における有効性が報告^{23,24)}され、広く臨床応用されている。その一方で、ステンレススチール製の手用ファイルに比べると塑性変形が少なく^{23,25)}、使用後のファイル刃部の伸びを肉眼で判定することは難しい。さらに破断にいたるまでの応力は一定の割合で増加するため²⁵⁾、突然破断するなど予測がつきにくく²³⁾、根管内的破折が突然生じることが問題とされている。また、NiTi ファイルは弾性域が大きく、把持しにくいことから、根管

内で NiTi ファイルを破折させた場合、破折片の除去は容易でないことが推察される²³⁾。しかし、除去に関する報告があるものの^{5,17,26-28)}、根管内で破折した NiTi ファイルの除去方法についてはまだ標準化されていない^{5,29)}。

一般に、NiTi 合金は酸化膜（不動態膜）に覆われているため耐食性が良好であるが、ハロゲンイオン存在下など強い還元性環境では被膜が破壊され腐食を起こすことが知られている^{30,31)}。この化学的特性を基に、これまで薬液の応用により NiTi ファイル破折片を腐食させて除去を容易にする方法の確立を目的とし、次亜塩素酸ナトリウムならびにフッ化ナトリウムを含む薬液への浸漬による金属の腐食性について検討を行ってきた。その結果、これらの薬液が、NiTi ファイル破折片に対して腐食作用を有することを重量変化の測定により明らかにした^{32,33)}。さらに、形態学的変化を Secondary Electron Image（以下、SEI とする）および特性 X 線像によって観察を行ったところ、これらの薬液では NiTi ファイルの腐食様相が異なることが確認された^{32,33)}。加えて、薬液を作用させることに伴う根管象牙質への影響も僅かであることが確認された。しかし、これまでの研究では 24 時間という長時間における薬液の効果を検討したもので、臨床応用には実用性が難しいと考えられる。

本研究は、NiTi ファイル破折片の腐食溶解時間の短縮を目的として、薬液温度の変化、間歇的な薬液の使用、および 2 種類の薬液の相互作用が腐食溶解にどのような影響を及ぼすかについて検討した。また、次亜塩素酸ナトリウムならびにフッ化ナトリウムを含む薬液に浸漬した破折片の分析から腐食メカニズムについて考察した。

材料および方法

1. 材料

1) NiTi ファイル

NiTi ロータリーファイルとして、ProTaper[®] (Dentsply Maillefer, Switzerland) #25, F2 を使用した。各ファイルは、それぞれ先端から 5.0mm の部位をバイスで固定し、回転して破断させ、試料とした (Fig.1)。

2) 薬液

浸漬薬液には、以下のものを調製し、1 試料あたり 3.0ml を用いた。

(1) pH4.5 に調製したリン酸酸性 2%(w/v)フッ化ナトリウム溶液(以下 APF とする)

フッ化ナトリウム (試薬特級, 和光純薬工業) の 2%(w/v)水溶液を調製したものに、正リン酸 (試薬特級, 和光純薬工業) を加えて pH4.5(± 0.05)に調製した。

(2) 10%(w/v)次亜塩素酸ナトリウム・ 19%(w/v)塩化ナトリウム溶液 (以下 NCN とする)

10%次亜塩素酸ナトリウム (ネオクリーナー, ネオ製薬工業) に塩化ナトリウム (試薬特級, 和光純薬工業) を加えて調製した。

(3) 対照群 (以下 Cont とする)

脱イオン水を対照群として使用した。

2. 方法

1) 薬液温度が腐食溶解に及ぼす影響

NiTi ファイルの試料 60 本を用い, APF, NCN, Cont の 3 群に各 20 本ずつ分け, 浸漬前の試料の重量を室温中で電子天秤 (Sartorius-1773, Germany, 秤量感度 0.1mg) にて計量した後, 試料の先端部をプラスチック棒断面に差し込み, ポリスチレン製スクリー管瓶の蓋の中央部に固定した (Fig.1). 試料は破断面が瓶底から 5.0mm の位置になるよう垂直に設定した. 各群の試料は 10 本ずつに分け, 37°C (37°C群) および 60°C (60°C群) の恒温槽中で 2 時間保存した後, ポリスチレン製スクリー管瓶中に, 37°C群には 37°Cの恒温槽中で保存した薬液を, 60°C群には 60°Cの恒温槽中で保存した薬液を, それぞれ 3.0ml 注入し, 試料の破断面から 2.5mm の部位までを浸漬させ, 37°Cの恒温槽中で 3 時間保存した (Fig.1). 3 時間後に試料を取り出し, 10.0ml の脱イオン水の入った試験管に試料を移し, 試験管ミキサー (NS-80, 井内盛栄堂) で 10 秒間洗浄後, 乾燥させて電子天秤により重量を計量し, 浸漬前の試料の重量に対する重量変化 (%) を算出した. 統計処理は, Unpaired Student's t-test 法により検定を行った. また, 形態学的変化の観察を走査電子顕微鏡 (JSM-6360LV, JEOL) により SEI を撮影して観察した.

2) 薬液への浸漬方法が腐食溶解に及ぼす影響

NiTi ファイルの試料 60 本を用い, APF, NCN, Cont の 3 群に分けた後, 浸漬方法によりそれぞれの群を連続法と間歇法の 2 群に 10 本ずつ分けた. 各薬液は, 60°C の恒温槽で 2 時間保存した後, ポリスチレン製スクリー管瓶中に各薬液を 3.0ml

注入し、試料の破断面から 2.5mm の部位までを浸漬させ、37°Cの恒温槽中で保存した。連続法は、薬液交換をせずに 37°Cの恒温槽中で 3 時間試料を浸漬させた。また、間歇法は、15 分間薬液に浸漬させた後に薬液のみを廃棄し、試料は洗浄せずに 3 分間の間隔を空け、再度 60°Cの恒温槽中で保存していた薬液 3.0ml に浸漬させ、計 3 時間薬液に浸漬するように設定した。各試料は 3 時間薬液に浸漬した後に取り出し、10.0ml の脱イオン水の入った試験管に試料を移し、試験管ミキサーで 10 秒間洗浄後、乾燥させて電子天秤により重量を計量した。その後、浸漬前の試料の重量に対する重量変化を算出し統計処理を行った。また、形態学的変化については SEI を撮影して観察した。

3) 薬液の相互作用が腐食溶解に及ぼす影響

NiTi ファイルの試料 40 本を 10 本ずつの 4 群に分け、AN 群として APF に計 1.5 時間浸漬させた後、NCN に計 1.5 時間浸漬させた群、NA 群として NCN に計 1.5 時間浸漬させた後、APF に計 1.5 時間浸漬させた群、A 群として APF のみに計 3 時間浸漬させた群、N 群として NCN のみに計 3 時間浸漬させた群に分けた。各薬液は、60°Cの恒温槽中で 2 時間保存した後、間歇法と同様の方法で試料を浸漬させた。各試料は計 3 時間浸漬した後に取り出し、これまでの実験と同様に計量した後に浸漬前の試料の重量に対する重量変化を算出した。統計処理は、Non-repeated measures ANOVA 法による検定後、有意水準 5%で Student-Newman-Keuls 検定により多重比較を行った。また、形態学的変化については SEI を撮影して観察した。

4) NiTi 破折片の形態学的変化の観察および元素分析

間歇法で APF および NCN に浸漬させた試料をレジン包埋し、縦断面が露出するまで研磨した後、EPMA (JXA-8530F, JEOL) により、Backscattered Electron Image (以下 BEI とする) を撮影し、Ni, Ti, O の元素マッピングを行った。さらに、EPMA (JCMS-733, JEOL) により定性定量分析を行った。また、間歇法で各薬液に試料を浸漬させた後、ポリスチレン製スクリー管瓶の中に認められた残留薬液および腐食生成物の Ni および Ti の定性定量分析を、高周波誘導結合プラズマ発光分光法 (ICPS-8000, 島津製作所, 以下 ICP とする) 及び EPMA (JXA-8900, JEOL) により行った。

結 果

1. 薬液温度が腐食溶解に及ぼす影響

APF において、浸漬 3 時間後では 37°C 群は 95.9% に、60°C 群は 93.5% に重量が減少し、その差は 2.4% であった。NCN においては、37°C 群では 97.1% に、60°C 群では 94.1% に重量が減少し、その差は 3.0% であった (Fig.2)。コントロールにおいては、いずれの温度でも重量の変化は認められなかった。APF、NCN とも薬液温度の上昇により重量の変化率が大きくなり、Unpaired Student's t-test 法によって薬液温度間で統計学的有意差が認められた ($p < 0.05$)。

形態学的変化の観察では、APF に浸漬した NiTi ファイル破折片は、肉眼所見において試料の形態に変化はなかったが、薬液に浸漬した部位の表層は黒色に着色していた。SEI 所見では、37°C 群、60°C 群ともに APF に浸漬した部位全体に小孔がみられ、60°C 群は 37°C 群と比較し、小孔の数が増加し、径の大きいものもみられ、隣在する小孔と連続して線状の形態を呈するものも確認された (Fig.3)。

一方、NCN に浸漬した NiTi ファイル破折片は、破断側から先端側に向かって腐食溶解が進行する形態を示した。SEI 所見では、37°C 群、60°C 群、ともに破断側において凹凸の顕著な崩壊像が認められた。また、60°C 群は 37°C 群と比較し、崩壊の程度が著しかった (Fig.4)。

コントロールでは SEI 所見において、腐食溶解を示す像は認めなかった。

2. 薬液への浸漬方法が腐食溶解に及ぼす影響

APF では、連続法は 93.5%に、間歇法は 91.6%に重量が減少し、その差が 1.9%であった。また、NCN において、連続法は 94.1%、間歇法は 89.4%に重量が減少し、その差が 4.7%であった (Fig.5)。コントロールにおいては、いずれの浸漬方法でも重量の変化は認められなかった。APF、NCN いずれの薬液に浸漬した場合においても、連続法と比較し、間歇法での浸漬では重量の変化率が大きくなり、統計学的有意差が認められた($p<0.05$)。

APF に浸漬した NiTi ファイル破折片の SEI 所見では、連続法、間歇法ともに浸漬した部位全体に小孔がみられたが、両群間に著しい小孔の数の違いや、腐食溶解の程度の差は認められなかった (Fig.6)。

NCN に浸漬した NiTi ファイル破折片の SEI 所見では、連続法、間歇法ともに破断側において凹凸の顕著な崩壊像が認められ、特に間歇法において著しかった (Fig.7)。コントロールの SEI 所見では、腐食溶解を示す像はみられなかった。

3. 薬液の相互作用が腐食溶解に及ぼす影響

APF と NCN、2 種類の薬液を組み合わせた浸漬方法において、A 群は 91.6%に、N 群は 89.4%に、NA 群は 93.9%に、AN 群は 77.4%に重量が減少し、AN 群において最も減少量が大きかった。Non-repeated measures ANOVA 法による検定後、有意水準 5%で Student-Newman-Keuls 検定により多重比較を行った結果、AN 群は他条件と比較し、有意差が認められた($p<0.01$)。また、A 群と N 群間、A 群と NA 群間では有意差が認められなかった ($p>0.05$) が、その他の浸漬条件間では有意差が認められ

た($p < 0.05$) (Fig.8).

SEI 所見において、NA 群では破断側の崩壊像と浸漬部分全体に亘る小孔が認められ、A 群と N 群に浸漬した試料の腐食形態が混在した像を呈していた。特に AN 群においては小孔から一気に崩壊が深部へ進行したような著しい崩壊像を呈していた (Fig.9).

4. NiTi 破折片の形態学的変化の観察および元素分析

間歇法により APF へ浸漬した試料の縦断面の BEI 所見では、試料の形態に変化はなかったが、破断面全体からファイル先端側に向かい溝状に腐食溶解が進行し、2,000 倍においては、1 つ 1 つの溝状のファイル表面から中心部へと腐食が進行している溶解様相が認められた。それに対して NCN に浸漬した試料の縦断面の BEI 所見では腐食による崩壊が著しく、破断側から先端側に向かって進行する凹凸の著明な崩壊像が認められた (Fig.10).

APF へ浸漬した試料の元素マッピングでは、破断面表面を一層覆う膜状の部分には、Ti と比較し、Ni と O が多く認められた (Fig.11)。定量分析では、Ni の重量パーセントは、非腐食面、腐食面ともに変化がないのに対し、非腐食面における Ti の重量パーセントは 37.2 wt%，腐食面における Ti の重量パーセントは 7.8 wt% と著明に低かった (Table1)。また、試料を浸漬した残留薬液には、沈殿物等は認められなかったが、ICP による残留薬液の Ni 及び Ti の定性定量分析では、Ni が 27mg/L、Ti が 24mg/L 検出された (Table2)。

NCN に浸漬した試料の元素マッピングでは、試料の表層にあたる腐食面には、Ni

と比較し、Ti と O が多く認められた (Fig.12). 定量分析では、Ti の重量パーセントは、非腐食面、腐食面ともに変化がないのに対し、非腐食面における Ni の重量パーセントは 46.3 wt%、腐食面における Ni の重量パーセントは 11.6 wt%と著明に低かった (Table3). 試料を浸漬した残留薬液中には、ファイバーの崩壊に伴い黒色の腐食生成物が多くみられ (Fig.13), メンブレンフィルターにて濾過して薬液と沈殿物に分け、分析を行った結果、ICP による残留薬液の Ni 及び Ti の定性定量分析では、Ni は 0.5mg/L 未満、Ti は 0.1mg/L 未満であった (Table2). しかし、EPMA による沈殿物の定性定量分析では、Ni が 55.6wt%、Ti が 23.6wt%と、Ni の重量パーセントが他元素と比較し、多く認められた (Table4).

考 察

NiTi ファイルは超弾性という機械的特性により、根管追従性に優れている。そのため、専用のハンドピースを用いた低速回転切削による根管形成が可能になり、従来のステンレススチール製の手用ファイルと比べて、より効率的に、術者の疲労が少なく、根管形態の変移が少ない根管形成を行うことができるようになった^{23,34-36}。しかし、破断する前に、刃部の伸びや捻れなどの、形態変化がほとんどないため、破断の予測が困難であり、根管形成時に根管内で突然破断することが問題とされている^{23,37,38}。NiTi ファイルの製作過程において、従来は削りだし工程であったのに対し、近年、NiTi 合金の熱処理により、捻り工程で製作することでファイルに伸びや捻れなどの形態変化が現れるようになったファイルが開発³⁹されたり、従来の低速回転運動に替えてバランスド・フォース法⁴⁰のような往復運動を取り入れたハンドピースなどが開発⁴¹され、ファイルの破折の問題を防止するようになってきたが、過度の使用や使用方法の誤りにより破折する危険性^{42,43}は避けられない。

このような根管内の器具破折片に対する除去法はこれまでに、機械的除去法や化学的除去法が検討されているが、根管内という狭小な閉鎖空間での除去は困難をきわめる。Masseran kit[®] (Micro Mega, France)や IRS[™] (Dentsply Maillefer, Switzerland)のような機械的に破折片を把持して除去する方法^{2,44}は、根管壁の削除量が多くなるため、穿孔、歯根破折、micro crack 発生の危険性があり、彎曲根管や細い扁平根には適応が困難である。さらに、除去時における破折片の根尖からの押し出しについて

の報告もみられる^{6,8)}ため根尖付近で器具破折が生じた場合には二次的な偶発症の危険性を伴う。近年では歯科用の実体顕微鏡を併用し、超音波振動を応用した除去法が試みられている。これは器具破折片の側方にスリットを形成し、その隙間に超音波チップを挿入して振動させて除去するが、根管破折の多くはファイルが根管壁に食い込むことにより起こるため、刃部が深く食い込んでいる場合などではスリットを入れる段階で偶発症として過剰切削につながる恐れがある。また、破折片除去率は 67～87%との報告もあり根管壁に強く食い込んだケースでは除去できないこともある^{6,7,45)}。

一方、化学的除去法においては、硝酸や硫酸などの強酸を用いるものがこれまで報告されているが^{10,16,17)}、長時間の応用では歯質の脱灰や周囲組織への為害性が懸念される。生体への応用を行うためには十分な注意とともに、更なる検討が必要である。しかし、薬剤の応用は生体為害性の少ない薬液であれば、歯質の削除量が少ないため、効率面を考慮すれば臨床的に有効な方法と考える。通常 NiTi ファイルが根管内で破折する場合、刃部が根管壁に食い込む形でロックされて回転破断する⁴⁶⁾。多くの NiTi ファイルは先端がノンカッティングチップの形状をしており、根管への追従を誘導するような役目をしているため、ファイル先端が食い込んで破折することはない。Kim ら⁴⁷⁾は根管形成に使用した後の ProTaper ファイルの応力分布を解析しているが、ファイル先端部には残留応力が認められなかったことから、ファイル先端部には負荷のかからない状態で、根管壁に食い込んだ部分から破断していることが推察される。そのため、この刃部がロックされた部分は破断面にごく近い部位であると考えられ、

この部分を根管象牙質へ影響の少ない薬液により腐食することによって、根管壁による破折器具のグリップを緩めることができ、その後に超音波振動で容易に除去が可能となる。この場合は、器具破折片の全てを溶解して除去する必要はなくなる。

NiTi 合金は、通常表面が酸化膜に覆われており良好な耐食性を有する金属として知られている。しかし、この酸化膜は Cl⁻や F⁻のようなハロゲンイオンの存在下では破壊され腐食を生じる⁴⁸⁾。Cl⁻による酸化膜の破壊のされやすさについては、Ni では比較的破壊されやすいことで孔食を生じやすいのに対し、Ti の酸化膜は破壊されにくい⁴⁸⁾。Ti は常温でも直ちに酸化され、おもに安定な TiO₂ (酸化膜) となり耐食性を発揮するため、NiTi 合金の耐食性は高いとされている³⁰⁾。イオン化傾向からみれば Ti は Ni と比較してイオン化傾向が大きくイオン化しやすいことになるが、この TiO₂ の酸化膜の存在により良好な耐食性を保っていることになる。したがって、このような耐食性の高い金属を腐食するためには、TiO₂ の酸化膜を効果的に溶解させることが重要と考えられる。

これまでの研究^{32,33)}で、NiTi ファイル破折片は、Cl⁻を含む NCN 溶液および F⁻を含む APF 溶液への浸漬によって腐食溶解することが確認された。その際の腐食様相には違いがみられ、NCN では破断面から腐食が進行するのに対し、APF ではファイル破折片全面から一様に腐食が進行していった。しかし腐食の進行は遅く、24 時間でも完全な腐食溶解までには至らなかった。また APF および NCN の根管象牙質への影響を検討するため、各薬液に浸漬した根管象牙質の経時的なマイクロビッカース硬さを測定したところ、いずれの薬液への浸漬においても象牙質表層にとどまった

ことから、象牙質への侵襲を最小限に抑えつつ、ファイル破折片を腐食溶解させ、除去を容易にする可能性が示唆された。しかし、長時間にわたる薬液の応用は実用性が難しいと考えられる。そこで本研究では、NiTi ファイル破折片の腐食溶解時間のさらなる短縮を目的として、APF およびNCN による NiTi ファイル破折片の腐食メカニズムの相違について検討するとともに、薬液温度の変化、薬液への間歇的な浸漬、および2種類の薬液の相互作用が NiTi ファイル破折片の腐食溶解にどのような影響を及ぼすかについて検討した。

1. 薬液温度が腐食溶解に及ぼす影響

今回の実験で設定した 37°C という薬液温度条件は、根管内の温度を想定したものである。一方、60°C に薬液温度を設定した根拠としては、竹中らの報告⁴⁹⁾において、60°C に加温した NaOCl を根管内に注入した時のヒト抜去歯の歯根表面温度の上限が 47°C を越えなかったこと、土倉⁵⁰⁾の報告で、イヌの下顎臼歯の根管内に 200°C のヒートプラグを挿入したときの歯根表面温度が最高でも 42.8°C であったこと、また Eriksson ら⁵¹⁾の報告による歯周組織に対する熱反応で歯周組織に障害が生じる臨界温度が 47°C であることなどに基づいている。実験では 60°C の溶液に NiTi の試料を浸漬させ、その後は 37°C の恒温槽中で保存しているが、当然 3 時間後では薬液温度は低下してしまう。しかし、これは実際の臨床で使用する場合の環境を想定したためである。

APF および NCN への浸漬において、薬液温度を上昇させた場合、NiTi ファイル破折片の腐食溶解は促進され、統計学的に有意差が認められた。これは、薬液温度を

上昇させることにより、NiTi ファイル破折片の腐食溶解の化学反応が促進したためと考えられる。一般に化学反応速度は温度の上昇によって増加し、例外は極めて少ないことが知られている。また、薬液温度の上昇により、金属表面の酸化膜の形成は、さらに不安定なものとなり、金属を脆弱にさせる⁵²⁾。Peter ら⁵³⁾は 21°C と 60°C に設定した次亜塩素酸ナトリウム溶液に NiTi ファイルを 2 時間浸漬後、ファイルの破断トルクや破断角度などの機械的特性を検討しているが、60°C の浸漬では明らかに破折に対する抵抗性が低下していることを報告している。また、Sirtes らは⁵⁴⁾ 歯髄組織の溶解を 20°C、45°C、60°C の次亜塩素酸ナトリウム溶液で検討しており、60°C が最も効果的であったことを報告している。これらの研究報告は、今回の結果と同様に薬液の温度上昇によりその作用が増強されたものと考えられる。

SEI 所見による形態学的変化の観察では、APF への浸漬において、37°C 群では浸漬した NiTi ファイル破折片の浸漬部位表面全体に小孔が認められたものが、60°C 群では薬液温度の上昇によって腐食反応が促進され、小孔の数が増加し、径の大きいものも認められ、隣接する小孔とつながっている所見もみられた。この小孔は孔食と考えられる。孔食の発生は不動態化した金属表面へのハロゲンイオンの選択的吸着によるものと考えられている⁵²⁾。吸着は金属表面の傷のような欠陥部に起こり内部に浸透して、錯体を形成して金属イオンが通過しやすくなる。つまり酸化膜中の酸素とハロゲンイオンが吸着置換することで不動態が壊されることになる。孔食は浅ければ再不動態化するが、今回の結果からみると、ファイルの製造時の細かな傷のような部位から孔食が始まり、温度上昇により、この反応が活性化されマクロな孔食に成長したも

のと考えられる。

これに対して NCN への浸漬では、腐食が破断側から進行しており、薬液温度の上昇によって、NiTi ファイル破折片の破断側から進行する腐食による崩壊が著しくなった。APF と違い腐食が破断側から進行していることは、破断部における金属の性状の変化が関係しているのではないかと考えられる。捻り破損においては、通常せん断破損が少し進行し、その後引張り破損に変わることが多く、すべての主応力は表面において最大であり、軸中心において 0 となる特徴がある⁵⁵⁾。このため破断部に金属のすべり変形や格子欠陥などのひずみが生じ、その結果正常格子との間に局部電池が形成され腐食が生じたのではないかと考えられる。SEI 所見において、腐食が破断部の表面から進行し、中心部が残るような形態も観察された。これは、表層で応力ひずみが大きく、中心でほとんどないことを裏付けるものと推察される。今回の結果から、温度上昇がこれらの腐食反応を促進したものと考えられた。

2. 薬液への浸漬方法が腐食溶解に及ぼす影響

60°Cでの浸漬で腐食反応が促進されたことから、次に 60°Cの溶液への浸漬方法の違いがどのように腐食に影響するかを検討した。間歇法で 15 分毎に薬液を交換するという時間設定は臨床でのチェアタイムを考慮してのものである。実験の結果から、NiTi ファイル破折片の浸漬方法は、APF および NCN いずれにおいても、連続法と比較して間歇法での浸漬の方が、より腐食溶解が進行することが示された。水溶液腐食では水溶液中の溶存酸素や水素のような酸化剤との反応によって自由電子がなく
なると金属イオンは金属結合から解放されて遊離状態になり、水溶液中の Cl⁻や F⁻と

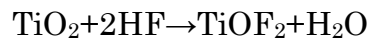
いった配位子と反応して錯体を形成し、水溶液中に溶出する³⁰⁾。この配位子反応はその濃度に影響を受ける。また腐食の速度に影響を与える因子には濃度や温度が関係してくる³⁰⁾。今回、経時的な重量変化の測定において、統計学的有意差がみられたため、この考えを裏付けることとなった。しかし、間歇的な薬液の浸漬は、薬液交換をする際に試料を薬液から取り出すため、再度、空气中に触れさせることにより、酸化膜の形成を促すことになる。間歇法での浸漬で、より重量の減少量が大きくなる傾向を示したことは、連続法での浸漬では、腐食溶解の反応が進むにつれて薬液濃度が低下していくが、間歇法での浸漬では、薬液濃度の低下が少なかったことに起因すると考えられた。つまり、連続法と間歇法で同じ3時間浸漬させた場合でも、間歇法で薬液に浸漬させた方が、ハロゲンイオン濃度の高い薬液に周期的に浸漬させることができ、腐食反応が促進したものと考えられる。

SEI 所見による形態学的変化の観察において、APF における連続法と間歇法では、顕著な差は認められなかったのに対して、NCN では連続法に比べ間歇法における崩壊像が著しい所見を呈していた。このことも重量変化の結果と同様に間歇法による薬液濃度の影響により腐食が促進されたものと考えられた。

3. NiTi ファイル破折片の腐食メカニズム

APF はハロゲンイオンである F⁻を有している。NiTi 合金の表面には酸化膜があり、耐食性を有しているが、NaF を作用させた場合、水溶液中の F⁻と H⁺が結合してフッ化水素酸 (HF) が生成され、それにより、金属表面の Ti の酸化膜が破壊される⁵⁶⁾。すなわち、今回の実験に用いた酸性溶液で NaF 溶液の pH を低下させた場合、水素

イオン濃度の増加とともに溶液中の HF も増加し、



反応が促進し、HF 分子が酸化膜中の細孔内へと拡散し、Ti の酸化膜を破壊することになる^{57,58)}。このように、pH が低下するとわずかな量の F⁻でも Ti は腐食する。さらに、Ti は F⁻によって安定なフルオロ錯体 (TiF₆²⁻) を作るため、フルオロ錯体の状態で Ti は溶液中に溶出すると考えられる。この結果、元素マッピングにみられるように、腐食面表層には Ti の分布が少なくなり、定量分析の結果においても Ti の溶出が多く認められたことになる。

今回実験に用いた APF のような酸性水溶液中において、Ni は溶存酸素といった酸化剤が存在するような酸性環境下で腐食を起こしやすい⁵²⁾。肉眼所見で観察された黒色の腐食生成物部分に相当する元素マッピングで NiTi ファイル破断面表面を一層覆うように、ニッケル酸化物の分布が多く認められた。この不溶性の腐食生成物は完全に不浸透性であれば保護的となるが、不均一な被膜をつくるようなときにはむしろ局部腐食を引き起こすことになると考えられる。今回、APF の残留薬液から沈殿物が認められずに、Ni と Ti がほぼ同量検出されたことにより、APF への浸漬において、表層の腐食生成物は不均一であり、Ni と Ti を共に溶出する腐食様式を起こしていることが推察された。

一方、NCN に浸漬した NiTi ファイル破折片の形態学的所見では、薬液浸漬部位全体に黒色の腐食生成物は認められなかった。腐食はファイル全体からではなく破断側より発生し、先端側に向かって進行していた。APF と異なり NCN への浸漬では、金

属表面の酸化膜が破壊されて腐食したのではなく、ファイルの破断により応力ひずみが生じた部位から、金属本体を直接的に腐食する溶解様相が認められた。一般に、ひずみの存在する部位において、正常格子の部位と間に電位差が生じることで局部電池が形成され、腐食を起こすことが知られている⁵⁵⁾。試料の作製時に生じた、破断部付近の金属すべり変形や格子欠陥といったひずみが正常格子との間に電池を形成し、破断部から腐食が促進したことも考えられる。

Ti²⁺は常温の塩化水溶液において Cl⁻存在下でクロロ錯体を作らず、直ちに加水分解して TiO₂ となるため、Cl⁻を含む水溶液中では腐食されない³⁰⁾。NiTi 合金は常温において、次亜塩素酸ナトリウム単独の作用で腐食がみられなかったという報告もある⁵⁹⁻⁶²⁾ が、本研究で用いた薬液は、次亜塩素酸ナトリウム単独と比べ、高濃度の Cl⁻を含んでいる。すなわち、Ti の腐食には高濃度の Cl⁻が必要となってくる。元素マッピングおよび定性定量分析の結果から、NCN による浸漬によって、NiTi ファイル破折片中の Ni が薬液中に沈殿物として溶出し、腐食面に TiO₂ の層を形成することが観察された。また、Ni の酸化膜は Cl⁻に比較的弱いため、NCN の高濃度の Cl⁻によって、Ni が早期に溶出し、薬液中に腐食生成物を形成したものと考えられる。これに関しては Cl⁻の作用により、金属表面から選択的に Ni の溶出がみとめられたという報告がある^{63,64)}。おそらく、Cl⁻が優先的に金属表面に吸着されるか、酸素と置換することで酸化膜が破壊され、溶出した Ni が腐食生成物として残留溶液中に析出したものと考えられる。この腐食生成物について、これまでの研究^{33,64)}では、Ni 溶出後に Ti 化合物が金属表面に生成され残留したと考えられていたが、今回の結果から、Ti は

TiO₂の被膜を早期に形成してしまうため、この腐食生成物はTi化合物ではないと推察された。そのため、元素マッピングにおいて腐食面表層には、TiおよびOが多く分布しており、Tiの腐食溶出が比較的少なかったものと考えられる。

4. APF および NCN の相互作用が腐食溶解時間に及ぼす影響

これまでの実験結果から、高い薬液温度に間歇的にNiTi ファイル破折片を浸漬する方法が最も効果的に腐食反応が促進されたことから、各薬液によるNiTi ファイル破折片の腐食メカニズムを考慮した上で、APF および NCN の相互作用が腐食に及ぼす影響について検討した。その結果、AN 群が、他条件と比較して、最も重量の変化率が大きかった。これは、APF による浸漬で、比較的強固なTiO₂の酸化膜が破壊され、早期にTiが溶出し、試料表面全体に孔食が形成され、その後に高濃度のClを含むNCNへ浸漬することで孔食内部のCl濃度が高くなり、pHは腐食反応によって著しく低下して孔食が成長し⁵²⁾、腐食反応が促進されるためと考えられる。加えて、孔食による粗造面が局部電池を発生させ、NCNへの浸漬による腐食溶解速度が促進したためとも考えられる。これらのことはSEI所見からも確認でき、孔食を起点とした著しい崩壊像が認められる。

一方、NA群は、A群に次いで、重量の変化率が少なかった。このことは、NCNへの浸漬で、耐食性に優れているTiO₂の酸化膜が腐食面に生成されたため、その後のAPFへの浸漬では腐食溶解がゆっくりと進行していったのではないかと考えられる。また、N群は、応力ひずみによる結晶構造の変化がトリガーとなって著しい腐食を引き起こすのに対し、A群は、応力に関係なく、薬液への浸漬部分全体に孔食をお

こす腐食様相であるため、A群の腐食溶解は緩やかに進行し、NA群に次いで、腐食溶解速度が緩やかであったものと考えられる。

臨床において根管内で破折した器具は、歯科用の実体顕微鏡を用いても破断面しか確認できず、当然薬液は破断表面にしか作用させられない。しかし今回の結果をみ限りAPFにより形成された孔食により腐食反応の最初の足場が形成されれば、破断面から一気に腐食反応が進むNCNの効果が促進されることが考えられ、その結果として、破折片の根管壁による拘束が緩み、効果的に除去しやすくなるものと推察された。

今回実験に使用した薬液は、基本的には臨床で使用する濃度の範囲内で用いているが、NaFの歯根膜細胞に対する傷害性⁶⁵⁾や次亜塩素酸ナトリウムの為害性¹⁾などの報告もある。しかし根管内という限局した閉鎖空間で応用する限りは、確実なラバーダム防湿や必要以上の腐食溶解を避けることで対処できると考える。また、NiTi合金から溶出したNiはアレルギー性などの問題⁶⁶⁾も指摘されている。今後、使用薬液についてさらなる安全性の検討が必要であると考えられた。

結 論

薬液の応用により，NiTi ファイル破折片を腐食させて除去を容易にする方法を確立することを目的とし，これまで，次亜塩素酸ナトリウム，ならびにフッ化ナトリウムを含む薬液への浸漬による金属の腐食性について検討を行ってきた．本研究において，さらなる腐食溶解時間の短縮を目的として，薬液温度の変化，間歇的な薬液の使用，および 2 種類の薬液の相互作用が腐食溶解にどのような影響を及ぼすかについて検討し、さらに，次亜塩素酸ナトリウム，ならびにフッ化ナトリウムを含む薬液に浸漬した破折片の分析から腐食メカニズムについて考察した．その結果，以下の結論を得た．

1. APF, NCN のいずれの溶液も薬液温度の上昇により，NiTi ファイルの腐食反応は促進した．
2. APF, NCN のいずれの溶液も間歇的な薬液の使用により，NiTi ファイルの腐食反応は促進した．
3. 元素マッピングおよび定性定量分析から APF と NCN での腐食メカニズムの違いが確認された．
4. APF 浸漬後に NCN へ浸漬することにより，NiTi ファイルの腐食反応はさらに促進された．

以上の結果から，高い薬液温度で間歇的に APF と NCN を相互に作用させることにより，NiTi ファイルの腐食溶解に要する時間を短縮することができる可能性が示

唆された.

謝 辞

本稿を終えるにあたり，ご懇篤なるご指導，ご校閲を賜りました明海大学大学院歯学研究科機能系病態機能研究群歯内療法学 横瀬敏志教授に深甚なる謝意を表します。また，ご指導，ご校閲を賜りました理工系歯科器材研究群歯科材料学 中畠 裕教授，理工系歯材応用研究群保存修復学 片山 直教授，理工系歯科器材研究群歯科放射線学 奥村 泰彦教授，機能系病態機能研究群歯周病学 申 基喆教授に深く感謝の意を表します。さらに研究，実験に対し適切な助言を賜りました機能保存回復学講座歯内療法学分野 小林健二講師，本学エックス線分析室 安藤芳昭氏，温かい御支援，御協力を頂きました歯内療法学分野の諸先生方に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 笠原悦男. 歯内治療における安全対策. 中村 洋, 須田英明, 勝海一郎, 興地隆史. 歯内治療学. 第4版. 医歯薬出版: 東京; 2012. 261-277.
- 2) 新田光朗, 撫養勉成, 野田和稔, 松本 仁. 根管治療における器具の折れこみについて 第2報 患歯の予後成績について. 日歯保存誌 1976; 19: 73-80.
- 3) Masserann J. The extraction of instruments broken in the radicular canal : a new technique. Acta Odontol Stmatol 1959; 47: 265-275.
- 4) 新田光朗, 撫養勉成, 野田和稔, 松本 仁. 根管治療における器具の折れこみについて 第1報 各種処置法について. 日歯保存誌 1973; 17: 160-167.
- 5) Ruddle CJ. Nonsurgical retreatment. J Endod 2004; 30: 827-845.
- 6) Nagai O, Tani N, Kayaba Y, Kodama S, Osada T. Ultrasonic removal of broken instruments in root canals. Int Endod J 1986; 19: 298-304.
- 7) 篠田公敬, 中嶋正人, 関根一郎, 向山嘉幸. 根管内切削器具の破折とその除去法に関する研究 (第2報) 破折症例に対する超音波発振装置の除去効果. 日歯保存誌 1993; 36: 638-642.
- 8) Hülsmann M. Removal of fractured instruments using a combined automated/ultrasonic technique. J Endod 1994; 20: 144-146.
- 9) 明石俊和. 超音波振動装置による根管拡大・形成法と効果的な破折ファイル除去法. 歯科評論 2006; 66: 147-156.

- 10) 今喜多裕之. 根管内破折器具の除去法に関する研究—とくに各種薬剤による溶解性について—. 日歯保存誌 1983; 26: 166-177.
- 11) 伊藤公二. 根管内破折器具の除去法に関する研究—電解除去法における通電圧, 電解液の影響について—. 日歯保存誌 1983; 26: 178-188.
- 12) 西川博文, 小池成治. 電解研磨法を応用した根管内破折金属片除去装置の臨床応用とその効果について. 日歯保存誌 1986; 29: 393-405.
- 13) 斎藤 毅, 山口 学, 田村一弥, 田辺一成, 永井 敏, 伊藤公二. 根管内破折器具の除去法に関する研究—とくに電解除去法の臨床成績—. 日歯保存誌 1986; 29: 641-648.
- 14) 伊藤公二, 大島基嗣, 西原英志, 塩野 真, 服部夏雄, 浅野正男, 山下 豊, 高橋利次, 斎藤 毅. 根管内破折器具の除去法に関する研究—電解除去法における通電圧による溶解性, 電流, 温度変化について—. 日歯保存誌 1987; 30: 990-996.
- 15) 大川内哲雄. 根管内破折器具の除去法に関する研究—とくに電解除去法に伴う根管壁の Fe, Cr, Ca および P の変化について—. 日歯保存誌 1993; 36: 562-570.
- 16) 竹島光栄. 根管内破折器具の除去法に関する研究—局方塩化第二鉄による溶解効果—. 日歯保存誌 1997; 40: 531-538.
- 17) 山口和男. 根管内破折器具の除去法に関する研究—チタン合金製ファイルに対する局方塩化第二鉄の溶解効果—. 日歯保存誌 1999; 42: 36-46.
- 18) 竹田淳志, 須田英明. レーザー溶接による細い破折ファイルの除去に関する基礎的研究. 日レ歯誌 2007; 18: 130-134.

- 19) 川崎孝一, 大森 明. 歯髄および根管処置における偶発事故と不快症状. 安田英一, 戸田忠夫. 歯内治療学. 第2版. 医歯薬出版: 東京; 1998. 294-295.
- 20) Kim HC, Lee MH, Yum J, Versluis A, Lee CJ, Kim BM. Potential relationship between design of nickel-titanium rotary instruments and vertical root fracture. *J Endod* 2010; 36: 1195-1199.
- 21) Shemesh H, Bier CAS, Wu M-K, Tanomaru-Filho M, Wesselink PR. The effects of canal preparation and filling on the incidence of dentinal defects. *Int Endod J* 2009; 42: 208-213.
- 22) Bier CAS, Shemesh H, Tanomaru-Filho M, Wesswlink PR, Wu M-K,. The ability of different nickel-titanium rotary instruments to induce dentinal damage during canal preparation. *J Endod* 2009; 35: 236-238.
- 23) 小林千尋. オートリバーハンドピースを用いたニッケルチタンファイル根管形成法. 第1版. 医歯薬出版: 東京; 1999. 13-24.
- 24) 小林健二, 小谷依子, 杉 祐紀, 佐藤 雅, 高橋哲哉, 小澤智宣, 矢島晃司, 片山 直. ニッケルチタンファイルを用いた形成システムの比較. *日歯保存誌* 2006; 49: 264-273.
- 25) Rowan MB, Nicholls JI, Steiner J. Torsional properties of stainless steel and nickel-titanium endodontic files. *J Endod* 1996; 22: 341-345.
- 26) Shen Y, Peng B, Cheung G. Factors associated with the removal of fractured NiTi instruments from root canal systems. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol*

- Oral Radiol Endod 2004; 98: 605-610.
- 27) Aboud LR, Ormiga F, Gomes JA. Electrochemical induced dissolution of fragments of nickel-titanium endodontic files and their removal from simulated root canals. Int Endodo J 2013 · APR [Epub ahead of print]
- 28) Alomairy KH. Evaluating two techniques on removal of fractured rotary nickel-titanium endodontic instruments from root canals : An In Vitro Study. J Endod 2009; 35: 559-562.
- 29) Bahcall JK. Remediating and preventing endodontic rotary nickel -titanium (NiTi) file breakage. Compend Contin Educ Dent 2013; 34: 324-327.
- 30) 下平三郎. 腐食・防食の材料科学. 第2版. アグネ技術センター: 東京; 1995. 254-290.
- 31) 鈴木敏之, 森口康夫. チタンのおはなし. 第1版. 日本規格協会: 東京; 1995. 60-66.
- 32) 高橋哲哉, 小林健二, 小谷依子, 呉 崇史, 片山 直. 根管破折器具の除去に関する基礎的研究ーニッケルチタン製ファイルの腐食性の検討ー. 日歯保存誌 2007; 50: 203-212.
- 33) 高橋哲哉. 根管で破折したNiTiファイルの化学的除去法に関する基礎的研究. 日歯内療会誌 2010; 31: 8-22.
- 34) Esposito PT, Cunningham CJ. A comparison of canal preparation with nickel-titanium and stainless steel instruments. J Endod 1995; 21: 173-176.

- 35) Ersev H, Yilmaz B, Ciftçioğlu E, Ozkarsli SF. A comparison of the shaping effects of 5 nickel-titanium rotary instruments in simulated S-shaped canals. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2010; 109: 86-93.
- 36) Rödiger T, Hülsmann M, Kahlmeier C. Comparison of root canal preparation with two rotary NiTi instruments: ProFile .04 and GT Rotary. *Int Endod J* 2007; 40: 553-562.
- 37) Farid H, Khan FR, Rahman M. ProTaper rotary instrument fracture during root canal preparation : a comparison between rotary and hybrid techniques. *Oral Health Dent Manag* 2013; 12: 50-55.
- 38) McGuigan MB, Louca C, Duncan HF. Endodontic instrument fracture : causes and prevention. *Br Dent J* 2013; 214: 341-348.
- 39) Gambarini G, Gerosa R, Luca MD, Garala M, Testarelli L. Mechanical properties of a new and improved nickel-titanium alloy for endodontic use: an evaluation of file flexibility. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2008; 105: 798-800.
- 40) 石井信之. 根管形成. 須田英明, 中村 洋. エンドドンティックス. 第3版. 永末書店 : 京都 ; 2010. 227.
- 41) Pedulla E, Grande NM, Plotino G, Gambarini G, Rapisarda E. Influence of continuous or reciprocating motion on cyclic fatigue resistance of 4 different nickel-titanium rotary instruments. *J Endod* 2013; 39: 258-261.

- 42) Larsen CM, Watanabe I, Glickman GN, He J. Cyclic fatigue analysis of a new generation of nickel titanium rotary instruments. *J Endod* 2009; 35: 401-403.
- 43) Kobayashi C, Yoshioka T, Suda H. A new engine-driven canal preparation system with electronic canal measuring capability. *J Endod* 1997; 23: 751-754.
- 44) Madarati AA, Hunter MJ, Dummer PMH. Management of intracanal separated instruments. *J Endod* 2013; 39: 569-581.
- 45) Suter B, Lussi A, Sequeira P. Probability of removing fractured instruments from root canals. *Int Endod J* 2005; 38: 112-123.
- 46) Blum JY, Cohen A, Machtou P, Micallef JP. Analysis of forces developed during mechanical preparation of extracted teeth using Profile NiTi rotary instruments. *Int Endod J* 1999; 32: 24-31.
- 47) Kim HC, Cheung GSP, Lee CJ, Kim BM, Park JK, Kang SI. Comparison of forces generated during root canal shaping and residual stresses of three nickel-titanium rotary files by using a three-dimensional finite-element analysis. *J Endod* 2008; 34: 743-747.
- 48) 松島 巖. 錆と防食のはなし. 第2版. 日刊工業新聞社: 東京; 1993. 27-30.
- 49) 竹中祥紘, 河野 哲, 秋田康光, 小西美晴, 茂久田 篤, 松本英一, 吉田隆一, 関根一郎. 加温した次亜塩素酸ナトリウム溶液の根管治療への応用. *日歯保存誌* 2004; 47: 137.
- 50) 土倉 康. 根管内での加温が歯周組織に及ぼす影響に関する実験病理学的研究.

日歯保存誌 1998; 41: 749-765.

- 51) Eriksson AR, Albrektsson T. Temperature threshold levels for heat-induced bone tissue injury: A vital-microscopic study in the rabbit. *J Prosthet Dent.* 1983; 50: 101-107.
- 52) 伊藤伍郎. 腐食科学と防食技術. 9 版. コロナ社: 東京; 1979. 135-161, 187-241.
- 53) Peters OA, Roehlike JO, Baumann MA. Effect of immersion in sodium hypochlorite on torque and fatigue resistance of nickel-titanium instruments. *J Endod* 2007; 33: 589-593.
- 54) Sirtes G, Waltimo T, Schaetzle M, Zehnder M. The effects of temperature on sodium hypochlorite short-term stability, pulp dissolution capacity, and antimicrobial efficacy. *J Endod* 2005; 31: 669-671.
- 55) 吉田 亨. 金属破断面の見方. 初版. 日刊工業新聞社: 東京都; 2004. 56-61.
- 56) 坂本裕紀, 瀬崎英孝, 吉田憲一, 浅岡憲三. チタンの耐食性と機械的性質に及ぼす熱処理の影響. *歯産学誌* 2006; 20: 3-13.
- 57) 小田 豊, 河田英司, 吉成正雄, 長谷川晃嗣, 岡部 徹. チタンおよびチタン合金の腐食に及ぼすフッ素イオン濃度の影響. *歯科材料・器械* 1996; 15: 317-322.
- 58) 中川雅晴. フッ素存在下での生体用チタンおよびチタン合金の腐食. *Zairyo-to-Kankyo* 2004; 53: 112-117.
- 59) Haikel Y, Serfaty R, Wilson P, Speisser JM, Allemann C. Mechanical properties of nickel-titanium endodontic instruments and the effect of sodium

- hypochlorite treatment. *J Endod* 1998; 24: 731-735.
- 60) Haikel Y, Serfaty R, Wilson P, Speisser JM, Allemann C. Cutting efficiency of nickel-titanium endodontic instruments and the effect of sodium hypochlorite treatment. *J Endod* 1998; 24: 736-739.
- 61) Busslinger A, Sener B, Barbakow F. Effects of sodium hypochlorite on nickel-titanium Lightspeed[®] instruments. *Int Endod J* 1998; 31: 290-294.
- 62) Stokes OW, Di Fiore PM, Barss JT, Koerber A, Gilbert JL, Lautenschlager EP. Corrosion in stainless-steel and nickel-titanium files. *J Endod* 1999; 25: 17-20.
- 63) Oshida Y, Sachdeva RCL, Miyazaki S. Microanalytical characterization and surface modification of TiNi orthodontic archwires. *Bio-Med Mater Eng* 1992; 2: 51-69.
- 64) Sarkar NK, Redmond W, Schwaninger B, Goldberg AJ. The chloride corrosion behaviour of four orthodontic wires. *J Oral Rehabil* 1983; 10: 121-128.
- 65) Mitchell Q, Jeansonne BG, Stoute D, Lallier TE. Electrochemical dissolution of nickel-titanium endodontic files induces periodontal ligament cell death. *J Endod* 2013; 39: 679-684.
- 66) 浜野英也. 歯科用金属の生体に与える影響に関する基礎的研究—ニッケルの溶出ならびに培養細胞における毒性と経時的動態—. *口病誌* 1992; 59: 456-478.

Abstract

Purpose: Nickel-titanium (NiTi) rotary files have been shown to be effective for root canal preparation due to their superelastic mechanical properties; they can sometimes fracture in the root canal. Nevertheless, few studies have examined removal of file fragments, and a method for removing files that have fractured in the root canal has yet to be firmly established. In an attempt to establish a simple method for removing NiTi file fragments by corrosion with a chemical solution, we previously conducted basic studies in which we corroded file fragments with different solutions. In the present study, we analyzed the mechanisms for NiTi file fragment corrosion action by two chemical solutions and examined the effects of different solution temperatures, immersion methods, and interactions between the two types of solutions on dissolution to reduce dissolution time.

Materials and Methods: The NiTi rotary files used were #25 F2 ProTaper[®] (Dentsply, Maillefer, Switzerland). The two chemical solutions were APF, composed of 2% (w/v) sodium fluoride (pH of 4.5) + phosphoric acid, and NCN, composed of 10% (w/v) sodium hypochlorite + 19% (w/v) sodium chloride. Deionized water was used as a control solution. Corrosion mechanisms were analyzed both by SEI observation and elemental mapping with an X-ray micro analyzer and by quantitative and qualitative analysis with an electron probe microanalyzer. To examine the effects on dissolution by corrosion, we looked at effects of the following: (1) solution temperature; (2) method of immersion in the solution; and (3) interactions between the two types of solutions. Dissolution progress was calculated by measuring the differences in weight from before immersion to three hours after immersion. Morphological changes were also observed.

Results: Elemental analysis revealed that Ti dissolution was greater in APF and that Ni dissolution was greater in NCN, thereby suggesting different corrosion mechanisms in the two solutions. In addition, corrosion progressed faster with higher solution temperatures and intermittent as opposed to continuous immersion in the solution. For solution interaction, dissolution was fastest when the fragment was immersed in NCN after APF.

Conclusions: We confirmed that the corrosion mechanism differed for APF and NCN. Dissolution of NiTi file fragments by corrosion can be accelerated by elevating the solution temperature, immersing the fragment in the solution intermittently, and utilizing the interaction between the two kinds of solutions.

Key words : nickel-titanium file, corrosion, removal

鈴木 瑛子 付表・付図

Table 1

Quantitative and qualitative analysis of specimens immersed in APF for 3 hours with an electron probe micro analyzer.

		Ni	Ti	O	C	(wt%) total
non-Corrosion side	mean	46.4	37.2	2.0	0.5	86.1
	SD	0.4	0.7	0.4	0.5	1.3
Corrosion side	mean	43.6	7.8	3.0	3.0	57.5
	SD	3.7	2.5	0.3	0.8	4.2

Table 2
Quantitative ICP analysis of each
residual solutions for 3 hours.

	APF solution	NCN solution	(mg/L)
Ni	27	<0.5*	
Ti	24	<0.1*	

*Limit of detection

Table 3

Quantitative and qualitative analysis of specimens immersed in NCN for 3 hours with an electron probe micro analyzer.

		Ni	Ti	O	C	(wt%) total
non-Corrosion side	mean	46.3	37.8	3.4	0.3	87.8
	SD	0.3	0.1	0.2	0.2	0.6
Corrosion side	mean	11.6	33.6	18.5	2.5	66.1
	SD	5.3	4.6	4.5	1.5	5.4

Table 4
Quantitative and qualitative
analysis of corrosion product of
specimens immersed in NCN
for 3 hours with electron probe
micro analyzer.

Elements detected	content(wt%)
Ni	55.6
Ti	23.6
Si	2.4
C	2.2
Ca	1.4
O	14.7

Fig.1
鈴木↑

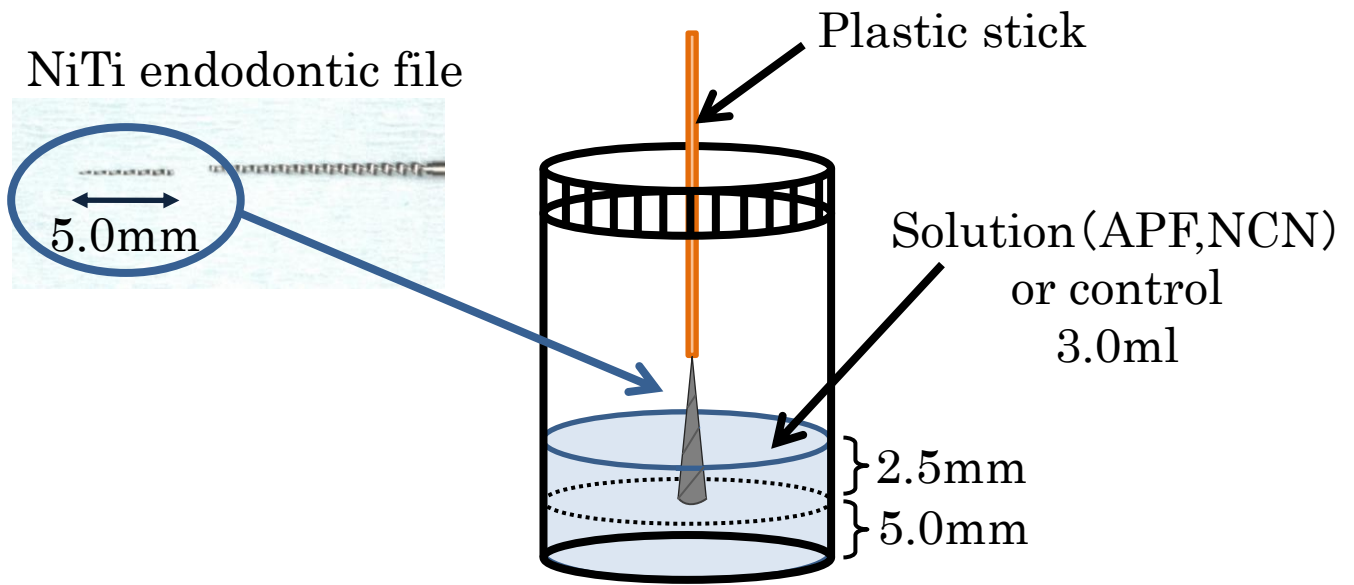


Fig.2
鈴木↑

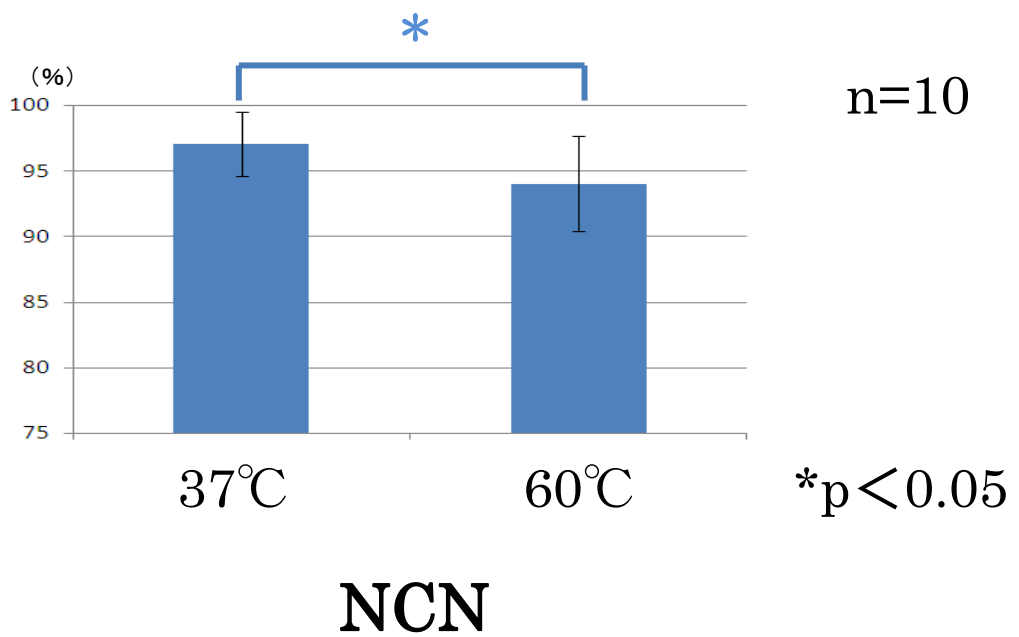
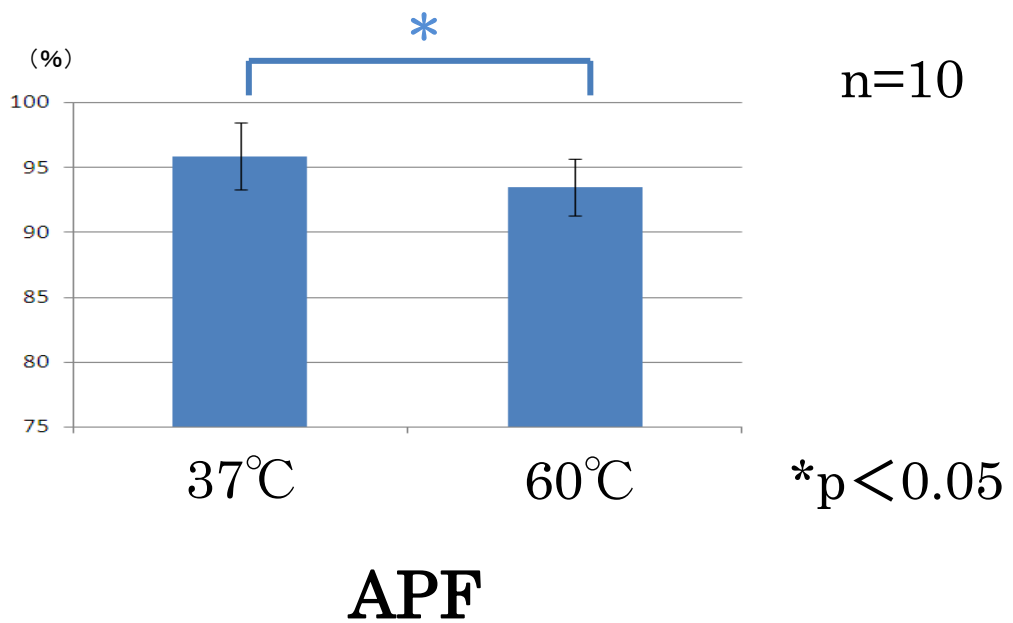


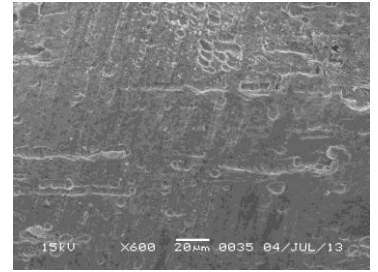
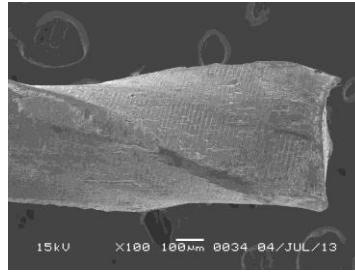
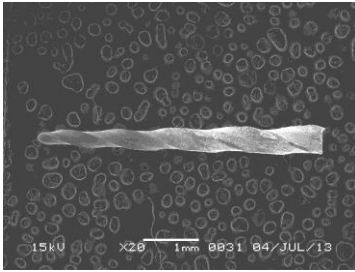
Fig.3
鈴木↑

× 20

× 100

× 600

37°C



60°C

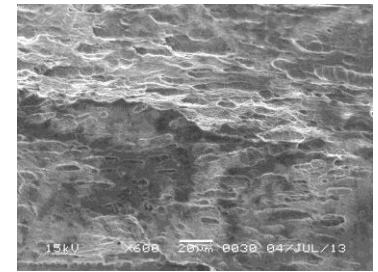
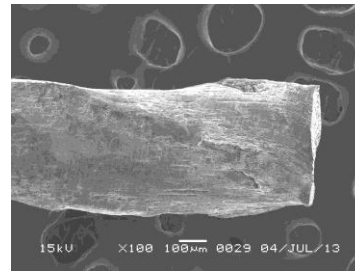
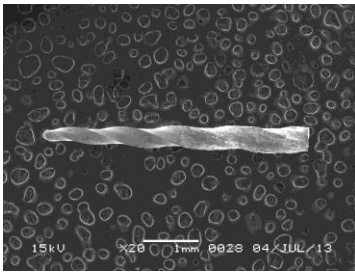


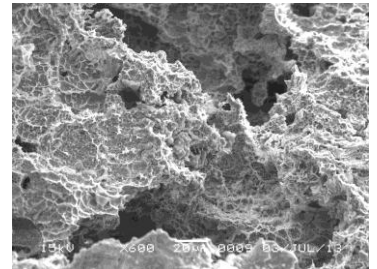
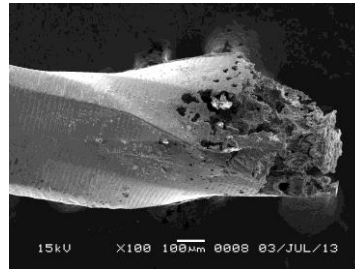
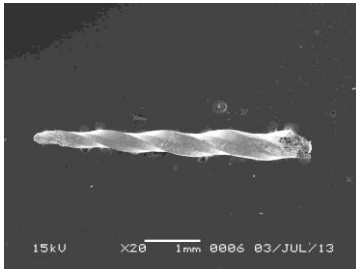
Fig.4
鈴木↑

× 20

× 100

× 600

37°C



60°C

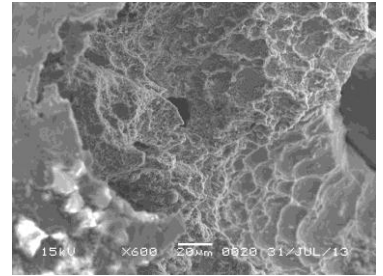
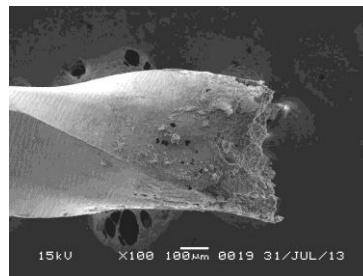
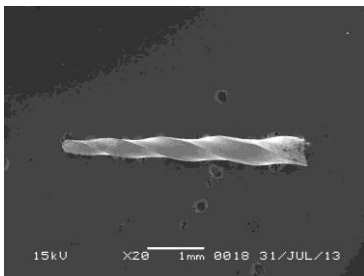


Fig.5
鈴木↑

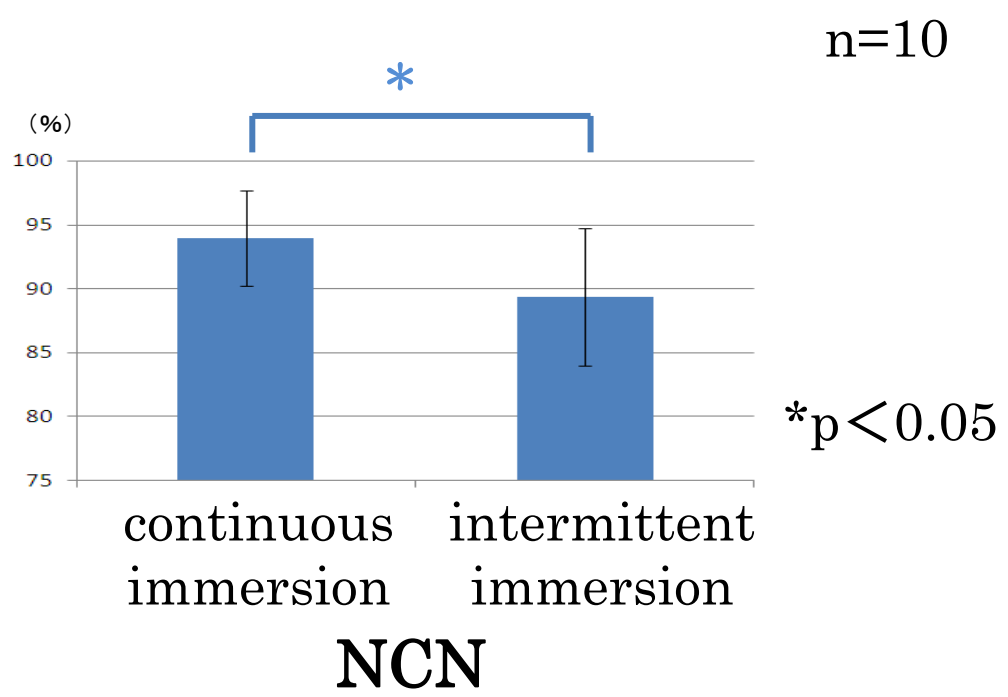
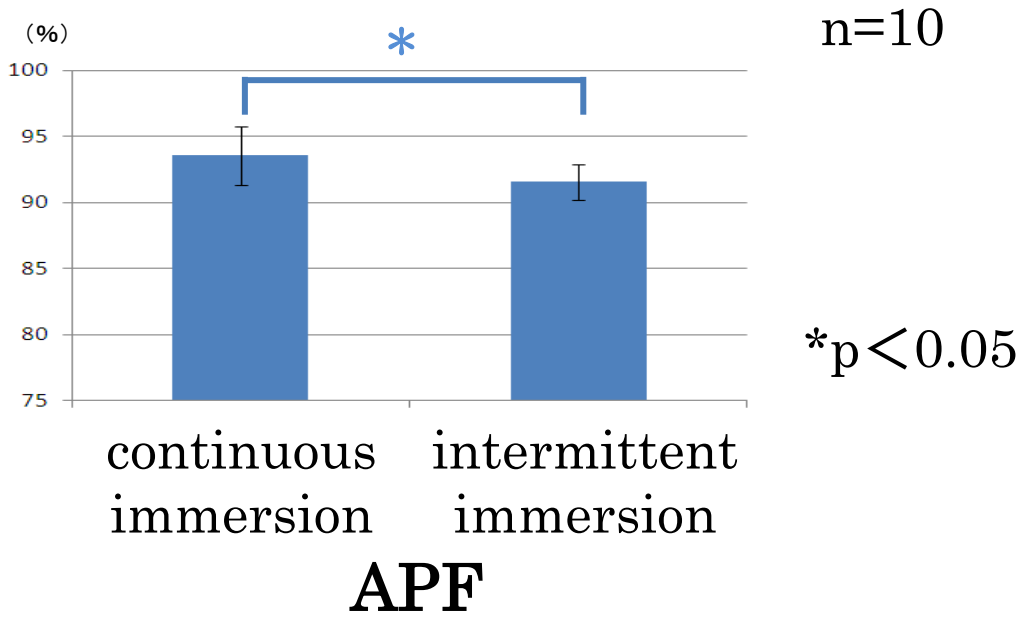


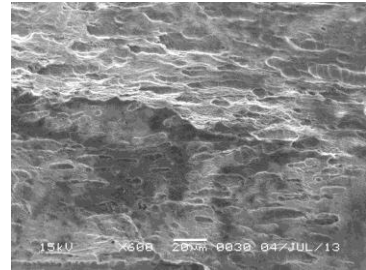
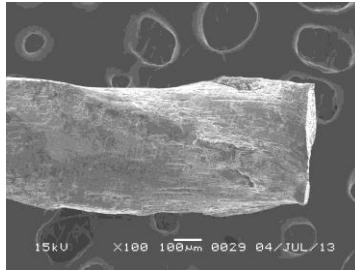
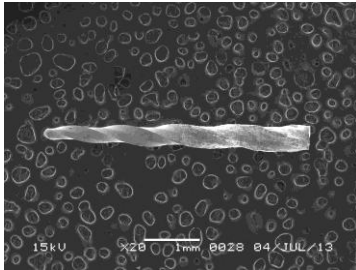
Fig.6
鈴木↑

× 20

× 100

× 600

continuous
immersion



intermittent
immersion

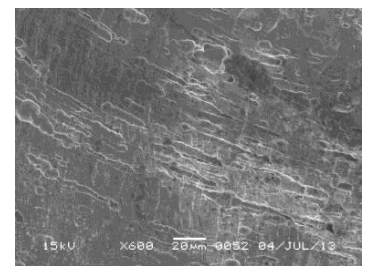
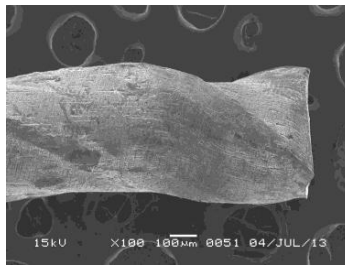
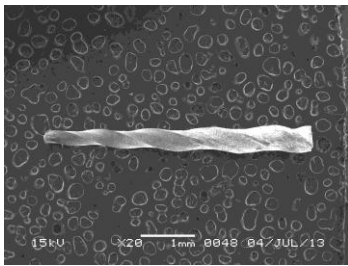


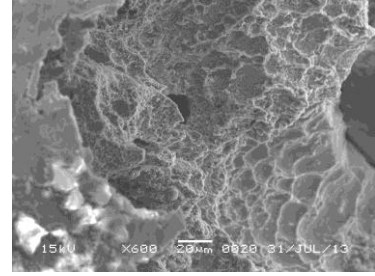
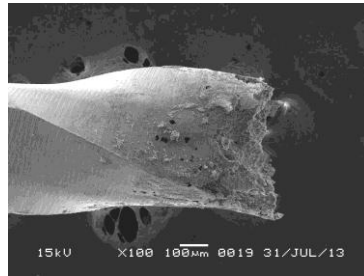
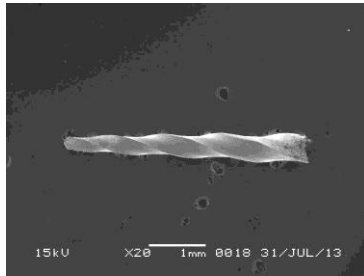
Fig.7
鈴木↑

× 20

× 100

× 600

continuous
immersion



intermittent
immersion

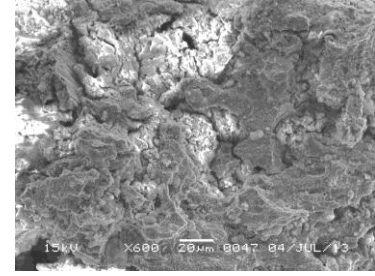
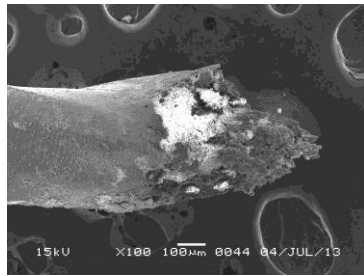
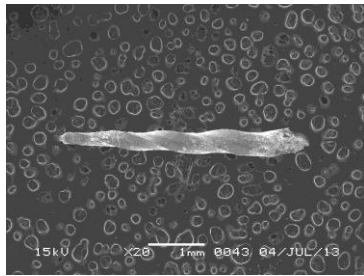


Fig.8
鈴木↑

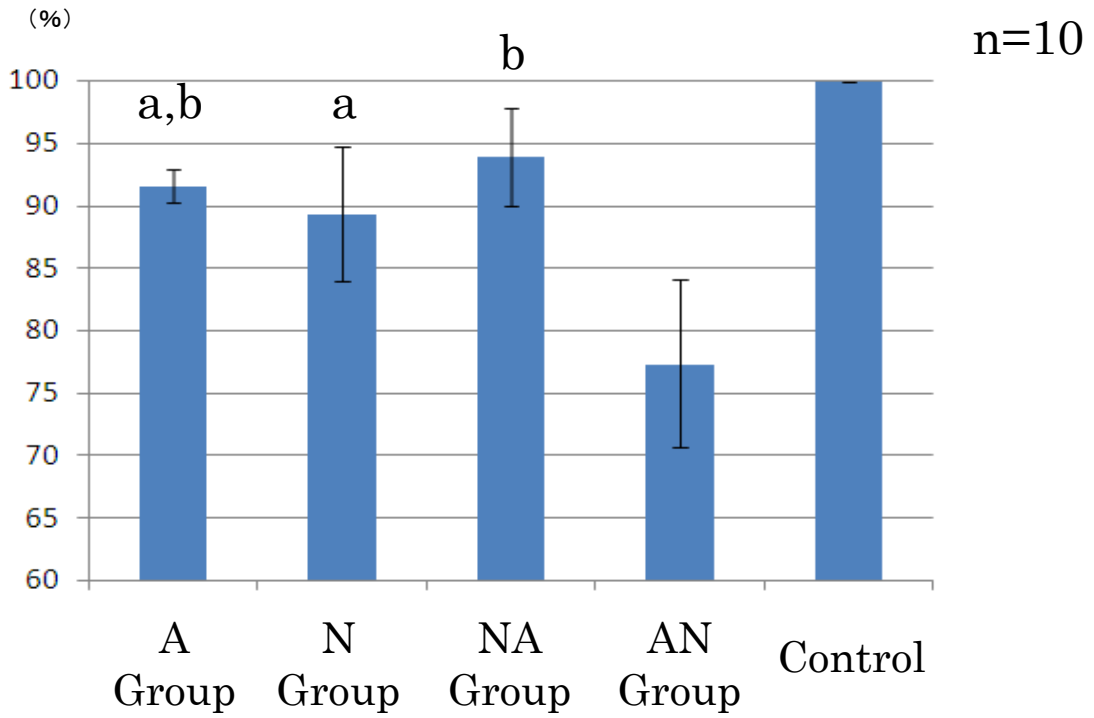


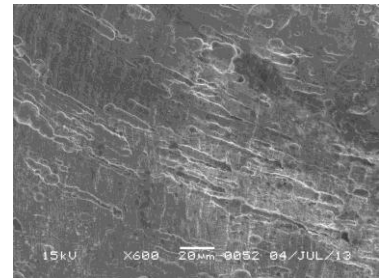
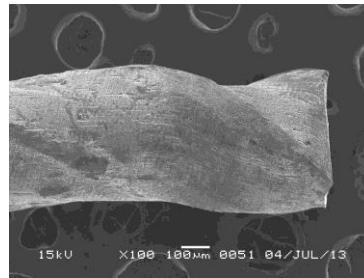
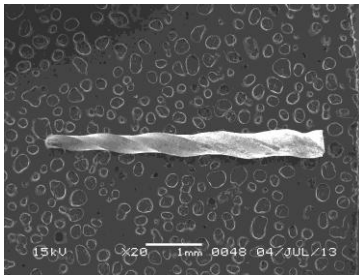
Fig.9
鈴木↑

× 20

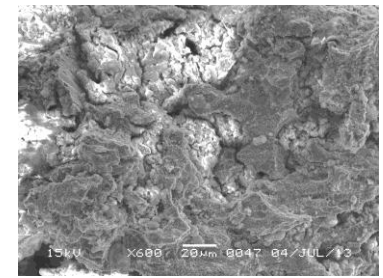
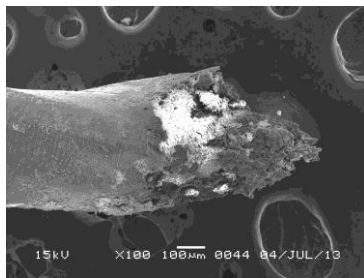
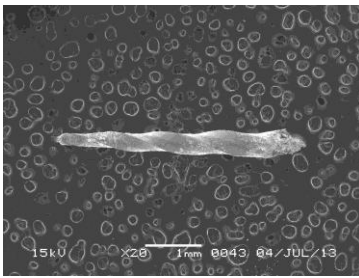
× 100

× 600

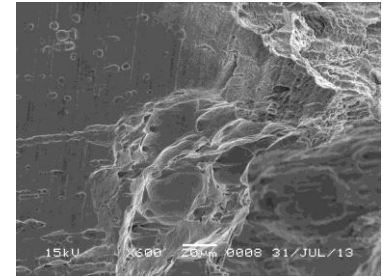
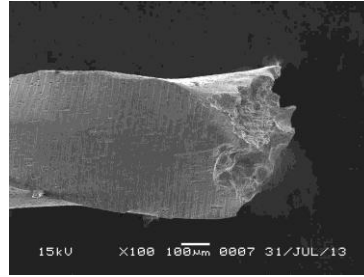
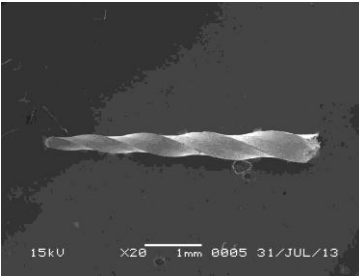
A
Group



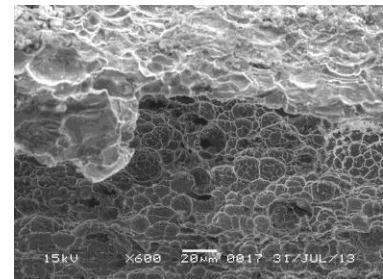
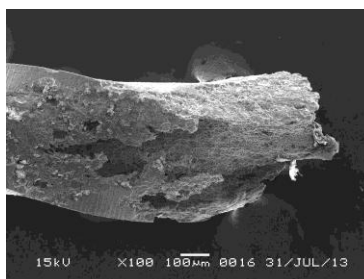
N
Group



NA
Group



AN
Group



Control

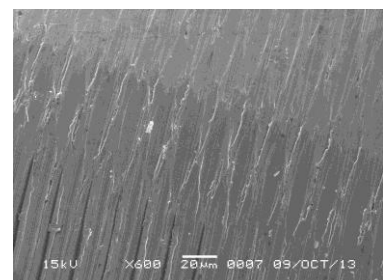
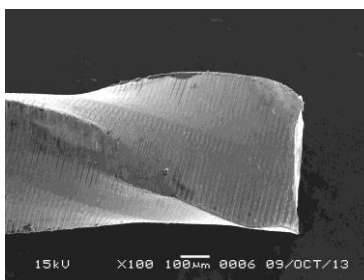
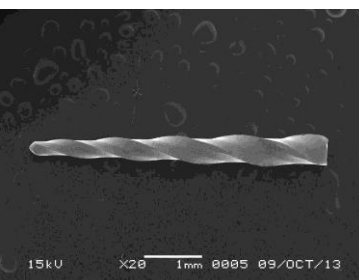


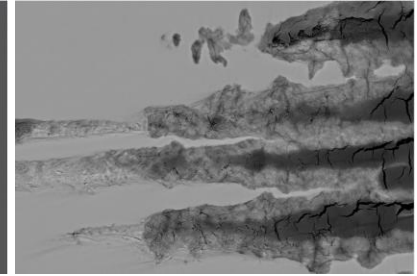
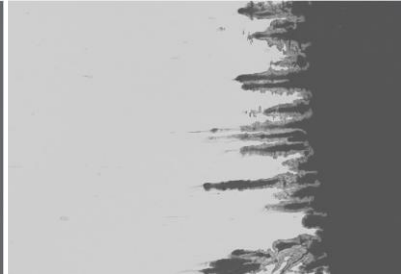
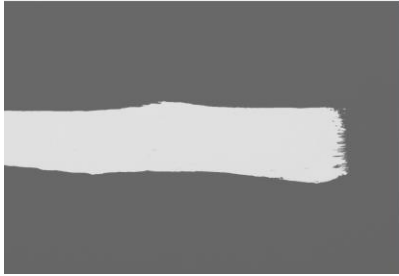
Fig.10
鈴木↑

× 50

× 400

× 2000

APF



NCN

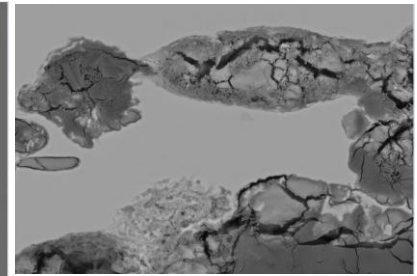
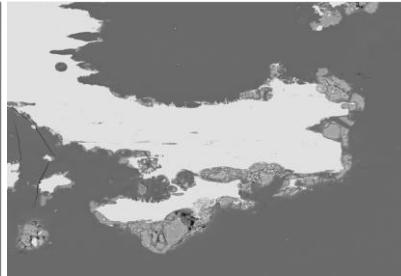
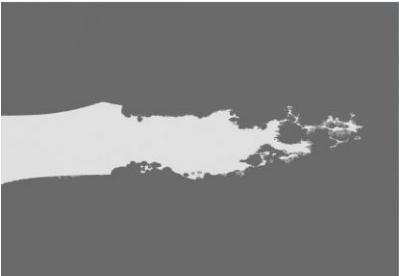


Fig.11
鈴木↑

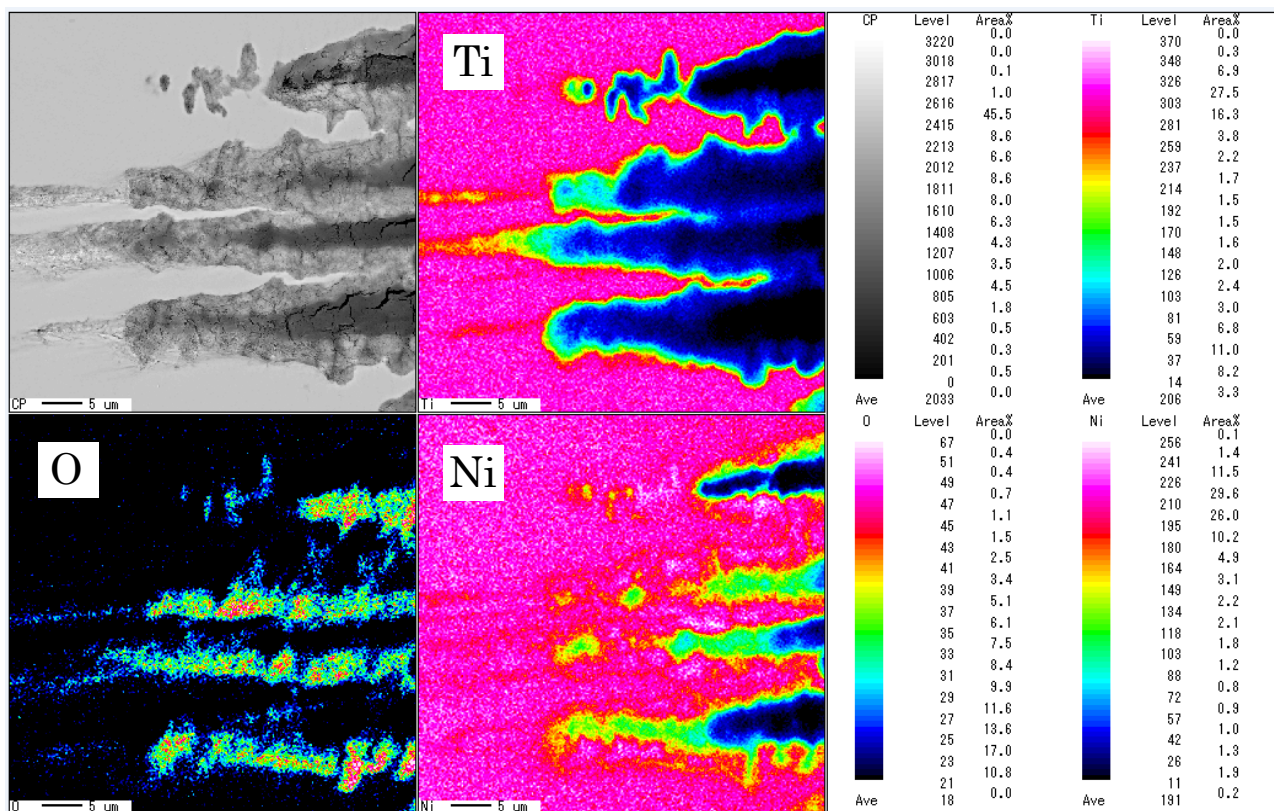


Fig.12
鈴木↑

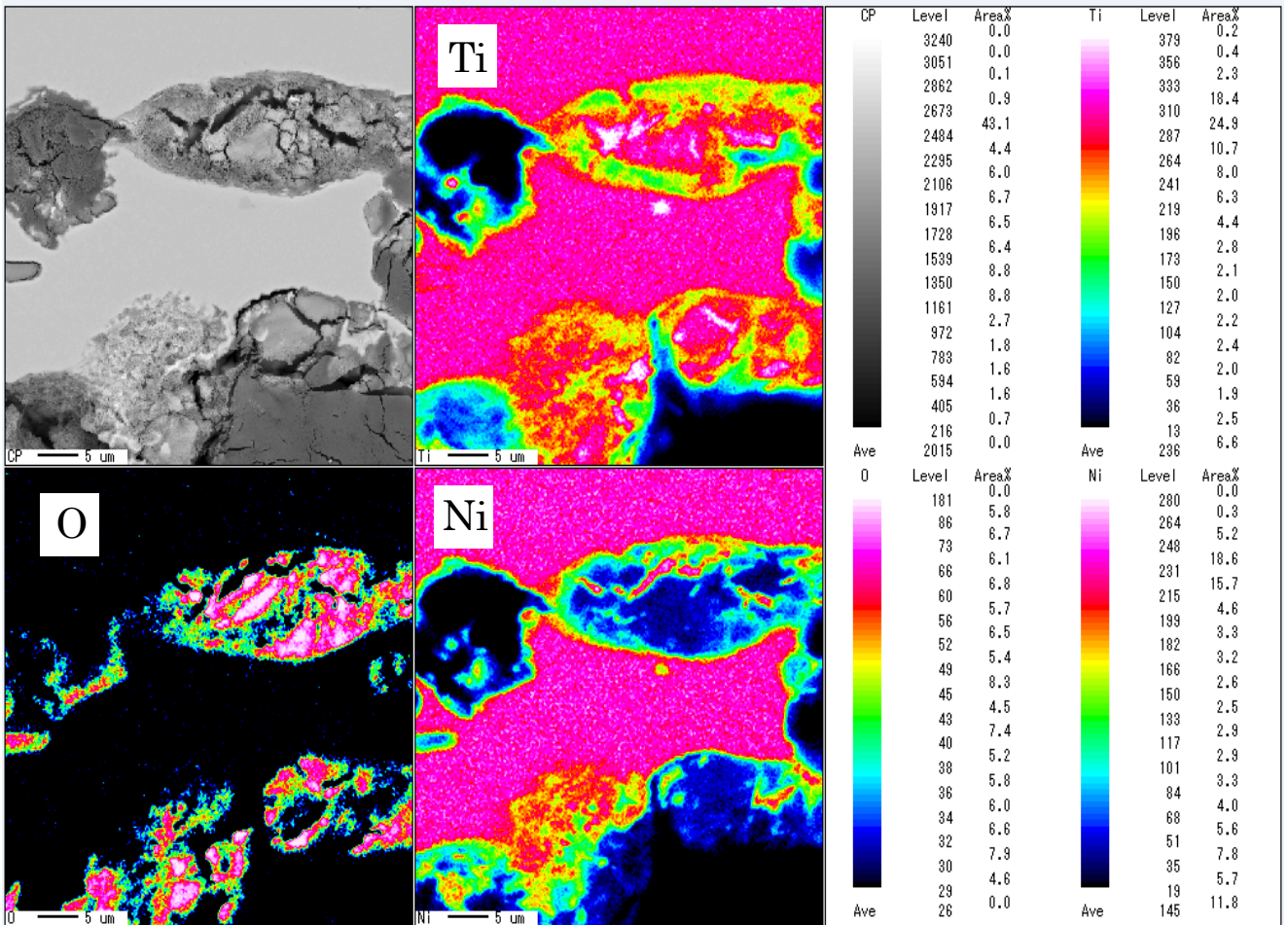


Fig.13
鈴木↑

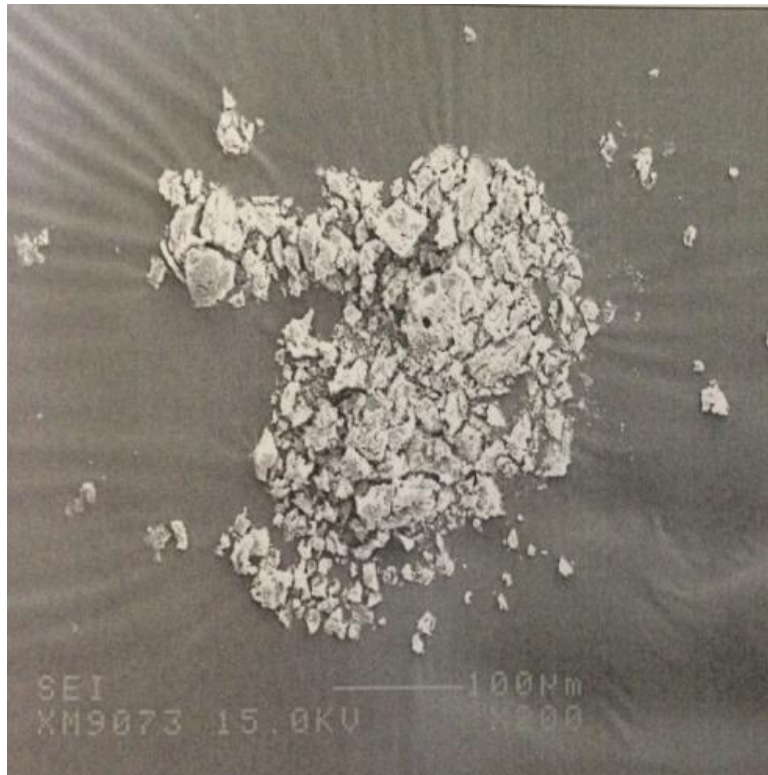


Figure Legends

Fig.1 Setup of specimens for immersion examination:

NiTi endodontic files were made to rotate and separated at a point 5.0mm from the tip. The files were immersed 2.5mm from broken edge in APF, NCN or control.

Fig.2 Weight change of specimens immersed in each solutions at 37°C and 60°C for 3 hours.

Fig.3 SEI observation of specimens immersed in APF at 37°C and 60°C for 3 hours (×20, ×100, ×600).

Fig.4 SEI observation of specimens immersed in NCN at 37°C and 60°C for 3 hours (×20, ×100, ×600).

Fig.5 Weight change of specimens immersed in each solutions by continuously and intermittently method for 3 hours.

Fig.6 SEI observation of specimens immersed in APF by continuously and intermittently method for 3 hours (×20, ×100, ×600).

Fig.7 SEI observation of specimens immersed in NCN by continuously and intermittently method for 3 hours ($\times 20$, $\times 100$, $\times 600$).

Fig.8 Weight change of specimens immersed in each groups for 3 hours. Same letters indicate no significant difference between groups at $p > 0.05$.

Fig.9 SEI observation of specimens immersed in each groups for 3 hours. ($\times 20$, $\times 100$, $\times 600$).

Fig.10 BEI observation of specimens immersed in APF, NCN with X-ray micro analyzer ($\times 50$, $\times 400$, $\times 2000$).

Fig.11 Elemental mapping of specimens immersed in APF for 3 hours with X-ray micro analyzer ($\times 2000$).

Fig.12 Elemental mapping of specimens immersed in NCN for 3 hours with X-ray micro analyzer ($\times 2000$).

Fig.13 SEI observation of corrosion product of specimens immersed in NCN
for 3 hours ($\times 200$).