

学位論文題名

消毒液による歯科用切削器具の腐食挙動

学位論文内容の要旨

【緒言】

歯科用小器具は、消毒・滅菌により繰り返し使用される。このような頻回の薬液消毒や滅菌処理は、器具の腐食を助長し、劣化を招くことが報告されている。従来より消毒・滅菌処理に対する歯科用小器具の耐食性試験は、処理後の変色や腐食の程度を肉眼的に判断し評価する場合が一般的である。しかしこのような方法では、電気化学反応に基づく腐食挙動を詳細に把握することは困難である。そこで本実験では、各種消毒液による歯科用切削器具の腐食挙動を評価するために、試料表面の観察と ESCA 分析および腐食速度の観点から検討した。

【材料および方法】

試験材料として 4 種の市販コントラアングル用カーボンスチールバー (MAILLEFER (MA), Komet (KO), EMIL LANGE (EL), MeiSinger (ME)) と根管治療用ステンレススチールリーマー (MAILLEFER, KERR, GC, MANI) の刃部および軸断面を用いた。試験材料は 0.5 w/v % 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (SH)、0.2 w/v % 塩酸アルキルジアミノエチルグリシン溶液 (AH)、0.1 w/v % 塩化ベンザルコニウム溶液 (BC)、2.0 w/v % グルタルアルデヒド溶液 (AG) の 4 試験溶液に、攪拌・脱気することなく 30 分浸漬した。試験溶液浸漬による表面状態の変化を確認する方法として光学顕微鏡 (以下光顕と略す) および走査型電子顕微鏡 (以下 SEM と略す) を用いた表面観察を行い、さらに ESCA による元素分析から腐食層および腐食層下の地金層 (bulk) の化学状態を分析した。なお ESCA 分析においては、リーマーの径が小さく測定に適さなかったため、その素材である SUS304 ステンレス鋼を代用した。また電気

化学的手法のひとつであるクーロスタット法を用いて分極抵抗値を測定し腐食速度を求めた。

【結果および考察】

試料の観察

スチールバーの光顕観察では、浸漬前の試料表面には微細な研磨傷がみられた。SH 浸漬後では表面に Na 塩と思われる結晶の析出を認めた。AH 浸漬後では後述の腐食速度が大きいにもかかわらず無浸漬に近い像を呈した。これは両性界面活性剤である AH の洗浄作用により腐食生成物が金属表面に吸着されずに溶液中に溶解したためと思われる。BC 浸漬後では茶褐色に変色した像を呈した。また AG 浸漬後ではうす茶色に変色し表面に黒点像を認めた。これは AG の強い還元性により通常観察される酸化第二鉄 Fe_2O_3 まで酸化されずに、その腐食反応過程で形成される酸化第一鉄 FeO あるいは四三酸化鉄 Fe_3O_4 の状態が観察されたためと思われる。一方、リーマーの光顕像では、試験溶液浸漬前後の試料表面の状態変化には確認できる差は認められなかった。

スチールバーの SEM 観察では、浸漬前の試料には刃先上に付着物が認められ一部に波状像がみられた。SH 浸漬後では試料表面に腐食生成物および Na 塩と思われる結晶が認められた。AH, BC, AG 浸漬後では刃先上に付着物は認めず鋸歯状を呈し、その部は粗造になっていた。一方、リーマーの SEM 像では、試験溶液浸漬前後の試料表面の状態には確認できる差は認められなかった。

ESCA による元素分析

4 種のスチールバーの無浸漬地金層における広域スペクトルでは、すべての試料で Fe, C, O のピークのほか、Si, Ar のピークなどが認められた。また MA のみに Ni のピークが検出された。Ni は耐食性を向上するとされているが、後述の MA の腐食速度は BC 浸漬後で有意に小さくなったが他の試験溶液では同程度の値を示した。従って Ni の添加が MA の腐食挙動にどのような作用をしているか本結果からは明らかでなかった。

MA を試験溶液に浸漬した際の腐食層における広域スペクトルでは、すべての試験溶液で Fe, C, O などのピークが認められたが、地金層でみられた Ni のピークは検出されなかった。浸漬後の Fe ピークは、高エネルギー側にシフトし酸化物の状態であった。また SH 浸漬後では Na, AH, BC 浸漬後では N, AG 浸漬後では K, Na のピークが認めら

れ、これらは試験溶液を構成する元素と一致した。

一方、SUS304 ステンレス鋼の ESCA 広域スペクトルでは、試験溶液に浸漬した群では Fe, Cr のピークが認められたが、いずれもピークは小さく高エネルギー側にシフトし酸化物の状態であった。従ってステンレス鋼の腐食層は Cr と Fe の酸化物による皮膜に覆われた不動態化の状態であることが予測された。この皮膜は酸化状態では安定であるが還元状態またはハロゲンイオンの存在下においては不安定となる。しかし本実験で用いた還元作用を有する AG とハロゲンイオンを含む SH, AH, BC との間では表面像に大きな差は認めず、また後述の腐食速度も同程度であった。

電気化学的試験

スチールバーの腐食速度は、SH 浸漬後が各試料群の平均で $610\sim 966 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と最も大きな値を示した。EL は MA, ME と比べて有意に大きな値を示した。AH 浸漬後では $100\sim 113 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の値を示した。材料間での有意な差は認められなかった。BC 浸漬後では $28\sim 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の値を示した。MA は他の群と比べて有意に小さな値を示した。AG 浸漬後では $8\sim 9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の値を示し、本実験で用いた試験溶液の中では最も小さな値を示した。材料間での有意な差は認められなかった。腐食速度に影響を与える因子として試験溶液の成分が考えられる。本実験では腐食促進作用のある塩素イオンを含まない AG が、他の試験溶液と比べて小さな腐食速度を示した。また材料間での差は、金属組成、加工・表面状態などの影響が考えられるが、詳細は不明であった。一方、リーマーの腐食速度は、いずれの試験溶液においても $0.2\sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の値を示し、スチールバーと比べて、有意に低い値を示した。各試験溶液間において材料間には有意な差は認められなかった。

実際の臨床においては、スチールバーおよびリーマーの刃先は複雑な形状を呈し、すきま腐食の影響をうけること、また使用時にひずみや残留応力が加わることが考えられる。従って実際の使用条件下では、より腐食しやすい環境下にあると思われる。

【結論】

本実験では、消毒液による歯科用切削器具の腐食挙動を調べるために、試料の観察、ESCA 分析、電気化学的試験を行い、以下の結論を得た。

1) 表面状態の変化

a) 光顕および SEM 観察では、カーボンスチールバーを SH, BC, AG に浸漬した場合、

変色あるいは腐食生成物を認めたが、両性界面活性剤である AH では著名な変化はみられなかった。一方、ステンレススチールリーマーにおいては、浸漬前後の状態変化に差はみられなかった。

b) ESCA 分析では、消毒液浸漬後のスチールバーの表面は鉄の酸化物であり、SUS 304 ステンレス鋼では、鉄およびクロムの酸化物であった。

2) 腐食速度

腐食速度は、スチールバーでは SH 浸漬後 ($610\sim 966 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) AH ($100\sim 113 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) BC ($28\sim 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) AG ($8\sim 9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の順であり、リーマーの $0.2\sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と比べて有意に大きな値を示した。

3) 表面状態の変化と腐食速度の関係

炭素鋼では、AH のように、腐食速度が大きな場合でも、浸漬前後の表面状態に大きな変化を認めないものがあつた。一方、ステンレス鋼では、腐食速度と表面状態は今回用いた消毒液に影響を受けなかつた。

4) 以上、表面の観察、ESCA 分析、腐食速度の観点から腐食挙動を検討した。しかし歯科用切削器具の刃先は複雑な形状を呈し、すきま腐食の影響をうけること、また使用時にひずみや残留応力が加わることが考えられる。したがって今後、歯科用切削器具の臨床に即した腐食挙動を解明するためには、これらの因子および消毒液に防錆剤を添加したときの影響を検討することが必要である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 下河辺 宏 功
副 査 教 授 内 山 洋 一
副 査 教 授 加 藤 潔

学 位 論 文 題 名

消毒液による歯科用切削器具の腐食挙動

審査は、内山、加藤および下河辺審査員の出席のもとに、論文提出者に対し口頭試問により提出論文の内容とそれに関連した学科目につき行われ、以下の論述が得られた。

歯科用小器具は、消毒・滅菌により繰り返し使用される。このような頻回の薬液消毒や滅菌処理は、器具の腐食を助長し劣化を招くことが報告されているが、その腐食挙動については未だ十分に解明されていない。そこで論文提出者は、各種消毒液による歯科用切削器具の腐食挙動を評価するために、試料表面の観察とX線光電子分光分析、さらに腐食速度の観点から検討した。

試験材料として4種のスチールバー (MAILLEFER, Komet, EMIL LANGE, MeiSinger)とリーマー(MAILLEFER, KERR, GC, MANI)の刃部および軸断面を用いた。試験材料は0.5%次亜塩素酸ナトリウム溶液(SH)、0.2%塩酸アルキルジアミノエチルグリシン溶液(AH)、0.1%塩化ベンザルコニウム溶液(BC)、2.0%グルタールアルデヒド溶液(AG)の4試験溶液に30分浸漬した。試験溶液浸漬による表面状態の変化を確認する方法として光学顕微鏡(以下光顕と略す)および走査型電子顕微鏡(以下SEMと略す)による観察を行い、さらにX線光電子分光分析(以下ESCA分析と略す)による元素分析を行った。なおESCA分析の際、リーマーの径が小さく測定に適さなかったためSUS304ステンレス鋼を代用した。また電気化学的手法のひとつであるクーロスタット法を用いて分極抵抗値を測定し腐食速度を求めた。

以上の実験項目をもとに、本実験では次のような結果を得た。

- 1) 光顕観察において、スチールバーの浸漬面は、SHでは光沢を失った像、AHでは無浸漬に類似した像、BCでは Fe_2O_3 などの酸化物と思われる茶褐色に変色した像、AGでは Fe_2O_3 あるいは Fe_3O_4 と思われる黒点像が観察された。一方、リーマーで

は、浸漬前後の表面に大きな変化は認められなかった。

- 2) SEM 観察において、スチールバーの刃先部は、無浸漬では滑らかな波状像、SH では広範囲な腐食生成物に覆われた像、AH および BC では刃先が鋸歯状を呈した像、AG では粗造化した波状像を呈した。一方、リーマーでは、浸漬前後の表面に大きな変化は認められなかった。
- 3) ESCA による分析において、スチールバーは、各群の地金層のあいだに金属組成の相異が認められた。試験溶液浸漬後では、Fe 単体は検出されず、スペクトルのケミカルシフトから、表層は Fe_2O_3 あるいは Fe_3O_4 , FeO の状態であった。一方、ステンレス鋼 (SUS304) においては、消毒液浸漬後において Cr, Fe のピークが認められたが、Ni のピークは認められず、表層は Cr や Fe の酸化物の状態にあることが判明した。
- 4) 腐食速度については、スチールバーは SH が最も大きく各試料群の平均で $610\sim 966 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で、次いで AH ($100\sim 113 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)、BC ($28\sim 40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)、AG ($8\sim 9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の順であり、最も小さな AG においても、炭素鋼を腐食することが明らかになった。一方、リーマーの腐食速度は、いずれの試験溶液においても、 $0.2\sim 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の範囲にありスチールバーよりも有意に小さな値を示した。

本結果から、顕微鏡・SEM 観察においてスチールバー（炭素鋼）の場合、腐食速度が大きい場合でも浸漬前後の表面形状に大きな変化を認めないものがあった。したがって、表面の観察のみで腐食を判断するのは困難であり、電気化学的な手法などを用いて腐食挙動を定量的に評価することの重要性が示唆された。一方、リーマー（ステンレス鋼）においては、今回用いた消毒液に対しては良好な耐食性を有することが明らかとなった。しかし歯科用切削器具の刃先は複雑な形状を呈し、すきま腐食の影響をうけること、また使用時にひずみや残留応力が加わることが考えられる。したがって今後、歯科用切削器具の臨床に即した腐食挙動を解明するためには、これらの因子および消毒液に防錆剤を添加したときの影響を検討することが必要と考察している。

以上の研究内容について、主査および副査から基礎的ならびに臨床的関連事項、さらに今後の展望についての質問がなされた。それぞれの質問に対し、論文提出者から明快な解答が得られ、論文提出者が本研究を中心に広い学識を有することが認められた。また本研究の内容は、腐食挙動を表面の観察・分析のみならず電気化学的手法を用いて定量的に評価したことが高く評価された。よって本論文提出者は博士（歯学）の学位を授与するに値するものと認められた。