溶出イオンを中心とした歯科用合金の耐食性評価

高 田 雄 京*

* 東北大学大学院歯学研究科 口腔機能再建・材料学講座 歯科生体材料学分野

Corrosion Resistance of Dental Alloys Evaluated from Released Ions

Yukyo Takada*

* Division of Dental Biomaterials, Graduate School of Dentistry, Tohoku University

This paper reviewed the corrosion resistance of various dental alloys evaluated in the light of their released ions in vitro experiments, and showed the examples in which original corrosion resistance was lowered by the factors such as dental casting, polishing and contact with other metals. The trends of the dental alloy development suggested by the new gold alloys with safety to organism were discussed.

Key words : corrosion, dental alloy, elution test, released ion, contact corrosion, multi-purpose gold alloy

1. はじめに

歯科用合金の多くは高耐食性合金であり、溶出するイオン量は微量なものが多い。その合金が口腔内環境で本来の耐食性を十分に維持できれば、大きな腐食損傷やこれにかかわる事故などは非常に少ないはずである。しかし、鑄造されることが多く、ろう付けなどにより異種金属との接合も行われるため、必ずしも理想的な状態で口腔内に装着されるとは限らない。歯科医療が高度化するに従い、耐食性だけでなく、生体組織に対する安全性も併せて評価される必要性が高くなってきた。このような現状を反映し、歯科用合金から溶出するイオンの種類やその溶出量を知ることが重要となり、現在では、ISOやJISにおける歯科用合金の腐食試験においても溶出イオンの定量分析が基準となっている。溶出イオンは合金の腐食量を表す最も現実性の高い指標であり、生体組織に直接影響する因子でもある。近年では、金属アレルギーへの関心が高く、歯科用合金の溶出イオンが注目されている^{1),2)}。

本稿では、口腔内模擬環境における歯科用合金全般の溶出イオンをまとめ、溶出イオンから見た歯科用合金の耐食性を示す。また、鑄造、研磨、異種金属接触などによって合金本来の耐食性が低下する例や生体への安全性を重視した新しい歯科用合金についても簡単に述べることにする。

2. 口腔内模擬環境

歯科用合金の腐食計測は、通常口腔内を模擬した腐食環境で行われるが、金属修復物の電位を口腔内で直接測定している例³⁾⁻⁵⁾もある。歯科で用いられている一般的な腐食液は、表1に示した4種類⁶⁾であり、通常は37°Cで実験に用いられる。また、数種の無機塩に尿素やアルブミンなどを加えた人工的唾液(表1)も腐食試験によく用いられる溶液である⁷⁾⁻⁹⁾。そのほかには、

NaClと乳酸を混合した腐食液(ISO 10271)、細胞培養液⁸⁾、リンゲル液なども用いられることがある。

3. 歯科における溶出試験

歯科用合金から溶出するイオンは微量なものが多いため、腐食液量に対する試料の表面積比を大きくし、分析感度を高めるような条件下で行われる。一般的には、腐食液量が10~50 ml、試料面積が1~20 cm²で試験されることが多い。液温は口腔内の温度を想定し、37°Cが最も多く用いられるが、飲食物による温度変化を考慮し、室温~60°Cの範囲で測定されている。浸漬時間においては、7日間を基準とし、長いものでは6か月間以上の浸漬を実施したものもある。また、静的条件で浸漬する場合と腐食液の攪拌やアルミナ球などの擦過を伴う動的条件¹⁰⁾で浸漬する場合がある。

4. 歯科用合金の種類と用途

歯科用合金は、貴金属系合金と卑金属系合金に分けられる。主な歯科用合金の分類と合金の一例を表2に、歯科補綴物への応用例を図1に示す。

貴金属系合金には、金合金と銀合金が属する。金合金は、米国のADAS(American Dental Association Specification)によって貴金属(Au+Pt)の含有量と機械的性質から、Type I~Type IV金合金の4種類に分類されている。Type I金合金は貴金属の含有量が最も高く、順に貴金属に対するCuの含有量が増し、機械的性質が向上する。Type I~II金合金はインレー(図1(a))やクラウン(図1(b))に、Type III金合金はブリッジ(図1(c))に、Type IV金合金は金属床(図2(d))やクラスプ(図1(e))に用いられる。また、貴金属を80~90 mass%含有する陶材焼付合金やパラジウム合金も陶材焼付冠(図1(f))に用いられる。12%金銀パラジウム合金は、銀合金の中でも比較的良好な耐食性を示し、歯冠修復用として、最も多く歯科治療に用いられている。そのほかには、歯科用アマルガム、Ag-In合金、Ag-Sn-Zn合金なども銀合金に属する。卑金属系合金のCo-Cr合金は、Niを含まない硬質と

* 〒980-8575 仙台市青葉区星陵町4-1 (4-1, Seiryō-machi, Aoba-ku, Sendai, 980-8575 Japan)

表1 歯科で用いられている腐食液と人口唾液

腐食液	人工唾液		
	房山 ⁷⁾ (1000ml中の組成)	Greenwood ⁸⁾ (1000ml中の組成)	サリベート ⁹⁾ (50g中の組成)
1(0.9)% NaCl 1% 乳酸 0.05% HCl 1% Na ₂ S	NaCl: 0.4g KCl: 0.4g CaCl ₂ ·2H ₂ O: 0.795g NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O: 0.78g Na ₂ S·9H ₂ O: 0.005g 尿素: 1g	KCl: 2.4g Ca ₃ (PO ₄) ₂ : 0.6g K ₂ HPO ₄ : 1.4g K ₂ SO ₄ : 0.9g Na ₃ PO ₄ : 0.8g albumin: 5g	NaCl: 42.2mg KCl: 60mg CaCl ₂ : 7.3mg MgCl ₂ : 2.6mg K ₂ HPO ₄ : 17.1mg

表2 歯科用合金の分類

貴金属系合金	合金の種類	合金の例
金合金	Type I 金合金 ～Type IV 金合金 陶材焼付用金合金	Au-10.5Ag-5Cu-Zn Au-10Ag-13Cu-Pt-4Pd-2Zn Au-4.4Pt-6Pd-In
パラジウム合金	Pd-Ag 系合金 Pd-Cu 系合金	Pd-20Ag-6Sn-6In-15Au Pd-4Cu-11Sn-4Ga
銀合金	金銀パラジウム合金 Ag-In 合金 Ag-Sn-Zn 合金 従来型アマルガム 高銅型アマルガム	Ag-20Pd-12Au-20Cu-2Zn Ag-25In-Pd Ag-20Sn-15Zn Ag-25Sn-3Cu(粉)/Hg(液)=1 Ag-22Sn-13Cu(粉)/Hg(液)=1
卑金属系合金	合金の種類	合金の例
Co-Cr 合金	硬質 Co-Cr 合金 軟質 Co-Cr 合金	Co-30.8Cr-5Mo Co-26Cr-14Ni-4Mo
Ni-Cr 合金		Ni-20Cr-15Mo
チタン チタン合金	純 Ti (JIS1～3 種) ニッケルチタン合金 Ti-6Al-4V 合金	Ti Ti-56Ni Ti-6Al-4V
ステンレス鋼	SUS304 SUS444, SUS447J1	Fe-18Cr-8Ni Fe-19Cr-2Mo, Fe-30Cr-2Mo

図1 歯科補綴物への応用例

(a)インレー (b)クラウン (c)ブリッジ (d)金属床 (e)クラスプ
(f)陶材焼付冠

Niを含む軟質に分けられる。軽量で強度が高く、金属床やクラスプなどに用いられる。Ni-Cr合金には、Ni-

Cr, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Cu, Ni-Cr-Cu-Mn, Ni-Cr-Co系などがあり、ブリッジや陶材焼付冠などが主な用途である。純チタンは、JIS 1種～3種が casting titanium としてブリッジや金属床に用いられる。Ti-6Al-4V合金は casting alloy のほか超塑性を利用した圧印床¹¹⁾などに、Ni-Ti合金は超弾性を利用した矯正用ワイヤーなどに利用されている。ステンレス鋼は、

SUS 304が矯正用ワイヤーとして用いられているほか、フェライト系の SUS 444 や SUS 447 J 1 が歯科用磁性アタッチメントに用いられている¹²⁾。

5. 歯科用合金の溶出イオン

表2に示した歯科用合金の分類に従い、従来の研究から各種腐食液中での溶出イオンを抜粋し、各合金から溶出するイオンの種類と溶出量を示す。溶出試験の条件が異なるため、一部を除き液温 37℃、浸漬時間 7 日間の溶出試験についてまとめた。

(1) 貴金属系合金

主な貴金属系合金 (Type II 金合金, Type IV 金合金, 12%金銀パラジウム合金, Ag-In 合金, Ag-Sn-Zn 合金) からの溶出イオンを図2に示す。

金合金として Type II 金合金^{13)~15)} および Type IV 金合金^{13)~16)} の結果を示したが、いずれの腐食液においても両者から Cu イオンがわずかではあるが溶出する。 casting 貴金属系合金には casting 時の酸化を防ぐために Zn が数 mass% 添加されている。Type IV 金合金から Zn イオンが溶出しているが、大抵の場合、 casting 時に失われてしまうため、溶出量は少なくばらつきが大きい。

銀合金の 12%金銀パラジウム合金 (金パラ: 図中表記)^{15)~17)}, Ag-In 合金^{15), 18)}, Ag-Sn-Zn 合金^{15), 18)} では、12%金銀パラジウム合金を除き、金合金よりも明らかに溶出イオンの総量が多く、銀合金の耐食性に問題が多いことを示している。一方、12%金銀パラジウム合金からは Ag, Cu, Zn イオンが溶出し、それらの総量は金合金よりも多少多い程度である。南¹⁹⁾は 8 名の被験者に Type IV 金合金, 12%金銀パラジウム合金, Ag-Sn-Zn 合金, Ni-Cr 合金を装着し、4 週間後に装着前後の表面性状変化を SEM および EPMA で観察した。Type IV 金合金の表面にわずかな変化が SEM で観察されたほか、12%金銀パラジウム合金では、表面組成の変化が EPMA で見られた。Ag-Sn-Zn 合金

は、肉眼でも変色が見られ激しく腐食したと報告しており、図3に示した溶出イオン量に対応している。

図2 金合金および銀合金の溶出イオン (37°C, 7日間浸漬)

図3 12%金銀パラジウム合金の溶出イオンと浸漬時間の関係 (0.9%NaCl, 37°C)

12%金銀パラジウム合金における浸漬時間と溶出イオンの比較を図3に示す。37°Cの0.9%NaCl水溶液に7日間¹⁷⁾および1か月間¹⁴⁾浸漬したものである。浸漬時間が長い1か月間では、溶出量が増加しているほか、Pdイオンの溶出が現れている。Watahaら²⁰⁾は、金合金および銀合金を細胞培養液に96時間浸漬した後、表面から80Åの深さまでの元素分布をXPSで分析し、合金組成の中でより卑なCuが表面から30Åの深さで減少

していることを示した。このように、時間経過に伴って、より卑な元素が優先溶解することで、合金表面の組成が変化し、より貴な元素が次第に溶出するようになる。1か月間浸漬しても7日間の溶出イオン量に比べそれほど増加していないことから、浸漬初期に溶出するイオン量が多いことがわかる。しかし、溶出イオンの種類が異なってくることを考慮すると、長期間の溶出試験も必要である。

歯科用アマルガムには、従来型と耐食性を改善した高銅型がある。従来型および高銅型アマルガムからの溶出イオン^{21),22)}を図4に示す。いずれのアマルガムも、Ag, Sn, Cu, Hgイオンを溶出し、その総量は前述した金合金や12%金銀パラジウム合金の10倍以上である。従来型アマルガムでは、Snイオンの溶出が多いものがあり、腐食しやすい γ_2 (Sn₈Hg)相の優先溶解による²³⁾。高銅型アマルガムでは、CuおよびSnイオンの溶出が多く、 η' (Cu₆Sn₅)相の溶解によるといわれている²³⁾。Shoら²⁴⁾は、従来型および高銅型アマルガムを37°CのpH 2.5およびpH 7のクエン酸緩衝液中に浸漬し、pHとHgイオンの溶出量の関係を調べた。いずれのアマルガムも低pH溶液での溶出量が10倍以上多く、従来型および高銅型アマルガムの平均値は、それぞれ $185.0 \pm 60.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2/24 \text{ hrs}$ と $0.43 \pm 0.11 \mu\text{g}/\text{cm}^2/24 \text{ hrs}$ であった。一方、Lussiら²⁵⁾は蒸留水と2種の清涼飲料水中に3種類の高銅型アマルガムを浸漬し、HgおよびCuイオンの溶出量を調べた。口腔内に近い環境と

図4 従来型および高銅型アマルガムの溶出イオン (37°C, 7日間浸漬)

するため、80時間で200回の温度変化(5~50°C)と24時間ごとの歯ブラシによる研磨を繰り返し付与した。pH 2.4~3.7の清涼飲料水よりも蒸留水中 (pH 6.4)に溶出した Hg および Cu イオン量が多く、24時間後でそれぞれ 39.61~61.44 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と 10.75~28.74 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることを示した。清涼飲料水での不動態皮膜形成が、アマルガムに存在する金属間化合物の極端な溶出を抑制し、低 pH の条件下であってもイオンの溶出量が少ないと述べている。これらの清涼飲料水には糖分や乳脂肪などが含まれており、イオンの溶出量が pH だけでなく溶液中に存在する有機物にも依存することがわかる。このように、アマルガムでは、合金組成、腐食液、温度により溶出イオン量に大きな幅があり、歯科用合金の中では溶出量が比較的多い。

Pfeiffer ら^{26),27)} は組成の異なる 15 種のパラジウム合金の溶出試験 (DIN 13912)を行い、合金組成と Pd イオンの溶出量の関係を調べた。Au および Ag の含有量が多い合金は、Pd イオンの溶出が少なく、0.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ 以下であるが、Sn, Cu, Ga の含有量が多いものでは Pd の溶出量も 4~22.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$ に増加すると報告している。

(2) 卑金属系合金

铸造用 Co-Cr 合金^{16,28)}、铸造用 Ni-Cr 合金¹⁶⁾、Ni-Ti 合金^{16,29)}、Ti-6Al-4V 合金²⁾ から溶出したイオンを図5に示す。Co-Cr 合金から Co, Cr, Mo イオンが、Ni-Cr 合金からは、Ni, Cr, Mo イオンがそれぞれ溶出したが、溶出イオンの総量は共に前述の Type IV 金合金程度である。ここに示した Co-Cr 合金は 30 mass%以上の Cr と 5 mass%の Mo が、Ni-Cr 合金には 20 mass%以上の Cr と 15 mass%の Mo がそれぞれ添加されており、耐食性に優れている。浜中ら³⁰⁾ は 37°C の 0.9 % NaCl 水溶液における Co-Cr 合金、Ni-Cr 合金、Ni-Ti 合金の溶出試験を行った。Co-23Cr-6Ni-3Mo-3W には Ni が 6 mass % しか含まれていないにもかかわらず、7日間で Ni イオンが 0.84 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 溶出したが、時間経

図5 卑金属合金の溶出イオン (37°C, 7日間浸漬)

過に伴い次第に溶出しなくなると述べている。Ni-15Cr-15Co-7Mo からは Ni イオンが 1.4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とほぼ一定のレベルで溶出し、12 か月後には鑄造組織が確認できるほど変色が見られたと報告している。

市販の Ni-Cr 合金は、Cr 含有量が 1~30 mass % と多様であり、耐食性に大きな幅がある³¹⁾。以前は、Cr 含有量の少ない Ni-Cr 合金が鑄造クラウン用として用いられていたが、アレルギーの懸念があるため、1985 年厚生省「通知」に基づき、歯科材料協同組合が Ni-Cr 合金の生産を自主的に規制している³²⁾。河合³³⁾ は Cr を 0~20 mass% 含有する 2 元系 Ni-Cr 合金を中心に Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Cu, Ni-Cr-Si 合金を試作した。37°C の 1% 乳酸水溶液中に 7 日間浸漬後、Ni イオンの溶出量を調べた。2 元系 Ni-Cr 合金において、5 mass % Cr 合金では 8143±443 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ もの Ni イオンが溶出したが、15 mass% Cr 合金では 328±32.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ まで減少し、20 mass% Cr 合金では 13±3.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。また、Cu および Mo の添加は Ni イオンの溶出を減少させると報告している。堀部ら³⁴⁾ も市販クラウン・ブリッジ用 Ni-Cr 合金 11 種 (Cr 含有量 5.1~18.9 mass%) の腐食減量を調べた。Cr 含有量が 11 mass % 以下の合金は、1 % 乳酸、0.01 N および 0.05 % HCl 水溶液に 3 日間浸漬すると、腐食減量が 1 mg/cm² 以上となり、耐食性に問題があると述べている。Geis-Gerstorfer ら³⁵⁾ は Be を添加した Ni-24.5Cr-10Mo の

電気化学的挙動および溶出イオンを調べた。Be の添加は腐食電位や孔食電位を低下させ、Ni イオンの溶出を著しく増加させるため、臨床で使用すべきでないことを指摘している。このように、Ni-Cr 合金の耐食性は Cr や Mo の含有量だけでは一意的に決められない³⁶⁾が、Cr や Mo の含有量が多い方が腐食の面で安全である。前述した南¹⁹⁾の臨床実験によると、Ni-Cr 合金は *in vitro* の実験よりも口腔内の方が腐食しやすいと報告している。Mohammed ら³⁷⁾は口腔内での耐食性を維持するためには 25 mass% 以上の Cr を含有することが必要であると述べている。

チタンは極めて耐食性に優れた歯科用金属であり、37°C の 0.9% NaCl 水溶液に 7 日間浸漬しても、その溶出量は検出限界以下であったが、同条件で 1% 乳酸水溶液に浸漬した場合には、 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 溶出した¹⁶⁾。図 5 に示した Ni-Ti 合金では、NaCl および乳酸水溶液の両方で Ti と Ni イオンが溶出している。Ti-6Al-4V 合金からは、Ti, Al, V イオンが溶出したが、腐食液によって溶出するイオンが異なっている。米山ら³⁸⁾は、37°C の 1% 乳酸水溶液にチタン、Ti-6Al-4V 合金、Ni-Ti 合金を 180 日間浸漬し、各金属から溶出したイオンを調べた。チタン合金の場合には、合金の組成比にほぼ等しい比率で各イオンが溶出することを示した。また、チタンおよびチタン合金では、乳酸水溶液を用いた方が Ti イオンの溶出量が多く、口腔内模擬溶液に適すると指摘している。180 日間の長期浸漬ではチタンおよび Ti-6Al-4V 合金の溶出量はそれほど増加しなかったが、Ni-Ti 合金からの溶出量はそれらに比べて多かった。木村ら³⁹⁾は Ni-Ti 合金を 1% NaCl 水溶液中でアノード分極すると、低電位溶解を起こす場合があることを示した。Ti 濃度が高く、Ni 濃度のかかなり低い数 μm 程度の析出物が母相内に点在し、低電位溶解の原因となることを報告している。Montero-Ocampo ら⁴⁰⁾もこの析出物が耐食性劣化を引き起こすと考え、焼きなましを行うと耐食性が向上することを報告している。一方、土井ら⁴¹⁾は、細胞培養液中でチタンおよびチタン合金の動的溶出試験を行った。静的溶出試験ではほとんど溶出しない組成元素が、動的溶出試験ではかなりのレベルで溶出することを示し、生体用金属材料の評価には動的溶出試験が必要であることを指摘している。

4 種類のステンレス鋼 (SUS 304, SUS 316 L, SUS 444, SUS 447 J 1) を 37°C の 0.9% NaCl 水溶液に 7 日間浸漬した時の溶出イオン⁴²⁾を図 6 に示す。各ステンレス鋼から主に Fe イオンが溶出するほか、オーステナイト系では Ni イオン、フェライト系では Mo イオンが溶出した。Fe イオン量を比較すると、この中で Cr 含有量の最も多い SUS 447 J 1 が $0.32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と少なく、その他のステンレス鋼からは約 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 前後溶出した。奥野ら⁴³⁾によると、1% 乳酸水溶液中では、SUS 304 と SUS 316 L から溶出する Fe イオン量はそれぞれ $3.2 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と $2.5 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、SUS 316 L の耐食性が勝っている。Endo ら⁴⁴⁾は、8 種類のステンレス鋼について、37°C の 0.9% NaCl 水溶液における溶出試験および電気化学的測定を行った。Cr と Mo の含有量 (mass%) と溶出イオンの総量および孔食電位には直線関係が成り立ち、Cr と Mo の含有量

図 6 各種ステンレス鋼の溶出イオン (0.9% NaCl, 37°C, 7 日間浸漬)

が多いほど溶出イオンの総量は少なく、孔食電位が高いことを明らかにした。高窒素含有ステンレス鋼 (Eu-90) の孔食電位は、この法則から類推した値よりも 500 mV も高く、Cr と Mo の総量が少なくても耐食性に優れていることを示した。

(3) 溶出イオン量の比較

歯科用合金全般の 7 日間浸漬における溶出イオンの総量をまとめてみると、比較的溶出量の少ない ($0 \sim 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)、中程度 ($10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)、多い ($100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上) の 3 集団に大別できる。各合金から溶出した総イオン量と括弧内に主なイオンの種類を表 3 に示す。歯科用合金の大半は溶出量の少ない $0 \sim 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の集団に属するが、パラジウム合金、銀合金、Ni-Cr 合金などは、溶出イオンの総量に幅があり、2 つ以上の集団に属することがわかる。腐食液や測定温度などの溶出条件によって溶出イオンの総量が大きく異なるものは、複雑な口腔内環境を考慮すると安定性に問題があるといえる。パラジウム合金や Ni-Cr 合金のように、合金組成によって溶出イオン量が大きく異なるものについては、溶出量のより少ない実績の高い組成の合金を選択する必要がある。

6. 耐食性の低下とその因子

歯科鑄造によって作製される補綴物には、鑄造欠陥、偏析、研磨の不備などが含まれることがある。また、口腔内には異なる合金で作製された歯冠修復物が共存する場合が多く、これらが必然的に接触することもある。そこで、耐食性の低下を誘発する因子として、(1) 鑄造および研磨、(2) 異種金属の接触を取り上げ、口腔内模擬環境で耐食性の低下を調べた研究例を説明する。

(1) 鑄造および研磨の影響

三村ら⁴⁵⁾はチタンをリン酸塩系埋没材に鑄造し、チタンと埋没材の反応によって耐食性が低下することを調べた。鑄造後のチタン表面に 4 種の処理 (① サンドブラストで埋没材のみを除去、② 表面を $500 \mu\text{m}$ 削除、③ フッ硝酸で化学処理した後に表面を $80 \mu\text{m}$ 削除、④

表3 溶出イオンの総量と溶出イオンの種類

溶出イオンの総量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/7\text{days}$)		
0~10	10~100	100~
金合金 (Ag,Cu,Zn) パラジウム合金 (Pd) 金銀パラジウム合金 (Ag,Cu,Pd,Zn) Co-Cr 合金 (Co,Cr,Mo,Ni) Ni-Cr 合金 (Ni,Cr,Mo) ステンレス鋼 (Fe,Cr,Ni,Mo) Ti (Ti) Ni-Ti 合金 (Ti,Ni) Ti-6Al-4V 合金 (Ti,Al,V)	パラジウム合金 (Pd) Ag-In 合金 (Ag,In) アマルガム (Ag,Sn,Cu,Hg) Ni-Cr 合金 (Ni,Cr)	Ag-Sn-Zn 合金 (Ag,Sn,Zn) アマルガム (Ag,Sn,Cu,Hg) Ni-Cr 合金 (Ni,Cr)

フッ硝酸で化学処理)を行った後, 1% NaCl 水溶液中でのアノード分極曲線を測定した。①は②~④に比べ, 明らかに不動態保持電流密度が高く, 急激な電流密度の上昇が現れ, チタンと埋没材の反応による汚染層⁴⁶⁾が耐食性の低下を招くと報告している。通常は耐食性に極めて優れたチタンであっても, このように本来の耐食性を維持できなくなることもある。

洞沢ら¹⁵⁾は 37°C の 1% 乳酸水溶液中で金合金および銀合金の溶出試験を行った。Type II 金合金から Cu イオンが $30 \pm 14 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 溶出したことを報告し, 再結晶過程における Cu の偏析⁴⁷⁾が原因であると推定している。南¹⁹⁾の臨床試験においても Type IV および 12% 金銀パラジウム合金を as-cast で口腔内に装着したものより, 硬化熱処理したものの方が腐食損傷が少ないと述べており, 熱処理が鍛造による偏析を減少させたためと推察される。鍛造による偏析や微細な鑄巣も耐食性を劣化させる因子である。

莊村⁴⁸⁾は, 粗さの異なるエメリー紙 (#80, #320, #600) で Ni-Ti 合金の表面を研磨し, 表面状態と耐食性の関係について調べた。1% NaCl 水溶液中におけるアノード分極曲線を測定したところ, #600 で研磨したものは, 低電位溶解を起こさなかったが, 表面が荒くなるほど孔食電位が低下し, #80 では 200 mV で低電位溶解を起こしたと報告している。歯科補綴物の形態が複雑なだけに, 表面を均一に研磨することは難しく, 不均一な研磨は耐食性を劣化させる原因となる場合もある。

(2) 異種金属の接触

アマルガムと金合金は古くから歯科用修復材料として利用されており, それらの接触腐食に関する研究も多い。Holland⁴⁹⁾は, 37°C の人工唾液中でアマルガムと金合金を接触させ, 両者の面積比と腐食電流の関係を調べた。従来型アマルガムと金合金を接触させると, 腐食電流に速い振動が現れ, アマルガムに対する金合金の面積比が増加すると電流密度の最大値も増加すると述べている。このような電流の振動は, 腐食電位の上昇によって不動態皮膜の生成および破壊が連続的に起こることが原因と推定している。Johansson ら⁵⁰⁾も, 従来型アマルガムと金合金の接触によって, Sn および Cu の溶出が促進され, 塩化物イオンの濃度が高い腐食液で Cu の溶出が顕著になることを示した。これに対し, 高銅型アマルガムでは, 腐食電流に振動は見られず, その電流密度も面積比に依存しないことが報告されている⁴⁹⁾。

アマルガムは歴史の古い材料であるが, 近年歯科応用が盛んになったチタンと同一口腔内で共存することも十分に起こり得る。Horasawa ら⁵¹⁾は, 37°C の人工唾液中で高銅型アマルガムとチタンを接触させ, 面積比が 1:1~1:6 の範囲における腐食電位と腐食電流を測定した。その結果, アマルガムに対するチタンの面積比が増加しても腐食電流密度の増加は少なく, 1:2~1:6 における腐食電流密度に有意差がないことを示した。これらの腐食電流密度は $10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$ オーダーであり, アマルガムとチタンの接触腐食は非常に少ないと報告している。山岡⁵²⁾は, 従来型アマルガムとチタンの腐食電流を分極曲線から求めた。アマルガムに対するチタンの面積比が 10 倍になってもチタンの電流密度に変化がないことを示し, チタンとの接触で従来型アマルガムの腐食が促進されることを報告している。これより, 金合金やチタンとの接触において, 従来型アマルガムは腐食速度が著しく増加する傾向を示すが, 高銅型アマルガムでは比較的安定であることがわかる。

田中¹⁶⁾は, インプラントとその上部構造が異種金属から構成されることに着目し, チタンおよびチタン合金と歯科用合金の等面積比における接触腐食を溶出イオンから調べた(図7)。37°C の 0.9% NaCl 水溶液中でチタンと 12% 金銀パラジウム合金(金パラ: 図中表記)および Type IV 金合金を接触すると, Cu イオンの溶出量が有意に増加したが, Type IV 金合金から溶出した Cu イオンの増加はわずかであった。接触前後において Ti イオンは溶出しなかった。電位の高い貴金属系合金から溶出イオン量の増加が現れたのは貴金属系合金の Cu リッチ相や鍛造欠陥が優先溶解することが原因と推定している。同溶液中において, 比較的電位の近いチタンと Ni-Cr 合金を接触させた場合には, Ni イオンの溶出量が有意に増加した。自然電極電位がチタンよりも低く, 不安定なものがあることから, Ni-Cr 合金の鍛造組織に見られる微細な鑄巣などの鍛造欠陥部が脱不動態化しやすいことに起因すると述べ, チタンとの接触を避けるよう指摘している。また, 同溶液中における Type IV 金合金と Ni-Ti 合金の接触では, Ni イオンの溶出量が 3 倍近く増加し, 予想通り電位の低い Ni-Ti 合金の腐食が促進されたことを示した。37°C の 1% 乳酸水溶液中においては, 接触前後の溶出イオン量に有意差は現れなかったと報告している。この実験結果から, 接触による腐食損傷の最も少ない組合せは, 電位の高い金合金とチタンであることを明らかにした。Ravnholt⁵³⁾は, 電位の低

図7 異種金属接触における溶出イオンの変化 (0.9%NaCl, 37°C, 7日間浸漬)

図8 12%金銀パラジウム合金とSUS 447 J 1の接触における溶出イオンの変化 (0.9%NaCl, 37°C, 7日間浸漬)

い歯科用合金とチタンを接触すると、カソード反応が促進されたチタン近傍でpHが高くなることを示し、生体組織の局部的損傷を指摘している。この点から見ても、電位の高い金合金とチタンの組合せは妥当であろう。

歯科用磁性アタッチメントでは、磁性ステンレス鋼と貴金属系合金が積極的に接合利用されている⁵⁴⁾。そこで、接合利用頻度の高い12%金銀パラジウム合金(金パラ: 図中表記)とSUS 447 J 1を等面積比で接触させたときの溶出イオンを図8¹⁷⁾に示す。37°Cの0.9% NaCl水溶液に7日間浸漬すると、接触によって両者から溶出する各イオン量が増加した。単独では溶出しないPdイオンやNiイオンが12%金銀パラジウム合金とSUS 447 J 1からそれぞれわずかではあるが溶出した。12%金銀パラジウム合金の溶出イオンの総量は接触によって単独の2倍以上に増加し、図3に示した1か月間の溶出量にほぼ等しい。吉成ら¹⁴⁾も、異種金属を接触させた時の腐食電位を測定し、その電位で5時間アノード分極した溶出イオン量が、1か月間単独で溶出したイオン量よりはるかに多いことを報告している。12%金銀パラジウム合金とSUS 447 J 1の自然電極電位と接触にお

ける腐食電流を測定したところ、浸漬初期にはSUS 447 J 1の電位が低であったが、時間経過に伴い12%金銀パラジウム合金の電位より高くなり、腐食電流の向きが逆転した。腐食電流の逆転が両者の溶出イオン量を増加させることが明らかになった。

このように、異種金属接触によるガルバニ腐食は溶出量を単に増加させるだけでなく、単独では溶出しにくいイオンも溶出させることがある。特に表面積比が大きく異なる場合には、卑な金属の腐食が加速され、大きな腐食損傷の原因にもなりかねない。異種金属との接触が避けられない現状では、合金の組合せや面積比を十分に厳選し、溶出イオンができる限り増加しにくくなるよう設計することが口腔内におけるハイブリッド化の課題である。

7. 新しい高耐食性金合金

歯科用合金のハイブリッド化を背景に、口腔内に装着される歯冠修復物や補綴物をすべて同一の合金で統一し、ごくわずかな異種金属接触によるガルバニ腐食をも防ぐことを前提にした合金開発が試みられている。合金組成をできる限り単純化し、口腔内に溶出するイオンを極力避けるよう工夫された新しい金合金である⁵⁵⁾。

(1) 多目的型金合金

近年になって、Pdイオンのアレルギーを懸念する報告もなされるようになってきた^{56),57)}ことから、多目的型金合金では、Pdを合金組成から除いている。多目的型金合金の一例と従来の金合金の組成を表4に示す。この金合金は、Type III~Type IV金合金の機械的性質を時効硬化によって示し、1種類の合金でインレーからブリッジ、金属床、陶材焼付けに至る機能を併せ持つ⁵⁸⁾。多目的型金合金、Type IV金合金、陶材焼付け用金合金(KIK: 図中表記)を37°Cの0.9% NaCl水溶液に7日間浸漬した時の溶出イオンを図9に示す。貴金属(Au+Pt)の含有量が多いほど溶出イオンの総量が少なくなる傾向を示し、陶材焼付け用金合金、多目的型金合金、Type IV金合金の順に少なかった。多目的型金合金

表4 金合金の組成 (メーカー公表値)

商品名	組 成 (wt%)								
	Au	Ag	Pt	Pd	Cu	In	Zn	Ir	ほか
Degunorm (Degussa)	78.3	9.2	9.0	—	4.4	1.5	2.0	0.1	—
TypeIV金合金 (PGA-2: 石福)	68.0	9.0	5.0	2.0	15.0	—	—	—	—
陶材焼付用金合金 (KIK: 石福)	85.5	0.5	4.0	8.0	—	—	—	—	2.0

図9 多目的型金合金と従来の金合金の溶出イオン (0.9% NaCl, 37°C, 7日間浸漬)

から Cu および Zn イオンが溶出するが微量であり, Pd イオンの溶出もないことがわかる⁵⁸⁾。

(2) 金-チタン合金

生体に対する安全性を重視し, 最も貴で化学的に安定な Au と生体親和性の高い Ti から構成される金-チタン合金は, 高い耐食性とアレルギーの原因となるイオン溶出を極めて低く押さえることを目的とした金合金である。Au に 1.6~1.7 mass% の Ti を添加した 2 元系合金であり, 前述した多目的型金合金と同様に時効硬化によって Type I ~ Type IV 金合金に匹敵する機械的性質を示す^{59), 60)}。Au を 98% 以上含有することから, Au に準じた耐食性を持つことは容易に推察される。

9. お わ り に

歯科用合金から溶出するイオン量は, その合金の耐食性が十分に発揮できる環境下では微量のことが多い。しかし, 鋳造などの技工操作に加え, 異種金属と接触など厳しい環境下でそれと同等の耐食性と安定性を維持できるかどうかは, 過去の臨床実績に頼らざるを得ない。歯科医療の高度化に伴い, 異種金属共存によるハイブリッド化が進む現状を考慮すると, 複数の合金が共存した環境における腐食現象を口腔内模擬環境で再現し, このような厳しい環境においても安定で, できる限り溶出イオンの増加にくい合金開発やその組合せを提示することが大きな課題である。最近, 安全性の高い元素のみを組

成とし, 多機能な性質を持つ多目的型金合金や金-チタン合金が開発された。これらの金合金で口腔内を統一する方法は, 耐食性だけでなく金属アレルギーも含んだ課題解決の新しい方向である。

参 考 文 献

- 1) 井上昌幸, 中山秀夫編: 「歯科と金属アレルギー」, p. 76, デンタルダイヤモンド社 (1993).
- 2) 中村正明, 藤井弘之, 中村誠司, 奥野 攻, 高田雄京, 杉山秀樹, 大島 浩: 歯医学誌, 18, 64 (1999).
- 3) J.G. Ewers, E.H. Greener: *J. Oral Rehabil.*, 12, 469 (1985).
- 4) S. Nomoto: M. Ano, H. Onose, *J. Dent. Res.*, 58 [7], 1688 (1979).
- 5) B. I. Johansson, L. C. Lucas, J. E. Lemons: *J. Biomed. Mater. Res.*, 23, 349 (1989).
- 6) 日本歯科理工学会編: 「歯科理工学 1」, p.54, 医歯薬出版 (1991).
- 7) T. Fusayama, T. Katayori, S. Nomoto: *J. Dent. Res.*, 42, 1183 (1963).
- 8) 今井弘一, 中村正明, 孟 愛英, 張 彩霞: 歯材器, 12 [3], 412 (1993).
- 9) 緒方稔泰, 松浦智二, 岡本佳三, 堀部 隆: 補綴誌, 36, 231 (1992).
- 10) 武田昭二, 小杉博基, 滝本知彦, 堤 信之, 中村正明: 歯材器, 9 [6], 825 (1990).
- 11) 奥野 攻: 歯科技工, 21 [8], 808 (1993).
- 12) 奥野 攻: 日本金属学会会報, 32 [1], 11-13 (1993).
- 13) 武田昭二, 川原晴幸, 吉岡宣史朗, 中村不二, 田岡譲, 中村正明: 歯材器, 7 [3], 444 (1988).
- 14) 吉成正雄, 金子 節, 住井俊夫: 歯材器, 11 [3], 515 (1992).
- 15) 洞沢功子, 伊藤充雄, 高橋重雄: 歯材器, 6 [6], 762 (1987).
- 16) 田中謙一: 東北大歯誌, 14, 119 (1996).
- 17) 高田雄京, 奥野 攻: 歯材器, 15 [6], 525 (1996).
- 18) 吉岡宣史朗: 歯材器, 8 [3], 324 (1989).
- 19) 南 孝: 口病誌, 62 [3], 381 (1995).
- 20) J. C. Wataha, C. T. Malcolm: *J. Oral Rehabil.*, 23, 583 (1996).
- 21) 林 時徳, 高田雄京, 飯島一法, 金 教漢, 奥野 攻: 歯材器, 18 [特 33], 116 (1999).
- 22) 洞沢功子, 杉江玄嗣, 伊藤充雄, 高橋重雄: 歯材器, 8 [1], 1 (1989).
- 23) M. Marek: *Adv. Dent. Res.*, 6, 100 (1992).
- 24) G. Soh, L. Chew, A. S. Lee, T. S. Yeoh: *Quintessence Int.*, 22 [3] 225 (1991).
- 25) A. Lussi, M. Meier, R. A. Buzzi, P. Hotz: *Dent. Mater.*, 6, 279 (1990).
- 26) P. Pfeiffer, H. Schwickerath: *Dtsch Zahnärztl Z.*, 49, 616 (1994).
- 27) P. Pfeiffer, H. Schwickerath: *Dtsch Zahnärztl Z.*, 50, 136 (1995).
- 28) N. R. Gjerdet, Håkon Herø: *Acta. Odontol. Scand.*, 45, 409 (1987).

- 29) 高橋純造, 岡崎正之, 木村 博, 洞沢功子, 伊藤充雄, 高橋重雄: 歯材器, 5 [5], 705 (1986).
- 30) 浜中人士, 土居 寿, 米山隆之, 河野 理, 三浦維四: 医材研報, 21, 1 (1987).
- 31) 佐藤温重: 歯材器, 3 [5], 554 (1984).
- 32) 佐藤温重, 石川達也, 桜井靖久, 中村晃忠: 「バイオマテリアルと生体」, p.86, 中山書店 (1994).
- 33) 河合 正: 歯材器, 4 [5], 455 (1985).
- 34) 堀部 隆, 岡本佳三, 辻 楠雄, 菊池 寛: 歯材器, 3 [5], 605 (1989).
- 35) J. Geis-Gerstorfer, K. Pässler: *Dent. Mater.*, 9, 177 (1993).
- 36) 北岡 正, 伴 清治, 久田和明, 高橋好文, 長谷川二郎: 歯材器, 3 [4], 515 (1984).
- 37) H. Mohammed, K. Asgar: *J. Dent. Res.*, 52, 136 (1973).
- 38) 米山隆之, 土居 寿, 浜中人士: 生体材料, 11 [2], 71 (1993).
- 39) 木村 博, 莊村泰治: 歯材器, 6 [3], 320 (1987).
- 40) C. Montero-Ocampo, H. Lopez, A. S. Rodriguez: *J. Biomed. Mater. Res.*, 32, 583 (1996).
- 41) 土井英暉, 武田昭二: 歯材器, 9 [3], 375 (1990).
- 42) 高田雄京, 奥野 攻: 日磁歯誌, 3 [1], 14 (1994).
- 43) 奥野 攻, 飯室隆子フロレンチーナ, 中野 毅, 浜中人士, 木内陽介, 松井康浩: 日磁歯誌, 1[1], 14 (1992).
- 44) K. Endo, M. Suzuki, H. Ohno: *Dent. Mater. J.*, 19 [1], 34 (2000).
- 45) 三村博史, 宮川行男: 歯材器, 15 [4], 283 (1996).
- 46) O. Miyakawa, K. Watanabe, S. Okawa, S. Nakano: *Dent. Mater. J.*, 8 [2], 175 (1989).
- 47) 大野弘機: 歯理工誌, 17 [40], 297 (1976).
- 48) 莊村泰治: 生体材料, 6 [4], 233 (1988).
- 49) R. I. Holland: *J. Dent. Res.*, 88, 269 (1980).
- 50) C. Johansson, L-E. Moberg: *Scand. J. Dent. Res.*, 99, 246 (1991).
- 51) N. Horasawa, S. Takahashi, M. Marek: *Dent. Mater.*, 15, 318 (1999).
- 52) 山岡 大: 日大歯学, 68, 390 (1994).
- 53) G. Ravnholt: *Scand. J. Dent. Res.*, 96, 466 (1988).
- 54) 高田雄京: *DE*, 127, 9 (1998).
- 55) 奥野 攻, 高橋俊幸: 材料科学, 35 [6], 277 (1998).
- 56) 佐藤温重編: 「歯科材料の副作用と安全性」, p.86, 学建書院 (1997).
- 57) 鈴木克彦: 日歯保誌, 36 [6], 1 (1993).
- 58) 高田雄京, 飯島一法, 奥野 攻, 佐々木金也, 依田正信, 木村幸平, 丹野雅仁, 稲垣良一, 安藤申直: 東北歯誌, 14, 68 (1995).
- 59) H-I. Kim, H-J. Seol, D-H. Bae, J-Y. Shim, Y. Takada, O. Okuno: *Dent. Mater. J.*, 18 [1], 32 (1999).
- 60) 高橋俊幸, 菊地聖史, 高田雄京, 奥野 攻: 歯材器, 17 [2], 126 (1998).

(2000年5月15日受理)