歯科材料の現状と問題点

石川 邦夫*

* 九州大学 大学院歯学研究院 口腔機能修復学講座 生体材料工学分野

Present Situation and Problems of Dental Materials

Kunio Ishikawa*

* Department of Biomaterials, Faculty of Dental Science, Kyushu University

Dental materials are biomaterials used in dental clinics for the treatment of diseases at oral and maxillofacial regions. Since tooth is very poor in its natural healing potential, dental materials are commonly used to reconstruct its function and morphology. However, circumstance of the dental materials are very severe since they will be suffered high and low temperature and pH cycling as well as occlusal force. In addition, they will be exposed to bacteria. In this paper, present situation and current problems of dental materials will be reviewed based on the several dental treatment steps.

Key words : dental materials, plastic restorations, prosthodontics, orthodontics, oral and maxillofacial surgery

1. はじめに

歯科材料は口腔顎顔面領域を対象とする歯科医療（表1）で用いられる生体材料である^{1),2)}。歯科医療が対象とする硬組織には自然治癒能力に乏しいという特徴があり、例えばエナメル質（図1）の場合、唾液による再石灰化が認められるものの、組織欠損（いわゆる齲蝕）となった場合は自己治癒しない。口腔は消化器系統および呼吸器系統の起始部であるとともに、発音、顔貌に密接に関与しており、組織が欠損した場合には諸機能に著しい障害が発生するため、歯科材料を用いて機能および形態の回復を行う必要がある。一方で、口腔内環境は材料に対しては極めて厳しい環境である。口腔内は唾液により一般的に湿潤状態にあるが、口腔の開閉に伴い乾燥状態にもなる。また、唾液は電解質であるとともに、口腔中には多種類の口腔常在細菌が存在する。上下顎の噛み合わせの際に平均して15 kgf～63 kgfの咬合力が負荷され^{3),4)}、大臼歯にいたっては80 kgfを超える咬合力が負荷される場合もある⁵⁾。さらに-10～80℃の温度変化やpH変化にも暴露される^{6),7)}。

金属材料は機械的性質において最も信頼性の高い材料であるが、審美性に問題がある。また、口腔内が電解質であるために腐食が問題となる。一般的な腐食である電気化学的酸化以外にも、歯科用金属はほとんどが合金であり、その種類もさまざまであるために口腔内の金属同士あるいは合金内部で異種電極電池が形成され腐食がおこる。さらに冷間加工に基づく内部応力の発生により応力電池や加工による凹凸に基づく濃淡電池も形成され腐食がおこる。金属の溶出は歯肉の着色やアレルギーの原因となるため耐食性の向上が望まれている。セラミックス材料は審美性を含めて歯質との類似性に優れるものの、脆性材料であることや加工性に大きな問題がある。

レジン系材料は治療後しばらくは審美性に優れるだけでなく操作性にも優れるが、化学的安定性には大きな問題がある。機械的性質も相当向上しているが、金属材料とは比較にならない。現時点において口腔内の極めて厳しい実環境において理想的に機能する歯科材料は完成されておらず、さまざまな欠点を抱えたまま臨床応用されているのが現状であり、材料学的な向上が熱望されている。

表1 歯科臨床の分類とその内容

歯科医療項目	治療内容
欠損歯質の回復治療	
保存治療	歯硬組織の回復
保存修復	歯髄、根尖歯周組織の回復
歯内療法	歯周組織の回復
歯周療法	歯、周囲組織および顎顔面複合体の欠損回復
補綴治療	
診断と放射線治療	放射線診断および放射線治療
口腔外科の治療	
外傷腫瘍治療	外傷および腫瘍の外科的治療
顎骨再建	顎骨形態と機能の回復
不正咬合治療	咬合機能の正常化
口腔衛生	口腔疾患の予防
小児歯科医療	小児に対する歯科治療一般

図1 歯質の構造

* 〒812-8582 福岡市東区馬出3-1-1 (3-1-1, Maidashi, Higashiku, Fukuoka, 812-8582 Japan)

なお、歯科医療においては口腔癌や歯周疾患など軟組織を対象とした口腔顎顔面領域における治療も行うが、本稿においては歯科材料を多用する歯科医療の概要と現時点における歯科材料の問題点を概説する。

2. 欠損回復歯科医療の概要

図2に齲蝕などに起因する欠損歯質の回復治療に関する歯科臨床の概要を示す。第一段階は歯科医院を来院した患者の問診や口腔内診査の結果による治療方針の決定である。罹患歯質の代替材料への負荷が小さく、罹患歯質も限定的な場合には成形修復（硬化性材料を用いた治療）が選択される。この場合は歯質形成を行い、成形修復材による修復治療が行われる。罹患歯質が小さいものの、大臼歯など罹患歯質代替材料への負荷が大きい場合には歯冠修復（内側性の歯質欠損の場合：図3の左）が、罹患歯質が大きい場合には歯冠補綴（外側性の歯質欠損の場合：図3の右）が選択される。また、床義歯（いわゆる入れ歯：図4）が選択される場合もある。私費治療であるが、歯科インプラント（図5）も選択枝の一つとされている。成形修復以外の場合は修復物、補綴物の作成や治療計画の立案のために口腔内の形態を写し取った模型を作製する。例えば、金属材料で修復物あるいは補綴物を製作する場合はパターン材を用いて模型上で修復物あるいは補綴物のパターンを作成し、歯科精密鋳造法により金属修復物あるいは金属補綴物を作成す

図4 レジン床義歯（左：上顎用，右：下顎用）

図5 歯科用チタンインプラント

る。研磨の後に歯科用セメントを用いて形成歯質に修復物あるいは補綴物を合着する。床義歯の場合には模型上で蠟義歯を作成し、蠟の部分にレジン重合により置換し、床義歯を作成する。

3. 罹患歯質の削除と歯質形成、

齲蝕（いわゆる虫歯）は歯周病（いわゆる歯槽膿漏）とともに、歯科医療における二大疾患の一つである。罹患歯質の状態により齲蝕は図6に示すC₁からC₄に分類されるが、罹患歯質の自己治療が望めないため罹患歯質は外科的に除去する。主にエアータービンなどを用いた器械切削法が行われているが、切削時の歯髄や不快感のために化学的手法やレーザーを用いた切削手法も開発されている。齲蝕治療の目的は、人工材料を用いて硬組織欠損部を解剖学的のみならず機能的にも修復して患者の口腔内生理機能を回復することであるが、その際に二次齲蝕（齲蝕治療後に発生する齲蝕）の発生を防止することが極めて重要である。そのためには残存歯質と人工材料の一体化をはかる治療法および残存歯質と一体化できる人工材料が必要であり、歯質形成の際にも人工材料と一体化できるように一定の法則に従って行われる。罹患歯質が比較的小さい場合には直接人工材料で歯質を再建する成形修復や歯冠修復（インレー修復：図3の左）が行われ、罹患歯質が比較的大きい場合には歯冠補綴（クラウン：図3の右）やブリッジ（図7）による欠損補綴

図2 欠損歯質の回復治療の概要図

図3 歯冠修復物（インレー）と歯冠補綴物（クラウン）

図6 齲蝕の分類²⁾

図7 ブリッジ

が行われる。また、床義歯（図4）による治療も行われる。

4. 成 形 修 復

成形修復とは前述したように硬化性材料を用いる硬組織欠損回復法である。従来、成形修復材料は内側性窩洞に充填される材料という意味で充填材料と呼称されていたが、材料技術の進展により一部の外側性窩洞にも適応可能となってきたため、現在では成形修復材料と呼ばれている。成形修復は、①齲蝕罹患歯質の除去、②歯質形成、③除去歯質空間への成形修復材の充填、という術式で行われる（図8）。成形修復材料は現在の歯科治療において、特に大きな役割を果たしている材料であり、現在ではコンポジットレジン、グラスアイオノマーセメントが用いられている。臼歯部修復においては機械的強さが重要であるため歯科用アマルガムが用いられていたが、水銀の問題から歯科用アマルガムの使用が困難になり、現在はほとんど臨床応用されていない。

4.1 成形修復用コンポジットレジン

1940年代後半に実用化されたアクリルレジン成形修復用レジン材料として使用されたが、硬化収縮が大きい、熱膨張係数が大きい、磨耗量が大きい、硬さや強さに劣るという問題があった。1960年代当初に Bowen が Bis-GMA（図9）という硬化収縮の小さいモノマーを合成し、かつ、シランカップリング処理したセラミックスフィラーとの複合化によりコンポジットレジンを開発した⁸⁾。コンポジットレジンには審美性に優れることから開発当初は前歯部用の修復材として用いられたが、組成改良の結果、現在では臼歯部修復の一部にも用いられるようになっている。コンポジットレジン（表2）には化学重合タイプと光重合タイプがあり、化学重合タイプは2つのペーストを混合して、光重合タイプは1つのペーストに可視光を照射して硬化させる。なお、成形修復において修復物と歯質との接着性は二次齲蝕防止の観点から極めて重要であるが、コンポジットレジン自体には歯質との接着性がない。そのため、あらかじめ歯質を酸性溶液によりエッチングして、エッチング面に歯科用接着剤を塗布し、歯科用接着剤により歯質とコンポジットレジンとを接合させている。

コンポジットレジンの問題点は化学的安定性と機械的強さである。コンポジットレジンで修復した当初は歯質との境界がわからないほど審美性に優れるが、吸水などによりコンポジットレジンを経時的に着色し、審美性が

図8 成形修復の概略²⁾

図9 Bis-GMA の構造式

表2 コンポジットレジンの組成と機能

組 成	機 能
Bis-GMA	マトリックスレジン
過酸化ベンゾイル ^a	重合開始剤
N,N-ジメチル-p-トルイジン ^a	重合促進剤
カンファーキノン ^b	光増感剤
N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート ^b	重合開始剤
ブチル化ヒドロキシトルエン	重合禁止剤
シリカ ^c	無機質フィラー

^a 化学重合型の場合 ^b 光重合型の場合

^c シリカはシランカップリング処理されている。

低下する。また、現在のコンポジットレジン組成改良の結果、機械的強さも相当向上しているが、臼歯部修復材としての使用に関しては必ずしも十分ではない。

なお、Bis-GMAの原料が内分泌攪乱物質とされる Bis-phenol A であることから歯科用コンポジットレジンから内部攪乱物質が溶出するという論文⁹⁾が提出され NHK などに取り上げた¹⁰⁾ ことから一時期コンポジットレジンが社会問題となっていたが、論文に掲載された数値自体がありえない数値であり、完全に誤った論文にもとづく誤報道であったと結論されている¹¹⁾。

4.2 グラスアイオノマーセメント

グラスアイオノマーセメントは歯科用セメントの一つで、化学重合型、光重合型、コンポマーに分類される。グラスアイオノマーセメントの基本構成は表3に示すように、粉末部がアルミノシリケートガラスであり、練和

表3 グラスアイオノマーセメントの組成

組 成	含有量 (%)
粉末部	
アルミナ Al_2O_3	16~26
フッ化カルシウム CaF_2	16~35
クリオライト Na_3AlF_6	4~10
フッ化アルミニウム AlF_3	0~6
リン酸アルミニウム AlPO_4	0~10
シリカ SiO_2	28~43
リン酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0~5
練和液	
ポリアクリル酸	42~48
他のポリカルボン酸	5~13
水	45~48

液はイタコン酸やマレイン酸を添加したポリアクリル酸系水溶液である。光重合型の場合は、練和液に HEMA (2-ヒドロキシエチルメタクリレート) と増感剤、粉末部に重合開始剤が添加されている。コンポマーはコンボジットレジンとグラスアイオノマーからの造語であり、グラスアイオノマーセメントに分類されているものの光重合型コンボジットレジンのフィラー成分としてアルミノシリケートガラスを採用し、レジン成分の中にカルボキシル基を含む酸性の多官能メタクリレートを添加しているだけであり、組成的にはコンボジットレジンに近い。

化学重合型の場合、粉末部を練和液で練和するとアルミノシリケートガラスの最表面層が溶解し、カルシウム、アルミニウム、ナトリウム、フッ素などのイオンが溶出する。溶出したカルシウムイオンやアルミニウムイオンとポリカルボン酸が三次元的に架橋して硬化する。

化学重合型グラスアイオノマーセメントは歯質と接着する、熱膨張率と熱伝導率が歯質と近似している、歯髄刺激が小さい、フッ素徐放による抗齲蝕性が期待できる、審美性に優れるなどの長所を有しているが、他の成形修復用材料と比較して硬化体の機械的性質(硬さ、強さ、耐磨耗性)や化学的安定性に問題(硬化前に水分が接触すると硬化反応が阻害され表面の白濁、硬化不良が発生する)があることが指摘されている。また、吸水膨張が極めて大きく、さらに、歯頸部などブラークが付着しやすい部位においてはブラークが産出する乳酸により浸食されるという問題点がある。光重合型グラスアイオノマーセメント、コンポマーに関する評価は確立していない。

4.3 成形修復用アマルガム

臼歯部成形材料としては審美性より機械的強さが重要視されるため、歯科用アマルガム(銀錫アマルガム: 表4)が150年の間、最も多用されてきた。当初は低銅型アマルガムが用いられていたが、1960年代になって銅の含有量増大に伴う物性向上が認識されてからは高銅型アマルガムが使用されてきた。歯科用アマルガムにはクリープが大きく、辺縁破折が起きやすい、銀の硫化に伴い表面が黒色化する、アマルガム内部で局所電池が形成され腐食しやすい、熱伝導度および熱膨張係数が歯質と比べて大きいという問題点が指摘されている。しかし、これらの問題点は比較的軽微な問題点であり、歯科用アマルガムの最大の問題点は水銀の利用に関する安全性の欠如である。アマルガム硬化体が口腔内環境において微量ながら腐食し、水銀が溶出すること、咀嚼時に水銀蒸気が発生することが確認されている。環境因子による水銀の自然摂取量との比較から歯科用アマルガムに起因する水銀毒性の可能性は極めて低いと判断されるが、他の歯科用金属と比較すると危険率が最大と判定されている。また、アレルギーは毒性とは比較にならない低濃度で発生するため、歯科用アマルガムの水銀が原因とされたアレルギーが多数報告されている。さらに、本邦においては水俣病問題や環境汚染の観点ならびに臼歯用コンボジットレジンの特性向上および健康保険適用という環境の結果、歯科用アマルガムの使用量は激減している。欧米における脱アマルガムの程度は本邦に比較して遅い

表4 歯科用アマルガム合金の組成

種 類	銀 (%)	スズ (%)	銅 (%)	亜鉛 (%)	水銀 (%)
低銅型アマルガム	65~70	25~28	2~6	0~1	1~3
高銅型アマルガム	55~70	15~28	10~15	0~1	1~3

が、同様の傾向にある。水銀をベースとする歯科用アマルガムが再台頭する可能性は極めて低い。歯科用アマルガムの硬化性と硬化体の機械的特性は極めて有用である。現在、水銀の変わりに液体ガリウム合金を利用する代替材料が検討されており実用化が熱望されている。

5. 模型作製(印象材と模型材)

成形修復材による治療が適応でない場合、すなわち、歯冠修復(インレー)、歯冠補綴(クラウン)、欠損補綴、床義歯による治療を行う場合には口腔内の形態を立体的に写し取り、立体的に診断を行うとともに、口腔外で修復物あるいは補綴物を作製する必要がある。そのために口腔内の形態を立体的に写し取ることを印象採得といい、写し取られた口腔形態の陰型を印象という。また印象採得に使用する材料を印象材という。印象採得された印象材に石膏などの模型材を注入すると口腔内形態と同じ形態の模型が作成でき、この模型上で補綴物などを作製する(図10)。

5.1 印象材

印象材は弾性印象材と非弾性印象材に分類される(表5)。アンダーカットがない場合は非弾性印象材が、アンダーカットがある場合には弾性印象材が選択される。さらに、印象精度の要求水準によって個別の印象材が選択される。

5.2 模型材

模型材は印象に注入し、口腔内と同じ形態(陽型)を作製するために使用される。石膏、エポキシレジンおよびメタクリレートレジンが模型材として使用されているが、本邦では石膏の使用が極めて多い。石膏は普通石

図10 印象採得と模型

表5 印象材の分類

印象材の区分	印象材の例
弾性印象材	アルジネート、寒天、ポリサルファイドラバー、シリコンラバー、ポリエーテルラバー
非弾性印象材	酸化亜鉛ユージノール、石膏、インプレッションコンパウンド

膏、硬石膏、超硬石膏と分類されるが、診断用や精密印象採得用個人トレー作製に用いられる研究模型には硬石膏が、修復物や補綴物のパターン作製に用いられる作業模型には超硬石膏が用いられる。なお、陶材の焼成などに直接用いられる場合は耐火模型が選択される。

6. コンポジットレジンインレー (CR インレー)

コンポジットレジン成形修復にも用いられるが重合収縮するため、歯質との間に間隙ができること、常温で硬化させるので十分な機械的強さが期待できないという欠点がある。そのため、コンポジットレジン作業模型上の窩洞に填入し、高温で重合させてから摘出することにより機械的性質が向上したコンポジットレジンインレーを製作する。その後、製作したコンポジットレジンインレーを接着性レジンセメントで歯質と合着する。高温で重合させるため機械的強さが向上するが、一方で歯質形成においてはアンダーカットを避ける必要があるため歯質切削量が増大傾向にあることが欠点である。

7. 陶 材

陶材もコンポジットレジンインレーと同様に模型上で成形される。コンポジットレジンの重合は比較的低温で行われるのに対し、陶材は高温で焼成されるため模型としては耐火模型が用いられる。歯質自体がアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) という無機材料であるため、歯質と類似する陶材には審美的および材料学的な長所が多い。すなわち、歯質に近い色調や光沢などの審美性や、組織親和性、化学的安定性および優れた圧縮応力特性、歯質と近似した熱膨張係数や熱伝導率などである。しかし、陶材は引張力や衝撃力に対して弱い。そのため応力の比較的小さい部位に用いたり、アルミナや金属と複合化して高強度化して用いられている。歯科用陶材は陶歯 (陶歯はメーカーにて生産される) 以外にインレー、全部陶材冠、金属焼付陶材冠、ポーセレンラミネートベニアなどとして用いられている (図 11)。

7.1 陶材の基本組成

歯科用陶材は他の一般陶材と異なり透明性が要求される。そのため長石を多量に含有しており、長石系陶材ともいわれている (表 6)。

7.2 陶材の成形

陶歯以外の全部陶材冠、インレーおよび金属焼付陶材冠は、築盛→コンデンス→乾燥→焼成の手順で作製され

表 6 歯科用陶材の成分とその役割

成分	組 成	重量比	役 割
長石	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	80~90	主成分、透明性向上
石英	SiO_2	10~20	骨格、機械的強さ
陶土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0~5	賦形性向上

る。実際の歯質は色調や透明度が単一ではないため、繰り返し焼成が行われている。築盛は陶材粉末を蒸留水あるいは専用練和液で練和し、ペースト状で耐火模型、マトリックス (金属箔を支台歯に圧接したもの) あるいは、メタルフレームに盛り上げる。築盛時のポイントは陶材粉末をできる限り密に充填することとであり、そのために振動法、スパチュラ法、ブラッシュ法、沈殿法、軽打法などのコンデンス法が行われる。また、コンデンス、乾燥操作の後に焼成を行うが、築盛体は焼成時に大きな焼成収縮 (32~37%の体積収縮) を示すため築盛時に焼成収縮を勘案して大きめに築盛する必要がある。

7.3 陶材の強化法

陶材の強化方法としては陶材に靱性の大きいアルミナ結晶を入れる方法 (アルミナ陶材)、靱性の大きい金属に焼き付ける方法 (金属焼付陶材)、表面にイオンを注入する方法 (化学的強化法) が行われている。化学強化法は硝酸カリウム塩水溶液などに陶材を浸漬すると表面のナトリウムイオンがイオン半径の大きいカリウムイオンと置換し、表面部に圧縮応力が発生して陶材の強さが増す強化法といわれており、本法によって 30~90% 表面強さが向上するが処理時間が長いのが欠点である。

7.4 ニューセラミックス

歯科用陶材のほとんどは焼成により製造されているが、鋳造操作によって製造するキャストブルセラミックスや射出整形用セラミックス、CAD/CAM 用セラミックスも開発されている。

8 パターン作製 (パターン材)

パターン材はインレー、クラウン、ブリッジ、クラスプ、床などを鋳造あるいはレジン重合の方法で作製する場合に原型となる材料である。パターン材はワックス系とレジン系に分類されるが、ワックス系パターン材が主に用いられており、レジン系はクラスプやバーの一部などでワックス系材料では形態保持に問題がある場合に用いられる。ワックスはパラフィン、カルナウバ、ダンマル、蜜ろう、セレシンの混合物で用途によって混合割合を調整している。軟化圧接法、塗ろう法、ディッピング法などでワックスパターンを作製するため、ワックスに重要な性質はフロー (軟化点以上に加熱した場合の流動変形性) である。当然、温度を上げればフローは良くなるのであるが、ワックスの熱膨張係数が問題となる。ワックスの熱膨張係数は歯科材料の中で最大であり、冷却に伴うワックスの収縮は修復物の寸法精度に大きな影響を及ぼす。

図 11 歯科用陶材

表 7 鋳造用金合金の ISO 規格

種類	熱処理方法	ビッカース硬さ (Hv)	耐 力 (MPa)	伸 び (%)	主 用 途
タイプ 1 軟質	軟化	50以上90未満	80 以上	18以上	単純窩洞インレー
タイプ 2 中硬質	軟化	90以上120未満	180 以上	12以上	厚みのある 3/4 クラウン, 全部 鋳造冠
タイプ 3 硬質	軟化	120以上150未満	240 以上	12以上	厚みのない 3/4 クラウン, ショ ートスパンブリッジ
タイプ 4 超硬質	軟化 硬化	150以上220以上	300 以上 450 以上	10以上 3以上	バー, クラスプ, ロングスパン ブリッジ, 床, フレームワーク

表 8 市販金合金の組成

種類	Au	Pt	Pd	Ag	Cu
タイプ 1	83～88	0～1	0	7～12	3～5
タイプ 2	76～80	0～2	0～2.5	8～12	6～14
タイプ 3	74～75	1～4	0～3	6～10	10～14
タイプ 4	67～70	2～4	3～4	8～11	12～16

9 歯科精密鋳造（埋没材と鋳造用金属）

パターン材を金属に置換するために歯科精密鋳造が行われる。これは基本的にはロストワックス法でありパターンを埋没材により埋没し、パターン材を焼却した後に、当該空間に熔融金属を鋳造する手法をとるが、鋳造した修復物等を形成した歯質に適合させるため極めて高い精度が要求される。インレーなどの内側性窩洞の場合は修復物を窩洞形態よりやや小さく作製しなければ窩洞に装着できず、逆にクラウンなど外側性窩洞の場合には補綴物を窩洞形態よりやや大きく作製しなければ形成歯質に装着できない。当然、金属の凝固過程に伴う収縮を補償する必要がある。

9.1 埋 没 材

埋没材は歴史的経緯から石膏系埋没材と非石膏系埋没材に区分される。石膏系埋没材の耐火性成分はいずれもシリカであるが、その結晶形によりクリストバライト埋没材と石英埋没材に分類される。また、非石膏系埋没材はリン酸系埋没材とシリカゾル系埋没材に分類され、シリカゾル系埋没材はさらにエチルシリケート埋没材とコロイダルシリカ埋没材に分類される。融点が約 1000℃以下の合金の場合には石膏系埋没材が選択されるが、融点が 1000℃を超える陶材焼付用金合金、コバルトクロム合金、純チタンおよびチタン合金などの場合に石膏系埋没材を用いると石膏の熱分解により埋没材の強度低下、鋳造荒れの問題がある。そのため非石膏系埋没材が選択される。しかし、純チタンおよびチタン合金の場合は埋没材との反応により鋳造体表面の劣化等の深刻な問題があり、現在のところ解決されていない。

9.2 歯科精密鋳造用金属材料

歯科用金属はその組成の主成分が貴金属（金、白金、銀、パラジウム）であるか、非貴金属であるかにより分類される。貴金属合金には金合金、白金合金、陶材焼付用金合金、金銀パラジウム合金、銀パラジウム合金、銀パラジウムインジウム金合金に区分されている。なお、白金合金の区分は本邦独特のものであり、金銀パラジウム合金も本来は銀パラジウム合金と呼称されるべき合金であるが、歴史的に金銀パラジウム合金と呼ばれている。非貴金属合金としてはコバルトクロム合金、ニッケルクロム合金、チタンおよびチタン合金が歯科医療において用いられている。

9.2.1 金 合 金

金は電気化学的に最も貴であるため口腔内環境においても極めて安定であり、優れた組織親和性を示すだけでなく加工性が良好であること、軟化および硬化熱処理により機械的性質の制御が容易であること、熔融温度が適度であり鋳造性に優れることから歯科医療に適した金属材料である。残念ながら本邦においては健康保険診療に使用できるのは 14 カラット（金含有量約 58.3%）以下の金合金であるため多くの金合金は自費診療の場合にのみ用いられる。

表 7 に ISO 規格による金合金の分類を示す。金の含有量は 65 wt% 以上で金および白金の合計含有量が 75 wt% 以上であることが必要である。金含有量はタイプ 1 が最も多く 83～88% の金が含有されており、タイプの増大に伴い漸減する。タイプ 1 は最も伸びが大きく、逆に硬さは最も小さい。したがって単純インレーなど比較的小さな応力が負荷される用途に用いられる。熔融温度は最も高い。逆にタイプ 4 を硬化熱処理した場合には硬くなり、また伸びが小さくなるためバー、クラスプ、床など非常に大きな力が負荷される用途に用いられる。表 8 に市販金合金の組成を示す。

9.2.2 白金合金

白金合金は本邦独特の呼称であり、ISO 規格ではタイプ 4 の金合金に分類される。白金添加の目的は金合金への機械的強さの付与である。白金は銅と類似した効果を示すが、銅と異なり多量に添加しても金合金の耐食性を損なわずに高強度と高靱性が付与できることが最大の特徴である。しなやかで腰が強く、弾性エネルギー率が高いことからクラスプ用途で最も優れている金属材料である。本邦で市販されている白金合金の組成は金（68～72%）、白金（4～6%）、パラジウム（0～3%）、銀（5～14%）、銅（9～16%）である。本合金も健康保険適用外である。

9.2.3 陶材焼付用金合金

陶材は審美性と化学的安定性に優れるが脆性が最大の問題であり、その問題点回避法の一つが金属焼付陶材冠

表9 JIS規格(T 6106-1991) 金銀パラジウム合金の特性

種類	熱処理	液相点 (℃)	硬さ		引張強さ (MPa)	伸び (%)	主要用途
			ビッカース Hv	ブリネル Hb			
第1種	軟化	1100	90~160	70~140	390~590	10~40	クラウン, インレー
第2種	硬化	以下	200~320	180~300	640~980	2~15	ブリッジ, クラスプ

表10 市販金銀パラジウム合金の組成

種類	Au	Ag	Pd	Cu	In
保健適用	12	46~50	20	0~20	0~17
保健外	20	41~52	20	6~16	0

表11 市販低融銀合金の組成

種類	組 成					溶融温度 (℃)
	Ag	Sn	Zn	In	Pd	
Ag-Sn-Zn	65~77	17~20	5~18	-	-	500~700
Ag-In-Zn(Pd)	68~71	-	0~5	17~23	0~10	630~900

(図11の中央)である。七宝焼と同様に陶材を陶材焼付用合金あるいは後述する陶材焼付用ニッケルクロム合金に焼き付ける。陶材を焼き付けるため、陶材との接合力と陶材への補強効果が大きいこと、また、陶材の審美性に悪影響を及ぼさないことが重要である。具体的には陶材の焼成温度で合金が溶融し、陶材と化学的に結合すること、熱膨張係数陶材側に圧縮応力が負荷されるように金属の熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ぐらい大きいこと、弾性係数が高いこと、陶材の色調に影響を及ぼさないことが要求される。銅は金合金の機械的特性向上に有効であるが、陶材の色調に影響を及ぼすので用いられず、銀も同様の傾向を示すので最大でも1.5%程度しか添加されない。一方、スズおよびインジウムが陶材との接合強度を増大する目的で少量添加されている。本邦で市販されている陶材焼付用合金の主要組成は金(84~87%)、白金(8~11%)、パラジウム(0~5%)、銀(0.5~1.5%)である。金属焼付陶材冠は極めて有用な材料であるが、天然歯の色調と透明性を再現するためある程度の陶材の厚さが必要であり、また強度保持のため金属にもある程度の厚さが必要である。そのため歯質切削量が多くなるのが問題である。また、金属焼付陶材冠は審美目的での修復治療であるにもかかわらず、歯頸部周囲組織が経時的に黒変することも大きな問題である。

9.2.4 銀合金

銀は金について展延性が大きいため加工性が良好であること、融点が962度と低いため铸造性に優れること、経済性に優れることなどから健康保健適用の12%金銀パラジウム合金を含めて歯科用銀合金は多用されているが、一方、溶融状態で酸素を吸蔵しやすいこと、硫黄との硫化反応により黒色化するという問題がある。口腔内細菌が形成する蛋白などにより口腔内においては硫化が容易に起こるため銀の硫化反応の抑制は極めて重要な条件である。

9.2.5 金銀パラジウム合金

銀を主成分とするため、本来は銀パラジウム合金と呼称すべき合金であるが歯科では歴史的経緯により金銀パラジウム合金と呼ばれている。主成分の銀の硫化防止および溶湯への酸素吸蔵の抑制、さらには合金の機械的性質向上のためにパラジウムや金などの各種元素が添加されている。JIS規格においては金含有量が12%以上、パラジウム含有量が20%以上、銀含有量が40%以上と

規定されている(表9)。本邦において健康保険が適用されるため歯科医療にとって極めて重要な合金である(表10)。元来、パラジウムは安価であったが、排気ガス触媒の白金の代替材料として用いられたこととパラジウムを供給していたソビエト連邦の崩壊に伴い価格が急上昇しており、金銀パラジウム合金が採算ベースで供給できなくなっているのが現状である。現時点における歯科会の最大の課題は金銀パラジウム合金の代替合金の開発であると言っても過言ではない。

9.2.6 銀パラジウム合金

本合金はパラジウムが安価であったときに金を添加しない目的で開発された合金である。パラジウムは銀の展延性を損なわずに合金の硬さを向上できるが、銀のガス吸蔵性は改善されない。また、合金の融点を上昇させる欠点がある。本邦で市販されている銀パラジウム合金の主要組成は銀(59~63%)、パラジウム(20~26%)、銅(10~14%)であるが、ほとんど使われていない。

9.2.7 銀パラジウムインジウム金合金

金銀パラジウム合金と後述するAg-Sn-Zn系銀合金の中間的な組成であり、延びは金銀パラジウム合金より劣るが、ほぼ同様の耐食性を示す。また、硬化熱処理が可能である。本邦で市販されている銀パラジウムインジウム金合金の主要組成は銀(32~37%)、パラジウム(20%)、インジウム(19%)、金(20~26%)である。

9.2.8 低融銀合金

Ag-Sn-Zn系銀合金とAg-In-Zn(Pd)系銀合金が低融銀合金として用いられている。Ag-Sn-Zn系銀合金の場合、スズを約20%添加することにより溶融温度を低下させて、耐食性を向上させている。また亜鉛も約20%添加することにより耐食性を向上させている。しかし、スズの添加により合金は脆くなり、亜鉛の添加によっても合金は硬く脆くなるため展延性が低下する。極めて安価であるが耐食性に劣るため、成人に対する歯科医療には用いられない(表11)。

9.2.9 コバルトクロム合金

本合金は床、バーおよびクラスプ用に用いられる合金であり歯科鑄造用コバルトクロム合金JIS規格(T 6115-1998)には引張強さが685 MPa以上、0.2%耐力が500 MPa以上、伸びが3%以上と規定されている。また組成としては、コバルトを主成分とし、クロムが25%以上、モリブデン4%以上であり、かつコバル

ト、ニッケル、クロムの合計は85%以上である。耐食性に優れ、機械的強さが大きく、弾性係数が大きい。また比重が金合金の約半分程度であるため床用として優れる。さらに、蠟着などに伴う加熱に起因する硬さや強さの低下が小さいという特徴を有している。一方、熔融温度が1300～1400℃と高温であるためリン酸塩系埋没材を用いた高温鑄造が必要であり、鑄造収縮率も2.1～2.4と大きいという欠点がある。合金の伸びが小さいこと、硬さが大きいため研磨が困難であることも欠点である。本邦で市販されているコバルトクロム合金の主要組成はコバルト(40～66%)、クロム(23～29%)、ニッケル(0～5%)、モリブデン(3～23%)、チタン(0～5%)、タングステン(0～3%)である。

9.2.10 陶材焼付用ニッケルクロム合金

本合金の組成はニッケルが59～77%、クロムが12～20%、モリブデンが10～15%である。ニッケルを含有するために金属アレルギー患者への使用は禁忌である。熔融温度は1290～1343℃、引張強さは539～967MPa、伸びは2～8%、ビッカース硬さは275～393である。

9.2.11 チタンおよびチタン合金

チタンおよびチタン合金は優れた組織親和性と機械的性質を併せ持つため歯科医療において最も期待されている金属材料であるが、現時点では健康保険には適用されない。鑄造用チタンとしては純チタンが主流であるが、Ti-6Al-7Nb合金やTi-6Al-4V合金も利用されている。鑄造により製作されたチタン修復物、補綴物は口腔内に装着後、必要に応じて研削されることが多いが、その際に新鮮面が露出し、酸化反応により火花が飛び散ることが大きな問題である。またチタンおよびチタン合金は耐食性に優れる材料ではあるが、フッ素存在下においては耐食性が著しく低下する。歯科においてはフルオロアパタイト形成による歯質強化のためにフッ素洗口、フッ素添加歯磨材(いわゆる歯磨粉)の使用は不可避であり、フッ素存在下における耐食性向上が必要とされる。

9.3 鑄造操作

歯科精密鑄造における鑄造操作も一般のロストワックス法による鑄造操作と同じである。①パターン材にスプルー線(熔融金属の通り道)を植立し、円錐台に固定する。②埋没材に埋没する。③電気炉にて乾燥(200℃)加熱し(400℃→700℃)、パターン材を焼却するとともに埋没材を加熱膨張させる。④遠心鑄造などの方法で溶湯(溶解した金属)を鑄型の中に流し込む。⑤鑄造体を冷却後に鑄型から鑄造体を取り出し、スプルー線を切断し研磨する。

9.4 鑄造欠陥

歯科医療における修復物、補綴物、床などを歯科精密鑄造で作製する場合にも寸法適合性が極めて重要であるが、それ以前の問題として通常の鑄造と同様な鑄造欠陥が発生する場合がある。歯科精密鑄造において発生する鑄造欠陥を形態的観点から①不完全な鑄造体(鑄損じ、入れ干し、湯回り不良、なめられ、湯境い)、②表面あれ、突起物の発生(鑄肌あれ、すくわれ、小突起、気

ワイヤークラスプ 鑄造クラスプ コンビネーションクラスプ
(ワイヤー屈曲により制作) (鑄造成形) (鑄造+ワイヤー屈曲)

図12 クラスプ²⁾

表12 歯科用コバルトクロム合金線のJIS規格
(T 6104-1994)

種類	熱処理	引張強さ (MPa)	耐力 (MPa)	伸び (%)
クラスプ用	—	980以上	785以上	1以上
矯正用	軟化	880以上	390以上	15以上
バー用	軟化	685以上	—	15以上

泡、鑄バリ)、③鑄巣(引け巣、ブローホール)、凹形状の発生(背圧、ホットスポット)、④変形の発生(ワックスパターンの変形)に分類される。

10. 加工用金属

10.1 加工用金合金

加工用金合金は主にクラスプ(図12)として用いられている。そのため加工性と展延性、高弾性、高靱性が要求される。さらに鑲着が容易で再結晶化温度が高いことが要求される。加工用金合金の主要組成は金(58～68%)、白金(0～5%)、パラジウム(2～3%)、銀(7～16%)、銅(11～21%)である。

10.2 加工用金銀パラジウム合金

加工用金銀パラジウム合金はクラスプおよびバーとして用いられている。加工性向上および鑲着時に溶融しないようにするため溶融温度は鑄造用金銀パラジウム合金より高く約1100℃に設定してある。軟化熱処理の状態で加工操作を行い、硬化熱処理を行う。加工用金銀パラジウム合金の主要組成は金(12%)、銀(48～52%)、パラジウム(25～28%)、銅(0～10%)である。

10.3 加工用コバルトクロム合金

加工用コバルトクロム合金は表12に示すようにクラスプ用、矯正用、バー用に分類されている。またクラスプ、矯正用の組成はコバルト25%以上、クロム15%以上とされ、バー用の組成はコバルト20%以上、クロム15%以上とされている。

10.4 加工用チタン

加工用チタンの組成は純チタンおよび鑄造用チタンと同じであり、インプラントや矯正用線、根管治療器具などに用いられている。

11. 蠟着

クラスプ(図12)などの加工用金属を鑄造体に接合する場合やロングスパンブリッジなどで一塊に鑄造製作

表 13 歯科用セメントの種類と組成

歯科用セメント	粉 末 部	練 和 液	用 途
リン酸亜鉛セメント	酸化亜鉛	リン酸	合着，裏装材，暫間充填材
ポリカルボキシレートセメント	酸化亜鉛	ポリカルボン酸	合着，裏装材
ガラスアイオノマーセメント	フルオロアルミノ シリケートガラス	ポリアクリル酸	合着，裏装材，成形修復材， フィシャーシーラント
酸化亜鉛ユージノールセメント	酸化亜鉛	ユージノール	裏装材，覆髄材，暫間充填材， 根管充填材
レジン系セメント	PMMAあるいは シリカフィラー	MMA あるいは Bis-GMA， 接着性促進モノマー	合着，接着

すると適合性に難がある場合には蠟着が行われる。ロングスパンブリッジなど精度が要求される場合には埋没法による蠟着が行われ、歯科矯正などの精度的要求水準が低い場合には自在蠟着（蠟着対象物を手に持って蠟着する方法）が行われる。蠟材としては母材より100～200℃融点が高い類似金属が用いられるため金蠟、金銀パラジウム蠟、銀蠟、白色金蠟など種類の蠟が用いられている。蠟着の問題点は母材と比較して機械的性質に劣ること、化学的安定性に欠けることが多く、変色されやすいこと、母材とは組成が異なるため口腔内で電気化学的腐食を受けやすいことが指摘されている。

12. 歯科用セメント

鑄造操作などで作製された修復物や補綴物は歯科用セメントにより歯質に合着される。なお、セメントとは「硬化性を示す無機物」と一般的に定義されているが、医学歯学においては硬化性レジンもセメントと区分している（表 13）。歯科用セメントは合着や接着以外にも裏装、覆髄、根管充填、暫間充填などさまざまな目的で使用されている。二次齲蝕などは歯科用セメントの溶解に基づくことから、より安定でより接着力の強い歯科用セメントの開発が望まれている。

13. 床 義 歯

齲蝕、歯周病や外傷などによって歯が欠損した場合には咀嚼や発音などの口腔機能の回復、審美性の回復を目的として可撤式（取り外し可能な）床義歯による補綴修復治療が行われる。健全歯が残存している場合にはパースシャルデンチャー（部分床義歯）が無歯顎（歯が全くない状態）の場合にはコンプリートデンチャー（全部床義歯）が選択される。いずれの場合も床にレジンあるいは金属を選択できるが健康保険診療はレジンに限定されている。床義歯は、①口腔内の印象採得、②作業模型の作製、③蠟義歯の作製、④レジン重合によるワックスとレジンの置換、の手順で作製される。金属床の場合は金属床をあらかじめ歯科精密鑄造で作製しておき、金属床の上で歯肉などの形態をワックスアップする。床用レジンとしては加熱重合レジンと常温重合レジンがあるが、前者は熱収縮に伴う寸法変化が、後者は残留モノマーによる機械的強さ不足が問題である。いずれも粉末部と液部からなり両者を混合して餅状にしてレジン重合に用いる。加熱重合レジンの粉末部はポリメチルメタクリレートと重合開始剤である過酸化ベンゾイル、液部はメチル

メタクリレートである。常温重合レジンの場合は液部に重合促進剤として N,N-ジメチル-p-トルイジンがさらに添加されている。ポリスルホンやポリカーボネートを加熱圧縮成形したり射出成形する場合もある。

14. 人工歯根（インプラント）用材料

成形修復材料や義歯用材料など歯科材料の多くは生体硬組織あるいは生体軟組織と直接接触する機会が多いが、一般的にはこれらの歯科材料はインプラント材料には分類されず、粘膜あるいは顎骨内まで埋め込んで使用する生体材料をインプラント材料と分類する。歯科における人工歯根の歴史は古く、これまでにさまざまなインプラントが臨床応用されてきたが、最近、臨床成績に優れるスクリュータイプのチタンインプラント（図 5）の需要が急速に増大している。歯科用インプラントを用いて欠損回復を行った場合には天然歯と同様の食感を回復できるだけでなく、咬合圧が顎骨に負荷させるため床義歯による欠損回復の際に不可避とされている顎骨の吸収が防げるなど極めて有用な欠損回復法である。一方で、歯科インプラントは整形外科などで行われる完全埋込型インプラントと異なり、体内に埋没する部位と体外に萌出する部位を併せ持つという極めて厳しい条件で機能することが要求される。そのため歯科用インプラントの成否にはプラークコントロールなど感染防止が極めて大きな影響を及ぼす。インプラントの顎骨への固定も重要な要素である。顎骨への早期固定あるいは固定力の増大を目的としてインプラント体へのアパタイトコーティングが行われている。アパタイトへの骨伝導によりインプラント体は顎骨に早期に固定されるが、アパタイトは顎骨と直接結合してしまうため、感染などによりインプラント体の撤去が必要と判断された場合は周囲骨と一塊にして摘出する必要がある、相当の侵襲が不可避である。なお、インプラントの埋入は健康保険適用でないが、インプラントの撤去術には健康保険が適用される。

15. 顎顔面補綴（エビテーゼ）用材料

上顎骨の悪性腫瘍全摘出術などの場合には眼球も摘出対象となるため、広範囲の顎顔面補綴が必要となる。顔面形態改善を目的とした顎顔面補綴材料としては現在のところ、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、アクリル樹脂、シリコーン樹脂などの高分子材料が用いられている。一方、近年の人工歯根用材料の進展が顎顔面補綴の術式に大きな影響を及ぼしており、アパタイト多孔体ブ

ロックをチタンプレートで固定する下顎骨再建術などが可能になってきた。

16. 歯科矯正用材料

歯や骨は弱い持続的な力を負荷することにより移動することが知られている。そのため、不正咬合、顔面頭蓋の異常成長および顎顔面口腔領域における神経筋機能の機能不全に対しては歯科矯正治療が行われる。歯科矯正治療には矯正用ワイヤー、バンド(帯環)、ブラケット、ゴムリング、床矯正装置などが用いられる。その中でも矯正用ワイヤーは矯正力の発現の観点から重要な役割を果たしている。前述したように、歯科矯正において最も重要なのは弱く持続的な力を歯あるいは骨に負荷することであり、そのために矯正用ワイヤーとしては弾性エネルギー率が高い材料が選択される。現在、歯科矯正において矯正用ワイヤーとして臨床応用されているのはステンレス鋼線、ニッケルクロム鋼線、コバルトクロム鋼線、ニッケルチタン鋼線などであるが、審美性に対する要求水準の向上に伴いレジン系や無機ガラス系の矯正用ワイヤーも臨床応用され始めている。

17. おわりに

歯科医療のうち材料が密接にかかわっているものについて、歯科医療および必要な歯科材料を概説した。前述したように口腔内環境は極めて厳しい環境であるにもか

かわらず審美性を含める高機能が要求される。超高齢化社会の到来ならびに QOL 向上の観点からも生体実環境においてより高度に機能する新規材料の開発が熱望されている。

参考文献

- 1) 西山 實, 根本君也, 長山克也編:「スタンダード歯科理工学」, 学建書院, (1999).
- 2) 中村正明, 武田昭二編:「目で見える歯科理工学」, 医歯薬出版, (1992).
- 3) 覚道幸男ほか:「図説歯学生理学」, 医歯薬出版, (1987).
- 4) 覚道幸男:「歯と口腔の臨床生理」, 永末書店, 京都 (1972).
- 5) Craig, RG ed: "Restrative dental materials", 7th ed., C. V. Mosby, St. Louis, (1985).
- 6) 市岡正道ほか編:「歯学生理学」, 医歯薬出版, 東京 (1967).
- 7) 河村洋二郎:「生理学」, クインテッセンス出版, 東京 (1986).
- 8) 橋本弘一ほか編:「標準歯科理工学」, 医学書院, (1990).
- 9) Orea N, Pulgar R, Perez P, Olea-Serrano MF, Rivas A et al.: Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry, *Environ Health Perspect*, **104**, 298-305, (1996).
- 10) 1996 年 10 月 6 日放送, 1997 年 3 月 30 日再放送
- 11) 歯科器材調査委員会報告書: 内分泌攪乱作用が疑われる, ビスフェノール A を主とする化学物質と歯科材料の関わりについて,
<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsdmd/BPA/report01.pdf>

(2001 年 12 月 13 日受理)