歯質へのメッキに関する基礎的研究

関西 一博

Effect of Electroless Nickel Plating on the Human Teeth

Kazuhiro Sekinishi

I. 緒 言

歯質へのメッキは、古代よりさまざまな形で行われてきた“歯染”によりはじまると考えられる。歯染は東アジアからインド、アフリカに至る広範な地域で行われ、その種類も黒染、赤染、黄染等と多種であった¹⁾。この中で、たとえばわが国では“お歯黒”という手法が、装飾的・社会的風習として近年まで存在したが、その起源は明らかではない²⁻⁹⁾。

歯学における積極的な意味での歯質へのメッキは、1917年 Howe¹⁰⁾によって感染根管の治療法として用いられた鍍銀法が、その最初であると考えられる。その後この鍍銀法は、長くう蝕予防法として用いられてきたが、現在ではフッ化ジアンミン銀¹¹⁾に代表されるフッ素塗布法がこれにかわっている。

う蝕の発生機序については、古くから多くの人々によって研究され学説も種々唱えられているが、既存のう蝕予防法の中に確固たる地位をしめるものが確立されているとはいいいにくい。このような現状の中で、充填あるいは装着された修復物、補綴物が患者の顎口腔系でいかに生体の一部として存在しているかは、非常に興味ある現象であるとともに、確実に把握しておかねばならない重要な事項でもある。

いま可撤性局部床義歯装着患者の統計を調べてみると、義歯使用中止率は5年後では60%を越え、その原因のうち鉤歯の喪失とう蝕によるものが20%を越えている¹²⁾。またそれに関し、直接の原因を明確に示した報告はみあたらないが、1例をあげればクラスプと鉤歯と

の摩耗による義歯の不適合が考えられる。これはクラスプ材料と鉤歯との硬度差により、実際にはかなりの率で鉤歯に摩耗が生じているものと思われ¹³⁾、これによって継発するう蝕も無視できず、このことも義歯使用中止原因の1つとなっているものと考えられる。

また可撤性局部床義歯の使用は口腔内の自浄作用を低下させ、義歯と何らかの形で接触している残存歯を不潔にするといわれている。雨森ら¹⁴⁾は、鉤歯と他の残存歯を比較すると約3倍の率で鉤歯にう蝕が発生していると述べ、さらに Carlsson ら¹⁵⁾は、鉤歯う蝕は full crown で処理した鉤歯を除くと、義歯装着後4年で全鉤歯の93%にも達すると報告している。

一方、二次う蝕が臨床上の問題としていかに重要な意味をもつかについては、Healey ら¹⁶⁾が、失敗に帰した充填物のうち、53.5%が二次う蝕によるものであると報告していることから明らかである。辺縁性二次う蝕の発生は、充填物辺縁に食物その他の汚物が貯留すること、充填物と窩壁との間に細菌を含んだ唾液、酸、または酵素などが侵入する間隙の存在によって生ずるといわれ¹⁷⁾しかもその間隙に存在する細菌はかなり長期にわたり生存するといわれている¹⁸⁾、総体的にアマルガム充填をほどこした歯の二次う蝕発生率をみると、単純窩洞で43%¹⁹⁾、隣接面を含む窩洞で74%²⁰⁾もの高率であるとされている。アマルガムの構成金属でスズを除く銀、水銀、銅は極微動作用をもつ代表的な重金属であり、スズもフッ化第一スズの歯面塗布にみられるように、う蝕の抑制作用に関与する機能をもった元素であるにもかかわらず、アマルガム充填そのものの二次う蝕発生率が高率であることは、その使用頻度が高いこと、またきわめて簡単に使用できるので、安易に取り扱われることを考え合わせると、非常に重大な問題であると思われる。

これらの報告をふまえ、著者は歴史的なう蝕予防法、特に“お歯黒”^{1-9, 21-24)}“鍍銀法”^{10, 25-28)}“フッ素塗布法

城西歯科大学歯科補綴学第一講座（指導：柳生嘉博教授）
First Department of Prosthodontics Josai Dental University (Director: Prof. Yoshihiro Yagiu)
昭和57年6月14日受付

Fig. 1 Flow Chart of Ni-plating Procedure of the Tooth Surface

29-32)^{*)} 等について調査するうちに歯質へのメッキを行うことが、う蝕予防、耐摩耗性の向上に連なるのではないかと考え、この方法を開発することを思い立った。しかし、歯質は非電気伝導体であるため、これに直接電気メッキを行うことは不可能である。このため、これには近年工業界で多用されるようになってきた、非電気伝導体へのメッキ法の応用が最も妥当であろうと考え、無電解メッキについて種々調査した^{25, 26)}。その結果、被メッキ体とメッキ皮膜との結合メカニズム、耐酸性、耐摩耗性、硬度、熱膨張率および、メッキ工程とメッキ生成物の生体への為害作用等の点から種々あるメッキ溶液のうち、無電解ニッケルメッキ溶液は、そのメッキ法を選択することにより、歯質に応用できる最も可能性の高いメッキ法であると確信するに至った。そこで著者は、鉤歯のう蝕予防と耐摩耗性の向上を最大の目的として、今回特にメッキ皮膜の生成条件と、物性についての実験を行い、興味ある知見を得たので報告する。

II. 実験材料と方法

1. 歯質へのメッキとメッキ皮膜の生成条件について
非電気伝導体である歯質へは、直接電気メッキを行うことが不可能であることはすでに述べたとおりである。そこで歯質表面に、無電解メッキ溶液に対する触媒性を付与することが、メッキ皮膜生成の第一条件となる。本実験では、歯質へのメッキの工程を ABS (acrylonitrile butadiene styrene) 共重合樹脂へのメッキ法を基本として、Fig. 1 に示す工程を開発しこれを用いた。また、この工程歯質のエッチングでの酸の種類と濃度は、布施³³⁾の研究報告から 50% オルトリン酸溶液を採用しこれに統一した。

ABS 樹脂への無電解メッキにおける Catalyzing 工程では、Sensitizing, Activating の両液とも塩酸性溶液として使用しているため、pH 1 前後の強酸溶液となっている。このため本実験の目的は、Catalyzing 工程での各溶液の pH をいかに中性に近づけるかということと、

どの pH で最も安定したメッキ皮膜の生成がみられるかを主眼に実験を行った。

1-A 実験材料と使用器具

実験に用いた材料と器具はつぎのとおりである。

a ヒト抜去歯 (永久歯)

部位、年齢を問わず抜歯後水中保存したものを使用した。

b 超音波洗浄器

USC-200 F 28 S (超音波工業)

c pH メーター

ガラス電極式水素濃度計 HM-18 ET (東亜電波工業)

d ウォーターバス

SWB-25 (池田理化)

e エッチング溶液

50% オルトリン酸溶液

f Catalyzing 溶液

Sensitizing: 10 g/l 塩化第一スズ溶液

Activating: 2 g/l 塩化金酸または 2 g/l 塩化パラジウム溶液

g 無電解ニッケルメッキ溶液

TMP 化学ニッケル (奥野製薬工業)

1-B 実験方法

歯頸部より切断されたヒト抜去歯の歯冠部を、切歯では唇面のみを用い、その他犬歯では割線を唇舌方向に入れ 2 分割、小臼歯では近遠心に入れ 2 分割、大臼歯では近遠心および頬舌に入れ 4 分割したエナメル質部分を試料として用いた。

この試料を注水下にブラッシュコーンで 1 分間清掃し、さらに超音波洗浄器で 30 秒間洗浄したのち、20°C、50% オルトリン酸溶液で 1 分間エッチングを行った。これに引き続いて、触媒化工程である Catalyzing に移るが、ここでは Sensitizing のみを行い Activating を省略する方法 (以下 Catalyzing I 系)、Activating のみを行い、Sensitizing を省略する方法 (以下 Catalyzing II 系)、および Sensitizing と Activating を連続させる方法 (以下 Catalyzing III 系) の 3 通りの方法について実験を試みた。また Catalyzing の各溶液として、Sensitizing には 20°C、10 g/l 塩化第一スズ pH 1~7、Activating には 20°C、30°C、40°C、2 g/l 塩化金酸および塩化パラジウム pH 1~7 の溶液を pH メーターで調整し、Sensitizing 1 種類、Activating 2 種類として、試料の浸漬時間を 1 分間に規定した。

以上の前処理を行ったのち、無電解ニッケルメッキ溶

Table 1 Solutions used for Electroless Nickel-plating Procedure

Solutions	Chemicals		Quantity	pH	Temp. (°C)
Etching	Phosphoric Acid	H ₂ PO ₄	50 %	1	20
Catalyzing					
I. Sensitizing	Stannous Sulfate	SnCl ₂ · 2H ₂ O	10 g/l	1~7	20
II. Activating	Palladium Chloride	PdCl ₂	2 g/l	1~7	20, 30, 40
	Chloroauric Acid	HAuCl ₄ · 4H ₂ O	2 g/l	1~7	20, 30, 40
Electroless	Nickel Sulfate	NiSO ₄ · 6H ₂ O	30 g/l	9~9.8	35
Ni-plating	Sodium Hypophosphite	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	25 g/l		
	Ammonium Chloride	NH ₄ Cl	10 g/l		
	Sodium Citrate	Na ₂ HC ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	30 g/l		
	25% Ammonia Water	NH ₄ OH	20 ml/l		
	etc.				

液によるメッキ工程に入った。メッキ溶液液温をウォーターバスにて 35°C に保ち、メッキ時間を Catalyzing I 系で 5, 10, 15 分間、Catalyzing II, III 系の塩化金酸 Activating のもので 5, 10, 15 分間、塩化パラジウム Activating のもので 1, 3, 5, 10 分間とし、それぞれの時間における試料面のメッキ完成度を観察した（メッキ工程における使用薬品、条件を Table 1 に示す）。なお、実験に用いた試料数は、Catalyzing I 系で各条件ごとに 3 個、Catalyzing II, III 系の塩化金酸 Activating で各条件ごとに 3 個、塩化パラジウム Activating で各条件ごとに 6 個である。メッキの完成はメッキ皮膜が試料全面を被い、“ふくれ” “はがれ” “きれつ” 等異常のないことを条件としてメッキ完成とした。

2. 歯質上に形成されたメッキ皮膜の物性について

本実験では、タイトル 1 の実験から最も有効であると認められた条件下に歯質上へメッキ皮膜を生成させ、その物性を探るために、まず未処理歯からメッキ完成までの歯質表面の変化を SEM (scanning electron microscope) 観察するとともに、各工程での表面あらさを測定することによって試料表面の形状がどのように変化するかを検討した。つぎにメッキ皮膜の性状として、皮膜厚さ、硬度、歯質とメッキ皮膜の密着性、耐酸性、耐摩耗性について実験を行い、エナメル質上をコーティングしたメッキ皮膜が歯質とどのような状態で結合しているか、また鉤歯のう蝕予防と耐摩耗性の向上という見地から、これらの信頼性について検討した。

なお、このメッキ皮膜がリンを含むニッケル-リン合金であるとされていることから、EPMA (electron probe X-ray microanalyser) を用いてメッキ皮膜自体の構成成分についての検討を行った。ここで問題となる

点は、対象になるメッキ皮膜が歯質上に施すものであるところから、当然歯質中のハイドロキシアパタイトに由来するリン成分の影響を考慮する必要がある。このため、メッキ皮膜自体の厚さをも考え合わせ、極表面の分析を行うため、この装置として ESCA (electron spectroscopy for chemical analyser) を用い、特にリン成分についての検討も合わせて行った。

2-A 実験材料と使用器具

この実験に用いた材料と器具はつぎに示すとおりであるが、試料の作成に関係する実験材料は、タイトル 1 の実験と同じである。

2-A-a 歯質およびメッキ皮膜の形状について

i) イオンスパッタリング

イオンコーター 1B-2 (エイコー・エンジニアリング)

ii) 走査型電子顕微鏡

JSM 50-A (日本電子)

iii) 表面あらさ試験機

サーフコム 3B (東京精密)

iv) 試料包埋

テクノビット 4000 (Kulzer)

2-A-b メッキ皮膜の性状について

i) メッキ皮膜厚さ

シクネステスター TH-8 (中央製作所)

ii) メッキ皮膜硬度

微小硬度計 M 型 (島津製作所)

iii) 引張り試験

オートグラフ IS 5000 (島津製作所)

iv) 耐酸性試験溶液

1/1,000 N, 1/100 N 塩酸溶液

v) 摩耗試験機

橋本式摩耗試験機 (東京技研), 柳生式摩耗試験機 (デンテック)

vi) イオンスパッタリング

イオンコーター1B-2 (エイコー・エンジニアリング)

vii) 走査型電子顕微鏡

JSM 50-A (日本電子)

viii) 金属顕微鏡

PME (オリンパス)

ix) 電気伝導性塗料

ドータイト (藤倉化成)

x) 歯ブラシ

わかば3号 (サンスター)

xi) Co-Cr 系合金

サンコリウム (三金)

2-A-c メッキ皮膜の構成成分について

i) イオンスパッタリング

イオンコーター1B-2 (エイコー・エンジニアリング)

ii) EPMA 分析

EMX-2A (島津製作所)

iii) ESCA 分析

JESCA-4 (日本電子)

iv) アルミニウム板

10×15×1 mm のものを使用した

v) ハイドロキシアパタイト

Durango 産

vi) 赤リン

98% Lot. No. DPL 6534 (和光純薬)

2-B 実験方法

試料は、タイトル1の実験と同様に作成し、試料の清掃からメッキ完成までの条件をつぎのように規定して実験を行った。

a) 試料の清掃: タイトル1の実験と同じ方法で行った。

b) エナメルエッチング: タイトル1の実験と同じ方法で行った。

c) Catalyzing: Sensitizing; 20°C, 10 g/l 塩化第一スズ pH 4 溶液, 浸漬1分間. Activating; 20°C, 2 g/l 塩化パラジウム pH 4 溶液, 浸漬1分間。

d) 無電解ニッケルメッキ: 35°C のメッキ溶液を用い, Catalyzing II, III系について, SEM 試料表面観察用, 引張り試験用, 耐酸性試験用, 耐摩耗性試験用, 歯

ブラシ摩耗試験用, および EPMA 分析用として 1, 3, 5, 10 分間。表面あらさ試験用, メッキ厚さ試験用, 硬度試験用, 熱サイクル試験用として 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60 分間メッキを行ったものを試験試料とした。

2-B-a 歯質およびメッキ皮膜の形状について

i) SEM 観察

メッキ工程で Catalyzing II 系と III 系の 2 群に分け, おおのの段階でそれぞれ試料を 3 個ずつ作成し, これらの試料を 6 mA で 3 分間イオンコーターにて金イオンコーティングしたのち, 走査型電子顕微鏡で加速電圧 25 kV の条件下に試料表面を観察し, 写真撮影を行った。

ii) 表面あらさ試験

試料は SEM 観察と同様に, おおのの段階でそれぞれ試料を 5 個ずつ作成した。測定には中心線平均あらさをを用い, ダイヤモンド先端 3 μm, 針圧 0.5 g の触針を取り付けた表面あらさ試験機で, 測定条件を Cut off 値 0.8, 測定距離 2 mm, 1 個の試料について 5 カ所, 1 工程について計 25 カ所を測定し, その平均と標準偏差を求めた。

2-B-b メッキ皮膜の性状について

i) メッキ皮膜厚さ試験

メッキ完成試料を, テクノビット 4000 で固定し, ドータイトを試料から樹脂縁端まで塗布してこれを電極端子とした。各メッキ時間で 10 個の試料についてシッケンスターを使用し, 電解法によるメッキ厚さを測定, メッキ厚さが Catalyzing の II, III 系でどのような違いがあるかを観察した。

ii) メッキ皮膜硬度試験

試料をテクノビット 4000 で固定し, 各メッキ時間で 5 個, 1 個の試料について 5 カ所, 各メッキ時間で計 25 カ所を測定した。測定にはピッカース硬度計を用いて測定し, その測定条件は圧子の荷重 25 g, 荷重時間 10 秒とした。対照に未処理エナメル質の硬度を測定し, 試料の硬度変化との比較検討した。

iii) 歯質とメッキ皮膜の密着性試験

歯質とメッキ皮膜との密着性を探るため, 引張り試験と熱サイクル試験を行った。

引張り試験では, この試料を包埋剤テクノビット 4000 で試験部分を残して包埋固定し, 銀合金で鋳造作製の直径 3 mm, 長さ 50 mm の attachment rod を, 試料にエポキシ樹脂で接着し, 硬化後接着部外周のメッキ皮膜をダイヤモンドバーで削除した。これを試料としてオートグラフを用い, 標点間距離 30 mm, 負荷速度 25 mm/

min の条件下に、各メッキ時間について10個の引張り試験を行った。

一方、熱サイクルテストでは高温から低温に移行する際、室温部分を入れないサーマルショックテストを行った。80°Cと4°Cの2つの恒温槽を用い、80°C 3分、4°C 3分とし、それぞれ10, 20, 30 サイクル、3時間までの試料表面の変化を観察した。

iv) 耐酸性試験

濃塩酸(12N)を蒸留水にて希釈し、それぞれ1/1000 N, 1/100 N 塩酸溶液を調整し、この溶液におおのメッキ時間の試料と、対照として未処理歯おおの5個を1分間浸漬した。この試験後の試料を6mAで3分間、イオンコーターにて金イオンコーティングを行ったのち、走査型電子顕微鏡で加速電圧15kVの条件下に試料表面を観察、写真撮影を行った。

v) 耐摩耗性試験

イ) 歯ブラシ摩耗性試験

試料を橋本式摩耗試験機用リングにテクノビット4000で固定した。Catalyzing II, III系で分けたおおの5個の試料について、荷重500gの条件下に歯ブラシ摩耗試験を行い、試験前の試料面と500, 1,000, 5,000, 10,000, 20,000 ストローク後の試料面を肉眼的、さらに金属顕微鏡下に比較し、その変化を観察した。なお、歯ブラシは頸部で切断して試験機に取り付け、1ストロークを31mm×2,180 ストローク/minとして試験を行った。

ロ) Co-Cr系合金板との摩耗試験

15×15×2mmのCo-Cr系合金板をロストワックス法で高周波鋳造作製し、クラスプを想定して被メッキ歯との摩耗試験を、柳生式摩耗試験機を使用して、杉山¹³⁾のクラスプの維持力の測定結果から荷重2kgを選択し、1ストローク10mm×2, 30ストローク/minの条件下に10, 50, 100, 200 ストローク後の試料面、およびCo-Cr系合金板を金属顕微鏡下で観察し、未処理歯を対照として、両者を比較検討した。試料は、被メッキ歯がおおのメッキ時間で5個、未処理歯5個とした。

2-B-c メッキ皮膜の構成成分について

i) EPMA分析

イ) 主要元素の変動

未処理歯からメッキ時間10分までのCatalyzing II, III系の各工程における試料をおおの4個ずつ作製した。この試料を6mAで3分間イオンコーターで金イオンコーティングしたのち、EPMAで加速電圧25kV、試料電流7nA、測定面積80×80μmの条件下に1試料3

カ所の定性分析を行い、試料表面の構成元素を確認した。そのうちから主要元素について定量分析を行い、カルシウム、リンについてはSöremark³⁴⁾の歯エナメル質の定量値を基準とし、その他の元素については純元素を基準として、メッキ工程の経過による主要元素の推移を求めた。なお、対照としてCatalyzing II系に準じて、アルミニウム板上に無電解ニッケルメッキを行い、試料との比較とした。

ロ) X-ray Image

試料をテクノビット4000に包埋し、試料表面に垂直に切断、断面6mAで3分間金イオンコーティングしたのち、EPMAで加速電圧25kV、試料電流5nA、倍率25μm/cmの条件下に二次電子像によって歯質とメッキの皮膜の結合状態を観察、同時に各主要構成元素の分布についても観察を行った。

ハ) Line Profile

ロ)と同様の試料をEPMAを用い、加速電圧25kV、試料電流7nA、X線径0.9μmφ、試料送り1.8μm/min、チャート送り10mm/min、タイムコンスタント0.5secの条件下にCatalyzing II, III系メッキ時間各10分のLine Profileを求めた。

ii) ESCA分析

Catalyzing III系、メッキ時間10分で試料を作成、この試料5個についてESCAを用いて、X線管電圧7kV、管電流50mAの条件下にMgKα線を線源として分析を行った。この際、対照の試料として赤リンおよびハイドロキシアパタイトを同じ条件にて測定し比較検討を加えた。

III. 結 果

1. 歯質へのメッキとメッキ皮膜の生成条件について

3通りのCatalyzing工程でのメッキ完成度は、Catalyzing I系およびCatalyzing II, III系のActivatingに塩化金酸を用いた試料では、Catalyzing IIIで試料表面が赤紫色に変化した。Catalyzing I, II, III系ともこれ以上の変化が認められず、メッキ皮膜の生成はなかった。

Catalyzing II, III系で塩化パラジウムによるActivatingの種々の条件下における試料上のメッキ皮膜生成状況は、Fig. 2~5に、またメッキ皮膜完成率はTable 2に示したとおりである。

1-A Catalyzing II系無電解ニッケルメッキ

Activatingに塩化パラジウムを用いた試料では、そ

a etched teeth

b 10 min plating

Fig. 2 Specimens used for Electrolessplating
Catalyzing : Activating only

Fig. 3 Showing the Tooth after 10 min plating
Catalyzing : pH 4, PdCl₂ Activating without Sensitizing

a PdCl₂ Activating

b 10 min plating

Fig. 4 Specimens used for Electrolessplating
Catalyzing : Sensitizing & Activating

Fig. 5 Showing the Tooth after 10 min plating
Catalyzing : pH 4 SnCl₂ Sensitizing and
pH 4 PdCl₂ Activating

の溶液 pH3~7 で処理したエナメル質上に完全なメッキ皮膜 (pH 1, 2 にもメッキされるが、試料上にメッキ皮膜の欠損が認められたので、集計上メッキされていないものとして処理した) が生成した。特に pH 4, 5 にお

いてはすべての条件に対し 100% の完成率を示した。

1-B Catalyzing Ⅲ系無電解ニッケルメッキ

1-A に同じく Activating に塩化パラジウムを用いた試料では、その溶液 pH 1~5 で処理したエナメル質上

Table 2-a Percentage of Successfully Ni-plated Teeth under various pH Conditions during the Catalyzing 1min plating

		Activating (pH)—PdCl ₂ 2g/l—																							
		1			2			3			4			5			6			7					
Temp.(°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40			
Sensitizing(pH) —SnCl ₂ 10g/l—	1	0	33.3	66.6	83.3	83.3	83.3	66.6	100	100	100	100	100	100	0	0	33.3	0	0	0	0	0	0		
	2	0	0	33.3	33.3	16.6	83.3	83.3	100	100	100	100	100	100	0	0	16.6	0	0	0	0	0	0		
	3	16.6	0	50	16.6	50	83.3	83.3	83.3	83.3	100	100	100	100	0	0	16.6	0	0	0	0	0	0		
	4	16.6	16.6	16.6	33.3	0	33.3	100	83.3	100	100	100	100	100	0	0	16.6	0	0	0	0	0	0		
	5	0	0	0	66.6	66.6	50	83.3	100	83.3	100	100	100	100	0	0	33.3	0	0	0	0	0	0		
	6	16.6	0	0	50	50	66.6	100	83.3	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	7	0	0	0	0	16.6	16.6	33.3	50	50	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
Without Sensitizing		0	0	0	0	0	0	33.3	16.6	66.6	100	100	100	100	100	66.6	0	0	0	0	0	16.6			

Table 2-b Percentage of Successfully Ni-plated Teeth under various pH Conditions during the Catalyzing 3 min plating

		Activating (pH)—PdCl ₂ 2g/l—																							
		1			2			3			4			5			6			7					
Temp.(°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40			
Sensitizing(pH) —SnCl ₂ 10g/l—	1	0	33.3	83.3	83.3	83.3	83.3	66.6	100	100	100	100	100	100	0	0	50	0	0	0	0	0	0		
	2	0	0	66.6	50	66.6	83.3	100	100	100	100	100	100	0	0	33.3	0	0	0	0	0	0			
	3	16.6	16.6	50	16.6	50	83.3	83.3	83.3	83.3	100	100	100	0	16.6	16.6	0	0	0	0	0	0			
	4	16.6	33.3	33.3	33.3	16.6	33.3	100	83.3	100	100	100	100	33.3	0	16.6	0	0	0	0	0	0			
	5	0	0	0	66.6	83.3	83.3	83.3	100	83.3	100	100	100	0	16.6	33.3	0	0	0	0	0	0			
	6	33.3	33.3	16.6	50	50	66.6	100	83.3	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
	7	0	0	0	16.6	16.6	16.6	83.3	50	50	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Without Sensitizing		0	0	0	0	0	0	33.3	16.6	83.3	100	100	100	100	100	83.3	16.6	16.6	33.3	33.3	16.6	16.6			

Table 2-c Percentage of Successfully Ni-plated Teeth under various pH Conditions during the Catalyzing 5 min plating

		Activating (pH)—PdCl ₂ 2g/l—																							
		1			2			3			4			5			6			7					
Temp.(°C)		20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40			
Sensitizing(pH) —SnCl 10g/l—	1	50	83.3	100	83.3	83.3	100	83.3	100	100	100	100	100	0	16.6	50	0	0	0	0	0	0			
	2	0	16.6	83.3	66.6	83.3	83.3	100	100	100	100	100	100	0	16.6	50	0	0	0	0	0	0			
	3	16.6	16.6	83.3	33.3	66.6	83.3	83.3	83.3	83.3	100	100	100	0	16.6	33.3	0	0	0	0	0	0			
	4	16.6	33.3	33.3	50	66.6	50	100	83.3	100	100	100	100	33.3	0	16.6	0	0	0	0	0	0			
	5	16.6	0	16.6	66.6	83.3	83.3	100	100	83.3	100	100	100	0	16.6	33.3	0	0	0	0	0	0			
	6	50	33.3	16.6	66.6	50	66.6	100	83.3	100	100	100	100	0	0	16.6	0	0	0	0	0	0			
	7	0	16.6	0	16.6	16.6	50	83.3	66.6	50	100	100	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Without Sensitizing		0	0	0	0	0	0	50	50	83.3	100	100	100	100	100	100	50	33.3	50	33.3	33.3	33.3			

に完全なメッキ皮膜が生成した。特に pH4 においては、すべての条件に対し 100% の完成率を示した。

2. 歯質上に形成されたメッキ皮膜の物性について

2-A 歯質およびメッキ皮膜の形状について

2-A-a SEM 観察

未処理歯からメッキ時間 10 分までの試料表面の変化を SEM 観察したものを Fig. 6, 7 に示した。

Table 2-d Percentage of Successfully Ni-plated Teeth under various pH Conditions during the Catalyzing 10 min plating

	Temp.(°C)	Activating (pH)-PdCl ₂ 2g/l-																				
		1			2			3			4			5			6			7		
		20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40	20	30	40
Sensitizing(pH) -SnCl 10g/l-	1	50	83.3	100	83.3	83.3	100	83.3	100	100	100	100	100	0	16.6	50	0	0	0	0	0	0
	2	16.6	33.3	83.3	83.3	83.3	83.3	100	100	100	100	100	100	0	16.6	66.6	0	0	0	0	0	0
	3	16.6	16.6	83.3	33.3	66.6	83.3	83.3	83.3	83.3	100	100	100	0	16.6	33.3	0	0	0	0	0	0
	4	33.3	33.3	33.3	66.6	66.6	50	100	83.3	100	100	100	100	33.3	0	16.6	0	0	0	0	0	0
	5	16.6	0	16.6	66.6	83.3	83.3	100	100	83.3	100	100	100	0	16.6	33.3	0	0	0	0	0	0
	6	50	33.3	16.6	66.6	83.3	66.6	100	83.3	100	100	100	100	0	0	16.6	0	0	0	0	0	0
	7	0	16.6	0	50	33.3	50	83.3	83.3	50	100	100	100	0	0	16.6	0	0	0	0	0	0
Without Sensitizing		0	0	0	0	0	0	50	66.6	83.3	100	100	100	100	100	100	66.6	50	66.6	33.3	33.3	33.3

Fig. 6 Scanning Electron Micrographs of the Stages in the Pre-plating Procedure for Human Tooth Enamel

エッチングにより小柱間質が侵食され, Catalyzing によって小柱自体も侵食されている。メッキ皮膜は, 試料の表面形状に合わせて約 1 μ m 程度の球状粒子として析出するが, メッキ時間 5~10 分でこれらの形状も覆われるように粒子が結合, 成長している。さらに Catalyzing III 系は II 系よりも早く小柱構造を覆う傾向にあった。

2-A-b 表面あらさ試験

中心線平均あらさの測定結果は Table 3, および Fig. 8 に示すとおりである。

Fig. 7 Scanning Electron Micrographs of Human Tooth Enamel during Plating Procedure

メッキの全工程中, エッチングを行った時点のものが最も粗く, その後, メッキ時間の増加とともに未処理歯の値に徐々に近づくが, メッキ時間 60 分までには処理前の値にまで回復していない。

2-B メッキ皮膜の性状について

2-B-a メッキ皮膜厚さ試験

メッキ時間および Catalyzing II, III 系による歯質上へのメッキ皮膜の厚さは, Table 4, Fig. 9 に示すとおりである。

これらの測定結果から明らかなように, Catalyzing II

Table 3 Roughness of Tooth Surface

Teeth	Surface Roughness (Ra)	
	M ± m	(μm)
Pre-treatment	5.4 ± 0.7	
Etched	6.6 ± 1.2	
Plated	Catalyzing	
	Sensitizing & Activating	Activating only
1	6.2 ± 1.5	6.4 ± 1.2
3	6.6 ± 0.5	6.1 ± 1.3
5	6.2 ± 1.4	6.2 ± 1.1
10	6.2 ± 1.1	6.2 ± 0.8
20	6.0 ± 0.9	6.2 ± 0.7
40	6.1 ± 0.9	5.8 ± 0.8
60	5.7 ± 0.8	5.7 ± 0.9

M and m stand for mean and standard deviation respectively

Table 4 Plating Film Thickness of Electrolessplated Tooth

Teeth	Catalyzing	Sensitizing & Activating	Activating only
		M ± m (μm)	M ± m (μm)
Plating Time (min)			
1		0.46 ± 0.06	
3		0.92 ± 0.03	0.63 ± 0.18
5		1.32 ± 0.16	1.06 ± 0.08
10		2.50 ± 0.29	1.45 ± 0.17
20		3.18 ± 0.23	2.16 ± 0.17
40		4.58 ± 0.11	3.36 ± 0.30
60		5.46 ± 0.42	4.43 ± 0.55

M and m stand for mean and standard deviation respectively

Table 5 Hardness of Tooth Surface

Teeth	Vicker's Hardness Number	
	M ± m	
Pre-treatment	384.1 ± 24.3	
Etched	266.8 ± 38.9	
Plated	Catalyzing	
	Sensitizing & Activating	Activating only
1	345.0 ± 42.1	254.5 ± 40.7
3	365.9 ± 43.6	315.6 ± 45.6
5	405.5 ± 21.4	378.1 ± 32.5
10	433.9 ± 21.9	429.2 ± 35.8
20	433.6 ± 36.6	455.9 ± 33.7
40	462.1 ± 37.8	435.3 ± 30.4
60	481.1 ± 27.1	456.6 ± 31.0

M and m stand for mean and standard deviation respectively

Fig. 8 Surface Roughness of Tooth and Electroless plated Tooth under the Two Conditions of Catalyzing

P.T: pre-treatment tooth
E: etched tooth
P: plated tooth (plating time)

Fig. 9 Relation between Plating Film Thickness and Plating Time by Electroless Ni-plating

Fig. 10 Hardness of Tooth and Electrolessplated Teeth under the Two Conditions of Catalyzing

P.T: pre-treatment tooth
E: etched tooth
P: plated tooth (plating time)

Table 6 Tensile Test of Plated Tooth kg/cm^2

Catalyzing Plated Teeth	Sensitizing & Activating M $\pm$ m	Activating only M $\pm$ m
Plating Time (min)		
1	144.4 $\pm$ 35.1	—
3	159.1 $\pm$ 35.4	156.0 $\pm$ 32.6
5	168.7 $\pm$ 51.5	169.8 $\pm$ 43.5
10	164.6 $\pm$ 51.0	159.5 $\pm$ 30.2

M and m stand for mean and standard deviation respectively

Table 7 Thermal shock Test

Catalyzing	Sensitizing & Activating			Activating only		
Cycle	10	20	30	10	20	30
Plating Time (min)						
1	○	○	○	—	—	—
3	○	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	○	○
40	○	○	○	○	○	○
60	○	○	○	○	○	○

1 cycle : 80°C (3min) $\rightarrow$ 4°C (3min)

○ : No changes

Ⅲ系ともにメッキ時間 10 分頃までメッキ皮膜の増加は、メッキ時間にほぼ比例して増加するが、これ以後増加は緩徐となっている。また Catalyzing Ⅲ 系はⅡ系よりも皮膜厚さは常に大で、その差はメッキ時間 10 分頃から $1\mu\text{m}$ 程度となっている。なお、Catalyzing Ⅱ 系、メッキ時間 1 分のものは歯質表面に電気伝導性がなく、測定不可能であった。

2-B-b メッキ皮膜硬度試験

対照である未処理歯の硬度と、エッチング処理、メッキ処理後の歯質表面の硬度変化を Table 5, Fig. 10 に示した。

エナメル質硬度は、エッチングにより 260 Hv 程度にまで下降するが、メッキ時間 5 分でほぼ処理前の硬度に回復し、その後徐々に上昇し、450 Hv 前後で安定した。Catalyzing, Ⅱ, Ⅲ 系の差は、メッキ時間 10 分以後それほど顕著ではなかった。

2-B-c 歯質とメッキ皮膜の密着性試験

引張り試験の結果を Table 6, Fig. 11 に、熱サイクル試験の結果を Table 7 に示した。

引張り試験では歯質とメッキ皮膜との間で界面破壊を

Fig. 11-a Specimen for Tensile Testing (A) and various results obtained (B)

a : human tooth b : electroless plating film
c : adhesive material d : adhesive attachment rod

Fig. 11-b Tensile Testing Apparatus

a : material for specimen immobilization
b : human tooth
c : adhesive attachment rod

生じたものではなく、メッキ皮膜と接着剤、または接着剤と attachment rod との間で破壊した。このため密着力は $140\sim 160\text{ kg}/\text{cm}^2$ 程度の引張り力に耐えることを確認するにとどまった。

一方熱サイクル試験の結果は、この実験範囲ではメッ

Fig. 12 Scanning Electron Micrographs of Ni-plating on Acid Resistance in Human Teeth

キにありがちな“ふくれ”“はがれ”“きれつ”等の異常が全く認められなかった。

以上2つの密着性に関する試験からは、Catalyzing II系、メッキ時間1分ものを除外した。

2-B-d 耐酸性試験

1/1,000 N、1/100 N の塩酸溶液による耐酸性試験後、各メッキ時間での SEM 観察結果のうち、10 分のものについて Fig. 12 に示した。

未処理歯は 1/1,000 N、1/100 N 塩酸に、無構造的に強く侵食されているのに対し、被メッキ歯では環元析出した金属ニッケル皮膜には、特に異常は認められなかった。しかし、Catalyzing II 系、1/100 N 塩酸処理のもの皮膜粒子に結合状態の乱れを認めた。その他のメッキ時間のものについても同様の結果であったが、Catalyzing II 系メッキ時間1分ものは、実験から除外した。

2-B-e 耐摩耗性試験

i) 歯ブラシ摩耗試験

歯ブラシ摩耗試験の結果を肉眼的経緯として Fig. 13 に、顕微鏡的経緯として Fig. 14 に示し、20,000 ストローク摩耗試験後の歯ブラシ先端の SEM 像を Fig. 15 に示した。そして、これらをまとめたものが Table 8 である。

試料おのおの5個のうち Catalyzing II 系メッキ時間1分のすべての試料、および同3分のうちの1個の試料に歯質に至るメッキ皮膜欠損を認めた。その他の試料には、金属光沢を得たがメッキ皮膜欠損は認められなかった。

Fig. 13-a Photographs of Ni-plating on Abrasion Resistance in Human Teeth — Influence of Toothbrush strokes and plating time— Catalyzing: without Sensitizing

Fig. 13-b Photographs of Ni-plating on Abrasion Resistance in Human Teeth — Influence of Toothbrush strokes and plating time— Catalyzing: Sensitizing & Activating

ii) Co-Cr 系合金板との摩耗試験

Co-Cr 系合金板と未処理歯、被メッキ歯との摩耗試験の結果は Table 9、Fig. 16 に示すとおりである。

未処理歯が合金板との試験に崩れるように摩耗していくのに対し、被メッキ歯は摩耗速度が緩やかであった。

Fig. 14 Metallurgical Microscope Photographs of Ni-plating on Abrasion Resistance in Human Teeth

Fig. 15 Scanning Electron Micrographs of Toothbrush

Catalyzing II, III 系の比較では, Table 9 で明らかなように Catalyzing III 系の方が耐摩耗性にすぐれていた。なお, メッキ時間 5 分までのものは耐摩耗性に劣るため結果から除外し, 20, 40, 60 分の結果を加えた。

2-CO メッキ皮膜の構成成分について

Table 8 Effect of Ni-plating on Abrasion Resistance in Human Teeth
— Influence of tooth brush strokes and plating time —

	Plating Time (min)	Strokes			
		1	3	5	10
		— ± + ++	— ± + ++	— ± + ++	— ± + ++
Catalyzing	500	5	5	5	5
	Sensitizing 1,000	5	5	5	5
	Activating 5,000	5	5	5	5
	10,000	5	5	5	5
	20,000	5	5	5	5
	500	5	5	5	5
	1,000	5	5	5	5
	Activating 5,000	5 4 1	5	5	5
	10,000	5 4 1	5	5	5
	20,000	5 4 1	5	5	5

(Weight : 500g)

2-C-a EPMA 分析

i) 定性分析

試料の定性分析の結果, 検出元素はカルシウム, リン, ニッケル, コバルト, スズ, パラジウム, ナトリウム, 酸素, 塩素, 炭素の 10 種類であり, この中から本研究に必要なカルシウム, リン, ニッケル, スズ, パラジウムの 5 元素を各行程ごとに測定し, これら元素の変動について検討した。

ii) 主要元素の変動

Catalyzing II, III 系の試料の定量分析の結果は,

Fig. 16 Metallurgical Microscope Photographs of Ni-plating on Abrasion Resistance in Human Teeth

— Influence of Co-Cr plate strokes and plating time —

Table 9 Effect of Ni-plating on Abrasion Resistance in Human Teeth

— Influence of Co-Cr plate strokes and plating time —

	Plating Time (min)	Strokes			
		10	20	40	60
Catalyzing	Sensitizing	5	1 4	5	5
	& Activating	5	5	2 3	3 2
	100	5	5	1 1 3	2 3
	200	5	5	5	5
Activating only	10	5	1 4	4 1	5
	50	5	5	5	1 4
	100	5 5	5	5	5
	200	5	5	5	5

(Weight : 2 kg)

Table 10, Fig. 17 に示すとおりである。

Catalyzing II, III 系の両者とも、メッキ皮膜の成長に伴ってニッケル以外の検出量が相対的に減少した。ここで特徴的なことは、カルシウムとリンの検出量がメッキ時間 10 分で逆転していることである。またパラジウムの検出量が Catalyzing II, III 系で異なっているのも特徴的である。

一方、アルミニウム板上に形成された無電解ニッケル皮膜からリンが検出され、補正後ニッケル 94.1%, リン

Fig. 17-a Elemental Distribution of Tooth Surface with EPMA (%)

P.T : Pre-treatment tooth A : Activating
E : Etched tooth P : Plated tooth (plating time)
S : Sensitizing

Fig. 17-b Elemental Distribution of Tooth Surface with EPMA (%)

P.T : Pre-treatment tooth A : Activating
E : Etched tooth P : Plated tooth (plating time)
S : Sensitizing

Table 10 Elemental Distribution of Teeth with EPMA (%)

Teeth Conditions		Ni	Ca	P	Sn	Pd
Pre-treatment Teeth		—	37.0±2.1	18.3±0.2	—	—
Etched Teeth		—	32.8±1.2	15.9±0.5	—	—
Catalyzing	Sensi.	—	26.2±2.7	13.3±1.5	7.3±1.5	—
	Acti.	—	28.0±4.2	14.2±1.3	5.4±1.7	2.1±0.4
	Plating time (min) 1	37.3±10.2	16.7±3.5	7.6±1.2	4.4±0.7	1.4±0.4
	3	68.2± 6.0	8.2±2.8	5.3±2.3	2.8±1.3	0.6±0.1
	5	81.0± 0.6	4.4±2.0	3.4±0.8	1.8±0.4	0.4±0.1
	10	88.5± 2.4	1.2±0.6	2.0±0.3	1.0±0.8	0.3±0.1
	Acti.	—	34.2±2.1	16.5±0.7	—	0.5±0.1
	Plating time (min) 1	24.2± 8.6	29.4±3.8	11.7±1.4	—	0.8±0.3
	3	71.5± 1.5	9.5±1.1	3.9±1.3	—	0.4±0.1
	5	85.0± 1.2	3.6±0.5	2.9±0.3	—	0.5±0.2
	10	91.8± 2.1	1.9±0.4	2.5±0.1	—	0.3±0.0

a

b

Fig. 18 a Secondary electron image of plated tooth by EPMA
b X-ray image (NiK α , CaK α , SnL α_1 , PdL α_1) of plated tooth by EPMA

4.3%の比率であることを確認した。

iii) X-ray Image

Catalyzing III 系メッキ時間 3 分の試料断面の様相を, Fig. 18 に示した。二次電子線像によって, 歯質とメッキ皮膜界面の各元素の分布状態が示されている。界面には, Catalyzing II 系ではパラジウム, III 系ではスズ, パラジウムが分布し, これら元素からニッケルが成長していた。歯質とメッキ皮膜との結合状態は, 良好である。

iv) Line Profile

EPMA によって得られたメッキ時間 10 分の試料断面歯質とメッキ皮膜界面の主要構成元素のラインプロファイルを示した。この結果, Catalyzing II, III 系ともエッチングされた歯質内に, ニッケル, スズ, パラジウム等が侵入し, これらの侵入程度は歯質表面から 3~5 μm であった。

2-C-b ESCA 分析

Fig. 20 に Catalyzing III 系メッキ時間 10 分の ESCA 分析のワイドスキャン, ジャンプスキャンによって求めたピークプロファイルを示した。Fig. 21 は特に EPMA 分析で確認できたリンが, 無機系のリン成分であるか, または歯質から検出されたリン成分であるかを分析した結果である。この結果によると, 無機赤リン 2p 軌道の中心結合エネルギーは 130.1 eV であるのに対し, ハイドロキシアパタイト鉱石中のリン 2p 軌道の中心結合エネルギーは 135.2 eV であり, その差は 5.1 eV であった。一方, 本実験の対象であるメッキ皮膜中のリン成分は, この図から確認できるように, その成分の多くはハイドロキシアパタイトの結合エネルギー値に対応してい

a

b

Fig. 19 Line profile of plated tooth by EPMA

- a 10 min plating (Catalyzing: without Sensitizing)
b 10 min plating (Catalyzing: Sensitizing & Activating)

る。またわずかであるが、その結合エネルギー値から無機系のリン成分も存在することが確認できた。

IV. 考 察

無電解メッキの最も簡単なものが“浸漬メッキ”である。この方法は簡単であるが、被メッキ体がメッキ皮膜に被われた時点で反応が停止するという欠点を有するため、厚いメッキ皮膜を得ることができない^{25, 35)}。この欠点を補い利用価値のより高いものとして開発されたもの

Fig. 20 X-ray photoelectron Spectra of wide-scan and jump scan

Fig. 21 X-ray photoelectron spectra of phosphorus (2p)

が、還元法による無電解メッキ法である。無電解メッキの歴史は古く、Goldle³⁶⁾によると1835年 Liebig が、硝酸銀のアンモニア錯塩溶液をアルコールによって還元し、ガラス容器に銀鏡を作り出したことにはじまるという。この基本原理は、現在の鏡等の製造法として工業的にも、ごくわずかな改良（主に還元剤）を加えただけで使用されている。またこの方法は歯学にとっても無縁で

はなく、1917年 Howe が感染根管の治療法として歯学に導入した鍍銀法の基本を成し¹⁰⁾、今日最も一般的なフッ素塗布法として知られるフッ化ジアンミン銀の源でもある。

一方、還元法を用いた触媒法による非電気伝導体上への無電解メッキは、1940年代に Upton³⁷⁾ が、ガラスやプラスチック表面を銀やその他貴金属を用いて触媒性を付与し、銀を析出させたのが最初と考えられる。時を同じくして Brenner^{38,39)} は、石油合成研究中偶然に次亜リン酸ナトリウムによる還元法で、ニッケルが析出することを発見した。これが今日の無電解ニッケルメッキ法のはじまりとされるが、Goldie³⁶⁾ はこのメッキ法の原型が1844年 Wurtz によって発表されていたと述べている。

Brenner は、当初非電気伝導体上の無電解ニッケルメッキ法は考えておらず、対象の被メッキ体を鉄合金としていたが、研究が進むにしたがって、被メッキ体表面を触媒化することにより、非鉄合金にもこのメッキ法の応用が可能であることを述べ、非電気伝導体への可能性を示唆した。

今日、メッキ対象の非電気伝導体の代表はプラスチックである。1962年に Worg Warner 社がメッキ用 ABS 樹脂を発表するまで、プラスチックへのメッキ法はカプセル方式という方法で被メッキ体を全面コーティングしていた²⁶⁾。メッキ用 ABS 樹脂の開発は、それまで van der Waals 力のみとされていた弱い密着力を大幅に高めた。これは ABS 樹脂を化学エッチングすることにより、樹脂中の Butadiene が溶解し、樹脂表面にアンダーカットを付与するとともに、表面積の増大・親水化・高分子化合物の分解による表面の極性化を計り、物理的・化学的に密着力を増大させようとしたものである^{25,40,41)}。

著者の研究の出発点は、この理論の展開を歯質に求めたことにはじまる。幸い歯学においても、1955年 Buonocore⁴²⁾ が歯質にエッチングを行ってレジンと歯質の接着性を向上させようとして以来、Bis-GMAの開発⁴³⁾と相まって、現在ではエナメルエッチングの全盛期をみるに至っている。この状況と“お歯黒”“フッ素塗布法”による歯質のカルシウム欠陥の補填と歯質の強化³¹⁾、“鍍銀法”の金属コーティングによるう蝕予防法の理論¹⁰⁾を再構成したとき、“歯質へのメッキ”構想が具現化されるとともに、その目的を補綴学的見地から、鉤歯のう蝕予防と鉤歯摩耗の予防に絞られ、歯質上にメッキ皮膜が完成されることを前提として、形成されたニッケルメッキ皮膜の物性を追求し、歯学導入への可能性について、いくつかの角度から研究することを計画した。

1. 歯学でのメッキ法の応用について

歯学における歯質へのメッキ法の応用は1917年の Howe にはじまるとされているが、1856年 Newell、1896年 Caffin、1923年 Buenaventura らのアメリカ特許や、1926年 F. Weigle らのイギリス特許にみられる義歯の床や保持装置としてメッキ法を応用したのが、その起源であると考えられる⁴⁴⁾。1930年代には、Dillon⁴⁵⁾、Viverito⁴⁶⁾ らによって、義歯や歯冠修復用の working cast をメッキ法を応用して作製する方法を開発したが、義歯床の作成への応用は、その強度や操作法、所要時間等の点から、1970年 Rogers⁴⁷⁾ が新たに開発されたスルファミン酸ニッケル電気メッキ浴を使用して、金属床を作成するまで中断していた。しかし、これらの方法は、有効なメッキ皮膜を得るまでに長時間を要するという決定的な問題を有するため、発展をみなかった。1978年には、わが国でも越中ら⁴⁸⁾が、電気メッキによる金属床の製作をはじめ、その問題点を提起している。沢田ら⁴⁸⁾は、電気メッキ法による金属床の作製法で、メッキ時間の短縮や厚みのコントロールが可能であることを述べ、金属床製作の可能性を示唆した。時を同じくして、浜田ら⁴⁹⁾は床用レジンである PMMA (polymethyl methacrylate) 系樹脂にメッキを施し、口腔内での“ぬれ”の改善と、トレーと印象材の密着性の向上を求めた。また、市川⁵⁰⁾は PMMA 系樹脂に ABS 樹脂をコーティングし、化学エッチングによるプラスチックへのメッキ法について報告し、浜田らと同様の効果を追求している。

一方、Howe にはじまる歯質へのメッキ法は、その後のフッ化第一スズ、フッ化ジアンミン銀、フッ化ビスマス²²⁾等とともに、これまで述べてきた電気メッキ法と異なり、無電解メッキ法で非触媒性のものである。1977年 O'keefe ら⁵¹⁾は、歯質をエッチング処理後、触媒化処理を行い、銀あるいは銅の無電解メッキ皮膜を析出させ、その抵抗値からメッキ皮膜の緻密性について研究し、小窩裂溝を封鎖するための信頼性について報告している。しかし、銀・銅皮膜の耐酸性については問題が残る。

2. 歯質へのメッキとメッキ皮膜の生成条件について

次亜リン酸塩を還元剤に用いた場合の無電解ニッケルメッキ法の反応機構については多くの考え方⁵²⁻⁵⁶⁾が報告されている。Table 11 は、歯質へのメッキ法を構成する上で、これらを総括した理論上のメカニズムを示す。

エナメルエッチングによって、表面の粗化と表面自由

Table 11 Mechanism of Electroless Nickel-plating of the Tooth Surface

Enamel Etching	Surface Roughness and Surface Free Energy (polarity)		
Catalyzing			
I. Sensitizing	$\text{Sn}^{2+} \longrightarrow \text{Sn}^{4+} + 2e^{-}$		
II. Activating	$+ \text{Pd}^{2+} \longrightarrow \text{Pd} - 2e^{-}$ (or $\text{Au}^{3+} \longrightarrow \text{Au} - 3e^{-}$)		
	$\text{Sn}^{4+} + \text{Pd}^0 \longrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{Pd}^*$		
Electroless	<div> <div>Acid Solutions</div> <div>Alkaline Solutions</div> <div>(Liberation of Hydrogen)</div> </div>	$\cdots \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{cat.}} \text{Ni}^* + \text{H}_2\text{PO}_3^{-} + 2\text{H}^{+}$	
Ni-plating		$\cdots [\text{NiXn}]^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_2^{-} + 3\text{OH}^{-} \xrightarrow{\text{cat.}} \text{Ni}^* + \text{HPO}_3^{2-} + \text{nX} + 2\text{H}_2\text{O}$	
		$\cdots (\text{H}_2\text{PO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{cat.}} \text{H}_2\text{PO}_3^{-} + \text{H}_2 \uparrow)$	

X and $[\text{NiXn}]^{2+}$ stand for ligand and Ni-complex salt respectively

* : catalysts

エネルギーが発生(極化)し, Catalyzing によって歯質表面にパラジウムが吸着, これが無電解ニッケルメッキ溶液に浸漬されると歯質表面の触媒(パラジウム)によって水素を発生しながら, 金属ニッケル還元析出反応が生じる。今回使用したメッキ溶液は, アルカリ溶液なのでニッケル錯イオンと次亜リン酸イオンとの反応が生じ, 金属ニッケルが析出しているものと考えられる。析出した金属ニッケルは, これ自体も触媒として働きメッキ皮膜の厚さを増加させる。

非電気伝導体上へのメッキ法で最も重要なことは, 被メッキ体は無電解メッキ溶液に対して触媒として働かせることである。このことから, 無電解メッキ法の応用できる被メッキ体は触媒性の強い周期律Ⅷ族および, 触媒性は弱い貴の電位性をもつ Ⅰb 族の金属であるか, またはその合金, およびこれらの金属で表面が被われている必要があるとともに, 析出したメッキ金属自体にも触媒性がなければメッキ皮膜は厚くできないとされている⁵⁷⁾。

今回, メッキ工程における Catalyzing を 3 通りに設定した理由は, ガラス面への銀鏡生成には Sensitizing のみで可能なこと²⁶⁾, Activating のみでもメッキ皮膜は得られるが, 安定性に乏しいこと²⁵⁾によるが, 最も安定しているといわれる, Sensitizing-Activating Catalyzing (Catalyzing Ⅲ系) に比較して, どのような結果を得るか確認するためであった。また, Activating に塩化金酸, 塩化パラジウムの 2 種類を使用したのは, 塩化金の方がより安定で, メッキ皮膜生成もより良好であるとの報告による²⁵⁾。しかし, 塩化金酸 Activating では, Catalyzing Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ系のすべてにメッキ皮膜の生成が認められなかったことは, 生体への応用を考慮して各溶

液温度を 40°C 以下に設定したため, 高温実験を行った報告との相違が表れたものと考えられる。Sensitizing の処理温度を 20°C の 1 種類に設定したのは, 温度の上昇とともに溶液が非常に不安定となり, 温度上昇は塩化第二スズへの転化を, 短時間に促進しているようであったためである。なお塩化第二スズは, 還元性を保持しない²⁵⁾。

歯質上への無電解ニッケルメッキの完成には, Catalyzing 工程での Activating が Sensitizing よりも大きく関与し, 試料上にメッキ皮膜を完成させる条件として, Activating には塩化金酸ではなく, 塩化パラジウムを用いる必要があった。この条件下に Catalyzing Ⅱ, Ⅲの両系でメッキが可能となり, 特に Activating pH 4 では試料のすべてにメッキ皮膜が完成され, その完成率は 100% であった。このことは, メッキ皮膜の生成には, Activating の pH が大きく関与していることを示し, Activating の処理温度の上昇に伴ってメッキ完成率が上昇していることよりも重要な要素となっていることを示している (Table 2)。さらに Catalyzing Ⅱ, Ⅲ系のメッキ完成率が, Activating pH 4 を中心にⅡ系は pH 7 側に, Ⅲ系は pH 1 側に交差する傾向が現れたことである。これにはⅡ系が pH 1, 2 で完全ではないにせよ, メッキ皮膜生成が 1~7 の全 pH にわたっていたのに対し, Ⅲ系では pH 6, 7 ではほとんどメッキ皮膜生成がみられなかったという点を考慮すると, Sensitizing に用いた塩化第一スズが何らかの形で抑制的に働いているものと考えられる (Fig. 10, 12)。

成書の記載によると^{25, 26, 57)}, Sensitizing に塩化第一スズ, Activating に塩化パラジウムを用いるとき, 塩酸の添加を提唱している。本実験の結果からは, 何らその

Fig. 22 Showing the plated Tooth Dentin and Enamel
10 min plating, Catalyzing : Sensitizing & Activating

必要性を認めず、塩化パラジウム Activating では、塩酸を加えることによってかえってメッキ皮膜生成に悪影響を及ぼしているような結果を得た。これは、歯質へのメッキという特殊性によるものと考えられる。

象牙質に対してのメッキも分割面で観察したが、エナメル質のものとはほぼ同じ結果が得られ、塩化パラジウム Activating, pH 4 ではすべての試料の象牙質にメッキ皮膜の完成をみることができた。これは、歯科保存学領域にも本メッキ法の応用が可能であることの裏づけになるものと考えられ、この方面への研究も期待される (Fig. 22)。

3. 歯質上に形成されたメッキ皮膜の物性について

新たに開発した各種歯科材料は、その物性についての全容を明らかにされる必要がある。

本研究では、メッキ皮膜の物性についての実験を行う際、無電解ニッケルメッキの全工程について、条件を一本化することを計画した。この際、最も問題となる点は Catalyzing の工程である。特に Activating の液温の上昇は、メッキ完成率の幅を広げているため、この温度を何度に設定するかという問題が生じた。しかし、pH 4 の溶液では、どの液温においてもメッキ完成率が 100% であることから、液管理上、最も容易な 20°C を選択、Sensitizing も溶液の老化の関係と液管理上から、これも 20°C を選択した。pH はいうまでもなく、メッキ皮膜完成率の関係から Activating では pH 4、Sensitizing ではあまり pH はメッキ皮膜の完成に関係しなかったが、管理上 pH 4 とした。またメッキ溶液は、メーカーの指示温度 25~40°C の条件と、生体への応用を考慮して 35°C に設定した。この結果、物性試験におけるメッ

キ皮膜生成の条件は、前述したとおりとなった。

3-A 歯質およびメッキ皮膜の形状について

試料エナメル質は、エッチング処理によって最大の凹凸を生じること、SEM 像、あらさ試験より明らかである。また Catalyzing に使用した pH 4 の Sensitizing, Activating 溶液によってもエナメル質の侵食が進んでいることは興味深く、全体としてかなりの侵食があるものと考えられた。ここで最も不安とされる要因は、エッチングの程度の問題で、表面あらさとの関連からエッチングの薬品、濃度、時間の最適値を求めることが必要であると考えられた。

メッキ皮膜生成の進行は、メッキ金属であるニッケルが球状粒子として析出することにはじまり、この粒子が大きく成長して粒子間が結合することによってメッキ皮膜の厚さが増しているものと考えられる。このため、表面あらさの回復をメッキ皮膜厚さの増加から期待することは困難であると思われた。また、析出金属の形状が球状の粒子であることから、その厚さ、特に歯垢付着や表面あらさとの関連で、もっと短時間に研磨可能な厚さを確保できるよう改良する必要があると考えられた。

3-B メッキ皮膜の性状について

メッキ皮膜の生成反応は、Catalyzing II 系で浸漬後約 10~20 秒、Catalyzing III 系で浸漬後約 2~5 秒で開始され、さかんに水素発生反応が生じ、Catalyzing II, III 系のメッキ皮膜厚さの差は、この生成反応開始の時間的差異によるものと考えられ、歯質表面の触媒性の差が関係しているものと思われる。

このようにして生成された無電解ニッケルメッキ皮膜は、メッキ皮膜単味のビッカース硬度で 600 Hv にもなり、これを熱処理することによって 1,200~1,300 Hv にも上昇するという報告^{25,52-55,58)}がある。これらの報告をうけて歯質上に形成されたメッキ皮膜の硬度を測定したが、メッキ皮膜の厚さが最大でも 5.5 μm 弱という点から、素地（ここではエナメル質）成分が測定値に混入しているためか、450 Hv 前後の結果となっている。

歯質とメッキ皮膜の密着性は、この研究の目的からしても最も重要な項目の 1 つである。しかし、メッキ表面と attachment rod とを接着する有効な接着剤がみあたらず、予備試験の結果、エポキシ系樹脂が最も有効であったため、これを使用した。結果は、接着剤の接着力から 140~160 kg/cm² の引張り力に耐えることを確認するにとどまったが、試料の破壊状況からみて、これ以上の力にも耐え得るものと考えられた。

一方、熱サイクル（サーマルショック）テストは、プ

ラスチックへのメッキ製品の実用試験として広く採用されている方法で、プラスチックとメッキ皮膜との熱膨張係数の差を利用し、高温低温の条件を繰り返し、この発生する欠陥を調べる試験方法である。わが国においては、まだプラスチックへのメッキの JIS 規格は制定されていないが、BS (イギリス規格) 4601 では、熱サイクル試験の条件をつぎのように規定している。

A. $80 \pm 2^\circ\text{C}$, 1h $\rightarrow$ 室温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) 1h

B. $-40 \pm 2^\circ\text{C}$, 1h $\rightarrow$ 室温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) 1h

$80 \pm 2^\circ\text{C}$, 1h $\rightarrow$ 室温 ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) 1h

を 1 サイクルとして、使用目的に合致した A または B の条件で 4 サイクル行うことを規定し、この熱サイクル試験を行えば、引きはがし試験は行わなくてもよいとしている。

著者の実験では、口腔内環境を考慮して 80°C , 3 分 $\rightarrow$ 4°C , 3 分を 1 サイクルとして室温を設けず (サーマルショックテスト), より過酷な条件を与えた。結果は 30 サイクル 3 時間の温度変化にも良く耐え, “ふくれ” “はがれ” “きれつ” 等の異常を認めず, 引張り試験の結果と合わせ, 歯質とメッキ皮膜との密着性は良好であるとの結論を得た。

一方, 耐酸性・耐摩耗性に関する実験では, 無電解ニッケルメッキ皮膜に被われた試料の歯質表面の耐酸性・耐摩耗性は, 直接その歯のう蝕予防, 鉤歯摩耗の予防に連なる。本実験の結果から, 歯質は無電解メッキすることによって, 耐酸性・耐摩耗性の向上が得られるものと推測された。しかし, メッキ時間 5 分までのものが, これら試験に劣ることからこの最大の原因がメッキ皮膜の厚さによるものと考えられ, この方面の改良が是非とも必要とされる。Catalyzing II 系が, III 系に比べて各試験に劣るのも, このメッキ厚さの差によるものと考えられる。耐酸性試験に 1/1,000 N 塩酸を応用したのは, 清野²¹⁾が “お歯黒” の耐酸性試験にこの濃度を使用し, 良好な観察結果を報告していることに由来している。

引張り試験, 熱サイクル試験, 硬度試験の結果は良好で, メッキ皮膜と歯質との結合状態に関しては問題はないものと考えられた。

プラスチックとメッキ皮膜との密着, エナメルエッチングによるレジンの接着機構については多くの報告がある。しかし, その本体が何であるかは明らかではない。プラスチックへのメッキを例にすれば, 機械的嵌合を主とする見方^{59,60)}, 化学的結合を主とする見方^{61,62)}が対立している。友野⁴⁰⁾は, 機械的な嵌合を主, 化学的結合を従とした考え方について述べている。しかし, 歯質にお

いては, 機械的嵌合力のみでは考えられないような密着性を示し, エナメルエッチングによる極性基の出現によって化学結合が生じているものと考えられる。

3-C メッキ皮膜の構成成分について

試料表面の硬度測定の結果, 対照とした歯質のエナメル質よりも硬度の上昇をみ, 450 Hv 前後の硬度を得た。これは, メッキ皮膜中にリンが混入し, ニッケル-リン合金を形成している結果と考えられ, これを確認する必要が生じた。無電解ニッケルメッキ皮膜の構成について, Goldenstein ら⁵²⁾は, X線回析によって酸性浴から得られる皮膜は非晶質であり, リンは過飽和固溶体の形でニッケル中に存在し, 熱処理によって Ni_3P の合金となると報告している。またアンモニアアルカリ溶液について, Graham ら⁵⁴⁾は, 皮膜は酸性メッキ溶液よりも粒子が大きく析出し, 結晶質となっていることを電子線回析法によって示した。この他の報告^{25,35,55,63)}も, 無電解ニッケルメッキ皮膜は非晶質から Ni_3P の安定合金の中間的な粒子として析出し, 熱処理によって結晶化するとともに硬度が上昇することを示唆している。一方, この合金を形成するためのリンの由来についての報告は多数⁵²⁻⁵⁶⁾あるが, Gutzeit⁵³⁾は次亜リン酸イオンと触媒によって発生した原子状水素が,

または,

の反応によってリンが生ずると述べ, Topeyhoba ら⁵⁶⁾は, 電気化学的な方法で,

の反応によってリンは生ずると結論づけ, メッキ溶液の pH の低下によってメッキ皮膜中のリンの含有量が上昇すると述べている。

石橋^{64,65)}は, リン混入を支配するものが, 次亜リン酸ナトリウム濃度と pH であり, 一般に次亜リン酸の濃度上昇は, リン混入を多くするが, メッキ溶液の pH の影響はそれにもまして大きな要因となり, 概してリンの含有量は酸性溶液から得たメッキ皮膜で 6~12%, アンモニアアルカリ溶液から得たもので 3~6%, カセイアルカリ溶液から得たもので 10~15% であると報告している。

これらの報告をふまえ, EPMA 分析によりメッキ皮膜の主要元素の定量を行ったところ, メッキ時間とともにカルシウムとリンの検出量は相対的に減少するが, メッキ 10 分でカルシウムとリンの検出量が逆転することが判明した。しかし, 歯質中にはハイドロキシアパタイ

トとしてリンが存在することからこれらを分離、定性定量分析することが不可能であった。一方、アルミニウム板に析出したメッキ皮膜中から、リンの存在が判明し、歯質上にもリンの存在を予想させたが、なお、明確な定性分析を行うため、ESCA 分析をハイドロキシアパタイト鉱石、および赤リンを対照として行った。この結果、試料はリンのダブルピークを示し、これがほぼハイドロキシアパタイトのリンおよび赤リンのピークプロファイルに合致した。このことから、試料中にはハイドロキシアパタイト以外のリンが存在していることが示され、これはメッキ皮膜に由来するものであると考えられた。この結果、歯質上に形成されたメッキ皮膜中にもリンが混入し、試料の硬度が上昇しているものと考えられ、クラスプと鉤歯との関係を考えたとき意味深いものである。

以上のような考察の結果、現在のところメッキ皮膜の生成時間と厚さの関係、すなわち有効メッキ皮膜厚さを得る時間に難点のある以外、メッキ皮膜自体の特性については、目的とした鉤歯のう蝕予防、および摩耗予防に有効に働く性質を保持しているものと考えられ、今後皮膜形成の速度の改良によって歯学への導入は可能であると考えられた。

V. 結 論

歯質へのメッキ皮膜生成条件と、メッキ処理を施した歯質の物性について、Catalyzing 条件、メッキ皮膜形状、生成状態、皮膜硬度、結合状態、耐酸、耐摩耗性、表面性状、構成成分等について検索した結果、つぎの結果を得た。

1. 歯質への無電解ニッケルメッキ法は、Catalyzing の工程で pH 4, 2 g/l 塩化パラジウム溶液を Activating として使用することで、ヒト抜去歯質のエナメル質および、象牙質とも普遍的にメッキ皮膜が生成されることが判明した。

2. SEM 観察の結果、メッキ皮膜は 1 μm 程度の球状粒子として析出し、お互いが結合して成長することが観察された。

3. メッキ歯の表面あらさは、エッチング後最大となり、メッキ時間とともに回復するがメッキ時間 60 分後にも、未処理歯のあらさまで回復しなかった。

4. メッキ皮膜厚さは、時間とともに厚くなるが、メッキ時間 10 分を経過するところから、増加はゆるやかになり、メッキ時間 60 分の Catalyzing II 系で約 4.5 μm III 系で約 5.5 μm であった。

5. 表面硬度は、メッキ時間とともに増加しメッキ 5 分で処理前の歯質の硬度 (380 Hv) まで回復し、その後 450 Hv 前後で安定した。

6. 歯質とメッキ皮膜との密着性は、引張り試験、熱サイクル試験とも良好であり、引張り試験では 140~160 kg/cm² の力に耐えることを確認し、熱サイクルでは“ふくれ”“はがれ”“きれつ”等の異常所見は認められなかった。

7. 耐酸性試験では、メッキ皮膜は 1/1,000 N, 1/100 N 塩酸によく耐えることを確認した。

8. 耐摩耗性試験では、歯ブラシ、Co-Cr 系合金との摩耗によく耐えることを確認した。

9. EPMA 分析により、メッキ皮膜の成長は、Ca, P の検出量を減少させるが、メッキ時間 10 分で Ca-P 比が逆転した。

10. ESCA 分析の結果、歯質上のメッキ皮膜にも無機系リンの検出が認められ、これはほぼ赤リンのピーク位置に対応した。

稿を終るにあたり、懇切なるご指導、ご校閲を賜りました城西歯科大学歯科補綴学第一講座柳生嘉博教授に深甚なる感謝の意を表しますとともに、補綴学第一講座の諸先生方のご協力に対し心より感謝いたします。また、たえず有益なるご助言と援助をいただきました城西歯科大学歯科材料科学講座橋本弘一教授、城西歯科大学歯科補綴学第二講座前田睦夫教授、ならびに歯科材料科学講座、保存修復学講座、化学講座、X線分析室の各位、および奥野製薬工業㈱川岸重光氏に感謝の意を申し述べます。

Summary

It is known that patients who ceased to wear their dentures less than 5 years reached to more than 60%. Denture failure due to the loss of the abutment tooth or caries accounted for about 20% of the number. Abrasion of the abutment tooth with clasp is thought to be another reason for cease to wearing dentures.

Considering these data, the author undertook a study of plating on the human teeth as a means of caries prevention. The method of Electroless Nickel plated surface is acidresistant, wear-resistant, very hard, and heat-resistant.

Since these properties were desired for the tooth surface, the author decided to examine the possible application of Nickel plating for dental practice.

Following results were obtained:

1. The possible active agent for the Catalyzing (= Catalysis stage) was PdCl_2 (2 g/l) at pH 4.

2. The thickness of the plating film increased with plating time and reached a plateau after 10 minutes.

3. Surface roughness increased due to the etching procedure prior to Nickel plating. Although Nickel plating for 60 minutes reduced the roughness, the plated tooth surface was not so smooth as the original surface.

4. Surface hardness of the tooth decreased from the normal value of 380 Hv to about 260 Hv following etching. Five minutes after plating, the hardness returned to normal and reached to plateau at 450 Hv by 10 minutes.

5. The force of adhesion between the plating film and the teeth was approximately 140~160 kg/cm².

6. After 3 hours of thermal shock testing between 4°C and 80°C (30 cycles), no specimen showed signs of "blistering", "peeling off" or "cracking".

7. The acid-resistance test was carried out in 1/1,000 N and 1/100 N Hydrochloric acid. The plated film was not affected, whereas the control tooth surface was corroded.

8. In the wear-resistance test, the gloss of the plated tooth surface increased, but the tooth surface was not exposed after 20,000 toothbrush strokes. But when a Co-Cr alloy plate was applied instead of brush (with a load of 2 kg), the tooth surface appeared as a small round after 100 strokes followed by rapid expansion in size.

9. The interface between the plating film and the teeth was analyzed by SEM (Scanning electron microscope), EPMA (Electron probe X-ray microanalyser), ESCA (Electron spectroscopy for chemical analyser) and following observation were obtained.

At first, the inter-rod substance of surface enamel was corroded due to the etching process. Followed by dissolution of residual substance by the low pH during the Catalyzing step. The plated film was appeared as a globular granules of 1 μm in size and was intimately associated with the tooth surface when observed by SEM. Tin and palladium attached to the tooth during the Catalyzing step were observed by EPMA in a very small quantities.

After Nickel plating, tin and palladium were still present in the deeply etched areas. The Ca/P ratio was decreased due to the presence of phosphorous in the Nickel plating solution. These were ascertained with

ESCA analysis of plating film.

From the above results, it appears that the Electroless Nickel plating method will be used as a means of caries prevention and may have application in dental practice.

文 献

- 1) 原 三正: お歯黒の研究, 人間の科学社, 東京, 1981.
- 2) 佐藤重紀: 本邦涅歯考, 東京人類学会雑誌, 65: 376~383, 1891.
- 3) 佐藤重紀: 本邦涅歯考, 東京人類学会雑誌, 66: 416~421, 1891.
- 4) 樋口貞二郎: 涅歯の風俗は神代の遺風なり, 東京人類学会雑誌, 69: 99~102, 1891.
- 5) 青島 攻: 歯科のあゆみ, ABC 企画, 東京, 1973.
- 6) 青島 攻: 物語 日本歯学史, 書林, 東京, 1979.
- 7) 直山邦雄: 黒歯の風習 (上), 歯科時報, 16 (7): 46~47, 1962.
- 8) 高橋雅夫: 講座日本風俗史, 第8巻, 53~82, 雄山閣, 東京, 1959.
- 9) 関町比奈子: おはぐろに関する研究 (第1報)—歴史的考察一, 歯科学報, 62: 292~294, 1962.
- 10) Howe, P.R.: A method of sterilizing, and at the same time impregnating with a metal, affected dentinal tissue, The Dental Cosmos, 59: 891~904, 1917.
- 11) 山賀礼一, 東 節男, 井田一夫: 予防歯科材料 (その3) 歯材器誌, 16: 10~14, 1967.
- 12) 雨森 洋, 奥野正孝, 郡司和彦, 他: 部分床義歯の予後に関する臨床的研究 (II), 第2報, 部分床義歯の使用状態について, 補綴誌, 12: 155~171, 1968.
- 13) 杉山伸顕: 鑄造鈎の維持力に関する研究, 歯学, 52: 97~114, 1964.
- 14) 雨森 洋, 梶井 徹, 星野敬二郎, 他: 部分床義歯の予後に関する臨床的研究 (II), 第5報, 鈎歯のウ蝕について, 補綴誌, 13: 72~82, 1969.
- 15) Carlsson, G.E., Hedegård, B., Koivumaa, K.K.: Studies in partial dental prosthesis IV. Final results of a 4-year longitudinal investigation of dentogingivally supported partial dentures, Acta. odont. Scand., 23: 443~472, 1965.
- 16) Healey, H.J., Phillips, R.W.: A clinical study of amalgam failures, J.D. Res., 28: 439~446, 1949.
- 17) 土谷裕彦, 井上 清: 二次ウ蝕とそれに関連した問題, 歯界展望, 34: 185~196, 1969.
- 18) Schouboe, T., Macdonald, J.B.: Prolonged viability

- of organisms sealed in dentinal caries, Arch. oral Biol., 7: 525~526, 1962.
- 19) 土生博義, 逸見一郎, 国井 博: アマルガム充填の失敗例, 歯材器誌, 6: 33~36.
- 20) Easton, G.S.: Causes and prevention of amalgam failures, J.A.D.A., 28: 392~400, 1941.
- 21) 清野 晃: おはぐろに関する研究(第2報)—耐酸性について—, 歯科学報, 62: 295~297, 1962.
- 22) 相 三衛: おはぐろに関する研究, 歯科学報, 67: 1281~1301, 1967.
- 23) 弘山秀直: 齲蝕予防の基礎的研究, 第V報, 歯牙に附着せる色素並に涅歯(オハグロ)に関する研究, 長崎医学会雑誌, 33: 1129~1131, 1958.
- 24) 山賀礼一, 横溝一郎, フッ化ジアンミン銀とその応用, 医歯薬出版, 東京, 1978.
- 25) 呂 戊辰: プラスチックのメッキ—不導体の表面処理法—, 日刊工業新聞社, 東京, 1974.
- 26) 青谷 薫編: 金属表面工業全書5 プラスチックメッキ 金属メッキ技術(4), 槇書店, 東京, 1976.
- 27) 杉山不二, 長谷川正康: 齲蝕予防法としての鍍銀法の再検討, 口腔衛生誌, 2: 121~124, 1953.
- 28) 原 学郎: 鍍銀法について, 歯界展望, 14: 953~958, 1957.
- 29) Bibby, B.G.: Use of fluorine in the prevention of dental caries I. Rationale and approach, J.A.D.A., 31: 228~236, 1944.
- 30) Bibby, B.G.: The use of Fluorine in the prevention of dental caries II. Effect of sodium fluoride applications., J.A.D.A., 31: 317~321, 1944.
- 31) 山賀礼一, 横溝一郎: 乳歯齲蝕の進行抑制とフッ化アンモニア銀, 歯界展望, 33: 1007~1013, 1969.
- 32) Muhler, J.C., Boyd, T.M., Van Huysen, G.: Effect of fluorides and other compounds on the solubility of enamel, dentin, and tricalcium phosphate in dilute acids, J.D. Res., 29: 182~193, 1950.
- 33) 布施 究: 酸処理法によるエナメル質とコンポジットレジンとの接着性に関する研究, 日歯保誌, 21: 326~349, 1978.
- 34) Brudevold, F., Söremark, R.: Structural and chemical organization of teeth Vol. 2, 247~277, Academic Press, New York, 1967.
- 35) 神戸徳蔵, 伊藤秀夫: 無電解メッキ 電鍍, 60~66, 槇書店, 東京, 1972.
- 36) Goldie, W.: Electroplated plastics a comprehensive survey of the current position, Electroplating and Metal Finishing, 18: 414~417, 1965.
- 37) Upton, P.B.: The metallizing of glass and plastics by the reduction of aqueous solutions, J. Electro-depositors, Tec. Soc., 22: 45~72, 1947.
- 38) Brenner, A., Riddell, G.E.: Nickel plating on steel by chemical reduction, J. Research NBS, 37: 31~34, 1946.
- 39) Brenner, A.: Electroless plating comes of age, Metal Finishing, November, 68~76, 1954.; Ibid., December, 61~68, 1954.
- 40) 友野理平: プラスチックメタライジングの最近の傾向, 工業材料, 24 (5): 10~14, 1976.
- 41) 友野理平: ユーザーのためのプラスチックメタライジング, オーム社, 東京, 1978.
- 42) Buonocore, M.G.: A simple method increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surface, J. Dent. Res., 34: 849~853, 1955.
- 43) Bowen, R.L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues (Part II-V), J. Dent. Res., 44: 895~911, 1369~1373, 1965.
- 44) 越中 優, 野口八九重: 歯科における電鍍加工, 金属, 48 (9): 30~34, 1978.
- 45) Dillon, A.H., Miller, C.W.: Electrolytic dies for artificial dentures, The Dental Cosmos, 72: 253~258, 1930.
- 46) Viverito, J.A., Damiano, J.: Electrodeposition in dentistry—Application to inlay dies, The Dental Cosmos, 77: 1202~1210, 1935.
- 47) Rogers, O.W.: Electroformed metal palates for complete dentures, J. Prosth. Dent., 23: 207~217, 1970.
- 48) 澤田智慈, 菊田大士, 奥寺 充, 他: 電鍍法による金属床に関する研究(第2報)—厚みのコントロールについて—第68回日本補綴歯科学会講演要旨, 補綴誌, 26: 201, 1982.
- 49) 浜田泰三, 川添和幸, 久米克英, 他: プラスチックへの“めっき”—その補綴臨床への応用—, 歯界展望: 51: 475~483, 1978.
- 50) 市川和男: レジン床義歯の金属メッキについて—プラスチック・メッキ技術の歯科技工への応用—, 歯科技工, 7: 129~140, 1979.
- 51) O'Keefe, T.J., Christie, R.D.: Electroless and chemical metal deposition on human tooth enamel, J. Dent. Res., 56: 595~602, 1977.
- 52) Goldenstein, G., Rostoker, W., Schosber, F.: Structure of chemically deposited nickel, J. Electrochem. Soc., 104: 104~110, 1957.
- 53) Gutzeit, G.: An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from

- aqueous solution (Part I), *Plating*, 46 : 1158~1164, 1959.
- 54) Graham, A.H., Lindsay, R.W., Read, H.J. : The structure and mechanical properties of electroless nickel, *J. Electrochem. Soc.*, 112 : 401~413, 1965.
- 55) Randin, J.P., Hintermann, H.E. : Evidence of nickel phosphide Ni_3P in as-plated electroless nickel, *J. Electrochem. Soc.*, 115 : 480~484, 1968.
- 56) Торвунова, К.М., Никифорова, А.А. (齊藤 圓訳) : Ni-P メッキにおけるリンの還元機構について, *メッキ技術資料*, 12 : 1~8, 1969.
- 57) 金属表面技術協会編 : 金属表面技術便覧改訂新版, 日刊工業新聞社, 東京, 1976.
- 58) 三谷裕康, 庄司啓一郎, 神戸徳蔵 : 無電解 Ni-P メッキ皮膜の熱処理による相変化, *金属表面技術*, 17 : 379~383, 1966.
- 59) Ryan, R.J., Mccurdy, T.E., Wolff, N.E. : Additive processing techniques for printed-circuit boards, *RCA Review*, 29 : 582~599, 1968.
- 60) Atkieson, E.B., Brooks, P.R., Lewis, T.D., et al. : Metal plating of ABS and other polymers, *Trans. J. plastics Inst.*, 35 : 549~552, 1967.
- 61) Saubestre, E.B., Durney, L.J., Hajdu, J., et al. : The adhesion of electrodeposits to plastics, *Plating*, 52 : 982~1000, 1965.
- 62) Logie, G.R., Rantell, A. : The adhesion of electroless metal deposits to ABS and other polymers, *Trans. Ins. Metal Finishing*, 46 : 91~94, 1968.
- 63) 佐田 進, 白崎高保, 森川 清 : 次亜リン酸ナトリウム還元法によるニッケル・リン触媒の製法とその化合形態, *工業化学雑誌*, 71 : 626~631, 1968.
- 64) 石橋 知 : 化学ニッケルに関する理論的考察, 姫工大研究報告, 12 : 60~72, 1960.
- 65) 石橋 知, 鷹野 修, 青木公二 : 無電解法によるニッケルおよびニッケル合金メッキについて, *金属表面技術*, 21 : 540~549, 1970.