歯冠修復用金属の評価法に関する研究

第1報 浸漬試験における金属の変化の観察

松村 光明

Study on Methods to Evaluate Dental Casting Alloys

Part 1. Observation on Changes of Metals in Immersion Tests

Mitsuaki Matsumura

Abstract : The following experiment was performed for the purpose of examining the relation between changes of dental casting alloys *in vivo* and results of immersion tests.

Five kinds of dental casting alloys were immersed in 0.05% HCl, 1% lactic acid and Ringer's solution, respectively. After one-week immersion tests, surface changes of each alloy were observed by SEM and the chemical composition was also analyzed by EPMA. And weight changes had been measured for one month. The results are as follows.

1) Gold alloy and Ag-Pd-Cu-Au alloy showed very few changes in weight, surface and composition.

2) Ag-Sn-Zn alloy was obviously changed in weight, surface and composition, especially by HCl.

3) Low-chromium Ni-Cr (86 Ni-10 Cr) alloy showed remarkable weight loss in HCl and lactic acid, and also pitting corrosion in HCl. But in lactic acid, its surface was changed so slightly that only dendrite structures were observed. Any immersing solution, however, could hardly change its chemical composition.

4) High-chromium Ni-Cr (70 Ni-19 Cr) alloy immersed in HCl showed remarkable loss in weight. But in lactic acid, its weight change was fixed after one day. Ringer's solution caused little change in its weight. And its surface was severely changed by HCl.

Key words : dental casting alloy, immersion test, corrosion surface, EPMA, weight loss

緒 言

歯科用金属材料の具備すべき要件はきわめて多種類、かつ多角的であるが、日本補綴歯科学会歯科用金属規格委員会はこれをつぎのように大別している¹⁾。

東京医科歯科大学歯学部第2歯科補綴学教室(指導:田端恒雄教授,井上昌幸助教授)

The Department of Prosthodontics II, Faculty of Dentistry, Tokyo Medical and Dental University (Directors: Prof. Tsuneo Tabata, Assoc. Prof. Masayuki Inoue)
昭和61年6月27日受付

1. 生物学的要件, 2. 化学的要件, 3. 機械的要件, 4. 操作上の要件, 5. 品質管理上の要件。

以上の5要件のどれもがすべて重要であり, どの1つが欠けても歯科用としては不適當である。特に歯冠修復用金属は, 口腔内に10年あるいはそれ以上の長期間にわたって装着されるという臨床上の特殊性を有している。したがって, 安全性に関する生物学的要件とそれに密接に関連する化学的要件は, 特に重要視されるべきもので, 金属材料の臨床的使用の可否判定の基礎となるものと考えられている。

これらの要件に対して前記委員会は, 最終的な臨床試

図 1 試験片の形状

験の前に、細胞毒性試験、基礎的耐食性試験、動物生体内埋入試験などを行うことを提唱している。

しかしながら、このような試験を経た金属の評価を巡って、かつての銅合金や最近のニッケル・クロム合金に対する評価のごとく多くの混乱がみられるのが現状であり、一般工業界の定める JIS 規格では規定し得ない、いわゆる臨床的立場からの判定基準に、統一された見解が未だに存在しない。

このような混乱の原因は、浸漬、埋入等の前臨床試験と臨床試験、あるいは長期間口腔内で使われた金属の変化等との相互の関連が明確にされていないためと考えられる。

金属の基礎的評価法としての浸漬試験は、使用する酸、アルカリやその他の試験液の規格化が容易で、かつ浸漬条件の規定が正確に行えるため多用されてきたが、その結果の判定は主として金属の重量変化、変色・着色を観察するのに留まっていた。しかしながらクラウンなどの歯冠修復用材料としての特性を考えると、金属表面の性状や成分組成がどのように変化するかをより詳細に知る必要がある。

また、動物生体内埋入試験としては、ラットやハムスターなどの実験動物を使用した皮下埋入試験が簡単で²⁾、最も条件の規定しやすい方法として行われているが、この場合は金属による周囲の生体組織への影響が主な検索の対象となっており、金属自体の変化の詳細は明らかにされていない。さらには、基礎的耐食性試験との関連性についてもこれまでほとんど検討されていない。

基礎的耐食性試験は生体内、とりわけ口腔内の変化の加速試験と考えられ、生体内における変化をシミュレートしていることが望ましく、この点を明確にする必要があると思われる。

本研究では、歯冠修復用金属について、基礎的耐食性試験と生体内の変化を走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面性状の観察や、X線マイクロアナライザー (EPMA)

表 1 試験片の平均組成

合金の種類	組 成 (wt%)						
	Au	Ag	Pd	Cu	Pt	Sn	
Au 合金	73.1	7.8	2.9	12.9	3.2	—	—
Pd 合金	13.9	46.9	21.3	17.8	—	—	—
Ag 合金	—	65.9	—	—	—	21.1	13.0
	Ni	Cr	Si	Fe	Mo	Mn	
Cr-L 合金	86.1	10.0	2.4	1.0	—	0.5	
Cr-H 合金	69.9	19.4	6.1	1.7	2.9	—	

(エリオニクス社製 EXM-3500 による、辺縁部20点測定 of 平均値)

による金属の成分組成の分析測定を行うことにより、金属の初期の微細な変化を把握することを試みた。そしてそれぞれの結果から両者の関連性を探り、歯冠修復用金属の評価法に対して若干の知見を得ることができた。

本報では第1段階として、基礎的耐食性試験としての浸漬試験の結果について報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料

市販の5種の歯科鑄造用合金、すなわち、金合金(図・表中では Au 合金と略記、以下同じ)、金銀パラジウム合金 (Pd 合金)、低融銀合金 (Ag 合金)、Cr 含有量の少ないニッケル・クロム合金 (以下 Cr-L 合金と略記)、Cr 含有量の多いニッケル・クロム合金 (以下 Cr-H 合金と略記) を実験材料として使用した。これら5種の歯科鑄造用合金を用いて図1に示すようなクラウン辺縁の形態を模した試験片を、アクリル製の型枠を用いてワックスアップし、通法に従い埋没後、鑄造にて作製した。鑄造は、金合金、金銀パラジウム合金、低融銀合金は、遠心鑄造機 (ジェレンコ社製サーモトルール 2500) を用い、ニッケル・クロム合金については、高周波遠心鑄造機 (三金社製エーストロンオートマチック AA-2000) を用い大気中にて行った。鑄造後の試験片における斜面 (図1の矢印の面) を鏡面仕上げするため、自動研磨機 (ビューラー社製オートメット) を用い、0.05 μm アルミナ懸濁液にてバフ研磨まで行った。その後20分間アセトン中で超音波洗浄し、同溶液中に保存し試験片とした。鑄造後の試験片の成分組成を調べるため、鏡面研磨を行った各試験片のそれぞれ任意の部位20カ所について、EPMA (エリオニクス社製 EXM-3500) にて200倍で定量面分析を行った。各合金についての成分組成の平均値を表1に示す。

図 2 EPMA 分析の測定部位

2. 浸漬試験

鑄造，研磨し，洗浄した後の試験片について，0.05% 塩酸，1% 乳酸，およびリングル液を用いて，37°C にて 1 週間の浸漬試験を行い，後記の方法により浸漬前後の試験片の表面性状および成分組成を観察，測定した。

浸漬試験に先立ち，各浸漬液の pH 測定を pH メーター（東亜電波社製モデル HM-5A）により行った。その結果，0.05% 塩酸が 2.3，1% 乳酸が 2.8，リングル液が 6.0 であった。浸漬には 10 cc のスクリー管を用い，この中に試験片を 1 個ずつ入れ，それぞれに浸漬液を満たして密栓した。これを毎分 100 回の割合で 8 時間振盪し，16 時間静置するサイクルを繰返した。また，浸漬液は 2 日ごとに新しいものと交換した。

3. 重量変化の測定

1 週間の浸漬試験に用いた試験片とは別の，同形態の試験片を用いて，0.05% 塩酸，1% 乳酸，およびリングル液の浸漬液に対して上記と同じ浸漬条件で，1 カ月間にわたり重量変化を測定した。測定には感量 0.05 mg の精密化学天秤（シーベル機械社製 H-16）を用いた。重量変化の測定時には新しい，同種の浸漬液の入ったスクリー管に移し換えて 10 分間超音波洗浄を行った後，アセトン中を通して，デシケーター内で乾燥させた。乾燥後の各試験片について 5 回ずつ重量を測定し，それらの平均をとった。

4. 表面性状および成分組成の変化

浸漬前および 1 週間の浸漬後における金属表面の性状変化を SEM（日立社製 S-700）により，各試験片の辺縁

部の同一部位を 100～8000 倍にて観察した。また，各試験片の成分組成の変化に関しては，エネルギー分散型 EPMA（エリオニクス社製 EXM-3500）にて定量面分析を行った。分析位置は，座標記憶装置により常に一定部位を測定するようにした。図 2 に示す辺縁部の斜線で示した 3 カ所を，EPMA を用いて 200 倍にて，加速電圧 15 kV，照射電流 0.8 nA の条件下で浸漬試験前後で各 2 回ずつ定量分析し，平均をとった。定量分析は，EDSZAf 法により行い，コンピューター処理を行った。試験片の測定に先立ち，EPMA による定量分析の精度を調べるために田中貴金属工業（株）の PGS 合金，AgPd 30 合金，AgPd 60 合金，SP-2 合金を測定誤差 $\pm 0.1\%$ で行った化学分析の結果と，関西分析研究会提供の標準分析試料 GK-1019 ステンレス鋼についての成分の公表値とを，同試料を EPMA にて定量分析した結果と比較した。表 2 はその結果であり，各合金の構成元素の EPMA による測定値は，化学分析値および公表値と非常によく一致しており，その測定誤差が少ないことが確認できた。また同一試験片の多数回にわたる繰返し測定の結果の変動もきわめて少なく標準偏差 0.5 以下であることも確認できた。また定量分析用の標準試料は，エリオニクス社製の EPMA 用標準試料（純度 99.99～99.999%）を使用した。また，浸漬試験後の金属表面は一部の試験片を除いて $0.3 \mu\text{m}$ 以下の粗さとなっていたが，この表面あれが EPMA の測定精度に与える影響についても検討した。すなわち，鏡面仕上げした試験片を #80 エメリーペーパーで平均粗さ $0.3 \mu\text{m}$ に処理し，EPMA で測定したところ，鏡面仕上げのときと比べて測定結果にほとんど変化のないことが判明した。

結果および考察

1. 各種合金の重量変化について

(1) 金合金，金銀パラジウム合金，および低融銀合金

図 3 に金合金，金銀パラジウム合金および低融銀合金の重量変化の測定結果を示す。縦軸に重量変化を示す。金合金，金銀パラジウム合金は 3 種のどの浸漬液中においてもほとんど変化はみられなかった。それに対して低融銀合金では，0.05% 塩酸および 1% 乳酸中で顕著な重量減少がみられ，経時的に増大し，1 カ月後において塩酸では 8.25 mg/cm^2 ，乳酸では 6.77 mg/cm^2 にも達した。リングル液浸漬では低融銀合金も金合金，金銀パラジウム合金と同様に，大きな変化はみられなかった。

実験に用いた金合金は，ADA 規格の TYPE IV に属す

表 2 EPMA 分析値と化学分析値との比較

合金の種類	成分元素	Au	Ag	Pd	Cu	Pt	Ni
PGS	化学分析値* ¹	69.05	25.51	—	—	5.51	—
	EPMA 分析値* ²	70.07	24.61			5.33	
	標準偏差* ²	0.50	0.26			0.45	
AgPd 60	化学分析値	—	39.80	60.18	—	—	—
	EPMA 分析値		40.07	59.92			
	標準偏差		0.29	0.29			
AgPd 30	化学分析値	—	69.96	30.01	—	—	—
	EPMA 分析値		69.89	30.10			
	標準偏差		0.15	0.15			
SP-2	化学分析値	70.00	10.06	—	13.32	5.05	1.00
	EPMA 分析値	70.46	9.47		14.14	4.85	1.06
	標準偏差	0.50	0.16		0.33	0.34	0.14

(単位：wt %)

合金の種類	成分元素	Cr	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Mo	Co
GK-1019	標準値* ³	19.19	0.67	67.41	0.07	1.73	10.36	0.14	0.22
	EPMA 分析値	19.69	0.82	67.43	0.32	1.47	9.81	0.37	0.05
	標準偏差	0.14	0.11	0.23	0.13	0.06	0.20	0.13	0.08

*¹：JIS Z 3904, 3906 による田中貴金属工業（株）分析センターの分析値

*²：EXM-3500 による，各試験片 15 回測定の平均値とその標準偏差

*³：関西分析研究会の公表値

図 3 Au, Pd, Ag 合金の重量変化

Au, Pd, Ag 合金—リングル液は重量変化がほとんどみられないため，図中に記入していない

図4 Cr-L, Cr-H合金の重量変化

るものであり, Au, Pt 族の含有率が75%以上と高品位である。また銀の耐硫化性を向上させるため Au および Pd を添加した金銀パラジウム合金は, Au の含有量が13.9%, Pd が21.3%である。重量減少の面からみると両合金ともに, 塩酸, 乳酸, リンゲル液すべての浸漬液中で長期間にわたり安定していることが明らかとなった。金合金の耐食性に関する従来の研究^{3,4)}から, その安定性は認められている。今回の結果からも重量変化の面での安定性が改めて確認された。また, 金銀パラジウム合金も金合金に相当する安定性を持つことが, 今回の結果から明らかとなった。

それに比べて, 低融銀合金は0.05% 塩酸, 1% 乳酸浸漬における重量変化が顕著である。これは成分元素が金合金, 金銀パラジウム合金に比べて相当多量に溶出していくことを示している。

低融銀合金では, 不動態皮膜が生じるため腐食の進行が抑制されることも考えられるが, 0.05% 塩酸, 1% 乳酸浸漬においては, 溶出元素イオンの再付着, 腐食生成物の付着も十分考えられるものの, 結果としてその全体の溶出量は大きいと考えられる。

(2) Cr-L 合金および Cr-H 合金

図4は Cr-L 合金および Cr-H 合金の重量変化の結果を示している。

Cr-L 合金では, 0.05% 塩酸および1% 乳酸中で低融銀合金ほどではないが相当の重量減少がみられ, 塩酸浸漬1カ月後で 6.37 mg/cm^2 , 乳酸で 6.30 mg/cm^2 に達した。これに対して Cr-H 合金では塩酸浸漬1カ月後で, 8.72 mg/cm^2 と低融銀合金のそれよりやや大きな重量減少がみられたが, 乳酸中では1日後に 0.90 mg/cm^2 を示してからほぼ一定となった。リンゲル液浸漬では, 両合金ともほとんど重量変化はみられなかった。

ニッケル・クロム合金は主として Cr の含有量とその耐食性に大きく影響する⁵⁾ことが知られている。河合⁶⁾は電気化学的腐食挙動における Ni の溶出に関して, 1% 乳酸で 5.5 wt% と 10.8 wt% の間に耐食性に対する Cr の臨界濃度を認めている。また, 長谷川⁷⁾は, 耐食性を向上させる含有 Cr 濃度は少なくとも10~15%以上といっている。本研究で用いた Cr-L 合金は Cr 含有量が10%以下で, 耐食性を向上させるという点からはやや不利であり, その結果比較的大きな重量変化を示して

表 3 Au, Pd, Ag 合金の浸漬前後における成分組成の変化

合金の種類	成分元素 浸漬条件	Au	Ag	Pd	Cu	Pt	Sn	Zn
Au 合金	試験前*	73.1	7.8	2.9	12.9	3.2	—	—
	0.05% 塩酸	72.7	7.6	2.8	12.6	4.1	—	—
	1% 乳酸	72.3	7.8	2.7	13.3	3.7	—	—
	リンゲル液	73.8	7.1	2.1	12.9	4.0	—	—
Pd 合金	試験前*	13.9	46.9	21.3	17.8	—	—	—
	0.05% 塩酸	14.3	47.0	21.2	17.3	—	—	—
	1% 乳酸	14.0	46.9	21.1	17.8	—	—	—
	リンゲル液	14.1	48.9	21.1	17.7	—	—	—
Ag 合金	試験前*	—	65.9	—	—	—	21.1	13.0
	0.05% 塩酸	—	49.1	—	—	—	44.0	6.8
	1% 乳酸	—	66.2	—	—	—	23.1	11.0
	リンゲル液	—	59.5	—	—	—	24.5	15.9

(単位: wt%)

*: 各合金の全試験片の平均組成

表 4 Cr-L, Cr-H 合金の浸漬前後における成分組成の変化

合金の種類	成分元素 浸漬条件	Ni	Cr	Si	Fe	Mo	Mn
Cr-L 合金	試験前*	86.1	10.0	2.4	1.0	—	0.5
	0.05% 塩酸	86.2	10.1	2.0	1.0	—	0.5
	1% 乳酸	85.9	9.9	2.4	1.1	—	0.5
	リンゲル液	85.4	9.9	2.7	1.1	—	0.6
Cr-H 合金	試験前*	69.9	19.4	6.1	1.7	2.9	—
	0.05% 塩酸	59.2	24.4	4.7	1.4	10.2	—
	1% 乳酸	69.7	19.7	6.1	1.4	2.9	—
	リンゲル液	70.9	17.5	6.7	1.6	3.0	—

(単位: wt%)

*: 各合金の全試験片の平均組成

いる可能性がある。Cr-H 合金では、Cr が約 20% と耐食性にとって有利と思われる、実際に乳酸中では不動態皮膜の形成を思わせるように、1 日後からほぼ一定の値を示した。しかし、塩酸中では Cr-L 合金より大きく、低融銀合金の塩酸浸漬に相当する重量変化を示している。このことは、合金の耐食性はその構成元素や含有量のみによって定まるのではなく、その腐食される環境により変化することを示唆している。

このように重量変化の結果のみでは各合金が腐食環境の違いによってどのような形の腐食挙動を示すが明確ではない。そこで次に各種浸漬液において、合金表面がどのような形態的变化と成分組成変化を示しているかを詳細に追究するために、浸漬試験前後の各合金の表面の SEM 観察および EPMA による成分組成の定量分析を行った。

2. 表面性状変化と組成変化について

図 5 に各合金をそれぞれの浸漬液に 1 週間浸漬した後の、表面性状の SEM 写真を示す。また、表 3, 4 には同じく浸漬後の辺縁部付近の EPMA 測定による平均組成を示す。本研究においては、各試験片個々の平均組成の測定結果を各浸漬条件ごとに、試験前後で比較検討しているが、表 3, 4 には各合金の全試験片の平均組成を試験前の分析値として代表させた。

以下重量変化の結果と併せて各合金の腐食形態を考察する。

(1) 金合金、金銀パラジウム合金

図 5 に示すように、金合金、金銀パラジウム合金は各種浸漬液中でほとんど表面変化がみられない。電気化学的に負荷をかけていないため、その表面性状は大きい変化を示さなかったと思われるが、他合金に比べてきわめて安定なことは明らかである。

図 5 5 種合金の浸漬前後の表面性状

図 6 Ag 合金の微細部分析（塩酸浸漬後）

成分 部位	Ag	Sn	Zn
A	69.2	17.0	13.8
B	43.9	50.5	5.6

×80,000 (単位: wt%)

形態的变化ばかりでなく、EPMAにより200倍にて定量分析した表3に示す成分組成の結果をみても、浸漬前後での大きな変化が認められなかった。以上のことから重量変化においてみられた金合金、金銀パラジウム合金の安定性は、表面性状および成分組成の変化においても確認できたと考える。

口腔内の環境は個人差がありしかも変化しやすく、今回行った規格化された浸漬条件と単純に比較することは難しい。しかしながら、今回の浸漬試験の条件が口腔内の腐食条件の加速度試験としての意味を持つことを考慮し、その条件がかなり苛酷であることより、歯冠修復用合金としては、耐食性に優れ、安定した金属材料といえよう。

(2) 低融銀合金

0.05% 塩酸浸漬前後における表面性状変化を観察すると、図5のAg合金—0.05% 塩酸にみられるように、浸漬後において表面全体が荒れており、全体には直径1 μm 前後の粒状の付着物が多数みられるが、平滑な面が散在性に観察された。この荒れた表面をEPMAにより200倍にて定量分析した結果を表3に示してあり、明らかにAgの減少、Snの増加が認められた。この平均組成の変化により、Agが溶出した分、Snが相対的に増加していることが予想された。

つぎに、80,000倍での微細部の定量面分析の結果をみると、図6に示すように、平滑な部分Aではほぼ試験前の平均組成に近い分析結果を示しており、腐食が表面より深部に進行して、ある程度進んだところでなんらかの原因でその腐食面が剝離して現れた新生面であると考えられる。それに対して粒状の付着物が多数観察される部分Bでは、Agが少なく、Snが多い浸漬後の組成に近い値を示している。粒状の付着物を80,000倍にて定量面分析した結果、Snの割合がさらに高いことも確認された。

久恒ら⁸⁾はSn、Znを含む低融銀合金の中でSnを20%以上含むものは偏析が特に著しいことを認めており、これはAg-richのマトリックス部分の間隙を埋める形で、融点の低いSn-rich相が最後に凝固した結果であろうとしている。本合金もSnを22%含み、試験前の試験片において明らかにSnの偏析が多数観察された。すなわち、本合金は成分偏析のある固溶体を形成し、合金表面の組成に不均一が存在していることになり、これが腐食電池を生じることになるのであろう。

このような金属組織自身の問題ばかりでなく、低融銀合金の0.05% 塩酸浸漬では特に、強酸のアニオンであるCl⁻が存在することにより、合金表面が腐食され、いったん不動態皮膜ができてCl⁻の活性が高いため簡単に破壊されてしまう。このとき、本来耐硫化性、耐酸性の向上のために添加されているSn、ZnもAgとともに溶出するが、AgはSn、Znと比べイオン化傾向が小さく、しかも、Cl⁻と強く結合する可能性が高いため、Ag⁺+Cl⁻→AgClの形で多量に溶液中に残存し、溶出したSnとZnは溶液中の酸素やOH⁻とともに、腐食された表面に酸化物や水酸化物として再付着し、その結果平均組成の増加がみられたと考えられる。また一方では、ハロゲンイオンと反応性の高いAgは容易に腐食反応を受け、その過程でAg-rich相からAgが徐々に溶出し、Ag⁺+Cl⁻→AgClの形で溶液中に存在するようになるものと思われる。そのためSn、Zn-rich相が相対的に残って表面に出現するのではないかと考えることができる。このような合金表面における個々の反応に関しては、表面の原子レベルでの化合物の生成状態等のさらに詳細な検討が必要である。

0.05% 塩酸では表面全体の腐食が生じているのに対して、図5のAg合金—1% 乳酸、リンゲル液に示すように1% 乳酸、リンゲル液浸漬後の表面性状は、鋳巣周辺

図 7 Ag 合金の微細部分析 (乳酸浸漬後)

成分 部位	Ag	Sn	Zn
A	56.1	37.1	6.1
B	67.0	19.7	13.2

×80,000 (単位: wt %)

部の腐食が顕著であった。辺縁部付近の平均組成の変化を見ると、表 3 に示すように、リングル液では 0.05% 塩酸浸漬と比べ、Ag のわずかな減少がみられたがその程度は小さく、乳酸浸漬ではわずかに Zn の減少が認められる程度である。両浸漬ともほぼ平均組成に大きい変化がないといえる。

1% 乳酸浸漬において 80,000 倍での微細部の定量面分析を行ったところ、図 7 に示すように、腐食が進行している A 部は Sn-rich であり、幹の部分 B は試験前の平均組成に近いという結果であった。リングル液浸漬でも同様の傾向を示した。

1% 乳酸およびリングル液浸漬では腐食の深部への進行は乳酸の方が程度が強いようであるが、ともに Sn, Zn-rich な鋳巣周辺部の腐食が顕著である。このことは、浸漬試験による表面性状の変化を比較した場合、明らかに、低融合金の腐食挙動が 0.05% 塩酸浸漬と、1% 乳酸・リングル液浸漬に 2 分できるといえる。0.05% 塩酸の pH が 2.3、1% 乳酸の pH が 2.8 でありその違いはそれほど大きくなく、重量減少もほぼ同程度であるのにもかかわらずその腐食形態が明らかに異なるのは、腐食環境中に存在するイオンの活性の違いによるところが大きいと考えられる。1% 乳酸については、0.05% 塩酸のように腐食作用の激しいハロゲンイオンは存在しないが溶存する酸素があり、しかも pH が 2.8 と低い。溶存酸素は、1% 乳酸の pH が低いためその腐食に対して加速作用が著しくなる¹⁰⁾。しかるに、1% 乳酸中での腐食反応は、ハロゲンイオンがないため、0.05% 塩酸ほど激しく、速くは進行しないものの、pH が低くその中で溶存する酸素が腐食反応を示し腐食の進行を助長するものと考えられる。

リングル液は Cl^- が存在するものの、その pH が 6.0 と中性に近いため腐食反応が進行しなかったと思われる。

る。

(3) Cr-L 合金

図 5 の Cr-L 合金—0.05% 塩酸にみられるように、0.05% 塩酸浸漬前後の表面性状の変化は顕著であり、直径 20~30 μm の丸く大きな腐食孔がデンドライト樹枝間に多くみられ、幹の部分も網目状に腐食されている。1% 乳酸でもデンドライト樹枝間の腐食がみられるものの、0.05% 塩酸において幹の部分にまで進行した腐食像ほど顕著な変化ではなかった。リングル液浸漬では表面の形態的变化は少なく、デンドライト構造が明確に出現するには至っていなかった。

成分組成の変化をみると、表 4 に示すように、平均組成において 0.05% 塩酸、1% 乳酸、リングル液のいずれも明らかな変化はみられなかった。微細部における 80,000 倍での定量面分析の結果をみても、図 8 に示すように、塩酸浸漬において腐食の深くまで進行したデンドライト樹枝間部 A と網目状に腐食の進んだ幹の部分 B を比較しても、ともに試験前の平均組成に近い分析値を示し、腐食による成分組成の変化は少ないようであった。若狭ら¹¹⁾による光学顕微鏡での観察結果によれば本合金は、一般の高融ニッケル・クロム合金と違って、デンドライト組織というよりむしろセル状デンドライト組織を呈し、成分組成の偏析等が少なく、ほぼ一様であるとしている。浸漬試験の前後における成分組成の変化がほとんどないという結果は、1 つにはこの偏析が少ない組織をとることに起因していると考えられる。すなわち微細な成分組成に著しい偏析がないため、浸漬液の反応性の大小による相違は出て、合金表面全体では局所における腐食の程度の差が少なく、成分元素の溶出はほぼ均一になるものと考えられる。また、不動態皮膜を形成させるための Cr の含有量が、10% と少ないことにも関係しているものと思われる。一方、重量減少はほぼ同等であ

図 8 Cr-L 合金の微細部分析（塩酸浸漬後）

成分 部位	Ni	Cr	Si	Fe	Mn
A	86.4	9.8	2.6	0.5	0.6
B	87.3	9.8	1.8	0.7	0.3

×80,000（単位：wt%）

図 9 Cr-H 合金の微細部分析（塩酸浸漬後）

成分 部位	Ni	Cr	Si	Fe	Mo
A	62.8	27.4	5.5	0.7	3.6
B	72.2	19.8	5.5	1.1	1.4

×80,000（単位：wt%）

った0.05%塩酸浸漬と1%乳酸浸漬による浸漬後の表面形態の大きな違いは、低融銀合金の場合と同様に腐食環境の違い—いい換えると Cl^- の存在の有無—が大きく影響していると考えられる。

佐藤によれば¹⁰⁾、不動態皮膜ではしばしば局所的破壊がみられ、破壊された部分が補修されないならば孔食を招き、しかも弱酸のアニオンは皮膜を破壊するに至らないが、 Cl^- に代表される強酸のアニオンは程度の差はあるが皮膜の破壊作用を持つとしている。いったん発生した孔食はCr含有量の少ない本合金に広範囲に拡がり、結果として図5にみられるような凹凸の激しい腐食像を呈したのであろう。これに対して、1%乳酸中では0.05%塩酸の場合と違って、 Cl^- という強アニオンがないため凹凸が少なく表面全体が一様に溶解していくものと思われる。

(4) Cr-H 合金

重量変化が低融銀合金に匹敵した0.05%塩酸浸漬後の表面性状変化をみると、図5のCr-H合金—0.05%塩酸にみられるように、腐食が進行してデンドライト組織

が明瞭に現れており、深部へ進行した腐食像が樹枝間にみられる。また、幹の部分も腐食が進行し、腐食面が数ミクロン幅の平板状に剝離しながら腐食しているのが観察される。図5のCr-H—1%乳酸に示されるように、1%乳酸でもデンドライト樹枝間の腐食がみられるが、0.05%塩酸と比べてその程度はきわめて弱く深部への進行程度も少なく、幹の部分に剝離したような腐食像はみられない。リング液においては表面性状の変化は少ない。

表4に示す成分組成の変化をみると、0.05%塩酸浸漬において顕著なNiの減少とMoの相対的な増加がみられる。これを80,000倍にて微細部の定量面分析を行ったところ、図9に示すように、腐食が進行しているデンドライト樹枝間部AではNiが少なく、Cr、Moが多いが、幹の部分Bでは試験前の平均組成に近いようである。この合金において、Ni-richの母相とCr、Moの偏析するデンドライト樹枝間およびCr、Mo-rich相に近接する共晶部分の存在は伴ら¹²⁾によって確認されている。このように複雑な組織を示すため、塩酸浸漬においてはNi-

rich 相と Cr, Mo-rich 相との間で偏析による局部電位差が大きくなり, Ni が主に溶出するのではないかと考えられる。つまり, 本来耐食性の向上に寄与している Cr の含有量が多いにもかかわらず, 組成が一様でなくむしろ偏析が大きいと局部電池を作りやすくなってしまい, そこに Cl^- 等の活性の高いイオンが反応して Cr, Mo の多いデンドライト樹枝間の共晶部を中心とした腐食を進行させるのではないかと考えられる。そのため全体的に Ni の溶出が進み, 特に Cr, Mo の多いデンドライト樹枝間では, Cr, Mo-rich 相が腐食されずに残り, 平均組成における Cr, Mo の増加という変化を生じたと考えられる。

1% 乳酸浸漬では, 溶液中に Cl^- のように非常に活性が高いハロゲンイオンの存在がない。しかも, 本来耐食性の向上に役立つ元素である Cr の含有量が Cr-L 合金より多く, しかも耐食性に有効に働くとされる¹³⁾ Mo も添加されているため, 同じ 1% 乳酸浸漬でも Cr-L 合金ほど腐食は進行せず, わずかな腐食が進んだところで不動態化してしまい, 0.05% 塩酸でみられるような表面全体の腐食に至らなかったのではないかとと思われる。これは重量変化において乳酸では 1 日後から一定になったことに対応するものと思われる。つまり 1% 乳酸浸漬においては浸漬直後にはわずかな合金元素の溶出が起こるが, 短期間で表面が不動態化してしまい以後の腐食の進行は非常に遅れるものと考えられる。

リングル液では 1% 乳酸よりさらに腐食の程度は少なく, 表面性状および成分組成の変化はほとんどなかった。

3. 歯科用合金の浸漬試験について

以上, 歯科用合金の浸漬試験において, 各種浸漬液の持つ腐食環境の違いが各合金におよぼす腐食挙動への影響を詳細に追究するために, 合金の重量変化, 表面性状変化の詳細な検討に加えて, 測定精度の優れた EPMA 分析により成分組成の変化を測定した。その結果, 腐食減量, 表面性状変化および成分組成の変化が各浸漬液, 各合金間で様々な様相を呈し, その腐食挙動は浸漬液すなわち, 腐食環境によって大きく変化することが確認できた。

特に 0.05% 塩酸は pH が低く Cl^- を溶存する。 Cl^- を溶存する溶液中では金属の不動態化が著しく妨害され, あるいはいったん不動態皮膜ができて, Cl^- は溶存する酸素や OH^- と競争的に金属表面に吸着し, 成分金属の水和を助け, これを溶出させるといわれている¹⁴⁾。本

研究においても pH の低い 0.05% 塩酸の示す強い腐食作用が低融銀合金, Cr-L 合金, Cr-H 合金で特に顕著であり, 1% 乳酸, リンゲル液浸漬とは異なる腐食挙動を示すことが明らかとなった。

以上のように基礎的耐食性試験としての浸漬試験により各種金属材料の初期の微細な変化をとらえることができた。つまり, 短期間の試験でありながら, 各種合金の腐食挙動が十分に把握可能であることが示されたといえよう。今後, 浸漬液や合金の種類を増して規格化された環境における歯科用金属の腐食挙動を明確にすることは *in vivo* における試験法との関連性を明らかにする上でも重要であり, さらに, 口腔内という, 複雑な環境中で使用される歯科用合金の評価にあたって重要であると思われる。

結 論

歯冠修復用金属の生体内における変化と基礎的耐食性試験の結果の関連性を見出すため, その第一段階として以下の実験を行った。

すなわち, 市販の 5 種の歯科用合金について 0.05% 塩酸, 1% 乳酸, リンゲル液を用いて浸漬試験を行った。1 か月間にわたる各合金の重量変化および 1 週間浸漬前後の表面性状観察, 成分組成変化ならびに微細部分分析の結果から, 以下の結論を得た。

(1) 金合金, 金銀パラジウム合金はどの浸漬液中でも重量変化がきわめて小さく, 表面性状および成分組成の変化はほとんどみられなかった。

(2) 低融銀合金は 0.05% 塩酸, 1% 乳酸浸漬における重量変化が顕著で, 塩酸浸漬 1 か月後における変化は 8.25 mg/cm^2 にも達した。それに対してリングル液中の変化は少なかった。この変化に対応して 0.05% 塩酸では, 表面全体にわたる腐食が起こり, 主に Ag の溶出が認められた。これに対して 1% 乳酸浸漬では Sn の多い鍍金周辺部の腐食が顕著であるが, 構成元素の溶出はほぼ一様であると思われた。

低融銀合金では腐食環境, 特に Cl^- の存在が腐食挙動に与える影響は大きく, 表面性状の変化は 0.05% 塩酸浸漬と, 1% 乳酸・リングル液とはっきりと 2 分することができた。

(3) Cr-L 合金の重量変化は, 0.05% 塩酸および 1% 乳酸中で大きな減少がみられた。リングル液浸漬では変化は少なかった。表面性状の変化は, 0.05% 塩酸浸漬で丸く大きな腐食孔が表面全体にみられ, 1% 乳酸浸漬で

はデンドライト組織が出現する程度であった。リンゲル液では、変化は少なかった。このように各種浸漬液で腐食形態が異なるにもかかわらず、成分組成の変化はほとんどみられなかった。これは Cr-L 合金の組織がほぼ均質のセル状デンドライト組織を示すためと考えられた。

(4) Cr-H 合金の重量変化は、0.05% 塩酸浸漬で低融銀合金より大きな減少を示したが、1% 乳酸では1日後から一定していて、不動態化現象が進んでいることが示唆された。リンゲル液浸漬では、ほとんど変化がみられなかった。表面性状変化では、デンドライト樹枝間の腐食が顕著で、0.05% 塩酸でその程度が激しく、1% 乳酸ではさほど深部まで進行してはいなかった。成分組成の変化は塩酸浸漬で Ni の減少、Mo の増加がみられたが、1% 乳酸、リンゲル液浸漬では変化は認められなかった。

以上、浸漬試験によって、合金の重量変化、表面性状の観察とあわせて、定量分析精度の優れた EPMA を用いることにより規格化された腐食環境における歯科用合金の腐食挙動が明確にされた。

稿を終わるに臨み、終始ご懇篤なご指導とご校閲を賜りました田端恒雄教授に深甚なる謝意を表します。また、懇切丁寧なご教授とご校閲を頂きました井上昌幸助教授に深く感謝いたします。

さらに種々のご助言をいただきました本学医用器材研究所金属材料部門の三浦維四教授ならびに森 福孝先生に厚くお礼申し上げますとともに、試料の測定と解析にご協力いただいたエリオニクス(株)奥寺 智氏、本学医学部中央電子顕微鏡室の宮本博泰先生、医用器材研究所無機材料部門の柴 満生先生に感謝の意を捧げます。また、本研究にご援助くださいました第2歯科補綴学教室の諸先生方に厚くお礼申し上げます。

本研究の要旨は、第74回日本補綴歯科学会学術大会および第8回日本歯科理工学会学術大会において発表した。なお、本研究の一部は昭和59年度文部省科学研究費補助金(課題番号59480377)の交付を受けて行われたものであることを付記し、深謝する。

文 献

- 1) 日本補綴歯科学会歯科用金属規格委員会：歯科用金属の規格並びに銅合金に関する見解，補綴誌，28：1304～1354，1984.
- 2) Michell, D.F.: Irritational qualities of dental materials, J. Am. Dent. Assoc., 59: 954, 1959.
- 3) 金竹哲也：歯科用金属の腐蝕に関する実験的研究—主として唾液及び食品中における変化について—(完)，歯科学報，58：289～294，1958.
- 4) 和久本貞雄：歯科鑄造修復用金属の口腔内減量について，歯材器誌，30：1～6，1973.
- 5) Phillips, R. W.: Skinner's Science of Dental Materials, 59, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1982.
- 6) 河合 正：歯科鑄造用 Ni-Cr 系合金の Ni 溶出と電気化学的腐食挙動について，歯材器，4：455～480，1985.
- 7) 長谷川二郎：鑄造冠用ニッケル・クロム合金の諸性質，歯材器，3：547～553，1984.
- 8) 久恒邦博，山根正次，田村耕一：歯科鑄造用銀合金のミクロ偏析について，歯材器誌，13：7～18，1972.
- 9) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術，113，コロナ社，東京，1977.
- 10) 佐藤教男：不動態皮膜，日本金属学会会報，7：617～631，1968.
- 11) 若狭邦男，山本昌雄：歯科鑄造用 Ni 基合金の結晶粒形態(第2報)高融点 Ni-Cr 合金の場合，歯材器誌，38：390～393，1981.
- 12) 伴 清治，北岡 正，久田和明，高橋好文，長谷川二郎：鑄造冠用 Ni 系合金の電気化学的腐食挙動におよぼす微細組織の影響，歯材器，3：802～809，1984.
- 13) Meyer, J.M., Wirthner, J.M., Barraud, R., Susz, C.P. and Nally, J.N.: Corrosion Studies on Nickel-Based Casting Alloys, Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP 684, B.C. Syrett and A. Acharya, Eds., American Society for Testing and Materials: 295～315, 1979.
- 14) Uhlig, H.H.: 腐食反応とその制御(松田誠吾，松島 巖訳)，71，産業図書，東京，1973.