歯科用貴金属材料の湿食と乾食

松田浩一* 大野弘機** 太田 守***

1. はじめに

口腔内の欠損した部分の機能を回復するために、硬組織の代替材料として、金属材料、セラミックス、高分子材料が使用されている。歯科材料として用いられるときこれらの材料に要求される性質は、(1)生体に親和性があること、(2)耐食性がよいこと、(3)そしゃく力に十分に耐えうる機械的性質をもっていること、(4)審美性に優れていること、(5)低価格であることなどである。金属材料は、これらの材料の中で優れた機械的性質や加工性などから補綴・修復材料の主流をなしている。口腔内に在る金属材料は、常に唾液中に浸漬されており、さらに、酸性、アルカリ性の種々の食物を摂取するため腐食されやすい環境下にある。腐食されるということは、合金成分の溶出を意味し、それが生体に取込まれる可能性が高いことから、“溶出金属の毒性”、“金属材料の生物学的安全性”ということが問題視される。また、歯科用金属材料の場合、腐食生成物が不動態被膜となつて、それ以上下地の腐食が進行しなくても、変色することは審美性という点で好ましくない。これらの2点は、歯科用金属材料の耐食性を評価する上で、一般工業材料に対するそれと大きく異なる点であり、生体材料としての特殊性がここにある。そのため、歯科用金属材料の腐食挙動を研究することは重要な課題の1つになっている。

歯科用金属材料の乾食(高温酸化)は、補綴物や修復物を作製する工程で金属材料が大気中で高温にさらされる場合が多く、日常的に起っている現象である。過度の酸化は補綴物や修復物に種々の悪影響をもたらす。しか

し、反面、高温酸化を積極的に利用しようとする場合もある。工業的にも行われているように、合金表面に形成された酸化物は合金にセラミックス(歯科用陶材)を溶着させる際“ぬれ”を改善し、両者の結合を良好にする。また、最近、歯質とも金属とも接着す歯科用レジンが開発され、歯科医療技術を大きく変えるのではないかと注目されているが、この場合も、レジンと金属を接着する仲介役として、合金表面の酸化物が不可欠とされている。

歯科用金属材料を大別すると、貴金属合金(金合金、銀合金、歯科用銀アマルガム)と卑金属合金(Co-Cr系合金、Ni-Cr系合金、ステンレス鋼)になるが、卑金属合金の湿食についてはすでに一部報告されており⁽¹⁾、また、乾食についても工業材料における報告と大差ないと思われるので割愛し、ここでは、貴金属合金に限定し、これらの湿食および乾食の挙動について述べることにする。

2. 歯科用貴金属合金の湿食

歯科用金属材料の腐食の研究は、唾液の成分・組成が非常に複雑で、また、それらの変化が著しいため、実際には単純な電解質溶液を用いて行われている。しかし、単純化した反応系であっても、金属の溶液中における溶出挙動は、無機塩類溶液中とアミノ酸や血清蛋白質を含む溶液中と異なっており、口腔内の腐食環境を完全にシミュレートするには非常に大きな困難がある。このため、この方面の研究の立ち後れがあり、特に実際の歯科臨床と関連する研究は、緒についたばかりである。しかし、現在臨床で使用されている金属の腐食の難易について、何らかの方法で評価する必要に迫られているのが実情である。ここでは、現在、最も広く用いられている電気化学的方法による研究成果を中心に貴金属合金の腐食傾向について述べてみたい。

(1) 金 合 金

歯科用金合金は、Au-Ag-Cu系にPd、Pt、Zn等を添加したものが多く、铸造用金合金は、米国歯科医師会規

* 北海道大学助教授；歯学部第1 歯科保存学教室

** 東日本学園大学教授；歯学部歯科理工学教室

*** 北海道大学教授；歯学部歯科理工学教室

Corrosion and High-Temperature Oxidation of Precious Alloys for Dental Use; Koichi Matsuda*, Hiroki Ohno**, Mamoru Ohta* (* ** School of Dentistry, Hokkaido Univ., Sapporo, ** School of Dentistry, Higashi-Nippon-Gakuen Univ., Ishikari Tobetsu)

Keywords: corrosion, high-temperature oxidation, dental noble alloy, potentiodynamic polarization curve, anodic reaction, cathodic reaction, external oxidation, internal oxidation

1984年4月20日受理

格 (ADAS) No.5 (表 1) により, 4 種に分類されている。我が国をはじめ, ほとんどの国でこの規格に準拠する合金が使用されている。しかし近年, 金価格の高騰に伴い, 金量が少ない低カラット金合金が盛んに開発され使用されている。しかしそれらは, 貴金属量の減少につれて腐食され易くなる。それ故, 低カラット金合金の腐食挙動についての研究が幾つかある⁽²⁾⁻⁽⁹⁾。

Sarker ら⁽²⁾は, 低カラット金合金と ADA 規格タイプⅣ金合金 (表 2) の腐食挙動を電気化学的方法で比較している。合金 1, 2, 3 は, 低カラット金合金, 合金 4 は, ADA 規格タイプⅣの金合金である。図 1, 2 は, 1%NaCl 溶液中での上記合金のアノードおよびカソード反応の電位-電流曲線である。なお電位-電流曲線の解釈は, 佐藤の解説⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾に記載されている。図 1 の電極電位を

表 1 歯科铸造用金合金の組成範囲(質量%)。

合金の種類	成 分					
	金	銀	銅	パラジウム	白金	亜鉛
I	80.2~95.8	2.4~12.0	1.6~6.2	0.0~3.6	0.0~1.0	0.0~1.2
II	73.0~83.0	6.9~14.6	5.8~10.5	0.0~5.6	0.0~4.2	0.0~1.4
III	71.0~79.8	5.2~13.4	7.1~12.6	0.0~6.5	0.0~7.5	0.0~2.0
IV	62.4~71.9	8.0~17.4	8.6~15.4	0.0~10.1	0.2~8.2	0.0~2.7

表 2 歯科铸造用金, 銀合金の組成(質量%)。

合 金	組 成					
	銀	金	白金	パラジウム	銅	そ の 他
金合金 1	46.0	40.0	—	5.0	8.0	1.0 In + Zn
2	35.0	50.0	—	3.0	10.0	2.0 In + Zn
3	27.0	60.0	—	2.0	8.0	3.0 Zn
4	12.0	69.0	3.0	3.0	10.0	3.0 Zn
5	31.0	54.0	—	4.1	9.4	1.0 In
銀合金 6	70.0	—	—	25.0	—	5.0 In + Zn
7	65.0	5.0	—	25.0	—	5.0 In + Zn
8	45.0	15.0	—	23.0	15.0	1.0 In + Zn
9	45.75	12.35	—	20.3	20.5	0.6 Zn

図 1 合金 1, 2, 3, 4 のアノード方向電位走査曲線。

図 2 合金 1, 2, 3, 4 のカソード方向電位走査曲線。

−200 mV から 400 mV まで上げていった場合に得られる電位-電流曲線(フォワードスキャンポテンシオダイナミックカーブ)からは, 金, 白金の量が異なっても, 腐食電位, 電流密度に有意差がみられない。しかしそれとは逆に, 図 2 の電極電位を折り返し 400 mV から −200 mV まで下げていった電位-電流曲線(リバーススキャンポテンシオダイナミックカーブ)においては, 0~20 mV にあらわれるカソード電流密度のピークは, 合金 1 では, 0.25 A/m²†, 合金 2 では, 0.06 A/m², 合金 3 では, 0.03 A/m², 合金 4 では, 0.007 A/m² と合金間で異なる。それは, フォワードスキャンを行った時に生成された Ag の酸化物が, リバーススキャン時に還元されたものと表 3 より推測される。また, Ag と Cu の平衡電位が近いから, 表 3 の (2)~(5) の Cu の反応も含まれると考えられる。カソード電流密度のピークの高さの違いは, Cu 量がほぼ同じであるので, Au と Ag 量に依存している。

大きな咬合力がかかるような補綴物の場合, 時効硬化処理を施して, 合金を強化して使用するときがある。

Herø ら⁽³⁾は, 合金 No.5 2%Na₂S 中で, 時効硬化処理

表 3 1%NaCl 溶液中の銅, 銀, 錫の電気化学反応の平衡電位。

	E_0 -(mV vs. SCE)
(1) $\text{Ag} + \text{Cl}^- = \text{AgCl} + \text{e}$	−66
(2) $2\text{Cu} + 2(\text{OH})^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	−193
(3) $\text{Cu}_2\text{O} + 2(\text{OH})^- = 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	−14
(4) $\text{Cu}_2\text{O} + 2(\text{OH})^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	−83
(5) $\text{Cu} + \text{Cl}^- = \text{CuCl} + \text{e}$	−40
(6) $\text{Sn} + 2(\text{OH})^- = \text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}$	−750
(7) $\text{Sn} + 2(\text{OH})^- = \text{SnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	−762
(8) $\text{Sn} + 4(\text{OH})^- = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{e}$	−675
(9) $\text{Sn} + 4(\text{OH})^- = \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	−775
(10) $\text{Sn} + (\text{OH})^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	−635

† 0.01 A/m² = 1 μA/cm²

に伴う金属組織の変化が腐食挙動に及ぼす影響を調べている。図 3 は 973 K, 0.6 ks (10 min) の溶体化処理を施し, 2%Na₂S 溶液中に 259.2 ks (72 h) 浸漬した試料の光学顕微鏡の観察像である。単相状態で, 組織中に化学組成の相違が少ないためほとんど変色していない。図 4 の試料は, 573 K, 28.8 ks (8 h) 時効硬化処理を施した場合で, 結晶粒界に析出したため, この部分が著しく腐食されている。時効硬化処理と電気化学的挙動との関係は後に銀合金でも述べる。

図 3 2%Na₂S 溶液中に 259.2 ks (72 h) 浸漬した合金 5 の溶体化処理試料の光学顕微鏡像。

図 4 2%Na₂S 溶液中に 259.2 ks (72 h) 浸漬した合金 5 の時効硬化処理試料の 2 次電子像。

(2) 銀 合 金

銀合金は, 低カラット金合金以上に耐食性が悪いので, それについて研究されてきた^{(14)~(16)}。

表 2 の合金 6~8 は, 代表的な鑄造用銀合金で, これらの合金について測定した電位 - 電流曲線を図 5 に示す⁽²⁾。図 5 でみられるように, 電極電位をフォワードスキャンした時, 腐食電位と不働態被膜破壊電位に関しては合金間で差はない。しかし, 0 mV 付近のアノード電流密度のピークは, 合金 6 ではほぼ 0.40 A/m², 合金 7 は 0.10 A/m², 合金 8 は, 0.02 A/m² と差があらわれている。この電流ピークは, 合金 6, 7 では銀の酸化, 合金 8 は, 銀と銅の酸化に基づくものである。合金 8 が合金 6, 7 に比較して腐食されていないのは, 銀の一部が金に代わったからである。以上に示すように Ag 濃度が高いほど腐食され易い傾向がある。これは金属組織学的結果と一致する。図 6 は, ポテンショダイナミックスサイクルをかけた後の合金 7 の試料の光顕写真であるが, Ag₂ に富む樹枝状晶間がより腐食されている。

図 5 合金 6, 7, 8 のアノード方向電位走査曲線。

図 6 合金 7 の動電位法にて測定した後の光学顕微鏡像。

図 7 合金 9 のアノード分極曲線と光電子分光法ならびに原子吸光分析結果。

図 7 の合金 9 は, 我が国で最も多く歯科診療で使用されている金銀パラジウム合金の 0.9%NaCl 溶液中の電位 - 電流曲線である。この試料表面を光電子分光法で分析の結果, Ag は 500 mV までは AgCl または Ag₂O, Cu は 200 mV までは Cu₂O または CuCl, 200~500 mV では CuO または Cu(OH)₂ の生成物を形成している。Pd は 400 mV で始めて Pd⁴⁺ に酸化され, Au はこの電位域では酸化されることがわかった。また, 試料表面は, 300 mV までは, 変色がほとんどなく, 5 nm 以下の薄い被膜であるが, この電位以上では, AgCl の量が増加し X 線マイクロアナライザーで疎な被膜を形成していることが観察された。

図 8 は, Ag-8 質量 %Cu 合金について, アミノ酸を

図8 Eagle の MEM 培地と NaCl 溶液中での Ag-8 質量%Cu 合金、純銅と純銀の箔のアノード分極曲線 (Ag-Cu 673 K-360 ks (100 h) 時効処理)。

含む Eagle の MEM 培養液と NaCl 溶液中での電気化学的挙動を、試料の履歴 (溶体化処理、冷間加工、時効処理, as cast) による組織変化に対応させて検討したものである⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。その結果は次の如くである。(1) アミノ酸を含む Eagle の MEM 培養液中では NaCl 溶液中に比べて純銀の電流密度は低い。(2) 溶体化試料と加工試料でアノード分極曲線上に Cu の溶出を示す電流密度がみられないのは、Cu が均一に固溶しているからである。(3) 時効試料で、Cu の溶出によって電流密度が増加しているのは、時効によって Cu-rich 相が析出し Cu が溶出するものと推察している。as cast の場合も 2 相に分離しているので同様に説明された。

(3) アマルガム

歯科用アマルガムとは、 Ag_3Sn に Cu を添加した合金粉末と水銀とを混練練和して硬化させたものである。その反応は、 $\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Hg} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Hg}_3 + \text{Sn}_7\text{Hg}$ である。硬化後のアマルガムは、 Ag_2Hg_3 と Sn_7Hg の 2 相から成るマトリックスが未反応粒子の Ag_3Sn を埋めた組織となっている。これらの相の中で Sn_7Hg が最も耐食性が悪い。銅の添加量を約 10 質量%以上にする、 Cu_6Sn_5 が形成され Sn_7Hg が現れない。これが銅量の多い高銅型アマルガムである。

Sarker ら⁽¹⁹⁾は銅量が低い従来型アマルガムと高銅型アマルガムの腐食挙動を比較した。その結果は次の通りである。

図 9 は、高銅型アマルガム (商品名 TYTIN) と従来型アマルガム (商品名 MICRO) のサイクリックポテンショダイナミックカーブである。2つのアマルガムのフォワードスキャンのカーブにおいては、TYTIN の場合 -400 mV 付近にみられた不働態破壊電位がない。リバーススキャンカーブにおいては、従来型アマルガムの場合、2のカソードピーク (-750 mV と -1050 mV) がある。これらのピークは Sn 酸化物の還元反応で表 3 の (6)~(10)に相当する。他方、TYTIN の -300 mV 付近のピークは、Cu 酸化物の還元反応に関係し、(1)~(5)の反応と考えられる。TYTIN の還元反応のピークは従来型アマルガムより低い。従って従来型アマルガムの方が電気化学的活性が高いといえる。

図9 Sn_7Hg を含有しないアマルガム (TYTIN) と Sn_7Hg を含有するアマルガム (MICRO) の電位走査サイクル曲線。

Marshall ら⁽²⁰⁾⁽²¹⁾は、リンゲル溶液中においてアマルガム表面に生成した腐食生成物を X線回折で同定した。その結果、従来型アマルガムでは、 $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ と SnO 高銅型アマルガムでは、 Cu_2O と $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ とを同定している。

3. 貴金属合金の乾食 (高温酸化)

貴金属を含む合金は、使用される分野が極めて限定されていることもあって、この合金の高温酸化に関する研究は、一般の工業材料に関する研究に比べて数は少ない。しかし、研究は古くから行われており、1926年に Tammann ら⁽²²⁾によって Au-Cu 合金の 573 K 以下の温度における酸化挙動が報告された。また、Leroux ら⁽²³⁾ (1930 年)は、Ag-Cu 合金の広い組成範囲について、873 K と 1023 K の温度で酸化増量の測定を行ない、これが放物線則に従うことを報告している。Au-Cu 合金のみならず Pd-Cu 合金についても放物線則に従うことが Raub ら⁽²⁴⁾ (1938 年)によって認められ、Kubaschewski⁽²⁵⁾も Pt-Cu、Pt-Ni 合金についてこれを認めている。続いて、Kubaschewski ら⁽²⁶⁾は、Pt-Ni 合金の酸化機構を検討し、また、Thomas は⁽²⁷⁾、Pd-Cu、Pt-Cu 合金について、反応層における拡散係数と酸化速度定数の関係について論じた。合金の酸化の理論的解析は Wagner⁽²⁸⁾によって行われた。なお 3 元系合金としては、Cu-Au-Ag、Cu-Au-Pd、および Cu-Pd-Ag 合金が Raub ら⁽²⁴⁾によって検討された。これらの研究のほとんどが実用的な問題を解決するというよりは、合金成分の 1 つを酸化しにくい貴金属に置き換え、それによって反応系の単純化を図り、合金酸化の機構を解明しようとするところに研究のねらいがあった。実用の貴金属合金の中で一番研究が進んでいるのは、Ag をベースにした合金で、Smith⁽²⁹⁾、Leroux ら⁽²³⁾、Rhines ら⁽³⁰⁾、さらに、Meijering⁽³¹⁾などによって、Ag-Cu 合金の内部酸化が研究されて以来多くの研究がなされている。現

在, 広く工業的に電気接点材料として用いられていることもあって, Zn, Mg, In, Cd, Sn などを含む合金で内部酸化の速度論的解析や析出機構について研究されている⁽²⁹⁾⁻⁽⁴⁰⁾. 表 4 に示す歯科用貴金属合金のような実用の多元合金に関する研究は, ほんの十数編を数えるのみである.

(1) 歯科用貴金属合金の高温酸化はどのような場合で起るか

まずは, 鑄造の工程で, 鑄造冠, インレー, プレートなどを作製するために使用する合金

表 4 歯科用市販貴金属合金の成分・組成(質量%).

No.	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Ni	Zn	Sn	In	Fe
1*	70	3	3	10	14	—	—	—	—	—
2*	58.33	—	3	13.7	23.97	—	1	—	—	—
3*	12	—	20	47	18	—	—	—	—	—
4**	87.1	4.8	7.1	0.5	—	—	—	0.5	0.8	—
5**	86.0	8.9	5.6	0.5	—	—	—	1.1	—	0.5
6**	88.3	6.8	3.3	0.5	—	0.8	—	0.5	0.5	—

* メーカー表示の組成 ** XMA による定量分析値

(No.1~3)では, 約 1273 K で溶解し, 973 K の鑄型に鑄込んでいる. また, 鑄造物を連結するためのろう付操作があり, 973~1073 K で加熱される. さらに, 時効硬化処理を施す場合もあり, 973~1073 K で 0.6~0.9 ks の溶体化処理, 続いて, 673~723 K で 1.2 ks の焼もどしが施される. 歯科用陶材を合金に焼付ける場合, その前処理として合金 (No.4~6) を 1273 K で 0.6 ks 加熱することが行われている. レジンと金属を接着させる場合の酸化処理としては, 金合金 (No.1) で 1073 K, 3.6 ks 加熱, 続いて酸洗いで酸化物を除去してから, 再び 773 K で 0.6 ks 加熱している⁽⁴¹⁾. 以上の加熱はほとんどは大気中で行われており, 合金中の卑金属成分, Cu, Zn, Ni, Sn, Fe などが酸化する.

(2) 歯科用貴金属合金の外部酸化層と内部酸化層の構造と形成機構

図 10 は, 卑金属成分として Cu のみを含む合金 (No.1) をバフ研摩後, 1073 K, 3.6 ks 大気中で酸化させ, 酸化面に垂直な断面を XMA で分析した結果である. 外部酸化層は, CuO/Cu₂O/合金の二層構造であること, また, 内部酸化粒子は Cu₂O であることが XMA の状態分析で確かめられている⁽⁴²⁾. 酸化物が合金につきさったようなこの形態については, すでに Raub⁽⁴³⁾によって

図 10 タイプⅣ金合金 (No.1) を 1073 K 大気中で 3.6 ks 加熱した場合の垂直断面の 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 CuK α (b), OK α (c).

Au-Cu 合金で見出されている. Wagner⁽²⁸⁾はこの形態について, 合金中における卑金属原子の拡散速度より外部酸化層における拡散速度が大きいとき, 酸化物/合金界面が凹凸を呈し, くさび状の形態になるとし, 酸素の合金中への溶解と拡散を伴わないことから内部酸化に含めていない. また, Meijering⁽³³⁾も Au-rich の合金では酸素の固溶度が極めて小さいことから, Ag 合金などの内部酸化と区別して“内部酸化に類似の構造”とした. しかし, 後に論ずるように Au-rich の合金であっても酸素の, 特に結晶粒界に沿った拡散を考えなければ説明がつかない内部酸化の現象が見出されており, ここでは, 図 10 の形態も内部酸化に含めることにする. この合金の場合, 酸化増量は, ほぼ放物線則に従い, 1073 K で酸化速度定数は, $3.1 \times 10^{-8} \text{ kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ($3.1 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) である.

Cu のほかに脱酸剤の Zn を含む合金 (No.2) では, 同様に 1073 K, 3.6 ks, 大気中で酸化させると図 11 に示す

図 11 14 K 金合金 (No.2) を 1073 K 大気中で 3.6 ks 加熱した場合の垂直断面の 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 ZnK α (b), CuK α (c), OK α (d).

表 5 酸化反応の標準ギブスエネルギー.

反 応	$-\Delta G$ (kJ) 1273 K
$4\langle\text{Cu}\rangle + (\text{O}_2) = 2\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle$	154.2
$2\langle\text{Cu}_2\text{O}\rangle + (\text{O}_2) = 4\langle\text{CuO}\rangle$	22.3
$2\langle\text{Zn}\rangle + (\text{O}_2) = 2\langle\text{ZnO}\rangle$	430.8
$4/3\langle\text{In}\rangle + (\text{O}_2) = 2/3\langle\text{In}_2\text{O}_3\rangle$	343.7
$\{\text{Sn}\} + (\text{O}_2) = \langle\text{SnO}_2\rangle$	313.5
$2\langle\text{Fe}\rangle + (\text{O}_2) = 2\langle\text{FeO}\rangle$	360.0
$6\langle\text{FeO}\rangle + (\text{O}_2) = 2\langle\text{Fe}_3\text{O}_4\rangle$	306.0
$4\langle\text{Fe}_3\text{O}_4\rangle + (\text{O}_2) = 6\langle\text{Fe}_2\text{O}_3\rangle$	140.6

図 12 図 11 の試料で酸化表面すれすれの断面の 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 ZnL α (b)。

図 13 14 K 金合金 (No. 2) を 1073 K, 大気中で酸化させたときの外部酸化層 (Ext.) と内部酸化層 (Int.) の成長。

ようになる。- ΔG の値 (表 5) は Zn の方が Cu より大きい, Cu 濃度が Zn より圧倒的に高いため, 図 10 と同じ外部酸化層を形成する。内部酸化層では ZnO が析出している。Cu $_2$ O は, 陽イオン空孔を Cu $^{++}$ イオンが拡散することによって成長する酸化物であるので, Zn の酸化に要する酸素は, 外界から酸素が供給されるよりは, Cu $_2$ O の解離 Cu $_2$ O $\rightarrow$ 2Cu + O によってもたらされると考えられる。ZnO の析出粒子の形態は, 外部酸化層/合金界面では微細で, 合金内部ほど大きくなっている。表面すれすれの断面の観察では, この微細な析出物は結

図 14 図 13 に示した酸化層の厚さの 2 乗と加熱時間との関係。

Ext.: 外部酸化層, Int.: 内部酸化層

図 15 図 11 の外部酸化層に垂直な線上での元素分析結果。

晶粒内、粒界を問わず析出するが、合金内部では、図 12 に示すように粒界に優先的に析出する。図 13 は、同じ合金を 1073 K で 0.3 ks から 18 ks 酸化した場合である。この酸化層の厚さの 2 乗をプロットすると図 14 になる。加熱時間が長くなるのに伴って、ZnO の析出量も多くなり、それによって合金内部から外部酸化層/合金界面への Cu の拡散が妨げられるために、外部酸化層の成長速度は初期放物線則から後期放物線則に移った。図 15 は、図 11 の外部酸化層に直交する線上での線分析の結果である。外部酸化層直下の合金部分では、Cu 濃度が減少し、Ag 濃度が増加する。このため外部酸化層直下の合金部分では時効硬化性が失われる。また、内部酸化層は完全に除去しなければ本来の金属光沢は得られ

ないなどの悪影響を鑄造物におよぼす。これらの悪影響を排除するために金合金に Mg, Si, Be, Al を微量に添加して Cu の酸化を防止する試みも行われている⁽⁴²⁾。

図 16 は、歯科用陶材を焼付けるための合金 (No.4) を 1273 K で 3.6 ks 大気中で加熱したときの、酸化表面に垂直な断面の分析結果である⁽⁴⁴⁾。金合金と陶材の溶着には、In, Sn, Fe などの卑金属の微量添加が焼付強さに影響し⁽⁴⁵⁾、また、化学的結合に寄与していることが報告されている⁽⁴⁶⁾。図 16 の合金の場合、卑金属成分として In と Sn が含まれており、 In_2O_3 と SnO_2 が酸化層を形成する。XMA では内部酸化層のみしか観察できないが、反射電子回折⁽⁴⁷⁾と ESCA⁽⁴⁸⁾でも外部酸化層が存在しないことが確認されている。これらの卑金属の種類と

図 17 Sn と In を添加した陶材焼付用金合金を 1273 K, 大気中で 3.6 ks 加熱した場合に生成した In_2O_3 と SnO_2 の量比 (vol.) と卑金属の添加量との関係。

図 18 Fe と Sn を添加した陶材焼付用金合金を 1273 K, 大気中で 3.6 ks 加熱した場合に生成した Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SnO_2 の量比 (vol.) と卑金属の添加量との関係。

図 19 0.6 質量%Sn と 0.9 質量%Fe を含む陶材焼付用金合金を 1273 K, 大気中で 3.6 ks 加熱した場合の垂直断面の 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 $\text{AuL}\alpha$ (b), $\text{SnL}\alpha$ (c), $\text{FeK}\alpha$ (d)。

図 20 1.2 質量%Sn と 0.3%Fe を含む陶材焼付用金合金を 1273 K, 大気中で 3.6 ks 加熱した場合の垂直断面の 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 $\text{AuL}\alpha$ (b), $\text{SnL}\alpha$ (c), $\text{FeK}\alpha$ (d)。

添加量は、経験的に決められており、製品 (No.4~6) によってまちまちであり、統一的な基準はない。この基準を確立する第1歩として、卑金属の種類と量を変えて酸化層の形態と酸化物の量的関係がどのように変化するかを先ず、No.4 とほぼ同様の貴金属の成分・組成 (85.5 質量% Au, 6% Pt, 6% Pd, 1% Ag) に In と Sn を総計 1.5 質量% 添加した合金について大野らによって実験的に検討された⁽⁴⁹⁾。In と Sn の添加量を変えて 1273 K で 3.6 ks, 大気中で酸化させた場合の In_2O_3 と SnO_2 の生成量を X 線回折強度から測定した結果が図 17 である。In が優先的に酸化しており、In が 0.3 質量% (1.2% Sn) にまで減少すると SnO_2 が量的に逆転し、主に SnO_2 から成る外部酸化層が形成され、この合金のシリーズでは、In が 0.3 質量% 以上の合金で図 16 に示すように外部酸化層が存在しない。外部酸化層を伴わない内部酸化の

表 6 鉄酸化物中における Fe と酸素の拡散係数.

鉄酸化物の拡散種	$D(\text{m}^2/\text{s})$	温 度 (K)
Fe_3O_4 中の Fe	1.6×10^{-14}	1273
Fe_3O_4 中の Fe	3.2×10^{-19}	823
Fe_3O_4 中の O	3.9×10^{-22}	823
Fe_2O_3 中の Fe	2.5×10^{-18}	1273
Fe_2O_3 中の O	5.0×10^{-18}	1273

動力学解析は、Rhines⁽⁵⁰⁾, Darken⁽⁵¹⁾, Wagner⁽⁵²⁾ によって行われており、実験的には、Verforthら⁽⁵³⁾ によって Ag-In 合金で観察されている。

貴金属成分を前述と同じくし、次に Fe と Sn を総計 1.5 質量% の範囲で添加量を変え、1273 K, 3.6 ks, 大気中で酸化させた場合の酸化物の種類と量は図 18 のようになる⁽⁵⁴⁾。0.9 質量% Fe (0.6% Sn) を含む合金の酸化層の形態を図 19 に示す。 Fe_2O_3 の外部酸化層と Fe_2O_3 と SnO_2 が混合した内部酸化層が形成されている。一般に、鉄合金の外部酸化層は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ /合金の三層構造をとることが知られているが、この合金の場合、1.5~0.6 質量% Fe までは Fe_2O_3 のみである。これは、この合金の Fe 濃度が低いため、合金内部から外部酸化層/合金界面への Fe 原子の供給が十分でなく、それに比べて $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ の酸化が速かったためと考えられる。興味あることは、Sn-rich 側でのみ Fe_3O_4 が現れていることで、これは、 $-\Delta G$ の値 (表 5) から推定して Sn の存在下において Fe_2O_3 の還元反応 $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}$, $\text{Sn} + 2\text{O} \rightarrow \text{SnO}_2$ が起ったためと説明された⁽⁵⁵⁾。酸化層の形態は、1.5 質量%-0.45% Fe (0-1.05% Sn) の範囲では、図 19 と同様で、これより Fe が減少して 0.3 質量% Fe (1.2% Sn) になると図 20 に示すよう

図 21 図 19 の試料で酸化表面に 5° 傾いた断面の 2 次電子像。
Ext.: 外部酸化層, Int.: 内部酸化層

図 22 図 21 に示した領域 I を拡大した 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 $\text{AuL}\alpha$ (b), $\text{SnL}\alpha$ (c), $\text{FeK}\alpha$ (d)。

に主に SnO_2 から成る内部酸化層が帯状を呈するようになり、 Fe_2O_3 の外に Fe_3O_4 が現れるようになる。この帯状の形態は、Rappら⁽⁵⁶⁾によって Ag-In 合金で見出されており、溶質濃度が増加したり、加熱中に酸素分圧が低下したりする場合に現れる。図 20 の場合、Sn 濃度の増加と Fe_3O_4 が酸素の拡散の障壁(表 6)となったことがあいまって、帯状模様が形成されたと考えられる。この帯は、Sn 濃度が増加して 1.35 質量%になると一部は外部酸化層になり、さらに増加すると全部が外部酸化層に移行する。内部酸化層が外部酸化層へ移行する溶質の限界濃度については、Darken⁽⁵⁷⁾、Wagner⁽⁵²⁾によって論じられている。

この合金の内部酸化の機構を検討するために、図 19 と同じ合金を 1273 K で 3.6 ks 酸化し、酸化面に約 5° 傾いた断面が分析された。観察結果が図 21 に、領域 I と II の面分析結果が図 22, 23 に示される。垂直断面(図 19)は粒状を呈しているが、 5° 傾いた断面は、合金内部では粒界に沿って優先析出、外部酸化層/合金界面の近傍ではさらに粒内にも微細な析出がみられる。この粒界に沿った内部酸化の機構は、 Fe_2O_3 が Fe よりも酸素を拡散しやすいという性質(表 6)に基づいて次のように説明されている⁽⁵⁵⁾。 Fe_2O_3 の外部酸化層を拡散移動した酸素は、特に優先的に粒界を通して移動し、先ず、Fe と結びついて FeO を形成する。もし Fe がその周囲に存在しない場合には SnO_2 を形成する。FeO は、Sn 濃度が低い時は、 Fe_3O_4 にさらに Fe_2O_3 に酸化する。酸素がこのように消費され、酸素の濃度勾配が生ずると、これに従って酸素が供給される。一度粒界に形成した Fe_2O_3 は酸素の拡散経路となり、粒界に沿った酸化物の析出はさらに進行する。この考えは、XMA による状態分析で確認された⁽⁵⁸⁾。粒界に析出した酸化物をほぼ垂直に切ったとみられる図 22(a) の A, B の部分は、Sn と Fe の特性 X 線像でわかるように Fe 酸化物を芯として Sn 酸化物が鞘のようになっている。この芯の部分は、特性 X 線の強度比($\text{FeL}_\beta/\text{FeL}_\alpha$)から Fe_2O_3 と判定された。

以上に示した金合金に見出された内部酸化は、合金内に酸素が一様に拡散するものとして取扱う通常の内部酸化と全く異なる機構で進行する。

4. お わ り に

以上、歯科用貴金属合金の湿食と乾食について、現在

図 23 図 21 に示した領域 II を拡大した 2 次電子像 (a) と特性 X 線像 AuL_α (b), SnL_α (c), FeK_α (d)。

明らかになっていることを述べた。一般の工業材料に比べ特殊な材料であり、また、使用範囲も特殊な環境であるために、研究は十分にされておらず、それだけに興味ある問題が残されているように思われる。データが不足しているため意図したほどに説明できない点も多々あり、今後、この方面の研究が進展することを望んでいる。この拙文がなにかの参考になれば幸いである。

文 献

- (1) 安田克廣, 神沢康夫: 日本金属学会会報, **15** (1976), 497.
- (2) N.K.Sarker, R.A.Fuys Jr. and J.W.Stanford: *Application of Electrochemical Techniques to Characterize the Corrosion of Dental Alloy, Corrosion and Degradation of Implant Materials*, Ed. by B.C.Syrett and A.Acharya, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1979), 277.
- (3) H.Herø and R.B.Jørgensen: *J.Dent. Res.*, **62** (1983), 371.
- (4) J.Brugirard, R.Bargain, J.G.Dupuy, H.Mazille and G.Monnier: *J.Dent.Res.*, **52** (1973), 828.
- (5) Stanley G.Vermilyea, Eugene F.Huget and Jesus M.Vilca: *J.Prosthet. Dent.*, **44** (1980), 295.
- (6) Brien R.Lang, Steven H.Bernier, Zoltan Giday and Kamal Asgar: *J.Prosthet.Dent.*, **48** (1982), 245.

- (7) T.K.Vaidyanathan and A.Prasad : J.Biomed. Mater. Res., **15**(1981), 191.
- (8) Randall M.German, David C.Wright and Robert F.Gallant : J.Prosthet. Dent., **47**(1982), 399.
- (9) J. J. Tuccillo, and J. P. Nielson : J. Prostet. Dent., **25**(1971), 629.
- (10) 佐藤教男 : 日本金属学会会報, **20**(1981), 712.
- (11) 佐藤教男 : 日本金属学会会報, **20**(1981), 794.
- (12) 佐藤教男 : 日本金属学会会報, **20**(1981), 871.
- (13) 佐藤教男 : 日本金属学会会報, **20**(1981), 935.
- (14) 三浦維四, 本間久夫 : 歯材研報, **1**(1953), 12.
- (15) 石崎順啓, 中井宏之, 二瓶一郎 : 歯材器学誌, **22**(1970), 6.
- (16) David C.Wright, R.M.German and Robert F. Gallant : J.Dent. Res., **60**(1981), 809.
- (17) 市野瀬志津子 : 歯科材料・器械, **2**(1983), 645.
- (18) 市野瀬志津子 : 歯科材料・器械, **2**(1983), 652.
- (19) N.K.Sarker : *Application of Potentiokinetic Hysteresis Technique to Characterize the Chloride Corrosion of High Copper Dental Amalgams*, Ed. by Mansfeld and Ugo Bertocci American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1981), 283.
- (20) Sally J.Marshall and G.W.Marshall. Jr. : J. Dent. Res., **59**(1980), 820.
- (21) Sally J.Marshall, J.H.C.Lin and G.W. Marshall, Jr. : J.Biomed. Mater. Res., **13**(1979), 395.
- (22) G. Tammann und W. Rienacker : Z. anorg. Chem., **156**(1926), 261.
- (23) J.A.A.Leroux and E.Raub : Z.anorg. Chem., **188**(1930), 205.
- (24) E.Raub and M.Engel : R.F.Tylecote : J.Inst. Metals, **78**(1950), 259 より引用.
- (25) O.Kubaschewski : Z.Elektrochem., **49**(1943), 446.
- (26) O.Kubaschewski and O.Goldbek : J.Inst. Metals, **76**(1949), 255.
- (27) D.E.Thomas : J. Metals, **3**(1951), 926.
- (28) C.Wagner : J. Electrochem. Soc., **103**(1956), 571.
- (29) C.S.Smith : Min. and Met., **11**(1930), 213.
- (30) F.N.Rhines : Trans. AIME, **137**(1940), 246.
- (31) J.L.Meijering and M.J.Druyvesten : Philips Res. Rept., **2**(1947), 81.
- (32) 樺山資章, 上條栄治 : 日本金属学会誌, **32**(1968), 1204.
- (33) J.L.Meijering : Advan. Mater. Res., **5**(1971), 1.
- (34) N.L.Pravoverov : Prot. Met., **10**(1974), 169.
- (35) V.P.Fedorenko and E.S.Shpichinetsky : Prot. Met., **9**(1973), 379.
- (36) D.J.Pedder : Metall. Trans., **9A**(1978), 659.
- (37) 五十嵐 廉, 柴田雅裕, 長田光生 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 1217.
- (38) 佐藤充典 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 576.
- (39) 五十嵐 廉, 柴田雅裕, 小玉祐二郎 : 日本金属学会誌, **44**(1980), 378.
- (40) M.Sato : Trans. JIM, **23**(1982), 480.
- (41) 田中卓男, 永田勝久, 竹山守男, 中林宣男, 増原英一 : 歯科理工学雑誌, **21**(1980), 95.
- (42) 大野弘機 : 歯科理工学雑誌, **17**(1976), 297, 313, 322.
- (43) E.Raub : *Die Edelmetalle und ihre Legierungen*, Springer, (1940), 196.
- (44) H.Ohno, O.Miyakawa, K.Watanabe [and N. Shiokawa : J.Dent. Res., **61**(1982), 1255.
- (45) 岩間英仁 : 歯科理工学雑誌, **17**(1976), 11.
- (46) H.Ohno, T.Ichikawa, N.Shiokawa, S.Ino and H.Iwasaki : J.Mater. Sci., **16**(1981), 1381.
- (47) H.Ohno, Y.Kanzawa, I.Kawashima, Y.Yamane and S.Takanohashi : Higashi Nippon Dent. J., **1**(1982), 129.
- (48) H.Ohno, Y.Kanzawa and Y.Yamane : Dent. Mater. J., **2**(1983), 59.
- (49) H.Ohno, Y.Kanzawa, I.Kawashima and N. Shiokawa : J.Dent. Res., **62**(1983), 774.
- (50) F.N.Rhines : Trans. AIME, **137**(1940), 246.
- (51) L.S.Darken : Trans. AIME, **150**(1942), 147.
- (52) C.Wagner : J. Electrochem. Soc., **63**(1959), 772.
- (53) J.E.Verforth and R.A.Rapp : Trans. AIME, **230**(1964), 1310.
- (54) H.Ohno and Y.Kanzawa : J.Dent. Res., 投稿中.
- (55) H.Ohno and Y.Kanzawa : J.Mater. Sci., **18**(1983), 919.
- (56) R.A.Rapp, D.F.Frank and J.V.Armitage : Acta Metall., **12**(1964), 505.
- (57) L.S.Darken : Trans. AIME, **150**(1942), 157.
- (58) H.Ohno, Y.Kanzawa and S.Takanohashi : Dent. Mater. J., **2**(1983), 179.