卒業論文

歯科用貴金属合金の熱処理による組織変化と溶出挙動

物質・環境システム工学科
物質工学講座
近森　加奈

2001 年 3 月

目次

1 序論
1-1 研究の背景と目的
1-2 歯科用合金および熱処理

2 試料
2-1 試料名と分類
2-2 試料組成の評価
2-2-a ICP による定性分析
2-2-b 蛍光 X 線による定量分析

3 ビッカース硬度および熱処理
3-1 熱処理
3-2 ビッカース硬度

4 組織観察
4-1 金属顕微鏡による組織写真
4-2 SEM 写真および EDX による分析結果

5 溶出試験
5-1 試験方法
5-2 結果

6 考察
6-1 溶出試験と組織との関係

7 まとめ

8 参考文献

9 付録
9-1 溶出試験全データ

1 序論

1-1 研究の背景と目的

現在歯科において金、銀、パラジウム、ニッケル、コバルト等の合金が補綴修復物に適した用途に応じて使用されている。適用範囲は、口腔内の機能性に応じて分けられるが、比較的咬合力にあまり影響しない詰め物（インレー）、咬合力を必要とする被せ物（クラウン）や架橋（ブリッジ）、維持力が重要となってくる釣（クラスプ）、床（プレート）と呼ばれている人工歯まで力学特性の範囲は広い。

特に貴金属系合金は優れた材料的特長（安全性、機械的性質）から歯科材料としての依存度が高い。これまで、歯科材料として使われている金属元素の多くは生体にとってほぼ無害とされてきたが、しかし近年、金属によっては微量でもアレルギー性等、各種障害の発現することが報告されている。[1] これらアレルギーになりやすい金属として現在までにHg、Ni、Cr、Co、Cu、Sn、Au、Pt、Pd、Sb、Ag、Fe、Znなどが原因物質として報告されている。これらのイオン化した金属が、唾液や食渣などの環境条件によって体内のタンパク質と結合するため生理機能が阻害されると言われている。

歯科材料は口腔内に長期間にわたって装着されるため、歯科用金属材料が求められる諸条件として、生物学的、化学的、機械的（硬さ、引っ張り強度）、操作性（加工性、研磨しやすさ、溶解性）等のさまざまな要件がある。
このうち、生物学的要件と耐食性に代表される化学的要件は特に重要視されており、溶出試験、電気化学的試験、細胞毒性試験、埋植試験などの基礎的な各種シミュレーションや臨床での口腔内の調査などから、金属の変化および生体への影響についてさまざまな評価、検討が行われている。その結果口腔内に装着されている金属製の補綴修復物や矯正装置は、唾液や食渣などによって腐食性変化を生じ、微量ではあるがその金属成分を溶出することがわかってきた。[2] しかしながら合金の種類によっては、含有されている元素や含有量も異なることから、溶出する金属元素の種類や量も各合金によって多少の違いもでてくると推定される。また実際に使用される場合、用途に応じた熱処理をうけることになり、このこともまた溶出挙動に影響を与えるであろう。本研究では、これらの試験での系統的な評価が必要であると考え、代表的な市販品について各種熱処理の後ISO（1562）規格に準じて溶出試験を行った。熱処理による組織の変化については光学顕微鏡、SEM及びEDXによって評価し、これらより溶出特性の考察を行った。

1-2 歯科用合金および熱処理

歯科用貴金属合金は、大きく分けて金銀パラジウム合金、金合金、銀合金の 3 種類に分類される。その中でさらに金合金は、タイプⅠ～Ⅳに分類される。

市販されている鋳造用合金は、目的に応じた力学的性質を満たすために熱処理を行う。これによって鋳造用金合金は、用途に応じた耐力と伸びを有することが認められている。これらの鋳造用金合金は Ag、Cu、Pt、Pd などの添加による固溶強化や Au-Cu 規則-不規則格子の相変態による熱処理硬化により、優れた力学的性質をもつことから多様な目的の修復に利用されている。[6] 例えば、インレーには軟化処理したものが使用され、クラウンブリッジなどさらに強化された材料が必要な場合には、硬化処理した合金が使用される。鋳造用金銀パラジウム合金についても鋳造用金合金と同様な力学的性質を有している。

金銀パラジウム合金

これは銀の耐硫化性を改善するために Pd を 20%、Au を 12%以上添加した、Ag を主成分とし Cu なども含む合金である。JIS T-6106 歯科鋳造用金銀パラジウム合金に準じてつくられた合金で、主としてインレー用の第 1 種と暮クラスプ用の第 2 種がある。Pd を多量に含有する合金ほど耐硫化性は向上するが、Pd は融点が高く合金の液相点温度を引き上げ、鋳造の際の溶解に困難をきたすようになる。液相点温度を下げるためには Cd を数パーセント添加することが有効で、以前の合金には Cd が含有されていていたが、Cd の害が問題となった時点で Cd が添加されなくなり、それまで 10%であった Au 濃度が 12%に引き上げられている。[3]

金合金－時効硬化性鋳造用金合金

歯科用金合金の時効硬化は、面心正方晶 AuCu Ⅰ型規則格子または斜方晶Ⅱ型規則格子の生成が主な原因である。したがって、Au と Cu の原子比が化学量論的な組成に近い合金では時効硬化すると考えてさしつかえない。

時効硬化性合金は、非時効硬化性合金に比べて一般に Au 濃度が低くなっており、耐食性を強化するために Pt、Pd などが添加されている。時効硬化に対するこれらの成分の役割は明らかではないが、規則化過程において、例えば Au 原子と Cu 原子の会合を妨げるなどの影響を持つと考えられている。鋳造用金合金では凝固の際に生ずる偏析によって Pt は結晶粒内に多く分布し、Au、Ag などは粒界付近に分布して不均一な有芯組織になりやすい。最近の金合金では、Ir、Ru、Rh などの白金属元素の微量添加により結晶粒の微細化をはかることによって大きな偏析の発生を防ぐと同時に機械的性質についても改善している。

時効硬化性合金は 2 つの方法で分類されている。ひとつは Au 濃度によって 14 カラット金合金、16 カラット金合金、18 カラット金合金と 18 カラット金合金と金合金に白金を数パーセント含有した白金加金に分類する方法、他は JIS T 6116 に準じてつくられたタイプⅢ金合金、タイプⅣ金合金に分類する方法である。

2 試料

2-1 試料名と分類

本研究で使用した合金名とそれらが歯科合金のいずれに分岐されるかを表 2-1 に示した。今回の研究では、試料として金銀パラジウム合金を 4 種類、金合金を 6 種類選び、鋳造したままのもの、軟化処理したもの、硬化処理したものを作製した。

表 2-1 用いた試料とその分類

金合金	非時効硬化性鋳造用合金	タイプⅠ金合金	
		タイプⅡ金合金	
	時効硬化性鋳造用合金	タイプⅢ金合金	
		タイプⅣ金合金	ベネフィット G、プロトア-3、ベネフィットジャスティー、バイオマインゴールド
		中カラット金合金	スペイシーJ、ピージーエー55
	陶材焼付用合金		
金銀パラジウム合金	鋳造用金銀パラジウム合金		パラ Z12、ジーピー12、キャストウエル、キンパラ S12
	非鋳造用金銀パラジウム合金		
銀合金	鋳造用銀合金		

2-2 試料組成の評価

試料組成を ICP で定性分析、蛍光 X 線でオーダー分析し、メーカー表示と比較した。

2-2-a プラズマ発光分光分析装置（ICP）による定性分析

分析原理 [4)]

誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma; 以下 ICP と略す）は高周波誘導によって励起されたアルゴンプラズマである。ここでいうプラズマとは、自由に運動する原子、イオンおよび電子が共有していて、全体として電気的に中性を保っているような一部電離した気体のことをいう。

プラズマを発生させるためには、石英ガラス製のトーチと呼ばれる放電管に銅製の誘導コイルを巻きつけ、そのコイルに通常 27.12 MHz の電流を通し、誘導電場を発生させる。トーチ内にアルゴンガスを導入すると、アルゴン原子は誘導電場内で加速され、衝突を繰り返して電子とイオンに分かれる。単位時間当たりの電子の発生量が消滅量より多くなると、アルゴンプラズマが形成される。その後プラズマはイオンや電子の生成と消滅とがつり合った状態で維持される。ICP のプラズマ温度は 6000～8000 K といわれている。ネブライザーで霧状にした溶液試料を、アルゴンのキャリーガスでトーチの中心の管からプラズマ中に送り込むと、中心部の温度は周囲より低下して、ドーナツ状に穴があき、試料が効率よく導入される。原子は励起されて原子スペクトル線を発光するが、同時にその一部はイオン化する。ICP による光を分析するのが ICP 発光分析、イオンを計測するのが ICP 質量分析である。

ICP 定性の前処理

試料片をガスバーナーで加熱する
圧延機で薄く延ばす（はさみで切れるくらいまで）
はさみで細かく切ってビンに入れる
エタノールを入れて約 10 分超音波洗浄する
エタノールを回収して一回エタノールですすぐ
乾燥機で 30 分乾かした後、デシケータ内に 2～3 時間置いておく

金銀パラジウム合金

1-1

試料を約 0.5 g化学天秤で測る

3 回測った値が 0.00003 g 以上変わらないようにする

2-1

硝酸と水を 2 対 1 の割合にしたものをつくる

3-1

1-1 で測った試料に 2-1 でつくった硝酸液を 20 ml ずつ加える

（140～160℃　1 時間）

4-1

冷ました後、ろ過する

4-2

ろ液はメスフラスコに入れて分析

4-3

ろ紙に残ったものに王水を加えて（Au）を溶かす

5-1

4-3 のろ液をメスフラスコに入れて ICP で分析する

金合金

1-1

試料を約 0.5g 化学天秤で測る

3 回測った値が 0.00003 g 以上変わらないようにする

2-1

1-1 で測った試料に王水を 20 ml ずつ入れる

（140～160℃　1 時間）

2-2

2-1 で溶けなかったので王水をさらに 10 ml 加える

3-1

水を加えて王水に溶けていた銀を析出する

4-1

ろ過

5-1

ろ液は ICP で分析

5-2

ろ紙に残ったものにアンモニア水を加え、銀を溶かす

6-1

硝酸を加え塩化銀を沈殿させ、暗室で保存する。（24 時間）

7-1

ろ過器の重さを 3 回測ってガラスろ過する

8-1

ろ過器に残った塩化銀は乾燥機で乾燥した後、数時間後デシケータへ入れて数日後重さを測る

8-2

ろ液は 50 ml くらいまで濃縮し、100 ml のメスフラスコにメスアップして ICP で分析

このように前処理した溶液を ICP（セイコー　プラズマ発光分光分析装置 SPS770）で定性分析した結果を表 2-2 に示す。

2-2-b 蛍光 X 線による定量分析

原理[5)]

蛍光 X 線分析法の原理は、X 線管球より発生した一次 X 線を試料に照射し蛍光 X 線を発生させる。蛍光 X 線の強度は入射 X 線の強度に比例するので、X 線源は強力なものほどよい。また、入射 X 線の波長は試料の含まれる元素の励起波長より短い必要があるので、試料に応じて対陰極を選ぶ。一般に用いられているのは重元素で短い励起波長をもつタングステン（W）対陰極である。

発生した蛍光 X 線は、波長分散方式またはエネルギー分散方式により各元素の蛍光 X 線を選び出す。波長分散方式では、既知の面間隔 d をもつ分光結晶に蛍光 X 線を当てる。蛍光 X 線の波長λは入射角をθとするとブラッグ条件より

$$n\lambda=2d\ \sin\theta$$

で与えられるので、分光結晶を回転させることにより、いろいろな波長を分離することができる。この方法を波長分散方式という。分光結晶は平板型と湾曲型があるが、後者の方が反射強度が大きく、検出感度が高い。分光可能な波長範囲は分光結晶の面間隔 d に依存し、d が大きいほどその範囲は大きくなる。したがって、分析したい元素によって分光結晶を選択する必要がある。エネルギー分散方式では、試料から発生した蛍光 X 線を半導体検出器（SSD）で検出する。この SSD のエネルギー分解能はきわめて高いのでマルチチャンネル波高分析器により蛍光 X 線のエネルギーを分離する。この方法をエネルギー分散方式という。

試料作製

耐水研磨紙 180 番、220　400　800　1200　1500 で順に研磨し、バフで粒度 0.25 ㎛ まで鏡面研磨した試験片を作製する。作製した試料を蛍光 X 線（Rigaku 蛍光 X 線装置　RIX2000）で分析する。分析結果を表 2-2 に示す。

表 2-2　　試料組成

合金の種類	試料名	製造会社		Au(%)	Pd(%)	Pt(%)	Ag(%)	Cu(%)	Zn(%)
金銀パラジウム合金	パラZ12	山本貴金属地金	メーカー表示	12	20	−	50	16.5	
	GP12	山本貴金属地金	メーカー表示	12	20	−	56	10	
	キャストウエル	GC	メーカー表示	12	20	−	46	20	
			蛍光X線	12.2	19.9	−	47.1	20.1	0.9
			ICP	−	**	−	!!!!	!!!	***
	キンパラS12	石福金属興業	メーカー表示	12	20	−	51	14.5	◎
			蛍光X線	12.3	18.7	−	51.7	14.8	1.4
			ICP	−	**	−	!!!!	!!!	***
中カラット金合金	スペイシーJ	山本貴金属地金	メーカー表示	50	3.2	4.5	32.7	9	
			蛍光X線	47.7	3.1	5.2	35.3	8.1	0.4
	PGA55	石福金属興業	メーカー表示	55	3	1	19.9	17	◎
			蛍光X線	54.8	2.9	0.7	21.0	16.8	3.8
			ICP	*	***	*	**	!!!	***
高カラット金合金	ベネフィット　ジャスティー	山本貴金属地金	メーカー表示	68	−	7	16.2	8	
	プロトアー3	大信貿易	メーカー表示	68.5	4	3	12	10	
			蛍光X線	68.8	4.1	2.2	13.1	11.7	−
			ICP	*	***	**	**	*	***
	ベネフィットG	山本貴金属地金	メーカー表示	70	2	4.5	13.6	8.8	
			蛍光X線	69.4	2.0	4.5	14.9	9.3	0.9
	BIOマインゴールド	パナソニックヘレウスデンタル	メーカー表示	71	−	3.9	12.3	12.3	
			蛍光X線	69.4	−	4.3	13.3	12.7	0.4
			ICP	*	−	**	**	*	***

表 2-2 は今回の研究に用いた試料の合金の種類、製品名、製造会社、を示してあり、また各種類のメーカー表示含有量、蛍光 X 線（Rigaku 蛍光 X 線装置 RIX2000）での半定量結果、ICP（セイコー　プラズマ発光分光分析装置 SPS770）での定性結果を示す。

分析結果とメーカー表示は、ほぼ一致している。Zn はメーカー表示されていない場合が多いが、すべての合金で検出された。含有量は、少ないもので 0.4 wt%、多いもので 3.8 wt%である。

3 ビッカース硬度および熱処理

3-1 熱処理

1 回目はそれぞれ合金のメーカー指示に従った熱処理条件である。1 回目の条件でメーカー表示の硬度が得られなかった場合 2、3 回目と条件を変えてメーカー表示の硬さに近づけた。

パラゼット 12、GP12
（１回目）軟化：750℃で 15 分間保持その後水中急冷
硬化：450℃から 200℃付近まで約 30 分かけて炉冷後、室温にて放冷

キンパラ S12
（１回目）軟化：750℃で 15 分間保持その後水中急冷
硬化：350℃で 20 分間保持その大気放冷

キャストウエル
（１回目）軟化：700℃で 15 分保持その後水中急冷
硬化：400℃で 20 分間保持その後大気放冷

スペイシーJ
（１回目）軟化：750℃で 15 分間保持その後水中急冷
硬化：450℃から 250℃まで約 30 分かけて炉冷後、室温にて放冷

ピージーエ 55
（1 回目）軟化：750℃で 10 分間保持その後急冷
硬化：400℃で 20 分間保持その後大気放冷
（2 回目）軟化：750℃で 15 分間保持その後急冷
硬化：400℃で 20 分間保持その後大気放冷
（3 回目）軟化：　　2 回目と同じ
硬化：軟化処理後、450～250℃まで 30 分かけて炉冷後大気放冷

ベネフィット　ジャスティー
（１回目）軟化：750℃で 15 分間保持その後水中急冷
硬化：450℃から 250℃まで約 30 分かけて炉冷後、室温にて放冷
（２回目）軟化：750℃で 20 分間保持その後水中急冷
硬化：　　１回目と同じ

プロトア-3
（１回目）軟化：700℃で 10 分間保持その後急冷

硬化：400℃で 15 分間保持その後大気放冷
（２回目）軟化：700℃で 15 分間保持その後急冷
硬化：400℃で 15 分間保持その後大気放冷
（３回目）軟化：　　２回目と同じ
硬化：軟化処理後 450～250℃まで 30 分かけて炉冷後大気放冷

ベネフィット G
（１回目）軟化：750℃で 15 分間保持その後水中急冷
硬化：450℃から 250℃まで約 30 分かけて炉冷後、室温にて放冷

バイオマインゴールド
（１回目）軟化：750℃で 5 分間保持その後急冷
硬化：350℃で 15 分間保持その後急冷
（２回目）軟化：750℃で 10 分間保持その後大気放冷
硬化：350℃で 15 分間保持その後急冷
（３回目）軟化：　　2 回目と同じ
硬化：軟化処理後 450～250℃まで 30 分かけて炉冷後大気放冷

3-2 ビッカース硬度

熱処理した試料を樹脂に埋め込んで表面研磨したものをビッカース硬度計（島津微小硬度計）を使用し、荷重 0.3 kgf、17 秒で任意の 12 ヶ所の測定を行いその平均値を求めた。測定結果を表 3-2 に示す。

表 3-2　　ビッカース硬度

		メーカー表示	1回目	2回目	3回目
パラゼット12	鋳造	208	182	−	−
	軟化	155	161	−	−
	硬化	268	278	−	−
ジーピー12	鋳造	190	182	−	−
	軟化	142	140	−	−
	硬化	242	266	−	−
キャストウエル	鋳造	−	189	−	−
	軟化	146	163	−	−
	硬化	280	269	−	−
キンパラS12	鋳造	−	189	−	−
	軟化	155	168	−	−
	硬化	270	292	−	−
スペイシーJ	鋳造	240	240	−	−
	軟化	170	154	−	−
	硬化	285	256	−	−
ビージーエー55	鋳造	240	263	266	−
	軟化	165	203	186	−
	硬化	245	243	247	270
ベネフィット ジャスティー	鋳造	250	235	−	−
	軟化	167	174	−	−
	硬化	278	233	268	
プロトア-3	鋳造	270	273	273	−
	軟化	−	176	166	−
	硬化	270	261	266	275
ベネフィットG	鋳造	245	223	−	−
	軟化	175	156	−	−
	硬化	290	233	−	−
バイオ　マイン ゴールド	鋳造	−	245	251	−
	軟化	160	165	161	−
	硬化	250	248	248	267

4 組織観察

4-1 金属顕微鏡による組織写真

10 種類の合金をそれぞれ鋳造、軟化、硬化したものの組織写真を光学顕微鏡で撮影した。そのための前処理として金銀パラジウム合金は、塩化第二鉄２％の溶液でエッチングし、金合金は、王水でエッチングした。

図 4-1-1～4-1-4 は、金銀パラジウム合金の組織写真である。組織は、丸みを帯びた灰色の部分（灰色部分）と輪郭の明瞭な不定形の白色粒（白色粒）を含むマトリックスとからなっている。

パラゼット 12（図 4-1-1）

熱処理をすることによってマトリックスが黒い微粒子で囲まれる。軟化するとマトリックスの面積が大きくなり硬化すると少なくなっている。白色粒は、大きいがマトリックス内で均等に分散している。熱処理をしても白色粒に大きな変化はなく、マトリックス内にとどまっている。

GP12（図 4-1-2）

熱処理をすることによってマトリックスが黒い微粒子で囲まれる。鋳造したままでは白色粒は、数は少ないが大きな塊になってマトリックス内にある。軟化での白色粒は、大きな塊に加え小さくなったものも一緒に全面に分散して、数は、明らかに多くなっている。硬化では明らかに白色粒の数が減っており、鋳造よりも粒の大きさが小さくなっている。またマトリックスを囲む黒い微粒子がさらに厚くなっている。

キャストウエル（図 4-1-3）

他の金銀パラジウム合金に比べて炭色部分が微細化していて樹枝状晶の形になっている。白色粒は、小さくマトリックス内で均等に分散している。熱処理をしても白色粒に大きな変化はなく、マトリックス内にとどまっている。軟化では黒い微粒子が炭色部分の方に集まるが、硬化では再びマトリックス内に分散してしまう。

キンパラ S12（図 4-1-4）

軟化すると炭色部分のしめる割合が大きくなり、鋳造ではマトリックス内にあった白色粒が全面に分散される。また鋳造に比べて粒の大きさが増し、数が多くなっている。硬化では炭色部分が微細化される。白色粒はわずかにマトリックス内に戻ったようにみえるが大きな変化は見られない。

スペイシーJ（図 4-1-5）

熱処理をすることによって粒が粗大化している。

ピージーエー55（図 4-1-6）

鋳造では粒界に黒い粒子が凝縮して詰まっている。軟化するとその黒い粒子が分散し始めるが、粒子は大きく完全に分散していない。硬化すると黒い粒子が微細化してほぼ全面に分散する。また微細化された黒い粒子は、タイプ４の金合金の組織に見られる六角形の粒を縁取った状態になる。

ジャスティー（図 4-1-7）

均一な等軸晶からなる組織である。硬化では粒界付近が強く腐食されている。

プロトアー3（図 4-1-8）

鋳造状態では、粒内に微細な粒状のものが形成され黒っぽく見えている。熱処理によって粒が著しく粗大化し、粒界組織が著しく変化している。

ベネフィット G（図 4-1-9）

均一な等軸晶からなる組織である。熱処理することによって試料表面には全面にわたって“さざ波状”の凹凸がみられる。熱処理すると粒界付近が強く腐食される。

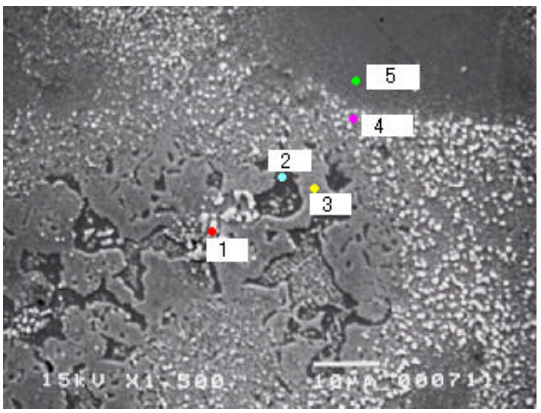
バイオマインゴールド（図 4-1-10）

均一な等軸晶からなる組織である。軟化状態では、黒い粒子が全面に分散している。

4-2 SEM 写真および EDX による分析結果

光学顕微鏡による組織写真から熱処理をすることによって白色粒の数や大きさが変化している。このことから白色粒の変化が溶出量（５で述べる）に影響しているのではないかと考え、EDX で白色粒の組成を分析した。

パラゼット 12　（軟化）



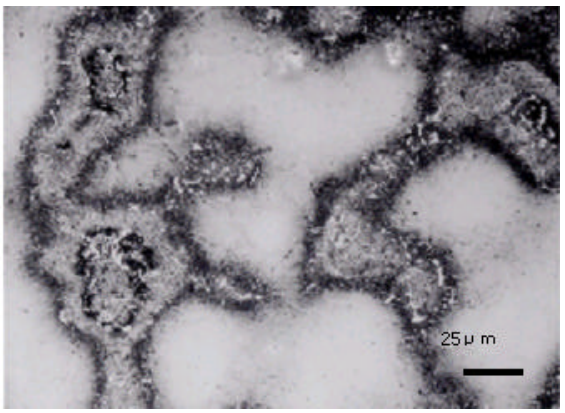


図 4-2-1
パラゼット 12 を軟化処理した試料で右の光学顕微鏡写真をさらに拡大したものが左の SEM 写真

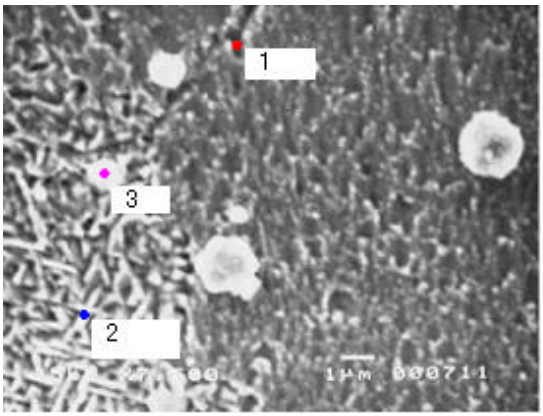
表 4-2-1
上の SEM 写真で示される各点の点分析結果（単位：%）

element%	Cu	Zn	Pd	Ag	Au
1	3.8	0.1	0.0	91.4	4.7
2	35.5	1.0	28.4	19.9	15.2
3	8.9	0.3	9.2	61.7	20.0
4	12.7	2.4	19.2	53.3	12.5
5	12.4	0.0	22.2	52.8	12.6

これらのデータは、パラ Z 軟化の SEM 写真と EDX による分析結果で、SEM 写真は右に示した組織写真をさらに拡大したものである。

5 の点は、灰色粒で 4 は右写真のマトリックスを囲む黒い微粒子にあたる。EDX の分析結果より 4、5 は比較的 Cu の濃度が高いことがわかった。3 はマトリックスにあたり、2 はマトリックスの中にある白色粒で EDX の分析結果より白色粒はマトリックスよりも著しく Cu に富むが、Ag の濃度は低いことがわかる。

1 もまたマトリックスの中にある粒子で EDX の分析結果より銀の析出物であることがわかった。Au は全面にわたり均一に分布している。



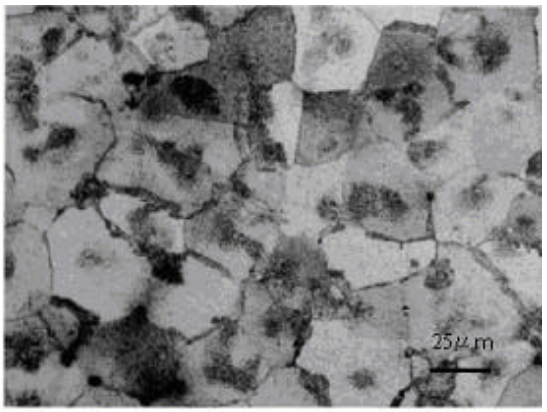


図 4-2-2

ベネフィットジャスティーを硬化処理した試料で右の光学顕微鏡写真をさらに拡大したものが左の SEM 写真

表 4-2-2

上の SEM 写真で示される各点の点分析結果（単位：%）

element%	Cu	Zn	Ag	Pt	Au
1	8.4	0.0	15.3	6.9	69.5
2	8.2	2.4	12.6	14.0	62.7
3	3.8	0.6	57.1	6.6	31.9

これらのデータは、ジャスティー硬化の SEM 写真と EDX による分析結果で、SEM 写真は右に示した組織写真をさらに拡大したもので、1 は 2 に比べて Zn と Pt の濃度が高いが、大きな組成の違いは見られない。また 3 の点は Ag の濃度が高い。

5 溶出試験

5-1 試験方法（IS01562 規格に準じている）

試験片の作製

溶出試験片に用いる試験片は、製造業者が指定する方法で約 34×13×1.5 ㎜^{3} の試験片を 3 個製作し、2 の熱処理を行ったものを使用する。熱処理を行った試験片の酸化膜を取り除くために、銀合金は、30%希硫酸で金合金は、30%希塩酸でそれぞれ 10 分間超音波洗浄し、その後蒸留水で 5 分間、超音波洗浄して酸化膜を取り除いた。試験片のすべての面を少なくとも 0.1 ㎜除去し、180 番 400 番、800 番の耐水研磨紙で研磨し、最終的に 1200 番の耐水研磨紙で研磨仕上げする。耐水研磨紙は、試験片を作製する金属材料の種類ごとに専用のものを使用する。

溶液の調製

試験ごとに新しい乳酸 0.1 mol/l(0.9%)と塩化ナトリウム 0.1 mol/l(0.58%)を含む水溶液を調整する。

5.005 g の乳酸（約 90%）を約 150 ml の水に溶解し、2.925 g の塩化ナトリウムを加え、500 ml になるまで水を加える。その溶液を pH 計（METTLER DELTA 345）で測定し、pH 値が 2.2～2.4 の範囲の溶液を使う。

溶出試験

各試験片の表面積を、四捨五入して 0.1 ㎠の位で測定する。試験片をエタノール中で 2 分間、超音波洗浄し、蒸留水ですすぎ、各試験片を個別の試験管中に置く。試験管を完全に覆うのに必要な量（約 10 ml）の試験液を加える。蒸発を防ぐために容器に蓋をする。ウォーターバス（東洋製作所　ウォーターバス　LS-180）の温度を 37±1℃に保ち、7±0.1 日間全浸漬する。

各合金の溶出試験後の溶液を ICP で定性分析し、原子吸光計（日立　偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 Z-8200）で濃度を測定する。検出値は、μg/㎠ の単位で表す。

5-2 結果

溶出試験のデータを表に示す。10 種類の試料につき鋳造、軟化、硬化とそれぞれ 3 片ずつ計 90 片の試験片について試験を行った。試験結果を表 5-1 に示す。しかし実験データにはばらつきが生じたため 3 片のうち大きく数値がかけ離れたものについては削除した。水色の塗りつぶしは、溶出量が多いことを示す。鋳造片に比べ軟化、硬化片は、Cu、Zn の溶出量が多い。また Cu の溶出量が多い試験片は Zn も多くなっている。Ag の溶出量は、すべての合金においてほぼ一定であった。

また何も削除していないデータは、付録の表 9-1 で示す。

表 5-1　　溶出データ　　（単位　μg/cm²）

		Cu	Ag	Zn
パラゼット12	鋳造	2.33	0.31	0.09
	軟化	11.19	0.28	0.56
	硬化	12.66	0.34	0.65
ジービー12	鋳造	61.35	0.28	5.62
	軟化	119.72	0.38	7.88
	硬化	46.74	0.36	3.42
キャストウエル	鋳造	2.40	0.07	0.77
	軟化	24.61	0.18	3.04
	硬化	57.90	0.14	3.43
キンパラS12	鋳造	6.96	0.02	1.04
	軟化	44.21	0.03	14.12
	硬化	33.95	0.13	25.90
スペイシーJ	鋳造	2.13	0.29	1.16
	軟化	8.97	0.28	1.74
	硬化	10.00	0.38	1.84
ビージーエー55	鋳造	3.96	0.06	7.63
	軟化	16.22	0.21	44.75
	硬化	15.39	0.13	1.56
ベネフィット ジャスティー	鋳造	1.12	0.28	0.26
	軟化	40.93	0.26	7.81
	硬化	32.45	0.46	3.66
プロトア-3	鋳造	3.85	0.13	15.87
	軟化	277.57	0.14	145.11
	硬化	62.50	0.18	6.87
ベネフィットG	鋳造	1.34	0.28	0.44
	軟化	17.10	0.27	2.28
	硬化	11.62	0.40	2.31
バイオ　マイン ゴールド	鋳造	6.15	0.14	1.67
	軟化	4.51	0.17	4.51
	硬化	16.32	0.16	7.46

Cu の溶出量を図 5-a に示す。図から以下の結果が読みとれる。

1.ほとんどの合金は熱処理することによって Cu の溶出量が多くなっている。
2.GP はパラ Z よりも Cu の含有量が低いにもかかわらず溶出量が多い。
3.P-3 は熱処理することによって溶出量が異常に多くなっている。

Zn の溶出量を図 5-b に示す。以下の点が注目される。

1.Zn の溶出量は Cu の溶出量と相関がある。
2.スペイシーと PGA は同じ中カラット金合金で含有量はスペイシーが 0.4%（蛍光 X 線）PGA が 3.8%で Zn の溶出量は合金の含有量に影響していると思われる。

Ag の溶出量を図 5-c に示す。以下のことが読みとれる。

1.Ag の溶出量は Cu、Zn に比べて１桁以上少ない

2.Ag の溶出量は、すべての合金の種類および熱処理によって影響を受けない。

6 考察

6-1 溶出試験と組織との関係

金銀パラジウム合金

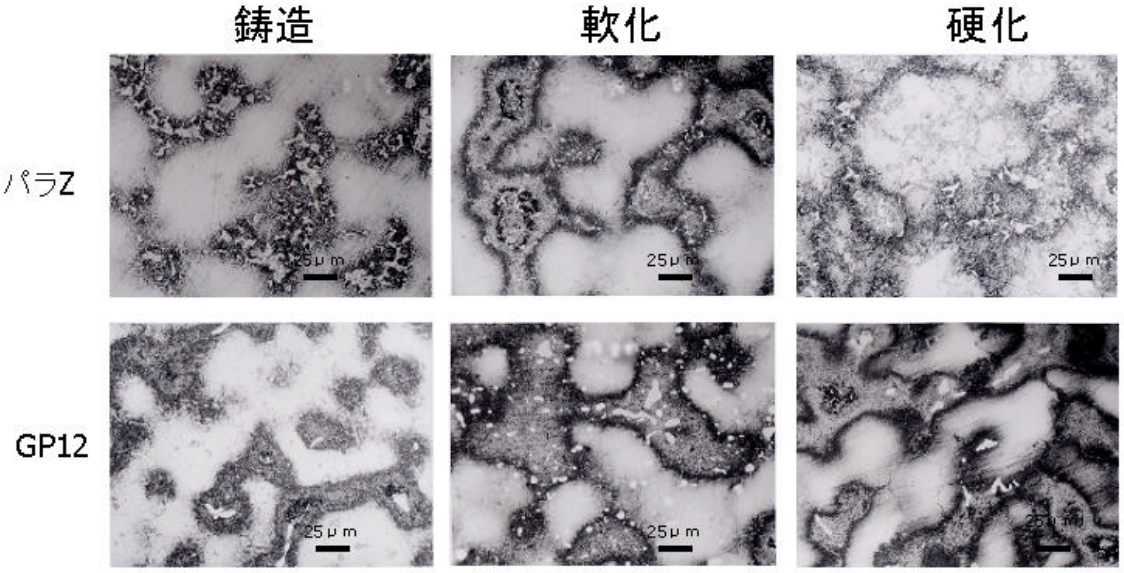


図 6-1-1

図は、光学顕微鏡（400 倍）で撮った組織写真。熱処理することによってマトリックスが黒い微粒子で囲まれる。パラ Z は白色粒がマトリックスの中にあるが GP は全面に分散している。またパラ Z は熱処理によって白色粒の大きさおよび密度に著しい変化がみられない。一方 GP の白色粒は熱処理をすることによってより多く確認できる。

金銀パラジウム合金において溶出量の多い合金は、白色粒が増えている。このことから EDX で白色粒の組成分析を行った結果、白色粒は Cu の濃度が高く、Ag の濃度が低い粒であることが分かった。したがって Cu の溶出量は白色粒の増加に影響するのではないかと考える。Cu の含有量を昇順に並べたグラフを 5-ｄに示す。図 5-ｄから Cu の溶出量は、Cu の含有量に依存していないことが言える。

金合金

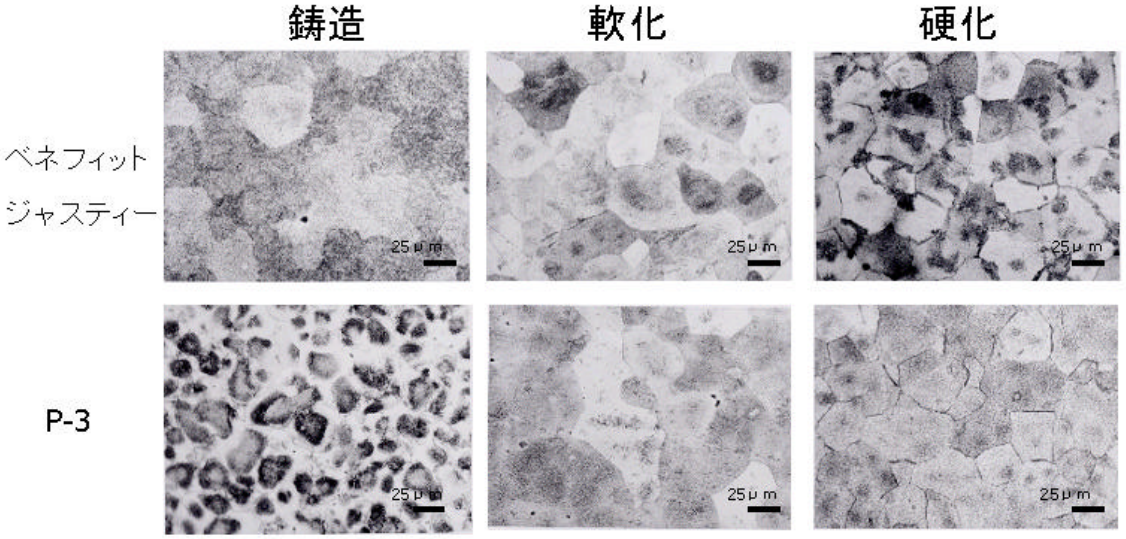


図 6-1-2

ジャスティーは、熱処理による組織の変化は見られないが、硬化時は粒界付近がくっきりしている。結晶粒は軟化では粗大化し硬化では微細化している。硬さは、鋳造では HV235 軟化では、HV174 硬化では、HV268 である。溶出量が多かったプロトア-3 は、ジャスティーに比べ熱処理によって粒界組織が著しく変化している。鋳造状態では、粒内に微細な粒状のものが生成され黒っぽく見えている。硬さは、鋳造で HV273、軟化で HV166、硬化では HV275 である。

金合金の場合、熱処理による組織の変化が溶出量に影響しているように考えられる。プロトア-3 は熱処理することによって結晶粒が粗大化し、鋳造状態では粒の形が丸みを帯びていたものが軟化状態ではいびつな六角形になっている。また鋳造したままの状態では、粒内に微細な粒状のものが生成され黒っぽく見えているが熱処理をすると消えている。

7 まとめ

10 種類の歯科用貴金属合金の溶出挙動を調べることを目的として、ISO1562 に準じた溶出試験と、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による組織観察、さらにエネルギー分散型 X 線分光解析を行って以下の結果を得た。

1）Ag の溶出量はすべての合金で小さく 0.5 μg/cm³ 以下であった。

2）Cu および Zn の溶出量は熱処理によって大きく影響をうけた。全体として、鋳造したままの試料の溶出量は小さい。

3）GP12（金銀パラジウム合金）とプロトア 3（金合金）の Cu および Zn の溶出量が多かった。特に後者の溶出量は異常に高かった。

4）金銀パラジウム合金の場合、熱処理によって Cu を多く含む白色粒が増加する。これが溶出量の増加の原因と考えられる。なお、この合金系では Cu 溶出量は、Cu の含有量に依存していない。

5）プロトア 3 の場合、熱処理による粒径および粒形状の大きな変化が溶出量に影響したものと考えられる。

8 参考文献

(1) 浜野英也、井上昌幸：歯科医療における金属、井上昌幸、中山秀夫編、歯科と金属アレルギー、76～85、デンタルダイヤモンド、東京、1993

吉成正雄、金子節、住井俊夫：歯科用合金からの金属元素の溶出に及ぼす電位の影響、歯科材料・器機、Vol.11 No.3 515-526. 1992

(2) 井上昌幸、松村光明：補綴用金属材料の臨床的評価、歯科ジャーナル、27：519-529、1988.

(3) 監修神澤康夫　発行人永松英一　歯科用金属材料組織写真集　発行所永末書店　1978　第１刷

(4) ICP　大角泰章　前鹿児島大学教養部教授　工博

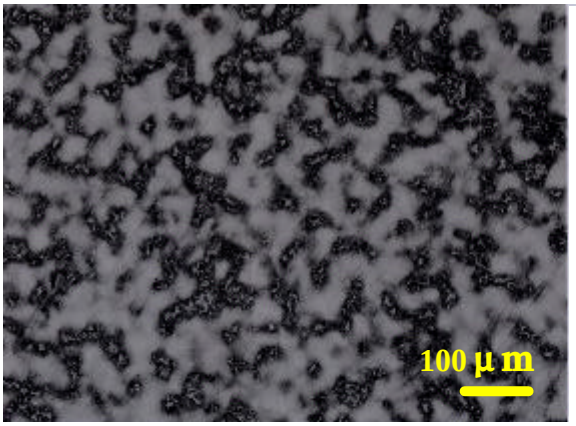
(5) 編著者　庄野利之　脇田久伸　発行者萩原町子　入門機器分析化学　発行所三京出版（株）　1993.

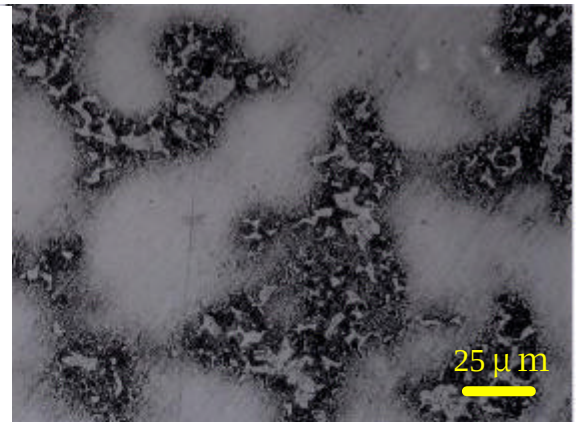
(6) American society for metals: Metal Handbook, 8th ed., Vol.2, American society for metals, Ohio, 1997.

10 謝辞

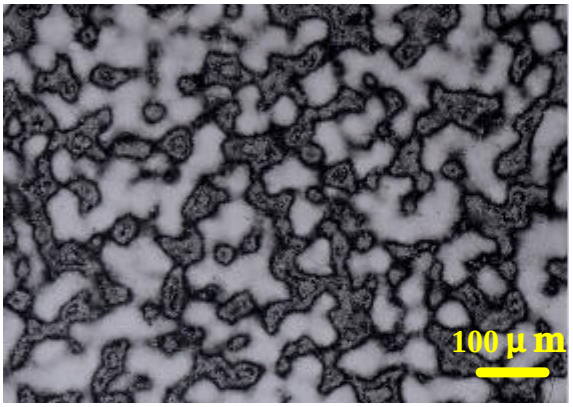
本研究を行うにあたり、試料の提供および御指導を頂いた山本貴金属地金（株）の安楽常務と研究開発センターの皆様ならびに谷脇教授に心よりお礼を申し上げます。

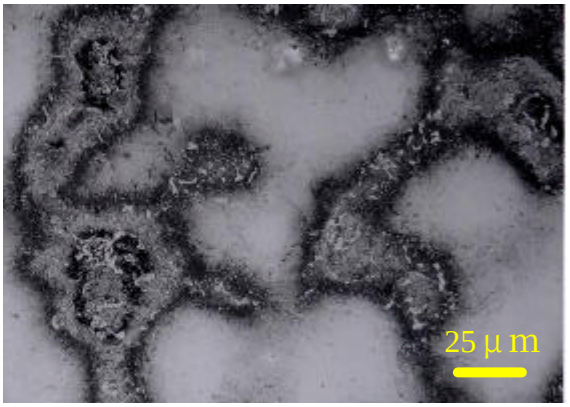
鋳造



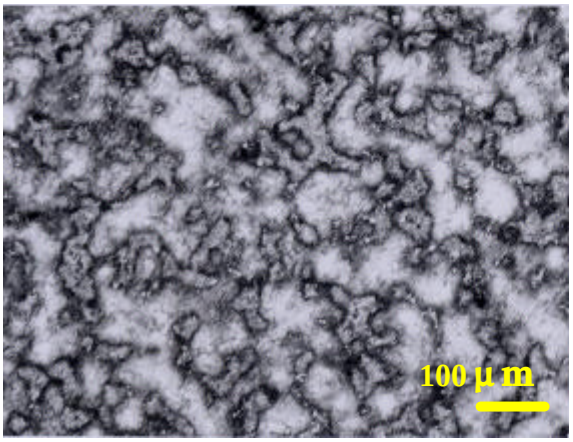


軟化





硬化



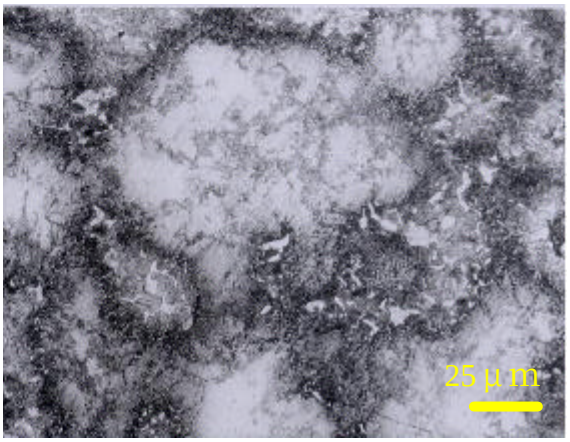
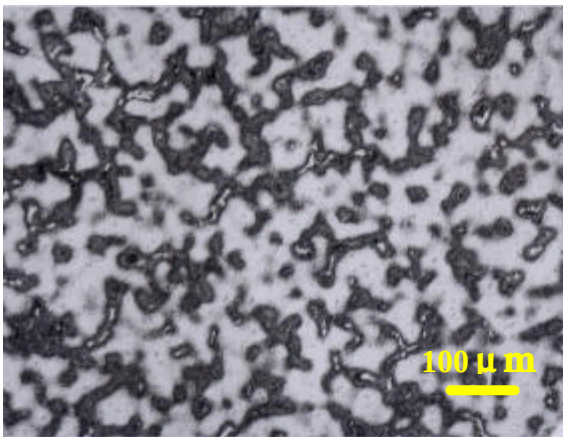
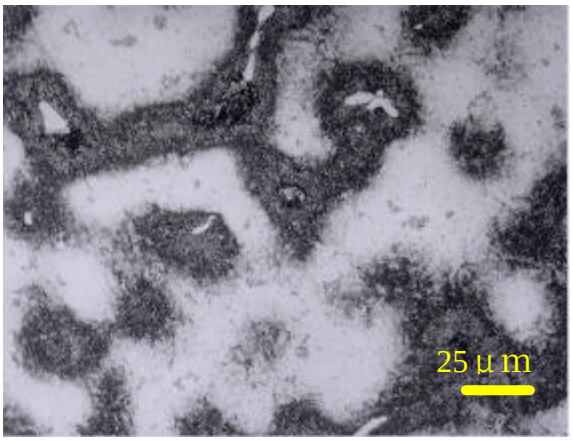


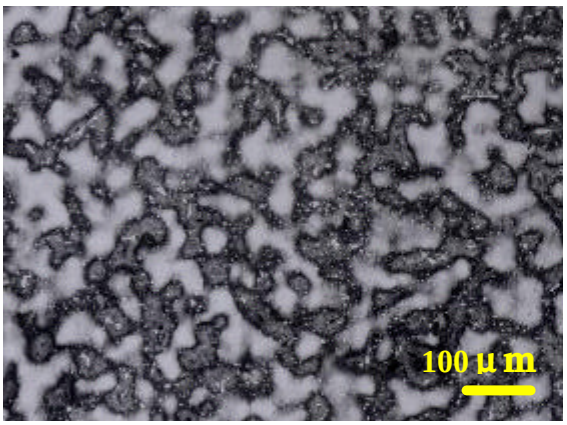
図4-1-1　パラ 7.12

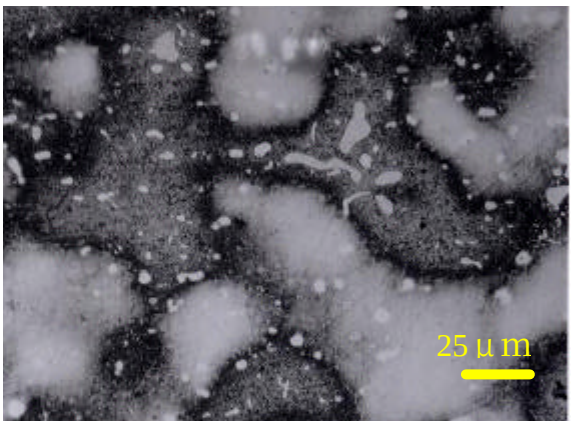
鋳造



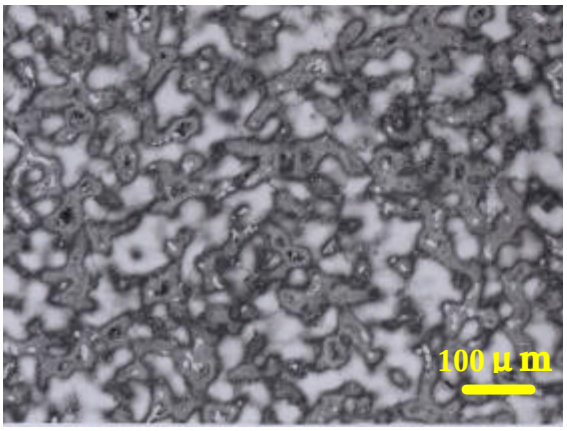


軟化





硬化



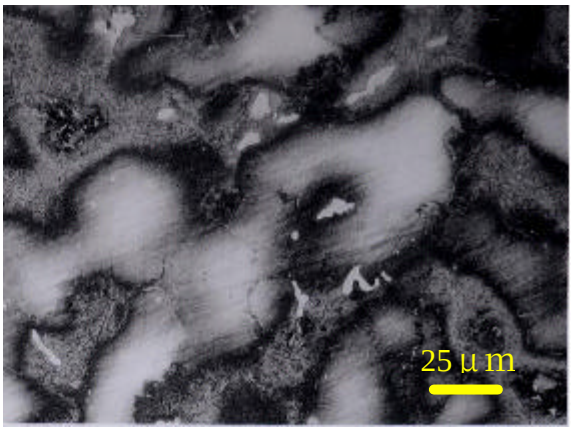
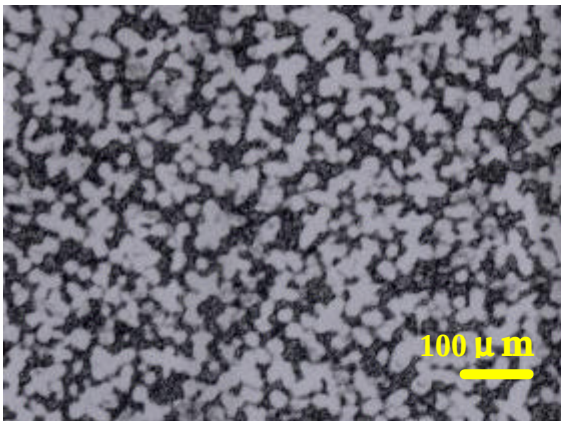
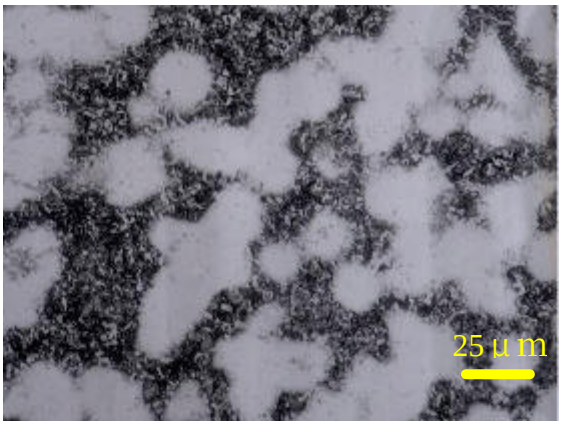


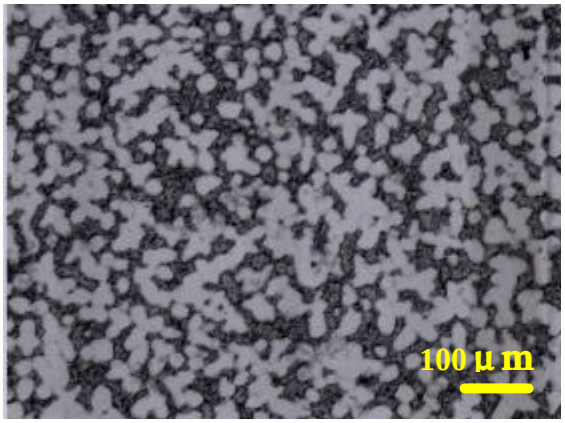
図4-1-2　GP12

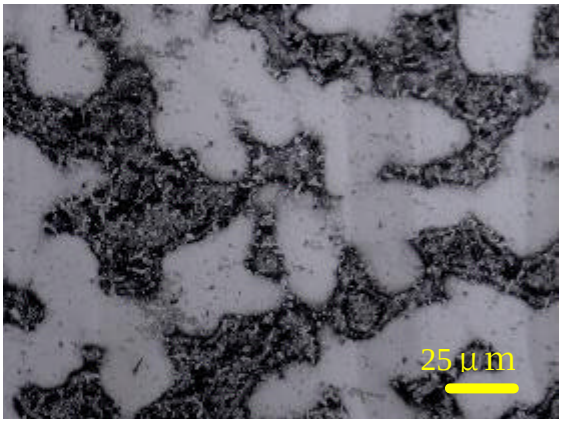
鋳造



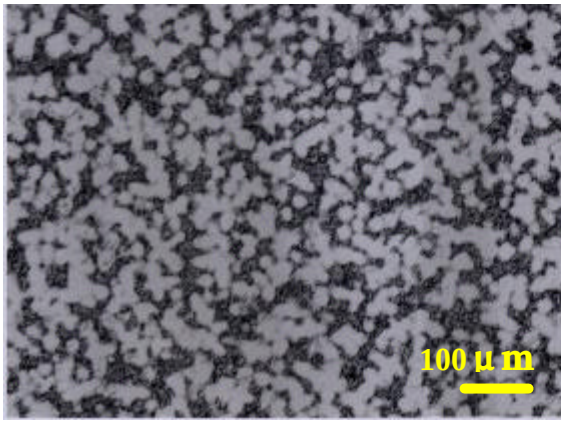


軟化





硬化



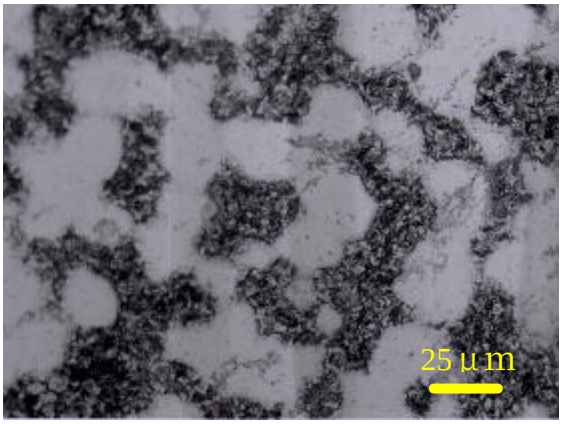
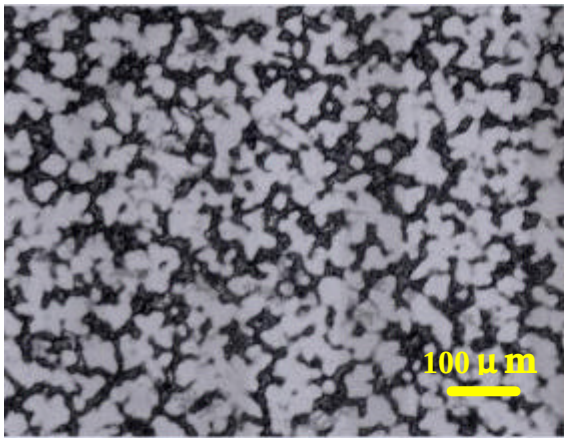
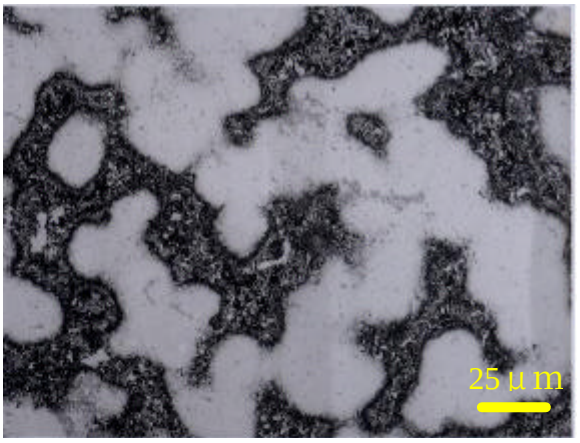


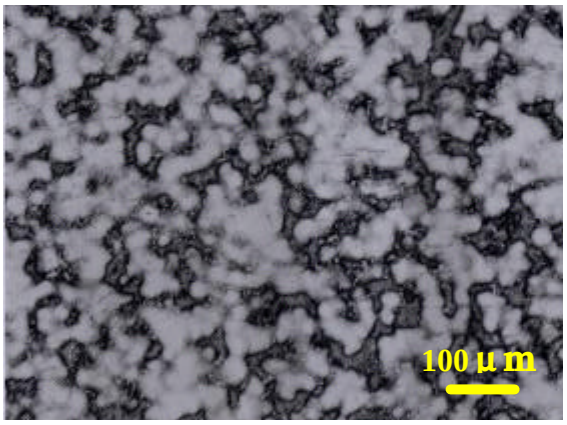
図4-1-3　キャスト　ウエル

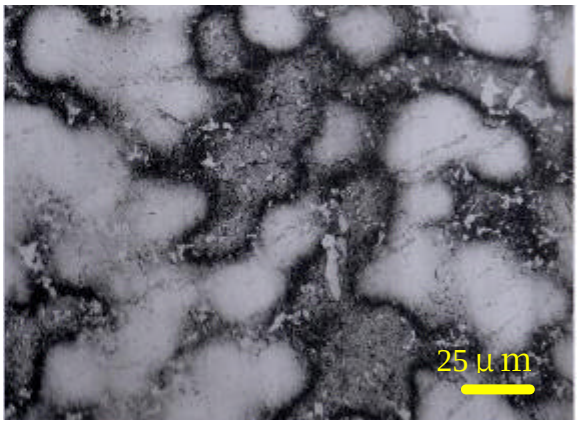
鋳造



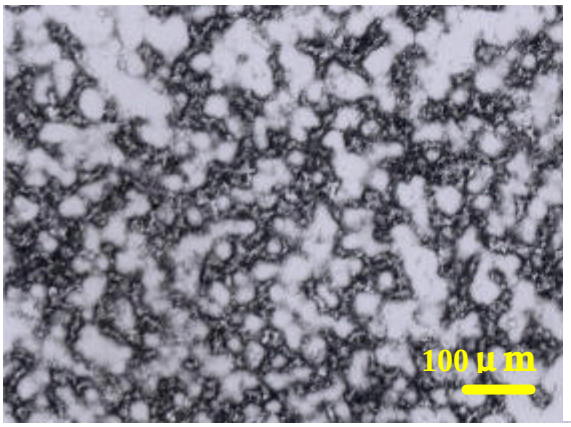


軟化





硬化



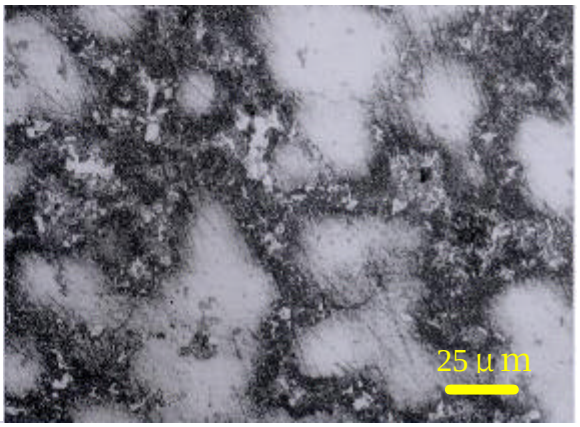
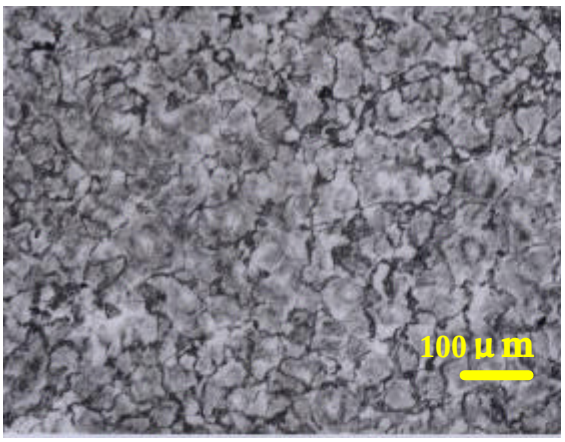
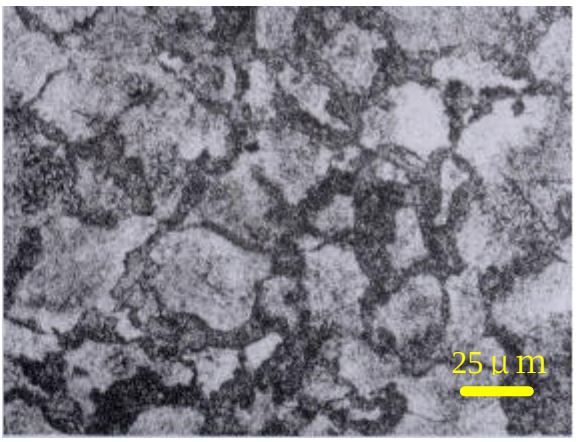


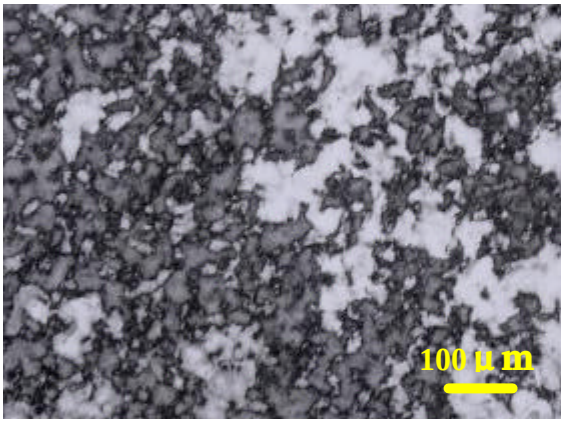
図4-1-4　キンパラS12

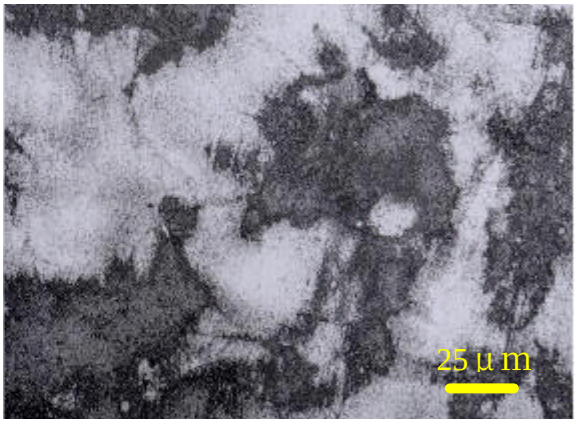
鋳造



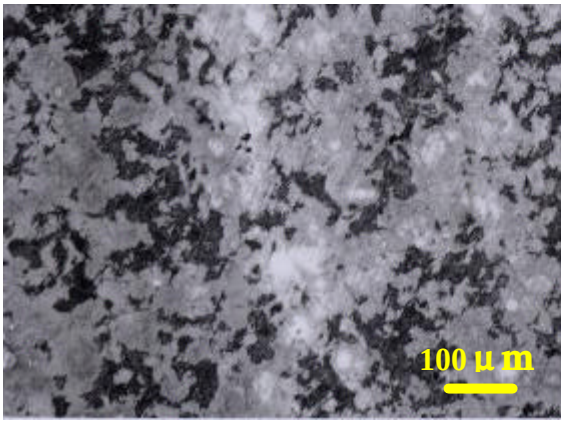


軟化





硬化



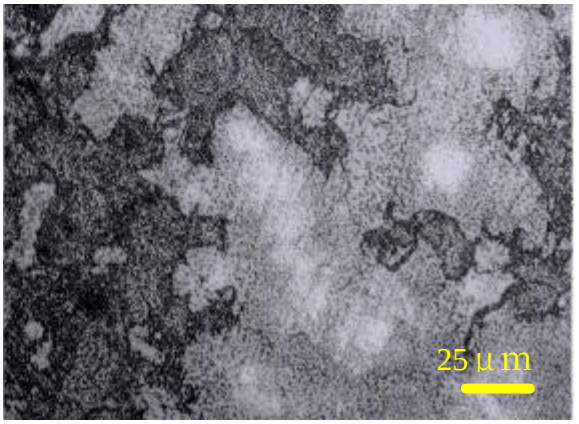
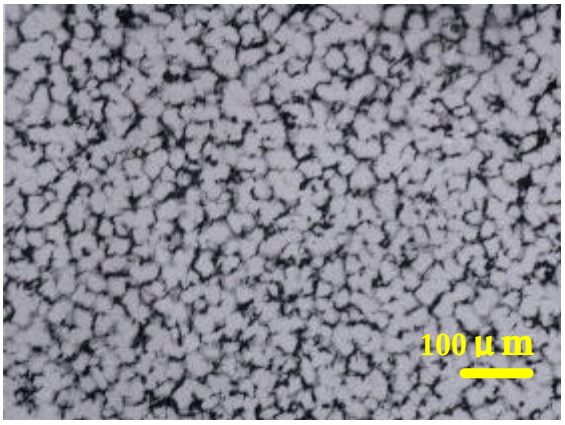
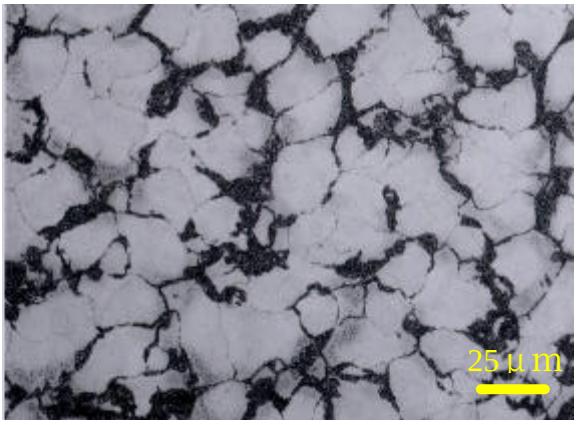


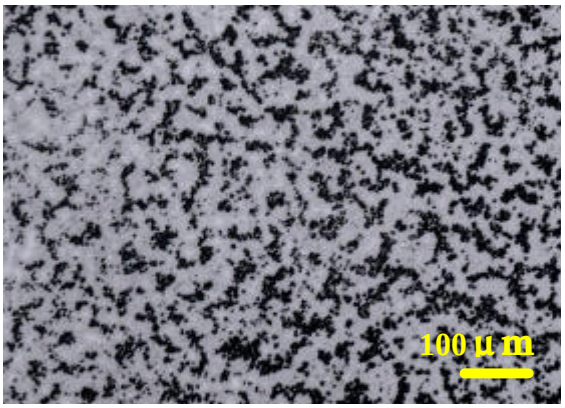
図4-1-5　スペイシー

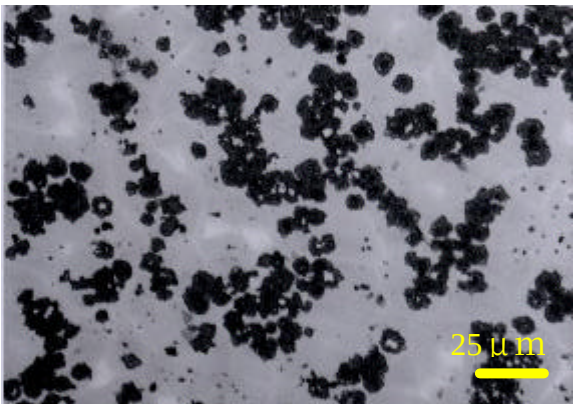
鋳造



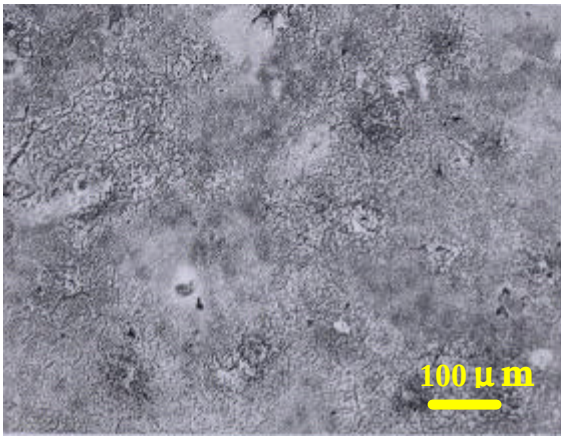


軟化





硬化



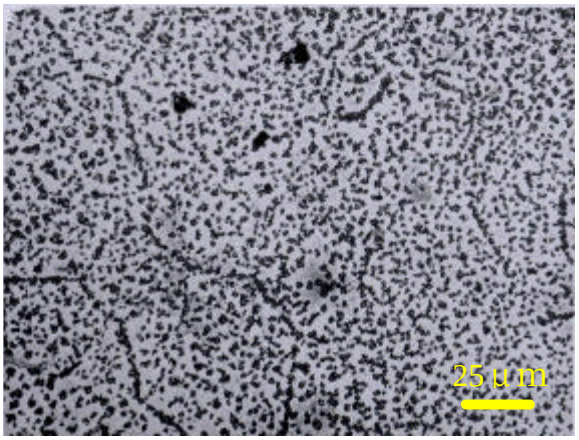


図4-1-6　ピージーエー55

鋳造

軟化

硬化

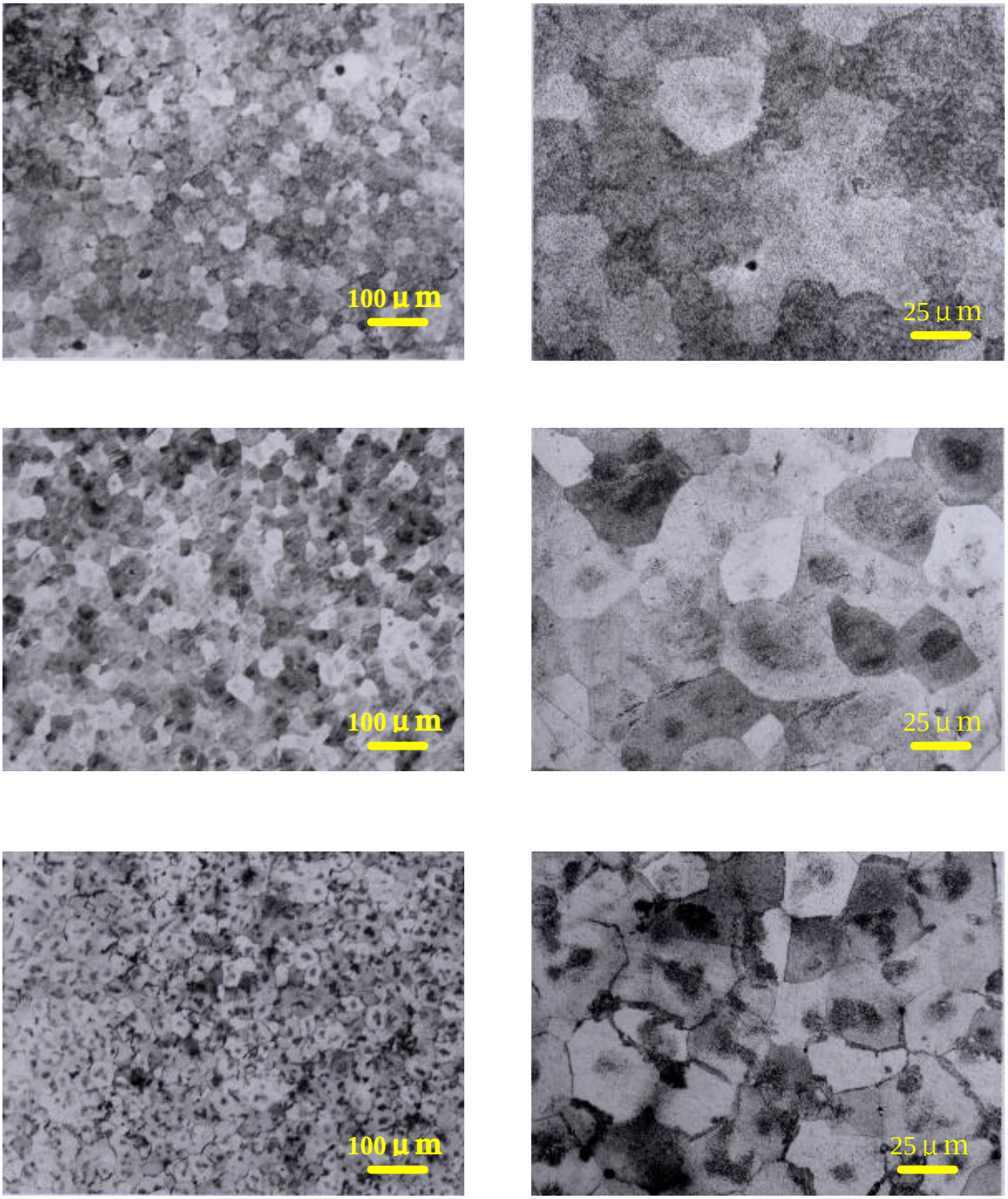
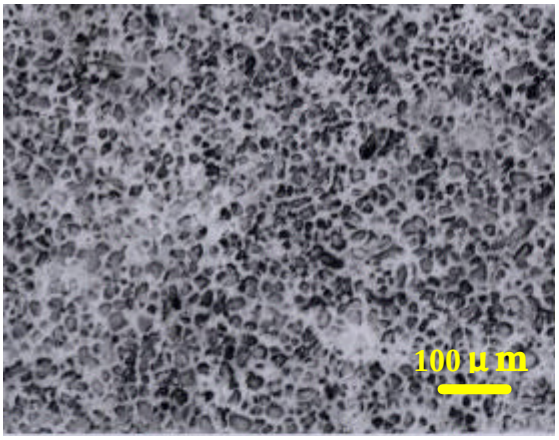
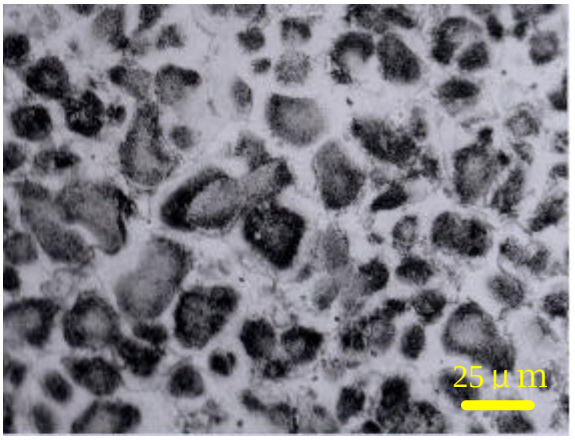


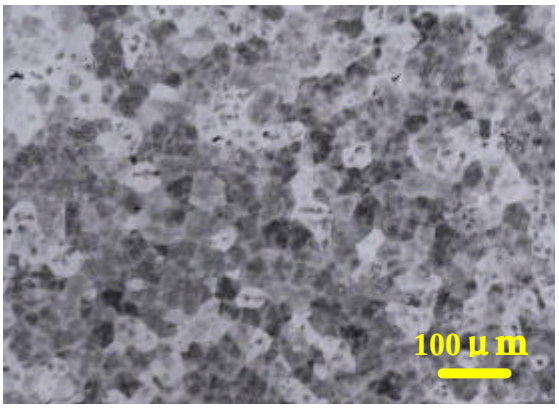
図4-1-7　ベネフィット　ジャスティー

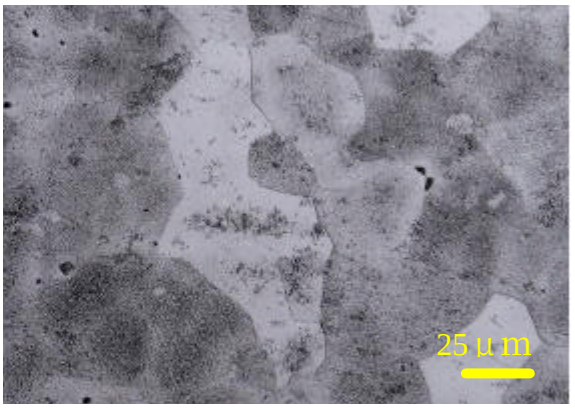
鋳造



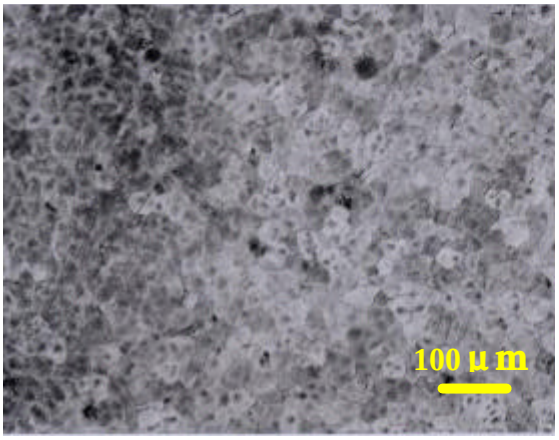


軟化





硬化



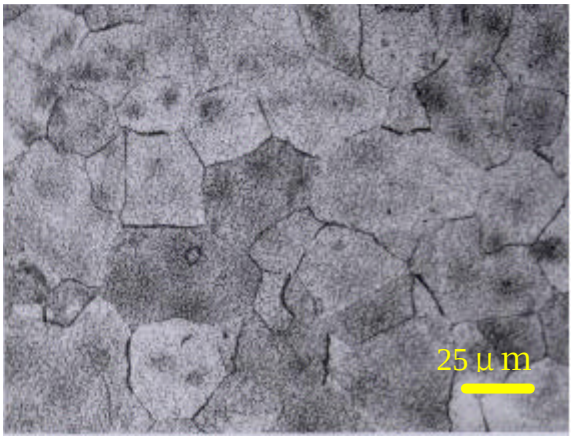
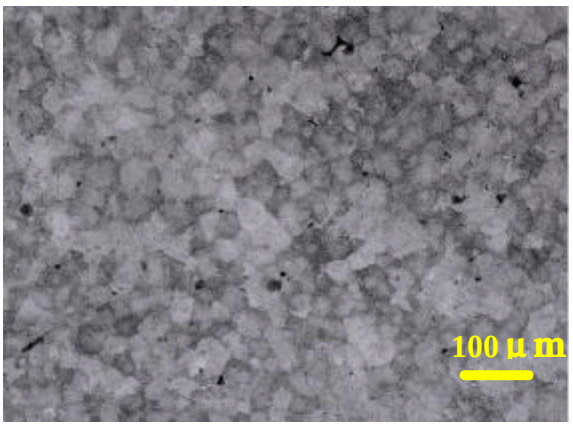
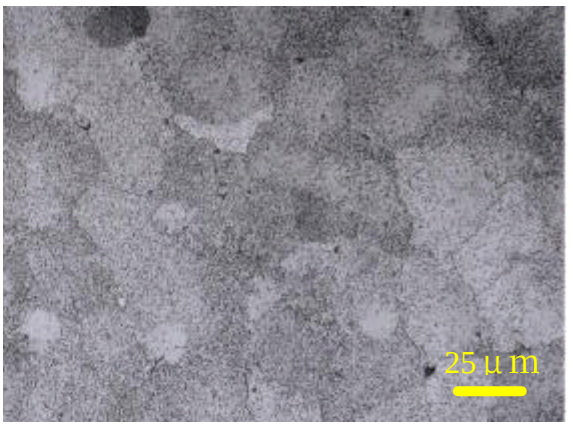


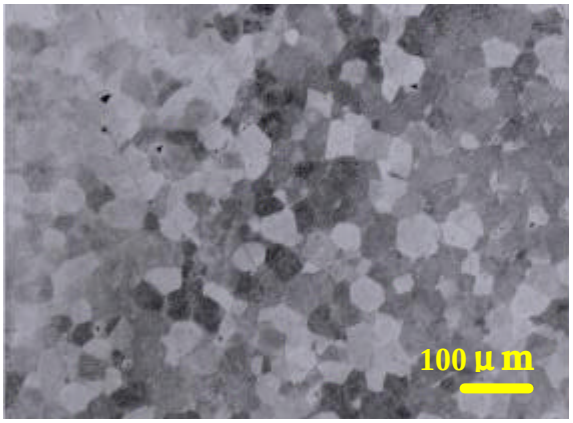
図4-1-8　プロトア-3

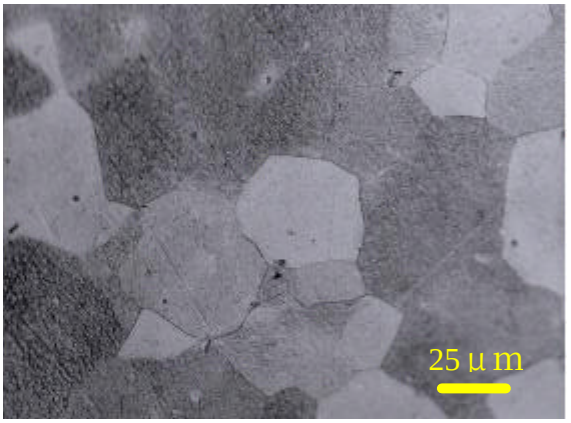
鋳造



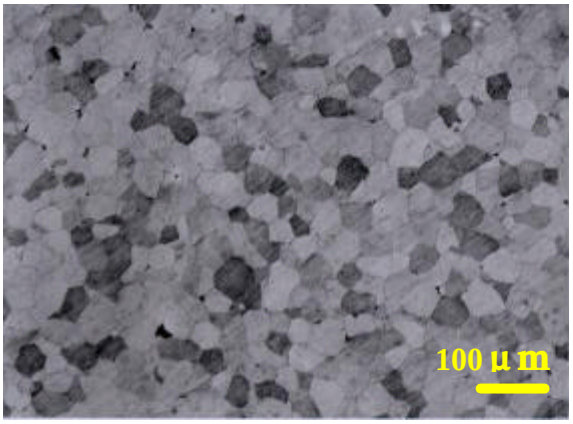


軟化





硬化



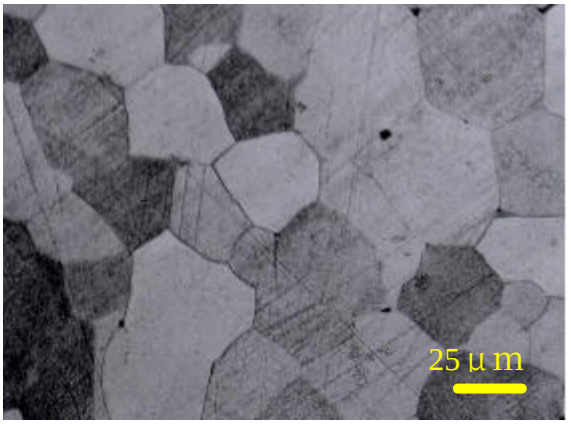


図4-1-9　ベネフィット　G

鋳造

軟化

硬化

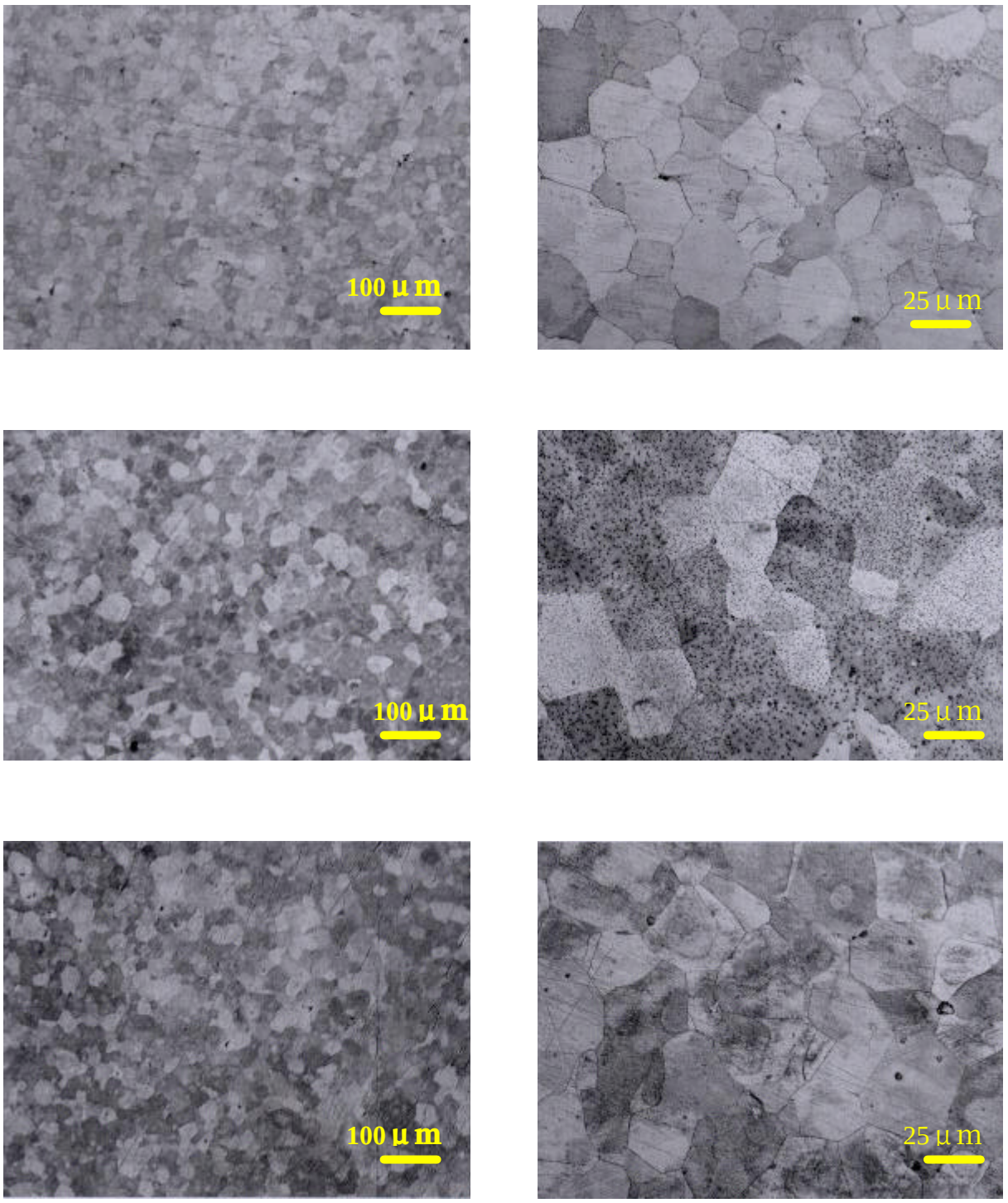


図4-1-10　バイオマインゴールト