

〔原著〕 松本歯学 33 : 200~209, 2007

key words : 歯科用貴金属合金 — チタン — 自然浸漬電位 — アノード分極曲線 — 積算電流密度の常用対数値

歯科用貴金属合金の擬似口腔内環境における腐食挙動

坂井原 巖¹, 山添 正稔^{1,3}, 安楽 照男¹, 吉田 貴光^{2,3},
田村 郁³, 永沢 栄^{2,3}, 伊藤 充雄^{2,3}

¹山本貴金属地金株式会社

²松本歯科大学 歯科理工学講座

³松本歯科大学 総合歯科医学研究所 硬組織疾患制御再建学部門 生体材料学ユニット

Corrosion resistance of dental precious metal alloys in pseudo-oral environment

IWAO SAKAIHARA¹, MASATOSHI YAMAZOE^{1,3}, TERUO ANRAKU¹, TAKAMITSU YOSHIDA^{2,3},
KAORU TAMURA³, SAKAE NAGASAWA^{2,3} and MICHIO ITO^{2,3}

¹*Yamamoto Precious Metal Co., Ltd.*

²*Department of Dental Materials, School of Dentistry, Matsumoto Dental University*

³*Unit of Biomaterials, Institute for Oral Science, Matsumoto Dental University*

Summary

The corrosion resistance of twelve commercially available dental precious metal alloys, pure titanium and Ti6Al4V alloy was investigated by measuring anodic polarization and open-circuit potential in de-aerated 1 mass%-lactic acid solution. The open-circuit potentials (E_{corr}) ranged from -0.8 to 0.3 V vs. SCE and decreased as follows; porcelain-fused-to-metal dental alloys > gold alloys > gold-silver-palladium alloy > silver alloy > pure titanium > Ti6Al4V alloy. Open-circuit potentials (E_{corr}) and zero-current potentials (E_z) of the porcelain-fused-to-metal dental alloys and the silver alloy were approximately equal. However, the zero-current potentials (E_z) of the gold alloys, the gold-silver-palladium alloy, the pure titanium and the Ti6Al4V alloy were lower than each open-circuit potential (E_{corr}). The critical current densities for passivation (I_{crit}) were of the order of 10^{-3} to 10^1 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$. In the silver alloy, the critical current density sharply increased. The values of common logarithm ($\text{Log}_{10}Q(E_z + E_{z+0.3})$) of the integrated corrosion values ($Q(E_z + E_{z+0.3})$), corresponding to the integrated current density between the zero-current potential (E_z) and the potential of $E_z + 0.3$ V ($E_z + E_{z+0.3}$) vs. SCE, was calculated from the anodic polarization curve. Regression analysis was carried out for their values and nobility (Au+Pt+Pd) atomic% indicated that the values of the common logarithm ($\text{Log}_{10}Q(E_z + E_{z+0.3})$) varied linearly with nobility (Au+Pt+Pd) atomic% for the twelve commercial dental precious metal alloys. Furthermore, the values of the common logarithm ($\text{Log}_{10}Q(E_z + E_{z+0.3})$) of the integrated corrosion

values ($Q(E_Z+E_{Z+0.3})$) of the gold alloys and the gold-silver-palladium alloy were monotonically proportional to Ag/(Au+Ag+Cu) atomic ratio. Based on the findings of this study, it was suggested that dental precious metal alloys with high nobility and gold alloy with a lower Ag/(Au+Ag+Cu) atomic ratio have high corrosion resistance in the pseudo-oral environment.

緒 言

チタンインプラントの人工歯根としての臨床応用が1965年に始まり¹⁾, 1969年に Branemark らはチタンと骨が直接結合する可能性を示唆し²⁾, チタンと骨が直接結合している状態に対してオッセオインテグレーションと名づけた³⁾. チタンと骨の間にオッセオインテグレーションが形成され, 咀嚼圧に適応するという研究成果⁴⁾が支持され, 以来, チタン製歯科用インプラントが普及し, わが国の歯科医療にも及んでいる. こうした人工歯根の開発により, 治療方法の変遷が起こり, それに伴って歯科補綴用材料へ求められる物性が変化してきている. 現時点では, 埋入インプラントにチタン材料が適していることが知られているが, 上部構造物に用いる材料は定まっておらず, 金属, セラミックスおよび高分子とあらゆる材料が使用されている. その中でも金属材料は, インレー, クラウン, ブリッジ, クラスプ, 床, コーヌステレスコープ, アタッチメント, インプラント上部構造などに用いられる. 現在のところ, これらの用途に対して, 金属以外の材料すべてを代替することは難しい. その理由は, 靱性と適度な強度を金属が持ち合わせているためである.

しかしながら, 補綴材料が用いられる口腔内環境は常に唾液という電解質に囲まれ, 飲食物によって温度や pH が変動する. 唾液に含まれる有機酸が腐食や金属イオンの溶出に影響を与え, 隣り合った歯の狭い間隔はすき間腐食環境となり, 食物や唾液からの塩素は孔食をもたらし環境を作る^{5,6)}. また, 咀嚼による磨耗が考えられ, 腐食に大きな影響を与えている⁷⁾. 一方, チタン製インプラント体に上部構造物としてチタン以外の金属を用いてクラウンやブリッジを作製したとき, 電位差が生じ, ガルバニック電池が形成される. この作用に伴って, チタンイオンが溶出し, 生体内に取り込まれることが報告されている⁸⁾. 金属イ

オンの存在下における細胞毒性, 組織刺激性に対する影響などが調べられているが, 金属イオンの存在は, 生体を正常な状態から逸脱させるものである⁹⁾. 従って, 上部構造物の金属にはチタンと電位差のないことが求められる.

このような背景から本研究では, 擬似口腔内環境における歯科用貴金属合金の耐食性を総合的に評価することを目的とした. 歯科用貴金属合金12種類 (メタルセラミック修復用貴金属合金, 金合金, 金銀パラジウム合金および銀合金) の1 mass%乳酸溶液における自然浸漬電位測定とアノード分極測定を実施し, メタルセラミック修復用貴金属合金, 金合金, 金銀パラジウム合金および銀合金の腐食挙動について検討を行った. また, 腐食挙動を比較検討するために, 歯科用インプラントに用いられている純チタンと Ti6Al4V 合金の自然浸漬電位測定とアノード分極測定も実施した.

材料と方法

試験に用いた歯科用合金の組成を表1に示す. 以降, 品名を合金の名称とする. 表2に歯科用インプラントに使用されている JIS 規格2種純チタンと JIS 規格60種チタン合金 (Ti6Al4V) の組成を示す¹⁰⁻¹²⁾. 以降, 純チタンを“チタン”, チタン合金を“Ti6Al4V 合金”と表示する.

試料は10×10×1 mm に鑄造した. 合金のディギャッシング処理条件は添付文書記載の条件に従った. メタルセラミック修復用貴金属合金は, ディギャッシング後, メタルセラミック修復物作製の陶材焼成の加熱処理 (920℃で1分間のオペーク焼成を2回, 900℃で1分間のデンチン焼成を2回, 880℃で1分間のセルフグレイズを1回) を行った. 焼成処理後, ゼオメタル87のみ30%温希硫酸 (50-70℃) により超音波洗浄を実施し, 蒸留水で洗浄した. 金合金と金銀パラジウム合金に対してはすべて軟化処理 (750℃で15分間加熱後水中急冷) 後, 硬化処理 (450℃で5分

表1: 試験に用いた歯科用合金の組成 (上段 mass%, 下段 atomic%)

分類	種類	品名	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	その他
メタルセラミック修復用貴金属合金	ハイレプレシヤス系 (黄金色タイプ)	ゼオメタル87	87.0	11.0	—	—	—	Zn, Ir 2.0
			83.9	10.7	—	—	—	Zn, Ir 5.4
	プレシヤス系 (白色タイプ)	スーパークリスタル KP-5	75.0	6.7	12.3	1.8	→	In, Sn, Re, Ir, Ga, Fe 4.2
			65.3	5.9	19.8	2.9	→	In, Sn, Re, Ir, Ga, Fe 6.1
	セミプレシヤス系 (シルバー含有タイプ)	クイんテスセラフィー	56.0	2.0	24.5	13.0	—	In, Sn, Ru 4.5
			41.6	1.5	33.6	17.6	—	In, Sn, Ru 5.7
		ゼオメタル53	53.0	1.5	27.5	12.3	→	Sn, In, Ir, Cu, Ga 5.7
			38.5	1.1	37.0	16.3	→	Sn, In, Ir, Cu, Ga 7.1
	パラジウム系 (シルバー含有タイプ)	ゼオメタル ST	—	—	60.5	27.0	—	Sn 5.7, In 5.4, Zn, Ga, Ru 1.4
			—	—	60.9	26.8	—	Sn 5.1, In 5.0, Zn, Ga, Ru 2.2
金合金	タイプ別金合金	ワイビーゴールドタイプIV	71.0	2.0	3.0	8.0	15.0	Zn, Ir 1.0
			49.8	1.4	3.9	10.2	32.6	Zn, Ir 2.1
	ハйкаラット白金加金	ビーアイイエロー	71.0	4.0	—	12.3	12.1	Zn, Ir 0.6
			52.0	3.0	—	16.4	27.5	Zn, Ir 1.1
		ベネフィット G	70.0	4.5	2.0	13.6	8.8	Zn, Ir 1.1
			52.4	3.4	2.8	18.6	20.4	Zn, Ir 2.4
		ベネフィットジャステイ	68.0	7.0	—	16.2	8.0	Zn, Ir 0.8
			51.6	5.4	—	22.5	18.8	Zn, Ir 1.7
	セミカラット白金加金	スペイシー J	50.0	4.5	3.2	32.7	9.0	Zn, Ir 0.6
			33.4	3.0	4.0	39.9	18.6	Zn, Ir 1.1
金銀パラジウム合金	金銀パラジウム合金	パラゼット12	12.0	—	20.0	50.0	16.5	Zn, In, Ga, Ir 1.5
			6.1	—	19.0	46.3	25.3	Zn, In, Ga, Ir 3.3
銀合金	銀合金第2種 (パラジウム配合)	ユニコム 7	—	—	0.7	70.0	—	In 20.5, Zn 6.2, Sn, Ir, Al 2.6
			—	—	0.7	68.2	—	In 18.8, Zn 10.0, Sn, Ir, Al 2.3

表2: 試験に用いたチタンおよび Ti6Al4V 合金の組成 (mass%)

分類	規格	品名	H	C	O	N	Fe	Al	V	Ti
チタン	JIS H 4600 TP 340 C	JIS 2種チタン (株式会社住友金属直江津製)	0.0016	0.004	0.060	0.007	0.062	—	—	残部
Ti6Al4V	JIS H 4600	Ti6Al4V 合金 (住友金属工業株式会社製)	0.0040	0.01	0.14	0.002	0.16	6.42	4.26	残部

間係留後, 250℃まで30分かけて徐冷後, 大気中で放冷をした。その後, 30%温希硫酸 (50–70℃) により超音波洗浄を実施し, 蒸留水で洗浄した。チタンは1.5 mm 厚さの板を10×10 mm に, Ti6Al4V 合金は外径6.35 mm の丸棒を注水下で切断して, 試験試料とした。鋳造または試料切断後, 耐水研磨紙により #120から順次研磨し, #1000 仕上げとした。エタノール中で15分間の超音波洗浄を実施した。

金属や合金の耐食性はアノード分極試験により測定されており, これらの試験方法について幾つかの規格があり, 本研究においてアノード分極試験は“金属系生体材料のアノード分極試験による

耐食性の評価方法”を参考にして実施した^{13–18)}。試験装置 (図1) には, ポテンシオスタット (HSV-100, 北斗電工株式会社) を用いた。溶液として1 mass%乳酸 (pH=2.5) を選択した。参照電極には飽和カロメル電極を, 対極には白金を用いた。試験溶液 (500 ml) は恒温槽により37±0.5℃に保持し, 高純度窒素ガス (99.998%以上) を試験溶液中に20分間150 ml/min の速度で流し, 溶存酸素濃度を0.1 mass ppm 以下とした。

試料を試験溶液中に漬け, 20分間自然浸漬電位を測定した後, 歯科用貴金属合金は自然浸漬電位より–0.1 V 低い電位から約2.0 V (vs. SCE) ま

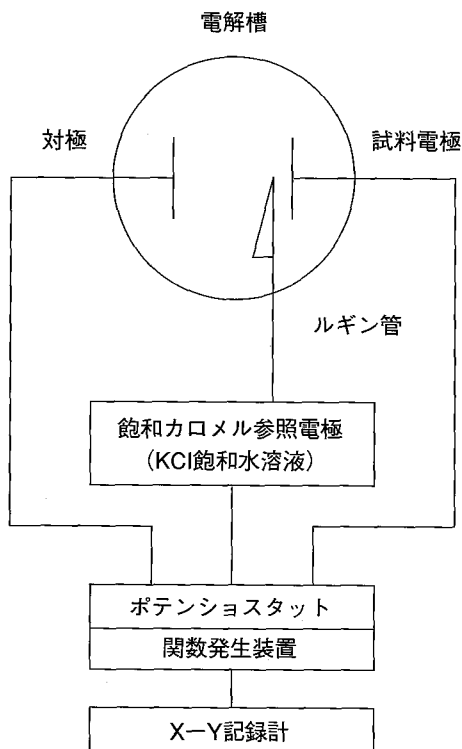


図1：アノード分極試験測定装置構成図

で、チタンとTi6Al4V合金に対しては、 -1.0 V (vs. SCE) で5分間のカソード処理を行った後、 -1.0 V から 5.0 V (vs. SCE) まで 20 mV/min の速度で掃引した。

結果に対する統計処理として、Wilcoxonの順位検定、相関分析と回帰分析を行った。

結果および考察

1. 自然浸漬電位とゼロ電流電位

図2に自然浸漬電位 (V vs. SCE) (以降 E_{corr} と表記する) とゼロ電流電位 (V vs. SCE) (以降 E_z と表記する) の測定結果を示す。ゼオメタルSTの E_{corr} とパラゼット12の E_z の偏差は極僅かな傾向を示した。 E_{corr} はメタルセラミック修復用貴金属合金に対して $0.152\text{--}0.233\text{ V}$ 間に、金合金に対して $0.112\text{--}0.123\text{ V}$ 間にあり、金銀パラジウム合金は 0.134 V および銀合金は 0.045 V であった。金合金と銀合金についてはこれまでの報告とほぼ一致していた¹⁹⁾。チタンとTi6Al4V合金はともに負の値を示した。 E_{corr} は電極に電圧を印加せずに試料電極と参照電極の間に示す電位差を指す。 E_z はアノード分極測定において低い電位から走査したときに試料電極と対極の間に電流が流れなくなる電位を指す。 E_{corr} と E_z の値に

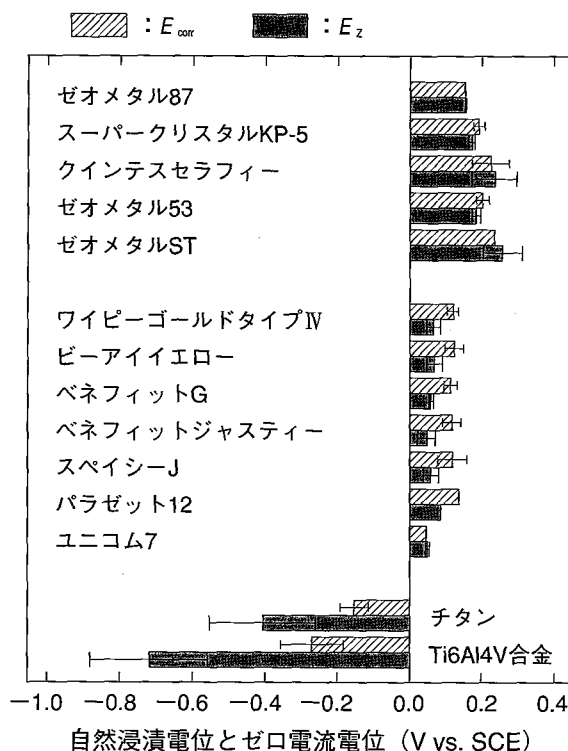


図2：歯科用貴金属合金、チタンおよびチタン合金の自然浸漬電位 (E_{corr}) (V vs. SCE) とゼロ電流電位 (E_z) (V vs. SCE)

有意差があるかどうかを調べるために、Wilcoxon順位検定を実施した。有意水準1% (両側検定) で有意差があった。メタルセラミック修復用貴金属合金と銀合金では E_{corr} とほぼ同じ値となったが、金合金、金銀パラジウム合金、チタンおよびTi6Al4V合金では E_z が低くなった。

2. アノード分極試験

図3にメタルセラミック修復用貴金属合金、図4に金合金、図5に金銀パラジウムと銀合金、および図6にチタンとTi6Al4V合金のアノード分極曲線を示す。金合金、金銀パラジウム合金、銀合金、チタンおよびTi6Al4V合金についてはこれまでの報告¹⁸⁻²⁰⁾と曲線の形状がほぼ近似する傾向を示した。図3のメタルセラミック修復用貴金属合金、図4の金合金および図5の金銀パラジウム合金に対しては $0.2\text{--}0.3\text{ V}$ (vs. SCE)、銀合金に対しては 0.7 V (vs. SCE) 付近に、図6のチタンとTi6Al4V合金に対しては -0.5 V (vs. SCE) 付近に不動態皮膜形成のための最大電流密度ピークを認めることができた。

表3にJIS T 0302に定義されている不動態化のための最大電流密度の値 ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) (以降 I_{crit} と

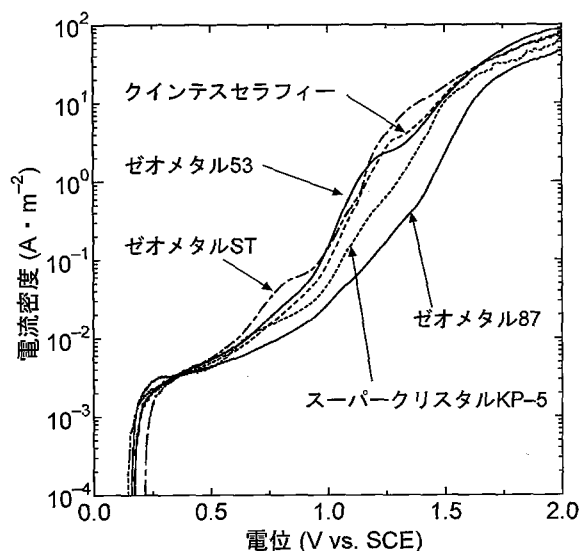


図3: 1 mass%乳酸溶液中におけるメタルセラミック修復用貴金属合金のアノード分極曲線

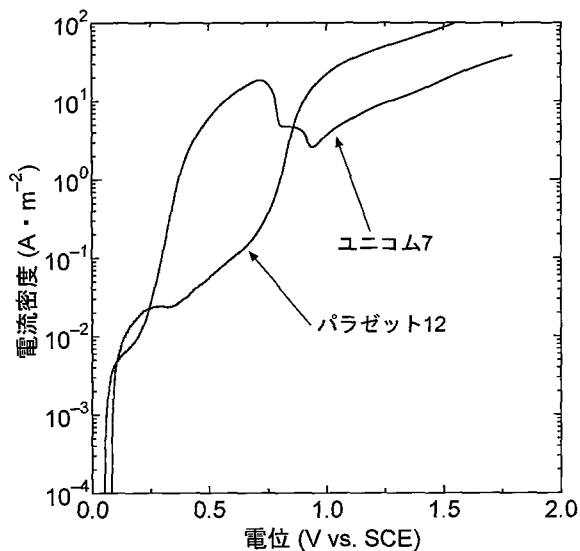


図5: 1 mass%乳酸溶液中における歯科用金銀パラジウム合金と銀合金のアノード分極曲線

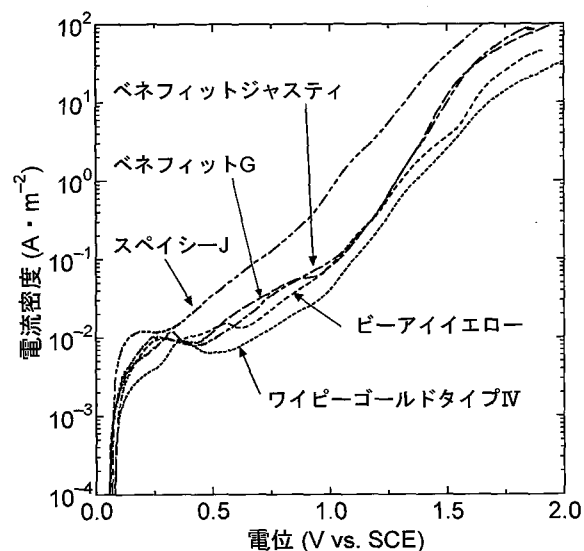


図4: 1 mass%乳酸溶液中における歯科用金合金のアノード分極曲線

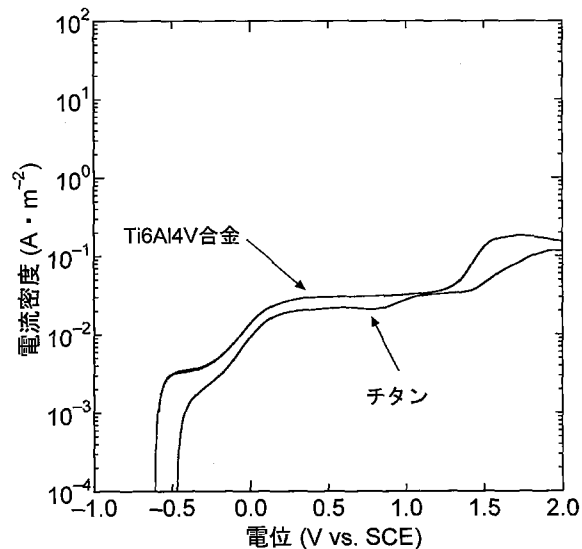


図6: 1 mass%乳酸溶液中におけるチタンとTi6Al4V合金のアノード分極曲線

表記する)を挙げている。アノード分極測定において電流密度が試料の不動態化により減少するときに現れるピークを指している。耐食性を評価する際には、不動態化のための最大電流密度を参考にすることができる¹⁸⁾。これらの値が低ければ低いほど耐食性に優れているといえる。各種メタルセラミック修復用貴金属合金の I_{crit} は5種類ともほぼ同じであった。また、金合金のうちで、 I_{crit} が最も低かったのは、ワイピーゴールドタイプIVであるが、ビーアイイエロー、ベネフィットGおよびベネフィットジャスティと大きな差が認められず、スペイシーJがやや高かった。パ

ラゼット12(金銀パラジウム合金)は金合金より高く、ユニコム7(銀合金)は測定した歯科用貴金属合金中最も高い I_{crit} を示した。チタンは今回試験した試料のうち最も低い値となり、Ti6Al4V合金はメタルセラミック修復用貴金属合金と同程度となった。本試験に用いた歯科用貴金属合金、チタンおよびTi6Al4Vすべてに不動態化のために電流密度にピークが現れるが、歯科用貴金属合金の場合はすぐに電流密度が上昇している。この現象は不動態皮膜が形成された後すぐに破壊されたことを指すのではないかと考えられる。また、チタンとTi6Al4V合金の場合は、歯科用貴

表3：歯科用貴金属合金，チタンおよびチタン合金の不動態化のための最大電流密度 (I_{crit}) ($A \cdot m^{-2}$)

品 名	(I_{crit}) ($A \cdot m^{-2}$)
ゼオメタル87	0.00380
スーパークリスタル KP-5	0.00331
クインテスセラフィー	0.00353
ゼオメタル53	0.00224
ゼオメタル ST	0.00244
ワイビーゴールドタイプIV	0.00908
ビーアイイエロー	0.00980
ベネフィット G	0.01028
ベネフィットジャスティ	0.01165
スベイシー J	0.01210
パラゼット12	0.02442
ユニコム 7	18.36786
チタン	0.00157
Ti6Al4V 合金	0.00316

金属合金のように電流密度が上昇していないことから、破壊されにくい不動態皮膜が形成されていると考えられる。

市販歯科用金合金に対して数々の研究がなされているが、腐食速度がNobility (Au+Pt+Pd) atomic%に比例せず、AgとCuの不溶性によりそれより速い腐食速度となることがTreacyら²¹⁾やCorsoら²²⁾により見出されている。標準電極電位はAu, Pt, Ir, Pd, Ag, Rh, Cu, Ru, Re, In, Fe, Zn, V, TiおよびAlの順に高く、この

順列はそのままイオン化傾向を表わしている^{23,24)}。上記元素の中ではAuが最もイオン化しにくく、Alが最もイオン化しやすいことを表わしている。腐食挙動に対する貴金属の量とそれ以外の要因を調べるために、Nobility (貴金属の割合) (Au+Pt+Pd) (atomic%) を定義し、表4にそれらの値を示す。Irも標準電極電位が高く、Nobilityに含まれるのであるが、本研究で測定した歯科用貴金属合金では歯科用合金の構成元素というよりは、結晶粒子サイズを微細化させるために添加している微量添加元素であるので、Nobilityの中には含めなかった。

図3から図6までのアノード分極曲線の各電位における電流密度を E_z (V vs. SCE) から $E_{z+0.3}$ Vの電位 (以降 $E_{z+0.3}$ と表記する) (V vs. SCE) まで積算し、測定に要した時間 (秒) をかけた。積算電流密度の値 ($C \cdot m^{-2}$) (以降 $Q(E_z+E_{z+0.3})$ と表記する) を Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) とともに表4に示す。歯科用貴金属合金のアノード分極曲線測定結果より、不動態皮膜が概ね0.3 Vまでに形成されることと、歯科鑄造用修復物の単一合金の口腔内で発生する電位が最大で約0.2 V (vs. SCE) であることが報告されていること²⁵⁾から、活性域における活性度は E_z から $E_{z+0.3}$ (V vs. SCE) の範囲で評価した。

図7に、本研究で測定した歯科用貴金属合金の

表4：歯科用貴金属合金，チタンおよびチタン合金の Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%)，Ag, Cu およびその他の濃度 (atomic%)， E_z から $E_{z+0.3}$ (V) までの積算電流密度 ($Q(E_z+E_{z+0.3})$) ($C \cdot m^{-2}$) および積算電流密度の常用対数値 ($\log_{10} Q(E_z+E_{z+0.3})$)

	Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%)	Ag (atomic%)	Cu (atomic%)	その他 (atomic%)	$Q(E_z+E_{z+0.3})$ ($C \cdot m^{-2}$)	$\log_{10} Q(E_z+E_{z+0.3})$
ゼオメタル87	94.6	—	—	5.4	244.5	2.388
スーパークリスタル KP-5	91.0	2.9	0.1	6.0	213.5	2.329
クインテスセラフィー	76.7	17.6	—	5.7	243.6	2.387
ゼオメタル53	76.6	16.3	0.3	6.7	273.0	2.436
ゼオメタル ST	60.9	26.8	—	12.3	292.0	2.465
ワイビーゴールドタイプIV	55.1	10.2	32.6	2.1	346.3	2.539
ビーアイイエロー	54.9	16.4	27.5	1.2	566.7	2.753
ベネフィット G	58.7	18.6	20.4	2.3	528.6	2.723
ベネフィットジャスティ	57.0	22.5	18.8	1.7	589.9	2.771
スベイシー J	40.4	39.9	18.6	1.1	923.8	2.966
パラゼット12	25.1	46.3	25.3	3.3	1532.6	3.185
ユニコム 7	0.7	68.2	—	31.1	5583.1	3.747
チタン	—	—	—	—	170.7	2.388
Ti6Al4V 合金	—	—	—	—	245.0	2.329

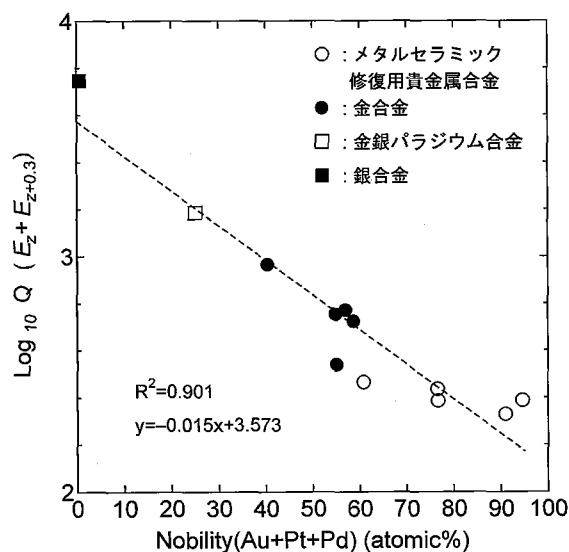


図7: 歯科用貴金属合金のNobility (Au+Pt+Pd) (atomic%)と積算電流密度の常用対数値 ($\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$) の関係 (破線は回帰直線)

$Q(E_z+E_{z+0.3})$ に対して常用対数に変換した値 (以降 $\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$ と表記する) と Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) の関係を示す。 $\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$ と Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) の相関について検討した。相関係数は-0.949となり, 有意水準1%以下で強い負の相関が認められた (相関の有意点0.576 ($\alpha=0.05$), 0.708 ($\alpha=$

0.01)). 次に回帰分析を行った。その結果を表5に示す。F検定における回帰方程式全体に対する検定では, 有意水準1%で帰無仮説は棄却され, 回帰方程式が有効であることがわかった。図7に回帰分析により求めた回帰方程式を破線で示した。回帰方程式は $y = -0.015x + 3.573$ ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$) であった。これらの結果より, 歯科用貴金属合金の耐食性は Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) から評価できることが明らかとなった。 $\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$ が Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) に比例するということは, 耐食性が Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) の累乗に比例することを意味する。従って, Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) が耐食性の高い歯科用合金を選択する重要な指標となることがわかる。図7よりメタルセラミック修復用貴金属合金は金合金, 金銀パラジウム合金および銀合金より腐食されにくい合金であると考えられる。

Au-Ag-Cuの3元系合金において, 耐食性を保つためには50 atomic% Au以上が必要であることが報告されている²⁶⁾。AuとAg, AuとCuは溶け合うが, AgとCuは溶け合わない。このことから銀リッチな結晶相と銅リッチな結晶相ができ, 微視的なガルバニックスモールアノード効果

表5: 歯科用貴金属合金のNobility (Au+Pt+Pd) (atomic%)と積算電流密度の常用対数値 ($\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$) に対する回帰分析結果 回帰統計

重相関係数 R	0.949
決定係数 R^2	0.901
自由度調整済み決定係数 R^2	0.892
残差の標準誤差	0.136
観測データの数	12

分散分析表

	自由度	偏差平方和	分散	分散比 (F 値)	有意確率
回帰	1	1.701	1.701	91.468	2.388×10^{-6}
残差	10	0.186	0.019		
全体	11	1.887			
F 境界値 5 %	4.965				
F 境界値 1 %	10.044				

回帰係数の区間予測 (t 検定と z 検定)

	係数	標準誤差	t 値	P 値	下限95%	上限95%	下限95.0%	上限95.0%
切片	3.574	0.097	36.778	5.255×10^{-12}	3.357	3.790	3.357	3.790
X 値	-0.015	0.002	-9.564	2.388×10^{-6}	-0.018	-0.011	-0.018	-0.011

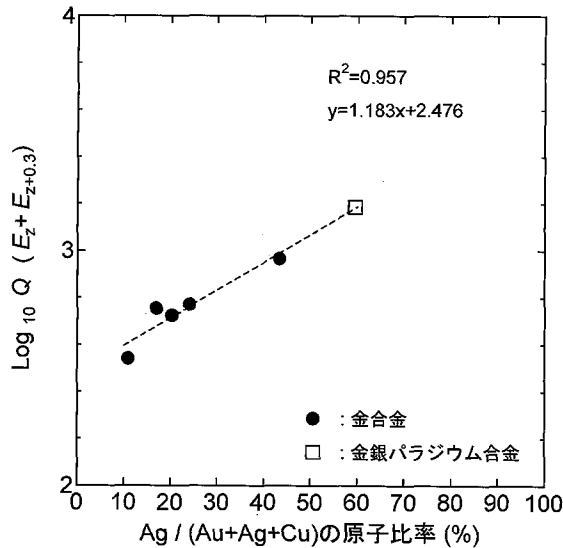


図8：金合金、金銀パラジウム合金および銀合金のAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)と積算電流密度の常用対数値 ($\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$)の関係(破線は回帰直線)

により腐食が促進され、主に銀リッチの結晶相から腐食が進むことが報告されている²⁷⁾。ガルバニック電池は標準電極電位が異なる金属が接したときに電位差が発生し、電流が流れる電池を指す。従って、今の場合は、AgリッチとCuリッチの結晶相が隣り合っていて、局部的に電池が形成され電流が流れ、腐食が加速したのではないかと

と考えられる。Hansenら²⁸⁾やGerman²⁹⁾の相図によれば、Cuリッチ相に安定なクラスターが形成されるという。CuAu, Au₃Cu, Cu₃Auのような金属間化合物が析出し、安定な相となり、Agリッチ相より腐食電位が高くなり、Agリッチ相から腐食されることが考えられる。本研究で測定した歯科用貴金属合金のうち、Au, AgおよびCuを含む合金として金合金と金銀パラジウム合金がある。図8に金合金と金銀パラジウム合金の $\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$ とAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)の関係を示す。 $\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$ とAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)の相関について検討した。相関係数は0.978となり、有意水準1%以下で強い正の相関が認められた(相関の有意点0.811 ($\alpha=0.05$), 0.917 ($\alpha=0.01$))。

次に回帰分析を行った。その結果を表6に示す。F検定における回帰方程式全体に対する検定では、有意水準1%で帰無仮説は棄却され、回帰方程式が有効であることがわかった。回帰方程式は $y=1.183x+2.476$ ($\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$)であった。図8に回帰分析により求めた回帰方程式を破線で示している。 $Q(E_z+E_{z+0.3})$ がAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)に単調に比例することが明らかであった。メタルセラミック修復用貴金属合金と銀合金

表6：金合金、金銀パラジウム合金および銀合金のAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)と積算電流密度の常用対数値 ($\text{Log}_{10}Q(E_z+E_{z+0.3})$)に対する回帰分析結果

回帰統計	
重相関係数 R	0.978
決定係数 R ²	0.957
自由度調整済み決定係数 R ²	0.946
残差の標準誤差	0.052
観測データの数	6

分散分析表

	自由度	偏差平方和	分散	分散比 (F 値)	有意確率
回帰	1	0.239	0.239	88.395	7.132×10^{-4}
残差	4	0.011	0.003		
全体	5	0.250			

F 境界値 5% 7.709

F 境界値 1% 21.198

回帰係数の区間予測 (t 検定と z 検定)

	係数	標準誤差	t 値	P 値	下限95%	上限95%	下限95.0%	上限95.0%
切片	2.476	0.043	58.234	5.207×10^{-7}	2.358	2.595	2.358	2.595
X 値	1.183	0.126	9.402	7.132×10^{-4}	0.834	1.533	0.834	1.533

にはCuを含まないところが, 金合金や金銀パラジウム合金と異なる. メタルセラミック修復用貴金属合金では $Q(E_Z+E_{Z+0.3})$ がほとんどAg濃度に依存しないのに対して, Au-Ag-Cuの3元系合金とみなせる金合金と金銀パラジウム合金ではAgとCuの相分離による腐食挙動を考える必要があると考えられる.

表4にはチタンとTi6Al4V合金の E_Z から $E_{Z+0.3}$ までの $Q(E_Z+E_{Z+0.3})$ も示している. チタンに対する値が測定した試料の中で最も低い結果となった. 金属の見かけ上の貴な序列では, 貴な金属からNb, Ta, Au, Ir, Pt, Ti, Pd, Hg, Ga, Zr, Ag, Sn, Cu, In……の順であり, チタンは安定な不動態皮膜を形成する³⁰⁾. 腐食挙動に関しては, 標準電極電位だけではなく不動態皮膜形成挙動も重要であると考えられる.

先述したように, 歯科鑄造用修復物の単一合金の口腔内で発生する電位が最大約0.2 V (vs. SCE) であると報告されている²⁵⁾. これまでに測定したアノード分極曲線において, 0.2 V (vs. SCE) 以下のところだけに着目すると, Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) の高いメタルセラミック修復用貴金属合金, チタンおよびTi6Al4V合金の電流密度が最も低いことを示している. メタルセラミック修復用貴金属合金の E_{corr} と E_Z が高いこと, チタンおよびTi6Al4V合金は安定な不動態皮膜を形成することから, 耐食性に優れていると考えられる. 従って, これまでの考察から耐食性に優れた歯科用貴金属合金を選択する指標として, Nobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) が高いこと, 安定な不動態皮膜を形成すること, 金合金と金銀パラジウム合金ではAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)が低いことが重要であることが本研究により明らかとなった.

結 論

本研究により得られた結論を以下に示す.

- 1) $Q(E_Z+E_{Z+0.3})$ から耐食性を評価した場合, 耐食性はチタン>Ti6Al4V合金≒メタルセラミック修復用貴金属合金>金合金>金銀パラジウム合金>銀合金の順に優れていた.
- 2) $\log_{10}Q(E_Z+E_{Z+0.3})$ から耐食性を評価した場合, 歯科用貴金属合金の耐食性はNobility (Au+Pt+Pd) (atomic%) に比例することが明らかで

あった.

- 3) Au, Ag および Cu を含む金合金と金銀パラジウム合金ではAg/(Au+Ag+Cu)の原子比率(%)が低いほうが耐食性に優れていた.

参 考 文 献

- 1) Adell R, Lekholm U, Rockler B and Branemark P-I (1981) A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. *Int J Oral Surg* **6**: 387-416.
- 2) Branemark P-I, Adell R, Breine U, Hansson BO, Lindstrom J and Ohlsson A (1969) Intra-osseous anchorage of dental prostheses. *Scand J Plast Reconstr Surg* **3**: 81-100.
- 3) Branemark P-I, Hansson I, Adell R, Lindstrom U, Hallen J and Ohman O (1977) Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period: *Scand J Plast Reconstr Surg* **11**: Suppl 16 (and as a monograph from Almqvist & Wiksell International, Stockholm).
- 4) Branemark P-I and Zarb G (1985) *Tissue-integrated prostheses: Osseointegration in clinical dentistry*, 1st ed., 1-350. Quintessence Publishing Co. Inc., Chicago.
- 5) 柴田明子, 南 二郎, 中村 茂, 寺野元博, 末永英則, 藤井弘之 (2002) 金属アレルギー患者における全唾液に含まれる有機酸濃度の分析. 補綴誌 **46**: 171.
- 6) 日本金属学会編 (2000) 金属便覧, 第6版, 819-20. 丸善株式会社, 東京.
- 7) 岡崎義光, 許 健司, 伊藤喜昌, 立石哲也 (1997) 生体用合金の擬似体液中での耐食性に及ぼす摩擦の影響. 日本金属学会誌 **61**: 1122-31.
- 8) Foti B, Tavitian P, Tosello A, Bonfil JJ and Franquin JC (1999) Polymetallism and osseointegration in oral implantology: pilot study on primate. *J Oral Rehabil* **26**: 495-502.
- 9) 川原春幸 (1992) インプラント用金属材料の細胞毒性. 日本金属学会会報 **31**: 1033-9.
- 10) 日本規格協会編 (2001) JIS H 4600-2001チタン及びチタン合金の板及び条, 1-20. 日本規格協会, 東京.
- 11) 日本規格協会編 (2002) JIS T 7401-1-2002外科インプラント用チタン材料-第1部 チタン, 1-8. 日本規格協会, 東京.
- 12) 日本規格協会編 (2002) JIS T 7401-2-2002外科インプラント用チタン材料-第2部: チタン 6-アルミニウム 4-バナジウム合金展伸材, 1-8. 日本規格協会, 東京.

- 13) 逢坂 哲, 小山 昇, 大坂武男 (1989) 電気化学法-基礎測定マニュアル, 第1版, 84-7. 講談社, 東京.
- 14) Bard, A. J. and Faulkner, L. R (1980) *Electrochemical methods*, 2nd ed., 18-9, John Wiley & Sons, New York.
- 15) Sawyer DT, Sobkowiak A and Roberts JL. Jr. (藤嶋 昭, 他訳, 2003): 電気化学測定法の基礎, 53-4. 丸善株式会社, 東京.
- 16) International organization for standardization (2001) *ISO 10271 Dental metallic materials-Corrosion test methods*, 1st ed., 1-18. International organization for standardization, Geneva.
- 17) 日本規格協会編 (2000) JIS T 6002-2005 歯科用金属材料の腐食試験方法, 1-14. 日本規格協会, 東京.
- 18) 日本規格協会編 (2000) JIS T 0302-2000 金属系生体材料のアノード分極試験による耐食性の評価方法, 1-18. 日本規格協会, 東京.
- 19) 中田浩史, 岡崎義光, 佐伯啓行, 小林喜平, 立石哲也 (1998) 新 Ti 合金鑄造材と歯科用合金のガルヴァニック腐食特性. 生体材料 **16**: 243-53.
- 20) Okazaki Y and Nishimura E (2001) Corrosion resistance of dental alloys in pseudo-oral environment. *Mater Trans* **42**: 350-5.
- 21) Treacy DJL and German RM (1984) Chemical stability of gold dental alloys. *Gold Bull* **17**: 46-54.
- 22) Corso PP Jr., German RM and Simmons HD. Jr. (1985) Corrosion evaluation of gold-based dental alloys. *J Dent Res* **64**: 854-9.
- 23) 日本化学会編 (1990) 化学便覧, 第3版, 474-6. 丸善株式会社, 東京.
- 24) Moore WJ (藤代亮一訳, 1972): 物理化学, 第4版, 529-77, 東京化学同人, 東京.
- 25) 野本成晃, 阿野 満, 木村 寿, 伊沢三樹, 日野浦光, 黒田 隆, 小野瀬英雄 (1979) 鑄造修復物の口腔内電極電位. 日歯保存誌 **22**: 76-85.
- 26) Wright DC, German RM and Gallant RF (1981) Copper and silver corrosion activity in crown and bridge alloys. *J Dent Res* **60**: 809-14.
- 27) German RM and Gallant RF (1981) *Precious metals*, 1st ed., 253-7. Pergamon Press, London.
- 28) Hansen M and Anderko K (1958) *Constitution of binary alloys*, 2nd ed., 5-7 18-20 and 198-203. McGraw-Hill Book Co., New York.
- 29) German RM (1982) Precious metal dental casting alloys. *Inter Metals Rev* **27**: 260-88.
- 30) Pourbaix M (1974) *Lectures on electrochemical corrosion*, 2nd ed., 154-7. Plenum Press, New York-London.