

〔原著〕 松本歯学 17 : 60~78, 1991

key words : 腐食 — 溶出 — 18K 金合金 — 鑄造方法 — 酸化第1銅

18K 金合金の耐食性に関する研究

永沢 栄, 綿谷 晃, 洞沢功子, 高橋重雄

松本歯科大学 歯科理工学講座 (主任 高校重雄 教授)

The Corrosion Resistance of 18K Gold Alloys

SAKAE NAGASAWA, AKIRA WATAYA, NORIKO HORASAWA,
and SHIGEO TAKAHASHI

Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College

(Chief : Prof. S. Takahashi)

Summary

Corrosion tests were conducted on 18K gold alloys, prepared with thirteen commercial plus-metal alloy specimens and immersed in 0.05% hydrochloric acid and 1% lactic acid for 7 days at 37°C. Quantitative analysis of the metal elements released in solutions was performed by I. C. P. method. The amounts of released metal was studied on the relation ship of alloying methods and casting methods. The results obtained were as follows :

1. Release of metal elements from 18K gold alloys (without zinc) is caused by copper oxide (Cu_2O), which was oxidized at alloying and casting in the atmosphere.
2. Tamman's discorrosion rule is ineffective on melting metal. Only deoxidization materials prevent oxidation of gold alloys.
3. The oxides produced at melting time mix in castings, without exception.
4. If mixed oxides are unstable, the release of metal elements rise 100-10000 fold.
5. All dental castings should be cast in the total absence of oxygen. If impossible, then all dental alloys should contain deoxidization materials.

緒 言

歯科用合金からの金属元素の溶出は、金属アレルギー問題として、今日、極めて重要なものと認識されるように¹⁻¹⁴⁾なった。また、歯科で用いられる金属材料は、一般的に鑄造操作を経て使用され、鑄造条件により、金属溶出量が大きな影響を受ける可能性は、すでに指摘されているところである。

著者等は、DE93号¹⁵⁾において、市販プラスメタ

ル13種より熔製した18K 金合金の溶出試験をし、鑄巣などの欠陥のない試験片から、Ni-Cr 合金からの Ni 溶出量と同等の銅が溶出することを報告した。

現在、金合金は化学的に安定であるとして、安心して用いられることを考えると、この原因を明らかにし、対策を講ずることは大きな意味がある。さらに、この溶出は、プラスメタルを使用しない歯科用金合金についても発生する可能性がある。

本報は、銅元素の溶出原因について、鑄造方法を中心にして検討し、鑄造時に生じる酸化第一銅

(Cu₂O)に起因することが判明したので、ここに報告するものである。

材料および方法

1. 実験材料

実験に使用した市販プラスメタル13種とその略号、ICPにより求めた成分組成を表1に示す。18K金合金は、石福金属社製純金板12gに、プラスメタル4gを10mgの精度で計量し、合計16gを熔製、使用した。また、これらの熔製金合金と同時に、市販18K金合金、20k金合金、金銀パラジウム合金（いずれも石福金属社製）、純銅板（ニラ

コ社製）についても比較検討を行なった。

2. 実験方法

1) 試験片の調製

試験片作成用鋳型は、厚さ1mm、幅13mm、高さ20mmのアクリルレジン板に、直径2mmのワックスプルーを植立し、松風社製クリストバライト埋没材にて、通法に従い埋没し、作製した。なお一部の試験には、炭素粉末を含有する、リン酸塩系埋没材、セラベストも使用した。

2) 合金の熔製ならびに鋳造

熔製ならびに鋳造には、高周波融解電動遠心鋳造機(電気興業社製、MD-201にユニーク社製B-4

表1：使用金属とその組成（重量%）

製品名	略号	Ag	Cu	Zn	Pd	その他
GC K18. MC. Plus Metal	GMP	27.6	63.2	0.5	8.1	W 0.1, Fe 0.5, Sn 0.1
亀水化学 16K プラスメタル	KPM	27.3	60.8	5.6	6.2	W 0.1
松風 Super Gold Plus Metal	SGP	39.9	46.4	5.7	8.0	W 0.1
三金 Ortop Plus 18K	SOP	15.9	56.5	3.5	22.1	Ni 2.0
セルミン PLUSMETAL	SPM	49.1	42.6	1.6	5.4	Cd 0.4, Si 0.3, Sn 0.3, Fe 0.4
堤田 Carat Metal	TCM	31.7	67.6	0.5	0.2	
橋本 Karat Metal	HKM	38.0	61.6	0.3		
北条 KARAT METAL	KKM	33.6	63.7	2.2		Fe 0.6
日本歯研 KARATAL C	NKA	24.3	58.2	9.2		W 0.2, Ni 7.6, Fe 0.5
徳力商店 Alloy Metal	TAM	31.8	67.8	0.4		
徳力本店 歯科用ろう A	TDS	34.1	65.6	0.3		
トーヨー Karat-Metal	TKM	34.5	65.2	0.3		
矢田 カラットメタル	YKM	24.3	75.2	0.5		

表2：熔製、鋳造条件

	熔製条件	鋳造条件
1	高周波遠心鋳造機、大気中、1050℃、10秒	大気中、高周波遠心鋳造、1050℃ 石膏系クリストバライト埋没材
2	吸引加圧鋳造機キャストマチック、減圧アルゴン置換3回、3回繰り返し	大気中、高周波遠心鋳造 1050℃、リン酸塩系埋没材
3	吸引加圧鋳造機キャストマチック、減圧アルゴン置換3回、3回繰り返し	大気中、高周波遠心鋳造 950℃、石膏系クリストバライト埋没材
4	吸引加圧鋳造機キャストマチック、減圧アルゴン置換3回、3回繰り返し	ガス溶解、遠心鋳造 石膏系クリストバライト埋没材
5	吸引加圧鋳造機キャストマチック、減圧アルゴン置換3回、3回繰り返し	減圧アルゴン置換3回 吸引加圧鋳造 石膏系クリストバライト埋没材
6	ガス溶解	ガス溶解、遠心鋳造 石膏系クリストバライト埋没材

鋳型温度は全て650℃

坩堝をセット), アルゴンアーク融解圧迫吸引鑄造機(岩谷産業社製, キャストマチック), ガス—エアブローパイプ融解遠心鑄造機(KERR 社製)の3種類の鑄造機を用いた。

鑄型温度は, 650℃とし, 鑄込み温度は, 設定可能な, 高周波遠心鑄造機のみ1050℃とし, 他は, 通法にしたがって行なった。なお20 K 金合金は, 鑄込み温度1000℃とした。また, 一部試験版は, 鑄込み温度の影響を確認するために, 鑄込み温度950℃で鑄造した。

合金の熔製は, 鑄造時に10秒間, 溶解温度にて係留することによって行なった。キャストマチックのみ, 鑄造用インゴットの作成が必要なため, 減圧, 5気圧アルゴンガス3回置換により, 熔解を3回繰り返した。

溶解雰囲気は, キャストマチックのみ, 5気圧高純度アルゴンガス中とし, 他は大気中とした。各熔製条件, 鑄造条件は, 表2に示してある。

3) 繰り返し鑄造

市販18 K 金合金, 20 K 金合金, 金銀パラジウム合金, プラスメタル TCM から溶製した18 K 金合金について, 3回, 5回の繰り返し鑄造による影響についても検討を加えた。なお繰り返し鑄造する前には, 金合金は, 塩酸溶液にて, 金銀パラジ

ウム合金, プラスメタル TCM から溶製した18 K 金合金について, 3回, 5回の繰り返し鑄造による影響についても検討を加えた。なお繰り返し鑄造する前には, 金合金は, 塩酸溶液にて, 金銀パラジ

表3：熔製条件1の18K金合金からの金属溶出量(37℃, 1週間浸漬)

金属の種類	溶液*	Cu	Zu	Mg	B	Fe	Ni	Ag	他	総計	
GMP	1	405	9							414	
	2	489	10							499	
KPM	1	7	41							48	
	2		25							25	
SGP	1	1	1							2	
	2		4	1		0				5	
SOP	1	6	13	0	0					19	
	2		11					Si	0	11	
SPM	1	7								7	
	2										
TCM	1	958	12		83	0		Si	15	1068	
	2	965	7		10	0		Si	0	982	
HKM	1	163								163	
	2	133								133	
KKM	1	680	4							684	
	2	418	1							419	
NKA	1	1	0							1	
	2		0							0	
TAM	1	311	1							312	
	2	439								439	
TDS	1	542	3							545	
	2	655								655	
TKM	1	139		1						140	
	2	152		1						152	
YKM	1	328	2							330	
	2	296	0							296	
99.995% 純銅板	1	4362	27						Cd	0	4390
	2	1837	8					1	w	5	1845

*0.05%塩酸 1, 1%乳酸 2 (単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 小数点以下四捨五入)

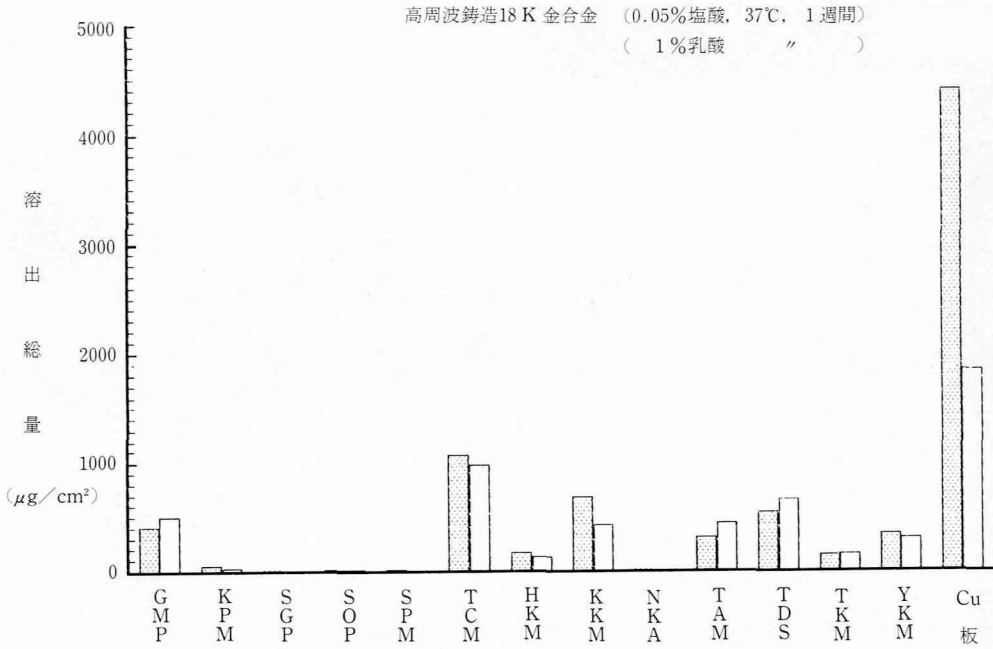


図1：高周波遠心铸造機により作成された，試験片からの金属元素の溶出

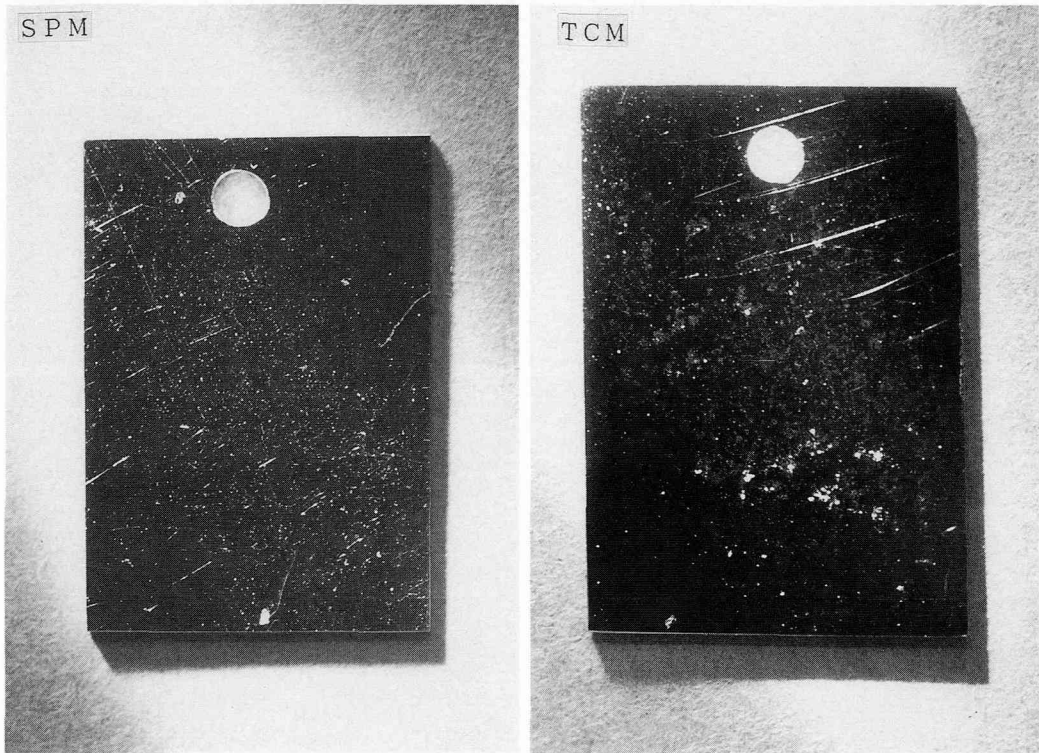


図2：大量溶出の有無と試験片の表面状態

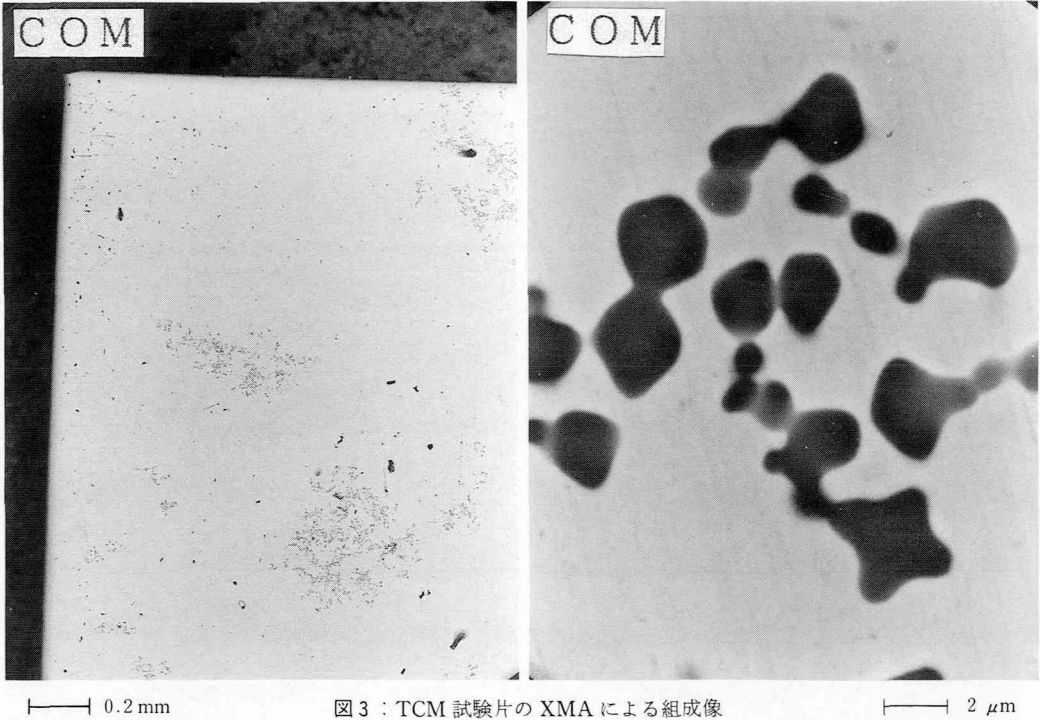


図3：TCM試験片のXMAによる組成像

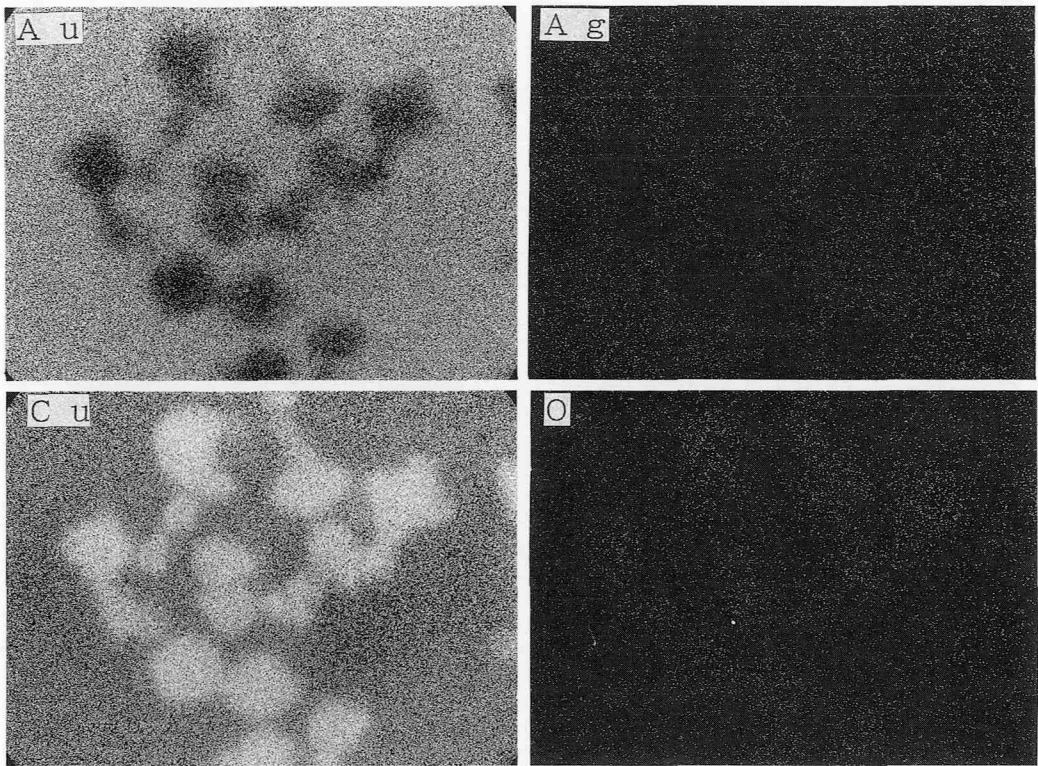


図4：TCM試験片のXMAによる面分析結果

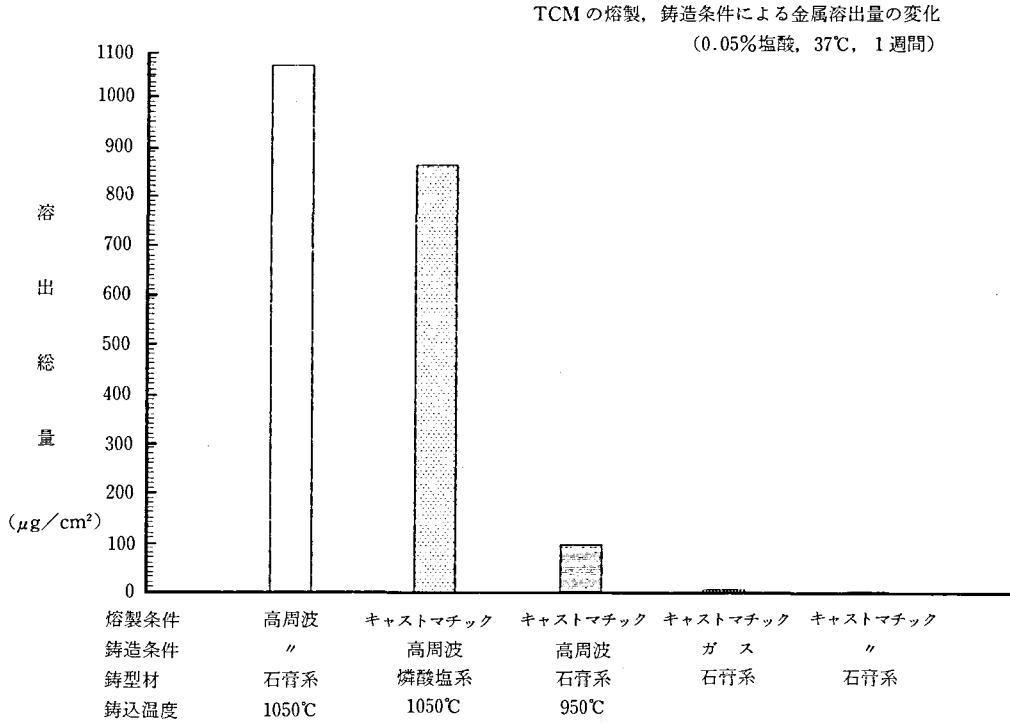


図5：TCM 試験片の熔製， 鑄造条件と溶出元素総量 (0.05%塩酸溶液, 37℃, 1週間浸漬)

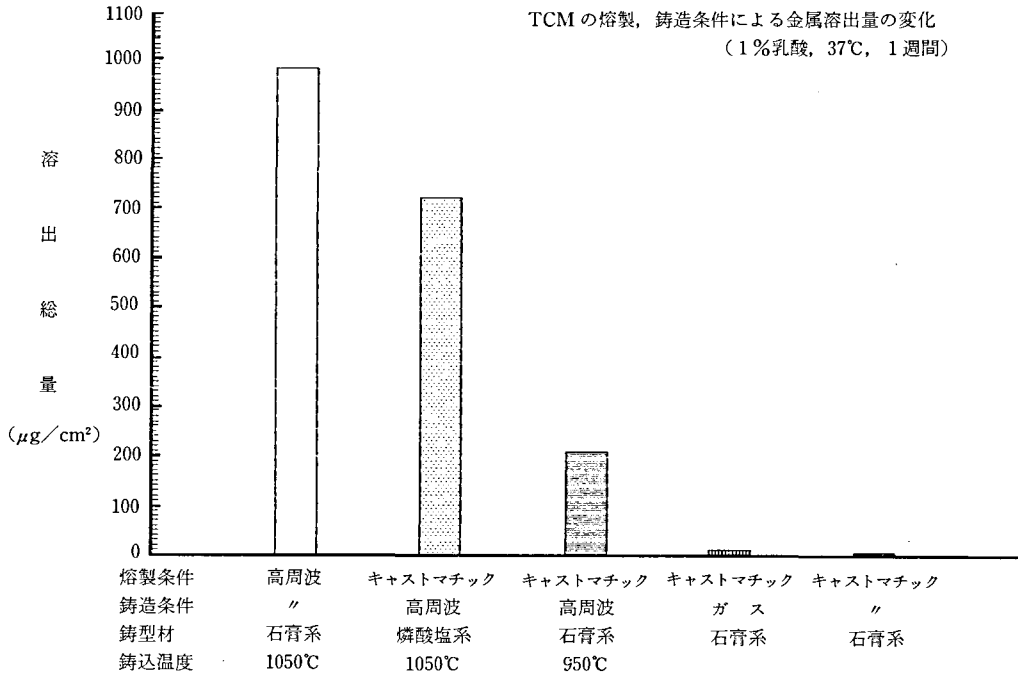


図6：TCM 試験片の熔製， 鑄造条件と溶出元素総量 (1%乳酸溶液, 37℃, 1週間浸漬)

ウム合金は、GC社製バラクリーンにて、表面の酸化膜を除去した。

4) 溶出試験

溶出用試験片は、表面を#180, 320, 400, 600, のエメリー紙にて研磨後、#800にて仕上げ研磨し、直ちに水洗、アセトン中にて超音波洗浄し、脱脂、乾燥した。

溶出金属の測定は、0.05%塩酸、1%乳酸溶液50 ml中に試験片を7日間全浸漬し、島津製作所製ICPにより、溶液中の金属元素の定量分析を行った。また、主に溶出した銅元素については、純度99.995%の銅板の、溶出試験を同様に行ない、比較した。

5) 試料表面の観察

各試験片は、鏡面研磨後、金属顕微鏡で観察し、XMAにて成分元素の面分析を行なった。

結 果

1) 金属溶出量と試験片表面の観察

表3、図1は、熔製鑄造条件1(大気中高周波融解電動遠心鑄造機にて作製)の試験片からの、金属溶出量を示したものである。

0.05%塩酸、1%乳酸溶液ともに多量の銅の溶出が見られる。特に、TCMから溶製した18K金合金では、純銅板と比較して、塩酸溶液で約1/4、乳酸溶液で約1/2と、18K金合金としては、非常に多い量である。

多量溶出の原因として、鑄造欠陥(鑄巣)が考

表4：熔製条件5の18K金合金からの金属溶出量(37℃, 1週間浸漬)

金属の種類	溶液*	Cu	Zn	Mg	B	Fe	Ni	Ag	他	総計
GMP	1	10.75	0.25							11.00
	2	3.30	0.07					0.09		3.46
KPM	1	3.85	0.21							4.06
	2	7.17	0.28					0.99		8.44
SGP	1	0.21	0.23							0.44
	2		0.05							0.05
SOP	1	26.78	57.50				0.45			84.73
	2	39.90	8.59	4.23			0.71	0.09		53.52
SPM	1	2.47						0.19		2.66
	2			3.92						3.92
TCM	1	2.99	0.04						Al0.05	3.08
	2	5.51	0.04							5.55
HKM	1	0.65								0.65
	2									
KKM	1	5.20	0.03							5.23
	2	4.90	0.02							4.92
NKA	1	0.41	0.17							0.58
	2		0.03							0.03
TAM	1	0.64								0.64
	2									
TDS	1	2.43	0.01							2.44
	2	0.07								0.07
TKM	1	2.24								2.24
	2	0.13								0.13
YKM	1	1.07	0.00							1.07
	2	0.07						0.60	W5.33	6.00

*0.05%塩酸 1, 1%乳酸 2 (単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 0.01以下四捨五入)

えられるが、巢の面積を求める目的で、試験片を鏡面研磨したところ、顕著な鍍金は発見されず、図2右示す、赤い縞が観察された。この縞模様は、800#で研磨した状態では、見つけることができず、鏡面研磨した状態で、斜光線により観察することによって、初めて明らかになった。

また、熔製した13種類の18 K 金合金について、赤い縞が現れた試験片からは、多量の成分元素の溶出が認められ、現れなかった試験片(図2, 左)からの溶出は、少ないことが判明した。したがって、銅の多量溶出は、この縞模様起因すると思われる。

縞模様の部分の、XMA による組成像を、図3に、金、銀、銅、酸素の面分析結果を、図4に示す。

赤い縞は、約2ミクロンの、特徴的な形をした粒子の集団により形成されている。面分析の結果からは、銅と酸素の分布位置が一致しており、結晶形態とその赤い色^{16,17)}より、この粒子は、酸化第一銅(Cu₂O)と考えられる。

2) 酸化第一銅の生成条件と溶出量について

酸化第一銅が、熔製、鑄造のどの段階で生じるか検討するため、最も溶出量が多かったTCM から熔製した18 K 金合金について、熔製、鑄造条件

を種々変化させ検討した。

各熔製、鑄造条件における金属総溶出量を、図5, 6に示す。

図5は、0.05%塩酸溶液に対する結果を、図6は、1%乳酸溶液に対する結果を示したものである。

熔製のみ、アルゴンガス中で溶解するキャストマチックを使用した試験片からも(熔製、鑄造条件2)、酸化第一銅の生成が見られ、多量の溶出があった。このことから、酸化第一銅は、熔製段階、鑄造段階のいずれにおいても生成されることがわかる。また、この場合、鑄型をリン酸塩系埋没材にも変えており、酸化第一銅の生成が、鑄型の熱分解に起因するものではない事も判明した。

鑄込み温度を、1050℃から鑄込み可能最低温度、950℃にすると(熔製、鑄造条件3)、金属元素の溶出量は、塩酸溶液で約1/10、乳酸溶液で約1/5と減少した。ガス—エア—ブローパイプ融解遠心鑄造機を使用し、フラックス(硼砂)と還元炎を注意深く使うと(熔製、鑄造条件4)、金属元素溶出量は、塩酸溶液で、約1/200、乳酸溶液で約1/100と、さらに減少した。鑄造機をキャストマチックに変え、無酸素下で鑄造すると(熔製、鑄造条件5)、その溶出量は、塩酸溶液で1/347、

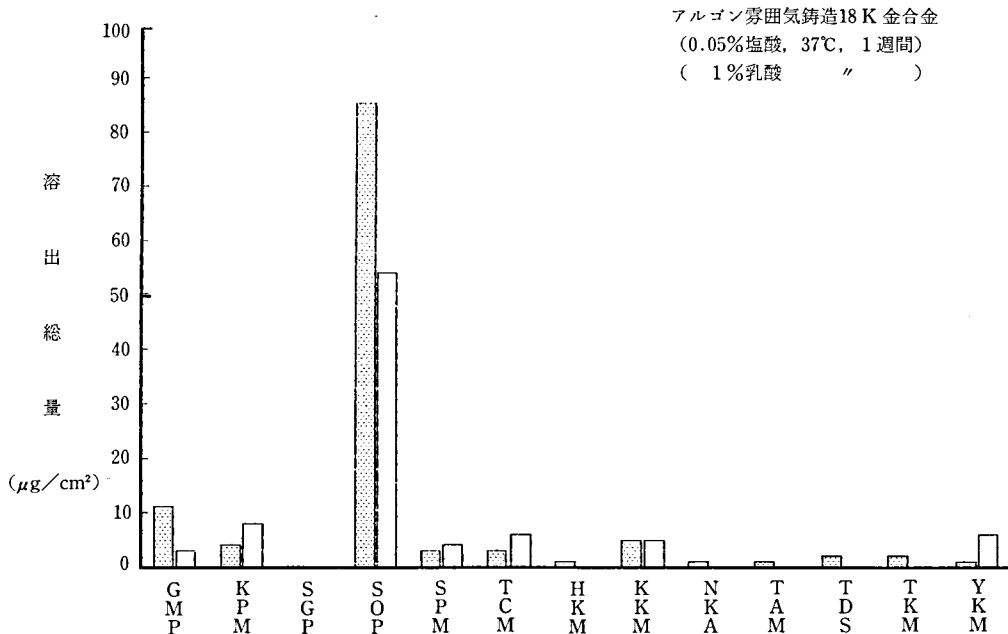


図7: キャストマチックにより作成された、試験片からの金属元素の溶出

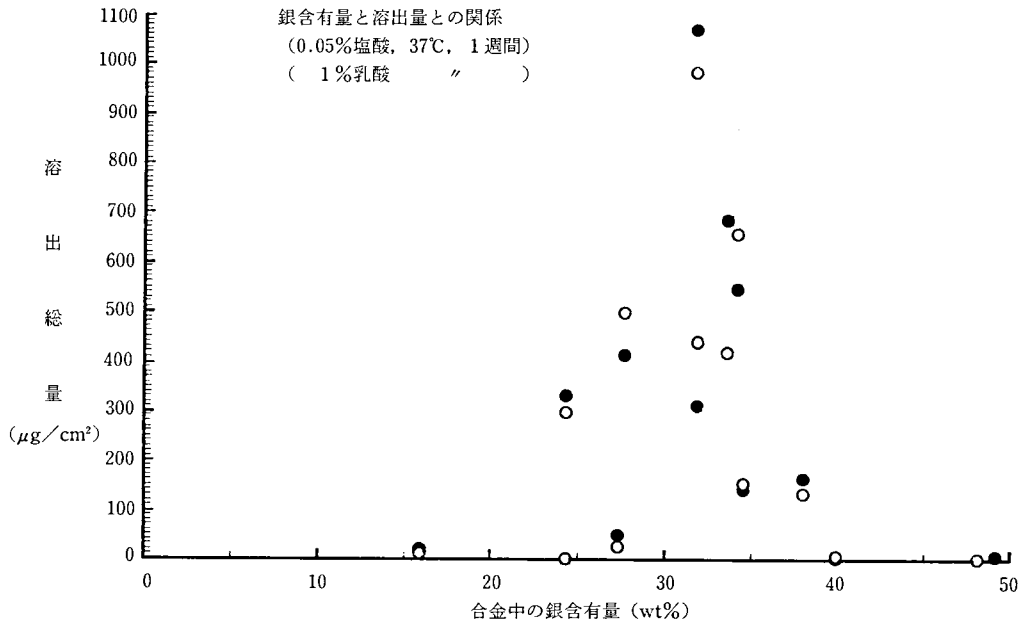


図8：高周波遠心鋳造機により作成された，試験片からの金属元素の溶出量と，銀含有量との関係

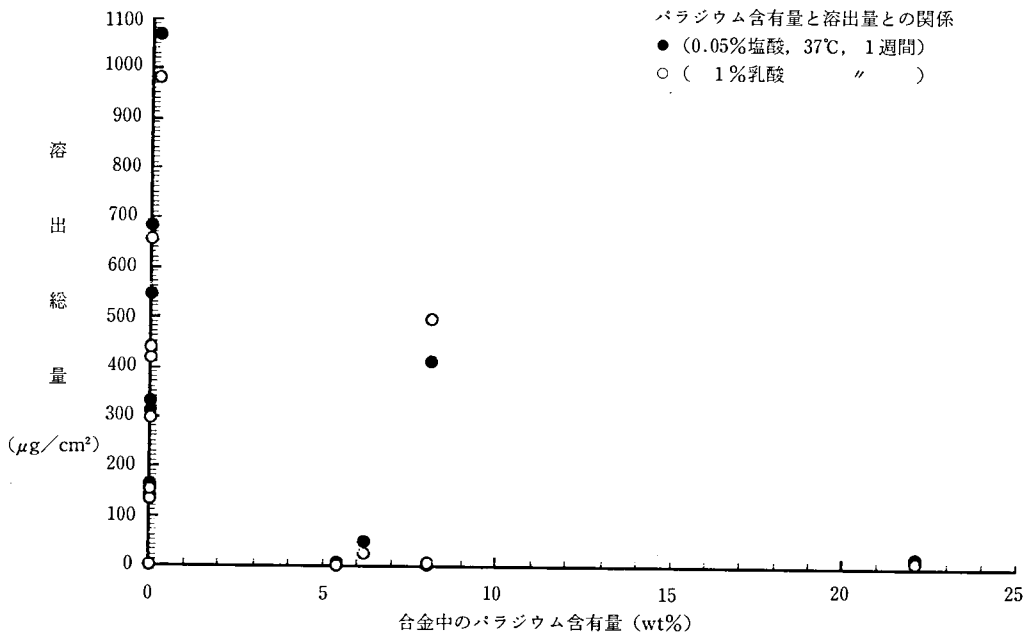


図9：高周波遠心鋳造機により作成された，試験片からの金属元素の溶出量と，パラジウム含有量との関係

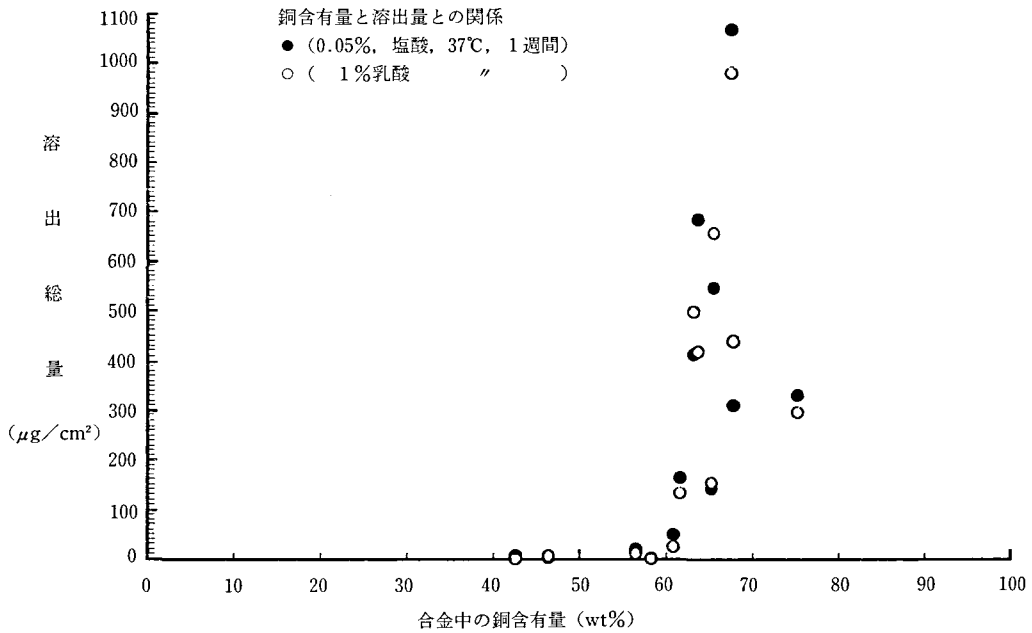


図10：高周波遠心鑄造機により作成された，試験片からの金属元素の溶出量と，銅含有量との関係

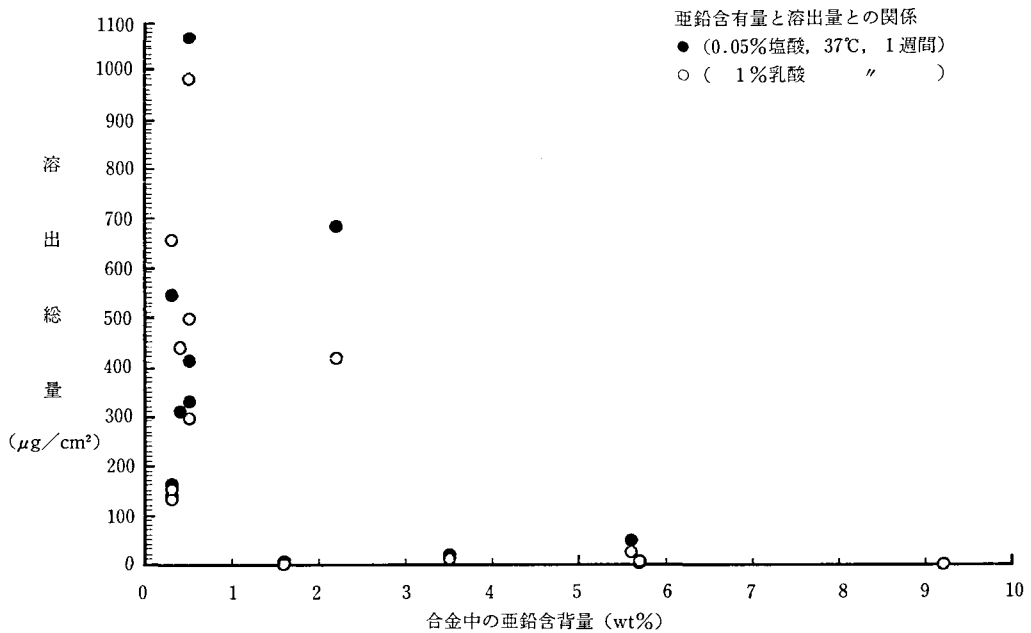


図11：高周波遠心鑄造機により作成された，試験片からの金属元素の溶出量と，亜鉛含有量との関係

乳酸で1/177と最も少なくなった。

熔製，鑄造条件5における，各合金からの，金属溶出量を表4，図7に示す。全ての試験片において，酸化第一銅の生成は認められず，SOPで熔製した18K金合金以外は，熔製，鑄造条件1の試験片（表3，図1）と比べ，大幅に減少している。乳酸溶液においては，金属の溶出が認められなくなった試験片もあるが，比較可能なものでは，TDSで熔製した18K金合金の場合，乳酸溶液で，熔製，鑄造条件1の約1/10000である。

以上示した如く，プラズマ金属から熔製した18K金合金は，無酸素状態で熔製，鑄造すると，大気中において熔製，鑄造した場合の，数百分の1から1万分の1に溶出量が減少する。このことから，熔製18K金合金からの，金属元素の大量溶出は，熔製，鑄造時を通じて生じた，酸化第一銅によることが明らかとなった。

3) プラズマ金属の組成と溶出量の関係

大気中で熔製，鑄造しても，SGP，NKAから熔製した18K金合金のように，溶出量の少ない合金

金も存在する。そこで，表1に示したプラズマ金属の成分組成との関係について，検討を加えた。

熔製，鑄造条件1の試料の溶出総量と，表1に示したプラズマ金属の成分含有量との関係を，図8～11に示す。

図8は，銀含有量と，溶出総量との関係を示したものである。この場合，銀含有量と溶出総量との間には関係が認められない。図9は，パラジウム含有量と溶出総量との関係を示したものである。GMPから熔製した18K金合金を除いては，関連が認められるが，含有されていない合金がほとんどであり，結論づけることはできない。図10は，銅含有量との関係を示したものである。プラズマ金属中の銅量が60%以上になると，大量に溶出している。図11は，亜鉛含有量との関係を示したものである。KKMから熔製した18K金合金を除いて，亜鉛が1%以下で，溶出量が増加している。

以上，プラズマ金属の成分から考えると，銅と亜鉛の含有量が，溶出に影響している可能性があ

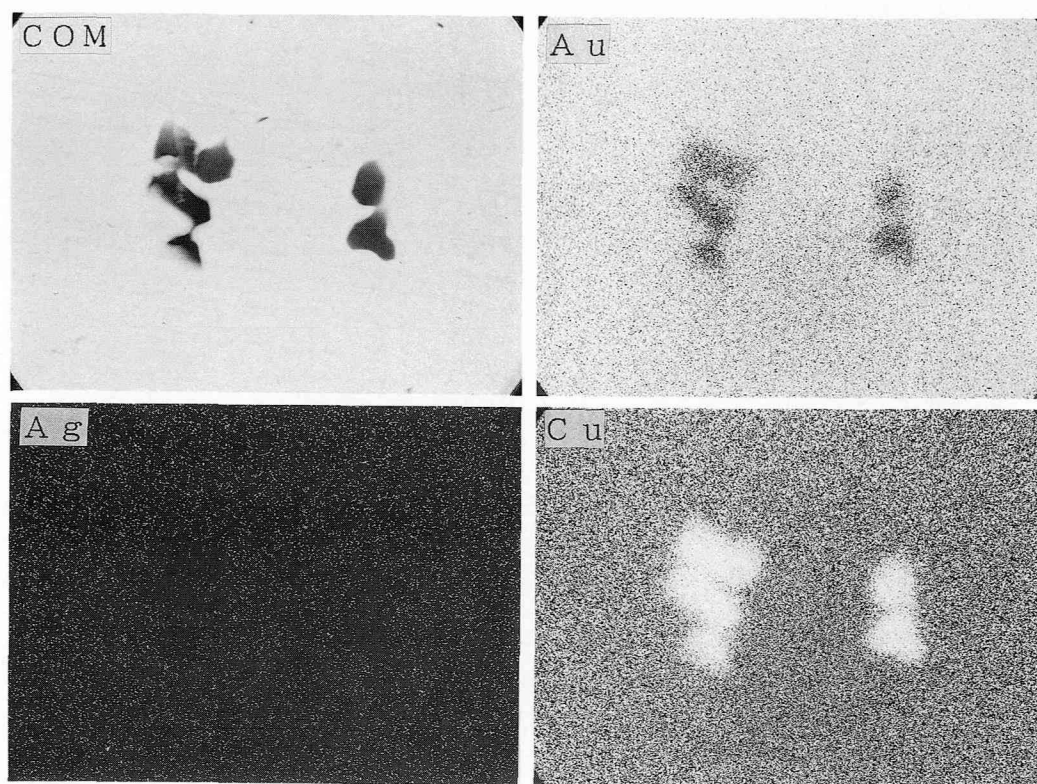


図12：高周波鑄造機により作成された，市販20K金合金のXMAによる面分析結果 |——| 2 μm

る。

図12は、20 K 金合金（金84.4%，銅9.5%，銀5.8%，白金0.3%）を、高周波鋳造機にて鋳造した試験片の、XMA による組成像と、面分析の結果である。酸化第1銅の細粒が、全体に分布している。

20 K 金合金は、18 K 金合金より、銅の含有量はさらに少ないため、銅の含有量が原因である可能性は否定される。したがって、亜鉛（脱酸材）を含有しない金合金からは、その金含有量に関係せず、多量に銅が溶出する可能性が有る事になる。

4) 繰り返し鋳造の影響

生成された酸化第一銅の粒子は、細かいため、肉眼でその生成を判断することは困難である。このことは、金合金の押し湯部が繰り返し使用されることを考えると、重要な意味を持っており、金属元素の溶出量に大きな影響をあたえる可能性がある。そこで、酸化第1銅の生成に対する、再鋳造の影響について、最も溶出量が多かった TCM

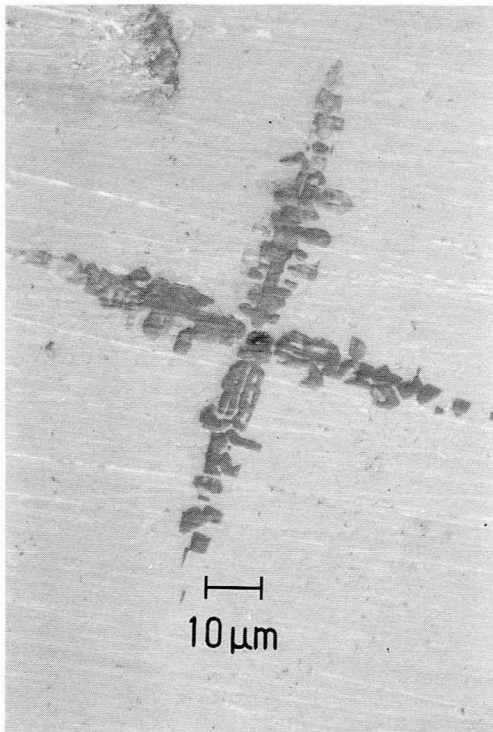


図13：高周波鋳造機により熔製し、キャストマチックにより鋳造した、TCM 試験片に生じた酸化第1銅の結晶

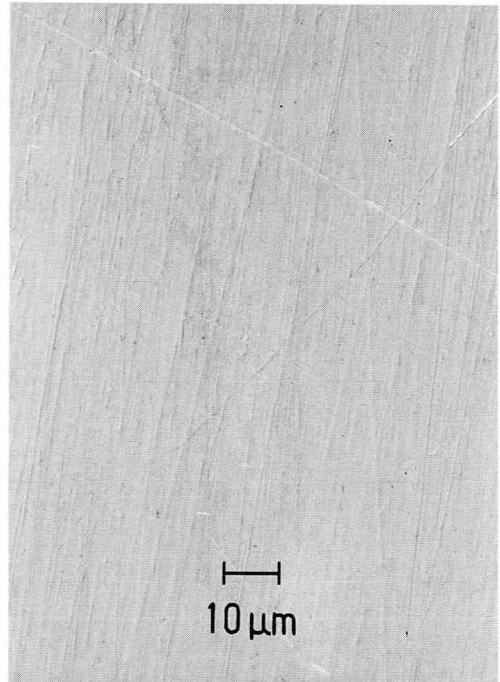


図14：図13と同一条件で、鋳造時に亜鉛を10% 加えた、試験片の光顕像

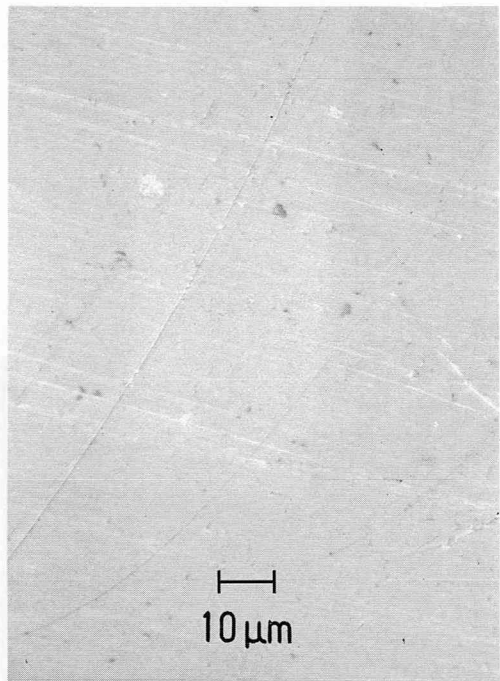


図15：ガス遠心鋳造機により作成された、TCM 試験片の光顕像

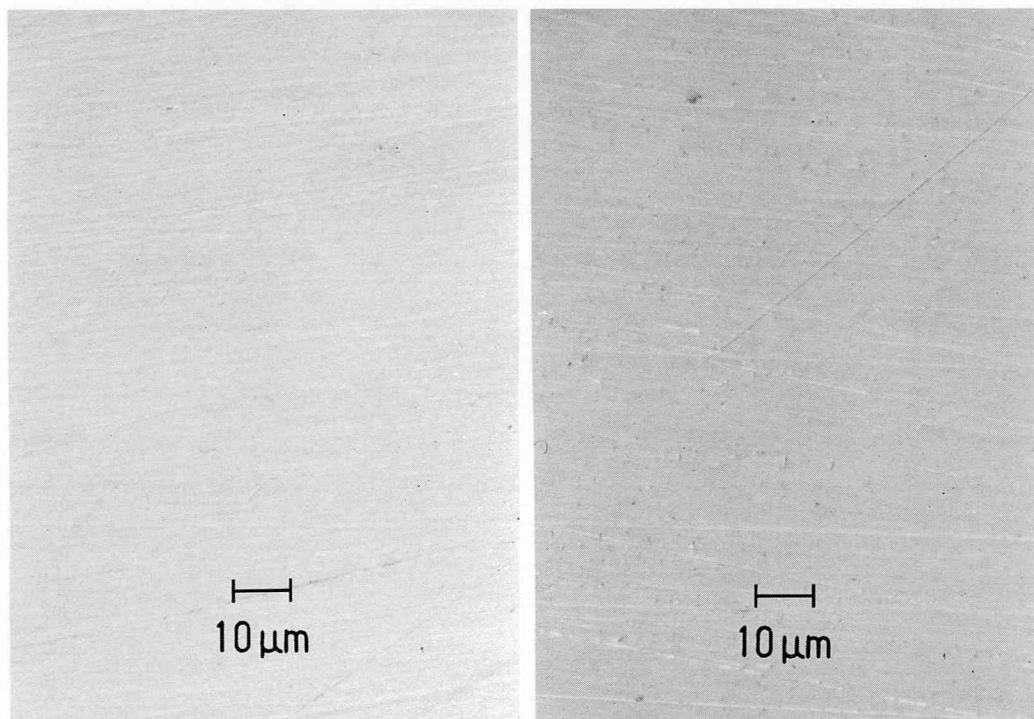


図16：市販18K金合金の繰り返し鑄造による変化（左ガス溶解，右高周波溶解）—1回目—

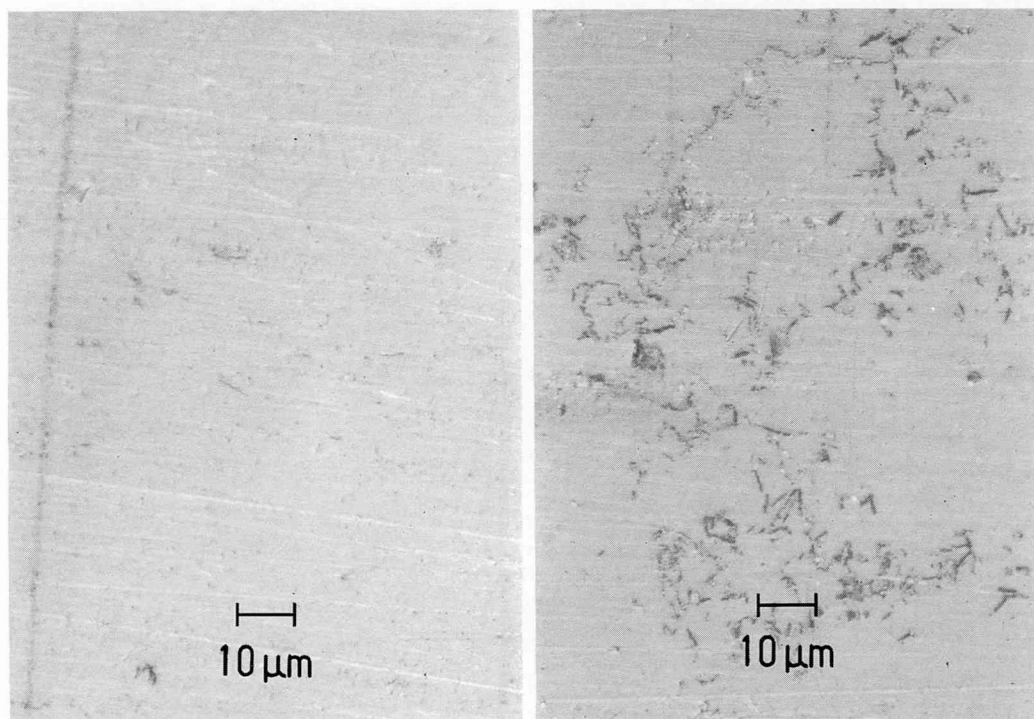


図17：市販18K金合金の繰り返し鑄造による変化（左ガス溶解，右高周波溶解）—3回目—

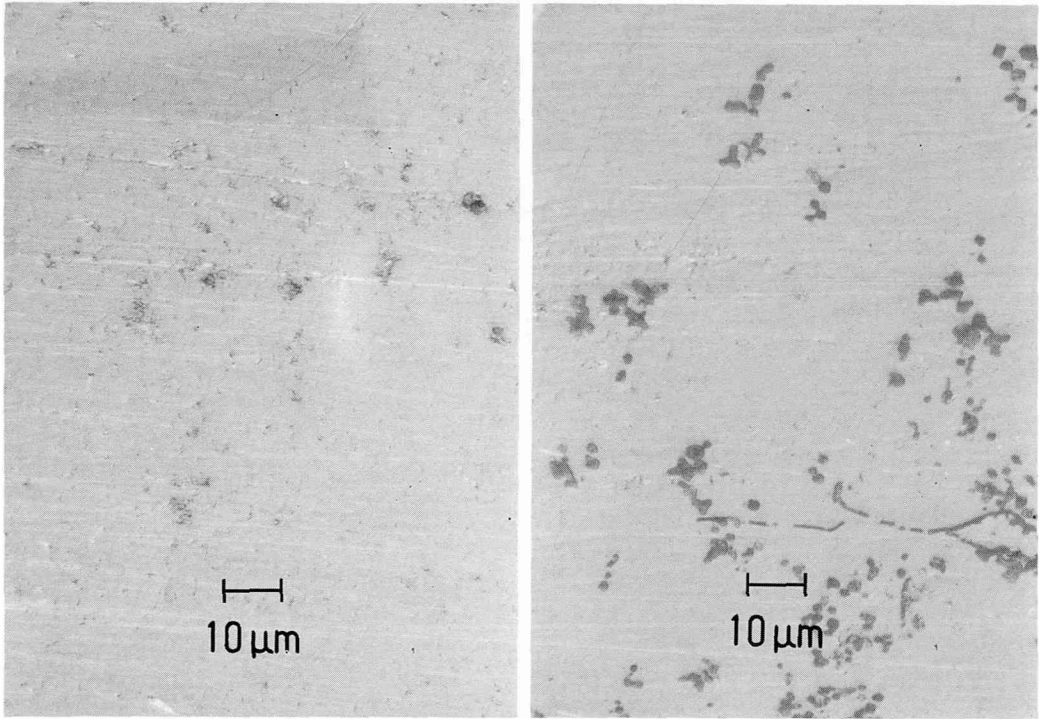


図18：市販18 K 金合金の繰り返し铸造による変化（左ガス熔解，右高周波熔解）— 5 回目—

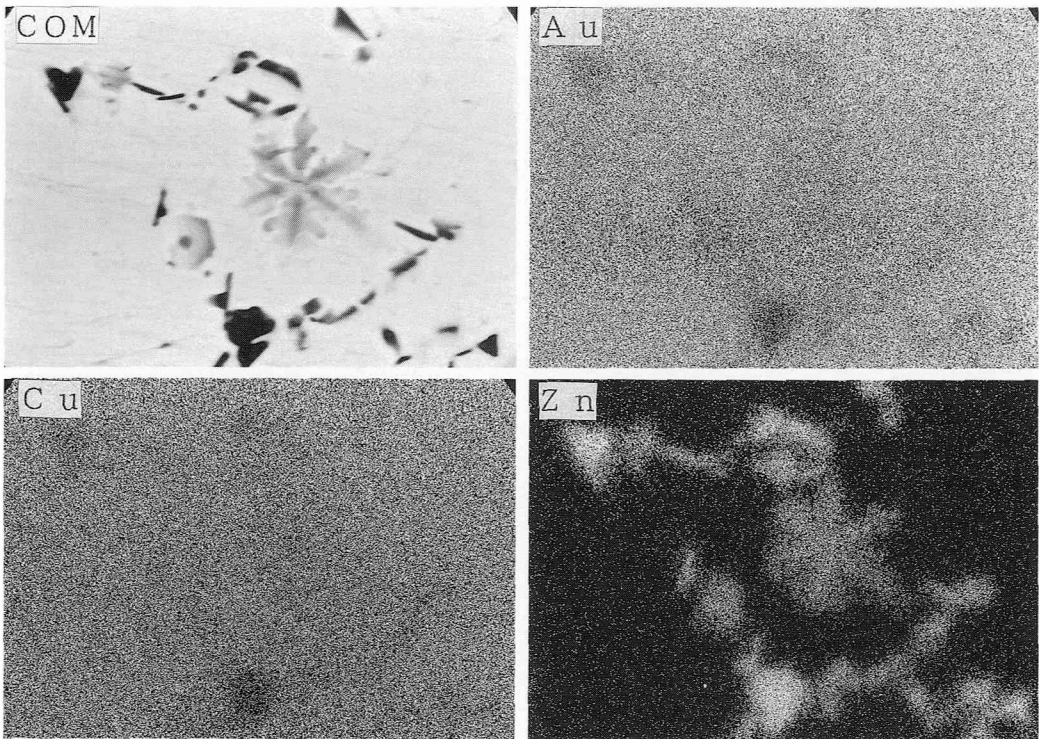


図19：市販18 K 金合金の3回繰り返し铸造試験片のXMAによる面分析結果

— 2 μm

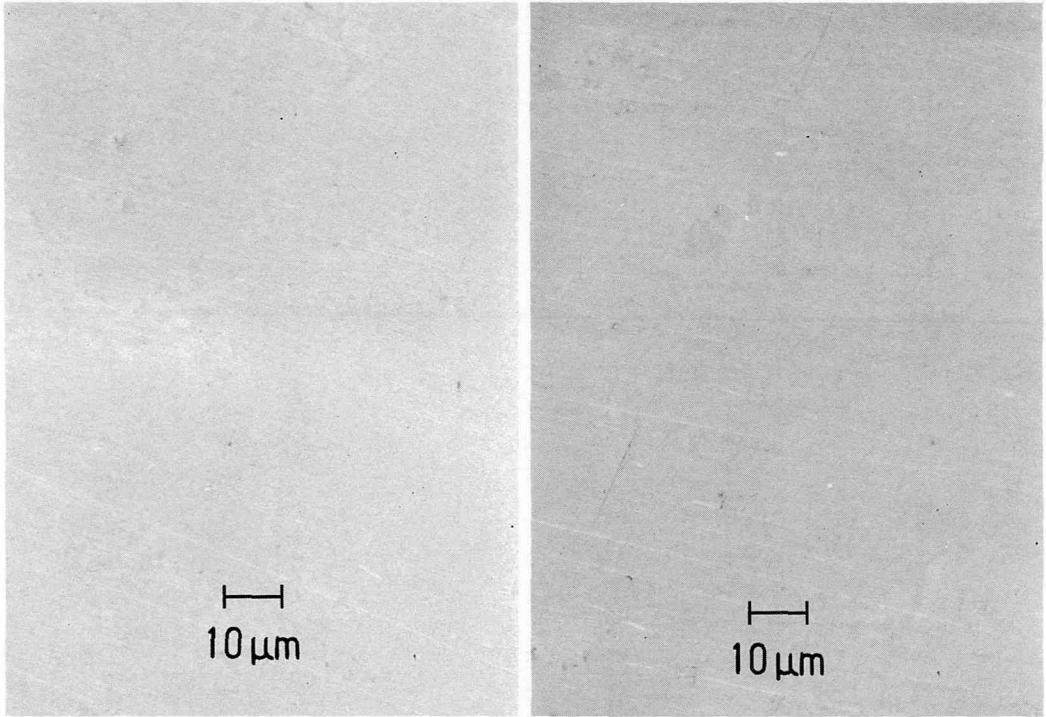


図20：市販金銀パラジウム合金の繰り返し鑄造による変化（左ガス熔解，右高周波熔解）－1回目－

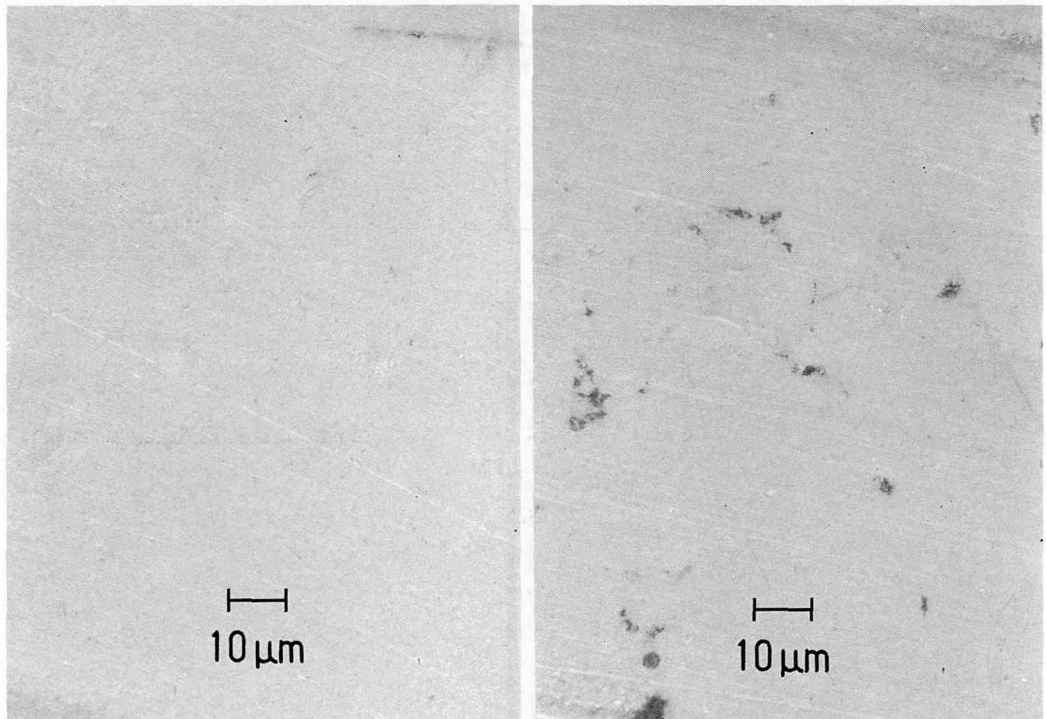


図21：市販金銀パラジウム合金の繰り返し鑄造による変化（左ガス熔解，右高周波熔解）－3回目－

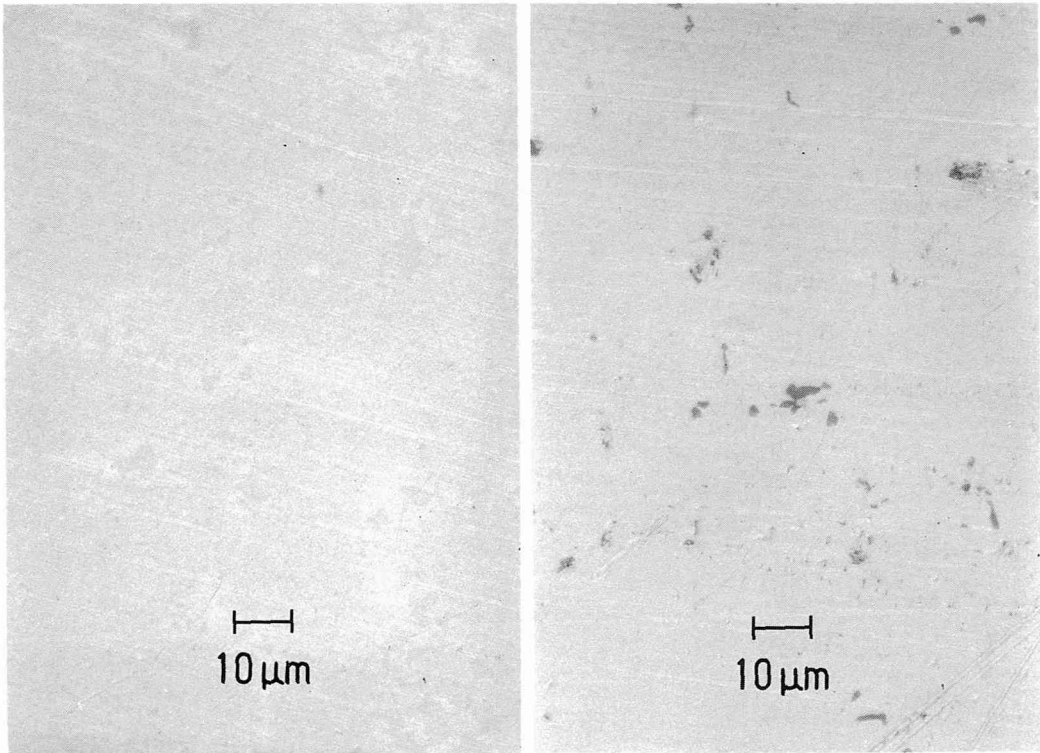


図22：市販金銀パラジウム合金の繰返し铸造による変化（左ガス溶解，右高周波溶解）— 5回目—

にて熔製した18 K 金合金と，市販金合金を用いて検討を加えた。

図13は，TCMを高周波铸造機にて熔製し，表面の酸化膜を酸洗いせず，そのままキャストマチックを用いて，アルゴン雰囲気中で铸造した18 K 金合金の光学顕微鏡像である。100 μ にも及ぶ巨大なCu₂Oの結晶が見られる。この結果より，一旦生成された酸化銅は，再溶解によっては，消滅しないことが判る。

同一のものに，キャストマチックにて铸造時に，亜鉛を10%添加した場合の光学顕微鏡像を図14に示す。亜鉛の添加により，酸化銅は完全に消滅しており，亜鉛が，酸化銅を還元したことを意味している。

TCMをガス遠心铸造機にて，フラックスを使い，還元炎を当てて铸造した（熔製，铸造条件6），18 K 金合金の光学顕微鏡像を，図15に示す。この条件においても，わずかではあるが酸化第1銅の結晶が見られる。

図16～18は，市販18 K 金合金（亜鉛含有量1%）

の，繰返し铸造による変化を示す光学顕微鏡像である。

図16は，初回铸造時，図17は3回繰返し铸造時，図18は5回繰返し铸造したものである。各図とも，左にガス遠心铸造の，右に高周波遠心铸造の試験片を示す。

図19は，高周波遠心铸造機にて，3回繰返し铸造した試験片の，XMAによる面分析結果である。

初回の铸造では，脱酸材の亜鉛が1%含まれているため，左右どちらも，ほぼ同様なものとなっているが，3回目の図17では，左のガス铸造では，わずかに酸化物の結晶が見られるが，右の高周波铸造では，多量の酸化物の混入が見られる。この結晶は，図19に示した如く，酸化亜鉛である。

繰返し铸造5回では，ガス铸造では判別不能なものが生じてい，高周波铸造の試験片では，多量の酸化第一銅が認められた。

図20～22は，金銀パラジウム合金の，繰返し铸造による変化を示す光学顕微鏡像である。図20は，初回铸造時，図21は3回繰返し铸造時，図22は

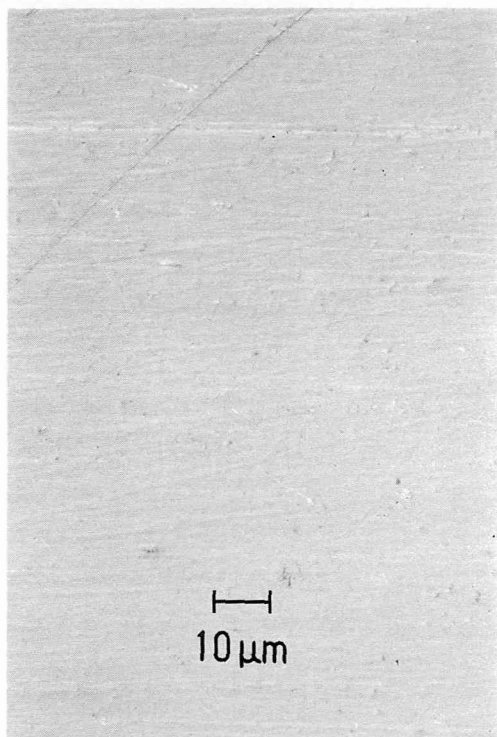


図23：TCMをキャストマチックにて5回繰り返し
し製造した試験片の光顕像

5回繰り返し製造したものである。各図とも、左にガス遠心製造の、右に高周波遠心製造による試験片を示す。

18K金合金(亜鉛含有量1%)の場合と比較し、脱酸材の亜鉛が1.9%と、より多く含まれているため¹⁸⁾、変化は少なく、高周波製造による5回繰り返し時のみ、酸化亜鉛と、わずかな酸化第一銅の結晶が認められた。

以上のように、亜鉛が含まれている合金の場合、繰り返し製造によって、まず亜鉛が酸化され、亜鉛がなくなると、銅が酸化される。

図23は、TCMを用いて、キャストマチックにて、5回繰り返し製造した時の18K金合金の光学顕微鏡像である。前述したように、製造用インゴットを造るために、各3回溶解を行なっているため、5回目の製造では、合計20回溶解されているにも関わらず、銅の酸化物は認められない。

考 察

歯科用合金の化学的安定性は、貴金属合金においては、タンマンの耐酸限の法則^{19,20,21,22)}により、非貴金属合金においては、酸化物の不動態皮膜²³⁾により考えられてきた。現在、製造され、固体状態となった歯科用金属に対しては、両方法により十分な安定性が得られている。しかしながら、製造操作時、つまり金属が融解しているときも、両者が適応できると考える事はできない。

図12に示した如く、亜鉛を含有しない20K金合金は、大気中における高周波製造により、初回より酸化第1銅の混入が認められている。これに対し、金銀パラジウム合金では、図21に示した如く、繰り返し3回製造時においても、酸化物の混入は認められなかった。このことは、金属熔融時には、タンマンの耐酸限の法則が適用されないことを意味している。元来タンマンの耐酸限の法則は、合金固体中における銅の拡散速度に依存して、導かれたもので有り^{19,20,21)}、金属原子が、自由に位置を変えられる、液体状態に適用できないことは、当然である。

さらに、金属熔融時には、金属の熱対流による皮膜の破壊から、不動態皮膜も意味を持つとは考えられない。したがって、大気中において溶解された金属は酸化され、厚い酸化皮膜が表面に生成される。この酸化皮膜は、一般には金属の融点よりも融点が高く、図13、14に示した如く、還元作用を持つ物質が存在しない限り、取り除くことはできない。このようにして、酸化皮膜が形成されると、各組織写真で示した如く、必ず製造体に混入される。混入された酸化物が化学的に安定であれば、機械的性質は影響を受けるにしても、製造体の化学的安定性は影響を受けないと考えられる。しかしながら、酸化第1銅のように不安定な酸化物の場合、製造体の耐食性は低下する。特に、繰り返し製造される金属には、注意が必要であろう。

合金の繰り返し製造において、従来より推奨され、行なわれている方法は、再製造時に新しい金属を50%加えることである。しかし、この方法は、金属の化学的安定性から見た場合、新しい金属に脱酸材の亜鉛が十分に含まれている場合は有効であるが、含まれていない場合は、銅の酸化物が蓄積されることになる。このことは、大気中で

融解する高周波鋳造の場合顕著であるが、一般的なガス—エア—ブローパイプの融解についても該当する。

大気中における鋳造では、前述した如く、脱酸材が金属の酸化を防いでいるが、多量に含まれた場合、鋳造後の熱処理によって、脱酸材が内部酸化され機械的性質を悪化する²⁴⁾。このため鋳造操作によって消滅する程度の、脱酸材の添加が望ましいが、この場合には繰返し鋳造された場合、その効果は期待できない。

これに対して、無酸素状態で鋳造された金属は、繰り返し鋳造されたとしても、図23に示した如く、化学的安定性を発揮できる。したがって、押し湯部が繰返し鋳造されることを考慮した場合、歯科用補綴物は全て、無酸素鋳造されることが望ましい。

特に、脱酸材を含んでいない、高カラット金合金は、鋳造時に酸化膜を生じさせないよう細心の注意が必要であり、この注意を怠った場合には、高カラット金合金の化学的安定性は、全く失われることになる。

結 論

市販、プラスメタルより溶製した18 K 金合金13種の金属溶出試験と、市販鋳造用18 K 金合金、20 K 金合金、金銀パラジウム合金の組織観察、XMAによる面分析の結果、以下の結論に達した。

1. 貴金属合金の融解時において、タンマンの耐酸限の法則は適用できず、脱酸材が成分元素の酸化を防いでいる。

2. 融解時に生じた、金属酸化物は、鋳造体に混入される。

3. 融解時に生成された酸化第一銅は、溶解しやすく、浸漬試験における溶出量は酸化第一銅がない場合と比べ、数百倍から、1万倍程度に増加する。

4. 銅を含有する市販金合金では、脱酸材を充分含んでいる低カラット金合金よりも、含有量が少ない、高カラット金合金の方が、酸化第一銅が生成されやすい。

5. 歯科用合金は、無酸素鋳造される事が望ましいが、大気中にて鋳造される場合においても、脱酸材を含有することにより元素の溶出を防止することができる。

文 献

- 1) Basker, R. M. (1981) Nickel sensitivity—Some dental implications. *Br. Dent. J.* **151**: 414—415.
- 2) Magnusson, B. (1982) Nickel allergy and nickel-containing dental alloys. *Scand. J. Dent. Res.* **90**: 163—167.
- 3) Weber, H. (1983) The clinical acceptance of dental nickel-chrome alloys. *Int. Dent. J.* **33**: 49—54.
- 4) Townsend, J. D., Hamilton, A. I. and Sbordonn, L. (1983) Biologic evaluation of a Silver-copper-germanium dental casting alloy and a gold-germanium coating alloy. *Dent. Res.* **62**: 899—903.
- 5) Moffa, J. P. (1984) Biocompatibility of nickel based dental alloys. *C. D. A. J.* **12** (10): 45—51.
- 6) Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment (1985) Report on base metal alloys for crown and bridge applications, *J. Am. Dent. Assoc.* **111**: 479—483.
- 7) 川合正 (1985) 歯科鋳造用 Ni-Cr 系合金の Ni 溶出と電気化学的腐食挙動について. *歯科材料・器械*, **4**: 455—480.
- 8) 佐藤温重 (1985) 歯科用材料の安全性—Ni-Cr 合金の現状を中心として. *金属*, **55**: 38—43.
- 9) Gjerdet, N. R., Kallus, T. and Hensten, P. A. (1987) Tissue reactions to implanted orthodontic wires in rabbits. *Acta. Odontol. Scand.* **45** (3): 163—169.
- 10) 小林慶介, 森川信子 (1978) ステンレス鋼を用いた歯科矯正装置からの Ni, Cr の溶出について. *歯学*: **75**: 615—634.
- 11) 洞沢功子, 杉江玄嗣, 伊藤充雄, 高橋重雄 (1987) 歯科材料の電気化学的安定性に関する研究——その 1 各種ニッケル—クロム合金の溶出元素について——*歯科材料・器械*, **6**: 144—152.
- 12) 洞沢功子, 伊藤充雄, 高橋重雄 (1987) 歯科材料の電気化学的安定性に関する研究——その 2 各種歯科用合金の溶出元素について——*歯科材料・器械*, **6**: 762—767.
- 13) Dunlap, C. L., Vincent, S. K. and Barker, B. F. (1989) Allergic reaction to orthodontic wire. *J. Am. Dent. Assoc.* **118**: 449—450.
- 14) 洞沢功子, 綿谷晃, 永沢栄, 伊藤充雄, 高橋重雄 (1989) 歯科材料の電気化学的安定性に関する研究——その 3 金銀パラジウム合金の腐食傾向について——. *松本歯学*, **15**: 182—187.
- 15) 高橋重雄, 吉田隆一, 宮坂平, 大熊一夫, 諏訪恵子, 永沢栄, 洞沢功子, (1990) カラットメタルをテストする. *DE*, **93**: 15—30.
- 16) 大野弘機 (1976) 歯科用貴金属合金の高温酸化に

- 関する研究——第1報 酸化層の形成と酸化速度——*歯理工誌*, **17** (40) : 297—312.
- 17) *理科学辞典*, 第3版増補版, 岩波書店, 1981, 515—516
- 18) 洞沢功子, 中田幸一, 伊藤充雄, 高橋重雄(1986) 高周波誘導結合型プラズマ発光分析法による歯科用合金組成の定量分析の研究. *松本歯学*, **12**, 202—210.
- 19) Tamman, G. and Rienacker, W. (1926) Über die Anlaufgeschwindigkeit von Kupfer-Goldlegierungen in Sauerstoff, schwefelwasserstoffhaltiger Kohlensäure und in jodhaltiger Luft, *Z. anorg. Chem.* **156** : 261—274.
- 20) Tamman, G. and Rienacker, W. (1926) Die Abscheidung von RaF aus Lösungen auf Silber, Kupfer, Gold; auf Kupfer-Goldlegierungen und auf Silber-Goldlegierungen, *Z. anorg. Chem.*, **156** : 275—287.
- 21) Tamman, G. (1927) Zur Passivitätsgrenze in Mischkristallreihen, *Z. anorg. Chem.* 151—156.
- 22) *歯科理工学会編* (1982) *歯科理工学* 3, 医歯薬出版, 306.
- 23) *歯科理工学会編* (1982) *歯科理工学* 3, 医歯薬出版, 336.
- 24) 大野弘機 (1976) 歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究——第2報 鑄造体におよぼす高温酸化の影響——*歯理工誌*, **17** (40) : 313—321.