

〔原著〕 松本歯学 15 : 182~187, 1989

key words : 腐食 — 溶出元素 — 熱処理 — Au-Ag-Pd 合金

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 —

洞沢 功子, 綿谷 晃, 永沢 栄

伊藤 充雄, 高橋 重雄

松本歯科大学 歯科理工学教室 (主任 高橋重雄 教授)

Electrochemical Stability of Dental Materials Part 3 Corrosion of Au-Ag-Pd alloys

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

*Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College
(Chief : Prof. S. Takahashi)*

Summary

Corrosion tests were conducted for three types of Au-Ag-Pd alloys, containing various amounts of gold (5, 12, and 20% by weight). Half of the specimens of each alloy received homogenizing treatment only; the other half also received age hardening. One specimen of each alloy and each type of treatment was immersed in 1% lactic acid, another specimen in 0.05% HCl, and a third specimen in Ringer's solution. Immersion was for 7 days at 37°C for all specimens. Quantitative analysis of the metal elements released in the solutions was performed by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP method). The relationship between surface roughness of the specimens and the amounts of released metal was also investigated.

The results obtained are as follows.

1. Variation in the amount of gold influenced the amount of copper released into the solution, but had no effect on other elements.
2. Each type of solution exhibited a different mechanism of corrosion.
3. For all three alloys, the surface roughness of the specimen affected the degree of corrosion in Ringer's solution, but not in the acids.

結 言

修復用金属材料として多用されている金銀パラ

ジウム合金は、口腔内装着に際し、熱処理を行なっている。熱処理による機械的性質や金属微細組織の変化については、多くの研究がなされ、報告さ

れている¹⁻⁷⁾。金銀パラジウム合金は、熱処理時に高温酸化の現象が生じる。それは、材質強化を図る反面で、合金中のCu濃度の減少、また内部酸化による酸化物粒子の析出に伴う研磨面の金属光沢の損失、といった問題を引き起こしている⁸⁻¹⁰⁾。この高温酸化における問題は、合金の耐食性にも影響を及ぼすものと考えられる。しかし、金銀パラジウム合金の熱処理効果と耐食性の関係については、明らかにされていない。そこで本報は、金銀パラジウム合金に熱処理をし、浸漬試験を行なった。浸漬液への溶出元素量は、ICP法にて定量分析し、熱処理効果と溶出元素量の関係を検討した。また同時に、浸漬試験片表面の研磨状態と腐食の関係についても調べた。

材 料

表1は、実験に使用した金含有量の異なる金銀パラジウム合金3種類の組成を示した。金含有量5%の合金を5AUPD、金含有量12%の合金を12AUPD、そして金含有量20%の合金を20AUPDと略記した。構成成分はいずれもAu, Ag, Pd, Cu, Znの5元素である。

方 法

1. 腐食試験用試験片の調製

試験片は、15×20mm、厚さ1.5mmの板状に鑄造にて作製し、試験片上部中央に懸垂用の直径2mmの孔を形成した。その後、試験片を700℃で30分間加熱後、氷水中急冷して、溶体化処理を行なった。これに450℃で30分間の加熱後、炉冷し硬化熱処理を施し試料を作製した。溶体化処理のみのものを700WQと略号を付け、硬化熱処理を行なったものを450SCと略号を付けた。なお、熱処理はすべて真空中で行なった。熱処理後の試料に、表面あらさの違いを付けた。試験片表面は、エメリー紙#320, #400, #600, #800の4種類で研磨を行なった。

2. 腐食試験

表1：金銀パラジウム合金の組成値 (wt%)

	Au	Ag	Pd	Cu	Zn
5AUPD	4.9	51.3	26.9	14.8	2.1
12AUPD	12.2	50.7	20.4	14.8	1.9
20AUPD	19.8	40.4	20.3	16.6	2.9

腐食試験は、浸漬溶液中に37℃、7日間、試験片の全体を浸漬し静置した。試験片の浸漬は、前報¹¹⁾と同様に100mlの秤量ビンに共栓の内側に試験片を懸垂するフックを付けて使用した。試験片を浸漬した溶液は、リンゲル液、0.05%塩酸溶液、および1.0%乳酸溶液の3種類をそれぞれ、50ml使用した。リンゲル液は、日本薬局方生理食塩液(100ml中NaCl0.86g, KCl0.03g, CaCl₂0.033g)をそのまま使用した。0.05%塩酸溶液は特級36%塩酸を希釈した。1%乳酸溶液は特級乳酸を蒸留水で希釈した。各合金の試験片2個は、1%乳酸溶液に浸漬した後、再研磨し、0.05%塩酸溶液、さらにリンゲル液に浸漬した。

試験片を7日間浸漬した浸漬液は、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP)を使用して、浸漬液中の金属元素量を定量分析した。

3. 浸漬液中の溶出金属イオンの定量

ICPV-1012(鳥津製作所製)による分析法は、多元素同時分析で、標準試料も分析元素を混合した標準試料により検量線を作製した。標準試料は、合金成分に含有する元素5種類を混合して作製した。合金成分の元素は、Au, Pd, Ag, Cu, Znの5元素で原子吸光用金属標準液(関東化学製1000ppm)を混合し、リンゲル液、0.05%塩酸溶液、1%乳酸溶液の各浸漬液で希釈し試験液と液性を同じにした。

各合金の溶出元素量は、2個の試験片を浸漬試験した結果の平均値である。

結 果

表2は、溶出元素量をまとめたものである。3種類の浸漬液を通して、Au, Pdの溶出は全く認められなかった。合金の種類、熱処理、あらさを因子として3元配置分散分析を行なった。その結果を表3～5に表わした。表3は、1%乳酸溶液への溶出元素総量の分散分析結果である。熱処理効果においてのみ危険率5%で有意であった。表4は、0.05%塩酸溶液への溶出元素総量の分散分析結果である。合金の種類および合金の種類とあらさの交互作用は、危険率1%で高度に有意であった。また熱処理の効果は、危険率5%で有意だった。表5は、リンゲル液への溶出元素総量の分散分析結果である。合金の種類、あらさおよび合金の種類とあらさの交互作用において、危険率1%

表2：溶出元素量 ($\times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

合金	熱処理	荒さ	1%乳酸溶液				0.05%塩酸溶液				リンゲル液			
			Ag	Cu	Zn	Total	Ag	Cu	Zn	Total	Ag	Cu	Zn	Total
5 AUPD-700WQ-#800			1	39	25	65	0	7	1	8	8	3	0	11
		600	0	81	5	86	0	7	2	9	11	7	0	18
		400	0	25	17	42	0	5	0	5	8	4	0	12
		320	0	67	5	72	0	5	0	5	8	5	0	13
		450SC-#800	0	34	12	46	0	7	0	7	8	5	0	13
		600	0	45	35	80	1	9	2	12	12	7	0	19
		400	0	6	0	6	0	5	0	5	7	5	0	12
		320	0	29	6	35	0	5	0	5	8	5	0	13
12AUPD-700WQ-#800			1	22	14	37	1	7	0	8	11	6	0	17
		600	1	17	52	70	1	8	0	9	14	7	0	21
		400	0	13	5	18	0	5	0	5	10	7	0	17
		320	1	92	31	124	0	5	0	5	11	6	0	17
		450SC-#800	2	12	4	18	0	7	0	7	12	7	0	19
		600	6	18	9	33	1	8	0	9	14	8	0	22
		400	3	33	15	51	0	5	0	5	10	7	0	17
		320	0	6	3	9	0	4	0	4	10	6	0	16
20AUPD-700WQ-#800			0	27	1	28	0	8	0	8	5	8	0	13
		600	0	31	4	35	0	10	3	13	7	9	0	16
		400	0	50	6	56	0	5	13	18	4	7	0	11
		320	0	78	53	131	0	22	0	22	3	8	0	11
		450SC-#800	0	7	0	7	0	8	0	8	4	7	0	11
		600	0	6	1	7	0	8	0	8	8	12	0	20
		400	0	23	2	25	0	5	0	8	3	8	0	11
		320	0	12	9	21	0	6	2	8	4	9	0	13

表3：分散分析結果 1%乳酸溶液 Total

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	寄与率%
A：合金	19.496	2	9.748	0.77	0.00
B：熱処理	82.924	1	82.924	6.59*	10.61
C：荒さ	60.013	3	20.005	1.59	0.00
A×B	5.128	2	2.564	0.20	0.00
A×C	62.901	6	10.483	0.83	0.00
B×C	56.871	3	18.957	1.51	0.00
A×B×C	73.343	6	12.224	0.97	0.00
誤差	302.212	24	12.592		89.39
総計	662.887	47			100.00

*危険率5% **危険率1%

表4：分散分析結果 0.05%塩酸溶液 Total

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	寄与率%
A：合金	2.073	2	1.036	7.00**	14.43
B：熱処理	0.949	1	0.949	6.41*	6.49
C：荒さ	0.476	3	0.159	1.07	0.00
A×B	1.673	2	0.837	5.65**	11.09
A×C	1.829	6	0.305	2.08	0.00
B×C	0.419	3	0.140	0.94	0.00
A×B×C	0.989	6	0.165	1.11	0.00
誤差	3.555	24	0.148		67.98
総計	11.963	47			100.00

*危険率5% **危険率1%

で高度に有意であった。また熱処理の効果、および合金の種類、熱処理、あらさの交互作用は危険率5%で有意であった。

1. 熱処理の影響

図1～4は、浸漬液ごとに各合金の熱処理の違いによる溶出量を棒グラフにしたものである。2本並んだ棒の目の細かい方が、450℃で硬化熱処理(略号450SC)したものである。図1は、銀の浸漬液に対する溶出量を示したグラフである。1%乳

酸溶液、0.05%塩酸溶液においてはほとんど溶出が認められなかった。リンゲル液では、3合金とも700WQと450SCの溶出量が等しかった。

図2は、銅の浸漬液に対する溶出量を示したグラフである。1%乳酸溶液では、3種類の合金とも700WQの方が溶出量が多かった。逆にリンゲル液においては、3合金ともに450SCの方が溶出量が多かった。

図3は、亜鉛の浸漬液に対する溶出量を示した

グラフである。1%乳酸溶液での12AUPD, 20 AUPDにおいては, 700WQが溶出量が多かった。0.05%塩酸溶液, リンゲル液においては, ほとんど溶出が認められなかった。

図4は, 溶出元素総量のグラフである。これは,

銅の溶出傾向に影響された結果となった。

2. 金含有量の影響

図1~4において, 浸漬液ごとに金含有量の違いと溶出量の関係を比較した。銀の溶出量を示した図1より, 1%乳酸溶液, 0.05%塩酸溶液においては, 極わずかの溶出が認められた。リンゲル液では, 3合金から溶出が認められた。12AUPDから最も多く溶出し, 20AUPDからが最も少ない溶出量であった。銅の溶出量を示した図2より, 1%乳酸溶液においては, 5AUPDから最も多く溶出し, 12AUPDからが最も少ない溶出量であった。また, 0.05%塩酸溶液, リンゲル液では20AUPDからの溶出量が最も多かった。亜鉛の溶出量を示した図3より, 1%乳酸溶液へは, 銅の結果と反対に, 12AUPDからの溶出量が最も多かった。0.05%塩酸溶液へは, 5AUPDと20AUPDか

表5: 分散分析結果 リンゲル液 Total

要因	平方和	自由度	不偏分散	分散比	寄与率%
A: 合金	2.309	2	1.154	141.74**	40.35
B: 熱処理	0.051	1	0.051	6.29*	0.74
C: 荒さ	2.707	3	0.902	110.79**	47.21
A×B	0.007	2	0.004	0.45	0.00
A×C	0.219	6	0.036	4.48**	2.90
B×C	0.060	3	0.020	2.45	0.00
A×B×C	0.128	6	0.021	2.61*	1.29
誤差	0.195	24	0.008		7.50
総計	5.676	47			100.00

*危険率5% **危険率1%

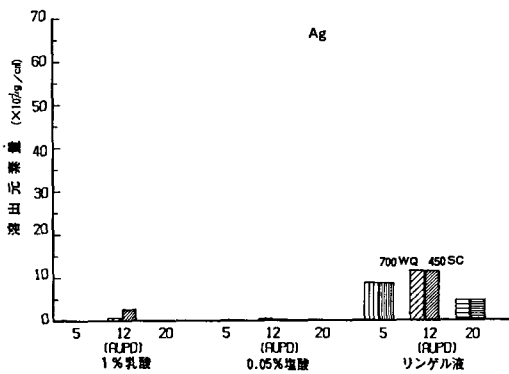


図1: 浸漬液ごとの各合金の熱処理の違いとAgの溶出量の関係

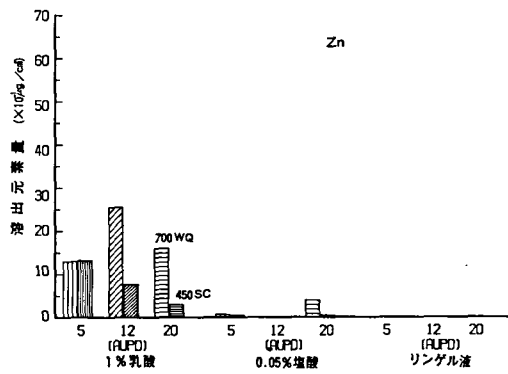


図3: 浸漬液ごとの各合金の熱処理の違いとZnの溶出量の関係

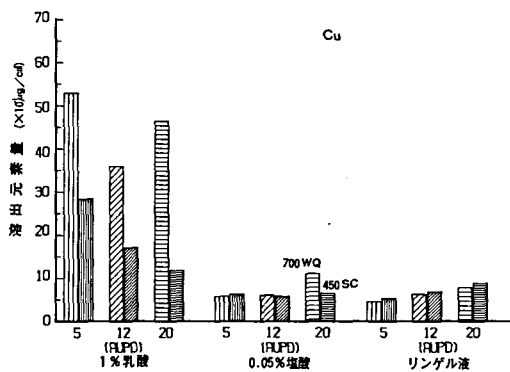


図2: 浸漬液ごとの各合金の熱処理の違いとCuの溶出量の関係

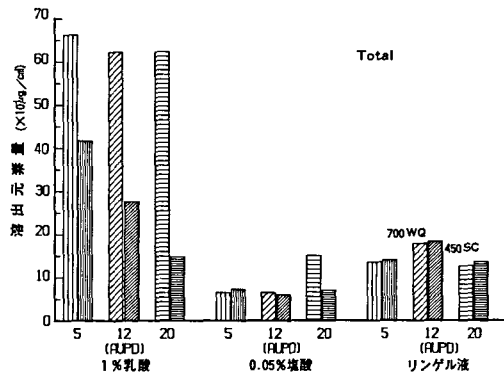


図4: 浸漬液ごとの各合金の熱処理の違いと溶出元素総量の関係

らわずかの溶出が認められた。リングル液への溶出は、3合金ともに認められなかった。溶出元素総量を示した図4より、1%乳酸溶液へは銅の溶出傾向の影響で、5AUPD からが最も多かったが、後順に12AUPD、20AUPD であった。また0.05%

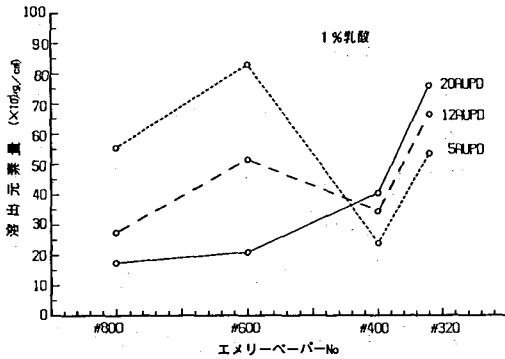


図5：試験片の表面状態と1%乳酸溶液への溶出元素総量の関係

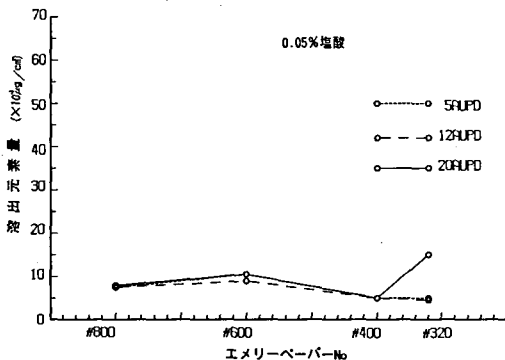


図6：試験片の表面状態と0.05%塩酸溶液への溶出元素総量の関係

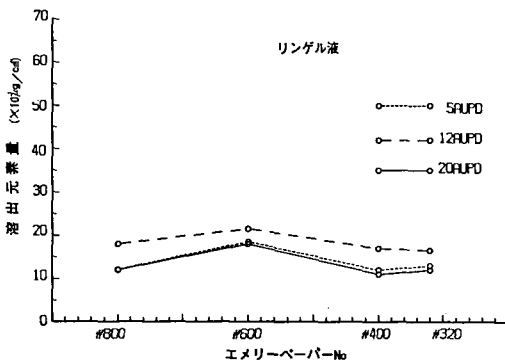


図7：試験片の表面状態とリングル液への溶出元素総量の関係

塩酸溶液においても、銅の影響で20AUPDからの溶出元素総量が最も多かった。しかしリングル液においては、銀の溶出量の影響を受け、12AUPDからの溶出量が最も多かった。

3. 表面あらしの影響

図5～7は、試験片の表面状態と各浸漬液中への溶出元素総量の関係をグラフにしたものである。横軸は、エメリーペーパーの粒度を、縦軸は溶出元素量を示した。図5は、1%乳酸溶液のものである。エメリーペーパー#600において、5AUPDからの溶出量が多かった。また12AUPDは、エメリーペーパー#400において溶出量が少なかった。図6は、0.05%塩酸溶液の結果である。20AUPDを除いて、エメリーペーパー#600において最も溶出量が多かった。図7は、リングル液のものである。エメリーペーパー#600において、3合金ともに最も溶出量が多かった。

考 察

組成の全く同じ合金であっても、凝固過程、あるいは熱処理等に起因した組織構造の違いがあると当然、表面状態を異にするため、溶出挙動に変化が生じることが予想される。金銀パラジウム合金は、熱処理の際高温酸化し、内部酸化による酸化粒子の析出を生じることが、すでに報告されている⁸⁻¹⁰⁾。このことは、元素の溶出に影響を与えるものと推察される。

3元配置の分散分析の結果は、3種類の浸漬液で熱処理の影響に有意性が認められた。熱処理効果と溶出元素総量の関係を表わしたグラフは、銅の溶出傾向を反映した結果となった。このことから銅は、最も熱処理の影響を受けやすい元素であると言える。その熱処理の影響とは、銅 rich の組織が、合金の表層に生成されるものと考えられる。この結果は、熱処理で選択酸化された銅が、表層に析出するという報告¹²⁾に、一致するものである。また、今までの浸漬試験の結果¹¹⁾では、銅含有量の多い合金は、溶出量が多く耐食性が悪かった。そのため、高温酸化により酸化銅の皮膜が、合金表面に形成されても、耐食性の助長は計れないものと考えられる。熱処理効果と亜鉛の溶出量との関係を表わしたグラフより、亜鉛は含有量が少ないが、銅の次に熱処理の影響を受けやすい元素であると考えられる。また逆に、溶出量は少ないものの、

銀は熱処理による影響を受けにくい元素であることがわかる。

金含有量の異なる3種類の合金において、3種類の浸漬液での溶出元素量を比較すると、前報の結果¹³⁾と同様に、金の含有量増加による溶出元素量の減少は、硬化熱処理した試験片の銅についてみられたが、他の元素では明らかではない。これは、元素が浸漬液に選択的に溶出することに起因する、と考えられる。言い換えると、腐食反応機構が浸漬液によって異なることになる。実際に1%乳酸溶液では溶体化処理した試料が、またリンゲル液では硬化熱処理した試料の方が、溶出元素量が多かったことから、1%乳酸溶液とリンゲル液では、腐食反応機構が異なるといえる。

合金表面のあらさの違いは、研磨するエメリーペーパーの粒度によって変化させた。一般に、研磨面があらいと、浸漬の際に合金試料の表面積が大きくなり、溶出元素量が多くなるように考えられる。しかし、エメリーペーパー#320で研磨した場合は、 $R_s=1.0\sim 1.3\mu$ であり、#400は $R_s=0.5\sim 0.8$ 、#600は $R_s=0.4\sim 0.5$ 、#800は $R_s=0.3\sim 0.5$ であり、エメリーペーパーのあらさの違いの影響は小さくなっている。このため実験結果においては、表面あらさの違いによる溶出元素量の顕著な違いは認められなかった。

結 論

金含有量の異なる3種類の金銀パラジウム合金に、溶体化処理と硬化熱処理をし、各試料について浸漬試験を行なった。浸漬試験には、1%乳酸溶液、リンゲル液、0.05%塩酸溶液を用い、37°Cで7日間浸漬した。溶出元素量は、ICP法で定量分析した。同時に試験片表面の研磨状態と、溶出元素量の関係についても検討した。結果は次の通りである。

1. 金含有量の相違による、溶出元素量への影響は銅の溶出に認められたが、他の元素には認められなかった。
2. 亜鉛の溶出は、硬化熱処理によって減少される傾向がある。
3. 合金表面のあらさの違いによる、溶出元素量は1%乳酸溶液、0.05%塩酸溶液では有意

の違いは認められなかった。

4. 3種類の浸漬液は、それぞれ腐食機構を異にする。

文 献

- 1) 田中志津子 (1980): 金銀パラジウム合金の時効硬化特性に関する Au 濃度の影響 (第1報) JIS 指定の800°Cで溶体化処理した場合の時効特性. 歯理工誌, 21: 263-270.
- 2) 田中志津子 (1980) 金銀パラジウム合金の時効硬化特性に対する Au 濃度の影響 (第2報) 溶体化処理温度の違いによる時効硬化特性の変化. 歯理工誌, 21: 271-276.
- 3) 安田克廣 (1969) 歯科用貴金属合金の時効性に関する研究—Ag25wt%, Pd 7 wt%, Cu 合金の硬化機構について. 歯理工誌, 10: 156-166.
- 4) 井坂英夫 (1977) Ag—25%Pd—7%Cu 合金の時効硬化に対する Au 添加の影響. 歯理工誌28: 137-145
- 5) 太田道雄, 久垣邦博, 山根正次 (1975) 時効効果性銀合金に関する基礎的研究 (第3報) 歯科用 Ag—Pd 系合金の時効過程(III). 歯理工誌, 16: 144-149.
- 6) 中村健吾, 小倉英夫, 仲居明, 赫多清, 後藤真一 (1978) 再融解铸造による20%金銀パラジウム合金の材質低下. DE, 45: 22-34.
- 7) 住井俊夫, 平山道子, 有坂はる子, 小田豊, 吉成正男 (1977) 铸造用金パラ合金 (金12%) をテストする. DE, 33: 14-25.
- 8) 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, 293-312
- 9) 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報铸造体に及ぼす高温酸化の影響. 歯理工誌, 17: 313-321.
- 10) 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3報微量金属の添加による耐高温酸化性の改善. 歯理工誌, 17: 322-335
- 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—歯材器誌 6: 124-132.
- 12) 伊藤充雄, 高橋重雄 (1988) 金銀パラジウム合金の熱処理に関する研究, 松本歯学, 14: 208-217.
- 13) 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—, 歯材器誌, 6: 762-767.