

学 位 論 文 題 名

歯科用銀合金の局部腐食の電気化学的計測

学位論文内容の要旨

従来の歯科用合金の腐食評価は全面が均一に腐食することを前提として行われていた。しかし口腔内では、唾液によって常に湿潤な状態にあり、修復物の形態が複雑であることやプラークや食物などの刺激など様々な要素が存在し、金属修復物全体が常に均一な状態におかれていることはほとんど無い。したがって、口腔内では局所的に腐食が加速され、局部腐食の形態を取ることが多い。そこで、本実験ではこのような口腔内の特殊条件として、微小すきまと異種金属の接触を取り上げ、組成の異なる二種類の銀合金を用いてすきま腐食と接触腐食モデルを作成し、その腐食挙動を検討した。

[材料と方法]

試料合金には市販歯科用銀合金のAu-Pd-Ag-Cu合金（含有成分は順に12、20、45、18 wt%）とAg-Sn-Zn合金（76、15、9）の二種類を用いた。すきま腐食モデルとしては、試料露出面を50 μ mのすきまができるようにガラス板で被覆したものを、接触腐食モデルとしては、先の二種類の合金を導線にて短絡したものとし、従来の全面腐食を想定した単純浸漬モデルと比較を行った。

腐食の評価法は、60日間の浸漬試験を行い、腐食電位とクーロスタット法により分極抵抗値を測定し、腐食速度を算出し、それぞれの実験群での合金の腐食を評価した。さらに、すきま腐食モデルではすきまによる腐食反応の影響を電位走査法にて検討した。また、

接触腐食モデルでは、両合金間に流れるガルバニック電流量を測定し、接触腐食の挙動を詳細に検討した。また、各実験群の浸漬60日目の試料の表面被膜の性状をESCA(X線光電子分光分析)によって、元素分析し、各腐食反応の化学反応様式を検討した。

[結果及び考察]

1. すきま腐食

1) Au-Pd-Ag-Cu合金：全面腐食モデルでは、腐食電位は経時的に上昇した後高い値で一定となり、腐食速度が減少することが示された。分極抵抗値もそれに呼応し上昇を示した。それに対し、すきま腐食モデルでは、腐食電位も分極抵抗値も低下し、50 μ mのすきまにより腐食速度が増加することが示された。電位走査法で得られた分極曲線からは、すきまモデルで各金属の酸化還元ピークが大幅に減少し、すきまの内外で大きな反応量の差があることが認められた。すきま内では特に、Agの酸化が抑制されていた。したがって、すきま内外のイオン濃淡差が顕著に表れ、すきま腐食によってすきま内の合金表面の溶解がより一層進行することが示された。ESCAによる表面分析からは、Cl⁻がほとんど検出されなかったため全面腐食、すきま腐食モデル共に表面被膜はAg₂Oが主体であることが示されたが、すきま腐食モデルは、全面腐食に比較して厚い腐食被膜層を形成していた。

2) Ag-Sn-Zn合金：全面腐食モデルでは、腐食電位は経時的に上昇するが、分極抵抗値は減少を示した後一定となった。すきま腐食モデルでは、電位は大きく低下したが、分極抵抗値は全面腐食とほぼ同じ値を示し、平均腐食速度は増加しなかった。

電位走査法では、すきまの内外での反応量にAu-Pd-Ag-Cu合金ほ

どの大きな差は認められなかった。Agの酸化反応のピークが低下していることが認められたが、Snはほとんど減少しなかった。また、曲線がループを描き、腐食形態が孔食であることが示された。

表面分析から、表面被膜の主成分は SnO_2 であることが明白になった。したがって、この合金においては自然浸漬状態においても孔食の形態で腐食は進行している為に、すきま内でもあまり変化が認められなかったと思われる。

2. 接触腐食

1) Au-Pd-Ag-Cu合金：全面腐食と対称的に電位も、分極抵抗値も低下し、平均腐食速度は非常に大きな値を示した。

表面分析から、合金の含有成分に認められないSnが多量に検出された。このSnはAg-Sn-Zn合金から溶出、析出したものと思われる。

また、このAg, Snの波形はノイズの多い乱れたものであり、表面被膜が不純物を多量に含むか、あるいは二種類以上の化合物から成り立っている可能性が示された。Agのピークは、帯域が広く高エネルギー側にシフトしており、AgOと Ag_2O の混在していると思われた。また、Snでも SnO_2 と Sn(OH)_2 の混在が疑われた。

2) Ag-Sn-Zn合金：全面腐食と同様に、電位は経時的に増加を示し、分極抵抗値はいったん減少して浸漬30日目以降からほぼ一定となった。平均腐食速度はAg-Sn-Zn合金試料中最も大きな値を示し、接触腐食モデルでアノード側の腐食促進が認められた。表面分析からは非常にSnに富んだ表面被膜であることが認められた。この SnO_2 が主体である表面被膜は、全試料中最も厚く2000 Å以上に及ぶことが示された。ガルバニック電流の測定から、両合金間に流れる電流量は浸漬直後から激減し、微弱になるものの60日目にもわずかなが

らの通電を認め、接触腐食が長期継続していることが示された。この電流量の減少はカソード側のAu-Pd-Ag-Cu合金の表面に H_2 , Snが析出し、カソード面積が減少するためと思われる。また、総電流量から求めた平均腐食速度は、分極抵抗値からのものとほぼ一致しており、分極抵抗値からも接触腐食を評価し得ることが示された。

[まとめ]

すきま腐食が耐食性の高いAu-Pd-Ag-Cu合金にも影響を与えることが認められたが、腐食反応特性の違いから、Ag-Sn-Zn合金には大きな影響はなかった。また、接触腐食においては、それほど電位差が大きくないと思われる銀合金同志でも、わずかな組成の違いによりガルバニック回路が成立し、腐食が加速されることが示された。また、卑な合金から溶出した元素が析出し、電位が貴な合金にも変色などの影響を与える可能性が示唆された。

二種類の局部腐食モデルを設定し、個々の電極の腐食特性を検討することで、従来報告されていた全面腐食時とは異なる局部腐食における銀合金の動態が明らかになった。このような局部腐食による各合金の動態はほとんど報告されておらず、今後、より多数の歯科用鑄造合金について詳細に検討して行く必要がある。

学位論文審査の要旨

主査 教授 下河辺 宏 功
副査 教授 太田 守
副査 教授 内山 洋 一
副査 教主 松田 浩 一

学 位 論 文 題 名

歯科用銀合金の局部腐食の電気化学的計測

審査は、審査担当者全員によって、口頭にて行われた。まず、論文提出者に論文の要旨の説明を求めた結果、以下の内容について論述した。

従来の歯科用合金の腐食評価は全面が均一に腐食することを前提として行われていた。しかし口腔内は、唾液によって常に湿潤な状態にあり、修復物の形態が複雑であることやプラークや食物などの刺激あるいは異種金属の存在など様々な腐食要因が存在し、金属修復物全体が常に均一な状態におかれていることはほとんどない。したがって、口腔内では局所的に腐食が加速され、局部腐食の形態を取ることが多い。そこで、本研究では局部腐食を想定し、微小すきまと異種金属の接触を取り上げ、組成の異なる二種類の銀合金を用いてすきま腐食と接触腐食モデルを作成し、その腐食挙動を電気化学的に検討した。

〔材料と方法〕 試料には市販のAu-Pd-Ag-Cu合金（含有成分は順に12, 20, 45, 18wt%）とAg-Sn-Zn合金(76, 15, 9)を用いた。

すきま腐食モデルとしては試料露出面に50 μ mのすきまを作成したもの、接触腐食モデルとしては先の二種類の合金を短絡したものとし、従来の全面腐食を想定した単純腐食モデルと比較を行った。腐食条件として、試料電極をpH 2, 0.9%NaCl溶液に60日間浸漬し、この間の腐食電位およびクーロスタット法によって分極抵抗値を測定し、腐食速度を算出した。さらに、すきま腐食モデルではすきまによる腐食反応の影響を電位走査法にて検討し、接触腐食モデルでは両合金間に流れるガルバニック電流量を測定した。また、各実験群の浸漬60日目の試料の表面被膜性状をESCAによって元素分析し、各腐食反応の化学反応様式を検討した。

[結果及び考察]

(1) すきま腐食

Au-Pd-Ag-Cu合金では全面腐食モデルに対し、すきま腐食モデルでは、腐食電位も分極抵抗値も低下し、腐食速度が増加することが示された。電位走査法からは、すきまモデルで各金属の酸化還元ピークが大幅に減少し、すきまの内外で大きな反応量の差があることが認められた。したがって、すきま内外のイオン濃淡差が顕著に現れ、すきま腐食によってすきま内の合金表面の溶解がより一層進行することが示された。表面分析にて、全面腐食、すきま腐食モデル共にAg₂Oが被膜の主成分であることが示されたが、すきま腐食モデルは全面腐食に比較して厚い腐食被膜層を形成していることが判明した。

Ag-Sn-Zn合金では、全面腐食モデルに対し、すきま腐食モデルの電位は大きく低下したが分極抵抗値はほぼ同じ値を示し、腐食速度は増加しなかった。電位走査法では、すきまの内外でのSnの反応量に大きな差を認めなかった。また曲線がループを描き、腐食形態が孔食であることが示された。表面分析から、表面被膜の

主成分は SnO_2 であることが明らかになった。したがって、この合金においては自然浸漬状態においても孔食の形態で腐食は進行しているために、すきま内でもあまり変化が認められなかったと思われる。

(2) 接触腐食

Au-Pd-Ag-Cu合金では全面腐食と対称的に電位も、分極抵抗値も低下し、平均腐食速度は非常に大きな値を示した。表面分析から、合金の含有成分に認められないSnが多量に検出された。このSnはAg-Sn-Zn合金から溶出、析出したものと思われる。また、このAg, Snの波形はノイズの多い乱れたものであり、表面被膜が不純物を多量に含むか、あるいは二種類以上の化合物から成り立っている可能性が示された。

Ag-Sn-Zn合金では電位、分極抵抗値ともに全面腐食と同様な変化を示した。平均腐食速度はAg-Sn-Zn合金試料中最も大きな値を示した。表面分析からはSnに富んだ表面被膜であることが認められた。ガルバニック電流量から求めた腐食速度は、分極抵抗値からのものとほぼ一致し、分極抵抗値からも接触腐食を推測し得ることが示された。

以上の研究内容について、審査員全員で種々の質問を行った。始めに文章表現等について修正の指摘があり、議論ののち、論文提出者はこれを認め、訂正することで了承された。次に実験方法、結果、考察、引用文献あるいは研究の将来の方向性等について、太田、松田、両副査が電気化学の立場から、また、内山副査は、臨床応用の立場から質問がなされたが、提出者はこれに明快にかつ適切な回答を示した。その結果、本論文は、従来なされていなかった口腔内を想定した腐食実験に挑戦した独創性と、これまで

の平面腐食試験に対して新知見をもたらしたことに對し、全審査員より高く評価された。また提出者は、本研究の今後の発展性についても具体的に提示し、齒學に對し広い知識を有しており、研究者としての能力を備えていると評価された。

以上の審査結果より論文提出者は博士(齒學)を授与されるに十分値すると認められた。