

[最近のトピックス] 基礎研究から臨床研究へ

高温酸化の接着歯学への応用

大野 弘機

歯学部口腔機能修復・再建学系生体材料工学分野

Application of High-temperature Oxidation of Gold Alloys for Dental Adhesion

1. 貴金属合金の高温酸化

私の歯学博士の学位論文は、「歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究」であった(大野, 1976)。歯科用の貴金属合金は、鋳造、鑲付け、熱処理、および陶材焼成の工程において高温で加熱される。この過程で合金は高温で酸化する。工業界における合金の高温酸化に関する研究は、工学部に一つの講座を設けるほど重要な研究分野であった。しかし、貴金属合金の高温酸化に関する研究については、使用する領域が限られていることもあって、1930-40年代の歴史的な研究を除いてはほとんど行われておらず、未開拓の分野であった。これが幸いして、合金の高温酸化に関して工学分野における一つの発見を世に残すことが出来た。「貴金属合金」「高温酸化」「内部酸化」とキーワードを入力し、文献を検索すると抽出されるのは私の論文のみである。その内容について少し触れることにする。

合金を高温で加熱すると酸化皮膜(外部酸化層)が形成される。特殊な条件下では、外部酸化層下の合金内部に内部酸化粒子が析出する。一般に合金内に内部酸化が生ずる条件としては、合金の酸素の固溶度が大きいことである。酸化反応の標準ギブスエネルギー変化(- ΔG)が大きい合金成分が合金内に内部酸化粒子として析出する。金合金は酸素の固溶度が小さいので、一般的には内部酸化は生じないと考えられていた。しかし、86.0Au-8.9Pt-5.6Pd-0.5Ag-1.1Sn-0.5Fe (mass%)の金合金において、金属陽イオンよりも O^{2-} の拡散係数が大きい酸化物 Fe_2O_3 が結晶粒界に析出することによって、その酸化物を拡散経路として O^{2-} が合金内部に拡散し、優先的に酸化物が結晶粒界に形成することを実証した(Ohno, 1983)。次に、この基礎研究が歯科の臨床研究にどのように繋がったかについて述べる。

2. 多孔質構造を貴金属合金表面に形成する技術とその臨床応用

14K金合金を大気中で高温に加熱した場合、Cuが酸化

し黒色の酸化皮膜が形成される。図1は800℃大気中で1時間加熱した後に、酸化皮膜に垂直な断面を研磨し、走査電子顕微鏡で観察し、X線マクロアナライザーで分析した結果である。合金の内部にも Cu_2O が形成されている。内部酸化粒子は孤立して観察されるが、三次元的な構造を有しており、外部と連続している。内部酸化粒子を酸洗いで除去すると多孔質構造を合金表面に形成できる。図2(a)は、酸洗後に形成された合金表面の多孔質構造である。この構造に4-METAレジン接着させ、金合金を王水で除去し、レジン側を観察したのが図2(b)である。接着強さに及ぼす多孔質構造の効果を調べたところ、接着強さに及ぼす機械的結合の効果は、機械的結合と化学的結合の複合効果に対して約1/2であった(Ohno, 2004, 2005)。もしも口腔内において長期使用中に接着界面の劣化が起これば、化学的結合は消失する。この場合、最後に接着構造物の結合を支えるのは機械的結合である。この技術は、硬質レジン金属材料に固定する技術として臨床に応用されている。

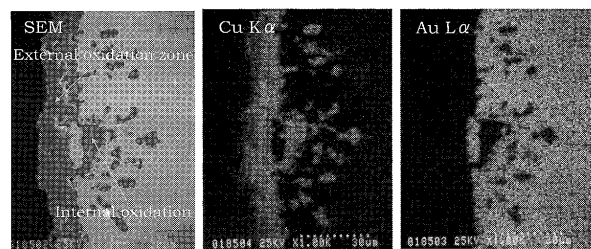


図1 高温酸化後の金合金の垂直断面二次電子像(SEM)と特性X線像(CuとAu)

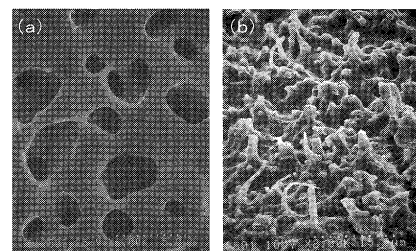


図2 酸洗後の合金表面(a)と4-METAレジン接着後、合金を王水で溶解後のレジン界面(b)