

18. 口腔内で変色した金属修復物表面の ESCA による解析

遠藤一彦, 荒木吉馬, 川島 功
山根由朗, 相良昌宏, 大野弘機
松田浩一*, 荊木祐司*
(歯科理工, 保存II*)

口腔内から撤去した金属修復物の腐食した表面を分析することは、実際の口腔内での歯科用合金の腐食、変色機構を調べる上で極めて有効である。そこで本研究では、表面や界面の分析に適したX線光電子分析装置(ESCA-850)を用い、口腔内で変色した金属修復物表面を分析し、変色の原因となる腐食生成物層の構造を解析することにより、変色の機構を明らかにすることを目的とした。

今回はまず、変色が臨床しばしば問題となっているAg合金修復物を患者口腔内から撤去し、変色部に存在する腐食生成物を同定した。その結果、Ag-In合金においては、従来からAg合金の変色の原因とされている硫化銀(Ag₂S)の生成は認められず、Inの酸化物および酸化亜鉛(ZnO)の生成により黒変することが明かとなった。合金表面に形成されたInおよびZnの酸化物層の厚さは3,500~12,000Åであった。Ag-Sn-Zn合金黒変部からもAg₂Sや他の銀の化合物は検出されず、二酸化スズ(SnO₂)、およびZnOの存在が確認された。これらの低融銀合金の場合、Agの標準電極電位と比較して、In, Sn, Znなどの卑金属成分の標準電極電位がいずれも低く、これらの成分が選択的に溶出し酸化物を生成するのに対し、Agは腐食されなかったものと考えられる。

Au-Ag-Pd合金の場合は、変色部表層で硫化物と考え

られるPdの化合物を検出した。硫化物イオンの存在下で硫化物を生成する反応の標準電位は、Ag, Pdいずれも低いため、硫化銀に加えPdの硫化物も生成したものと考えられる。

以上の結果より、Ag合金の変色の原因は必ずしも硫化銀の生成ではなく、合金によっては卑金属成分の酸化物生成が原因となることが明かとなった。また、硫化物を生成する場合でも、必ずしもAg₂SではなくPdの硫化物生成の可能性があることが新たに見出された。

質問 小田島武志(口腔生化)
銀, パラジウムの硫化物, および酸化物は、どのくらいの時間スケールで生成されるのか?

また、それらの生成は表層からどれくらいの深さまでみられるのか?

回答 遠藤 一彦(歯科理工)

In Vitro 試験結果を参考に致しますと、口腔内に装着された直後から、腐食生成物層が形成されはじめるものと思われま。今回撤去した黒変したAg-In合金, Ag-Sn-Zn合金では、装着5~10年で約5,000~12,000Åの酸化物層が形成されておりました。また、Au-Ag-Pd合金では低融銀合金に比べ非常に薄い腐食生成物層が形成されておりました。

19. 口腔内金属修復物に由来する金属アレルギー および口腔粘膜疾患の原因物質の特定法

—口腔内金属修復物から採取した超微量試料の

ESCAによる合金成分定量法(ESCA-HNG法)—

大野弘機, 荒木吉馬, 遠藤一彦
川島 功, 山根由朗, 松田浩一*
坂口邦彦**, 村瀬博文***, 富田喜内***
金沢正昭****

(歯科理工, 保存II*, 補綴II**, 口腔外科II***, 口腔外科I****)

患者の口腔内に既に装着されているインレー, クラウン, クラスプ, フレーム等の金属製補綴物・修復物につ

いて、それらの合金の成分と組成を明らかにしなければならない場合がある。例えば、金属アレルギーの疑いの