

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 (Ag_2S) 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 $3,500 \sim 12,000 \text{ \AA}$ であった。Ag-Sn-Zn 合金黒変部からも Ag_2S や他の銀の化合物は検出されず、二酸化スズ (SnO_2)、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 Ag_2S 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 $5,000 \sim 12,000 \text{ \AA}$ 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

ある場合、装着している補綴物・修復物の中で、いずれが原因であるかを特定する必要がある。また、口腔粘膜疾患の場合も、機械的刺激によるものなのか、溶出金属成分の作用によるものなのかを判定しなければならない。

さらに、既に金属で修復されている歯牙の隣在歯、あるいは、対合歯を新たに金属で修復しようとする場合、局部電池の形成による腐食を防止する上から、また、ガルバニーショックを防止する上からも、既に装着されている金属修復物の合金の成分と組成を明らかにしたい場合がある。

合金の成分の定量分析法としては、化学分析の他にX

線マイクロアナライザー、蛍光X線などの機器分析がある。これらの方法では、分析用試料の量が数百 mg から数 g 必要である。従って、口腔内に装着されている修復物の合金成分の定量分析を実施しようとする場合、修復物を口腔内より撤去し、破壊的加工を施し、分析に供していた。

演者らは、補綴物・修復物を口腔内から撤去することなしに口腔内で極微量(3mg)の金属試料を採取し、X線光電子分析装置(ESCA)を用いて、合金成分を定量する簡便な方法を確立した。本分析法を分析装置と本学の名称から ESCA-HNG と名づけた。

20. キャスタブル・ガラス・セラミックスの研究

白井伸一，越智守生，関根清文
澤田教彰，松井 昌，坂口邦彦
(補綴II)

近時、新しい歯科補綴材料として「キャストブル・ガラス・セラミックス」が注目されている。すなわち、ガラス材を鋳造成型し、結晶生成することにより、歯冠修復材料として、諸条件を満足させられると考えられるものである。

一般に、無機材料は生体内で腐蝕、溶解などの化学変化を受けにくく、口腔内環境に十分耐えうるとされている。また、生体組織に対する親和性も高く、毒性、刺激性などの為害作用がほとんどない。

キャストブル・ガラス・セラミックスは、ガラスのなかに結晶核となる物質を人為的に加えたもので、成形後に再加熱することにより、核の周囲に結晶を析出させ、非晶質のガラスそのものよりも強度の高い結晶化ガラスに変化させたものである。この結晶化ガラスは、将来、口腔内において、金属、陶材もしくは硬質レジンに変わる新しい生体材料として期待されるものである。

結晶化ガラスの特徴をあげると、

1. 鋳造できる。
2. 高い審美性が得られる。
3. 生体親和性がよい。
4. 適合性がよい。

5. 熱伝導率がよい。
 6. 切削加工性がよい。
 7. X線半透過性がある。
 8. 物理的性質が安定している。
- などである。

今回、日本電気硝子株式会社・結晶化ガラス開発室と、種々検討を加えた結果を報告したが、今後、このものが、陶材にとってかわるためには、いくつかの問題点を解決する必要がある。したがって、臨床応用については治験を重ね、慎重を期し、発展させていきたい。

質 問 荆木 裕司(保存II)

生体材料として考えた場合に、磨耗性の因子であるヌーブ硬度が、本セラミックスにおいては600を超えていますが、硬度は本来生体のエナメル質(H_B300)に近い方が良いのか、それともこの様にかたい方が良いのか、先生の御考えをおきかせ下さい。

回 答 白井 伸一(補綴II)

対合歯の咬・磨耗は、問題点のひとつであり、現在、エナメル質に近づけるべく、硬度を下げる様な組成を検討中である。