

実験方法ならびに観察方法から、周到な計画のもとに遂行されたことが伺える。

実験結果として、実験群（粉末飼料群と歯冠切除・粉末飼料群）における下顎枝高、下顎頭前後径および幅径、下顎頭傾斜角に有意な変化を確認している。また、実験群、特に歯冠切除・粉末飼料群における下顎頭の相対的骨塩量の著明な減少を画像解析システムにより統計学的に確認し、視覚的に提示している。さらに、光学顕微鏡による組織学的観察によって、軟骨層の菲薄化と骨梁の粗造化像を認め、画像解析による結果を明確に証明して

いる。また、これらの形態計測学的、組織学的変化が加齢に伴いさらに顕著になっていることを統計学的に確認している。

本研究により得られたこれらの結果は、咀嚼による機械的刺激と顎関節・筋と調和した咬合維持が、顎関節を保全する観点からも、重要であることを示唆するものである。

よって、本論文は、歯科補綴学ならびに関連諸学科に寄与するところ大と考え、博士（歯学）の学位授与に値するものと判定した。

氏名・（本籍）	山本倫史（茨城県）
学位の種類	博士（歯学）
学位記番号	甲 第20号
学位授与の日付	平成5年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当（課程博士）
学位論文題目	すきま腐食再不動態化電位測定法によるNi-Cr合金の耐すきま腐食性評価
論文審査委員	主査 教授 松田浩一 副査 教授 大野弘機 副査 教授 坂口邦彦

論文内容の要旨

すきま腐食は、金属修復物の隣接面接触点部や、マージン部などすきま部に発生する。この形態の腐食は、歯科临床上遭遇する頻度が高く、また、それによって生体為害作用、審美的低下、材料の機械的劣化が起こるにもかかわらず十分な検討は行われていない。

本論文では、歯科用Ni-Cr合金の耐すきま腐食性を評価するにあたり、発生試験の浸漬試験、定電位試験、再不動態化法の再不動態化電位測定法を取り上げ、ステンレス鋼を用いて試験結果を比較することにより、それぞれの試験法の特徴および適応限界に関して検討を加えた。その結果、再不動態化電位測定法が再現性に優れ、測定が簡便であることが明らかになった。そこで、再不動態化電位測定法を、Ni-Cr合金の耐すきま腐食性評価に応用するために電位操作法を確立した。次に、純Ni、Ni-Cr二元合金、および市販歯科用Ni-Cr合金を用いて再不動態化電位を求め、耐すきま腐食性評価を行った。

さらに光電子分光測定法を用いて表面分析を行った。

材料と方法

実験1：すきま腐食評価法の比較検討

SUS304鋼を用いて、1)発生試験の浸漬試験、2)発生試験の定電位試験、3)再不動態化法の再不動態化電位測定法（Repassivation Potential：以下 E_R とする）について比較し、すきま腐食評価法を検討した。

浸漬試験ではASTMの規格で、30日間測定した。定電位試験ではすきま腐食発生下限界電位を求めた。 E_R 測定法では成長性のすきま腐食を発生させ、再不動態化する電位を求めた。

E_R と浸漬電位の大小を比較することにより、成長性すきま腐食発生の可能性の有無および、不動態皮膜が破壊した場合の再不動態化の難易度を評価できる。

実験2：Ni-Cr合金の E_R の電位操作条件の決定と E_R 測

定

試料はNi-0, 5, 10, 20wt%Cr二次合金を用いた。市販歯科用Ni-Cr合金としてフィットロイ50II, サンコリウムUS, サンプラチナ板を用いた。铸造用合金については、急速冷却遠心铸造でインゴットを作製し、それを旋盤で円盤状に加工した。試料はエメリーペーパーで800番まで湿式で研磨した。すきま形成材は、ASTMと同じ形状のポリサルホン樹脂製である。チタン製のボルトとナットを用いて、試料とすきま形成材をトルクレンチで0.9kgfmの一定トルクで締め付け、組み立てた。溶液は0.9%NaCl溶液とした。

铸造組織が E_R に及ぼす影響を調べる目的で均質化焼鈍(900°C, 10hr)を行った。さらにNi-5wt%Cr合金を用いて、NaCl濃度、すきまの幾何学的形状、試料の表面粗さを変えて再不動態化電位に及ぼす影響を検討した。

- 1) 電位操作条件の決定：Ni-Cr合金の E_R 測定の最適な電位操作条件を決定するため、電位掃引速度、保持電流、ステップダウン幅などのパラメーターを変化させ比較検討した。
- 2) 各種Ni-Cr合金の E_R 測定：1)で決定した電位操作条件で、Ni-0, 5, 10, 20%Cr二元合金、フィットロイ50II, サンコリウムUS, サンプラチナ板の E_R と不動態皮膜破壊電位を求めた。
- 3) 再不動態化電位に及ぼす、NaCl濃度、すきまの幾何学的形状、試験片の表面粗さの影響について検討した。

実験3：ESCAを用いて、研磨状態、成長段階にあるすきま腐食、再不動態化状態の試料表面の分析を行った。

結果と考察

実験1

- 1) 浸漬試験では、電位は時間の経過とともに上昇と下降を繰り返し、すきま腐食の発生と再不動態化を繰り返すことが分かった。また、この方法で得た測定値は研究機関でばらつくことが明らかとなった。
- 2) 定電位試験でのすきま腐食発生下限界電位は-280mVで、試験時間は10000分を要した。低塩化物イオン濃度下での試験や、耐食性の高い合金を評価する場合にはより長い試験期間が必要となる。従って上記の二つの試験法は、口腔内環境をシミュレートした条件下ですきま腐食を評価するには適当でない。
- 3) SUS304の E_R は-300mVであった。これは辻川、塩原の報告とほぼ一致し、試験時間も7~20時間で求められ、 E_R がすきま腐食評価法として優れていることが明らかになった。

実験2

- 1) アノードの掃引速度は5mV/min以内、保持電流は

500~2000 μ A, カソードの掃引速度は3mV/min以内、ステップダウン幅は10mV, 電流の上昇幅は1~5mV, 再不動態化近傍での待ち時間は60分以上がNi-Cr合金の最適な測定条件であった。

- 2)(1) 自然浸漬電位の測定：Ni-5~20wt%Cr合金は-170mV, フィットロイ50IIでは-230mV, サンコリウムUSは-200mVであった。サンプラチナ板は-170mVであり純Niは-180mVであった。

(2) 不動態皮膜破壊電位の測定：Ni-Cr二元合金ではCr含有量の増加にともない、貴となった。Cr含有量の増加により、緻密でより保護性のある不動態皮膜が合金表面に形成している。均質化した試料ではNi-5, 20wt%Cr合金ともに未処理の試料と比較し貴となった。サンコリウムとフィットロイ50IIは他のNi-Cr二元合金より卑であった。

(3) E_R の測定：純Niの E_R は-270mVであった。Ni-5, 10, 15, 20%Crの E_R はそれぞれ-320mVであった。均質化処理したNi-5, 20wt%Cr合金は-270mVであった。サンコリウムUSの E_R は340mVであった。サンプラチナ板の E_R は-270mVであった。本実験で用いたNi-Cr合金は、 E_R が自然浸漬電位よりも卑であり、一旦すきま腐食が発生成長すると再不動態化が困難であった。フィットロイ50IIでは電流が急増する電位が二元合金と比較し低く、不動態皮膜の保護性は劣る。また、定電流印加時に電位の降下が少ないことから、成長性のすきま腐食はおこらない。さらに電位電流曲線のヒステリシスに差が見られないことから、すきま腐食に対して全面腐食が優先的に生じたと考えられる。

(4) 腐食環境：NaCl濃度を0.1%とすると E_R は-170mVと貴となった。塩化物イオン濃度が低いことにより、被膜が破れても再不動態化が容易であったと考えられる。

(5) すきまの幾何学的形状：すきまの面積2お1/2とすると E_R は-240mVであった。すきま内容液の拡散が容易であると考えられる。

(6) 表面粗さ：表面粗さの再不動態化に及ぼす影響は認められなかった。

実験3：ESCAによる分析

Ni-5, 20wt%Cr合金のすきま腐食成長時ならびに再不動態化後のすきま表面には Cr_2O_3 に由来するピークが認められた。Ni2Pスペクトルは856.6eVにピークが認められ、これはNiの水酸化合物であると考えられる。表面状態はともに近似していた。

本研究の結果から、Ni-Cr合金の成長性すきま腐食発生の可能性及び、再不動態化の難易度に及ぼす、合金組織、腐食環境、すきまの幾何学的形状の影響が、再不動

態化電位測定によって短時間で評価できた。

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

すきま腐食は、金属修復物の隣接面接触点部や、マージン部などすきま部に発生し、それによって生体為害作用、審美性の低下、材料の機械的劣化が起こるにもかかわらず十分な検討は行われていない。

本研究では、歯科要Ni-Cr合金の耐すきま腐食性を評価するために、すきま腐食発生試験の浸漬試験と定電位試験、再不動態化法の再不動態化電位測定法について比較、検討した。それぞれの試験法の特徴および適用限界を検討したところ、本研究で取り挙げたすきま腐食試験法の中で再不動態化電位測定法が再現性に優れ、測定が簡便であることが明らかとなった。そこで、再不動態化電位測定法をNi-Cr合金の耐すきま腐食性評価に応用するために電位操作法を確立した。次に、純Ni、Ni-Cr二元合金、および市販歯科用Ni-Cr合金の再不動態化電位を求め、耐すきま腐食性の評価を行った。さらにX線光電子分光法（ESCA）を用いて表面を分析した。

その結果、Cr含有量の増加はNi-Cr合金の耐食性を向上させ、すきま腐食を抑制するが、すきま腐食が十分に成長してしまうと、再不動態化電位はCr含有量に依存せず一定となった。

Ni-Cr合金は、再不動態化電位が自然浸漬電位より卑であり、一旦、すきま腐食が発生、成長すると再不動態化が困難であった。

Ni-5wt%Cr合金の0.1%NaCl溶液中での再不動態化電位は-170mVであり、0.9%NaCl溶液中の再不動態電位に比較して再不動態化しやすかった。また、20%NaCl溶液中では-340mVであった。すきま面積を1/2とすると再不動態化電位は-240mVとなった。さらに表面粗さの再不動態化電位に及ぼす影響は認められなかった。

ESCAによる分析から、Ni-5wt%Cr合金およびNi-20wt%Cr合金のすきま腐食成長時の腐食表面状態は、 Cr_2O_3 とNiの水酸化物と推定された。

本研究において、Ni-Cr合金の成長性すきま腐食発生の可能性及び、再不動態化の難易度に及ぼす、合金組織、腐食環境、すきまの幾何学的形状の影響が、再不動態化電位測定法によって短時間で評価できた。

以上の結果から、本論文は、Ni-Cr合金の耐すきま腐食性を評価する上で重要な研究であると判断し、審査の結果、学位授与に値すると判定した。