

氏名・(本籍)	山根由朗(福岡県)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	乙第56号
学位授与の日付	平成13年9月14日
学位授与の要件	学位規則第4条1項該当(課程博士)
学位論文題目	Adhesion of 4-META Resin Dental Metal Alloy- Effects of Base Metal Addition on the Surface Structure and Adhesive Ability of the Noble Metal Alloys-
論文審査委員	主査 教授 大野弘機 副査 教授 松田浩一 副査 教授 平井敏博

論文内容の要旨

[はじめに]

4-METAは卑金属に対しては優れた接着性を発揮するが、貴金属に対しては十分な接着性を発揮しない。そこで貴金属合金に対する4-METAレジンの接着性を改善するために、種々の表面改質法が考案されてきた。しかし、低融銀合金(Ag-SN-Zn, Ag-In-Zn)に対しては、表面改質を施すことなしに、研磨したままの合金表面に対して4-METAレジンは優れた接着性を発揮することが大野らによって明らかにされている。これは合金表面に形成された極く薄い酸化物皮膜(SnO, SnO₂, In₂O₃, ZnO)が接着性向上に寄与していると考えられている。そこで本研究では、Au, Pd, Agに、それぞれSn, Zn, Inを添加した二元合金を作製し、卑金属添加と接着性の関係を調べるとともに、合金の表面構造をX線光電子分光法(XPS)で解明した。この基礎的研究結果を踏まえて、研磨したままの合金に表面改質を施すことなく、4-METAレンジと優れた接着性を発揮できる貴金属合金の開発を目的とした。また、Bolgerの酸・塩基理論に基づき、合金表面に形成された酸化物の種類と科学的接着モデルについても検討した。

[材料および方法]

1) 材 料：レジンは4-METレジン(サンメディカル社製スーパーボンドC&B)を使用した。被着合金として、Au, Pd, Agにそれぞれ卑金属元素(In, Sn, Zn)を最大35%添加した二元合金を作製した。二元合金の結

果を基に、実用的な貴金属合金を設計した。

- 2) 接着性の評価：二元合金および新たに設計した貴金属合金について、試験片を18×18×1.5mmの大きさに成形した。この合金板に厚さ0.2mmのPMMA薄板を厚さ0.05mmの4-METAレジンで接着させ、37°Cにて24hr保持したのち、-196°Cの液体窒素と40°Cの水で熱サイクル試験を20回行い、剥離した面積率から接着界面の耐水性を評価した。また、試料合金にステンレス棒を4-METAレジンで接着させ、37°Cにて24hr保持した後、万能試験機で引張試験を行った。
- 3) 卑金属成分の添加と合金表面の構造変化：卑金属成分の添加による合金表面の構造はXPSで分析し、表面構造と接着性の関係について解明した。
- 4) 接着機構の検討：合金表面に形成された酸化物の種類と4-METとの化学的接着モデルについて検討した。すなわち合金表面に形成されたIn₂O₃とSiO₂の場合について、接着性を評価するとともに、Bolgerの酸・塩基理論に基づき、接着機構の理論的考察を行った。

[結果および考察]

- 1) 接着性評価：Au合金にIn, Zn, Snを添加した場合、Inを15%以上添加したものが最も耐水性が向上した。Ag合金の場合は、Znを20%以上添加した場合が最も有効であった。Cu合金の場合は、3種類の卑金属元素のいずれかを少量添加しただけで耐水性は向上した。引張試験において、Au-In合金の場合、Inを20%以上添加すると凝集破壊のみになり、耐水性評価と同じ傾向

が得られた。Ag合金の場合には、Znを20%添加することによって凝集破壊が観察された。Cu合金の場合には、凝集破壊のみであった。しかし、Cuの場合は純Cuでの引張試験でも凝集破壊のみであるが、接着界面の耐水性は低かった。以上の接着性の評価から実用的な貴金属合金開発を試みた。その結果、合金においては、3%のIn添加、および2%Znと5%Snの複合添加が、金銀パラジウム合金においては、5%Inと10%Znの複合添加あるいは25%Zn添加が有効であることが明らかになった。歯科用貴金属は卑金属元素を添加することにより、接着性が改善されたことが明らかになった。

2) 合金表面構造と接着機構：AuにIn, Zn, Snそれぞれ添加した場合の表面をXPSで分析したところ、Inを添加した場合には、アルゴンエッチング前の表面ではInとともに In_2O_3 が検出された。Znを添加した場合にはZnとZnOが検出された。Snの場合にはSnとSnO、および SnO_2 が存在した。酸化物とともに金属状態のIn, Zn, Snが検出されていることから、これらの酸化物の厚さ

は数mmオーダーの厚さと推定された。Au-In合金についてXPSのO1sスペクトルを解析したところ、酸素の化学状態は In_2O_3 、化学吸着の酸素、そして物理吸着の酸素に分離できた。Inの量が増加するのにしたがって In_2O_3 も増加した。Au-In合金が接着性を持つようになるためには、少なくとも In_2O_3 が50%以上の合金表面を被うことが必要であることが明らかになった。

Bolgerの酸・塩基理論に基づいて接着機構を検討したところ、4-METAと SiO_2 との結合は水素結合であり、 In_2O_3 との結合はイオン結合であることが推論された。耐水性評価の結果とあわせて考えると、4-METAが合金表面に存在する酸化物と水素結合によって結合した場合には、接着界面の耐水性が低く、逆に両者の間にイオン結合が生じた場合には、耐水性に優れた接着界面が形成されるものと推測される。これらの結果から、貴金属合金と4-METAとの接着には、卑金属酸化物の種類（酸性・塩基性の強さ）と、合金表面を覆うこれらの酸化物の被覆率が重要であることが明らかになった。

学位論文審査の要旨

4-METAは卑金属に対しては優れた接着性を発揮するが、貴金属に対しては十分な接着性を発揮しない。しかし、低融銀合金に対しては、表面改質を施すことなしに、研磨したままの合金表面に対して優れた接着性を発揮することが大野らによって明らかにされている。合金表面に形成された極薄い酸化物が接着性向上に寄与していると考えられている。そこで本研究では、卑金属添加と接着性の関係を調べるとともに、合金表面構造をXPSで解明した。この基礎的研究結果を基に、研磨したままの合金に表面改質を施すことなく、4-METAレジンと優れた接着性を発揮できる貴金属合金の開発を目的とした。また、Bolgerの酸・塩基理論に基づき、合金表面に形成された酸化物の種類と化学的接着モデルについても検討し以下の結果を得た。

接着性評価：Au合金は、Inを15%以上添加したものが最も耐水性を向上した。Ag合金は、Znを20%以上添加した場合に最も向上した。Cu合金は、どれも少量添加しただけで耐水性は向上した。

合金表面構造と接着機構：AuにIn, Zn, Snそれぞれ添加した場合の表面をXPSで分析した。In添加では、アルゴンエッチング前の表面ではInとともに In_2O_3 が検出された。Zn添加では、ZnとZnOが検出された。Snの場合には、Sn, SnO、および SnO_2 が存在した。Au-In合金のXPSのO1sスペクトルを解析したところ、Inの量が増加するのにしたがって、 In_2O_3 も増加した。Au-In合金が接着性を持つためには、少なくとも In_2O_3 が50%以上合金表面を被うことが必要であることが明らかになった。

Bolger理論に基づいて接着機構を検討したところ、4-METAと SiO_2 は水素結合で、 In_2O_3 の結合はイオン結合であることが推論され、接着性評価と一致した。貴金属合金と4-METAとの接着には、卑金属酸化物の種類（酸性・塩基性の強さ）と、合金表面を覆うこれらの酸化物の被覆率が重要であることが明らかになった。

本研究で得られた以上の結果は歯学に寄与するところが大きく博士（歯学）の学位を授与するに値するものと判定した。