

Title	インジウムを添加したAg-Au-Cu-Pd系合金の物性
Author(s)	時崎, 照彦; 服部, 雅之; 小田, 豊
Journal	歯科材料・器械, 26(5-6): 367-374
URL	http://hdl.handle.net/10130/420
Right	

インジウムを添加した Ag-Au-Cu-Pd 系合金の物性

時崎 照彦

東京歯科大学歯科理工学講座

(指導：小田 豊教授)

Properties of Ag-Au-Cu-Pd system alloys contained with indium

Teruhiko TOKIZAKI

(Director: Yutaka Oda)

Department of Dental Materials Science, Tokyo Dental College

*本論文の要旨は第 278 回 東京歯科大学学会(平成 17 年 10 月 15 日, 千葉市)において発表した。

In this study, Ag-Au-Cu-Pd system alloys consisted of 5 or 10 mass% indium were experimentally developed. The mechanical properties in term of tensile strength, yield strength, elongation and Vickers hardness were evaluated. The corrosion resistance was evaluated with the amount of released element and the potentiodynamic polarization profiles. Tarnish tests in 0.1 mol/L sodium sulfide were also carried out.

Results were compared with commercial silver-palladium-gold alloy and examined comparatively. The extent of mechanical properties of these alloys were as follows; yield strength: 427-552 MPa, tensile strength: 537-673 MPa, elongation: 5.1-8.6%, Vickers hardness 170-209. The transpassive potentials of these experimental alloys were 168-248 mV and the amounts of released element were 14-130 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7$ days. The addition of indium in Ag-Au-Cu-10mass%Pd system alloys is effective to improve the tensile strength and tarnish resistance. The findings imply that the 25Au-37.5Ag-15Cu-10Pd-2Zn-10In-0.5Ir alloy is applicable in dental practice.

Key words: Ag-Au-Cu-Pd system alloy, mechanical property, corrosion resistance,

和文抄録

インジウムを5 および 10 mass % 添加した Ag-Au-Cu-Pd 系を作製し、引張試験、電気化学的腐食試験、変色試験および溶出試験を行い、インジウムの添加効果について検討した結果以下の結論が得られた。試作合金の機械的性質は、耐力 427-552MPa、引張強さ 537-673MPa、伸び 5.1-8.6%、硬さ (Hv) 170-209 の範囲にあった。動電位分極の結果、過不動態化電位は 168 ~ 248mV(vs SCE) にあった。溶出試験の総溶出量は 14-130 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$ にあった。パラジウムの含有量を 10mass%とした Ag-Au-Cu-Pd 系合金へのインジウムの添加は引張強さおよび耐変色性を向上させる効果が認められた。パラジウムおよびインジウムの含有量を 10mass%とした試作合金の 25Au-37.5Ag-15Cu-10Pd-2Zn-10In-0.5Ir はタイプ 4 金合金相当の機械的性質を示し、耐食性、耐変色性も許容範囲にあって、歯科用 Ag-Au-Cu-Pd 系合金としての実用の可能性が示唆された。

キーワード：Ag-Au-Cu-Pd 系合金，機械的性質，耐食性

緒 言

高カラット金合金は口腔内での耐食性に優れ、加工性や機械的性質も適度で歯科用合金として汎用されてきた。また、国内では高カラット金合金の代用保険材料として金銀パラジウム合金が長期に亘って使用されている。しかし、貴金属の高騰や投機的な価格変動は歯科材料としての安定供給の妨げとなっており、価格の安定した合金の開発が望まれている¹⁾。また、パラジウム含有量の多い合金ではパラジウムアレルギーが指摘されており²⁾³⁾、パラジウム含有量の低い合金の開発が望ましいと考えられる。2006年に発行された歯科用金属材料の国際規格⁴⁾では、従来の合金組成を中心として分類された高カラット金合金とニッケルクロム合金、コバルトクロム合金などの規格を統合して、金属成分に関わらず用途に応じた機械的性質と耐食性を持つことが主な要求事項とされた。このことは、歯科用合金の分類として、組成よりも用途に応じた機械的性質が重視される傾向にあることを端的に現しており、新たな歯科用合金の開発を促進する契機にもなっている。

銀を主成分とした合金は耐硫化性に劣り、口腔内で変色し易いのみでなく、耐食性も劣ると考えられる。この変色と腐食を抑制するためにパラジウムは極めて有効な金属であり⁵⁾、金銀パラジウム合金のJIS⁶⁾でも含有量を20%以上としてきた。銀を主成分とした合金のパラジウム含有量を減少させて、変色や腐食を抑制するには、金や白金の添加量を増やす方法も考えられ、幾つかの報告がなされてきたが⁷⁾⁸⁾、パラジウム含有量の低い合金では金含有量30 mass%以上

を必要とし、価格変動の影響を可及的に少なくする観点からは金や白金の添加量を増やす方法は有効と考え難い。

他方、銀の耐硫化性にはパラジウムの他に、カドミウム、インジウムの添加が有効との報告がある⁹⁾。中でもインジウムはパラジウムよりアレルギーを惹起し難いとの報告もある¹⁰⁾。そこで本研究では、金含有量20および25 mass%、パラジウム含有量を10 mass%として、インジウムを5または10%添加したAg-Au-Cu-Pd系合金6種を試作し、その機械的性質を検討すると共に、耐食性の評価の観点から動電位分極挙動と硫化物水溶液中での変色ならびに浸漬試験による金属元素の溶出について検討し、この系の合金でのインジウムの添加効果を明らかにすると同時に、新たなAg-Au-Cu-Pd系合金の開発を目的とした。

材料および方法

1. 合金の溶製

試作合金として、パラジウム含有量を10 mass%、銅含有量を15 mass%、金含有量を20, 25 mass%、インジウム含有量を5, 10 mass%、銀含有量を37.5~52.5 mass%とした6種類の合金各100 gを溶製した(表1)。各合金の作製には純度99.9% (Cu, In, Ag, Zn: 石福金属)と99.99% (Au: 石福金属)の市販金属を用いた。比較対照として12%金含有金銀パラジウム合金である金パラ S12(51Ag-20Pd-14.5Cu-12.0Au-他、略号S12: 石福金属)を使用した。

2. 機械的性質の測定

(1)引張試験: 2×50 mm のストレートの

アクリル丸棒を鋳造用パターンとし、石膏系クリストバライト埋没材(クリストクイック、混水比0.33:ジーシー)で埋没後、遠心鋳造機(Kerr社)にて鋳造したものを使用した。金属の溶融には空気-都市ガスパローパイプを用い、鋳型温度は700とした。鋳造後の冷却条件は室温放冷とした。引張試験はオートグラフDCS-5000(島津製作所)を用い、標点間距離15mm(ストレーンゲージ式伸び計使用)、クロスヘッドスピード1mm/minで行い、0.2%耐力(YS)、引張強さ(TS)、伸び(%)を求めた。各合金につきそれぞれ6本の試験片を作製した。

(2)硬さ試験:試作合金を前述と同様な方法で10×10×1mmの板状に鋳造し、エポキシ樹脂にて包埋後、自動研磨機(REFINE-POLISHER,リファインテック)にて#180から#400、#600、#1200、のSiC研磨紙を使用して研磨した後5μmアルミナ、0.3μmアルミナによるバフ研磨を行い、鏡面研磨を行ったものを試料とした。硬さ(Hv)はピッカース硬さ計(MVK-E,明石)を用いて測定荷重200gf、測定時間15sの条件で測定した。尚、一試料につき3箇所を測定を行い、3個の試料の平均値を試作合金の硬さとした。

3. 腐食・変色試験

(1)電気化学的測定:試料は試作合金(6種)および比較合金(1種)共に以下の方法で鋳造したものをを用いた。14×14×1mmの板状ワックスパターンを作製し、試料は鋳造後、耐水研磨紙#180、#280、#400、#600を用いて研磨し、アセトン、蒸留水で超音波洗浄を行った。試験溶液として0.9%NaCl水溶液を用いた。Potentiostat Model 273A

& Corrosion software M352C(PARC)と37の恒温槽に設置された電解槽を用い、参照電極を飽和カロメル電極(SCE)、対極を白金極とした。上記のNaCl水溶液を、窒素ガスにて30分以上脱気した。次に、試料表面積を1cm²に設定した試料ホルダーを用い、研磨後、1時間以上放置した試料を電解槽に浸漬し、動電位分極曲線を-1000mVから300mVの範囲で0.33mV/sの走査速度で分極を行い、電位と電流密度の関係をプロットした。動電位分極曲線での過不動態化電位、不動態保持電流密度および腐食電位を求め比較検討した。

(2)変色試験:試作合金および対照合金を動電位分極挙動に用いた試料と同様の方法で10×10×1mmの板状に鋳造し、エポキシ樹脂にて包埋後、前述の方法と同様に自動研磨機で鏡面研磨を行いアセトン、蒸留水にて超音波洗浄したものを試料とした。試験方法はISO8891に準じ、回転式浸漬装置(日本ポイド)を用い0.1mol/L硫化ナトリウム水溶液に10~15s、大気中に45~50sのサイクルで72時間浸漬試験を行った。その後、色差計(MCR-A,ミノルタ)のL*, a*, b*値により、浸漬前と比較した色差(E*ab)を算出した。色差は3個の試料の平均を求めた。

(3)溶出試験:試作合金および対照合金を動電位分極挙動に用いた試料と同様の方法で10×10×1mmの板状に鋳造し、試験片の表面および周囲を耐水研磨紙#180、#280、#400、#600を順次使用して研磨した。試験片上端中央に直径約1mmの孔をドリルにて付与し、試験片懸垂用の保持孔とした。試験片はアセトン、アルコール、蒸留水にて十分に洗浄、乾燥して使用した。試験方法はISO10271¹¹⁾に準じ、保持孔にナイロンテグ

スを通した試験片を密閉式のサンプル瓶に懸垂し、0.1mol/L乳酸と0.1mol/L NaClの混合水溶液（以下溶出試験溶液と記す）を4mL注入し37℃の恒温槽に7日間保管した。7日間浸漬後に試験溶液に溶出した元素を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（Vista-MPX, S I I）を用いて分析した。分析元素はAu, Ag, Cu, Pd, Zn, In, Ir の7元素とした。各元素の溶出量は3個の試料の平均を求めた。

4. 統計処理

機械的性質としての耐力、引張強さ、伸び、硬さならびに変色性試験結果については、一元配置分散分析およびScheffeの多重比較を行い、データ間の有意差の検定を行った。

結 果

1. 機械的性質

試作合金の耐力および引張強さを図1に示した。試作合金の耐力は427～552 MPaの範囲にあって、試作合金のNo.2505で552±10 MPaの最大値を示し、試作合金のNo.2000で427±10 MPaの最小値を示した。対照としたS 12では557±17 MPaであった。試作合金の引張強さは537～673 MPaの範囲にあって、試作合金のNo.2510が673±23 MPaの最大値を示し、試作合金のNo.2000で537±18 MPaの最小値を示した。対照としたS 12は670±15 MPaを示した。

試作合金の伸びを図2に示した。試作合金の伸びは5.1～8.6%の範囲にあって、試作合金のNo.2010が最大の8.6±1.3%を示し、試作合金のNo.2505が5.1±1.6%と最小値を示した。対照としたS 12は5.9±1.5%の伸びを示した。いずれの合金間でも伸びの

平均値に有意差は認められなかった。

試作合金のビッカース硬さを図3に示した。試作合金のビッカース硬さは170～209の範囲にあって、試作合金のNo.2505で209±5の最大値を示し、試作合金のNo.2000が170±7と最小値を示した。対照としたS 12は222±3の値を示した。

2. 耐食性および耐変色性

金25%含有の試作合金（No.2500, No.2505, No.2510）の動電位分極曲線を図4に示した。腐食電位は-200～-150mVにあって、試作合金のNo.2500が-200mVで最小値を示し、No.2505が-150mVで最大値を示した。何れの合金も-50～0mV付近で不動態化し、100mV付近の不動態保持電流密度は5～30 μA/cm²にあって、No.2510が最も高い電流密度を示した。その後、200mVを越える電位で急激な電流密度の増加が認められた。

金20%含有の試作合金（No.2000, No.2005, No.2010）の動電位分極曲線を図5に示した。腐食電位は金25%含有の試作合金と同様に-200～-100mVにあって、試作合金のNo.2000が-200mVで最小値を示し、No.2010が-150mVで最大値を示した。何れの合金も-50～0mV付近で不動態化し、100mV付近の不動態保持電流密度は5～10 μA/cm²にあって、No.2010が最も高い電流密度を示した。150～200mVの電位で急激な電流密度の増加が認められた。

対照のS 12の腐食電位は-100mVで最も大きな値を示し、-30mV付近で不動態化し、100mV付近の不動態保持電流密度は3 μA/cm²付近にあって、250mV付近で急激な電流密度の増加が認められた。

電流密度が急激に増加する電位を過不動

態化電位として図 6 に示した。試作合金の過不動態化電位は 168 ~ 248mV(vs SCE)の範囲にあり, No.2500 が $248 \pm 11\text{mV}$ と最大値を示し, No.2010 が $168 \pm 5\text{mV}$ と最小値を示した。対照の S12 の過不動態化電位は $247 \pm 4\text{mV}$ であった。

試作合金の浸漬前後の明度 (L^*) を図 7 に示した。浸漬前の明度は 86 ~ 88 にあってほぼ同様の明度を示した。対照の S12 は 83 とやや低い値であった。浸漬後は 54 ~ 70 にあって No.2500 が 70 ± 1 と最大値を示し, No.2000 が 54 ± 3 と最小値を示した。対照の S12 は 71 ± 2 と最高値を示した。

試作合金の浸漬後の色差 (E^*ab) を図 8 に示した。色差は 13 ~ 34 にあって, No.2000 が 34 ± 3 と最大値を示し, No.2510 が 13 ± 1 と最小値を示した。対照の S12 は 12 ± 2 と最小の値を示した。

7 日間静置浸漬後の試作合金からの各元素溶出量と総溶出量を表 2 に示した。試作の各合金からは Ag, Cu, Pd, Zn, In の溶出が認められ, Au, Ir は検出下限 ($0.07 \mu\text{g}$) 以下であった。総溶出量では試作合金の No.2500 で $14.61 \pm 10.15 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$ と最小値を示し, No.2010 で $130.65 \pm 9.75 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$ と最大値を示した。対照の S12 では $4.47 \pm 1.53 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$ であった。

考 察

インジウムの添加と合金組成について

インジウムは銀白色で可塑性を有し, 融点は 156.6 と低いが沸点は 2080 と高く, 大気中で安定である。耐酸性には劣るが, アルカリに対しては優れた耐食性を示す¹²⁾。インジウムの歯科用合金添加元素としての研究は古くから行われている。金竹^{13) 14)},

松本¹⁵⁾らは銀合金に 20 ~ 30%のインジウムを添加すると耐変色性が向上するが, 脆くなると報告し, Johnson¹⁶⁾らはアマルガム合金粉末へのインジウムの添加は水銀蒸気の抑制に効果があると報告している。また, 陶材焼付用合金の添加元素¹⁷⁾としてもその有用性は認められている。この様にインジウムは歯科用合金の添加元素としての有用性は高く評価されており, 更に, 歯科用合金元素中でもアレルギーの少ない元素とされている¹²⁾。本研究では Ag-Au-Cu-Pd 系合金に対するインジウム添加の影響を機械的性質と耐食性, 耐変色性の観点から調べた。パラジウム含有量の低い合金として, 吉田⁷⁾, 松本⁸⁾らは 5 mass%パラジウムを含有した Au-Ag-Cu-Pd 系合金について報告し, 耐食性や耐変色性を考慮するとパラジウム 5 mass%では金含有量 30 ~ 40 mass%を必要とすると述べている。市販の金銀パラジウム合金ではパラジウムの含有量が 20 mass%と定められており, 本研究ではパラジウム含有量を市販の金銀パラジウム合金の半量の 10 mass%とした合金を試作した。また, 金含有量は可及的に低くするために, 20 mass%と 25 mass%に固定した。

機械的性質について

引張試験の結果, 試作合金の耐力は 430 ~ 550 MPa, 引張強さ 540 ~ 670 MPa, 伸び 5 ~ 9%の範囲にあって, 金含有量 25 mass%のグループが 20 mass%のグループよりも大きな引張強さを示し, 更にインジウムの含有量が多いほど値が大きくなる傾向にあった。合金 No2510 は比較の S12 と同等以上の強さを示した。伸びはインジウムの添加で減少することが懸念されたが, 10 mass%In 含

有のNo.2510, No.2010でいずれも6%以上の伸びを示し, S12よりも高い伸びを示すところから, 従来の金銀パラジウム合金と同等若しくはそれ以上の展延性を持つと考えられた。また, ビッカース硬さの測定結果では, 金含有量25 mass%および20 mass%のグループで5 mass%In合金(No.2505, No.2005)がHv200以上の値を示し, インジウム無添加の合金より硬くなる傾向にあった。しかし, 10mass%In添加の合金(No.2510, No.2010)では5%添加より減少する傾向を示した。対照とした市販の金銀パラジウム合金(S12)はHv222を示しており, 試作合金がやや低い値を示した。

歯科鑄造用金合金のJIS¹⁸⁾ではタイプ4金合金の硬化時の耐力は450MPa以上, 伸び3%以上と規定しており, 歯科鑄造用金銀パラジウム合金のJIS⁶⁾では硬化時の引張強さ640~980 MPa, 伸び2~15%と規定している。また, 硬化時のビッカース硬さは200~300と規定している。タイプ4金合金も金銀パラジウム合金も熱処理が可能で, 軟化, 硬化で機械的性質が異なる。本試作合金では熱処理硬化性は検討していないが, 鑄造後放冷した試料の性質を測定しており, 試作合金の機械的性質は硬化熱処理後の値に相当すると考えられる。従って, これらの規格を基準として評価するならば, 試作合金No.2505とNo.2510がタイプ4金合金ならびに金銀パラジウム合金に相当する機械的性質と考える。

耐食性および耐変色性について

歯科用合金の耐食性および耐変色性の評価方法にはISO¹¹⁾, JIS¹⁹⁾の規定がある。本研究の試作合金組成の主な成分は

Au-Ag-Cu-Pd-Inであることから, これらの規格を参照し, 0.9%NaCl水溶液中での動電位分極挙動, 0.1mol/L 硫化ナトリウム水溶液中での変色, 0.1mol/L 乳酸と0.1mol/L NaClの混合水溶液での溶出量を評価した。

動電位分極挙動からは, 腐食電位, 不動態化の有無, 不動態化電位の範囲, 不動態保持電流密度, 不動態破壊電位(過不動態化電位)などの情報を得ることができる^{20), 21), 22)}。

図4,5に示した様にいずれの試作合金も類似した不動態化挙動を示すものの, 金25%含有の試作合金と金20mass%含有の試作合金では過不動態化電位が異なり, 金25%含有の試作合金では200mV以上に過不動態化電位が存在するのに対して, 金20%含有の試作合金では200mV以下と金含有量の影響が現れているものと考えられる。また, インジウムの含有量では5%含有の試作合金(No.2505, No.2005)よりも10%含有の試作合金(No.2510, No.2010)で大きな不動態保持電流密度を示しており, インジウム含有量の増加によって耐食性が低下するものと考えられた。対照とした市販の金銀パラジウム合金を基準として動電位分極曲線の結果を評価すると, いずれの試作合金も腐食電位は金銀パラジウム合金より低電位にあり, 不動態保持電流密度は大きく, 過不動態化電位は同等またはそれ以下を示しており, 動電位分極挙動からは対照とした金銀パラジウム合金を凌駕する耐食性を示す試作合金は無いといえる。

金銀パラジウム合金や試作合金での不動態化は貴金属の耐食性維持のメカニズムと酸化による不動態被膜生成のメカニズムが混在して生じるものとする。つまり低電

位域において Cu, Zn, In の選択的溶出がおこり試料表面が貴金属に富んだ表面になるため電流密度の増加が抑制される現象とパラジウムの不動態被膜の形成による不動態化が生じると考える。従って過不動態化電位における電流密度の増加はパラジウムの不動態被膜が破壊される反応のみではなく, Zn, In, Cu, Ag などの拡散によって貴金属リッチな表面が維持できなくなるものと考えられる。換言すれば, 金の含有量が減少するほど低電位で不動態が破壊すると共に卑金属元素の拡散する臨界電位が低下すると言える。

歯科用合金にとっては耐食性と同時に耐変色性も重要な要素である。銀を主成分とした合金は口腔内における変色が懸念され, 変色の主な要因は硫化物の生成にあると考えられている^{23), 24)}。本実験では硫化ナトリウム水溶液を用い, 大気中と溶液中を交互に繰り返す過酷な条件で測定を行った。また, 変色の測定には 8° 方向照明拡散受光方式 (正反射成分含む) の色彩計を用いることにより, 鏡面研磨された金属試料の表面色の変色状態を, 肉眼観察に近似して判定できるようにした。得られた色の特性値の変化を見ると明るさを表す L^* (明度) の変化が最も大きく, 色相と彩度を表す a^* , b^* の変化量は少なかったため, 先ず明度 L^* の浸漬前後の値を比較した。試作合金の浸漬前の L^* (図 7) は 80 以上であって, 市販の金銀パラジウム合金より高い値を示した。明度が高いほど白色に近く, 審美性に優れるといえるが浸漬後は何れの試作合金も明度が低下し, インジウム無添加の No. 2000 では約 50 と低下した。インジウム 10 mass% 添加合金は浸漬後の明度の低下が少

なく, インジウムによる銀の硫化抑制効果が影響し, 耐変色性が改善されているものと考えられた。

明度に加えて色相と彩度を表す L^* , a^* , b^* 色立体から色差 E^*ab を求めることによって, 相対的な変色の差異を比較することが出来る。No.2000 と No.2005 で E^*ab は 30 を越えており 顕著な変色が観察された。金 25 mass% 含有の試作合金のグループで金 20 mass% 含有の試作合金のグループより色差は小さな値を示しており, 金含有量の影響によると考えられた。また, インジウム 5 mass% 含有合金 (No.2505, No.2005) より, 10 mass% 含有合金 (No.2510, No.2010) で色差が小さくなっており前述と同様に, インジウムによる銀の耐硫化性改善効果が端的に現れていると考えられた。対照とした市販の金銀パラジウム合金と比較した場合, 試作合金 No.2510 のみがほぼ同等の色差を示している。

溶出試験の結果, 成分元素の中で Cu, In, Zn が相当量に溶出した。Zn の含有量は全ての試作合金において亜鉛含有量は 2 mass% と比較的少量であったにも拘わらず相対的に大きな溶出量を示した。このことは Zn の溶出量は合金成分の含有量に比例しないという従来²⁵⁾の報告と符号しており, 試料表面に存在する卑な Cu, In, Zn が選択的に溶出した結果と考えられる。歯科用合金からの合金元素の溶出量は可及的に少ないことが望ましい。ISO 22674⁴⁾では歯科用合金からの総溶出量を $200 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$ 以下としている。試作合金の総溶出量は対照の金銀パラジウムと比較して何れも大きな値を示しているが, ISO 規格の制限範囲にあることから歯科用合金として許容される溶出

量であると考える。

貴金属合金の高騰やパラジウムアレルギーの発現で、従来の技工操作をあまり変更することなく使用可能で、パラジウムを減少または含まない合金の選択が求められている。市販の Ag-Au-Cu-Pd 系合金(金含有量 40 mass%以下の市販品)の機械的性質は何れも金合金タイプ 3,4 に相当しているものの、パラジウムの含有量 20%未満のものでは金が 30 mass%以上含有されている¹⁾。金含有量が増えれば価格の変動も大きくなる。試作合金の No.2510 は 37.5Ag-25Au-15Cu-10Pd-10In-0.5Ir の組成で、耐力は 547 MPa, 引張強さ 673 MPa, 伸び 7%, 硬さ Hv 202 の値を示し、タイプ 4 金合金の機械的性質に相当し、耐変色性では比較対照の金銀パラジウム合金(S12)とほぼ同等の値を示し、耐食性においても歯科用合金の許容範囲にあると考えられた。従って、本合金は貴金属の高騰などに左右されることが少なく、タイプ 4 金合金相当の機械的性質を持ち、現用金銀パラジウム合金よりパラジウム含有量が少ない合金として、実用化できるものと考える。

結 論

パラジウム含有量を従来の金銀パラジウム合金より減少させ、インジウムを添加した Ag-Au-Cu-Pd 系合金を作製し、引張試験、電気化学的腐食試験、変色試験および溶出試験を行い、インジウムの添加効果について検討した結果以下の結論が得られた。

- 1) 試作合金の機械的性質は、耐力;427-552 MPa, 引張強さ;537-673 MPa, 伸び; 5.1-8.6%, 硬さ(Hv) 170-209 の範囲

にあった。

- 2) 動電位分極の結果、腐食電位は全ての試料で -200 ~ -150 mV(vs SCE)の範囲にあり、過不動態化電位は 168 ~ 248 mV(vs SCE)にあった。
- 3) 変色試験の結果、試作合金の色差(E^{ab})は 13-34 を示し、何れもインジウムを 10 mass%添加した合金で色差が小さかった。
- 4) 溶出試験の結果、総溶出量は 14-130 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$ に有り、Cu, Zn の溶出が認められた。インジウムの添加量が増加するにしたがってインジウムの溶出量も増加した。
- 5) パラジウムの含有量を 10mass%とした Ag-Au-Cu-Pd 系合金へのインジウムの添加は引張強さおよび耐変色性を向上させる効果が認められた。

以上の結果より、パラジウムおよびインジウムの含有量を 10 mass%とした試作合金の 37.5Ag-25Au-15Cu-10Pd-2Zn-10In-0.5Ir はタイプ 4 金合金相当の機械的性質を示し、耐食性、耐変色性も許容範囲にあって、歯科用 Ag-Au-Cu-Pd 系合金としての実用の可能性が示唆された。

謝辞

稿を終わるにあたり、本研究に対しご助言、ご指導を頂いた東京歯科大学歯科理工学講座教室員各位に対し厚く感謝の意を表します

文 献

- 1) 小田豊．代用合金開発の可能性．補綴誌 2002 ; 46 : 639-643.

2) Berzinz DB, Kawashima I, Graves R, Sarkar NK. Electrochemical characteristics of high-Pd alloys in relation to Pd-allergy. Dent Mater 2000 ; 16: 266-273.

3) Wataha JC, Hanks CT. Biological effects of palladium and risk of using palladium in dental casting alloys. J Oral Rehabil 1993;23:309-320.

4) ISO 22674: 2006. Dentistry - Metallic materials for fixed and removable restorations and appliances . The International Organization for Standardization.

5)日本歯科理工学会歯科材料器材調査研究委員会．鑄造用金銀パラジウム合金に関する歯科理工学的研究実態と，それに代わりうる歯科材料の研究の現状について（報告書）．歯材器 2003 ; 22 : 531-563 .

6) JIS T 6106 - 1991 . 歯科鑄造用金銀パラジウム合金 . 日本規格協会

7)吉田隆一，宮坂平，岡村弘行，岡邦俊，山崎恵里香，成瀬重靖，ほか．低カラット金合金の物性について - その 1.機械的性質について - .歯材器 2002 ; 21 : 285-293 .

8)松本まき子，服部雅之，長谷川晃嗣，吉成正雄，河田英司，小田 豊，儘田浩，吉田隆．低カラット金合金の物性について その 2. 5mass% Pd 合金の耐食性と変色 . 歯材器 2002 ; 21 : 302-307 .

9) 松本信彦，那須稔雄，引地弘子，野口八九重:カドミウムを含まない銀-インジウム-亜鉛系合金の研究．東北歯大誌 1975 ; 2 : 4-8 .

10) 山中すみへ，太田薫，高柳篤史，野村登志夫，高江洲義矩．歯科用金属によるアレルギーのスクリーニング法としてのパッチテスト．口腔衛生会誌 1997 ; 47 : 27 - 35 .

11) ISO 10271: 2001,Dental metallic materials-Corrosion test methods. The International Organization for Standardization

12)隈元豊 .新金属データブック .第 1 版 : アグネ ; 1977 . p.12-17

13) 金竹哲也．インレー用銀合金の試作．歯理工誌 1961 ; 2 (2) ; 8 ~ 17

14) 金竹哲也，日向野光定．銀インジウム合金の研究(第一報) 歯科学報 1953; 53: 6-12

15) 松本信彦．歯科鑄造用銀合金の基礎的研究．歯理工誌 1972 ; 13(26) : 33 ~ 55

16) Johnson GH, Bales DJ, Powell LV. Effect of admixed indium on the clinical success of amalgam restorations . Oper Dent 1992 ; 17 : 196-202.

17) 岩間英仁 .貴金属と陶材の焼付強さ(第 2 報) 鉄，インジウム，スズの影響．歯理工誌 1976 . 17 (37): 11-18 .

18)JIS T 6116 - 2000 .歯科鑄造用金合金 . 日本規格協会

19) JIS T 6002 - 2005 . 歯科用金属材料の腐食試験方法 . 日本規格協会

20) Uligh HH, Revie RW : 腐食反応とその制御 . 第 3 版 : 産業図書 ; 1994 . 49 ~ 55 .

21) 遠藤一彦，大野弘機:口腔内における金

属修復物の腐食機構. 歯科技工 1995; 23:
1176-1184 .

22) 金子節, 長谷川晃嗣, 小田豊. 歯科用合金の耐食性評価に及ぼす表面形状の影響について - 電気化学的特性値におよぼす研磨の影響 - . 歯科学報 1999; 99: 207-219 .

23) 鶴田昌三. 硫化ナトリウム水溶液中における銀合金の変色および腐食について. 愛院大歯誌 1993 ; 31 : 243-259 .

24) 高山慈子, 川井善之, 竜新典生, 細井紀雄, 水野行博. 歯科鑄造用金属の変色および附着物に関する臨床的研究. 補綴誌 1999; 43: 719-731 .

25) 吉成正雄, 金子節, 住井俊夫. 歯科用合金からの金属元素の溶出に及ぼす電位の影響. 歯材器 1992 ; 11 : 515-526

サイズ：片段

表 1. 試作 10%パラジウム含有 Ag-Au-Cu-Pd 系合金の組成 (mass%)

試料名	Au	Ag	Cu	Pd	Zn	In	Ir
No.2500	25	47.5	15	10	2	0	0.5
No.2505	25	42.5	15	10	2	5	0.5
No.2510	25	37.5	15	10	2	10	0.5
No.2000	20	52.5	15	10	2	0	0.5
No.2005	20	47.5	15	10	2	5	0.5
No.2010	20	42.5	15	10	2	10	0.5
S12	12	51	14.5	20			その他

サイズ：全段

表 2. 7 日間静置浸漬後の各元素溶出量と総溶出量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot 7\text{days}$)

合金No	Ag	Cu	Pd	Zn	In	総溶出量
2500	0.87	12.20	-	1.54	-	14.61
2505	0.63	15.28	0.19	58.40	3.69	78.18
2510	0.64	18.89	0.19	43.31	6.13	69.16
2000	0.56	26.12	0.20	4.30	-	31.20
2005	0.61	29.71	0.20	5.28	4.48	40.27
2010	0.63	62.29	0.20	51.07	16.46	130.65
S12	0.66	2.95	0.20	0.51	0.16	4.47

- 検出下限以下

サイズ：全段

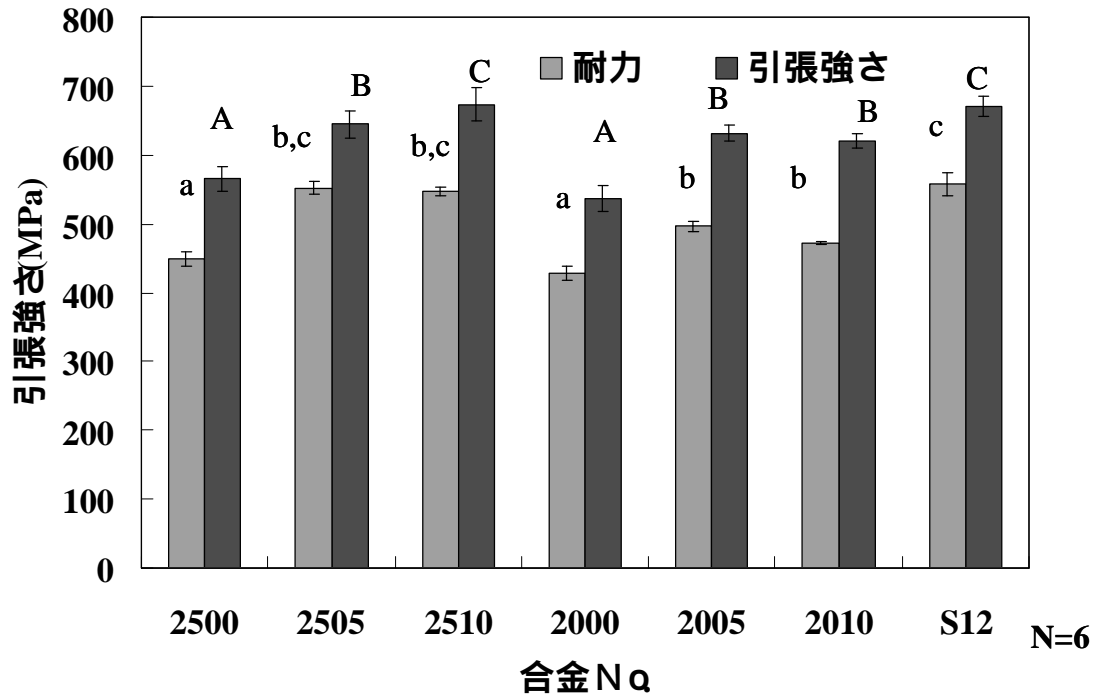


図 1. 試作合金の引張試験による耐力と引張強さ (図中の a,b,c, A,B,C の同一文字間では有意差が認められなかったことを示す ($p > 0.05$))

サイズ：片段

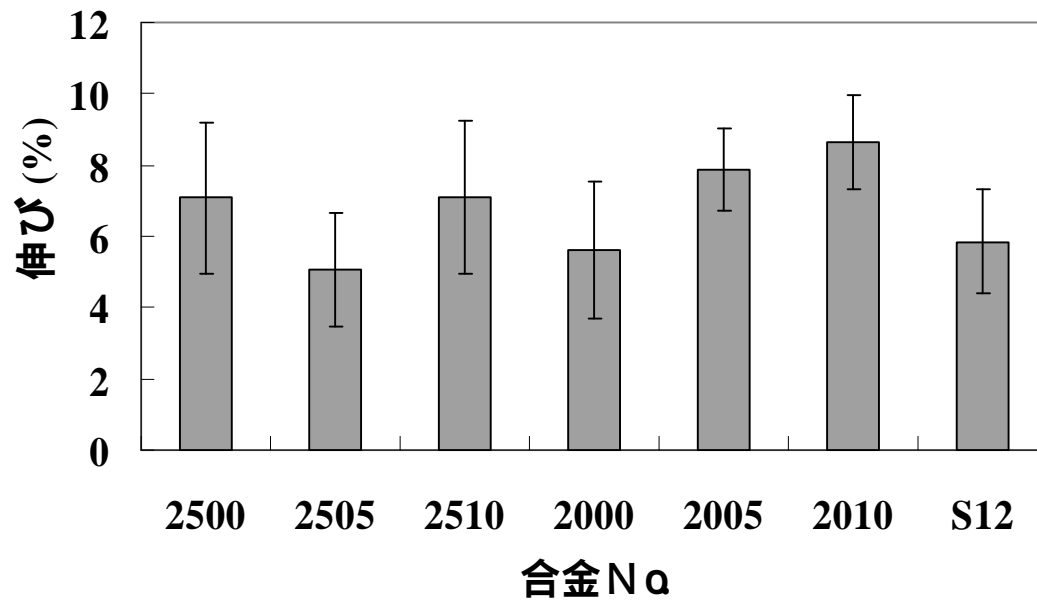


図2 .試作合金の引張試験による伸び(各平均値間の有意差は認められなかった($p > 0.05$))

サイズ：片段

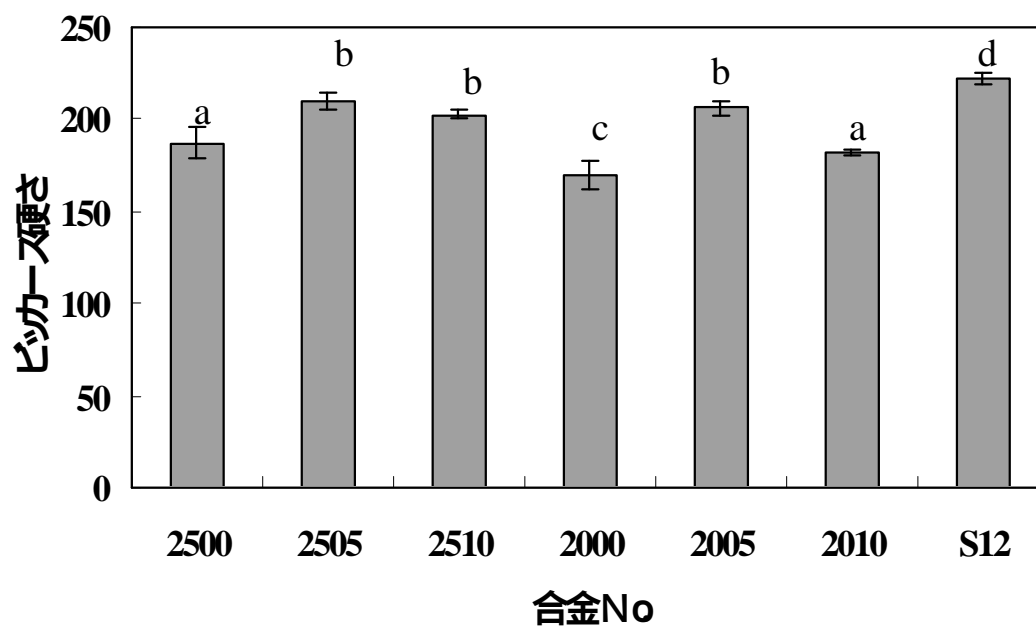


図3. 試作合金のビッカース硬さ(図中の a,b,c,d の同一文字間では有意差が認められなかったことを示す ($p > 0.05$))

サイズ：片段 カラー印刷

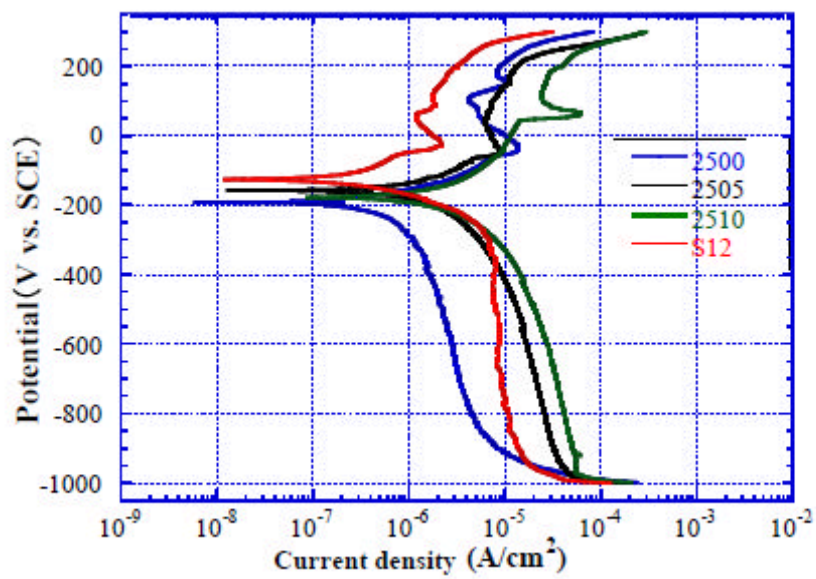


図4. 金 25% 含有試作合金の動電位分極曲線

サイズ：片段 カラー印刷

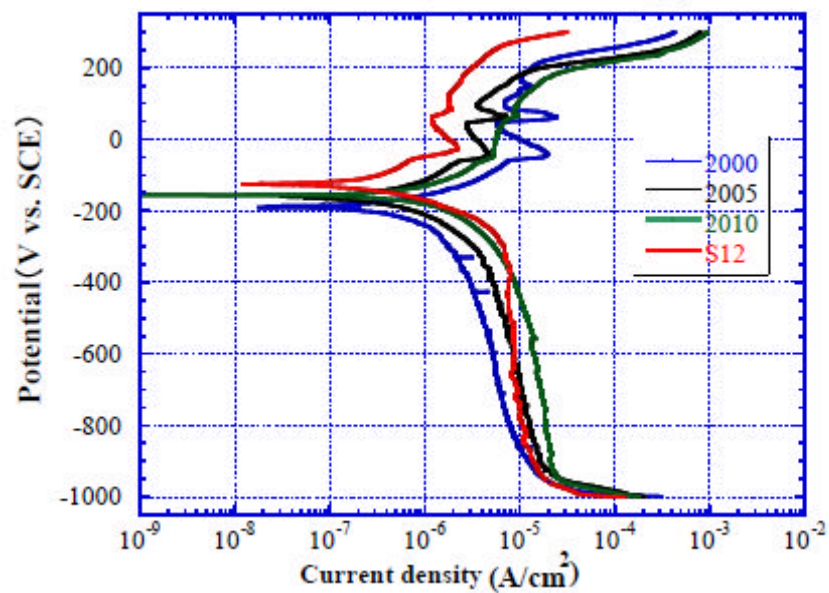


図5. 金 20% 含有試作合金の動電位分極曲線

サイズ：片段

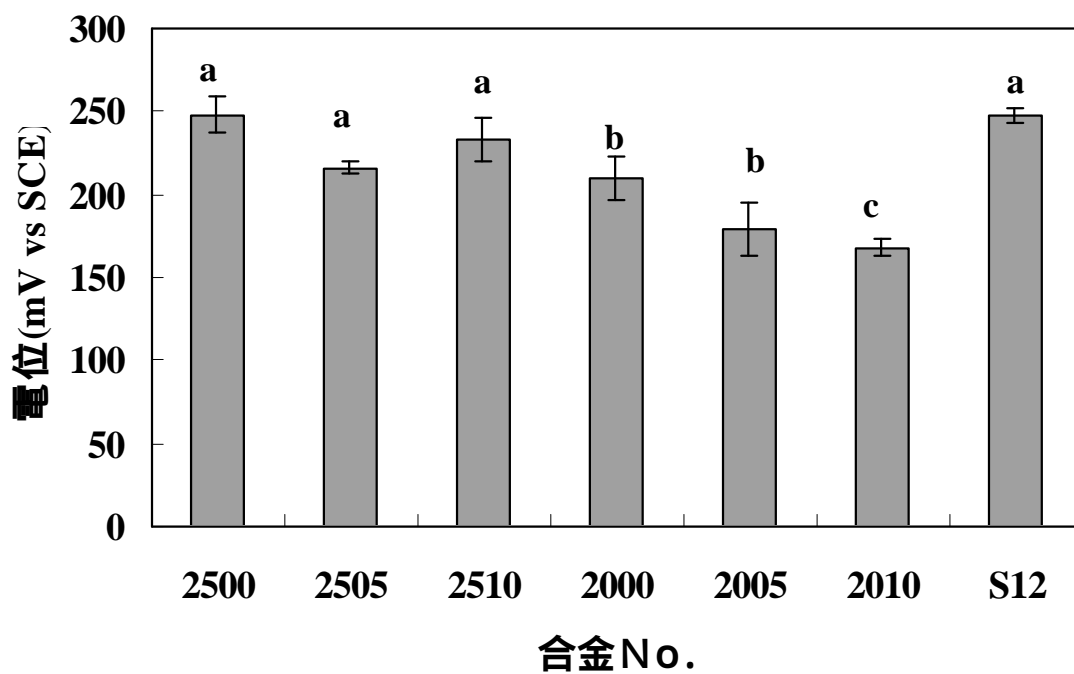


図6．試作合金の過不動態化電位（図中のa,b,cの同一文字間では有意差が認められなかったことを示す（ $p > 0.05$ ））

サイズ：全段

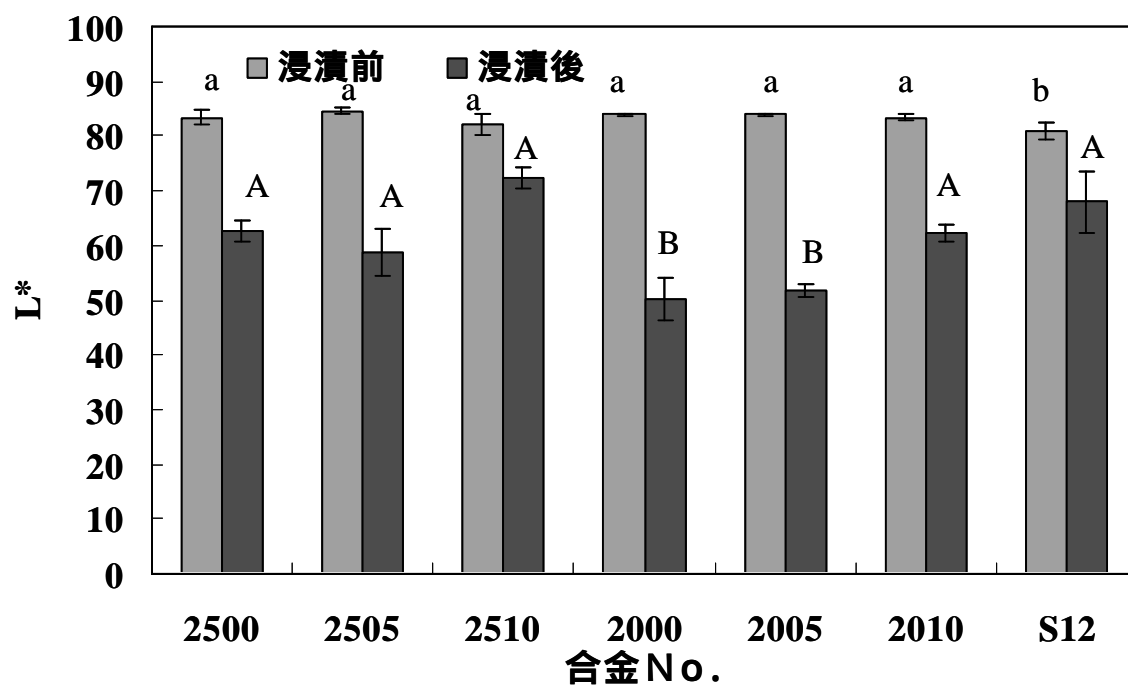


図7. 試作合金の浸漬前後の明度 (L^*) (図中の a, b, A, B の同一文字間では有意差が認められなかったことを示す ($p > 0.05$))

サイズ：片段

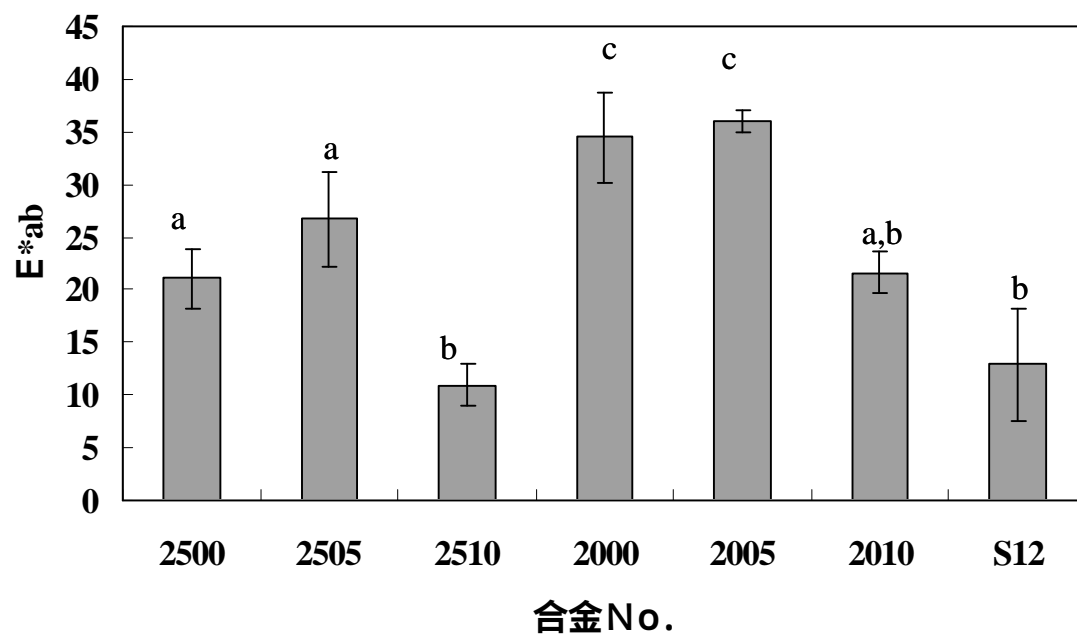


図8. 試作合金の変色試験による色差(図中の a,b,c の同一文字間では有意差が認められなかったことを示す ($p > 0.05$))