

学位研究紹介

純チタン鑄造体の異種合金接触時におけるイオン化の可能性  
Possibility of Cast Titanium Ionization when Coupled with Various Dental Alloys

新潟大学歯学部歯科補綴学第二講座  
橋本明彦, 草刈 玄, 木暮城二, 小林康子, 佐々木太郎  
Department of Fixed Prosthetic Dentistry,  
Faculty of Dentistry, Niigata University  
Akihiko Hashimoto, Haruka Kusakari  
Joji Kogure, Yasuko Kobayashi, Taro Sasaki

目的

近年、金属アレルギーの関与が疑われる難治性皮膚粘膜疾患において、原因あるいは増悪因子として歯科用合金が注目されている。純チタンは生体適合性が高いことや、不動態被膜の獲得により耐食性に優れるとされていることから、歯科用代替金属材料の一つとして挙げられており、鑄造補綴物の使用が一般に行われている。

金属アレルギー症例に対して代替金属材料として使用する場合、アレルギー性が低くイオンとして溶出する量が少ないものが望ましい。しかし、Tiのアレルギー性については未だ明らかにされておらず、さらに様々な条件での浸漬試験において微量ではあるが溶出することが報告されている。このため、どのような環境で純チタン鑄造体からTiの溶出が起こりうるか、より詳細な検討が必要と思われる。常温での金属の腐食反応は電気化学的な反応として説明が可能で、異種金属同士が接触した際には電位の低い金属は電位の高い金属に電子を放出し、自身は金属イオンとなって電解液中に溶出する。そこで、通常使用されることの多い他の歯科用合金によるガルバニー効果に注目し、各種金属材料の電位測定を行うことによって純チタン鑄造体のイオン化の可能性について検討した。

実験方法

今回、金属材料としてJIS2種相当の純チタン鑄造体 (Ti-c)、純チタン加工体 (Ti-m)、Type IV 金合金 (Type IV)、金銀パラジウム合金 (Au-Ag-Pd)、銀合金

のうちJIS 1種にあたる低融銀合金 (Ag-Sn)、JIS2種にあたる銀インジウム合金 (Ag-In) を用いた。各金属材料を用いて図1に示すような電極を作製した。電極は直径3mmの金属被験面を持つ被験部と、通電を得るための導線部からなる。Ag-Sn以外の各歯科用合金については面積による影響を観察するために4倍面積となる直径6mmの被験面を持つ電極も作製した。被験面は注水下に耐水ペーパー #1200まで研磨した。

電位測定は参照電極としてAg/AgCl電極を用い、生理食塩水中にて37℃攪拌下で行った (図2)。測定に先立ち各電極は24時間以上生理食塩水中に静置した。電極の組み合わせは各歯科用合金を電極1に、Ti-cおよびコントロールとしてTi-mを電極2に接続し、それぞれの電極の自然電位と、電極1, 2を接触状態にしたときの電位を

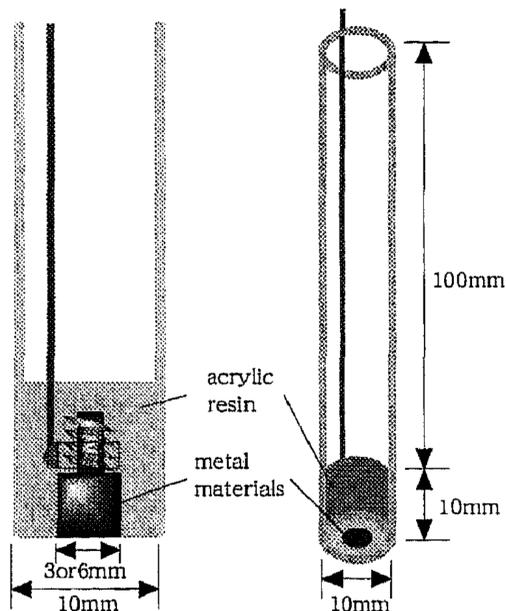


図-1 The electrodes of the metals and alloys 電極

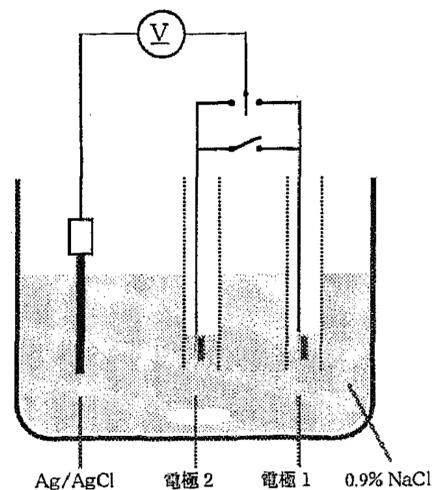


図-2 Experimental setup for electric potential measurement 測定系

計測した。さらに、電極被験面の面積による影響をみるために4倍面積の電極については同様に電極1に接続し、Ti-cのみ電極2に接続してそれぞれの自然電位と接触時の電位を計測した。各金属材料の自然電位については危険率1%で一元配置分散分析法にて平均値の差の検定を行った。

## 結 果

自然電位は高い方よりTypeIV (32.18mV), Au-Ag-Pd (31.65mV), Ag-In (-141.53mV), Ti-c (-232.07mV), Ti-m (-354.60mV), Ag-Sn (-455.23mV) の順で(図3), 分散分析の結果各電位には有意な差が認められた。さらに多重比較検定を行い, TypeIVとAu-Ag-Pd以外の全ての組み合わせにおいて1%未満の危険率で有意差を認めた。このことから, 今回の実験系ではTi-cの電位はコントロールとしたTi-mよりも高く, 一方でTi-cはTi-mとともにTypeIV, Au-Ag-Pdの貴金属合金に加え, Ag-Inに対しても卑であることが明らかとなった。

接触時電位はより高い自然電位を示した, TypeIV, Au-Ag-Pd, Ag-Inとの接触により, Ti-c, Ti-mとも正方向への電位の上昇を認めた。一方, 自然電位でより低い値を示したAg-Snとの接触では, Ti-c, Ti-mとも負方向への電位が変位した。

4倍面積電極との接触時電位ではいずれの組み合わせにおいても標準面積同士の電極との接触時よりもやや高い値を示したが, 有意差は認められなかった。

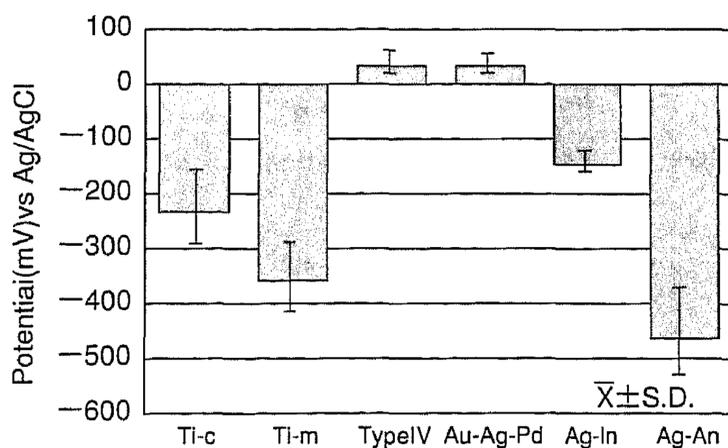


図-3 Natural potential of the metals and alloys  
各金属材料の自然電位

## 考 察

本研究においては純チタンの自然電位について, Ti-cはTi-mよりも高い電位を示し, かつ有意差を認めた。両試料はその耐食性に影響すると思われるTi, Oの成分

比についてはほぼ同じである。よって, 電位の差は両者の成型法の違い, つまり鑄造および切削加工にあると考えられ, 特に成型後の被験面表面の成分組成の違いが大きな要因ではないかと推察している。両者の相違の多くは鑄造そのものによって生じる内部組成の変化にあると思われ, 固溶酸素濃度の差違による可能性が挙げられる。つまり, 鑄造によって酸素固溶濃度が上昇したために耐食性が向上し, Ti-cの方が高い電位を示したと考えられる。

次に, Ti-cと他合金との自然電位を比較すると, 今回コントロールとして用いたTi-mに対してはより高い電位を示したTi-cであるが, TypeIV, Au-Ag-Pd, Ag-Inよりも電位が低く, 卑であることが明らかになった。本来, Tiの標準電極電位はSnやZnよりも低いが, 酸化被膜の獲得により不動態化することで高い電位を示す。このため, Tiは大気中や水中あるいは海水中においてもPtに次いで, またAgよりもわずかに高い電極電位を示し, 良好な耐食性を有する。しかし, 今回の実験系では被験面の酸化被膜が研磨処理によって一度除去されたために, Ti-cの電位がTiの標準電極電位に近い値を示した可能性が考えられる。

また, 本実験では実際にTi-c, Ti-mに各合金を接触させて電位の変動を確認し, 結果として, より貴なTypeIV, Au-Ag-Pd, Ag-Inに対して電位の正方向への上昇を認めた。このことは, より卑なTi-c, Ti-mがアノード分極を生じることによって, 導線を通じてカソード側の電極に電子を放出し, 電子を失ったTiがイオン化することを示唆している。一方, 純チタンの利用の歴史は比較的浅くTiのアレルギー性は明らかにされていない。さらに, 近年ではTiアレルギーが疑われる症例も報告されている。また, 純チタンからTiがイオン化した場合, 活性の高いTiがイオンの状態では考えにくく, それゆえ生体由来の蛋白と結合し抗原性を獲得する可能性も否定できない。特に, Tiのアレルギー性が不明な現時点では, 本研究の電位測定により, 金合金や金銀パラジウム合金などの貴金属系の合金はもちろんのこと, AuやPdがアレルギーの場合には通常除去されない銀インジウム合金に対しても, 接触時のTiのイオン化の可能性が示されたことは注目すべきである。

以上のことから, 金属アレルギー症例において, 歯科用代替金属材料として純チタン鑄造修復物を使用する際は, 口腔内に残存し, より貴となりうる金属修復物にも留意し, 異種合金接触時のガルバニー効果によるTiのイオン化を抑制する必要があると考える。