

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 金子 広美
学位 博士 (歯学)
学位記番号 新大院博 (歯) 第304号
学位授与の日付 平成26年3月24日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
博士論文名 Cu含有量の異なる金銀パラジウム合金の接触腐食における腐食表面の XPS 分析

論文審査委員 主査 教授 魚島 勝美
副査 教授 野村 修一
副査 准教授 大川 成剛

博士論文の要旨

【緒言】

金銀パラジウム合金は、Agの硫化によって Ag_2S を生成するため変色されやすいといわれている。さらに、この合金成分のうちCuは合金の耐食性を低下させる可能性がある。本研究では、Cu含有量の異なる3種類の歯科鑄造用金銀パラジウム合金を使用し、唾液を模した腐食溶液中で、合金どうしの接触腐食実験をおこない、腐食表面をX線光電子分光法（以下、XPS）にて分析し、接触腐食における初期の腐食挙動を検討した。

【材料および方法】

Cu含有量の異なるIK(Cu:6.5%)、PT(Cu:15%)とGC(Cu:20%)の金銀パラジウム合金を $10 \times 20 \times 1$ mmの板状にそれぞれ鑄造し、鏡面研磨、洗浄した。Cu含有量の異なる2種類の鑄造体の鏡面を接触させて固定し、8週間腐食溶液中に浸漬させた(n=5)。浸漬後、超音波洗浄し、XPSの分析試料とした。分析では、広域スペクトルから結合エネルギー値を求め元素の同定をおこない、その元素について、さらに詳細な化学結合状態を得るために狭域スペクトルを求めた。また、試料全体の各元素の分布状態を得るためにステージスキャンをおこない、各元素の結合エネルギー値におけるスペクトル強度を求め、その結果をマップ図として取得した。変色部位については、深さ方向の元素分布を解析するために角度分解法をおこなった。

【結果】

すべての試料で変色が見られ、特に接触領域の周囲辺縁部では淡黄色が強く観察された。また、接触させた試料のうちCu含有量の多い試料で変色の程度が強かった。

浸漬前の試料のXPS広域スペクトルから、 $O1s$ 、 $N1s$ 、 $C1s$ と合金の組成元素由来である $Ag3d$ 、 $Pd3d$ 、 $Cu2p$ と $Au4f$ のピークが検出された。浸漬後は、これらのピークに加えて $S2p$ のピークが検出された。マップ図から $Ag3d$ 、 $Pd3d$ 、 $Au4f$ と $O1s$ のXPSピーク強度は、接触領域の周囲辺縁部と非接触領域で高く、接触領域中央部では低かった。 $Cu2p$ と $S2p$ はこれらと反対のピーク強度分布を示した。接触領域の周囲辺縁部における $Ag3d$ スペクトルのピーク分離から、試料の組み合わせに関係なく、金属Agと Ag_2O に相当する結合エネルギー値をもつスペクトルが確認された。 $Pd3d$ スペクトルでは、すべての試料において、金属Pdよりも高エネルギー側に結合エネルギーを持つピークが検出された。このスペクトルは金属PdとPdOに相当した。また、Cu含有量の多い試料ほど、PdOに相当する結合エネルギー値のピークが試料表面内部からも検出された。また、IKとPT、GCの接触における $Cu2p$ のスペクトルから、その結合エネルギー値は金属Cuのそれに相当した。他の試料では、金属Cuの結合エネルギー値よりも高エネルギー側にピーク

クが検出された。GC と接触させた PT の Cu2p スペクトル解析から、Cu₂S、Cu、CuO と CuSO₄ に結合エネルギーをもつピークに分離できた。PT と GC の試料最表面では CuSO₄ の割合が多く、表面から内部では CuO、Cu と Cu₂S の割合が増加した。一方、IK では CuSO₄ のピークはほとんど検出されず、Cu と Cu₂S に相当する結合エネルギー値にピークが検出された。

【考察】

本研究で用いた腐食溶液中での接触腐食実験では、Cu 含有量の多い金銀パラジウム合金ほど変色が強く、腐食が進行しやすかったと考えられる。また、接触領域の周囲辺縁部が、ほかの部位より淡黄色が強かったことは、ガルバニー腐食に加えて隙間腐食の影響も受けていると考えられる。合金の Cu 含有量にかかわらず、Ag₂S の生成は確認できなかった。また、Cu2p スペクトルのピーク分離とマップ図の結果から、腐食溶液中の硫化物イオンは合金中の Cu との化合物、すなわち Cu₂S や CuSO₄ を生成すると推測された。これは、室温における Ag₂S の生成自由エネルギーが -40 kcal であるのに対して、Cu₂S のそれは -60 kcal であることから、Cu₂S が容易に生成すると考えられる。また、すべての試料表面で Pd0 の生成が確認されたので、合金表面は Pd0 による不動態化が生じていると考えられる。したがって、合金の Cu 含有量によらず、腐食初期では合金表面に Ag₂O と Pd0 が生成し、さらに Cu と S の化合物が生成すると思われる。このような化合物が腐食の初期に生成されるため、Ag₂S の生成が抑制されたと考えられる。

【結論】

接触腐食実験においては、すべての試料で淡黄色の変色が観察された。Cu 含有量の多い試料では、接触領域の周囲辺縁部の変色が強く観察された。XPS 分析から、初期の腐食生成物として Ag₂O、Pd0、CuO、Cu₂S と CuSO₄ が同定された。Ag₂S の生成はこれらの腐食生成物によって抑制されることが示唆された。

審査結果の要旨

本邦においては金銀パラジウム合金が健康保険適用となっていることから頻繁に使用されている。しかもこの合金は供給元によって Cu の含有量が異なることにより、治療の時期や場所によって用いられる合金の組成が異なる可能性が高く、これら合金が同一患者の口腔内に存在することによる腐食や変色が問題となる。金銀パラジウム合金は Ag の硫化によって Ag₂S を生成するため変色しやすいといわれているばかりではなく、合金成分のうち Cu は合金の耐食性を低下させる可能性がある。そこで、申請者は、Cu 含有量の異なる 3 種類の歯科鑄造用金銀パラジウム合金を使用して、唾液を模した腐食溶液中で合金どうしの接触腐食実験をおこない、腐食表面を X 線光電子分光法（以下、XPS）にて分析することにより接触腐食における初期の腐食挙動を検討している。

Cu 含有量の異なる IK(Cu:6.5%)、PT(Cu:15%) と GC(Cu:20%) の金銀パラジウム合金を 10×20×1mm の板状にそれぞれ鑄造し、鏡面研磨、洗浄した。Cu 含有量の異なる 2 種類の鑄造体の鏡面を接触させて固定し、8 週間腐食溶液中に浸漬させた (n=5)。浸漬後、超音波洗浄し、XPS の分析試料とした。分析では、広域スペクトルから結合エネルギー値を求め元素の同定をおこない、その元素について、さらに詳細な化学結合状態を得るために狭域スペクトルを求めた。また、試料全体の各元素の分布状態を得るためにステージスキャンをおこない、各元素の結合エネルギー値におけるスペクトル強度を求め、その結果をマップ図として取得した。変色部位については、深さ方向の元素分布を解析するために角度分解法をおこなった。

その結果、すべての試料で変色が見られ、特に接触領域の周囲辺縁部では淡黄色が強くと観察された。また、接触させた試料のうち Cu 含有量の多い試料で変色の程度が強かった。

浸漬前の試料の XPS 広域スペクトルから、O1s、N1s、C1s と合金の組成元素由来である Ag3d、Pd3d、Cu2p と Au4f のピークが検出された。浸漬後は、これらのピークに加えて S2p のピークが検出された。マップ図から Ag3d、Pd3d、Au4f と O1s の XPS ピーク強度は、接触領域の周囲辺縁部と非接触領域で高く、接触領域中央部では低かった。Cu2p と S2p はこれらと反対のピーク強度分布を示した。接触領域の周囲辺縁部における Ag3d スペクトルのピーク分離から、試料の組み合わせに関係なく、金属 Ag と Ag₂O に相当する結合エネルギー値をもつスペクトルが確認さ

れた。Pd3d スペクトルでは、すべての試料において、金属 Pd よりも高エネルギー側に結合エネルギーを持つピークが検出された。このスペクトルは金属 Pd と PdO に相当した。また、Cu 含有量の多い試料ほど、PdO に相当する結合エネルギー値のピークが試料表面内部からも検出された。また、IK と PT, GC の接触における Cu2p のスペクトルから、その結合エネルギー値は金属 Cu のそれに相当した。他の試料では、金属 Cu の結合エネルギー値よりも高エネルギー側にピークが検出された。GC と接触させた PT の Cu2p スペクトル解析から、Cu₂S, Cu, CuO と CuSO₄ に結合エネルギーをもつピークに分離できた。PT と GC の試料最表面では CuSO₄ の割合が多く、表面から内部では CuO, Cu と Cu₂S の割合が増加した。一方、IK では CuSO₄ のピークはほとんど検出されず、Cu と Cu₂S に相当する結合エネルギー値にピークが検出された。

以上の結果、本研究で用いた腐食溶液中での接触腐食実験では、Cu 含有量の多い金銀パラジウム合金ほど変色が強く、腐食が進行しやすかったとし、接触領域の周囲辺縁部が、ほかの部位より淡黄色が強かったことは、ガルバニー腐食に加えて隙間腐食の影響も受けていると考察している。合金の Cu 含有量にかかわらず、Ag₂S の生成は確認できなかったことから、Ag₂S は本実験での変色には関与していなかった。また、Cu2p スペクトルのピーク分離とマップ図の結果から、腐食溶液中の硫化物イオンは合金中の Cu との化合物、すなわち Cu₂S や CuSO₄ を生成すると推測している。これは、室温における Ag₂S の生成自由エネルギーが -40 kcal であるのに対して、Cu₂S のそれは -60 kcal であることから、Cu₂S が容易に生成するためであると考えた。また、すべての試料表面で PdO の生成が確認されたので、合金表面は PdO による不動態化が生じていると考えられる。したがって、合金の Cu 含有量によらず、腐食初期では合金表面に Ag₂O と PdO が生成し、さらに Cu と S の化合物が生成する可能性が高いとしている。このような化合物が腐食の初期に生成されるため、Ag₂S の生成が抑制されたと考えている。

接触腐食実験においては、すべての試料で淡黄色の変色が観察された。Cu 含有量の多い試料では、接触領域の周囲辺縁部の変色が強く観察された。XPS 分析から、初期の腐食生成物として Ag₂O, PdO, CuO, Cu₂S と CuSO₄ が同定されたことから Ag₂S の生成はこれらの腐食生成物によって抑制されると結論している。

以上の結果から、今後継続的に研究を行って明確にすべき点は残るものの、本邦において歯科治療の際に高頻度で使用される金銀パラジウム合金の口腔内での腐食様相を明らかにしたことは、臨床的に大きな意義があると言える。よって、本研究が学位研究としての価値を持つことを認めるものである。