

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

新潟大学大学院医歯学総合研究科

氏名 金子 広美

## 緒言

金銀パラジウム合金は、Ag の硫化により  $\text{Ag}_2\text{S}$  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  $10 \times 20 \times 1\text{mm}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$  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、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、Cu、CuO と  $\text{CuSO}_4$  に結合エ

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  $\text{CuSO}_4$  の割合が多く、表面から内部では  $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}$  と  $\text{Cu}_2\text{S}$  の割合が増加した。一方、IK では  $\text{CuSO}_4$  のピークはほとんど検出されず、 $\text{Cu}$  と  $\text{Cu}_2\text{S}$  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、 $\text{Cu}$  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  $\text{Cu}$  含有量にかかわらず、 $\text{Ag}_2\text{S}$  の生成は確認できなかった。また  $\text{Cu}2p$  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  $\text{Cu}$  との化合物、すなわち  $\text{Cu}_2\text{S}$  や  $\text{CuSO}_4$  を生成すると推測された。これは、室温における  $\text{Ag}_2\text{S}$  の生成自由エネルギーが  $-40$  kcal であるのに対して、 $\text{Cu}_2\text{S}$  のそれは  $-60$  kcal であることから、 $\text{Cu}_2\text{S}$  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  $\text{PdO}$  の生成が確認されたので、合金表面は  $\text{PdO}$  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  $\text{Cu}$  含有量によらず、腐食初期では合金表面に  $\text{Ag}_2\text{O}$  と  $\text{PdO}$  が生成し、さらに  $\text{Cu}$  と  $\text{S}$  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、 $\text{Ag}_2\text{S}$  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。 $\text{Cu}$  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  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$  と  $\text{CuSO}_4$  が同定された。 $\text{Ag}_2\text{S}$  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。