

齒科用合金に就て

(特別講演)

宇野 傳三⁽¹⁾

齒科用合金は限定せられた、しかも狭い箇處に嵌め込まれるのであるから、構造は自然一定する譯である。且つ其の構造たるや全く多種多様に互り、形態も甚だ複雑細であるから、其の材質は膨縮變化の少い、又鑄造や加工の容易なものを選択しなくてはならない。尙四六時中食物を咀嚼する爲絶えず各様の力が働く譯であつて、或は耐壓力大なる事、或は磨滅し難き事、或は衝撃抗力勝れたる事、或は又硬度大なる事等諸種の機械的性能の優秀なる事を必要とする。加之口中には常に各種の流動物が通過するから、之等に對する耐蝕能を保持しなくてはならない。

更に色澤の美なる事も亦見逃し得ない事柄である。即ち上記の諸條件を同時に満足し得る材質であれば誠に理想的の齒科用合金と成る譯である。

現在一般に使用せられて居るものは相當に多いが用途及性能の上から之等を大別すると次の數種となる。即ちメロット合金、鑄造用並に壓延用合金、クラスプ用合金及びアマルガム等である。

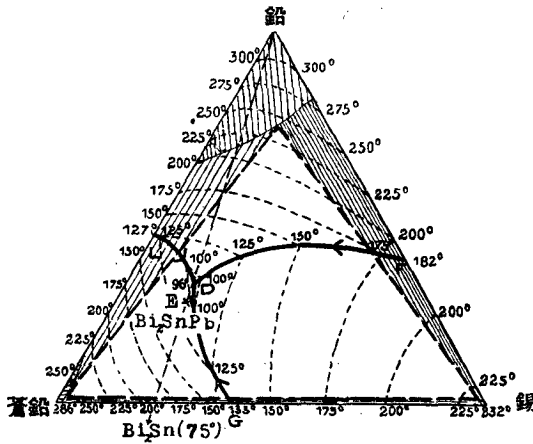
メロット合金と稱するのは、所謂齒型用合金であつて、何回も反復使用に堪へ得て、且つ取扱が至便である事が肝要である。尙齒型の原型であるから、精緻な形態其儘を精確に鑄出し得て、又成型の際には鏈で強く打ち込まれる場合が多い爲、相應の硬度があつて同時に又脆弱でない事が必要條件になる。

斯くてメロット合金としては湯流れが良くて鑄造容易な、しかも粘り強い鉛・錫系統の合金を使用せられて居る。従て易融合金とも通稱されて居る。鉛・錫のみでは上記の條件を充たし兼ねるので更に蒼鉛、銻、カドミウム等を適宜合金せしめて其の缺を補ひ、同時に又銻融温度を低下せしめて取扱に便ならしめ、尙湯流れを良好ならしめて

(1) 化學研究所第八回講演會報告(昭和九年六月)

居る。

通例用ゐられて居るのは鉛・錫・蒼鉛の三元合金を主成分として居る。第一圖は該三



第一圖 メロット合金状態圖

元合金の状態圖を示したのであつて、鉛側には廣範圍の混晶がある。即ち共晶温度で約19%の錫が鉛に固態溶解し、又蒼鉛も約32%位鉛に固態溶解する様である。之に反して蒼鉛側並に錫側では混晶の範圍が頗る狭い。圖中D點は三元共晶點であつて蒼鉛52.5%、鉛32%、錫15.5%より

成り凝固點は約96°Cである。

尚 F, G, L は夫々二元共晶點に相當する。蒼鉛・錫合金にありては加熱の際80°C附近、又冷却の際には70°C附近で(圖では其の平均75°Cとした)金屬間化合物 Bi_2Sn が生成する様である。尚鉛の加はつた三元合金では更に Bi_2SnPb (略56.2% Bi, 27.8% Pb, 16% Sn)なる三元金屬間化合物も生成するものと考へられて居る。

従て加熱冷却の際異狀體積變化がある事を豫想される譯である。齒型に供する場合三元共晶組織の合金を選べば、組織が微細であつて硬いが其代りに幾分脆弱なるを免れない。

依つて軟質の初期晶を加味せられて居る成分を使用し恰も楔の役目を掌らしめて居る。

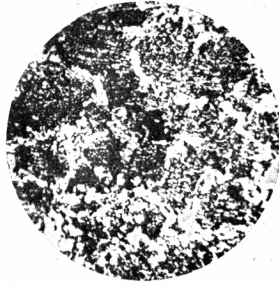
寫眞第一圖は三元共晶組織にして寫眞第二圖は初期晶を有する場合である。組織の細粗は冷却の仕方に依つて著しく相違し、例へばゴム型に鑄造したものは寫眞第三圖に示すが如く同試料を金型に鑄造した寫眞第四圖の組織に比して遙かに粗粒である。尚金屬間化合物の生成する附近の温度で熱處理を施す時は適宜其の硬度及び體積を加減せしめ得られる譯である。

第一圖

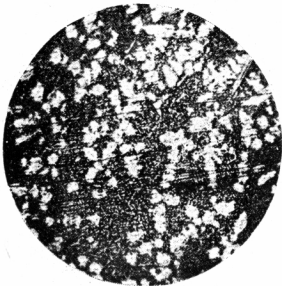


(メロット合金)

第二圖

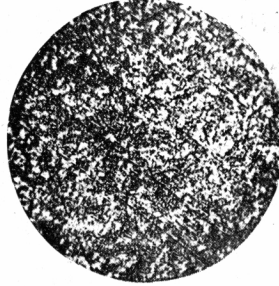


第三圖



(メロット合金)

第四圖



第五圖



(アマルガム母合金)

第六圖



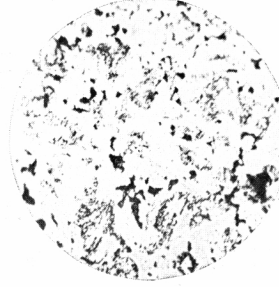
(アマルガム)

第七圖



(アマルガム母合金)

第八圖



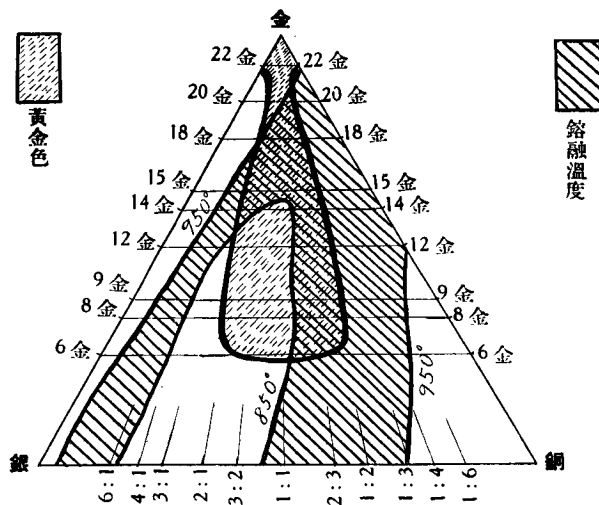
(アマルガム)

鑄造用並に壓延用合金と稱するは即ちインレイ、アンレイ等補綴用合金であつて實に齒科用合金材料中の最も重要なものである。

其の特性としては加熱、熔融に際して酸化し難く、加工、鑲着も亦容易にして口中に於て變色或は溶解をなさず、尙相當の硬度と強靱度を有する事等である。殊に鑄造用にありては湯流れ良好にして、且つ適切なる熔融温度を必要とする。以上の諸條件を満足し得る材質として貴金屬合金の或る成分が専ら選定せられ、而して従來廣く使用せられて居るものは何と云つても金合金であらう。

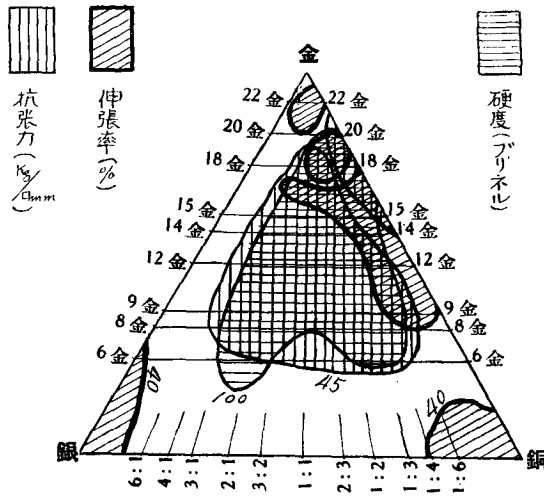
然らば如何なる成分範圍のものが良いか。

先づ熔融温度に就て考ふるに 850°C より低くては鑲着等に際し不便を感じる。又 950°C より高いと取扱上困難を伴ふから、850°C—950°C 間を適當とし第二圖に示すが如く之に該當する成分範圍に陰影線を施した。



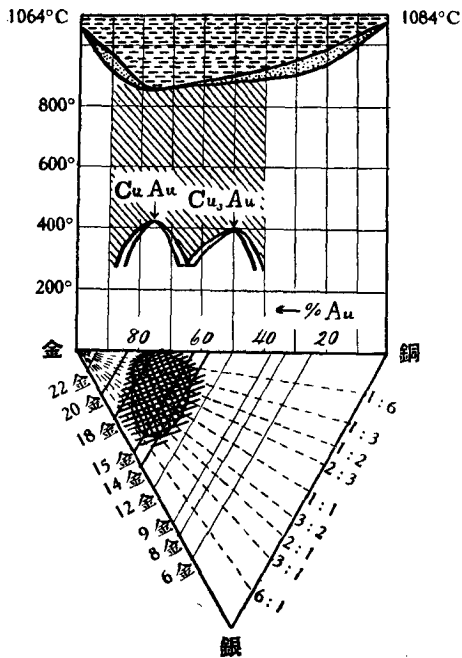
第二圖 特性を有する成分範圍

三角形の兩側の數字は金の品位を示し底邊に記せる數字は銀と銅との比を表したものである。次に色調であるが之れは慣習上黄金色が一般に歡迎せられて居る。圖中の陰影線は即ち其の成分範圍を表したのである。従て之等の兩性能を共有する材質の成分範圍は圖中二種の陰影線の重合した部分に外ならん。第三圖は抗張力、伸張率、硬度等の適當なる成分範圍を表したものであつて、陰影線を施した箇處は抗張力 45



第三圖 特性を有する成分範囲

kg/mm², 伸張率 40% 及硬度 (ブリネル) 100 に該當する成分範囲である。之等の諸性能を同時に兼備する材質は三種の陰影線の重合した原野となる譯である。口中にての



第四圖 熱處理硬化する成分範囲

耐蝕能如何に關しては發表された研究が殆ど見當らない。

然し 14 金以上なれば差支へなく、又銀其他を適當に配合せしむれば 12 金でも優に使用し得るのである。各種金屬を合金せしめた場合の研究もあるが其の結果は正確を期し難いから之を省略する。

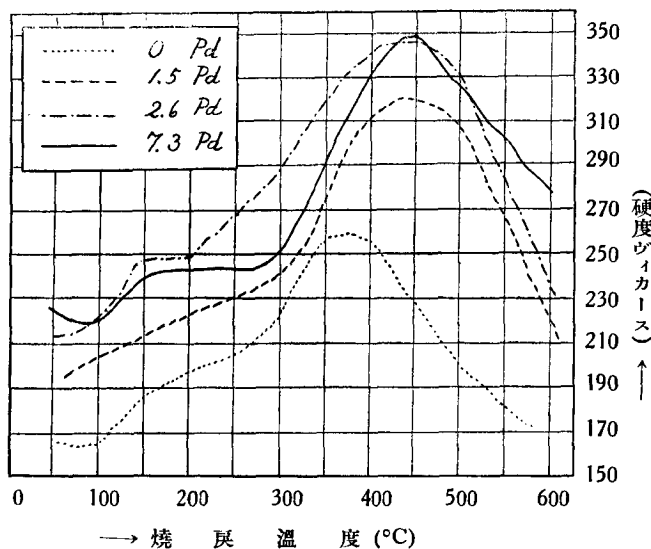
次にクラスプ用合金であるが、之は用途の上からして特に弾力性に富む貴金屬合金が使用せられて居る。前述の金合金に於ても成分如何に依りては之に適當なる熱處理を施す事に依つて容易く弾力性を附與せしむる事が可能で

ある。今金・銅合金系の状態圖を窺ふに第四圖の如く單相混晶に凝固するが 360°—420°C 間に於て二種の金屬間化合物 CuAu 及 Cu₅Au が混晶から生成して來る。

此の中 AuCu の方は材質の硬化性に特に關係が深い。圖の上部に於て斜に陰影線を施せる原野内の温度から急冷する時は單相混晶組織を示し材質は軟質なれども、徐冷したる場合は金屬間化合物の生成に依つて著しく硬化する。

此の特性を適切に利用する時は弾力能に富む材質得られ、クラスプ用合金に使用され得る譯である。尙金・銅合金に銀を添加せしめたる場合に於ける硬化成分範圍は圖中の下部に於ける縦横に陰影線を施した原野である。三角形の右邊及左邊には便宜上夫夫銀と銅との比並に金の品位を表したのである。

更に之等の金合金に白金を添加せしむる時は硬化性並に弾力能を適宜増大せしむる事が出来る。更に又パラヂウムを添加せしむれば益、之等の性能を大ならしむる事が可能となる。第五圖は金・銀・銅に白金及パラヂウムを添加した場合の焼戻硬化能を示し



第五圖 Au-Ag-Cu-Pt 合金に Pd を附加した場合の焼戻硬化

たものであつて即ち 55—60% Au, 12—13% Cu, 7—8.5% Ag より成る合金に 17—18%の Pt を合金せしめたる後更にパラヂウム 1.5, 2.6, 及 7.3%等を夫々添加せしめたる試料を作り、700°Cにて 10 分間加熱後水淬し各 1 時間 50°C 置きに焼戻を施

した場合の硬度(ヴィカース)變化である。

此の圖よりパラジウムの添加に依つて硬化能は益々著しくなる事が判る。之れ金・銀・銅合金に更に白金が添加せられる時は AuPt, AgPt, CuPt 等の金屬間化合物の生成が豫測せられ材質の硬化を計る事が出来、尙パラジウムが添加せらるる爲 PdCu なる金屬間化合物の生成も想像され得るを以て愈々硬化能を増大せしむる事が出来得る譯である。従て高價なる白金を添加する事に依つて所謂單位強靱度(強靱度を價格にて除したるもの)に對する價格が低減せられる。尙パラジウムを金の一部と置換する時は金よりも比重遙かに小なるを以て更に價格の節約をなし得る事となる。

最後にアマルガムであるが、之れも齒科用に供せられ得る場合は各種の特性を兼備しなくてはならない。我が國では未だ規格の制定を見ないから便宜上米國規格[※]を引用するに、例へば母合金と水銀とを練合する際3分間以内でアマルガムに成り得て、15分以内ならば加工容易にして、又24時間は膨脹 $1-10 \mu/l \text{ cm}$ 以下或は收縮 $4 \mu/l \text{ cm}$ 以下なる事、尙24時間後は研磨完全に成し得る事、其の他壓縮率5%以下、破碎抗力 25 kg/cm^2 以上なる事、並に口中にての變色著しからざる事等各種の條件がある。従つて目下一般に使用せられて居るものは、専ら銀・錫を主成分とするアマルガムである。以前齶齒の充填によく銅アマルガムが使用せられたものであつたが口中で屢々水銀を遊離し、甚しい場合は數個の充填物から1日に 0.1 mg 内外の Hg を遊離した例がある。斯くては人體に依つては可なり有害であるから、現在では殆ど使用せられて居ない様である。銀錫アマルガムでは製作法さへ宜しきを得ば斯る危險性は通例無いのである。齒科用アマルガムの母合金としては金屬間化合物 Ag_3Sn (狭い範圍の混晶に成つて居るが實際上 Ag_3Sn と見做す) 附近の成分を選んで居る。即ち通例65—70%の銀を含有して居るのである。若し此の成分よりも銀が少量に失するとアマルガム生成後收縮が著しく、又多分になると却つて膨脹が甚しくなる。更に銀が多くなると寧ろ硬化能弱くなる。今市場にある著名アマルガム用母合金の成分を掲げ、尙アマルガム生成後の特性をも同時に示すと次表の通りである。

表中 Harper (Q. S.) と記せるものはアマルガム生成後 $6.5 \mu/l \text{ cm}$ の收縮を示し、又 Mynol と記せるは $5.5 \mu/l \text{ cm}$ の收縮の外、6.2%の壓縮率を示して居るから、前

※ 昭和十年一月第一回改定規格に依れば—

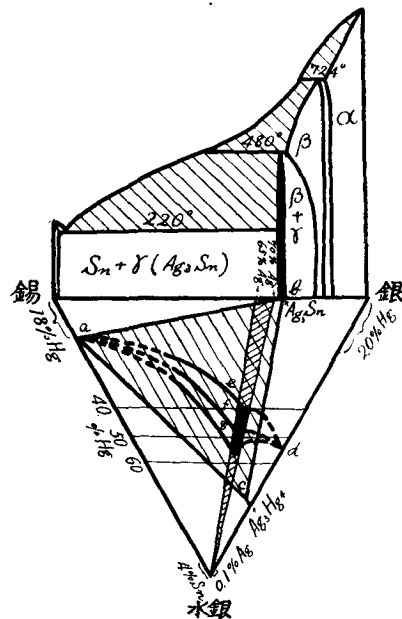
膨脹 $3-13 \mu/\text{cm}$, 壓縮率 5%以下にして收縮及び破碎抗力に關しては何等の規定も設けられざるが如し。

表 母合金の成分とアマルガム生成後の特性

母合金				商 品 名	アマルガムになつた場合			
成 分 (%)					膨脹(+) 收縮(-) ($\mu/1\text{ cm}$)	壓縮率 (%)	破碎抗力 kg/ $\square\text{ mm}$	母合金1に 對する水銀 の攝取分
銀	錫	銅	亞鉛					
70.2	26.3(0.6)	3.5	—	Crandall's	+5.0	4.3	31.6	1.2
68.7	26.1(1.0)	5.0	0.2	Twentieth Century	+3.5	2.8	38.5	1.4
67.9	26.7(1.8)	4.9	0.5	Fellowship	+3.0	2.9	36.0	1.4
66.9	26.5(2.0)	4.9	1.7	True Dentalloy	+2.5	2.2	33.2	1.2
68.2	27.1(2.1)	4.0	0.6(0.04金)	Harper (Q. S.)	-6.5 Δ	3.2	35.4	2.0
66.9	27.1(2.6)	5.0	1.0	Ney	+5.5	2.2	35.8	1.3
67.0	27.3(2.8)	4.7	1.0	Mynol	-5.5 Δ	6.2 Δ	31.3	1.3
66.6	27.4(3.0)	5.1	0.9	S-C	-5.0	3.7	33.7	1.4

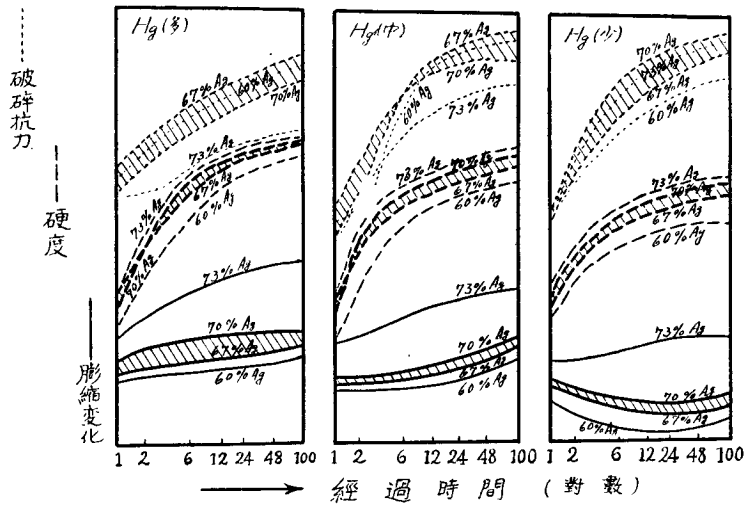
記の規格に該當して居ない。尙表中の錫の項に括弧を附したる數字は金屬間化合物 Ag_3Sn (73:27) よりも過剰なる錫分を表はしたのである。此の表で見ると大體ではあるが Ag_3Sn に近い成分の場合は膨脹する傾きがあるに反し、 Ag_3Sn に相當するよりも錫分が過剰になる程却て收縮を伴ふ様である。尙母合金と水銀との割合は1に對して略1.3見當である。水銀の攝取分は主としてアマルガム生成後過剰の水銀を滑皮にて搾出する際の壓力に左右される。

第六圖の上部は銀・錫合金系の状態圖であつて、下方の三角形中の斜の陰影線を施せる a b c なる三角形はアマルガムの成分を示し Ag_3Sn ・錫・水銀混晶 (18% Sn) 及び少量の錫分を溶解せる Ag_3Hg_2 より成つて居る。尙銀・錫・水銀の各頂角附近に記せる數字は固態溶解度を示して居る。扱てアマルガムを搾出する時の壓力を 40 kg, 50 kg 及び 100 kg とし夫々約 10 分間餘操作した場合各種成分の母合金に對する水銀の攝取分は夫々曲線 a e d, a f d 及び a g d にて表はされる。



第六圖 アマルガムの成分を示す状態圖

今 60 乃至 73 % Ag を有する各種の母合金を選び、前記三種の水銀攝取分に於ける場合のアマルガムの主要性能を示せば第七圖の如くなる。



第七圖 アマルガムの主要性質變化

圖中の符號 Hg (多), Hg (中) 及び Hg (少) は各第六圖の曲線 a e d, a f d 及び a g d に該當する水銀分を保有する場合とす。

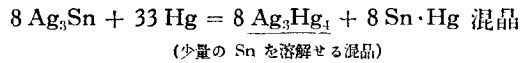
圖に於て 73 % Ag の場合は水銀分の多少に關せず、時間の経過と共に膨脹漸次著しくなる。然れども 60—70 % Ag の場合は水銀分多き時は経過時間と共に徐々に膨脹するが、水銀分少き時は時間の経過に従ひ收縮する。

水銀分其の中間に位する場合は最初收縮するも、後には膨脹する様である。硬度は水銀分多き程大であるが、破碎抗力は之に反して水銀分多きものは最初の價は大であつても時間の経過に依る増加し方が著しからず。

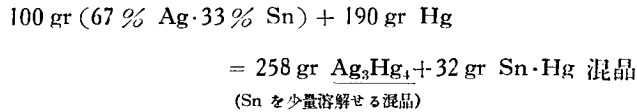
其の他の水銀分の場合は経過時間と共に急激に増大するのを見る。圖中斜の陰影線を施せる部分は母合金の成分が規格に該當する場合である。尚第六圖に於ても此の部分は特に陰影線を施して便宜上區別して居る。

此の部分と曲線 a e d, a f d 及び a g d との交りは黒く塗り潰してあるが此の原野は第七圖の陰影線を施せる各試料の成分を表したものに外ならない。

母合金が水銀と共に練和せられてアマルガムとなる場合如何なる反應が行はれるかを考察するに、先づ母合金は第六圖の状態圖より明かなるが如く γ 即ち Ag_3Sn と共晶とから成立つて居るから、之に水銀が觸れると母合金の結晶の境界を縫うて水銀が内部に擴散し始め、共晶中の錫と反應して $\text{Sn}\cdot\text{Hg}$ 混晶を作り共晶中の他の組成分たる Ag_3Sn は水銀に依り $\text{Ag}_3\text{Hg}_4\text{-Sn}$ なる混晶となる。然る後水銀は更に母合金中の初期晶 Ag_3Sn と反應して再び前記二種の混晶を生成せしめる。今 73% Ag, 殘部錫より成る母合金を水銀と練和する時は次の如き反應式が想像され得る。



尙實例を以て之を示すに普通使用されてゐる 67% Ag (便宜上殘部を總て Sn とす) を含有する母合金を 100 瓦採取し、之に水銀を練和する場合は次の如き式が推測され得る。



以上は單に理論上の計算であつて、實際の場合はアマルガム生成後の水銀の過剰を搾出する壓力如何に依つて、水銀の攝取分幾分相異なるは當然の事である。母合金は水銀との反應を容易ならしめる爲めに、通例鋸屑、鑄屑又は旋盤削屑等の大きさに仕上げられて居る。

尙アマルガムを作らしむるに先立ち、豫め 70°—90°C にて熱處理を施されて居る。此の場合熱處理を施されたものは、然らざるものよりも水銀の擴散し方が困難であつて、従つて水銀の攝取分が少い。其の代りに時を経るも母合金と水銀との割合が一定であつて、アマルガムに成つた後に水銀を遊離する危險が稀である。之に反して熱處理を施さないものは、水銀が擴散し易く従つて其の攝取分が多い。然しアマルガム生成後と雖も水銀の攝取分が變化する爲、往々にして水銀を遊離する危險を伴ふのである。従つて母合金は常に前記の如くに熱處理を施されたもののみが使用に供せられて居る。斯く熱處理の有無に依つて水銀の攝取分に相異を示す理由として次の様に考へられて居る。即ち削られた儘の母合金は加工に依つて結晶が同じ方向に並び水銀の擴

散を容易ならしむる爲、其の攝取分が自然多くなるが、熱處理を施されると加工に依る歪が除去せられて結晶の並び方が不規則になり、水銀の擴散し方が困難となるから其の攝取分も少い譯であらう。

今粉末結晶法に依る X線試験の結果熱處理を施された場合と然らざる場合とは共に緊密六方晶系に屬する結晶構造を有し、又軸率等も殆ど同一である事が判つて居る。只電氣抵抗變化に於て母合金は 60°C 附近に急變がある様に報ぜられて居るだけで變態等に起因するものとは考へ難い。此處に於て目下の處加工に依る歪説と見るの外ない様である。

寫眞第五圖は 65% Ag, 35% Sn より成る母合金の組織であつて、黒き部分は共晶で白き部分は Ag_3Sn である。寫眞第六圖はアマルガム生成後の組織であるが、白い部分は Ag_3Hg_4 に Sn を少量溶解せる混晶である。

寫眞第七圖は 68.5% Ag, 26.5% Sn, 4.8% Cu, 0.2% Zn より成る母合金の組織であつて、第五圖よりも銀が多いから白い部分が幾分廣い。又アマルガム生成後の組織は寫眞第八圖の如くで、白い部分即ち Ag_3Hg_4 の混晶が第六圖よりも多い事が判る。

更に他の諸金屬を含有する母合金を使用する時はアマルガムの性能は夫々相異して來るが信頼すべき研究が少いから此處には之を省く事にする。

以上は齒科用合金の主なるものに就て其大略を述べたのであるが、茲に尙一言したい事柄は金代用合金の問題である。實際我國で齒科用の材料としての金消費額は年五百萬圓を下るまいと觀測されて居る。従つて金節約の問題が益々深刻になつて來るのも無理からぬ事であらう。之が對策としては金合金の品位を低減せしめる場合と、更に進んで金を全然使用しない所謂代用合金を用ふるのとの二途に依るの外はない。今我國の現状を見るに、18 金以下の品位のものすら一般には使用せられて居ない有様である。之れは研究材料が高價な爲研究が徹底的に行はれ得ないで、従つて安心して品位の低い金合金を試用し兼ねる譯であらう。之に反し代用合金に至つては、其の材質の廉價な爲でもあらうが、我國のみでも市場に活躍せる品種は 50 種に上ると思はれる。然し其の大部分は實際上金合金の代用とは成り兼ねるものであつて、試みに之等を通例耐蝕試験に際して専ら齒科方面で使用されて居る乳酸の水溶液(1%)或は乳酸、食

鹽の混合水溶液(1%, 0.25%)等に浸漬するに僅か數日を出でずして全く表面の色澤を失ひ又液自體は濃厚なる綠色乃至青色を呈し代用金の主成分たる銅が著しく溶解又は沈積せるを認めるのである。

斯くて銅合金系統のものに見切りをつけて ニッケル・クロム耐蝕鋼等が用ひらるるに至つたが加工、鑄着困難にして、且つ鑄造用として頗る不便なる爲從來の代用合金を驅逐する迄には至らない。代用合金に關しては他の雜誌に報告したから茲には之を省略する。

之を要するに齒科材料合金の研究は前途尙遼遠なるを思はしめ、内務省規格調査會に於ても尠からざる費用を之に投じて居る様であるから、我國に於ても齒科用材料の規格制定を見るのも近い事であらう。終りに臨み本講演をなすに當り、Tammann, 石原富松, Nowack, Loebich, Sterner-Rainer, Schoenbeck, Murphy, Wannenmacher 等諸博士の論文又は著書を引用せし事を附記し茲に謝意を表せんとす。尙當所田村計三研究員の御助力に對しても厚く感謝したいのである。

(第8回大阪講演會に於て發表)

更に演者は種々の御援助を賜りたる松風陶齒株式會社長松風憲二氏に對し、又有益なる御助言を與へられたる同社技師長荒木紀男氏に對し、深甚の謝意を捧げんとす。