



歯科用貴金属合金
安全性試験レポート
Vol.5

高カラット金合金の物性・安全性レポート

目 次

1. はじめに	2
2. 材料と試験方法	3
2.1 試料	3
2.2 鑄造方法	4
2.3 試験方法	4
3. 結果と考察	6
3.1 引張強さ, 弾性率, 伸び, 0.2%耐力, 硬さについて	6
3.2 鑄接強さ, 熱膨張ヒステリシスについて	8
3.3 組織観察, 鑄接界面観察について	9
3.4 溶出, 細胞毒性について	10
4. まとめ	12

高カラット金合金の物性・安全性レポート

山本貴金属地金株式会社
合金開発プロジェクトチーム
生体科学安全研究室

1. はじめに

歯科用貴金属合金には、金合金、金銀パラジウム合金、銀合金などがあり、用途に応じて使い分けられている。補綴物が口腔内の厳しい環境における使用に耐えるためには、硬さや強さなどの機械的性質と耐食性に優れ、長期にわたって為害性が無いことが求められる。また、補綴物は、合金を鑄造しその後加工して作製するため操作性に優れていることも必要である。特に高カラット金合金は、これらの性質に優れていることから広く使用されている。

高カラット金合金は、JIS T 6116（歯科鑄造用金合金）に該当し、この規格には生体適合性に加え、金（65mass%以上）及び白金族元素の合計が75%以上の化学組成と、耐力と伸びに関する規定がある¹⁾。口腔内で耐食性を保つためには、50atmic%の金の含有量が必要であると言われており²⁾、この規格に定められている金合金は同時に耐食性にも優れていることが自明である。実際に臨床に求められる理工学的性質は最も重要であるが、技工現場において求められる深い技術的なところも十分考慮しなければならない。さらに、今日の複雑なアタッチメントやインプラント上部構造では高度な精度と耐久性が要求されており、合金の特性も微調整しなければならない。なぜならば、歯科用金合金の性質は、主要構成金属以外に多くの添加元素が配合されており、詳細な性質は主要構成金属と添加元素の種類や配合量で大きく左右されるからである。

最近、金属アレルギー症例に対する報告があり³⁾、金属アレルギーに対しては個人差が見られ、抜本的な解決が難しく、一方で生体に対する安全性についての関心も高まりつつある。これらの事情を鑑み、弊社では、安全性試験に取り組み、その成果として金合金の*in vitro* による細胞毒性評価をまとめて公表してきた。

今回紹介する3種類の高カラット金合金は、操作性、生体親和性及び審美性に優れ、機械的性質が安定していることから、インレー、クラウン、ブリッジ、アタッチメント、インプラントの上部構造まで幅広い用途に臨床実績の多い金合金である。今回は、それらの機械的性質、結晶粒径、鑄接強さ、加熱による変位量、溶出特性、細胞毒性を評価し“安全性シリーズVol.5”としてまとめた。

本試験レポートが、歯科医療従事者の臨床に何らかの役に立てていただければ幸いである。

2. 材料と試験方法

2.1 結晶格子の温度依存性

試験に用いた歯科用金合金の組成を表1に示す。

表1 試験に用いた歯科用金合金の組成(上段 mass%，下段 atomic%)

品名	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	その他
ビーアイイエロー	71.0	4.0	-	12.3	12.1	Zn,Ir 0.6
	52.0	3.0	-	16.4	27.5	Zn,Ir 1.1
ベネフィット G	70.0	4.5	2.0	13.6	8.8	Zn,Ir 1.1
	52.4	3.4	2.8	18.6	20.4	Zn,Ir 2.4
ベネフィットジャスティ	68.0	7.0	-	16.2	8.0	Zn,Ir 0.8
	51.6	5.4	-	22.5	18.8	Zn,Ir 1.7

試験の種類と試験形状を表2に示す。

表2 試験の種類と試験形状

試験の種類	形状	熱処理方法
引張試験	φ 3mm×L45mm 以上	鑄造後、軟化、硬化
硬さ試験	10×10×2mm	鑄造後、軟化、硬化
鑄接試験	φ 3mm×L60mm	鑄造後
熱膨張ヒステリシス	φ 5mm×L20mm	鑄造後
組織観察	10×10×2mm	鑄造後、軟化、硬化
鑄接界面観察	直径 5.15mm～3.50mm の Au-Pt 合金シリンダーの外側に鑄造し、直径 5.15mm とした	鑄造後
溶出試験	33.8×12.8×1.3mm	鑄造後
細胞毒性試験	21×12×2mm	鑄造後

2.2 鋳造方法

埋没材はクリストバライトを用い、真空加圧鋳造機（キャスパック8000、デントロニクス社製）及び遠心鋳造機を用いて鋳造した。前者はカーボンルツボを用い、後者はアルミナルツボを用い、天然ガスと圧縮空気によるブローパイプで溶解した。

2.3 試験方法

2.3.1 引張試験

引張試験は、JIS T 6116「歯科鋳造用金合金」に準じて試験を行なった。引張試験機は、オートグラフAGS-10kND（島津製作所製）を用いて最大応力、0.2%耐力、伸び、弾性率を測定した。測定条件は標点距離15mm、クロスヘッドスピード1.5mm/minした。

2.3.2 硬さ試験

硬さ測定は、JIS Z 2244「ビッカース硬さ試験—試験方法」に準じて試験を行なった。硬さ試験機は、HVM-2000（島津製作所製）を用い、300gの荷重で15秒間の条件で行った。

2.3.3 鋳接試験

金合金（φ3mm×L30mm）と、Au-Pt-Pd合金（φ3mm×L30mm）とを鋳接（鋳造により接合）し試験片（φ3mm×L60mm）とした。この試験片を、引張試験機、オートグラフAGS-10kND（島津製作所製）を用いて鋳接面が破断するまで引張り、鋳接強さを測定した。フルスケール1000Kgf、クロスヘッドスピード1.5mm/minで測定後、破折時の応力を求め鋳接強さを算出した。

2.3.4 熱膨張ヒステリシス測定

熱機械分析装置TMA8310（リガク社製）を用いて試験を行った。室温から900℃（ビーアイエローは液相点が910℃であるため、850℃とした）まで加熱し10分間係留後、室温まで冷却させた。この操作を3回繰り返した。測定前の試料の長さで測定後の変位量（%）を測定した。

2.3.5 組織観察

金属顕微鏡PM-6（オリンパス社製）を用いて観察した。表面を1500番まで耐水研磨紙で研磨を行い、最終的に鏡面仕上げした。エッチング液として王水：水＝1：1（体積比）を用いた。

2.3.6 鋳接界面観察

共焦点型レーザー顕微鏡LEXT OLS3100（オリンパス社製）を用いて鋳接部界面を観察した。表面を1500番まで耐水研磨紙で研磨を行い、最終的に鏡面仕上げした。

エッチング液として王水：水＝1：1（体積比）を用いた。

2.3.7 溶出試験

0.9%乳酸＋0.58%NaCl溶液は、ISO 1562 (Dental casting gold alloys) 及びJIS T 6116 (歯科鋳造用金合金) 記載の試験溶液に準拠した。また、MO5培地は、JIS T 0304 (金属系生体材料の溶出試験方法) 記載の試験溶液例に基づいて選定した。

I. 0.9%乳酸＋0.58%NaCl溶液による試験

試験片表面を最終1000番まで耐水研磨紙で表面研磨を行った。このとき、すべての表面を少なくとも0.1mm研削した。この試験片を試験管中に置き、0.9%乳酸＋0.58%NaCl溶液10mLを加えパラフィルムで密閉し、37±1℃の乾燥機中で7±0.1日間全浸漬した。その後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-MS) を用いて、定性及び定量分析を行った。各合金につき4検体ずつ試験を行った。

II. MO5培地による試験

試験片表面を最終1000番まで耐水研磨紙で表面研磨を行った。100mL容のアイボトルにアルミナボールを敷き詰め、この上に試験片を置き、MO5溶液50mL中で37℃、7日間、150rpmの振とう条件にて抽出し、0.22μmのフィルターにより濾過滅菌した。得られた濾液を用いて上記同様に分析を行った。

2.3.8 細胞毒性試験

細胞毒性試験は、ISO 10993-5 Biological evaluation of medical devices-Part 5: Test for *in vitro* cytotoxicityに基づいて行った。

溶出試験で得られたMO5培地の濾液を100%とし、MO5培地を用いて50%、25%、12.5%、6.25%に濃度調整した。続いて単層に増殖したV79細胞（チャイニーズハムスター肺細胞）をトリプシン処理により剥離し、200cells/mLに調整した細胞浮遊液を組織培養用プレートの各ウエルに0.5mLずつ播種し、37℃、5% CO₂インキュベーター中で培養した。細胞が底面に接着していることを確認してから培地を試験液と交換し、37℃、5% CO₂インキュベーター中で4日間培養後、10%中性リン酸緩衝ホルマリン溶液で固定、0.1%メチレンブルー溶液で染色し、細胞数50個以上のコロニーを計数した。各試料のコロニー数の平均を出し、コントロールを100%とした時のコロニー数の比（細胞生存率）を求めた。各合金につき4検体ずつ試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 引張強さ、弾性率、伸び、0.2%耐力、硬さについて

図1ー4に引張試験結果を示す。また、図5に硬さ試験結果を示す。

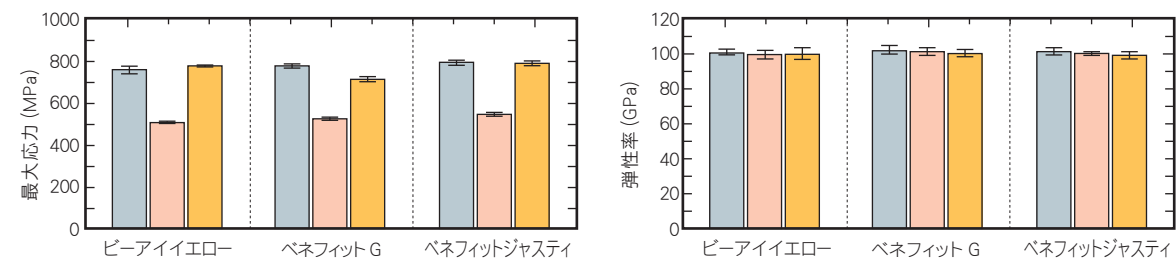


図1 引張強さ

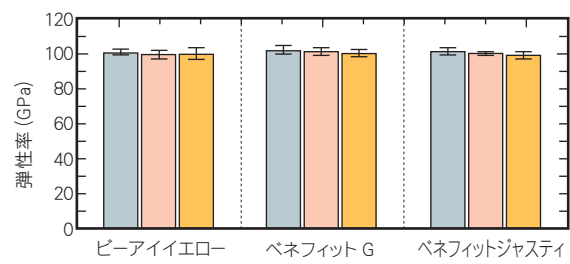


図2 弾性率

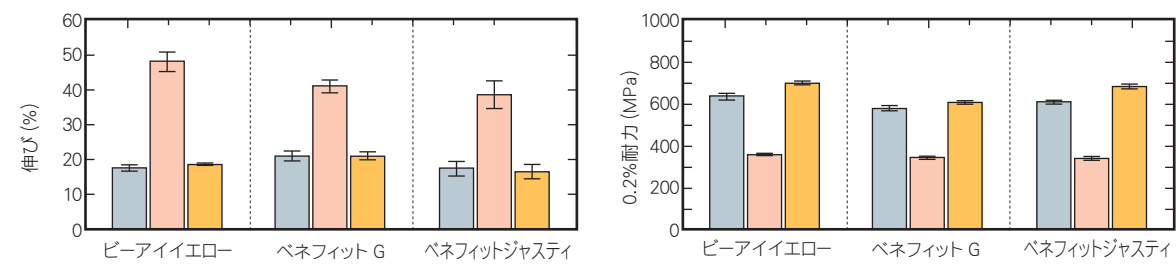


図3 伸び

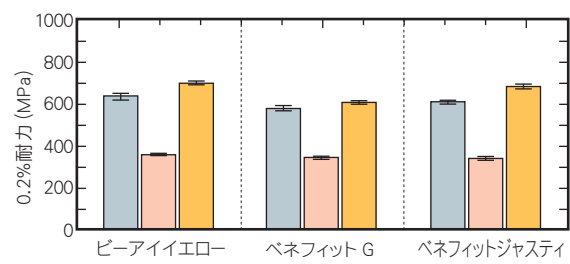


図4 0.2%耐力

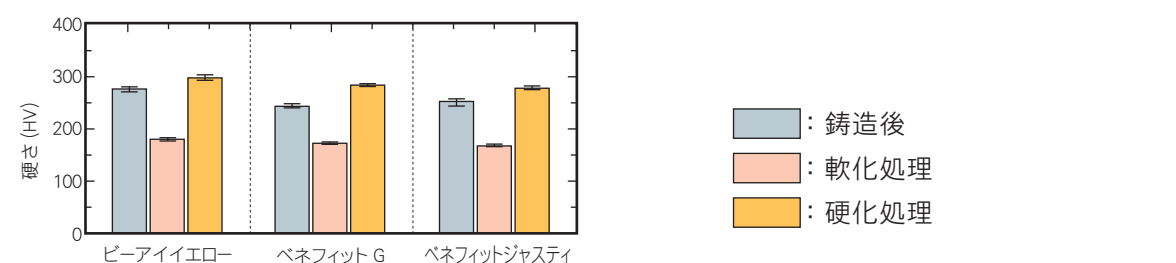


図5 硬さ

直径 3 mm の金合金の丸棒を引っ張っていくと、上下に伸びていく。この伸びが元の形に戻る範囲では伸びと引っ張る力が比例し、その比例係数が弾性率（ヤング率とも呼ぶ）である。弾性率が高いほど伸びにくい合金であるといえる。更に、上下に引っ張っていくと、合金が元の形に戻らない変形領域（塑性変形）に入る。引っ張る力が増えても伸びなくなり、最大の応力が加わりついに破断する。このときの最大応力が引張強さである。JIS規格によれば、0.2%歪変形した応力を耐力で評価するよう定められている。0.2%は応力－歪曲線において、直線から曲線に移行するところに相当する。

3.1.1 引張強さ

3 種類とも鋳造後及び軟化処理後では、大きな差は認められなかったが、ベネフィット G の硬化処理後の値がわずかに低い傾向にあった。

3.1.2 弾性率

3 種類とも大きな違いは見られなかった。また、鋳造後、軟化処理後、硬化処理後の値もほぼ同じであった。

3.1.3 伸び

3 種類とも鋳造後及び軟化処理後では、大きな差は認められなかった。しかし軟化処理後では、ビーアイエローが最も高く、次いでベネフィット G、ベネフィットジャスティの順番であった。

3.1.4 0.2%耐力

0.2%耐力については若干の差が認められ、ビーアイエローやベネフィットジャスティは、熱処理に関係なくわずかに高い値であった。しかし、ベネフィット G は、鋳造後、軟化処理後、硬化処理後ともに若干低い値を示した。

3.1.5 硬さ

ビーアイエローが鋳造後、軟化処理、硬化処理ともにわずかに高い値を示した。ベネフィット G とベネフィットジャスティは、ほぼ同じ値であった。

熱処理後の強度は、結晶構造の変化によるものであり、軟化処理後は立方晶が室温で安定となり軟らくなる。また、硬化処理後は正方晶に相転移して硬くなるが、相転移（立方晶から正方晶）により体積収縮（約 0.7%）するため⁴⁾、補綴物の形状寸法には注意しなければならない。一般的に鋳造後の段階で補綴物を適合させ、熱処理不要であれば形状寸法の変化は気にしなくても良い。そのためには、鋳造後で強度が大である金合金を選定する必要があり、ベネフィットジャスティやビーアイエローが効果的であると言える。

3.2 鋳接強さ、熱膨張ヒステリシスについて

図6にAu-Pt-Pd合金との鋳接試験結果を示す。また、図7に熱膨張ヒステリシスから求めた変位量の結果を示す。

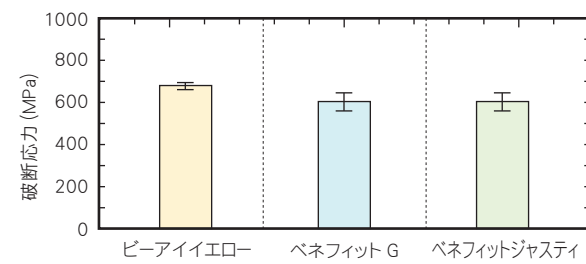


図6 鋳接強さ

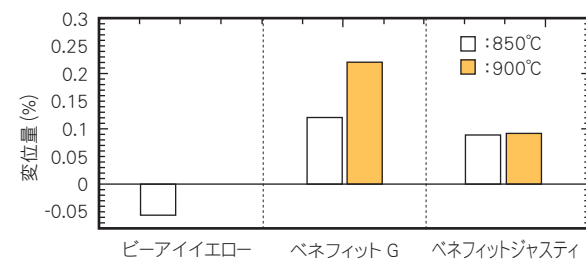


図7 熱膨張ヒステリシスから求めた変位量

3.2.1 鋳接強さ

3種類の中でビーアイイエローが若干高い値を示した。しかし3種類ともに鋳接強さは、母材合金の軟化処理後の引張強さ以上であることから、鋳接を必要とする補綴物への適応は良好であると言える。

3.2.2 熱膨張ヒステリシスから求めた変位量

ベネフィットジャスティが最も変位量が小さく、次いでベネフィットGであった。ビーアイイエローは液相点が低いため、900°Cで変形を生じて測定不可となったため、850°Cの条件に限定したが、収縮の値を示した。これは、ビーアイイエローの熱膨張曲線の形状が変化しており、常温で負の値（収縮）を示していることが要因である。

ろう着や鋳接作業の際に800-900°C付近に加熱するが、その際の変位量が小さいことが変形しにくい（適合が良好）性質である。これらの結果からベネフィットジャスティは、特にインプラント上部構造などのろう着や鋳接作業において変形が少ないと考えられる。しかしビーアイイエローは液相点が910°Cと低いため、加熱操作を伴う補綴物にはやや適応しにくいと考えられる。

3.3 組織観察、鋳接界面観察について

写真1に組織観察及び写真2に鋳接界面観察を示す。

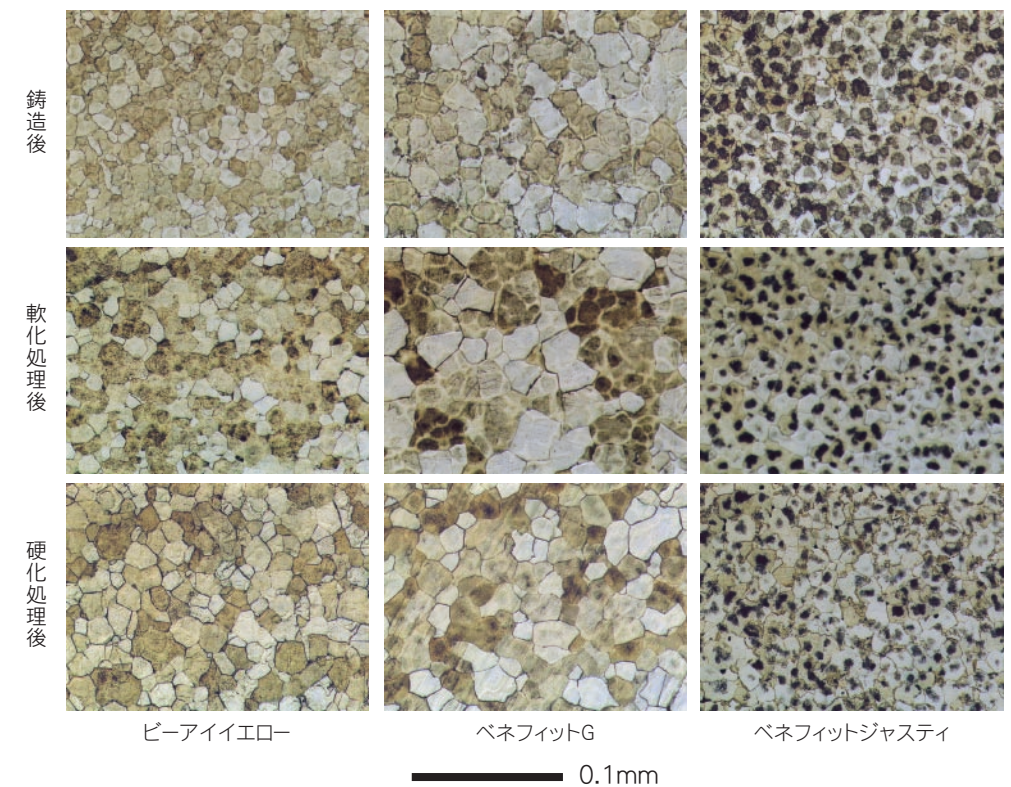


写真1 組織観察写真（200倍）

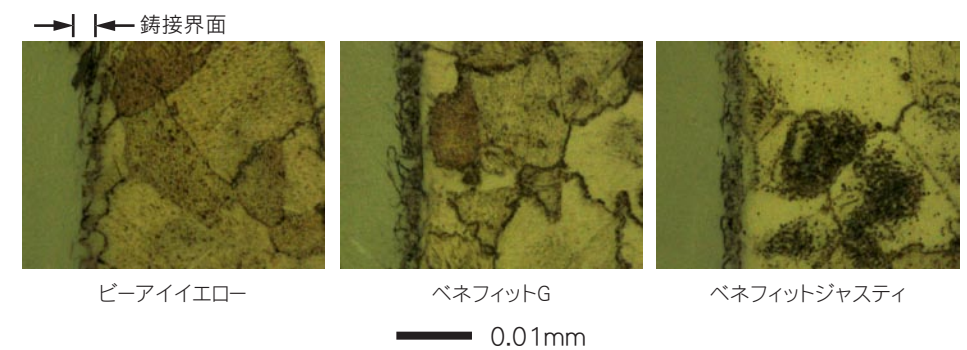


写真2 鋳接部分のレーザー顕微鏡写真（1000倍）

3.3.1 組織観察

結晶粒径が最も細かい金合金は、ベネフィットジャスティ（約20-30 μ m）であり次いでビーアイイエロー（約30-40 μ m）、ベネフィットG（約30-60 μ m）の順であった。ベネフィットGは、軟化処理後で粒径がやや大きくなる傾向を示した。0.2%耐力は、ベネフィットジャスティが最も優れていることを先述したが、結晶粒径と関係していることが考えられ、微細結晶質は、強度と靱性を向上させることが知られている⁵⁾。黒い斑点が見えるが、ベネフィットジャスティは銀濃度が高いため、エッチングの際に銀の塩化物が析出した可能性が高いと考えられる。

3.3.2 鋳接界面の観察

共焦点型レーザー顕微鏡で観察した結果である。共焦点型であるので、深さ方向に焦点を変えることができ、凹凸を3次的に見せる画像を得ることができる。3種類ともに鋳接部分は緻密に接合されていることがわかる。

3.4 溶出，細胞毒性について

3.4.1 溶出

0.9%乳酸+0.58%NaCl溶液の溶出試験結果を図8に示す。

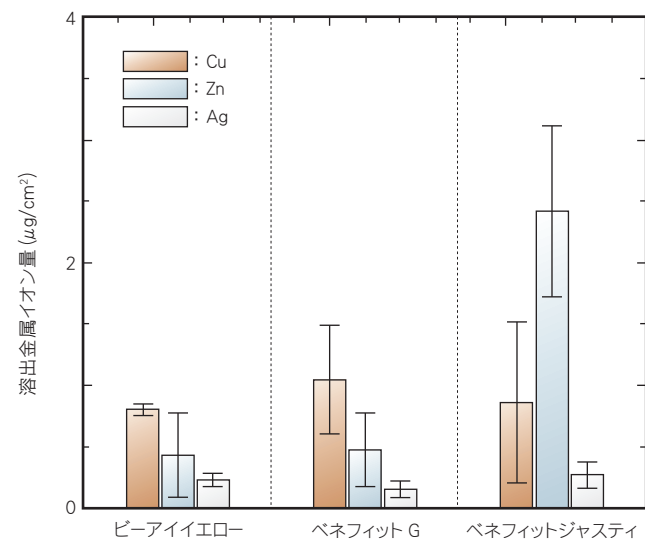


図8 0.9%乳酸+0.58%NaCl溶液の溶出試験結果

3種類の金合金からCu, Zn, Agの溶出が認められた。しかし、それら以外の合金構成元素であるAu, Pt, Pd, Irの溶出は認められなかった。

溶出元素毎に2元配置ANOVAにより分析し、有意差があった場合にStudent-Newman-Keuls 検定により、どの群間に有意差があるかを調べた。有意確率5%で、Cu, Agにおいては有意差が認められず、Znにおいてビーアイエローとベネフィットジャスティ、ベネフィットジャスティとベネフィットGとの間に有意差($\alpha < 0.05$)が認められた。Znの溶出量が最も多かったのはベネフィットジャスティの $3.40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

Cuの溶出において、試験液が乳酸やNaCl単独の場合の溶出量は、約 $0.5 \sim 20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $0.5 \sim 6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 程度であり、これまでの報告⁶⁻¹⁰⁾と概ね一致していた。

MO5培地の溶出試験結果を図9に示す。

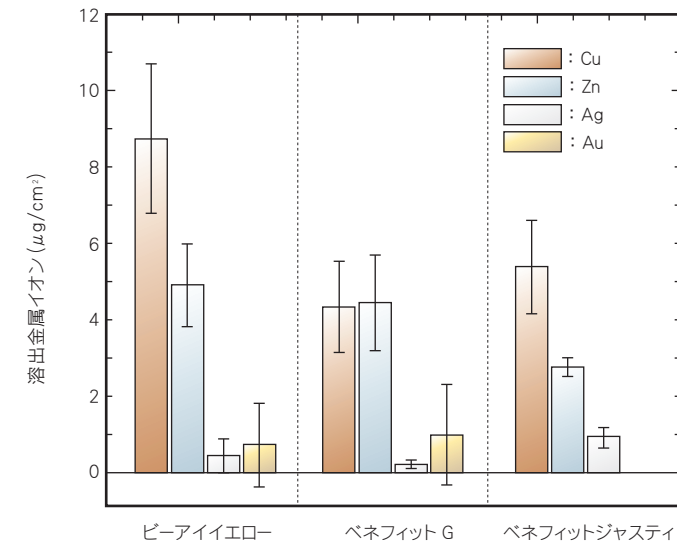


図9 MO5培地の溶出試験結果

MO5培地に対する溶出試験結果では、ビーアイエローとベネフィットGからCu, Zn, Ag, Au,ベネフィットジャスティからCu, Zn, Agの溶出が見られた。CuとZnの溶出量が最も多かったのはビーアイエローで、それぞれ $8.74 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ と $4.89 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

溶出元素毎に2元配置ANOVAにより分析し、有意差があった場合にStudent-Newman-Keuls検定により、どの群間に有意差があるかを調べた。有意確率5%で、CuにおいてはビーアイエローとベネフィットG、ビーアイエローとベネフィットジャスティとの間で有意差が認められた。ZnとAgにおいてはベネフィットジャスティとビーアイエロー、ベネフィットジャスティとベネフィットGの間で有意差が認められた。

3.4.2 溶出 細胞毒性

図10～12に細胞毒性（コロニー形成阻害）試験結果を示す。

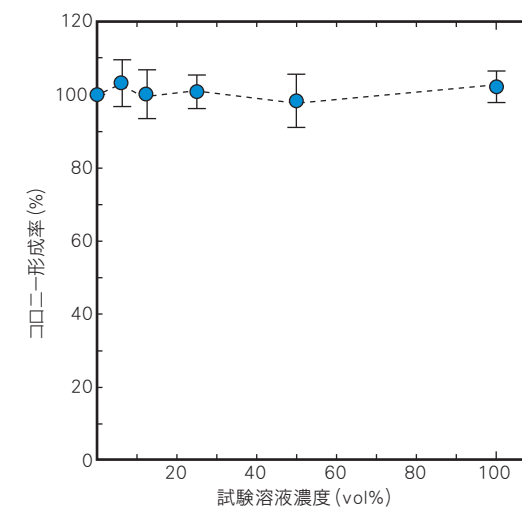


図10 ビーアイエローのコロニー形成阻害試験結果

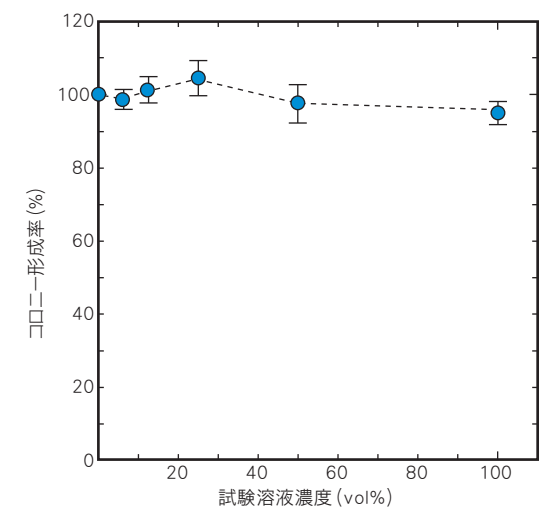


図11 ベネフィットGのコロニー形成阻害試験結果

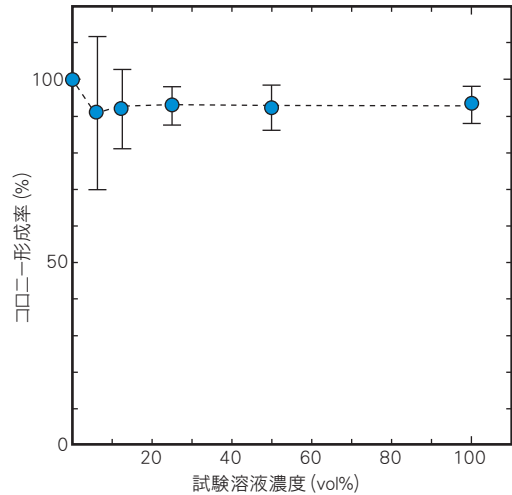


図12 ベネフィットジャスティのコロニー形成阻害試験結果

3種類の金合金を動的条件下で溶出させたMO5培地を用いて細胞毒性試験を行ったが、どの濃度においてもV79細胞に対するコロニー形成阻害作用は認められなかった。

MO5培地を用いた溶出試験では磨耗粉の存在が認められた。また、濾液のICP分析結果でAuの溶出が認められた。Auは溶出しにくい元素として知られているが、これは試験片がアルミナボールと接触することで磨耗粉が生じ、培地に接する表面積が増加し溶出しやすくなったことが考えられる。

一般に、生体用金属材料が生体に及ぼす毒性という観点からは磨耗粉の毒性よりも金属イオンの毒性の方が強いといわれている¹¹⁾。そのため、本試験では抽出液の濾液を使用し細胞毒性試験を行った。

今回、溶出量が一番多いものから順にCuで10.52 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Znで5.93 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、Agで1.27 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。この値は、細胞の種類は異なるが、金属塩によるコロニー形成阻害試験から得られたIC₅₀値¹¹⁾の報告と比較してもかなり低い値であった。

4. まとめ

1. 引張試験結果から、3種類の金合金は大きな差は認められなかったが、0.2%耐力でベネフィットGがわずかに小さい値を示した。硬さ試験結果から、ピーアイエローがわずかに高い値を示した。
2. 鋳接試験結果から3種類の金合金は、いずれも高い値を示した。熱膨張ヒステリシスから求めた変位量が最も小さかったのはベネフィットジャスティであった。
3. 組織観察から、結晶粒径はベネフィットジャスティが最も小さく、次いでピーアイエロー、ベネフィットGの順であった。特に大きな結晶粒径は認められなかった。
4. 3種類の金合金ともに鋳接界面は、緻密な接合であった。
5. 0.9%乳酸+0.58%NaCl溶液を用いた溶出試験で溶出した金属はCu、Zn、Agであった。
6. MO5溶液の溶出試験においてCu、Zn、Ag、Auが検出されたが、コロニー形成阻害作用は認められなかった。

物性試験結果から、3種類の金合金の物性にわずかに違いが認められ、用途に応じた補綴物作製の金合金選定に有効であると考えられる。また、細胞毒性試験の結果から、いずれも高い安全性を有していると考えられる。しかし、金属アレルギー感作対象は、合金の構成元素の全て可能性があることを注意しなければならない。

溶出試験及び細胞毒性試験は、高知大学医学部歯科口腔外科学講座との共同研究により実施されたものである。

《参考文献》

- 1) JIS T 6116 歯科鑄造用金合金、日本規格協会、2000。
- 2) Wright,D,C.Copper and silver corrosion activity crown and bridge alloys.Journal of Dental Research, 60, 809-814, 1981。
- 3) 井上昌幸、中山秀夫、松村光明：GPCのための金属アレルギー臨床、デンタルダイヤモンド社、2003。
- 4) 西村文夫：歯科鑄造体の仕上げと熱処理による寸法変化について、口病誌、33(3)、5-29、1966。
- 5) 日本金属学会編：新版 転移論—その金属学への応用、丸善、東京、122-130、1981。
- 6) 高橋雄京、飯島一法、奥野攻 他：新しい多目的型金合金の組織と諸特性、東北大歯誌、14, 68-74, 1995。
- 7) 高田雄京：高カラットの歯科鑄造用金合金から溶出する金属イオン、26, 2, 156, 2007。
- 8) 松村光明：歯冠修復用金属の評価法に関する研究 第1報 浸漬試験における金属の変化の観察、補綴誌、30, 5, 1986。
- 9) 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、歯科材料・器械、11, 3, 515-526, 1992。
- 10) 三宅理史：Au-Ag-Pd-Cu系合金の組成と溶出イオンに関する研究、東北大歯誌、25, T81-T91, 2006。
- 11) 角田方衛、筏義人、立石哲也：金属系バイオマテリアルの基礎と応用、第12章 安全性評価、アイピーシー。
- 12) 佐野裕子、武田昭二：動的抽出下における歯冠修復および補綴用金属材料の溶出と細胞毒性、歯科医学、55, 2, 125-140, 1992。
- 13) 坂根清文、武田昭二、中村正明：細胞培養環境下における貴金属系合金の溶出挙動、歯科医学、64, 3, 2 53-260, 2001。

《安全性試験レポート 既刊》

Vol.1 国際水準の品質と安全を求めて(2004年12月)
Vol.2 「ZEO METAL」シリーズ 溶出試験と*in vitro*による細胞毒性試験(2005年6月)
Vol.3 メタルセラミック修復用貴金属合金及び金合金 溶出試験と*in vitro*による細胞毒性試験(2005年12月)
Vol.4 「ルナウイング」の生物学的評価(2006年6月)
Vol.5 高カラット金合金の物性・安全性レポート(2007年10月)
Vol.6 歯科材料の物性から生物学的影響まで 硬質レジン、メタルセラミック修復用合金、金合金における検討(2008年5月)
Vol.7 金合金「ネクシオキャスト」の物性・安全性レポート(2008年10月)

編集者 安楽 照男
発行者 山本 隆彦
印刷所 株式会社 ウラノ 大阪
発行年月日 2007年10月3日

YAMAKIN株式会社

本社：〒543-0015 大阪市天王寺区真田山町3番7号 TEL.(06)6761-4739(代) FAX.(06)6761-4743
生体科学安全研究室：〒783-8505 高知県南国市岡豊町小蓮 高知大学医学部 歯科口腔外科学講座研究室内
東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・高知・生体科学安全研究室
<http://www.yamakin-gold.co.jp>

ISO 9001/13485 ISO 14001 認証取得



認証範囲
本社及び実験工場



QA/CJP/0455
認証範囲：高知工場

営本20100310
20170707W