

銀, 銅, 錫および歯科用銀合金のリン酸塩含有溶液中における電気化学的挙動

野元 成晃¹ 湯浅 智² 名取 愛一郎³ 横瀬 勝美⁴

Electrochemical behavior of silver, copper, tin and dental silver alloys in phosphate solutions

Shigemitsu Nomoto¹, Satoshi Yuasa², Aiichiro Natori³ and Katsumi Yokose⁴

Abstract

This investigation was undertaken to elucidate the electrochemical reactions involved in the in-vitro corrosion of silver, copper, tin and dental silver alloys in phosphate containing solutions. The galvanostatic method was used to compare the charging and discharging curves of silver, copper and tin with those of the alloys in the phosphate solutions.

The formation of silver or cupric phosphate film on silver or copper in phosphate solutions occurred with anodic polarization and addition of chloride ions to the solution reduced the amount of film. The anodic polarization potential of tin or tin-containing dental silver alloy was very high and time dependent and greatly reduced by the addition of chloride ions, showing the inhibition of chloride ion to passivation of tin.

Key words: silver, copper, tin, dental silver alloy, corrosion

緒 言

リン酸塩は歯科用金属の腐食試験用溶液の構成成分という観点から考えると、唾液中に含有されている成分であることとともに、弱酸性から中性域で pH 緩衝能を有し、しかも、炭酸水素塩のように気相との平衡を考慮する必要のない有用な緩衝剤である。しかし、リン酸塩は一般に歯科用銀合金および歯科用アマルガムの錫あるいは銅の溶液内における反応を抑制し、これら合金の口腔内(唾液内)腐食を抑制する因子である¹⁻¹²⁾。したがって、リン酸塩は腐食の加速を目的とする腐食試験用溶液においては意図に

反する成分ということになるが、唾液中に含有される成分であることから、口腔内における腐食を再現するという意味では恐らく必須の成分であり、リン酸塩の歯科用合金におよぼす影響については十分把握しておく必要があると考えられる。

近年、野元ら¹³⁾および鈴木¹⁴⁾は塩化物イオン含有溶液中において生理的濃度(15 mM)のリン酸塩が歯科用銀合金の電気化学的挙動に影響することを示した。本報では 15 mM リン酸塩含有溶液中における銀, 銅, 錫および歯科用銀合金の電気化学的挙動を更に詳しく知るため繰返し電流規制充放電曲線¹⁵⁻²²⁾を測定し、塩化物イ

¹日本大学総合科学研究所

²湯浅歯科医院

³名取歯科医院

⁴日本大学歯学部化学教室

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理: 2003 年 9 月 25 日)

¹Research Center of Nihon University

²Yuasa Dental Clinic

³Natori Dental Clinic

⁴Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

オンの影響を検討した。

材料および方法

1. 電 極

試料電極は銅を含有する市販歯科用銀合金(ニューシルバー1号, Lot No.9-49, 三金工業, 製造者表示組成: 銀70%以上, 銅21%以上, その他5%) および錫を含有する市販歯科用銀合金(インレーシルバー, Lot No.9-49, 三金工業, 製造者表示組成: 銀65%, 錫20%, 亜鉛15%) と分光学的純度の銀(Batch No. W 184 A, Johnson Matthey), 銅(Batch No. W 12760, Johnson Matthey), 錫(Batch No. 4630, Johnson Matthey)を用い, 菊池の方法²³⁾で調製した。試料電極の表面積は0.22~0.39 cm²である。以下, 市販歯科用銀合金による電極はNS1極(銅含有合金および)ISO極(錫含有合金)と略す。試料電極は供試直前に耐水研磨紙(#1200, 三共)を用い, 注水下で研磨した。

対極として白金極(HP-105, 東亜電波工業), 参照極として飽和カロメル極(HC-205型, 東亜電波工業)を用いた。以下, この参照極に対する電位をV(SCE)と略記する。

2. 溶 液

基礎溶液として15 mM リン酸塩と5 mM 硫酸ナトリウムの混合溶液を用い, これに塩化ナトリウム溶液の所定量を終末濃度40 mM になるように添加して実験した。ここで, リン酸塩はpH 7.0 および pH 4.0 に水酸化ナトリウムで調整した溶液である。

試薬はすべて分析試薬一級である。溶液はとくに脱酸素することなく, 室温で実験した。電解用セルは100 ml 用硬質ガラス製ビーカーであり, 各測定に用いた基礎溶液の液量は50 ml である。

3. 測定装置

電流の印加はポテンショスタット(HA-201型, 北斗電工)を電流規制モードにして行ない,

電流の印加, 遮断は関数発生器(HB-107型, 北斗電工)によった。電位-時間曲線の記録にはX-Y記録計(F-3 G型, 理研電子)を用いた。

4. 測定操作

試料電極を研磨し, 水洗の後, 基礎溶液に浸漬する。浸漬後, 直ちに電位記録を開始し, 1分後から酸化電流を2分間印加し, 1分間開路とする。次いで還元電流を2分間印加し, 1分間開路にした。このような酸化還元を4回繰り返す。電位-時間曲線を連続記録した。塩化ナトリウム溶液の添加は, 2回目の還元電流印加が終了した後, 長さ3 cm のテフロン被覆した攪拌子を用い, 30秒間電磁式攪拌器(M-21型, ヤマト科学)で攪拌する間に行なった。酸化電流と還元電流は同一とし4, 2, 1, および0.5 mA/cm²について測定した。

成 績

1. Ag 極

Ag 極に関する成績を図1, 2に示す。pH 7.0の基礎溶液においてAg極の陽分極電位は0.4~0.8 V(SCE)であり, 0.3~-0.1 V(SCE)にリン酸銀の還元ステップが出現した。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し, 塩化銀還元ステップが出現した。

pH 4.0の基礎溶液においてAg極の陽分極電位は0.5~0.9 V(SCE)であった。リン酸銀の還元ステップはpH 7.0の場合よりも短く, これは酸性でリン酸銀の溶解度が大きくなるためである。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し, 塩化銀還元ステップが出現した。塩化銀還元ステップは4 mA/cm²では短くなった。

2. Cu 極

Cu 極に関する成績を図3, 4に示す。pH 7.0の基礎溶液においてCu極の陽分極電位波形は鋭いオーバーシュートを示し, 陽分極2分後の電位は0.2~0.5 V(SCE)であった。低電流密度の場合, -0.3 V(SCE)付近にリン酸銅の還元

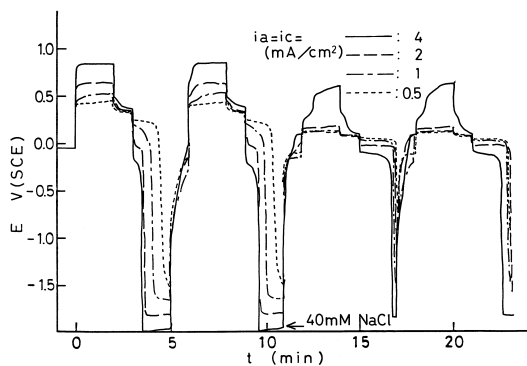


図1 Ag 極の充放電曲線
 溶液:[15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 7.0) + 40 mM NaCl

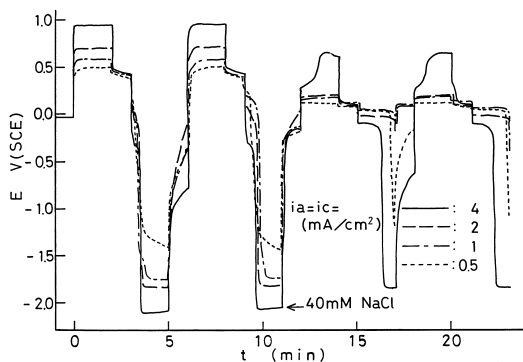


図2 Ag 極の充放電曲線
 溶液:[15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 4.0) + 40 mM NaCl

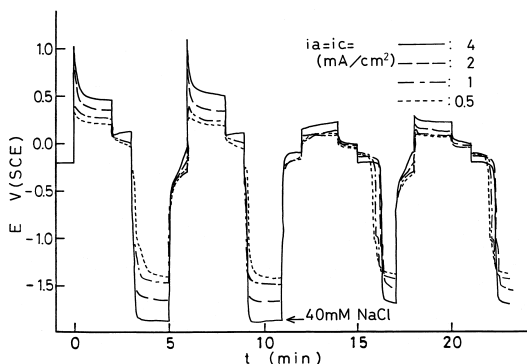


図3 Cu 極の充放電曲線
 溶液:[15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 7.0) + 40 mM NaCl

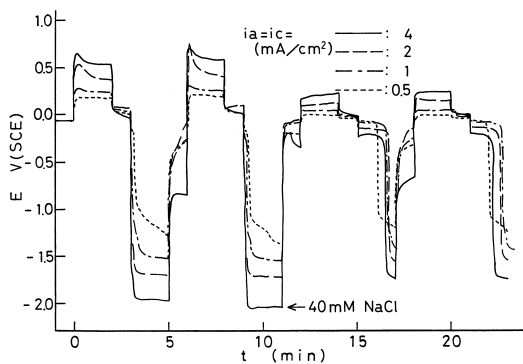


図4 Cu 極の充放電曲線
 溶液:[15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 4.0) + 40 mM NaCl

ステップが認められた。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅還元ステップが出現した。

pH 4.0の基礎溶液においてCu極の陽分極電位はオーバーシュートが中性溶液よりも緩和され0.2~0.6 V(SCE)であった。リン酸銅の還元ステップはpH 7.0の場合と同様に認められた。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅還元ステップが出現した。塩化ナトリウム添加後の充放電曲線はpH 7.0, pH 4.0ともに、鈴木¹⁴⁾の成績に一致していた。

3. Sn 極

Sn極に関する成績を図5, 6に示す。pH 7.0の基礎溶液においてSn極の陽分極電位は著しく高く0.7 V(SCE)以上であり、陽分極回数による変化も大きかった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、陽分極電位の電流密度依存性はほとんどなくなった。

pH 4.0の基礎溶液においてSn極の陽分極電位は初回に著しく高く、陽分極2回目は0.5 mA/cm²を除き、0.0 V(SCE)付近になった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、陽分極電位の電流密度依存性も小さくなった。

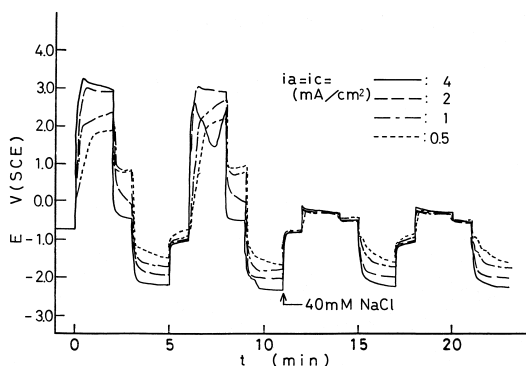


図5 Sn 極の充放電曲線
 溶液: [15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 7.0) + 40 mM NaCl

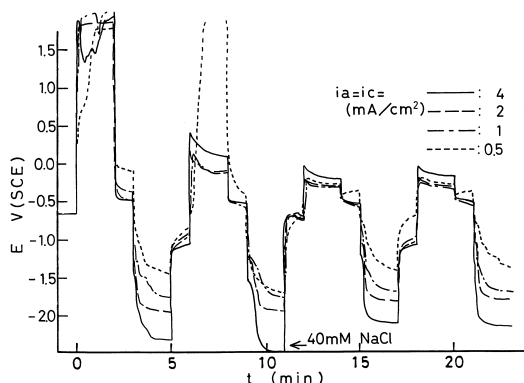


図6 Sn 極の充放電曲線
 溶液: [15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 4.0) + 40 mM NaCl

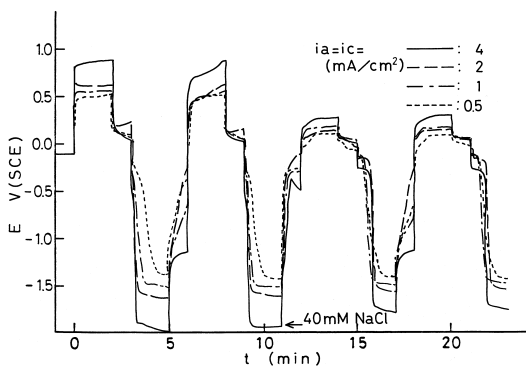


図7 NS1 極の充放電曲線
 溶液: [15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 7.0) + 40 mM NaCl

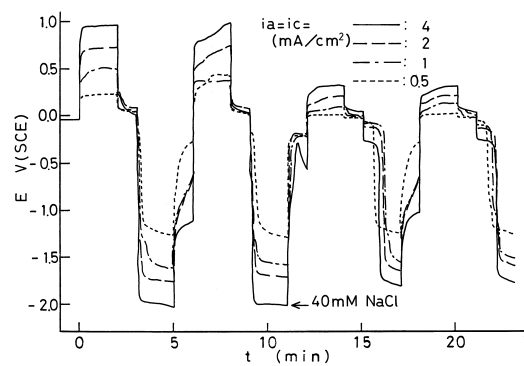


図8 NS1 極の充放電曲線
 溶液: [15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 4.0) + 40 mM NaCl

4. NS1 極

NS1 極に関する成績を図7, 8に示す。pH 7.0の基礎溶液においてNS1極の陽分極電位は0.5~0.8 V(SCE)であり、Ag 極(図1)に類似であった。しかし、陽分極後の開路電位はAg 極よりも低く、0.0 V(SCE)付近になった。この陽分極後の開路電位はCu 極(図3)と同じであり、4 mA/cm²の場合陽分極後の開路電位が極小に達した後貴に移行するのもCu 極と同じであった。低電流密度の場合、-0.3 V(SCE)付近にリン酸銅の還元ステップが認められた。塩

化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅還元ステップが出現した。

pH 4.0の基礎溶液においてNS1極の陽分極電位は電流密度依存性が著しく大きく0.2~0.9 V(SCE)であった。リン酸銅の還元ステップはpH 7.0の場合と同様に認められた。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅還元ステップが出現した。

5. ISO 極

ISO 極に関する成績を図9, 10に示す。pH 7.0の基礎溶液においてISO極の陽分極電位は2

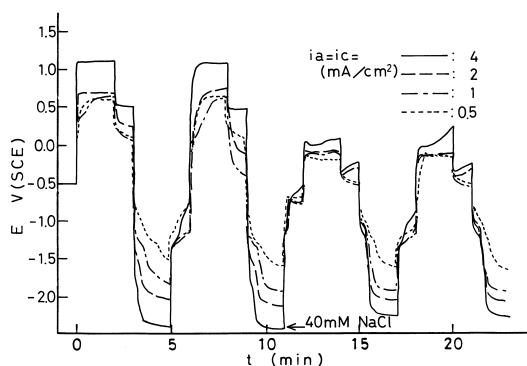


図9 ISO 極の充放電曲線
 溶液:[15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 7.0) + 40 mM NaCl

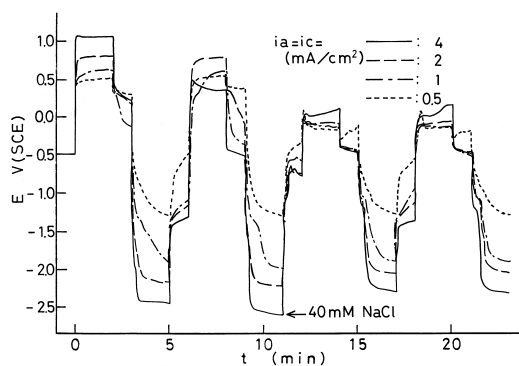


図10 ISO 極の充放電曲線
 溶液:[15 mM Phosphate + 5 mM Sulphate] (pH 4.0) + 40 mM NaCl

mA/cm^2 以下については約 0.6 V(SCE) になり， $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ は著しく高く，NS 1 極 (図 8) 類似の陽分極電位になった。陽分極後の開路電位は $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ では 0.5 V(SCE) となり，これは Ag 極 (図 1) に同じであった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し，陽分極電位の電流密度依存性は小さくなった。

pH 4.0 の基礎溶液において ISO 極の陽分極電位は，陽分極回数による変化が激しく陽分極 2 回目では $0.4 \sim 0.7 \text{ V(SCE)}$ 付近になった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位が低下し，陽分極電位の電流密度依存性も小さくなった。

考 察

従来¹⁻¹²⁾の検討では歯科用合金の電気化学的挙動の検討を主眼としたので，合金を構成する純金属に関する考察はそれほど行っていない。特に，歯科用銀合金中の銀は直接反応しないため，考察の対象にならなかった。本実験では純銀についてリン酸銀の生成が比較的明確に認められ，また，その他純金属の電気化学的挙動に興味深い成績が得られたので，純金属の電気化学的挙動を中心に考察する。

1. リン酸銀の生成と還元

リン酸銀還元ステップはしばしば測定されて

いるが^{3,6-8,11,12,24,25)}，塩化物イオンが共存すると低い電位で塩化銀が生成し，より貴な電位で起こるリン酸銀生成は起こらなくなるので考察の対象になっていない。本測定では明確な還元ステップが測定され (図 1, 2)，pH 7.0 では電流密度増加によって還元ステップの電位は卑になり，ステップ長さは短くなった。ステップ電位の大きな電流密度依存性はその陽分極電位と同様に溶液抵抗によるものである。電流密度増加によってステップ長さが短くなることは，溶出する割合が電流密度増加によって大なることを示す。

本測定の pH 7.0 の成績は 20 mM 炭酸水素ナトリウム溶液に 5 mM リン酸塩を添加した成績²⁴⁾に類似であった。本成績では 0.5 および $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ でリン酸銀生成量は 40 および $160 \text{ mC}/\text{cm}^2$ であり，溶出量は 20 および $320 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ，したがって，溶出した割合は 33 および 65% である。

一方，リン酸塩溶液³⁾およびリン酸塩を添加した乳酸塩溶液^{7,11)}とクエン酸溶液¹²⁾ではリン酸銀生成量は高電流密度の方が多く，高電流密度ほど溶出割合が低下する成績であった。しかし，100 mM リン酸塩単独溶液における銀合金については，本測定の銀と同様に高電流密度で

はリン酸銀を生成しなくなる傾向があった^{3, 6, 25)}。溶出率(あるいはリン酸銀生成率)の電流密度依存性はリン酸塩濃度, 共存イオン, 合金組成, 陽分極電位などに依存すると考えられるが, その詳細については今後の検討を待つ必要がある。

本測定的基础溶液中における陽分極電位は電流密度依存性が比較的大きく, これは溶液抵抗によるものと考えられる。陽分極電位の時間依存性はそれほど大きくなく, これはリン酸銀皮膜に反応抑制作用がないことを示す。しかし, 佐々木³⁾によると 100 mM リン酸塩溶液(pH 7.0)中では 2 mA/cm² 以上で銀は不動態化する。これは, 高濃度溶液で電流密度が高い場合は緻密なリン酸銀皮膜が形成されることを示すものと考えられる。銀の反応し易い銀合金は 100 mM リン酸塩溶液中で 1.0 mA/cm² でも不動態化した^{6, 25)}, 合金では銀の電極表面における占有面積が低く, 銀の単位面積当たりの電流密度が高いためである。

2. 溶液抵抗

基礎溶液中における 0.5 mA/cm² と 1 mA/cm² 陽分極電位の差は pH によらず Ag 極(図 1, 2)では約 100 mV, Cu 極(図 3, 4)では約 60 mV であった。抵抗分極が分極電位を越えることがないことから, 差の小さい Cu 極の陽分極電位の差を溶液抵抗に基づくものとする^と 120 Ω・cm² になる。これから 0.5 mA/cm² と 4 mA/cm² の溶液抵抗に基づく陽分極電位の差を求めると, 420 mV になり, 実測の差約 300 mV を越える。従って, 妥当な溶液抵抗は 90 Ω・cm² 程度と推定される。

3. 塩化銀生成

塩化銀生成反応は比較的卑な電位で起こるが, 歯科用銀合金ではこの反応が起こることは少ない。2 mA/cm² 以下の電流密度では塩化銀生成の陽分極電位の電流密度依存性が小さく(図 1, 2), ほぼ 100% の効率で塩化銀が生成

し, 特記することはないが, 4 mA/cm² の陽分極電位波形が 2 mA/cm² 以下と異なるので, 以下これについて考察する。

塩化ナトリウム添加後の 4 mA/cm² の陽分極電位は低電流密度と比較して特に高く, 約 40 秒後にさらに貴へ移行した。このような陽分極電位の波形は塩化物イオン濃度 40~50 mM 溶液中の 4 mA/cm² による陽分極でしばしば測定され^{9, 14, 26, 27)}, 塩化物イオン濃度が低く, 電流密度が高いために, 塩化物イオンの拡散律速になるためと考えられる。

電流規制法において, 拡散律速になる場合, その遷移時間を τ とすると次式が成立する²⁸⁾。

$$i\tau^{1/2} = \pi^{1/2} nFD^{1/2}C/2$$

ここで, 電流密度 i を 4 mA/cm², 電荷授受数 n を 1, 塩化物イオンの拡散係数 D を 2.03×10^{-5} cm²/s²⁹⁾, 濃度 C を 40 mM にすると, 遷移時間は 15 秒になり, 実測の遷移時間(40 秒)の 1/2 以下である。これは計算に拡散係数のイオン強度による変化, 輪率および表面粗さの影響を考慮してないためである。塩化銀が島状に生成すること³⁰⁻³⁴⁾を考慮すると表面粗さの影響も大と考えられるが, 横瀬らの成績⁹⁾で塩化ナトリウム溶液のみでは本測定のような陽分極波形にならず, リン酸塩を添加して始めて本成績に類似の波形になることから, 輪率の影響が支配的のように思われる。

4 mA/cm² の実測の遷移時間 40 秒を用いて, 上式から 2 mA/cm² の遷移時間を求めると 160 秒となり, 2 分間の陽分極時間では塩化物イオンの拡散律速にならないことが分かり, 実測の成績と一致する。

4. 塩化銀還元

4 mA/cm² による塩化銀還元ではその陰分極電位が低電流密度よりも低く, pH 4.0 では塩化銀還元ステップ長さも短くなった。このような 4 mA/cm² の特に低い還元電位は, これまでも測定されている^{9, 14, 26, 27)}。陰分極電位が特に

低くなる理由は、高電流密度では緻密な塩化銀層が生成し、還元され難くなるためと考えられる。皮膜の電気抵抗によって陰分極電位が低くなること^{31,33})も考えられるが、還元の進行(すなわち、電気抵抗の低下)にともなう電位の上昇がほとんどないので、その影響はないと考えられる。

pH 4.0 で塩化銀還元ステップの長さが短くなるのは陽分極で塩化物イオンが拡散律速になるため、塩化銀生成量が低下して、溶出する割合が大になるためと考えられる³⁵)。一方、pH 7.0 で還元ステップ長さが長いのは pH 4.0 よりもリン酸塩の解離がすすみ、溶出する銀イオンを塩化銀表面で捕捉し、それを塩化銀に変換するような機構が働くものと考えられる⁹)。このような傾向は酒石酸塩溶液の成績²⁶)でも認められる。本測定の結果を詳細に見ると、pH 7.0 の陽分極後の開路電位低下には pH 4.0 と比較して遅れがあり、これが、上記機構による塩化銀析出に関連していると推定される。この停滞は 50 mM のリン酸塩を用いた横瀬ら⁹)の成績が本測定よりも明確である。

5. リン酸銅(Ⅱ)

リン酸銀と異なりリン酸銅(Ⅱ)は微量しか生成しない^{3,7,11,36})。本測定の還元ステップから推算すると、約 5 mC/cm² 以下である。電流密度によらず同量のリン酸銅(Ⅱ)が生成すると仮定すると、4 mA/cm² で還元ステップは 1.25 秒になる。高電流密度で還元ステップが認められないのは、生成量がこのように少ないためと考えられる。100 mM リン酸塩溶液³)と本実験(15 mM)で同程度の還元ステップ長さであること、弱酸の塩にもかかわらず酸性溶液(pH 4.0)でも生成することなどは生成量が微量であるため、pH 4.0 の 15 mM リン酸塩でも十分量であるためと考えられる。Lundquist ら³⁶)はこのリン酸銅(Ⅱ)でリン酸塩の定電流ストリップ分析を行なっている。リン酸塩 10 mM を 0.5 mA/

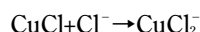
cm² で陽分極するとき、彼らの成績(Fig.2)によると陽分極時間が長くなっても 4.5 mC/cm² のリン酸銀で飽和する成績になっており、本成績と良く一致している。彼ら³⁶)はまた、クエン酸塩あるいは EDTA などの錯化剤があるとリン酸銅(Ⅱ)が生成しないことを指摘している。これは同じような条件の乳酸塩溶液¹¹)とクエン酸塩溶液¹²)の成績を比較すると、乳酸塩溶液¹¹)の方がリン酸銅(Ⅱ)生成が明確なことを説明している。

陽分極電位がオーバーシュートすることから、リン酸銅(Ⅱ)の生成は核生成をともなうと考えられるが、リン酸銀あるいは塩化銀などと異なり、緻密な薄い皮膜を形成し、銅溶出を抑制すると考えられる。

6. 塩化銅(Ⅰ)

これまで測定された塩化銅(Ⅰ)還元ステップ^{15,18,27,37-39})から、既報⁹)では陽分極電流の内 0.3 ~ 0.5 mA/cm² が銅溶出に消費されるため、本測定でも認められるように、低電流密度の還元ステップ長さが短くなるとした。

これには生成した塩化銅(Ⅰ)が次式のように



溶出することも、寄与すると考えられる。この溶解速度は溶液攪拌あるいは電極回転速度に依存し^{40,41})、著者ら¹⁶)も溶液攪拌で還元ステップの消失などを認めている。Brossard⁴⁰)の無攪拌溶液の成績(Fig.4)から、溶解速度 v を読み取ると、大略次の値になる。

$$v = 2 \times 10^{-8} [\text{Cl}^-] \quad (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{s})$$

この速度を 1 電子反応として、電流に換算すると、塩化物イオン 40 mM と 100 mM では 0.08 と 0.2 mA/cm² になる。これは、塩化物イオン高濃度溶液(100 mM)^{16,21,42})の 0.5 mA/cm² の還元ステップが低濃度溶液と比較して短くなることを良く説明する。

NS1 極(図 7, 8)の塩化銅(Ⅰ)還元ステップは Cu 極よりも短く、銅が溶出する割合が多い

ことを示す。陽分極電位がCu極よりも高ければ、2価としての溶出が考えられるが、陽分極電位はNS1極とCu極はほとんど同じであった。この理由は不明である。

7. 錫および錫含有銀合金

一般に錫および錫含有合金は、塩化物イオンを含有しない溶液中で不動態化し易く、陽分極電位の分極回数による変化が激しいが^{15, 26, 27, 43-47)}、本成績も同じであった。この陽分極電位は酸化皮膜の破壊を示すものであり、再現性に乏しく、低電流密度の陽分極電位が高電流密度のそれよりも貴になることも多く^{9, 15, 27, 45, 48-50)}、本測定でもその傾向が認められた。

ISO極の陽分極電位がSn極よりも低く、NS1極に類似となるのは、合金中の銀の反応する電位で錫が反応するからである。ここで、銀が反応していないことはリン酸銀還元ステップがないことから明らかである。

一般に錫の溶解は酸性の方が容易になる傾向があるが^{7, 8, 11, 12, 15, 26, 45)}、本測定ではそのような傾向は認められず、これはリン酸塩の錫溶出に対する抑制効果^{1, 3-9, 11)}を示すものと考えられる。

結 論

錫あるいは銅を含有する歯科用銀合金およびそれを構成する純金属の銀、銅、錫について、基礎溶液として15 mM リン酸塩と5 mM 硫酸ナトリウムの混合溶液、添加溶液として40 mM 塩化ナトリウム溶液を用い、その電気化学的挙動を繰り返し充放電曲線を測定することによって塩化物イオンの影響を検討し、以下の結論を得た。

1. 銀は基礎溶液中で陽分極によってリン酸銀を生成したが、塩化物イオンを添加すると塩化銀を生成し、リン酸銀生成は起こらなくなった。塩化物イオン40 mM、陽分極電流密度4 mA/cm²では、拡散律速に基づく陽分極波形を示した。

2. 銅は基礎溶液中で陽分極によってリン酸銅(II)を生成したが、塩化物イオンを添加すると塩化銅(I)を生成し、リン酸銅(II)生成は起こらなくなった。塩化銅(I)還元ステップの長さは低電流密度の場合、短く、これには塩化銅(I)の溶解が関連していると考えられた。

3. 錫は基礎溶液中で容易に不動態化し、著しく高い陽分極電位になった。塩化物イオン添加によって著しく低い陽分極電位となり、溶出が容易になることを示した。

4. 銅を含有する歯科用銀合金は基礎溶液中で銀に類似の陽分極電位になったが、リン酸銀は生成せず、リン酸銅(II)を生成した。塩化物イオン添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅(I)を生成した。

5. 錫を含有する歯科用銀合金は基礎溶液中で銀に類似の陽分極電位になったが、リン酸銀は生成しなかった。塩化物イオン添加によって陽分極電位は低下し、単な電位で錫が溶出した。

文 献

- 1) 勝又徳昭(1981)錫含有の歯科用銀合金およびその組成金属の電気化学的挙動に及ぼすリン酸塩、炭酸塩の影響. 日歯材料器械会誌 38, 538-548
- 2) 飯塚一郎(1982)各種腐食研究用溶液中における歯科用アマルガムの電気化学的挙動. 日大歯学 56, 760-767
- 3) 佐々木高憲(1991)電流規制法による歯科用銀合金のリン酸塩溶液中における充放電曲線. 日大歯学 65, 724-731
- 4) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 菊池道夫(1991)リン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの電流規制法による充放電曲線—繰り返し効果および溶存酸素還元—. 日大歯研紀 19, 53-60
- 5) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 湯浅 智(1991)リン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線におよぼす塩素イオンの影響. 日大歯研紀 19, 61-66

- 6) 武田弘人, 松井暢孝, 鈴木信雄, 伊出和郎, 横瀬勝美, 野元成晃(1993) 歯科用銀合金のリン酸塩水溶液中における電気化学的挙動. 防衛衛生 40, 47-56
- 7) 脇野 仁(1994)電流規制法による歯科用銀合金の乳酸塩, リン酸塩混合溶液中における充放電曲線. 日大歯学 68, 186-193
- 8) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美(1994)電流規制法による歯科用銀合金の乳酸塩・リン酸塩混合溶液中における充放電曲線—低濃度リン酸塩—. 日大歯研紀 22, 67-73
- 9) 横瀬勝美, 名取愛一郎, 桑田文幸, 野元成晃(1996)塩化ナトリウム, リン酸塩混合溶液中における歯科用銀合金の充放電曲線. 日大歯研紀 24, 41-48
- 10) 横瀬勝美, 野元成晃(1997)歯科用アマルガムの充放電曲線に及ぼすリン酸塩の影響; 日大歯研紀 25, 62-68
- 11) 海谷幸人(1999)乳酸塩溶液中における歯科用銀合金の電気化学的挙動におよぼすリン酸塩の影響. 日大歯学 73, 122-128
- 12) 蓮見禎彦(2000)クエン酸塩溶液中における歯科用銀合金の電気化学的挙動におよぼすリン酸塩の影響. 日大歯学 74, 1-6
- 13) 野元成晃, 横瀬勝美, 武田弘人, 名取愛一郎(1997)歯科用銀合金のクエン酸塩溶液および低濃度リン酸塩溶液中における充放電曲線. 日大歯研紀 25, 46-53
- 14) 鈴木孝彦(2001)塩化物イオン含有溶液中における歯科用銀合金の電気化学的挙動におよぼすリン酸塩の影響. 日大歯学 75, 4-10
- 15) 田中昌一(1988)歯科用銀合金および銀, 銅, 錫の電流規制法による充放電曲線. 日大歯学 62, 675-683
- 16) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 田中昌一(1989)銀, 銅, 錫, インジウムの充放電曲線. 日大歯研紀 17, 47-53
- 17) 井上 達(1990)クエン酸塩溶液中における歯科用アマルガムの電流規制法による充放電曲線. 日大歯学 64, 518-524
- 18) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 菊池道夫, 湯浅 智(1990)歯科用銀合金の繰り返し充放電曲線. 日大歯研紀 18, 75-80
- 19) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 宮木 了(1991)歯科用アマルガムの充放電曲線におよぼす攪拌の影響. 日大歯研紀 19, 39-46
- 20) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 武田弘人(1991)歯科用銀合金の繰り返し充放電曲線—塩素イオンおよび攪拌の影響—. 日大歯研紀 19, 47-52
- 21) 野元成晃, 秋葉雅裕, 鈴木孝彦, 松浦佳代子, 大越哲也, 大塚吉兵衛(1996)銀, 銅, 錫, インジウムの充放電曲線におよぼすチオシアン酸イオンの影響. 日大歯学 70, 94-103
- 22) 横瀬勝美, 野元成晃, 伊藤英美, 天野晋吾, 田澤孝治, 大塚吉兵衛(1998)歯科用アマルガムの乳酸塩溶液中における溶存酸素還元挙動. 日大歯学 72, 235-241
- 23) 菊池道夫(1978)歯科用金属の腐食傾向に関する研究—生理食塩液中における電位走査曲線—. 日大歯学 52, 1-10
- 24) 田村嘉之(1995)電流規制法による歯科用銀合金の炭酸水素塩, リン酸塩混合溶液中における充放電曲線. 日大歯学 69, 60-68
- 25) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅 智, 武田弘人(1993)歯科用銀合金の電気化学的挙動—塩化ナトリウム, リン酸塩混合溶液および溶存酸素還元挙動—. 日大歯研紀 21, 47-53
- 26) 塩路昌吾(1993)電流規制法による歯科用銀合金の酒石酸塩溶液中における充放電曲線. 日大歯学 67, 345-353
- 27) 脇野 仁, 伊東昌俊, 蛭原誠治, 小森二三夫, 中野喜右人, 大塚吉兵衛, 野元成晃(1992)炭酸水素塩溶液中における歯科用銀合金の充放電曲線. 日大歯学 66, 250-256
- 28) Bard AJ, Faulkner LR (1980) Electrochemical methods. John Wiley & Sons Inc., New York, 253
- 29) Weast RC, Astle MJ, Beyer WH (1989) CRC handbook of chemistry and physics, 67 th ed., CRC Press, Inc., Florida, 5 : 90
- 30) Giles RD (1970) The anodic behaviour of silver single crystal electrodes in concentrated chloride solutions. J Electroanal Chem 27, 11-19
- 31) Katan T, Szpak S, Bennion DN (1973) Silver/

- silver chloride electrode : Reaction paths on discharge. *J Electrochem Soc* 120, 883-888
- 32) Katan T, Szpak S, Bennion DN (1974) Silver/silver chloride electrodes : Surface morphology on charging and discharging. *J Electrochem Soc* 121, 757-764
- 33) Beck TR, Rice DE (1984) Conductivity of anodic silver chloride during formation. *J Electrochem Soc* 131, 89-93
- 34) de Mele MF, Salvarezza RC, Vasquez Moll VD, Videla HA, Arvia AJ (1986) Kinetics and mechanism of silver chloride electroformation during the localized electrodisolution of silver in solutions containing sodium chloride. *J Electrochem Soc* 133, 746-752
- 35) Laitinen HA, Lin Z-F (1963) Coulometric efficiency of anodic deposition and cathodic stripping of chloride at silver electrodes. *Anal Chem* 35, 1405-1411
- 36) Lundquist GL, Cox JA (1974) Determination of phosphate by cathodic stripping chronopotentiometry at a copper electrode. *Analytical Chemistry* 46, 360-364
- 37) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 鈴木信雄(1990) 歯科用銀合金の充放電曲線—電流値変化—. *日大歯研紀* 18, 89-95
- 38) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 武田弘人(1990) 歯科用銀合金の充放電曲線—還元電流の変化—. *日大歯研紀* 18, 81-87
- 39) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅 智(1994) 歯科用銀合金の塩化ナトリウム溶液中における分極挙動に及ぼすリン酸イオンの影響. *日大歯研紀* 22, 56-61
- 40) Brossard RL (1983) Dissolution of copper chloride in concentrated LiCl solution. *J Electrochem Soc* 130, 1109-1111
- 41) Lee HP, Nobe K, Pearlstein AJ (1985) Film formation and current oscillations in the elctrodisolution of Cu in acidic chloride media. *J Electrochem Soc* 132, 1031-1037
- 42) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 宮木了, 田中昌一(1990) 銀, 銅, 錫, インジウムの充放電曲線におよぼす硫化ナトリウムの影響. *日大歯研紀* 18, 67-73
- 43) 相浦洲吉(1992) 電流規制法による歯科用銀合金の酢酸塩溶液中における充放電曲線. *日大歯学* 66, 429-436
- 44) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美, 田中昌一(1992) 酒石酸塩溶液中における歯科用銀合金の繰り返し充放電曲線. *日大歯研紀* 20, 59-65
- 45) 横瀬勝美(1993) 電流規制法による歯科用銀合金の乳酸塩溶液中における充放電曲線. *日大歯学* 67, 791-798
- 46) 野元成晃, 横瀬勝美, 加来政道, 梶間孝樹, 蓮見禎彦, 大塚吉兵衛(1995) 歯科用銀合金の溶存酸素還元挙動—乳酸塩溶液—. *日大歯学* 69, 140-149
- 47) 横瀬勝美, 鈴木信雄, 武田弘人, 桑田文幸, 野元成晃(1996) 歯科用銀合金のクエン酸塩溶液中における充放電曲線. *日大歯研紀* 24, 34-40
- 48) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美(1993) 炭酸水素塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線. *日大歯研紀* 21, 77-82
- 49) 野元成晃, 柴 忠一, 横瀬勝美(1994) 歯科用銀合金の塩化ナトリウム溶液中における分極挙動に及ぼす炭酸水素イオンの影響; *日大歯研紀* 22, 49-55
- 50) 野元成晃, 横瀬勝美, 鈴木信雄(1995) 炭酸水素塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線—繰返し回数及び100 mM 塩化ナトリウムの影響—. *日大歯研紀* 23, 31-38