

歯科用アマルガムの電位走査曲線

—攪拌の影響—

鈴木 信雄¹ 名取愛一郎² 神山 明生³ 野元 成晃⁴

The effects of agitation on potential sweep polarization curves of dental amalgams

Nobuo Suzuki¹, Aiichiro Natori², Akemi Nasuda-Kouyama³ and Shigemitsu Nomoto⁴

Abstract

The effects of agitation on the polarization behavior of dental amalgams in 0.1M sodium chloride solutions were investigated using the potential sweep method with a sweep rate of 200mV/s. The dental amalgam electrodes were prepared from a conventional amalgam alloy and three high-copper amalgam alloys in accordance with the manufacturers' instructions regarding the mercury-alloy ratios and trituration times. It was found that the oxidation of tin in the conventional amalgam decreased in solutions that were agitated. While the effect of agitation on the oxidation of copper in high-copper dental amalgams was very slight, the reduction of oxidated copper decreased dramatically on agitation.

Key words: agitation, copper, corrosion, dental amalgam, tin

緒 言

歯科用金属の電気化学的挙動について、著者らは主として電位走査法¹⁻⁷⁾および電流規制充放電曲線測定⁸⁻¹⁶⁾によって検討を重ねている。電流規制充放電曲線測定については溶液攪拌の影響が調べられているが^{11,12,14,16)}、電位走査法については溶存酸素還元挙動¹⁷⁻²⁰⁾を知るため、遅い電位走査速度 (10 mV/s 以下) における溶液攪拌が行われているのみであり、常用されている電位走査速度 (200 mV/s) における溶液攪拌の影響は検討されていない。本報では歯科用アマルガムの電位走査速度 200 mV/s による電位走査曲線におよぼす溶液攪拌の影響を検討した。

材料および方法

1. 電 極

試料電極は、市販の歯科用アマルガム合金 4 種 (従来型球状合金 1 種, 高銅型合金 3 種) を用いて調製した。各電極の本論文で用いる略号, 合金名, 組成 (製造社表示値) は表 1 に示すとおりである。試料電極 (電極表面積 0.126 cm²) の調製は既報¹⁾と同様に行った。電極はアマルガム練和後 6 ヶ月以上経過したものを使用し, 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 型, 東亜電波), 参照極として飽和カロメル極 (HC-205 型, 東亜電波) を用いた。以下, この

¹ 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

² 名取歯科医院

³ 日本大学歯学部物理学教室

⁴ 日本大学総合科学研究所

〒 101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13
(受理: 2006 年 9 月 28 日)

¹ Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

² Natori Dental Clinic

³ Department of Physics, Nihon University School of Dentistry

⁴ Research Center of Nihon University

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

表 1 Amalgam Alloy

Code	Alloy	Composition (mass%)							Batch No.
		Ag	Sn	Cu	Zn	Hg	Pd	others	
CP	G-C's Pre Non Zinc Luna Alloy	70	26	3	—	1	—	—	JJ 13
DJ	Johnson & Johnson Dispersalloy	70	16	13	1	—	—	—	11 GG
DG	G-C's Dialloy	60	25	10	—	—	1	4	JM 4
DS	Shofu Spherical-D	60	22	13	—	—	—	5	117860

参照極に対する電位を V (SCE) と略記する。

2. 溶 液

試料溶液として 0.1 M 塩化ナトリウム溶液を用いた。溶液は特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、各測定に用いた液量は 50 ml である。

3. 電位走査曲線測定装置

電位走査曲線の測定はポテンショスタット (HA-211, 北斗電工) に電位走査装置 (HB-103, 北斗電工) を付加して行い、記録は X-Y 記録計 (F-3 DR, 理研電子) によった。

4. 測定操作

試料電極を研磨し、水洗の後、試料溶液に浸漬する。浸漬後、直ちに電位走査を開始し、走査開始 3 分後に電位走査曲線を記録した。次いで、電位走査を継続したまま、電磁式攪拌器 (M-21, ヤマト科学) にて溶液を攪拌する測定を次のように行った。

1) 攪拌開始後の経時変化測定

攪拌開始後 20 秒および 160 秒後の電位走査曲線を記録した。

2) 攪拌後の無攪拌溶液に関する測定

攪拌開始 3 分後の電位走査曲線を測定した後、攪拌を止めて静止溶液とし、攪拌停止 3 分後に電位走査曲線を測定した。

以上、全て電位走査を継続したまま、条件を変えて 3 回の記録を行った。

電位走査速度は 200 mV/s であり、電位走査範囲は 0.4 ~ -1.5 V (SCE) としたが、2) の

測定については 0.2 ~ -1.5 V (SCE) の測定も行った。

成 績

1. C P 極

CP 極に関する成績を図 1 ~ 3 に示す。図 1 は攪拌開始後の経時変化を示す成績である。この走査条件では 1 回の電位走査に 16 秒を要するので、20 秒は攪拌開始後 2 回目の電位走査、160 秒は 10 回目の電位走査に相当する。攪拌に対する応答は速く、20 秒後には無攪拌溶液とは異なる波形の電位走査曲線になった。

攪拌開始後の経時変化は比較的小さく、20 秒後と 160 秒後ではほとんど変わらない成績が得られた。攪拌によって 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が低下し、-1.0 V (SCE) 付近の還元電流ピークが消失している。図 2 の成績は溶液攪拌の後、どの程度電位走査曲線が元に戻るかを見たものであり、9 分間、即ち、約 34 回電位走査を繰り返しているのに、酸化、還元電流が多少低下するが、ほぼ最初の無攪拌溶液の走査曲線に戻ることが分かる。図 3 の成績は走査範囲貴な側を 0.2 V (SCE) に下げ、酸化の程度を穏やかにした結果である。攪拌を停止すれば、殆ど元の走査曲線に戻ることが明かである。

2. D J 極

DJ 極に関する成績を図 4 ~ 6 に示す。攪拌開始後の経時変化 (図 4) は 20 秒後と 160 秒後でほとんど変わらない成績が得られた。攪拌によ

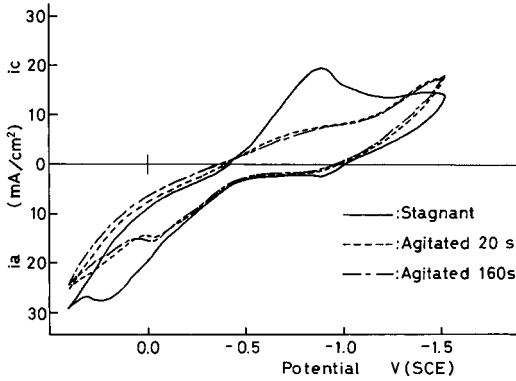


図1 CP極の電位走査曲線

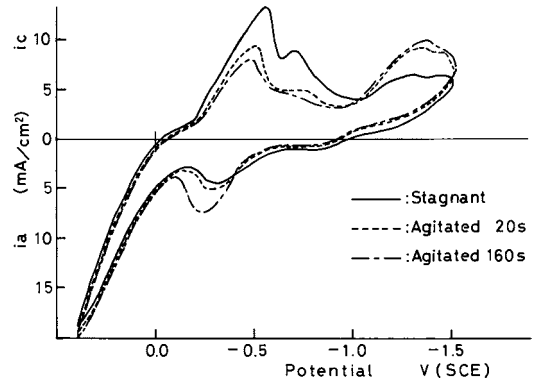


図4 DJ極の電位走査曲線

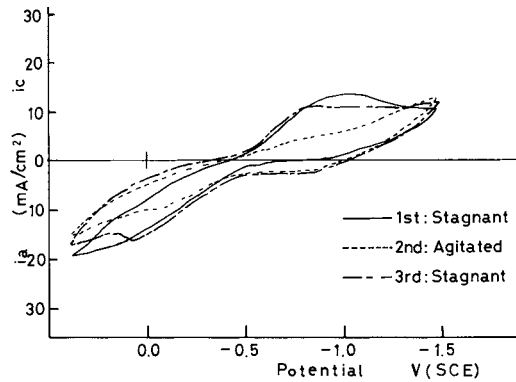


図2 CP極の電位走査曲線

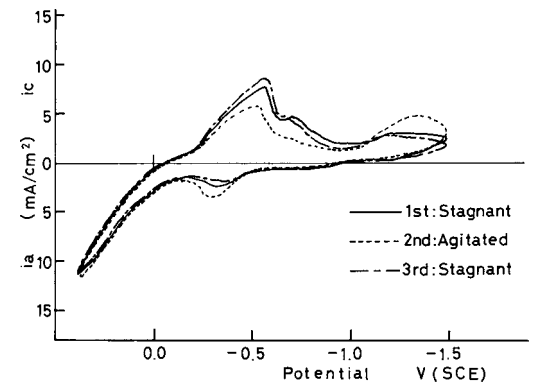


図5 DJ極の電位走査曲線

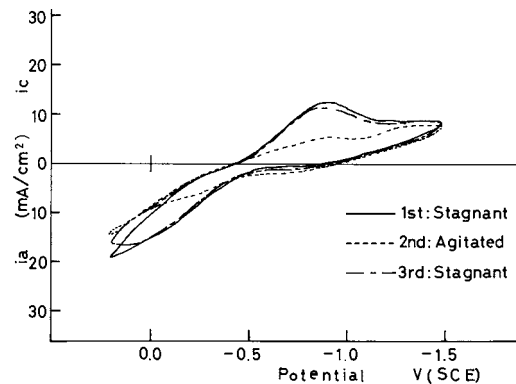


図3 CP極の電位走査曲線

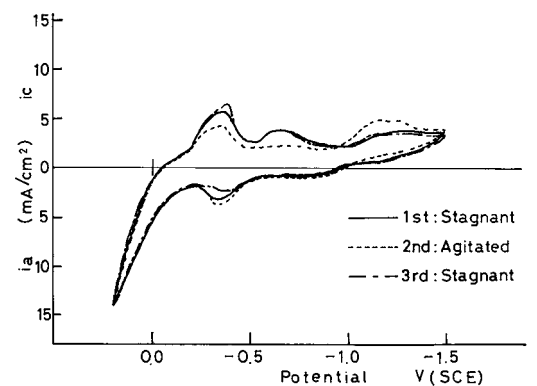


図6 DJ極の電位走査曲線

る影響は 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域では殆どないのに対し、 $-0.2 \sim -1.0 \text{ V (SCE)}$ の還元電流が低下し、 -1.3 V (SCE) 付近の還元電流が増加した。 -0.2 V (SCE) 付近の酸化電流は

攪拌 160 秒後で大きくなった。

溶液攪拌後、攪拌を止めれば CP 極と同様にほぼ最初の無攪拌溶液の走査曲線に戻った (図 5)。電位走査範囲貴な側を 0.2 V (SCE) に下

げた場合 (図 6), 無攪拌溶液では -0.7 V (SCE) の還元電流ピークが -0.3 V (SCE) の還元電流ピークと明確に分離したが, この還元電流ピークが攪拌によって消失した。攪拌を停止すれば, 殆ど元の走査曲線に戻ることが明らかである。

3. DG 極

DG 極に関する成績を図 7~9 に示す。攪拌開始後の経時変化 (図 7) は 20 秒後と 160 秒後で, -1.3 V (SCE) 付近の還元電流ピークおよび -0.2 V (SCE) 付近の酸化電流ピークが 160 秒後で大きくなったことを除き, ほとんど変わらない成績であった。攪拌による影響が, $-0.2\text{ V} \sim -1.0\text{ V (SCE)}$ の還元電流低下として表れる点は DJ 極と同じである。DJ 極では殆ど不明であったが, DG 極では攪拌によって 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が僅かに低下する傾向が認められた。

溶液攪拌後, 攪拌を止めれば CP 極あるいは DJ 極と同様にほぼ最初の無攪拌溶液の電位走査曲線に戻った (図 8)。電位走査範囲貴な側を 0.2 V (SCE) に下げた場合 (図 9), 無攪拌溶液では -0.7 V (SCE) の還元電流ピークが -0.3 V (SCE) の還元電流ピークと明確に分離し, この還元電流ピークは攪拌によって消失した。攪拌を停止すれば, 殆ど元の電位走査曲線に戻る。

4. DS 極

DS 極に関する成績を図 10~12 に示す。攪拌開始後の経時変化 (図 10) は 20 秒後と 160 秒後で, -1.3 V (SCE) 付近の還元電流ピークおよび -0.2 V (SCE) 付近の酸化電流ピークが 160 秒後で大きくなった。攪拌による影響が, $-0.2\text{ V} \sim -1.0\text{ V (SCE)}$ の還元電流低下として表れる点は DJ 極および DG 極と同じである。DJ 極では殆ど不明であったが, DG 極と同様に DS 極では攪拌によって 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流が僅かに低下する傾向が認められ

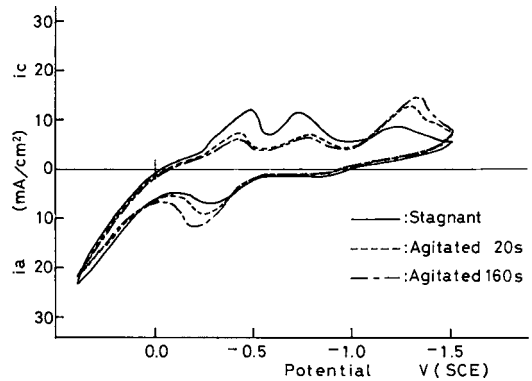


図 7 DG 極の電位走査曲線

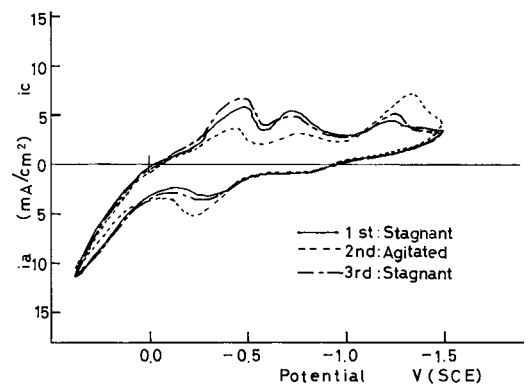


図 8 DG 極の電位走査曲線

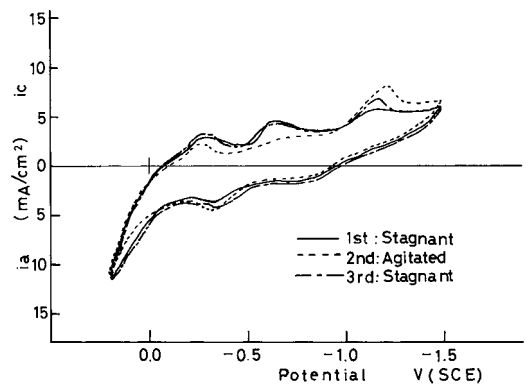


図 9 DG 極の電位走査曲線

た。

溶液攪拌後, 攪拌を止めれば他の電極と同様にほぼ最初の無攪拌溶液の走査曲線に戻った (図 11)。走査範囲貴な側を 0.2 V (SCE) に下

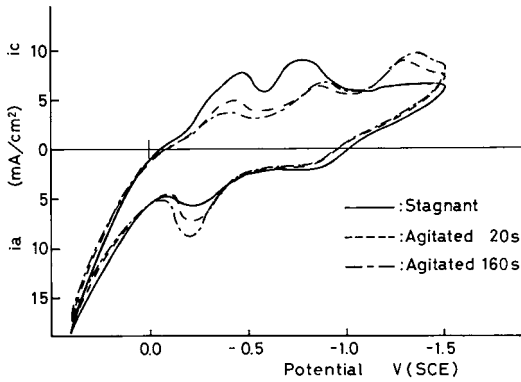


図 10 DS 極の電位走査曲線

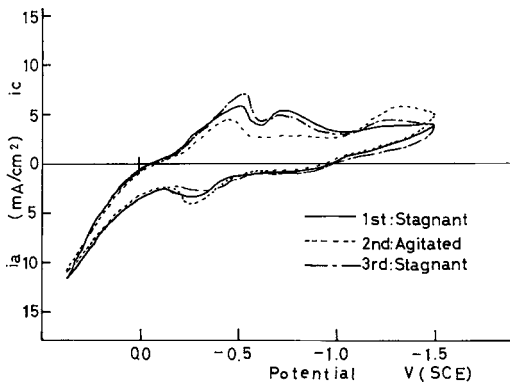


図 11 DS 極の電位走査曲線

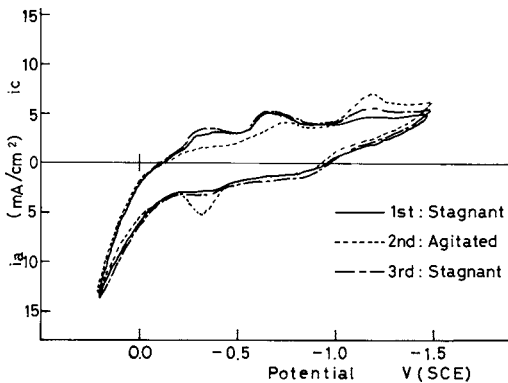


図 12 DS 極の電位走査曲線

げた場合 (図 12), 無攪拌溶液では -0.7 V (SCE) の還元電流ピークが -0.3 V (SCE) の還元電流ピークと明確に分離した。DS 極では -0.3 V (SCE) の還元電流ピークの攪拌によ

る低下が顕著であったが、攪拌を停止すれば、殆ど元の走査曲線に戻った。

考 察

1. CP 極

CP 極では攪拌によって錫の酸化が顕著に抑制され、この酸化体を還元するための還元電流はほぼ全電位域に亘り低下した (図 1 ~ 3)。錫の酸化抑制は電極近傍の pH 低下 (水素イオン濃度増加) が攪拌によって抑制されるため、不動態化し易くなったためである。この pH 低下は -0.5 V (SCE) よりも卑な電位域でできる錫酸化体を生成する際に水酸化物イオンが消費されたことによる。繰返し充放電曲線測定において CP 極¹²⁾あるいは錫¹¹⁾の陽分極電位が攪拌によって貴になり、錫の酸化が抑制されることが示されたが、これも本測定と同じ理由によるものと考えられる。

電極近傍の pH 低下の攪拌による抑制は容易であり、少なくとも 20 秒以内に達成された (図 1)。また、そのような攪拌効果は攪拌停止後速やかに消失し、攪拌した後の静置溶液の電位走査曲線は攪拌前の初回の電位走査曲線にほぼ一致した (図 2 ~ 3)。

2. 高銅型アマルガム (DJ 極, DG 極, DS 極)

高銅型アマルガム (DJ 極, DG 極, DS 極) の電位走査曲線におよぼす攪拌の影響は高銅型アマルガムの種類によらず類似であった (図 4 ~ 12)。即ち、攪拌によってアノード走査 -0.2 V (SCE) 付近の酸化電流ピークが増加し、カソード走査では -1.0 V (SCE) よりも貴な電位域の還元電流が低下し、 -1.3 V (SCE) 付近の還元電流ピークが増加した。また、 0.0 V (SCE) よりも貴な電位域の酸化電流 (銅の酸化電流) は攪拌によって殆ど影響されなかった。

-1.0 V (SCE) よりも貴な電位域の還元電流の低下は溶出イオンの攪拌による散逸に基づくものであるが、電位走査範囲貴な側が 0.2 V

(SCE) の場合 (図 6, 9, 12) 低下の程度が少ないことから, この低下は主として溶出銅イオン散逸によるものと考えられる。

攪拌による -0.2 V (SCE) 付近の酸化電流ピークの増加は攪拌時間の影響があり (図 4, 7, 10), 比較的緩徐な変化である。これは攪拌によって電極面の銅が減少し, 錫の面が大きくなるためと考えられる。攪拌を停止すると, 溶出銅イオンの還元は攪拌開始前とほぼ同じになるので, 電極面は攪拌開始前に戻り -0.2 V (SCE) 付近の酸化電流ピークも攪拌開始前と類似になる (図 5, 8, 10)。

攪拌による -1.3 V (SCE) 付近の還元電流ピークの増加は, 錫 (IV) 酸化体から錫 (II) 酸化体へ還元量の増加, あるいは溶出銅イオンによる錫の酸化などによるものとも考えられるが, これについては今後の検討が必要である。

結 論

市販歯科用アマルガム 4 種 (従来型 1 種, 高銅型 3 種) の 0.1 M 塩化ナトリウム溶液における電位走査速度 200 mV/s による電位走査曲線におよぼす溶液攪拌の影響を検討し, 次の知見を得た。

- 1) 従来型アマルガムは溶液攪拌によって錫の酸化が抑制され, カソード走査における還元電流が低下した。
- 2) 高銅型アマルガムの銅の酸化は溶液攪拌の影響を受けないが, 溶出イオンが攪拌によって散逸するため, カソード走査における還元電流が低下した。

文 献

- 1) 野元成晃, 守屋和章, 木村寿, 伊沢三樹, 日野浦光, 小野瀬英雄 (1979) 歯科用アマルガムの硬化途次における電位走査曲線. 日歯保存誌 22, 283-290
- 2) 勝又徳昭, 前野正夫, 大越哲也, 藤井征朗, 今

泉凱久, 大塚吉兵衛, 野元成晃 (1980) 各種歯科用合金の電位走査曲線におよぼす塩素イオンの影響. 日大歯学 54, 431-438

- 3) 野元成晃, 松島一彦, 安田豊, 吉川広, 大越寿和, 安藤進, 小野瀬英雄 (1981) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究—人工歯垢形成用培地中における電位走査曲線—. 日歯保存誌 24, 606-617
- 4) 鈴木信雄 (1990) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動におよぼすクエン酸塩, 乳酸塩混合溶液の影響. 日大歯学 64, 57-64
- 5) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美 (1993) 歯科用アマルガムの遅い走査速度による分極挙動. 日大歯研紀 21, 83-90
- 6) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 勝又徳昭 (1994) 歯科用銀合金の酸性溶液中における分極挙動. 日大歯研紀 22, 43-48
- 7) 野元成晃, 紺野道広, 西方謙, 海谷幸利, 福岡雄人, 荒井敏之, 大塚吉兵衛 (1994) 銀, 銅, 錫の酸性溶液中における電位走査曲線. 日大歯学 68, 1004-1011
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 塩路昌吾, 佐藤和貴, 斎藤良造, 長沼清, 田村嘉之, 大塚吉兵衛, 野元成晃 (1992) 酢酸塩溶液中における歯科用アマルガムの充放電曲線. 日大歯学 66, 257-265
- 13) 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

- 14) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅智, 名取愛一郎(1995) 歯科用アマルガムの乳酸溶液中における充放電曲線. 日大歯研紀 23, 46-56
- 15) 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, インジウムの充電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
- 16) 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
- 17) 寺西誠治, 吉井剛, 野元成晃, 宮木了, 中村節子 (1981) 弗化物含有歯科用アマルガムに関する電気化学的検討. 日大歯学 55, 633-638
- 18) 勝又徳昭, 峯雅昭, 丸田鎮, 小嶋壽, 波多野勝久, 鈴木洋成, 野元成晃, 中村節子 (1981) 銀, 銅, 錫および歯科用銀合金における溶存酸素還元挙動. 日大歯学 55, 839-844
- 19) 松島一彦, 辻村昌則, 町田俊夫, 勝又清伊, 水野智彦, 小野瀬英雄, 野元成晃, 柴忠一(1986) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究—人口歯垢形成培地中における溶存酸素還元挙動—. 日大歯学 60, 302-312
- 20) 神山明生, 野元成晃, 藤原忠夫 (1997) チタンおよびチタン合金の溶存酸素還元に及ぼすアルミニウムの影響. 日大歯研紀 25, 36-45