

歯科用銀合金の酒石酸塩，リン酸塩混合溶液中における電気化学的挙動

野元 成晃¹ 田中 昌一² 神山 明生³ 横瀬 勝美^{1,4}

Electrochemical behavior of dental silver alloys in tartrate and phosphate solutions

Shigemitsu Nomoto¹, Shoichi Tanaka², Akemi Nasuda-Kouyama³ and Katsumi Yokose^{1,4}

Abstract

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

The formation of silver phosphate film on silver in phosphate-containing solutions occurred with anodic polarization, and decreasing the pH of the solution reduced the amount of film. The anodic polarization potential of tin or tin-containing dental silver alloys was very high and time dependent, demonstrating the passivation of tin.

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

緒 言

唾液に含有されているリン酸塩は歯の脱灰を抑制する成分として機能していることは周知である。一方，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，リン酸塩は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と考えられている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。

¹ 日本大学歯学部化学教室

² 田中歯科医院

³ 日本大学歯学部物理学教室

⁴ 日本大学歯学部総合歯学研究所機能形態部門

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台1-8-13

(受理：2007年9月29日)

¹ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

² Tanaka Dental Clinic

³ Department of Physics, Nihon University School of Dentistry

⁴ Division of Functional Morphology, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry

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

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。本報では酒石酸塩溶液を基礎溶液として銀、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充放電曲線を測定し、リン酸塩の影響を検討した。

材料および方法

1. 電 極

試料電極は分光学的純度の銀 (Batch No. W 184 A, Johnson Matthey), 銅 (Batch No. W 12760, Johnson Matthey), 錫 (Batch No. 4630, Johnson Matthey) と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. k 60086, 三金工業, 製造者表示組成: 銀 65%, 錫 20%, 亜鉛 15%) とを用い、菊池の方法¹⁵⁾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 NS 1 極 (銅含有合金) および SIN 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 20 mM 酒石酸塩溶液を用い、これにリン酸塩溶液の所定量を終末濃度 20 mM になるように添加して実験した。ここで、酒石酸塩溶液およびリン酸塩溶液は 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ostat (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-3G 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。リン酸塩溶液の添加は、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) で攪拌する間に行った。酸化電流と還元電流は同一とし 2, 1, 0.5 および 0.025 mA/cm² について測定した。

結果と考察

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 0.4~0.7 V (SCE) であり、0.2 V (SCE) 付近に酒石酸銀の還元ステップが僅かに認められた。リン酸塩添加によって陽分極電位は僅かに低下し、リン酸銀還元ステップが出現した。この還元ステップ長さから 1 mA/cm² 以下ではほぼ 100% の効率でリン酸銀が生成し、そのリン酸銀皮膜は引き続き反応を抑制しないことが明らかである。2 mA/cm² では陽分極電位も高くリン酸銀生成量は陽分極電流量の約 50% になった。

pH 4.0 の基礎溶液において Ag 極の陽分極

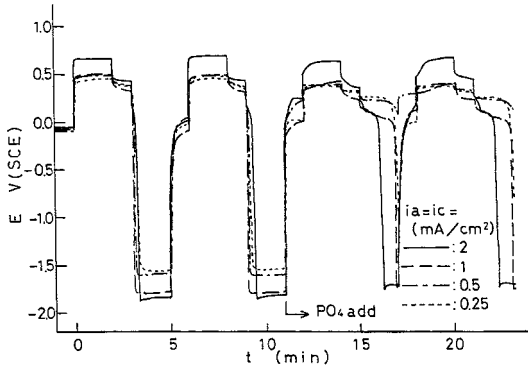


図1 Ag極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 7.0)

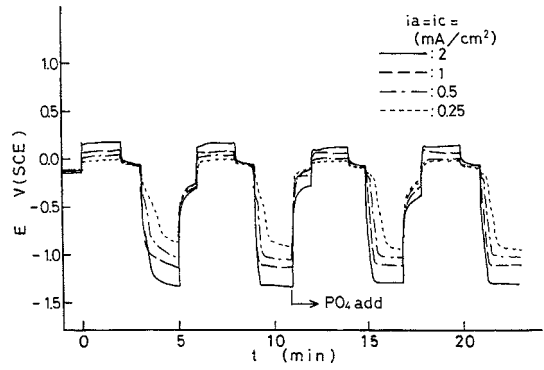


図3 Cu極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 7.0)

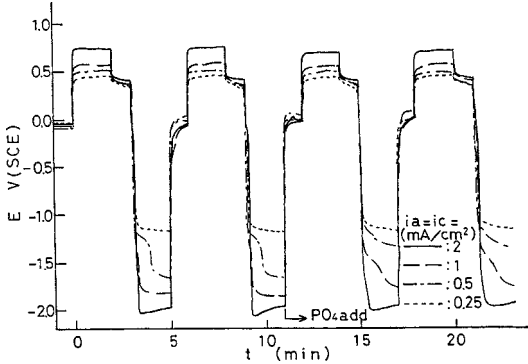


図2 Ag極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 4.0)

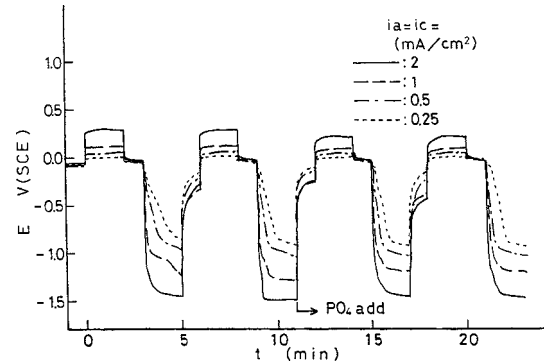


図4 Cu極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 4.0)

電位は pH 7.0 と同じであったが、酒石酸銀およびリン酸銀の還元ステップは殆ど認められなかった。これは酸性で酒石酸およびリン酸の解離度が低下するためである。

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 極の陽分極電位は $-0.1 \sim -0.1$ V(SCE) であり、リン酸塩添加によっても殆ど変わらなかった。また、pH 4.0 の溶液においても同様であった。

3. Sn 極

Sn 極に関する成績を図 5, 6 に示す。pH 7.0

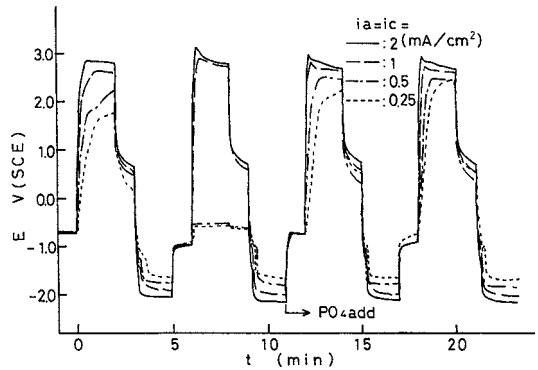


図5 Sn極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 7.0)

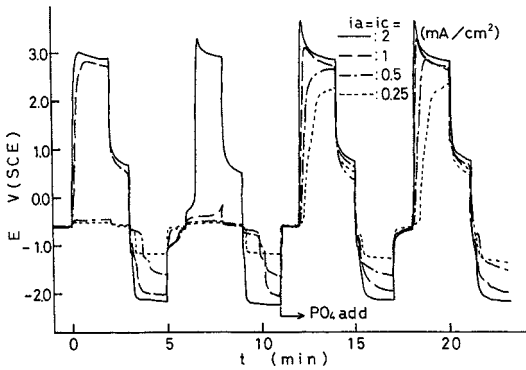


図6 Sn極の充放電曲線
 溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
 (pH 4.0)

の基礎溶液においてSn極の初回の陽分極電位は著しく高く1.6 V (SCE) 以上であり、0.5 mA/cm² 以下の陽分極2回目では陽分極電位が著しく低かった。リン酸塩添加によって電流密度によらず陽分極電位は著しく高くなった。

pH 4.0の基礎溶液においてもSn極の陽分極電位には回数効果があり、1 mA/cm² では初回陽分極電位が著しく高く、2回目には著しく低い陽分極電位になった。リン酸塩添加によって陽分極回数によらず陽分極電位は高くなった。

4. NS 1 極

銅含有銀合金 NS 1 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NS 1 極の陽分極電位は0.1~0.5 V (SCE) であり、Ag極(図1)とCu極(図3)の中間であった。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)と同じである。リン酸塩添加によって陽分極電位は高くなり、リン酸塩の反応抑制効果が認められたがリン酸銀の還元ステップは不明確であった。

pH 4.0の基礎溶液においてもNS 1 極の陽分極電位は電流密度依存性が比較的大であった。pH 7.0の場合と異なりリン酸塩添加によ

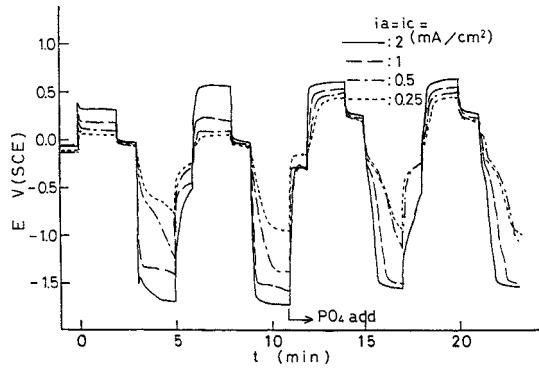


図7 NS 1 極の充放電曲線
 溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
 (pH 7.0)

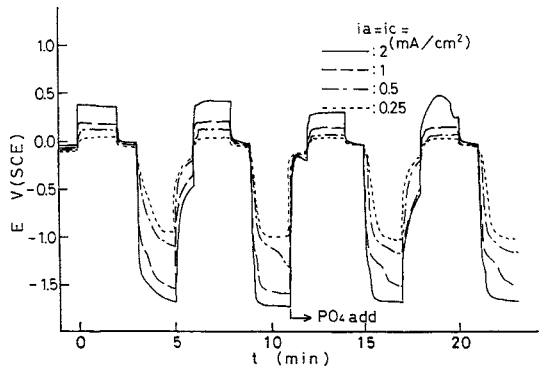


図8 NS 1 極の充放電曲線
 溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
 (pH 4.0)

ても陽分極電位は大きな変化を示さなかった。

5. SIN 極

錫含有銀合金 SIN 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SIN 極の陽分極電位は大略0.5 V (SCE) 付近であり、0.25 mA/cm² は著しく低く0.0 V (SCE) 以下であった。リン酸塩添加によって0.25 mA/cm² の陽分極電位も高くなり、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SIN 極の0.25 mA/cm² の陽分極電位は-0.5 V (SCE) 付近にステップがあり、低電流密度では錫が反応する

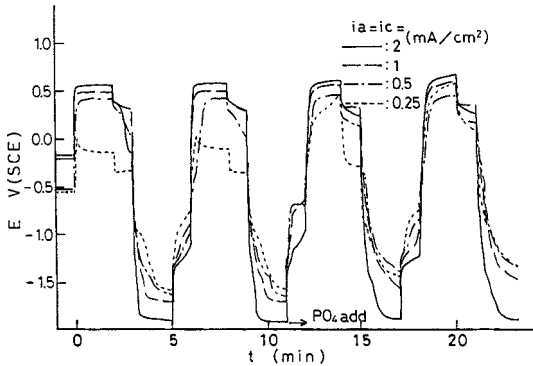


図9 SIN 極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 7.0)

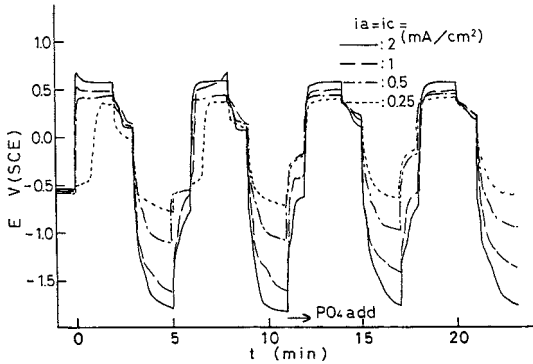


図10 SIN 極の充放電曲線
溶液：20 mM Tartrate + 20 mM Phosphate
(pH 4.0)

様子が認められた。リン酸塩添加によってそのような -0.5 V (SCE) 付近のステップが消失し、錫の反応が抑制される様子が認められた。

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¹⁶⁻²³⁾、本成績でもこの傾向が認められた。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などが報告^{9,16,19,24-26)}されている。

SIN 極の陽分極電位が Sn 極よりも低く、

NS 1 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かである。

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 20 mM 酒石酸塩溶液、添加溶液として 20 mM リン酸を用い、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リン酸イオンの影響を検討し、以下の結論を得た。

1. 銀は pH 7.0 の溶液中で陽分極によってリン酸銀を生成したが、pH 4.0 の溶液ではリン酸銀生成は起こらなくなった。
2. 銅は 20 mM のリン酸塩を含む酒石酸塩溶液中ではリン酸銅 (II) の生成が認められなかった。
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。リン酸イオンは不動態化を促進した。
4. 銅を含有する歯科用銀合金は基礎溶液中で銀と銅の中間の陽分極電位になり、リン酸塩を添加してもリン酸銀は生成しなかった。
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、リン酸塩を添加してもリン酸銀は生成しなかった。

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. 日齒材料器械会誌 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) 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
 - 16) 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
 - 17) 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
 - 18) 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
 - 19) 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
 - 20) 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
 - 21) 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
 - 22) 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
 - 23) 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
 - 24) 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
 - 25) 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
 - 26) 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—繰り返し回数及び100 mM 塩化ナトリウムの影響—. 日大歯研紀 23, 31-38