

歯科用銀合金のクエン酸塩，炭酸水素塩混合溶液中における電気化学的挙動

横瀬 勝美^{1,2} 鈴木 信雄³ 湯浅 智⁴ 野元 成晃¹

Electrochemical behavior of dental silver alloys in citrate and hydrogen carbonate solution

Katsumi Yokose^{1,2}, Nobuo Suzuki³, Satoshi Yuasa⁴ and Shigemitsu Nomoto¹

Abstract

We aimed to elucidate the electrochemical reactions involved in the *in vitro* corrosion of dental silver alloys in hydrogen carbonate-containing citrate solutions. The galvanostatic method was used to compare the charging and discharging curves of the alloys in these solutions. A silver citrate film was formed on silver in the hydrogen carbonate-containing solutions with anodic polarization. The anodic polarization potentials of tin-containing dental silver alloy were similar to those of pure silver. The addition of hydrogen carbonate to the citrate solution had no observable effect on the potential of the alloys during anodic polarization.

Key words : charging curve, citrate, corrosion, hydrogencarbonate, silver alloy

緒 言

クエン酸塩は食品あるいは飲料に含有され、口腔内修復金属と接する塩であり、また、弱酸性の広い pH 範囲で緩衝作用があり、歯科用金属の腐食を抑制する傾向がない¹⁻⁵⁾ことから、歯科用金属の腐食試験溶液を構成する成分として重要である。一方、炭酸水素塩は唾液緩衝能を担う成分であるが、歯科用金属の腐食に対して抑制的に働く傾向⁶⁻⁹⁾があり、その影響を詳細に知る必要があると考えられる。本報ではクエン酸塩，炭酸水素塩混合溶液中における歯科用銀合金の電気化学的挙動を繰り返し充放電曲線測

定によって検討した成績を報告する。

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. W184A, Johnson Matthey), 銅 (Batch No. W12760, 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%,

¹日本大学歯学部化学教室

²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

³陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

⁴湯浅歯科医院
(受理: 2008 年 9 月 30 日)

¹Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

²Division of Functional Morphology, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry
1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

³Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force
⁴Yuasa Dental Clinic

錫 20%, 亜鉛 15%) とを用い、菊池の方法¹⁰⁾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 クエン酸塩溶液を用い、これに炭酸水素塩溶液の所定量を終末濃度 20 mM または 40 mM になるように添加して実験した。ここで、クエン酸塩溶液および炭酸水素塩溶液は pH 7.0 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 回繰り返し、電位-時間曲線を連続記録した。炭酸水素塩溶液の添加は、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 0.25 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。基礎溶液において Ag 極の陽分極電位は 0.4 V (SCE) 以上であり、0.2 V (SCE) 付近にクエン酸銀¹¹⁾の還元ステップが認められた。炭酸水素塩添加による影響は殆ど認められなかった。

クエン酸銀還元ステップは高電流密度ほど長

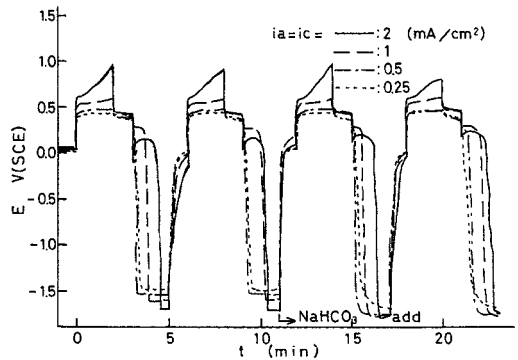


図 1 Ag 極の充放電曲線
溶液 : 20 mM Citrate + 20 mM NaHCO₃

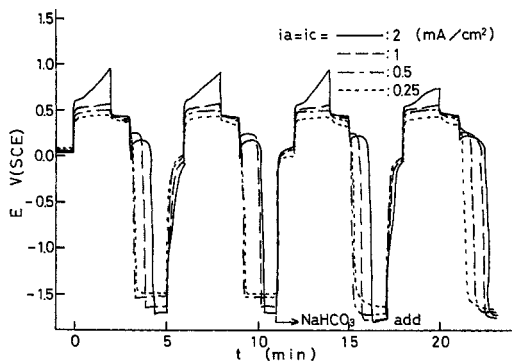


図 2 Ag 極の充放電曲線
溶液 : 20 mM Citrate + 40 mM NaHCO₃

くなる傾向があり、陽分極の電流密度が高い程クエン酸銀の生成する割合が大なることを示した。

2. Cu 極

Cu 極に関する成績を図 3, 4 に示す。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、炭酸水素塩添加によっても殆ど変わらなかった。

3. Sn 極

Sn 極に関する成績を図 5, 6 に示す。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

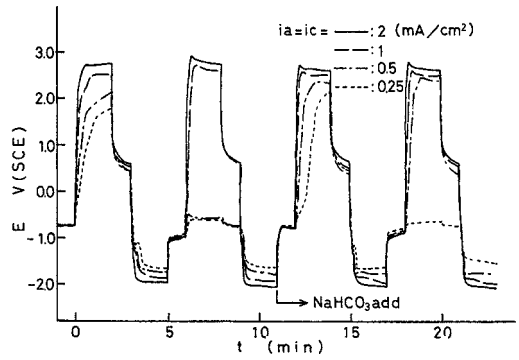


図 5 Sn 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+20 mM NaHCO₃

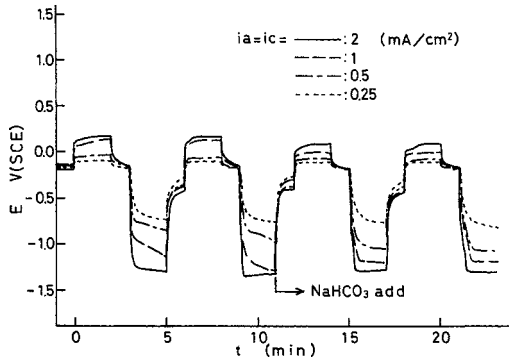


図 3 Cu 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+20 mM NaHCO₃

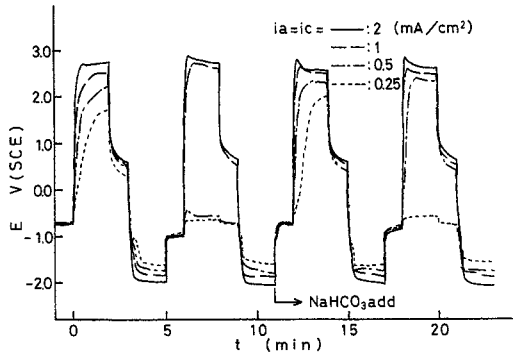


図 6 Sn 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+40 mM NaHCO₃

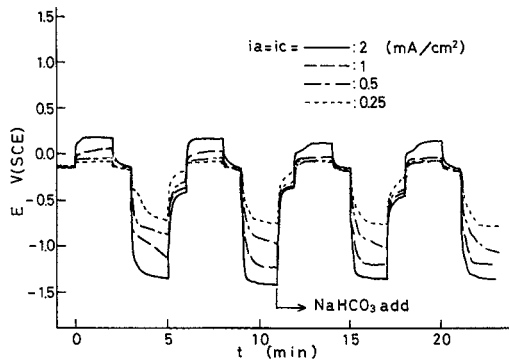


図 4 Cu 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+40 mM NaHCO₃

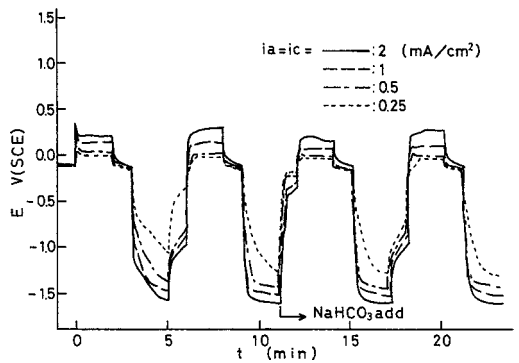


図 7 NS 1 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+20 mM NaHCO₃

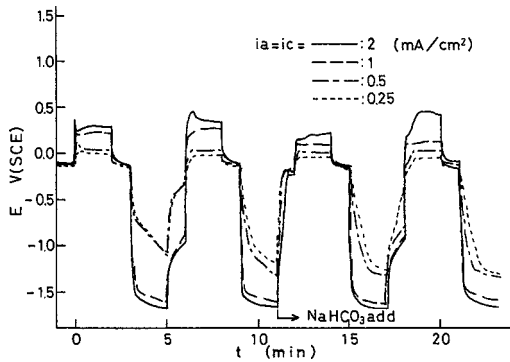


図8 NS 1 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+40 mM NaHCO₃

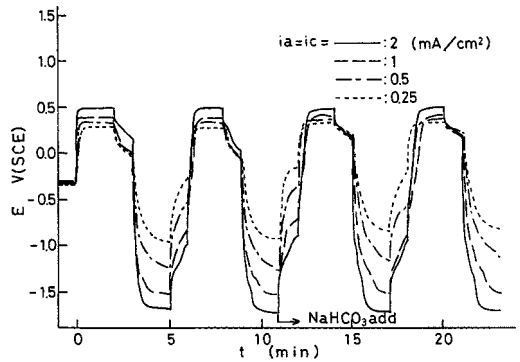


図9 SIN 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+20 mM NaHCO₃

下の陽分極 2 回目では陽分極電位が著しく低かった。炭酸水素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り、炭酸水素塩が錫の溶出を抑制する効果が認められたが、0.25 mA/cm² の場合は添加後 2 回目には著しく低い陽分極電位になった。

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。基礎溶液において NS 1 極の陽分極電位は 0.0~0.4 V(SCE) であり、Cu 極 (図 3, 4) に類似であった。また、炭酸水素塩添加による影響も Cu 極と同様に殆ど認められなかった。

5. SIN 極

錫含有銀合金 SIN 極に関する成績を図 9, 10 に示す。基礎溶液において SIN 極の陽分極電位は 0.3~0.5 V(SCE) であり、これは 50 mM クエン酸塩溶液 (pH 7.0) における SIN 極の成績⁹⁾ に一致した。また、この陽分極電位は炭酸水素塩添加によっても殆ど変わらなかった。

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^{1,5,6,12-16)}。本成績でも Sn 極にこの傾向が認められたが、錫含有銀合金 SIN 極の陽分極電位は Ag 極に類似であった。これは、合金中の銀の反応する

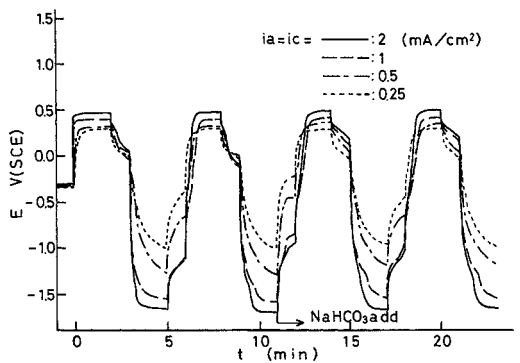


図10 SIN 極の充放電曲線
溶液：20 mM Citrate+40 mM NaHCO₃

電位で錫が反応するからである¹⁷⁾。ここで、銀が反応していないことはクエン酸銀還元ステップがないことから明かである。

結 論

銅あるいは錫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 pH 7.0 の 20 mM クエン酸塩溶液、添加溶液として 20 mM および 40 mM の炭酸水素塩を用い、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検討した。

その結果、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，pH 7.0 のクエン酸塩溶液が基礎溶液の場合，40 mM 以下の炭酸水素塩はその電気化学的挙動に殆ど影響しないことが認められた。

文 献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 鈴木信雄，金子雄治，犬飼誠，相浦洲吉，鈴木英之，原田秀一郎，野元成晃 (1989) クエン酸塩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 63, 373-378
- 5) 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
- 6) 脇野仁，伊東昌俊，虻原誠治，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
- 7) 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. 日大歯紀 21, 77-82
- 8) 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
- 9) 横瀬勝美，鈴木信雄，湯浅智，野元成晃 (2006) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動におよぼす炭酸水素塩の影響. 日大歯紀 34, 15-23
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 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返し充放電曲線. 日大歯研紀 20, 59-65
- 16) 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
- 17) 野元成晃，田中昌一，神山明生，横瀬勝美 (2007) 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. 日大歯紀 35, 37-42