

フッ化錫 (II) の歯科用合金におよぼす影響

吉沼 直人^{1,2} 名取愛一郎³ 湯浅 智⁴ 野元 成晃⁵ 伊藤 公一^{1,2}

Effects of stannous fluoride on dental alloys

Naoto Yoshinuma^{1,2}, Aiichiro Natori³, Satoshi Yuasa⁴, Shigemitsu Nomoto⁵ and Koichi Ito^{1,2}

Abstract

The effects of stannous fluoride on the polarization behavior of dental Au-Ag-Pd alloy and dental gold alloy in fluoride-containing solutions were investigated using the potential sweep method at a sweep rate of 100 mV/s. The addition of stannous fluoride to sodium chloride solutions results in deposition, under potential deposition and dissolution of tin, and inhibition of the reactions of dental alloys on the potential sweep polarization curves.

Key words: corrosion, dental alloy, polarization curve, stannous chloride, stannous fluoride

緒 言

歯周炎によって付着喪失が進行し、歯根面が露出すると根面齲蝕および知覚過敏の発生が臨床で問題となる¹⁾。この根面齲蝕と知覚過敏の予防と治療にはフッ化物の適用が推奨されている¹⁻³⁾。なかでも、フッ化錫 (II) はエナメル質および象牙質の耐酸性を高め、プラーク生成と齲蝕の発生および歯肉の出血を抑制し、さらに知覚過敏にも有効であるとされている⁴⁻⁶⁾。しかし、フッ化錫 (II) の利用は、その溶液が不安定であること、また不快な味などから広く一般に用いられている現状ではなく、著者らの教室ではその優れた効用に着目し用法の改善とその効果などに関して検討を重ねている⁷⁻¹¹⁾。

フッ化錫 (II) 溶液の適用にあたり、これま

で検討されていない問題のひとつに金属修復物の腐食がある。フッ化錫 (II) 溶液はフッ化物イオンを含む酸性 (pH 3 以下) の溶液であり、金属修復物の種類によっては腐食が加速される可能性がある。一方、歯周炎は 40 歳代以降の発症率が高く^{12,13)}、その年代の患者の口腔内には特に多数の金属修復物が存在し、そのような患者が治療対象になる場合が多いからである。したがって、フッ化錫 (II) 溶液の適用にあたっては、その金属修復物の腐食におよぼす影響に関する知見が必須と考えられる。そこで、本研究では常用されている 3 種の市販歯科用合金、金合金、白金加金および金・銀・パラジウム合金の電気化学的挙動におよぼすフッ化錫 (II) の影響をフッ化ナトリウムおよび塩化錫 (II) と比較して検討した。

¹ 日本大学歯学部保存学教室歯周病学講座

² 日本大学歯学部総合歯学研究高度先端医療研究部門

³ 名取歯科医院

⁴ 湯浅歯科医院

⁵ 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: 2008 年 9 月 30 日)

¹ Department of Periodontology, Nihon University School of Dentistry

² Division of Advanced Dental Treatment, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry

³ Natori Dental Clinic

⁴ Yuasa Dental Clinic

⁵ Department of Chemistry, Nihon University School of Dentistry

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

材料および方法

1. 電 極

供試電極は表に示す金合金(20 K), 白金加金(PtAu) および金・銀・パラジウム合金 (PdAg) を用いて調製した。合金は製造者指示の条件で直径約 6 mm の丸棒に casting し, 導通用の銅線をハンダ付けした後, エポキシ系樹脂 (プラキャスト, ニッシリ) に埋入して丸棒の円形下断面のみが電極になるようにした。以下, 各電極は表の合金略号で記す。

試料電極は供試直前に耐水研磨紙(# 1200, 三共) を用い, 注水で研磨した。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, 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

試料溶液として 0.1 M 塩化ナトリウム溶液を基礎溶液とし, これに終末濃度 2 および 8 % になるようにフッ化錫 (II) を加えた溶液, および同じく終末濃度 2 % になるようにフッ化ナトリウムあるいは塩化錫 (II) を加えた溶液を用いた。

これらの溶液の調製直後の pH は塩化ナトリウム溶液 5.8, 2 % フッ化錫 (II) 添加溶液 3.0, 8 % フッ化錫 (II) 添加溶液 2.5, 2 % フッ化ナトリウム添加溶液 7.9, 2 % 塩化錫 (II) 添加溶液 2.2 であった。

試料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, 各測定に用いた試料溶液の液量は 50 ml である。溶液の攪拌は, 長さ 3 cm のテフロン被覆した攪拌子を用い, 電磁式攪拌器 (M-21 型, ヤマト科学) で行った。

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ostat (HA-502, 北斗電工) に電位走査装置 (HB-101, 北斗電工) を付加して行い, 記録には X-Y 記録計 (F-35, 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, 基礎溶液に浸漬し, 1 分間溶液を攪拌した。攪拌を停止した後, $-0.4 \sim 0.5$ V (SCE) 間の電位走査を走査速度 100 mV/s で行い, 電位走査開始 3 分後の電位走査曲線を記録した。ついで, 溶液を攪拌しフッ化錫 (II), フッ化ナトリウムあるいは塩化錫 (II) の所定量を添加し, 1 分後に攪拌を止め, 基礎溶液の電位走査曲線測定終了し, 4 分後に添加溶液の電位走査曲線を記録した。

この電位走査範囲を決定するために, 20 K については基礎溶液中で $-1.2 \sim 0.5$ V (SCE) 間の電位走査を行った後, フッ化錫 (II) を添加して錫の電解析出する電位を調べた。

成 績

1. 錫の電解析出

図 1 に 20 K の基礎溶液 (0.1 M 塩化ナトリウム溶液) 中における広い電位走査範囲の電位走査曲線と 2 % フッ化錫 (II) 添加溶液の電位

供試合金と組成 (mass%)

略号	合金	製造者	Pt	Au	Ag	Pd	Cu	Others
20 K	K 20	石福金属興業	—	83.5	6.0	—	9.0	1.5
PtAu	スーパークリスタル KP-5	山本貴金属地金	6.7	75.0	1.8	12.3	—	4.2
PdAg	パラトップ 12 マルチ	三金工業	—	12.0	50.0	20.0	15.0	3.0

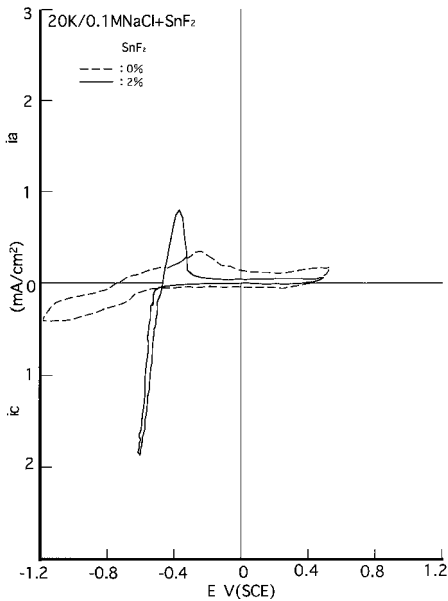


図1 20 K の電位走査曲線 (広い電位走査範囲)
 溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液および
 フッ化錫 (II) 添加溶液

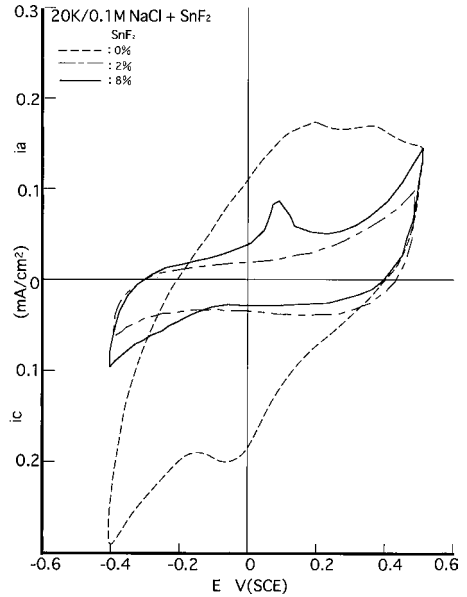


図2 20 K の電位走査曲線
 溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液および
 フッ化錫 (II) 添加溶液

走査曲線を示す。錫は -0.5 V (SCE) 付近よりも卑な電位域で電解析出し、大きな還元電流 (ic) を示す。アノード走査では電解析出した錫が溶出するために -0.4 V (SCE) 付近に酸化電流 (ia) ピークを示した。このような電解析出および溶出は他の電極でも同じであったが、その成績は省略する。

2. 20 K

図2に20 Kに関する成績を示した。基礎溶液中で20 Kは中の広い酸化還元電流ピークを示すが、フッ化錫 (II) の添加によってその酸化還元電流は著しく低くなった。8%フッ化錫 (II) では 0.1 V (SCE) に小さな酸化電流ピークが認められる場合もあったが、これは再現性に乏しかった。

図3には塩化錫 (II) およびフッ化ナトリウムの影響を示す。フッ化ナトリウム添加でも基礎溶液の酸化還元電流は低下するが、塩化錫 (II) の添加による酸化還元電流の低下は顕著で

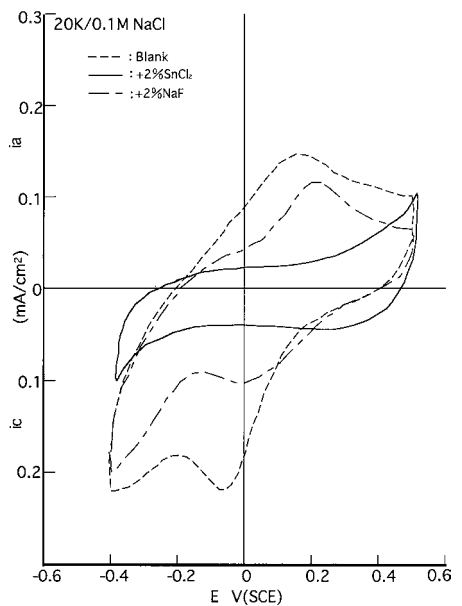


図3 20 K の電位走査曲線
 溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液および塩化錫 (II)、フッ化ナトリウム添加溶液

あり，フッ化錫（II）添加に類似の酸化還元電流になった。

3. PtAu

図4にPtAuに関する成績を示した。基礎溶液中でPtAuは0.0 V (SCE) 付近からの還元波を示すが，フッ化錫（II）の添加によってその還元波はほとんど消失した。

図5には塩化錫（II）およびフッ化ナトリウムの影響を示す。フッ化ナトリウム添加でも基礎溶液の還元波が多少低下した。塩化錫（II）は還元波が増加し始める電位を卑に移行させた。

4. PdAg

図6にPdAgに関する成績を示した。基礎溶液中でPdAgは0.2 V (SCE) 付近に鋭い酸化電流ピークを示し，0.0 V (SCE) 付近には還元電流ピークを示した。フッ化錫(II)の添加によってその酸化還元電流はほとんど消失した。

図7には塩化錫（II）およびフッ化ナトリウ

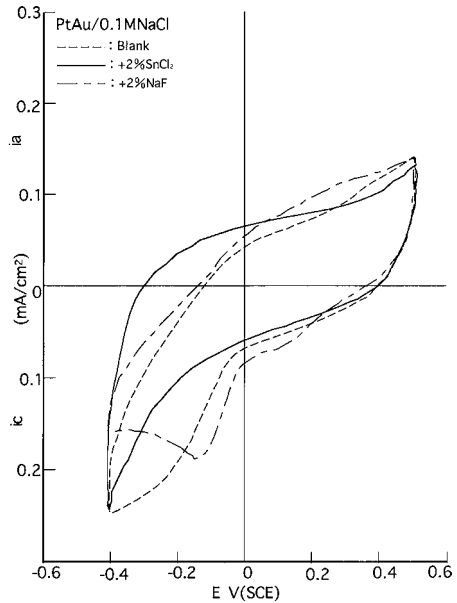


図5 PtAu の電位走査曲線
溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液および塩化錫（II），フッ化ナトリウム添加溶液

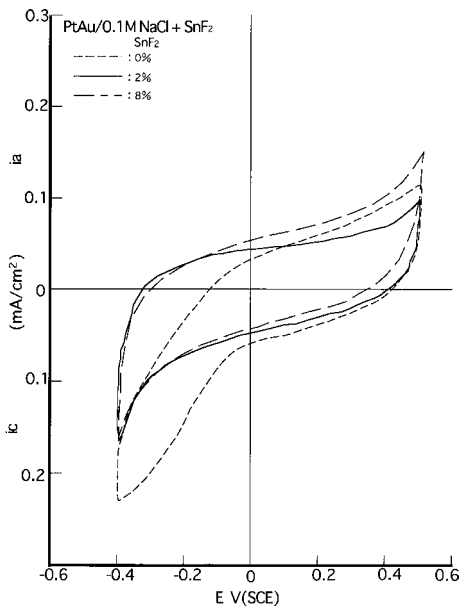


図4 PtAu の電位走査曲線
溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液およびフッ化錫（II）添加溶液

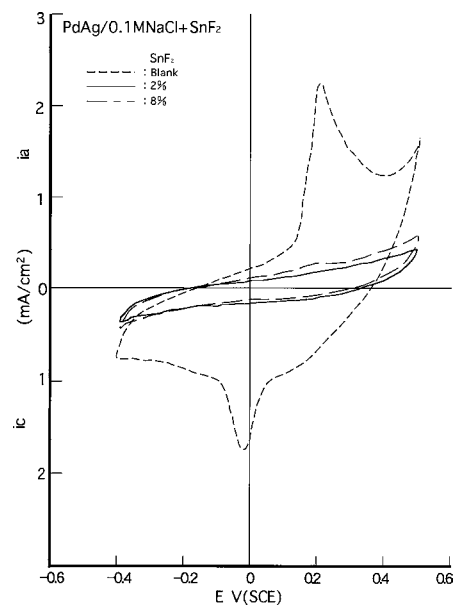


図6 PdAg の電位走査曲線
溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液およびフッ化錫（II）添加溶液

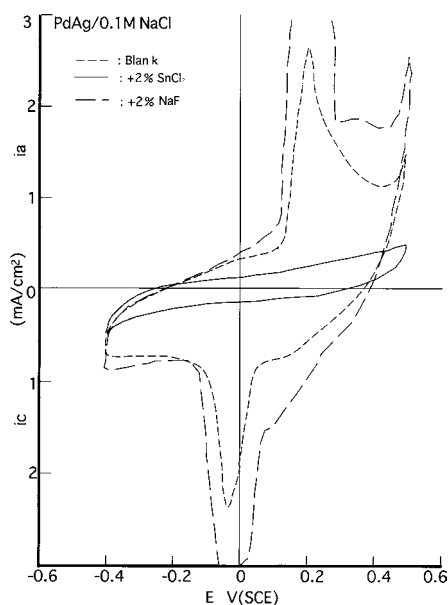


図7 PdAg の電位走査曲線
 溶液：0.1 M 塩化ナトリウム溶液および塩化錫 (II)，フッ化ナトリウム添加溶液

ムの影響を示す。フッ化ナトリウム添加では基礎溶液の酸化還元電流ピークが著しく大となった。一方、塩化錫 (II) はフッ化錫 (II) と同様に酸化還元電流を著しく低下させた。

考 察

1. 錫の電解析出

2%および8%フッ化錫 (II) 溶液は、各々0.13 M および0.52 M である。次の析出反応(配位水などは省略する、以下の反応式も同じである)の標準電極電位を $-0.38\text{ V (SCE)}^{14)}$ とし、



活量係数を無視すると0.13 M および0.52 M の平衡電位は各々 -0.41 および -0.39 V (SCE) になる。

図1の成績では約 -0.5 V (SCE) から錫の電解析出に基づく還元電流が測定されたが、これは活量係数と次項で考察するフッ化錫 (II) の解離、および異種金属上への電解析出であるこ

と、などを考慮すると平衡電位と一致した電位とみなせる。この電位 -0.5 V (SCE) は純錫¹⁵⁻¹⁸⁾、従来型アマルガム^{15,18-21)}、錫含有の歯科用銀合金^{16,22)}あるいは錫含有水銀プール極²³⁾から錫が溶出し始める電位でもあり、また、錫(II)イオン含有溶液から水銀プール極に錫が電解析出する電位²⁴⁾などとも一致し、(1)式の反応による錫の析出、溶解が起こる電位として妥当である。

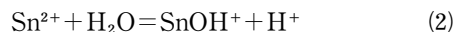
唾液内にはこのような析出を起こす還元剤がなく、フッ化錫 (II) 塗布によって自然にはこのような析出は起こりえないので、この反応を避けるため以後の測定電位範囲は -0.4 V (SCE) よりも貴な電位域に限定した。

なお、反応式(1)による電解析出は通常の錫の析出反応であり、これとは別に平衡電位あるいは -0.5 V (SCE) よりも貴な電位域でも錫あるいは錫イオンが異種金属上に吸着あるいは析出(under potential deposition, UPD)するが²⁵⁻²⁹⁾、これについては後述する。

2. フッ化錫 (II) 溶液組成の推定

フッ化錫 (II) 溶液の溶存種は複雑であり、正確な組成の算出は困難であるが、少なくとも次のような平衡反応を考慮する必要がある。

まず、フッ化錫(II)を溶解して生じた錫(II)イオンは、次のように加水分解し、溶液pHを低下させる。



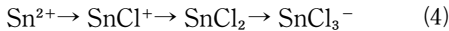
この反応の平衡定数を $10^{-3.81}$ ¹⁴⁾とすると、本測定の2%フッ化錫 (II) 溶液(0.13 M, pH 3.0)では、 Sn^{2+} の約1/5が SnOH^+ イオンになっている。次に、錫イオンは次のようにフルオロ錯体を形成する。



この平衡定数 $10^{9.92}$ ³⁰⁾によると、平衡は明かに右に偏っているので、2%すなわち0.13 M のフッ化錫 (II) 溶液であっても、錫 (II) イオンおよび遊離のフッ化物イオンは数mM程度

しか存在しないことになる。ただし、本測定のように錫(II)イオンに対してフッ化物イオンが過剰に存在しない場合は Sn_2F_5^- のような錯イオンが存在するといわれている³¹⁾。

また、本実験では 0.1 M 塩化ナトリウム溶液を基礎溶液としているので、次のようなクロロ錯体の生成を考慮する必要がある。



この累積生成定数を左の反応から、 $10^{1.51}$ 、 $10^{2.24}$ および $10^{2.03}$ ¹⁴⁾ とすると、 Sn^{2+} 数 mM、塩化物イオン 0.1 M の条件で、 Sn^{2+} に対し、 SnCl^+ は 3 倍、 SnCl_2 は 2 倍、 SnCl_3^- は 0.1 倍になり、結局、クロロ錯体の濃度は錫(II)イオンの 5 倍程度になる。

以上から、2% フッ化錫(II) 添加溶液の大略の推定組成は SnF_3^- (あるいは Sn_2F_5^-) が主要イオンで、 Sn^{2+} および F^- イオンが数 mM、 SnCl_2 と SnCl_3^- が Sn^{2+} イオンの数倍になった組成と考えられる。

2% フッ化錫(II) 溶液は全フッ化物イオン濃度として 0.26 M すなわち 2470 ppm になるが、上記のように大部分がフルオロ錯体生成に消費されるので、遊離のフッ化物イオンは数 mM であり、フルオロ錯体がフッ化物イオンの貯蔵庫になっているとみなせる組成である。なお、フッ化水素の pK_a を 3.20 ¹⁴⁾ とすると、未解離分子 HF はフッ化物イオンの 1.6 倍存在することになるので、例えば、フッ化物イオンが 2 mM (38 ppm) であれば、未解離フッ化水素分子 HF は 3.2 mM (64 ppm) 存在することになる。

以上は 2% フッ化錫(II) 添加溶液についての推算であるが、8% フッ化錫(II) 添加溶液 (0.52 M, pH 2.5) については pH が低下するので、多少異なるが大略組成としては各種について約 4 倍と考えて良いと思われる。

なお、本測定では 2% 塩化錫(II) 溶液 (0.11 M, pH 2.1) を用いたが、(4) 式の平衡定数から

は、錫(II)イオン数 10 mM であり、クロロ錯体の SnCl^+ がその 3 倍、 SnCl_2 が約 2 倍の組成になり、最多成分は SnCl^+ であることが推定される。

実際の溶液では、以上の他に、未解離分子 H_2F_2 の存在、塩基性錯体の生成、水酸化物の生成、コロイド粒子の生成、空気酸化による 4 価錫の生成などがあり、また、 Sn_2F_5^- の生成定数が不明なため、正確な組成の推算は不可能である。このようにフッ化錫(II) 溶液あるいは塩化錫(II) 溶液の溶存種は複雑であり、直接的に作用する溶存種が不明なので、以下、水和錫(II)イオンを含むすべての錫(II)イオン含有の溶存種(コロイド粒子を含む)を総称して錫(II)イオンと略す。

3. 基礎溶液 (0.1 M 塩化ナトリウム溶液) 中における供試合金

20 K (図 2, 3) は合金中の銅の反応³²⁾に基づく酸化還元電流ピークがあり、 -0.2 V (SCE) 付近からは溶存酸素還元³²⁾に基づく還元電流の増加があった。PtAu (図 4, 5) は銅を含有していないため、金属成分に基づく酸化還元電流は認められず、溶存酸素還元電流のみが 0.0 V (SCE) 付近から増加した。

PdAg (図 6, 7) では塩化銀の生成とその還元に基づく酸化還元電流ピーク³³⁻³⁵⁾が認められた。

4. フッ化物イオンの影響

フッ化物イオンは 20 K の銅の反応を抑制した(図 3)。銅が激しく酸化されるような条件で低濃度 (11.4 mM, 220 ppm) のフッ化物イオンは銅の電気化学的挙動に影響しないが³⁴⁾、合金中の銅のように反応量が少ない場合は抑制的に働くものと考えられる。溶存酸素還元におよぼすフッ化物イオンの影響は、20 K (図 3) ではほとんどないようであるが、PtAu (図 5) では還元電流値が低くなる成績が得られた。

PdAg (図 7) の塩化銀生成量はフッ化物イオ

ンによって著しく増加した。これは塩化銀生成が一度溶解した後沈殿する機構³⁶⁾であるため、溶出した銀イオンがフルオロ錯体となり、沈殿しなくなるためと考えられる。20 K (図3)の8%フッ化錫(II)添加溶液で、塩化銀生成と考えられる小さな酸化電流ピークが認められた。これもフッ化物イオンの濃度が高くなったために塩化銀が出来易くなったことを示す可能性はあるが、基礎溶液における銅の反応と比べると、極微量の反応である。

塩化物イオンがない場合、フッ化物イオン含有溶液中の銀は0.4 V (SCE) 付近まで反応しないので、フッ化物イオンは銀の反応に対して不活性なイオンとして考えられてきた^{34,37)}。塩化銀生成は口腔内でも起こりうる反応であることから、ここでえられたフッ化物イオンによる塩化銀生成過程の加速については、フッ化物塗布との関連で今後さらに詳細に検討する必要があると思われる。

5. 錫(II)イオンの影響

フッ化錫(II)と塩化錫(II)はほとんど同じ反応抑制挙動を示した。すなわち、両者は20 Kにおける銅の反応、20 KおよびPtAuにおける溶存酸素還元、PdAgにおける塩化銀生成をほぼ完全に抑制した。その抑制挙動がフッ化物イオンとは異なるので、この反応抑制作用は錫(II)イオンに基づくことが明かである。実験は考察1に記した錫の電解析出電位-0.5 V (SCE)よりも貴な電位で行なっているので、この錫(II)イオンの影響はUPDによる錫²⁵⁻²⁹⁾に基づくものである。また、2%と8%のフッ化錫(II)添加溶液でほとんど同じ電位走査曲線になるので、この抑制効果は2%ですでに十分量の錫(II)イオンが溶液中に存在し、UPDした量も飽和量に達しているものと考えられる。

錫(II)イオンはヒドロキシアパタイトのカルシウムイオンと容易に置換することが知られ³⁸⁾、フッ化錫(II)による齶蝕あるいはプラ-

ク抑制もその本質は錫(II)イオンにあるという考えもある^{9,39-43)}。錫(II)イオンあるいはフッ化錫(II)は歯面あるいは口腔内に比較的長い期間残留する傾向^{42,44-47)}があるが、これは歯面、ペリクル、プラークへの取り込み、難溶性フッ化物の生成などとともに、あるいはそのような現象の前段階として錫(II)イオンの吸着が関与すると考えられる。

このような錫(II)イオンの吸着あるいはUPDは、金属表面処理の分野では無電解メッキにおけるセンシタイジング処理として古くから利用されている現象であり⁴⁸⁻⁵⁰⁾、近年ではUPDによる吸着錫によって白金などのアルコール酸化が促進されることから、燃料電池の観点からも着目されている現象である²⁵⁻²⁹⁾。

錫(II)イオンの吸着現象の応用は進んでいるが、その吸着形態は明かでなく、条件によっても異なると考えられるが、錫(II)イオン含有のコロイド粒子⁴⁸⁾あるいは $\text{SnOH}^{+28)}$ などが推定されている。本実験では、溶存酸素があること、0.5 V (SCE)迄分極していること、反応を良く抑制することなどから吸着した後酸化錫(IV)になっているものと推定される。

6. フッ化錫(II)と腐食

以上のように本測定ではUPDによる錫が供試合金の電気化学的酸化を抑制する成績が得られ、フッ化錫(II)溶液は、その低いpHにもかかわらず口腔内金属の腐食抑制剤として機能することが示唆された。

一方、チタンあるいはチタン合金はフッ化ナトリウム溶液を酸性にすると腐食することが報告されている⁵¹⁻⁵⁶⁾。フッ化物イオン濃度とpHから考えると歯科インプラントに常用されるチタンあるいはチタン合金に対してフッ化錫(II)は腐食を促進するものと考えられる。しかし、ここで示されたように、チタンあるいはチタン合金上に錫(II)イオンがUPDすれば、フッ化ナトリウム溶液とは異なり未解離HF分子の

侵襲を防ぐことも考えられ、インプラント周囲炎⁵⁷⁾の予防のためのフッ化抑制剤としても検討する価値があると思われる。

ただし、前項に記したようにフッ化錫(II)が長期に残留する現象は齶蝕あるいはプラーク抑制の観点からは有利であるが、着色あるいは変色を助長する因子となるので、これについては臨床における用法を考慮した検討が必要と考えられる。

結 論

0.1 M 塩化ナトリウム溶液を基礎溶液とし、歯科用金合金、白金加金および金・銀・パラジウム合金の電気化学的挙動におよぼす2および8%フッ化錫(II)、2%フッ化ナトリウムおよび2%塩化錫(II)の影響を電位走査法によって検討し、次の結論を得た。

1. 2%フッ化錫(II)溶液は-0.5 V (SCE)付近で錫の電解析出に基づく酸化還元電流を示した。
2. 基礎溶液中-0.4 V (SCE)よりも貴な電位範囲で、金合金は銅の酸化還元波、溶存酸素還元波、白金加金は溶存酸素還元波、金・銀・パラジウム合金は塩化銀生成および還元波を示した。
3. 2%フッ化ナトリウム溶液は金合金の銅の酸化還元波を抑制し、金・銀・パラジウム合金の塩化銀生成を加速した。
4. 2%および8%フッ化錫(II)と2%塩化錫(II)は2.に記した全ての反応をほぼ完全に抑制した。したがって、この抑制は錫(II)イオンに基づくものと考えられた。

以上から、フッ化錫(II)溶液の錫(II)イオンあるいはこれを含む溶存種は平衡電位よりも貴な電位域で供試合金に吸着あるいは析出し、供試合金の反応を抑制すると考えられた。

文 献

- 1) Newbrun E (1985) Impact of fluorides on root caries and root dentinal sensitivity; ed.: Wei, SHY: Clinical uses of fluorides, Lea & Febiger, Philadelphia, 93-102
- 2) Arends J, Christoffersen J, Ruben J, Christoffersen, MR (1987) Lesion progress in dentine and the role of fluoride; eds.: Thylstrup A, Leach SA, Qvist V: Dentine and dentine reactions in the oral cavity, IRL Press, Oxford, 117-125
- 3) Ellingsen JEE, Rølla G, Afseth, J (1987) Exposure of dentin surfaces to metal fluorides; eds.: Thylstrup, A., Leach, S.A. & Qvist, V.: Dentine and dentine reactions in the oral cavity, IRL Press, Oxford, 189-198
- 4) Tinanoff N (1985) Stannous fluoride in clinical dentistry; ed.: Wei SHY: Clinical uses of fluorides, Lea & Febiger, Philadelphia, 25-34
- 5) Newman MG, Perry DA, Carranza, FAJr, Mazza JE (1985) Fluorides in periodontal therapy; ed.: Wei SHY: Clinical uses of fluorides, Lea & Febiger, Philadelphia, 83-92
- 6) Jolkovsky DL, Cincio SC (1996) Antimicrobial and other chemotherapeutic agents in periodontal therapy; eds: Carranza FAJr, Newman MG: Clinical periodontology, 8th ed., W.B. Saunders Comp., Philadelphia, 511-522
- 7) 田中宏司 (1988) 各種洗口液のプラークの付着抑制効果に関する研究—走査電子顕微鏡による観察. 日歯周誌 30, 383-398
- 8) 荒井法行 (1990) 露出歯根部象牙細管内への細菌侵入に関する研究—とくにフッ化物による根面処理の影響について. 日歯周誌 32, 482-492
- 9) 伊藤公一, 荒井法行, 菅野直之, 戸村真一, 金子和夫, 村井正大 (1990) フッ化物塗布による露出歯根象牙質面に対するプラーク抑制効果について. 日歯周誌 32, 642-651

- 10) 金子和夫 (1991) フッ化第一スズ含有 Paste に関する研究—とくに象牙質面に対するプラーク形成, 細菌侵入および培養細胞の付着増殖におよぼす影響について—. 日大歯学 65, 844-850
- 11) 吉沼直人, 尾崎哲朗, 田中宏司, 伊藤公二, 伊藤公一, 村井正大 (1999) 8% フッ化第一スズ含有ジェルの象牙質の脱灰抑制に関する研究. 日歯周誌 41, 173-179
- 12) 杉原直樹, 大川由一, 真木吉信, 高江洲義矩, 武者良憲 (1991) 成人集団における根面齲蝕の有病状況. 口腔衛生会誌 41, 105-107
- 13) 大川由一, 杉原直樹, 真木吉信, 石原博人, 高江洲義矩 (1994) 老年者における根面齲蝕の有病状況. 口腔衛生会誌 44, 2-8
- 14) Dean JA (1999) Lange's handbook of chemistry; 15th ed.; McGraw-Hill Book Comp., New York, 8.19-8.124
- 15) 野元成晃, 古畑恒和, 小林邦彦, 赤石哲則, 宮島力, 小野瀬英雄 (1977) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究—電位走査法による酸化量の算定—. 日歯保存誌 20, 157-163
- 16) 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
- 17) 野元成晃, 勝又徳昭, 池谷健, 石田昌也, 横山勉, 大塚吉兵衛 (1981) 純金属電極における硫化物イオンの電気化学的挙動. 日大歯学 55, 102-107
- 18) 野元成晃, 名取愛一郎, 湯浅智 (1999) 錫および従来型球状アマルガムのリン酸溶液中における電気化学的挙動. 日大歯研紀 27, 45-52
- 19) 野元成晃, 古畑恒和, 阿野満, 陳正鴻, 浅野紀元, 宮島力, 小野瀬英雄 (1977) 歯科用アマルガムの腐食傾向に関する研究—電位走査曲線におよぼす塩素イオンの影響—. 日歯保存誌 21, 87-93
- 20) 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
- 21) 野元成晃, 宮木了, 鈴木信雄 (1999) 歯科用アマルガムの錫酸化液. 日大歯研紀 27, 37-44
- 22) 野元成晃, 勝又徳昭, 大越哲也, 田村豊彦, 横山勉, 大塚吉兵衛, 中村節子 (1980) 各種歯科用合金の硫化ナトリウム含有溶液中における電位走査曲線. 日大歯学 54, 1059-1064
- 23) 野元成晃, 横瀬勝美, 名取愛一郎 (1998) 水銀プール電極における金属イオンの酸化還元挙動. 日大歯研紀 26, 13-21
- 24) 野元成晃, 横瀬勝美, 名取愛一郎 (1995) 希薄アマルガムの電気化学的挙動. 日大歯研紀 23, 39-45
- 25) Horkans J (1984) Comparison of the activity of PdSn colloidal catalysts with the activity of pure metals for HCHO oxidation: Enhancement of the activity by ionic tin. J Electrochem Soc 131, 1853-1855
- 26) Szabo S (1984) Investigation of tin adsorption on a platinized platinum electrode in hydrochloric acid media. J Electroanal Chem 172, 359-366
- 27) Stickney JL, Schardt BC, Stern DA, Wieckowski A, Hubbard T (1986) Electrodeposition of tin onto a well-defined Pt (111) surface from aqueous HBr solutions. J Electrochem Soc 133, 648-650
- 28) Bittins-Cattaneo B, Iwasita T (1987) Electrocatalysis of methanol oxidation by adsorbed tin on platinum. J Electroanal Chem 238, 151-161
- 29) Wang S-R, Fedkiw PS (1992) Pulsed-potential oxidation of methanol. J Electrochem Soc 139, 2519-2525
- 30) Schaap WB, Davies JA, Nebergall WH (1954) Polarographic study of the complex ions of tin in fluoride solutions. J Amer Chem Soc 76, 5226-5229
- 31) Donaldson JD, Grimes SM (1989) The inorganic chemistry of tin; ed: Harrison, P. G.: Chemistry of tin, Blackie, Glasgow, 118-144
- 32) 西田哲也 (1996) 酸化水の口腔内金属修復物に

- およぼす影響—in vitro における酸化水の還元挙動一. 日大歯学 70, 552-566
- 33) 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
- 34) 勝又徳昭, 田村豊彦, 岡野保徳, 吉井剛, 竹内正, 大塚吉兵衛, 野元成晃 (1980) 銀, 銅および歯科用銀合金の電気化学的挙動におよぼすハロゲンイオンの影響. 日大歯学 54, 439-444
- 35) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅智, 鈴木信雄 (1998) 歯科用合金の前処理と電位走査曲線. 日大歯研紀 26, 23-27
- 36) Katan T, Szipak S, Bennion DN (1974) Silver/silver chloride electrodes: surface morphology on charging and discharging. J Electrochem Soc 121, 757-764
- 37) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅智 (1998) 銀および歯科用合金の電位走査曲線. 日大歯研紀 26, 29-37
- 38) 鈴木喬 (1991) リン酸塩—ヒドロキシアパタイト (妹尾学, 阿部光雄, 鈴木喬編: イオン交換) 講談社, 東京. 141-151
- 39) Muehler JC, Day HG (1950) Effects of stannous fluoride, stannous chloride, and sodium fluoride on the incidence of dental lesions in rats fed caries-producing diet. J Am Dent Assoc 41, 528-535
- 40) Andres CL, Shaeffer JC, Windeler AS (1974) Comparison of antibacterial properties of stannous fluoride and sodium fluoride mouthwashes. J Dent Res 53, 457-460
- 41) Stookey GK, McDonald JL (1974) Further studies of the cariostatic properties of tin (II) and oat hulls in the rat. J Dent Res 53, 1398-1403
- 42) Svaton B, Attramadal A (1978) The effect of stannous fluoride on human plaque acidogenicity in situ (Stephan curve). Acta odontol scand 36, 211-218
- 43) Yost KG, Van Demarke PJ (1978) Growth inhibition of streptococcus mutans and leuconostoc mesenteroides by sodium fluoride and ionic tin. Appl Environ Microbiol 35, 920-924
- 44) Mayhew RR, Brown LR (1981) Comparative effect of SnF₂, NaF, and SnCl₂ on the growth of streptococcus mutans. J Dent Res 60, 1809-1814
- 45) Attramadal A, Svaton B (1984) In vivo antibacterial effect of tin on the oral microflora. Scand J Dent Res 92, 161-164
- 46) Rykke M, Ellingsen JE, Sonju T (1991) Chemical analysis and scanning electron microscopy of acquired pellicle formed in vivo on stannous fluoride treated enamel. Scand J Dent Res 99, 205-211
- 47) Bonesvoll P, Rolla G (1978) Retention of Sn after mouth rinses. Caries Res 12, 112
- 48) 金属表面技術協会編 (1976) 金属表面技術便覧; 改訂新版, 日刊工業新聞, 東京, 476-477
- 49) Horkons J (1983) A cyclic voltammetric study of Pd-Sn colloidal catalysis for electroless deposition. J Electrochem Soc 130, 311-317
- 50) Schlesinger M, Kisel J (1989) Effect of Sn (II)-based sensitizer adsorption in electroless deposition. J Electrochem Soc 136, 1658-1661
- 51) Koenonen MHO, Lavonius ET, Kivilahti JK (1995) SEM observations on stress corrosion cracking of commercially pure titanium in a topical fluoride solution. Dent Mater 11, 269-272
- 52) Toumelin-Chemla F, Fouelle F, Burdairon G (1996) Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. J Dent 24, 109-115
- 53) Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohata M (1999) Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. J Dent Res 78, 1568-1572
- 54) Proebster L, Lin W (1992) Effect of fluoride

- prophylactic agents on titanium surfaces. *Int J Oral Maxillofac Imp* 7, 390-394
- 55) 三村博史, 宮川行男 (1996) チタン鑄造体の電気化学的腐食挙動 第1報 表面研磨の程度および溶液の種類の影響. *歯科材料・器械* 15, 283-295
- 56) 小田豊, 河田英司, 吉成正雄, 長谷川晃嗣, 岡部徹 (1996) チタンおよびチタン合金の腐食に及ぼすフッ素イオン濃度の影響. *歯科材料・器械* 15, 317-322
- 57) Jovanovic SA (1996) *Diagnosis and treatment of peri-implant disease*; eds: Carranza, F. A.Jr. & Newman, M.G.: *Clinical periodontology*, 8th ed., W.B. Saunders Comp., Philadelphia. 706-716