

歯科用銀合金の酢酸塩, リン酸塩混合溶液中における電気化学的挙動

鈴木 信雄¹ 田中 昌一² 横瀬 勝美^{3,4} 野元 成晃³

Electrochemical behavior of dental silver alloys in acetate and phosphate solution

Nobuo Suzuki¹, Shoichi Tanaka², Katsumi Yokose^{3,4} and Shigemitsu Nomoto³

Abstract

Electrochemical reactions involved in the *in vitro* corrosion of dental silver alloys in acetate and phosphate solutions were investigated. Charge and discharge curves of the alloys in chloride-containing solutions of acetate and phosphate were obtained using the galvanostatic method. As a result, the anodic polarization potentials of these alloys were found to be very high and time-dependent, but were significantly reduced by the addition of chloride ions.

Key words: acetate, charging curve, corrosion, phosphate, silver alloy

緒 言

酢酸は食酢の主成分として知られ, 食品として最も身近な酸であり, 化学の分野では緩衝剤として広く用いられている。歯科用合金の腐食試験には乳酸が多用されるにもかかわらず, 酢酸¹⁻⁴⁾あるいは酢酸塩^{1,5)}を用いた検討は比較的少なく, 口腔内で問題となる pH 5 付近の緩衝剤として詳細な検討が必要な酸と考えられる。本報では酢酸塩と歯科用合金の腐食に抑制的に働くリン酸塩⁶⁻¹¹⁾の混合溶液中における歯科用銀合金について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%, 錫 20%, 亜鉛 15%) とを用い, 菊池の方法¹²⁾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

¹ 陸上自衛隊郡山駐屯地医務室

² 田中歯科医院

³ 日本大学歯学部化学教室

⁴ 日本大学歯学部総合歯学研究機関形態部門

〒 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 Medical Section of Koriyama, Ground Self Defense Force

² Tanaka Dental Clinic

³ Department of Chemistry, 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

る電位を V (SCE) と略記する。

2. 溶 液

基礎溶液として 20 mM 酢酸塩, 20 mM リン酸塩の混合溶液を用い, 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, 酢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。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。pH 7.0 の基礎溶液において Ag 極の陽分極電位は 0.4~0.6 V (SCE) であり, 0.2 V (SCE) 付近

にリン酸銀¹³⁻¹⁷⁾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が低下しリン酸銀の生成する電位に達せず, 塩化銀還元ステップが出現した。この還元ステップ長さから 100% の効率で塩化銀が生成することが明らかである。

pH 4.0 の基礎溶液において Ag 極の陽分極電位は pH 7.0 よりも高くなり, リン酸銀の還元ステップが短くなった。これは酸性でリン酸の解離度が低下するためである。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し, 塩化銀が

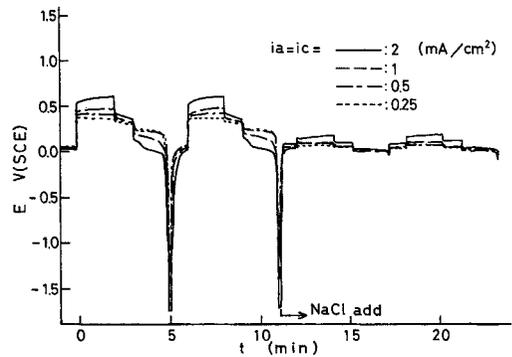


図 1 Ag 極の充放電曲線
溶液 : [20 mM Acetate + 20 mM Phosphate (pH 7.0)] + 40 mM NaCl

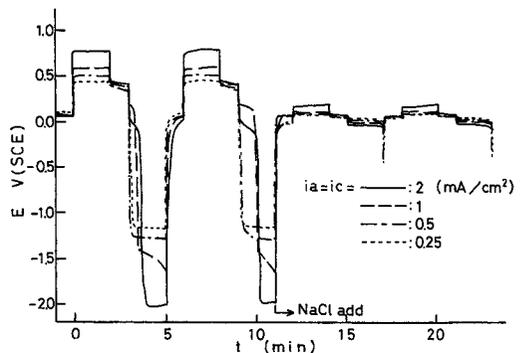


図 2 Ag 極の充放電曲線
溶液 : [20 mM Acetate + 20 mM Phosphate (pH 4.0)] + 40 mM NaCl

生成することは pH 7.0 の場合と同じであった。

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 極の陽分極電位は著しく高く 1.0 V (SCE) 以上になった。これはリン酸塩皮膜の生成によるものと考えられる。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し塩化銅の還元ステップが認められた。

pH 4.0 の基礎溶液においては、リン酸の解離が低下するため陽分極電位は pH 7.0 よりも低下し、塩化ナトリウム添加によって、明確な塩化銅還元ステップが認められた。

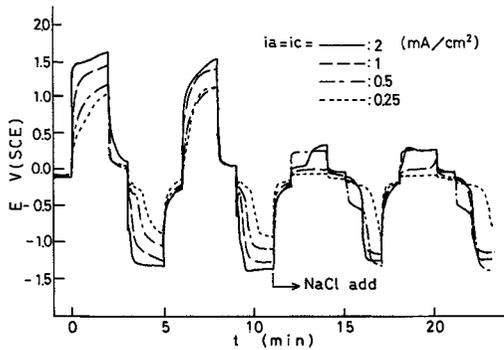


図 3 Cu 極の充放電曲線
溶液：[20 mM Acetate+20 mM Phosphate (pH 7.0)]+40 mM NaCl

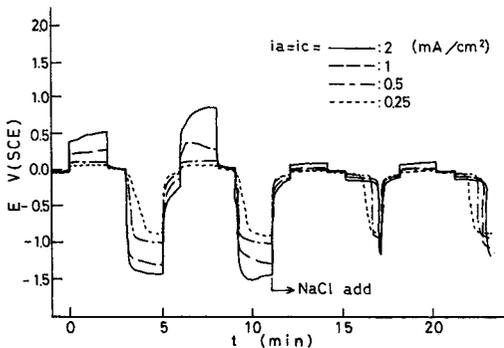


図 4 Cu 極の充放電曲線
溶液：[20 mM Acetate+20 mM Phosphate (pH 4.0)]+40 mM NaCl

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 1.8 V (SCE) 以上になった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は著しく低下し 0.0 V (SCE) 以下になった。

pH 4.0 の成績は pH 7.0 の成績に類似であった。

4. NS1 極

銅含有銀合金 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 0.5~0.7 V (SCE) であり、Ag 極 (図 1) と Cu 極 (図 3) の中間であった。し

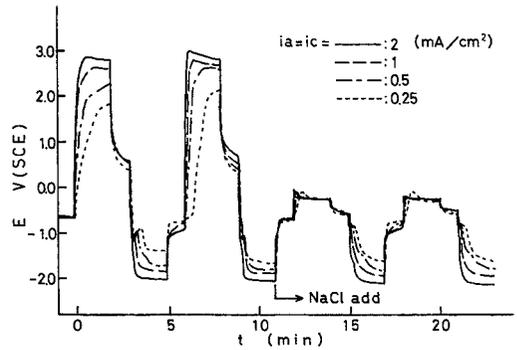


図 5 Sn 極の充放電曲線
溶液：[20 mM Acetate+20 mM Phosphate (pH 7.0)]+40 mM NaCl

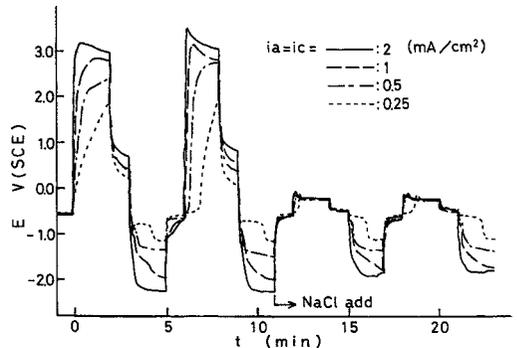


図 6 Sn 極の充放電曲線
溶液：[20 mM Acetate+20 mM Phosphate (pH 4.0)]+40 mM NaCl

かし、陽分極後の開路電位は Cu 極よりも高く Ag 極に類似であった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅の還元ステップが認められた。

pH 4.0 の基礎溶液において NS 1 極の初回の陽分極電位は pH 7.0 の場合よりも低くなったが、2 回目の陽分極電位は pH 7.0 と大差なかった。塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は低下し、塩化銅の還元ステップが明確になった。

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 極の陽分極電位は高く、陽分極回数によって異なった。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が¹⁸⁻²⁵⁾、本成績でもこの傾向が認められた。

塩化ナトリウム添加によって陽分極電位は著しく低下し、その陽分極波形は Sn 極(図 5)に類似であった。

pH 4.0 の基礎溶液において SIN 極の陽分極電位は pH 7.0 の場合よりも低くなり、陽分極回数による変化は大きくなかった。塩化ナトリ

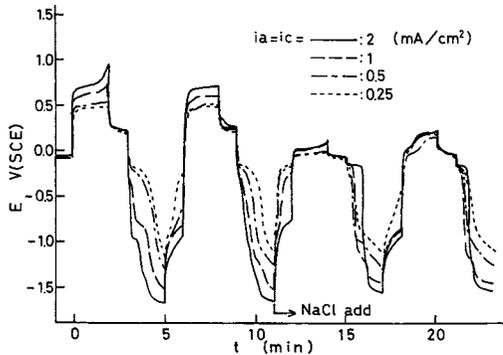


図 7 NS 1 極の充放電曲線
溶液 : [20 mM Acetate + 20 mM Phosphate (pH 7.0)] + 40 mM NaCl

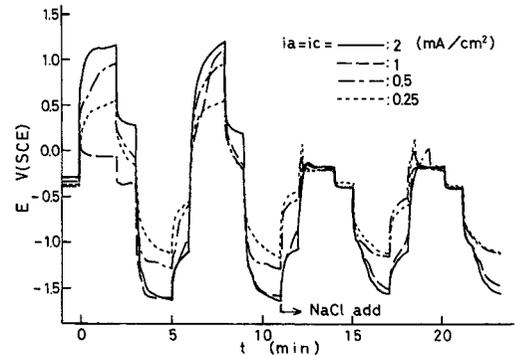


図 9 SIN 極の充放電曲線
溶液 : [20 mM Acetate + 20 mM Phosphate (pH 7.0)] + 40 mM NaCl

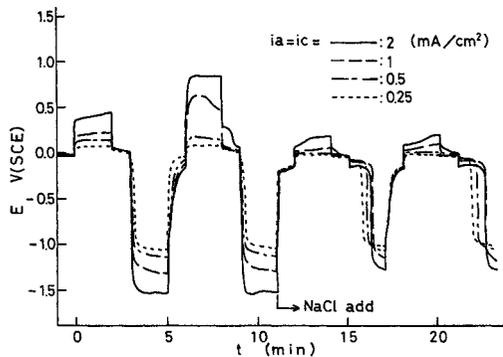


図 8 NS 1 極の充放電曲線
溶液 : [20 mM Acetate + 20 mM Phosphate (pH 4.0)] + 40 mM NaCl

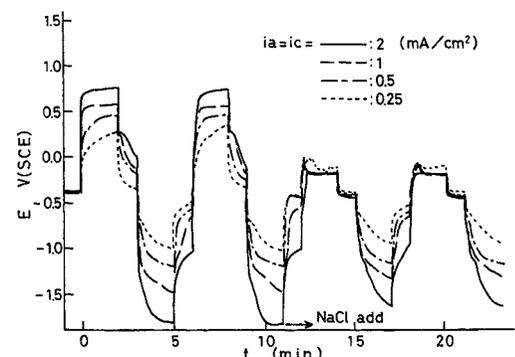


図 10 SIN 極の充放電曲線
溶液 : [20 mM Acetate + 20 mM Phosphate (pH 4.0)] + 40 mM NaCl

ウム添加による変化は pH 7.0 の場合と同じであった。

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 20 mM 酢酸塩と 20 mM リン酸塩の混合溶液、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。

銅含有合金、錫含有銀合金ともに基礎溶液中ではリン酸塩による抑制効果のために陽分極電位が高くなったが、塩化物イオンの添加によって陽分極電位は著しく低下した。

文 献

- 1) 佐藤甫幸, 岡田通, 福田豊, 大塚吉兵衛, 野元成晃, 宮木了 (1981) 各種有機化合物水溶液中における歯科用アマルガムの電位走査曲線. 日大歯学 55, 639-646
- 2) 野元成晃, 柴忠一, 宮木了, 中村節子, 勝又徳昭 (1981) 歯科用アマルガム電極の各種溶液中における開路電位. 日大歯紀 9, 30-36
- 3) 野元成晃, 乙部朱美, 佐々木高憲, 吉田英泉, 中村節子 (1986) 歯科用アマルガムの電気化学的挙動に及ぼす各種酸添加の影響. 日大歯学 60, 399-403
- 4) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 田中昌一, 鈴木信雄 (1986) 歯科用合金の各種溶液中に於ける開路電位. 日大歯紀 14, 45-56
- 5) 野元成晃, 湯浅智, 鈴木信雄, 神山明生 (2005) 歯科用アマルガムの酢酸塩溶液中における電位走査曲線. 日大歯紀 33, 29-35
- 6) 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—. 日大歯紀 19, 53-60
- 7) 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. 日大歯紀 19, 61-66
- 8) 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
- 9) 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—. 日大歯紀 22, 67-73
- 10) 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. 日大歯紀 24, 41-48
- 11) 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. 日大歯紀 25, 62-68
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 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
- 15) 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
- 16) 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
- 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
- 18) 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
- 19) 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

- 20) 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
- 21) 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
- 22) 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
- 23) 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. 日大歯紀 20, 59-65
- 24) 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
- 25) 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. 日大歯紀 24, 34-40