

歯科用銀合金のリン酸塩、塩化物、酒石酸塩混合溶液中における電気化学的挙動

神山 明生¹ 田中 昌一² 横瀬 勝美^{3,4} 野元 成晃³

Electrochemical behavior of dental silver alloys in phosphate, chloride and tartrate mixed solution

Akemi Nasuda-Kouyama¹, Shoichi Tanaka², Katsumi Yokose^{3,4} and Shigemitsu Nomoto³

Abstract

Electrochemical reactions involved in the in-vitro corrosion of dental silver alloys in phosphate, chloride and tartrate mixed solutions were investigated. Charge and discharge curves of the alloys in the mixed solutions were obtained using the galvanostatic method. Results indicate that the anodic polarization behavior of these alloys is determined by the copper or tin in the alloys and that tartrate increase dissolution of copper and inhibit dissolution of tin.

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

緒 言

唾液成分としてリン酸塩は歯の健康を維持する重要な成分であるが、歯科用金属の腐食試験液成分としてはその腐食に抑制的に働くことが知られ¹⁻⁷⁾。本測定ではリン酸塩と腐食を加速する塩化物イオンを含む溶液に、更に果汁あるいは清涼飲料等に含有される酒石酸塩を含む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. 9-49, 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⁸⁾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 ISO 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, 注水で研磨した。

¹ 日本大学歯学部物理学教室

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所機能形態部門

^{1,3,4} 〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13

(受理: 2011 年 9 月 30 日)

¹ Department of Physics, Nihon University School of Dentistry

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

^{1,3,4} 1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

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 40 mM 塩化ナトリウム, 15 mM リン酸塩および 5 mM 硫酸ナトリウムの混合溶液を用い, これに酒石酸塩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, リン酸塩溶液および酒石酸塩溶液は 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。酒石酸塩溶液の添加は, 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 0.25 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 0.1~0.2 V (SCE) であり, -0.1 V (SCE) 付近に塩化銀の還元ステップが認められた。塩化銀還元ステップの長さは電流密度の低下によって短くなり, 塩化銀生成とともに溶出することが示された。これらの成績は既報の結果⁹⁾に一致する。酒石酸塩を添加すると 2 mA/cm² の陽分極電位は陽分極時間の末期に上昇する傾向を

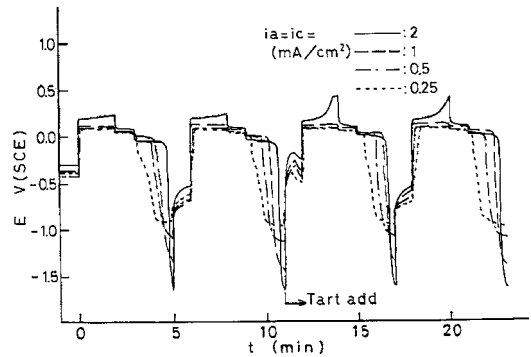


図 1 Ag 極の充放電曲線

溶液 : [15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 7.0)

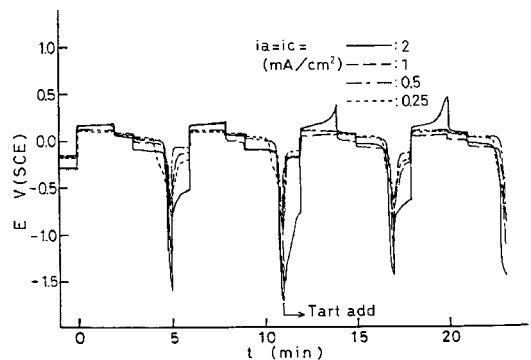


図 2 Ag 極の充放電曲線

溶液 : [15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 4.0)

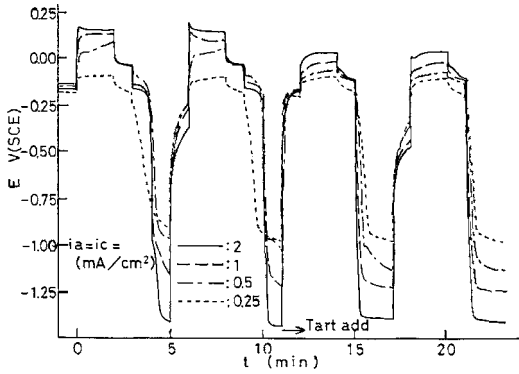


図3 Cu極の充放電曲線
 溶液：[15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 7.0)

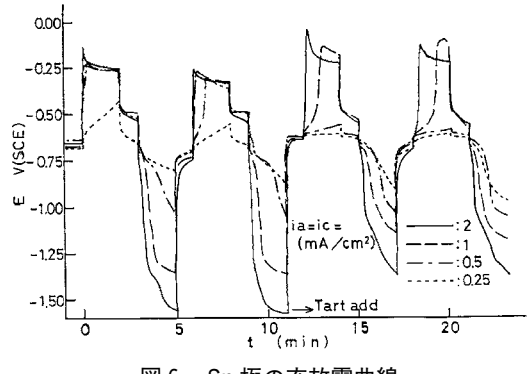


図6 Sn極の充放電曲線
 溶液：[15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 4.0)

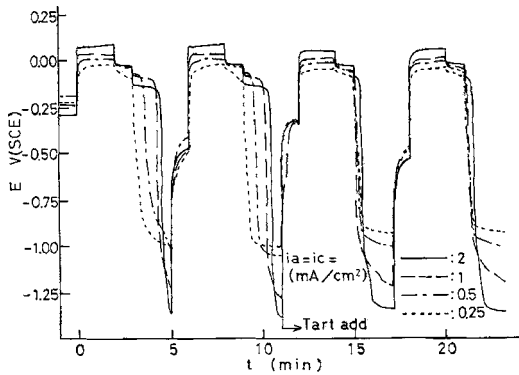


図4 Cu極の充放電曲線
 溶液：[15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 4.0)

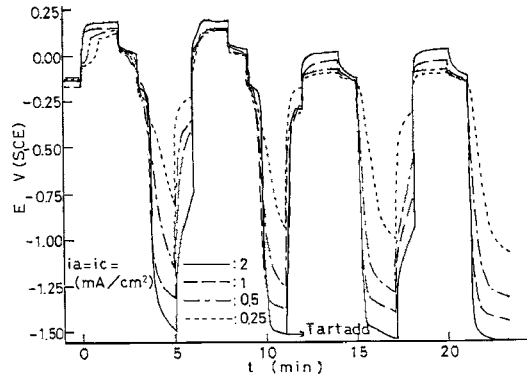


図7 NS 1極の充放電曲線
 溶液：[15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 7.0)

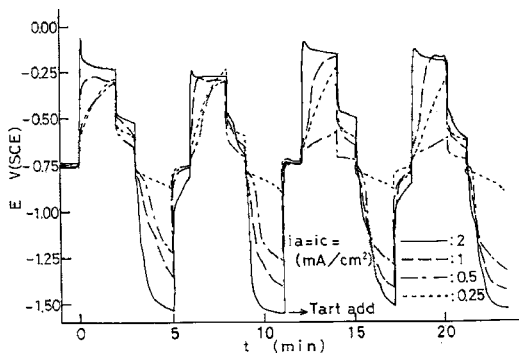


図5 Sn極の充放電曲線
 溶液：[15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 7.0)

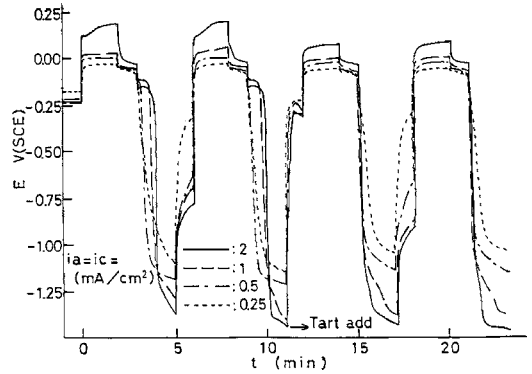


図8 NS 1極の充放電曲線
 溶液：[15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 4.0)

示し、酒石酸塩が塩化銀生成を不動態化させる傾向を示した。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 2) においては、塩化銀還元ステップ長さの電流密度依存性が殆どなく、これは酒石酸塩添加によっても変わらなかった。ただし、酒石酸塩が塩化銀生成を不動態化させる傾向は pH 4.0 の溶液においても同じであった。

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 0.25 mA/cm² で著しく低かったが、0.5 mA/cm² 以上では約 0.1~0.2 V (SCE) であった。0.25 mA/cm² では認められなかったが 0.5 mA/cm² 以上では塩化銅の還元ステップが認められた。酒石酸塩添加により陽分極電位が低下し、塩化銅還元ステップは殆ど無くなり、酒石酸塩が銅の溶出を促進することを示した。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 4) においては、陽分極電位が -0.1~0.1 V (SCE) 付近になり pH 7.0 よりも低下し、明確な塩化銅還元ステップが電流密度とともに長くなった。酒石酸塩添加によって陽分極電位が低下し、塩化銅還元ステップが殆ど消失した。

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 極の陽分極電位は電流密度依存性が大きく、0.5 mA/cm² 以下では定常値に達しなかった。酒石酸塩添加はその電流密度依存性を更に大きくした。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 6) において、陽分極電位は 0.5 mA/cm² 以上で電流密度依存性がほぼ消失した、酒石酸塩添加によって 0.5 mA/cm² 以下の陽分極電位の電流密度依存性は小さく、0.5 mA/cm² 以上の陽分極電位と異なる波形になった。

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。pH 7.0 の基礎溶液において NS 1 極の陽分極電位は約 0.2 V (SCE) であり、Cu 極 (図 3) に類似であり、塩化銅還元ステップは Cu 極よりも短いが認められた。酒石酸塩添加によって塩化銅還元ステップが殆ど消失するの Cu 極に類似であった。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 8) において NS 1 極の陽分極電位は 1 mA/cm² 以下で pH 7.0 の場合よりも低くなり、塩化銅還元ステップが長くなった。酒石酸塩添加によって陽分極電位が低下し、塩化銅還元ステップが消失する傾向は Cu 極に類似であった。

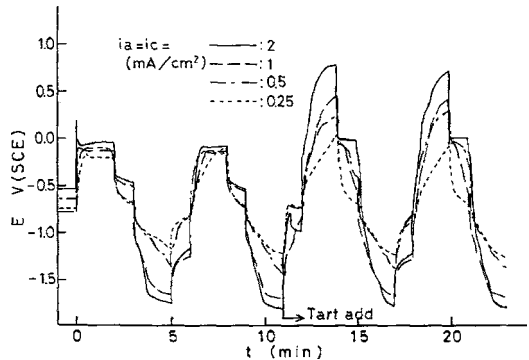


図 9 ISO 極の充放電曲線

溶液 : [15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 7.0)

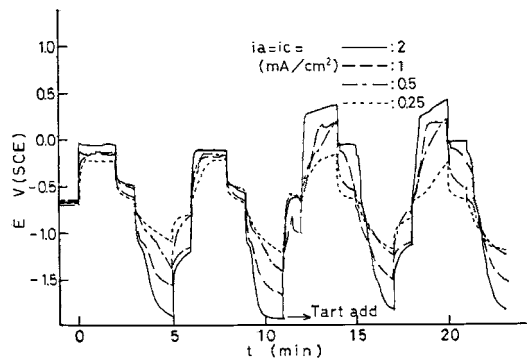


図 10 ISO 極の充放電曲線

溶液 : [15 mM Phosphate+40 mM NaCl+5 mM Na₂SO₄]+40 mM Tartrate (pH 4.0)

5. ISO 極

錫含有銀合金 ISO 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 ISO 極の陽分極電位は約 $-0.2 \sim -0.1$ V (SCE) であり, Sn 極よりも僅かに高かった。酒石酸塩添加によって陽分極電位が高くなり, 錫の溶出が抑制されることを示した。pH 4.0 の溶液における成績は pH 7.0 の成績に類似であり, pH の影響は認められなかった。

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 40 mM 塩化ナトリウム, 15 mM リン酸塩, 5 mM 硫酸ナトリウムの混合溶液, 添加溶液として 40 mM 酒石酸塩溶液を用い, 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酒石酸塩の影響を検討し, 以下の結論を得た。

銅含有合金および錫含有銀合金は各々合金中に含有される銅あるいは錫の電気化学的挙動をしめし, 酒石酸塩は銅の溶出を促進し, 錫の溶出を抑制した。

文 献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) 野元成晃, 湯浅智, 名取愛一郎, 横瀬勝美 (2003) 銀, 銅, 錫および歯科用銀合金のリン酸塩含有溶液中における電気化学的挙動. 日大歯研紀 31, 25-34
- 8) 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
- 9) 神山明生, 田中昌一, 横瀬勝美, 野元成晃 (2010) 歯科用銀合金のリン酸塩, 塩化物, 乳酸塩混合溶液中における電気化学的挙動. 日大歯研紀 38, 5-9