

歯科用銀合金のクエン酸塩, リン酸塩, 塩化物混合溶液中 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 citrate, phosphate and chloride mixed 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 citrate, phosphate, and chloride mixed solutions were investigated. Charge and discharge curves of the alloys in mixed solutions were obtained using the galvanostatic method. Results indicated that the anodic polarization behavior of these alloys is determined by the copper or tin in the alloys and that the addition of chloride ions to the solution results in cuprous chloride formation on copper containing alloys and tin dissolution of tin containing alloys.

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

緒 言

クエン酸およびリン酸の塩は口腔内に用いられる金属修復物に接する機会が多く、両塩ともに金属腐食を抑制する傾向がある¹⁻¹⁰⁾。一方、塩化物は唾液、生体液に含まれる主要成分であるが、金属修復物の腐食に対しては加速的に作用する¹¹⁻¹⁶⁾。本測定では歯科用銀合金についてクエン酸塩とリン酸塩を含む溶液を基礎溶液とし、塩化物の影響を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. k60086, 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¹⁷⁾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、注水で研磨した。対極として白金極 (HP-105, 東亜電波工業),

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: 2013 年 9 月 20 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 of Nihon University School of Dentistry
1-8-13 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8310, Japan

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 (mmol/L) クエン酸塩, 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 20 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-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。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 (図 1) において Ag 極の陽分極電位は 0.4~0.5 V (SCE) であり, クエン酸銀およびリン酸銀の還元ステップが認められた。塩化ナトリウムの添加によって塩化銀の生成により陽分極電位は 0.1 V (SCE) に低下したが, 2 mA/cm² ではその電位からの上昇を示した。1 mA/cm² 以下ではほぼ 100% の塩化銀還元が認められたが 2 mA/cm² では塩化銀生成量の低下

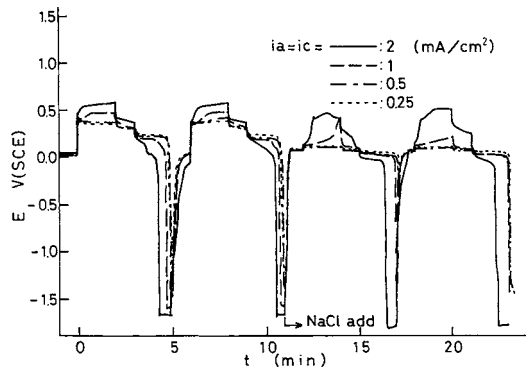


図 1 Ag 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate+20 mM phosphate (pH 7.0) +20 mM NaCl

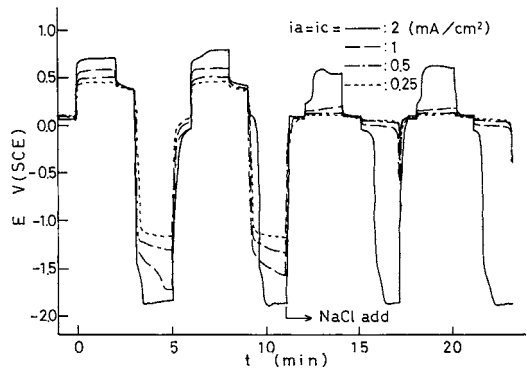


図 2 Ag 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate+20 mM phosphate (pH 4.0) +20 mM NaCl

があった。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 2) においては, 酸解離度の低下によりクエン酸銀およびリン酸銀の生成がなく, その還元波もなかった。塩化ナトリウムの添加によって塩化銀の生成により陽分極電位は 0.1 V (SCE) に低下したが, 2 mA/cm² では pH 7.0 の基礎溶液と同様にその電位からの飛躍を示した。

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 (図 3) において Cu 極の陽分極電位は約 -0.1 ~ 0.1 V (SCE) であった。塩化ナト

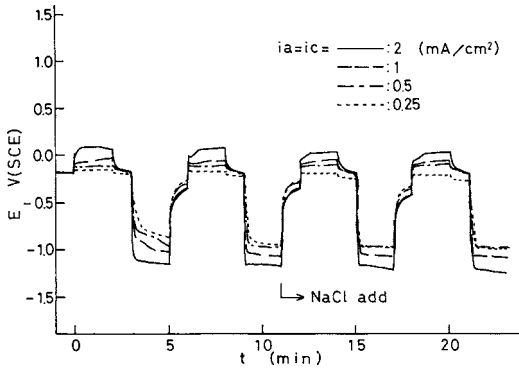


図 3 Cu 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate + 20 mM phosphate (pH 7.0) + 20 mM NaCl

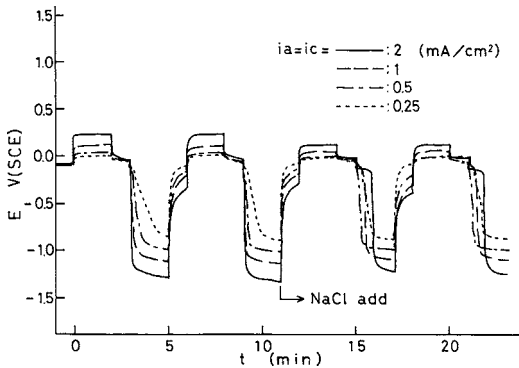


図 4 Cu 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate + 20 mM phosphate (pH 4.0) + 20 mM NaCl

リウムの添加によって陽分極電位が僅かに低下する傾向を示したが大きな影響ではなかった。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 4) においては, 陽分極電位が 0.0 ~ 0.2 V (SCE) 付近になり pH 7.0 よりも多少高かった。塩化ナトリウムの添加によって陽分極電位は僅かに低下し, 明確な塩化銅還元ステップが出現した。塩化銅還元ステップは電流密度とともに長くなった。

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 (図 5) において Sn 極の陽分極電位は電流密度依存性が大きく, 高電流密度では陽

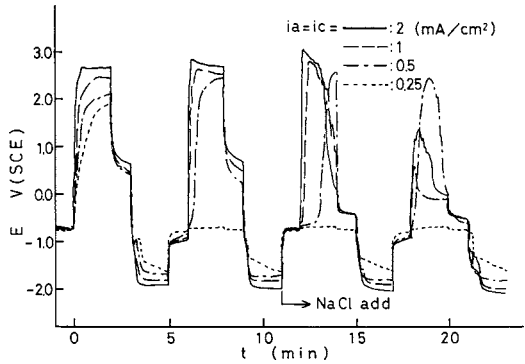


図 5 Sn 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate + 20 mM phosphate (pH 7.0) + 20 mM NaCl

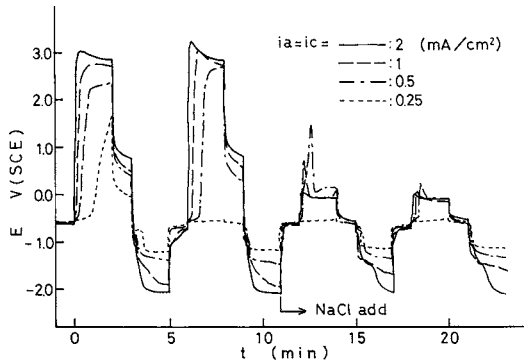


図 6 Sn 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate + 20 mM phosphate (pH 4.0) + 20 mM NaCl

分極電位が 2.0 V (SCE) 以上になった。塩化ナトリウムの添加によって陽分極電位は不動態化を示す時間が短くなった。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 6) においても、陽分極電位は pH 7.0 の場合と同様に著しく高かった。塩化ナトリウムの添加によって陽分極電位は極端に低下し、錫の溶出が容易になることを示した。

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 (図 7) において NS 1 極の陽分極電位は 0.0~0.2 V (SCE) であ

り、Cu 極 (図 3) に類似であった。塩化ナトリウムの添加によって陽分極電位は僅かに低下する傾向を示した。

pH 4.0 の基礎溶液 (図 8) において NS 1 極の陽分極電位は pH 7.0 の場合とほぼ同じであった。塩化ナトリウムの添加によって陽分極電位は僅かに低下し、微量ではあるが塩化銅の還元ステップが認められた。

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 (図 9) において SIN 極の陽分極電位は約 0.2~0.7 V (SCE) で

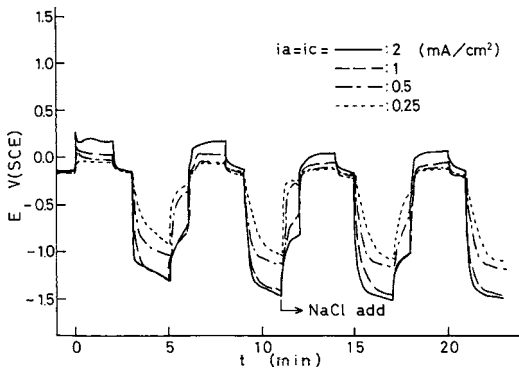


図 7 NS 1 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate+20 mM phosphate (pH 7.0) +20 mM NaCl

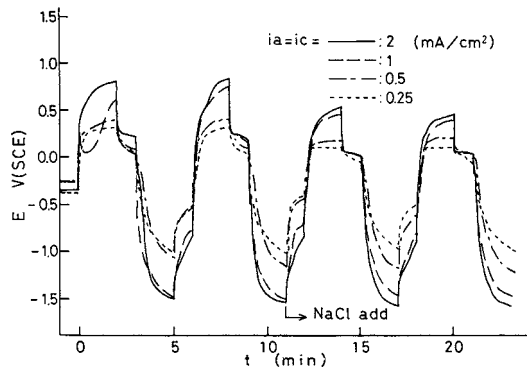


図 9 SIN 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate+20 mM phosphate (pH 7.0) +20 mM NaCl

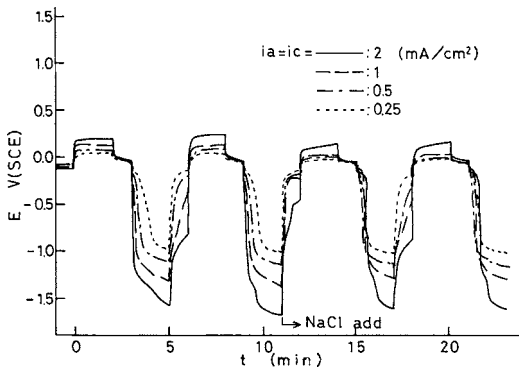


図 8 NS 1 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate+20 mM phosphate (pH 4.0) +20 mM NaCl

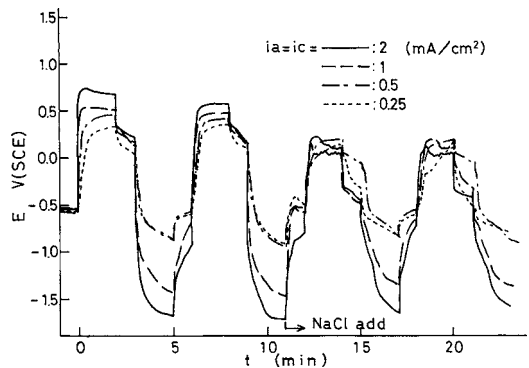


図 10 SIN 極の分極曲線

溶液 : 20 mM citrate+20 mM phosphate (pH 4.0) +20 mM NaCl

あり、銀を含有するため Sn 極よりも低かった。塩化ナトリウムの添加によって陽分極電位が低下し、錫の溶出が加速された。pH 4.0 の基礎溶液 (図 10) 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 20 mM クエン酸塩、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 20 mM になるように添加して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、以下の結論を得た。

基礎溶液中において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分極挙動を示した。塩化ナトリウムの添加によって銅含有合金は塩化銅が生成し、錫含有銀合金は錫の溶出が加速された。

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, 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) 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
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 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
- 10) 野元成晃, 湯浅智, 鈴木信雄, 横瀬勝美 (2004) 歯科用金銀パラジウム合金および歯科用金合金の充放電曲線. 日大歯研紀 32, 73-83
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 野元成晃, 田中昌一, 西山司, 中村真一郎, 矢嶋道男 (1986) 錫および歯科用アマルガムの陽分極充放電曲線. 日大歯学 60, 308-312
- 14) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 武田弘人 (1990) 歯科用銀合金の充放電曲線—還元電流の変化—. 日大歯研紀 18, 81-87
- 15) 野元成晃, 柴忠一, 横瀬勝美, 菊池道夫, 湯浅智 (1990) 歯科用銀合金の繰り返し充放電曲線. 日大歯研紀 18, 75-80
- 16) 野元成晃, 横瀬勝美, 湯浅智, 武田弘人 (1993) 歯科用銀合金の電気化学的挙動—塩化ナトリウム, リン酸塩混合溶液および溶存酸素還元挙動—. 日大歯研紀 21, 47-53
- 17) 菊池道夫 (1978) 歯科用金属の腐食傾向に関する

日本大学歯学部紀要 41, 7-12, 2013

る研究—生理食塩液中における電位走査曲線

一, 日大歯学 52, 1-10