

〔原著〕 松本歯学 16 : 172~186, 1990

key words : 腐食 - 歯科用合金 - 2元系銀合金 - 電気化学測定法 - サイクリックボルタンメトリ

電気化学測定法による歯科用合金の腐食試験 —その1 2元系銀合金の腐食試験—

洞沢功子, 高橋重雄

松本歯科大学 歯科理工学講座 (主任 高橋重雄 教授)

Corrosion Test of Dental Alloys by Electrochemical Measurement :
Part 1 Corrosion test of binary system alloys contained with silver

NORIKO HORASAWA and SHIGEO TAKAHASHI

Department of Dental Technology, Matsumoto Dental College

(Chief : Prof. S. Takahashi)

Summary

The electrochemical characteristics of binary alloys composed of silver and various amounts of copper, indium, tin, or palladium, were tested by cyclic voltametry in various kinds of solution. Four kinds of electrolytes were used: 1-mole perchloric acid solution, 1% lactic acid solution, 0.05% hydrochloric acid solution, and 1% saline solution.

The results are as follows.

- 1) The oxidation and reduction mechanisms of the metallic elements differed for each electrolyte.
- 2) The silver element of the specimen surface produced a film of silver chloride in the solutions containing chloride ions, and it strengthened with higher concentrations of these ions.
- 3) For silver-tin alloys, a film of SnO₂ formed in all electrolytes, preventing corrosion of the alloy itself.
- 4) Different phases of the alloys were readily discerned by cyclic voltametry.
- 5) Solid phases of the alloys were similar to pure silver in their electrochemical characteristics.
- 6) Palladium ions, which were not observed to be released from silverpalladium alloys in previous reports, were found in the 1% saline solution after cyclic voltametry.

本論文の要旨は、第13回日本歯科理工学会術講演会(平成元年4月1日)において発表した。また、この研究の一部は、昭和63年度文部省科学研究補助金、奨励研究(A)によるものである。(1990年7月10日受理)

結 言

歯科用合金の腐食は、生体材料として評価する上で重要な性質の1つである。現在市販されている合金の組成は、貴金属合金から、非貴金属合金にいたる広い範囲にわたっている。口腔内における歯科用合金の化学的安定性は、各種溶液に浸漬後、その溶解減量、および溶出元素の定量分析、あるいは変色、さらには電流密度の測定など様々な方法で評価されている。

歯科用合金の水溶液中での腐食は、電気化学的な現象であり、これらの腐食反応は単純電極反応であるアノード溶解反応と、カソード還元反応の組み合わさった複合電極反応として測定することができる。腐食試験のための電気化学的測定は、測定感度が高く、腐食速度の変動にも敏感に追従し、腐食反応機構についての知見を得る方法として一般に知られている¹⁻³⁾。電位または電流を制御するサイクリックボルタンメトリーは、酸化、還元条件の腐食性を制御することに対応しているので、腐食促進試験の条件を容易に設定することができる。

本報は、歯科用の二元系銀合金について、サイクリックボルタンメトリーを行ない、合金電極表面における酸化、還元両過程の電気化学反応特性を検討し、試験溶液中への合金元素の溶出量を定量分析した結果を発表する。

実 験 材 料

腐食試験に用いた試験片は、純銀と、銀に銅、インジウム、スズおよびパラジウムを添加（重量比、wt%）した二元系銀合金10種類である。合金は、銅8%—銀合金、銅28%—銀合金、インジウム10%—銀合金、インジウム22%—銀合金、スズ5%—銀合金、スズ15%—銀合金、スズ27%—銀合金、パラジウム12.5%—銀合金、パラジウム25%—銀合金を熔製した。これらの合金は、それぞれ固溶体合金、共晶合金、包晶合金、および金属間化合物を構成するように熱処理を行なった。

実 験 方 法

1. 試験片の調製

試験片は、直径3.3 mm、高さ5 mmの円柱状に casting し、熱処理後、一端にリード線を接合し、エポキシ樹脂に包埋した。腐食測定は、断面部分を電極面とし、電極面の研磨は、自動研磨機により、#240エメリー紙からアルミナ研磨液の0.05 μ mまで研磨を行ない、鏡面状に仕上げた。各試験片は研磨後、超音波洗浄器にて蒸留水中で水洗した。試験片表面はアセトンで脱脂、乾燥後、作用電極(WE)として実験に供した。

2. サイクリックボルタンメトリー

図1に実験に用いた電極系を示す。対極(CE)に白金電極、参照電極(RE)に自作のダブルジヤ

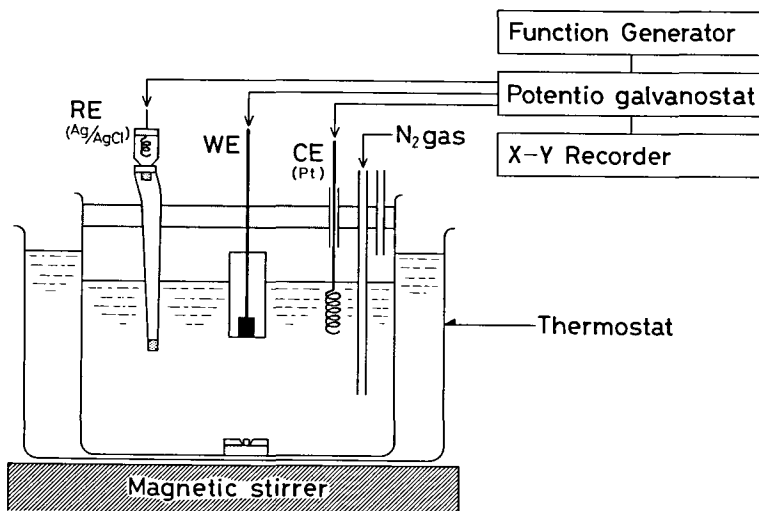


図1：測定装置

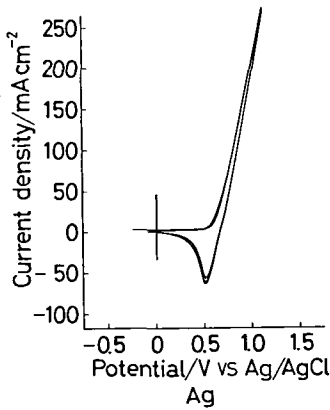


図2：1モル過塩素酸溶液中におけるAgのサイクリックボルタモグラム

ンクシオン型 Ag/AgCl 電極を用いた。参照電極の塩橋は、測定に際し塩化物イオンの影響をなくすため、飽和過塩素酸ナトリウム溶液とした。試験溶液は、合金の酸溶液中での基本的挙動を検討するために、1モル過塩素酸溶液を用いた。腐食試験溶液は、従来、歯科用合金の腐食試験に使用している1%乳酸溶液、0.05%塩酸溶液、1%塩化ナトリウム溶液の3種類を用いた。測定溶液は70 ml とし、37°Cの恒温水槽中で測定を行なった。電流変化は、HA-501ポテンシヨガルバナスタット、HB-104ファンクションジェネレータ(北斗電工社製)にて測定し、TYPE3086X-Yレコーダ(横河北辰電機製)でサイクリックボルタモグラムを記録した。電位走査は0 V から開始し、アノード走査、続いてカソード走査を行い、0 V で終了し

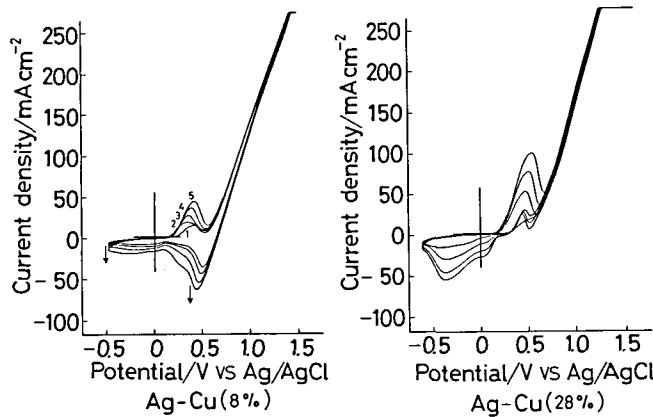


図3：1モル過塩素酸溶液中におけるAg-Cuのサイクリックボルタモグラム

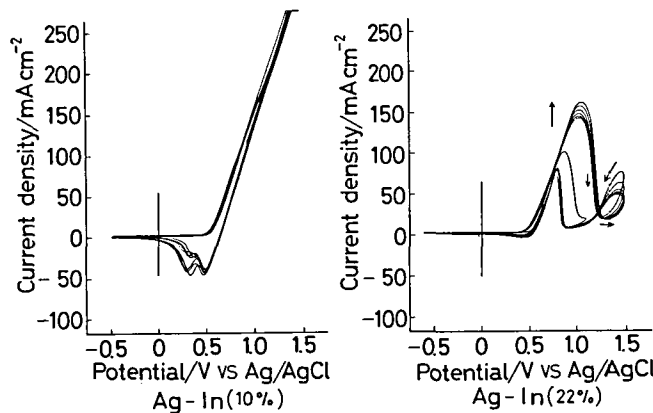


図4：1モル過塩素酸溶液中におけるAg-Inのサイクリックボルタモグラム

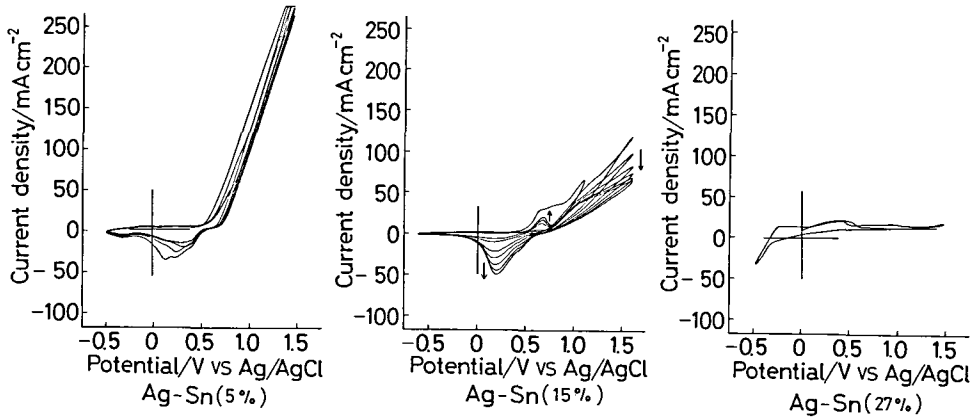


図5：1モル過塩素酸溶液中におけるAg-Snのサイクリックボルタモグラム

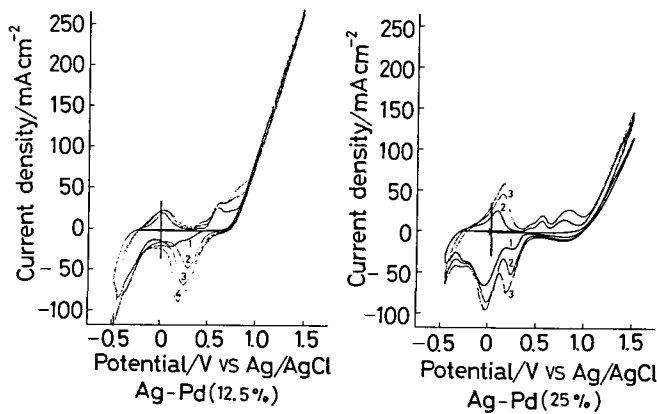


図6：1モル過塩素酸溶液中におけるAg-Pdのサイクリックボルタモグラム

た。電位の走査範囲、走査速度は溶液ごとに電流変化の記録が可能な範囲に調節した。

3. サイクリックボルタンメトリ後の溶液分析

サイクリックボルタンメトリ後の試験溶液は、試験合金からの溶出元素を、高周波誘導結合型プラズマ発光分析装置 ICPV-1012 (島津製作所製) にて定量分析した^{4,5)}。

結 果

1. 1モル過塩素酸溶液中での挙動

図2～6は、1モル過塩素酸溶液中でのサイクリックボルタモグラムである。測定は、走査速度 $3 \times 10^2 \text{ mV/sec}$ 、 25°C で行なった。図2は、銀のサイクリックボルタモグラムである。アノード走査で、 $+0.6\text{V}$ 付近から急激に電流密度は上昇した。これは、電極表面からの銀の溶出を示すものであ

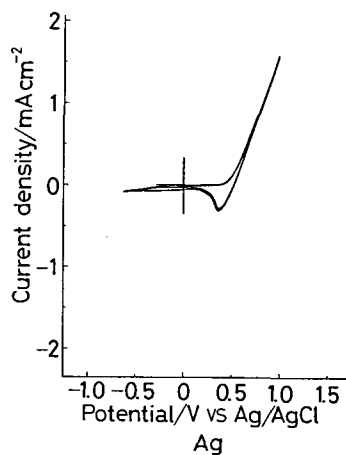


図7：1%乳酸溶液中におけるAgのサイクリックボルタモグラム

る。カソード走査では、+0.5 V 付近に銀の還元ピークが認められた。

図3は銀-銅合金の結果である。サイクリックボルタモグラムに付記した矢印は、電位走査の方向による電流密度の変化を示し、数字はサイクリックの回数を示している。銅8%—銀合金は、アノード走査で+0.4V付近に銅の酸化ピークが、また+0.6V付近には、銀の溶出波が認められた。カソード走査において本来ならば、銀の還元ピークが認められる+0.4V付近で逆に、酸化波が認められた。また、0 V 付近と-0.4V付近には、銅の還元ピークがみられた。

図4は、銀-インジウム合金の結果である。インジウム10%—銀合金は、純銀の挙動と類似している。インジウム22%—銀合金は、アノード走査で銀の溶出による電流密度の上昇があり、+1.0Vより正の電位ではこれが押さえられた。

図5は、銀-スズ合金の結果である。スズ5%—銀合金は、銀の溶出を示す電流密度の急激な上昇があった。スズ15%—銀合金は、銀の溶出が押さえられた。スズ27%—銀合金では、酸化波も、還元波も認められなかった。

図6は、銀-パラジウム合金の結果である。パラジウム12.5%—銀合金と、パラジウム25%—銀

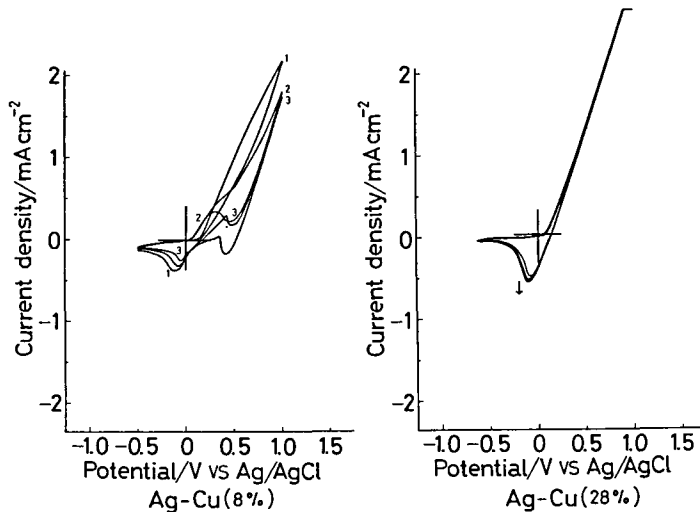


図8：1%乳酸溶液中におけるAg-Cuのサイクリックボルタモグラム

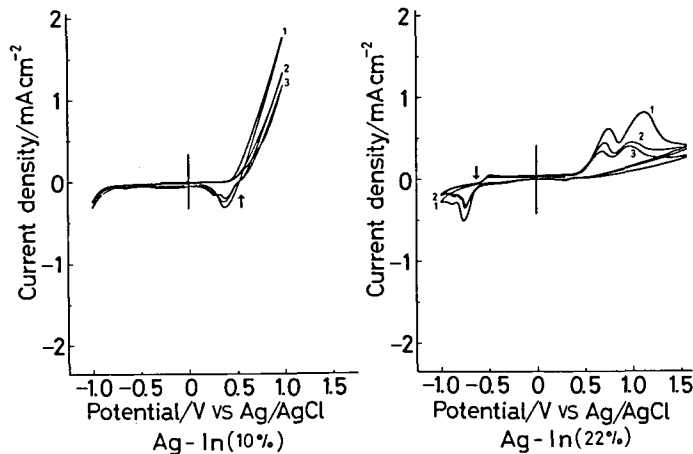


図9：1%乳酸溶液中におけるAg-Inのサイクリックボルタモグラム

合金は、どちらも銀の溶出が押さえられた。パラジウム25%含有合金は、サイクリック3回目に初めて酸化、還元波が認められた。

2. 1%乳酸溶液中での挙動

図7~11は、1%乳酸溶液中でのサイクリックボルタモグラムである。走査速度は50 mV/sec, 37°Cで測定を行なった。図7は銀の結果である。アノード走査においては、1モル過塩素酸溶液中での結果と同様に、+0.6V付近で銀の溶出による急激な電流密度の上昇があった。カソード走査では、+0.5V付近で銀の還元ピークが示された。

図8は、銀-銅合金の結果である。銅8%-銀

合金は、アノード走査で銀と銅両方の溶出が認められた。カソード走査で、-0.1V付近に銅の還元波が認められた。銅28%-銀合金では、アノード走査で銅のみ溶出が認められ、カソード走査で銅の還元ピークが示された。

図9は、銀-インジウム合金の結果である。インジウム10%-銀合金は、アノード走査で銀の溶出とインジウムの溶出があった。インジウム22%-銀合金では、銀の溶出は認められなかった。

図10は、銀-スズ合金の結果である。スズ5%-銀合金は、純銀の挙動と類似していた。スズ15%-銀合金のサイクリックボルタモグラム

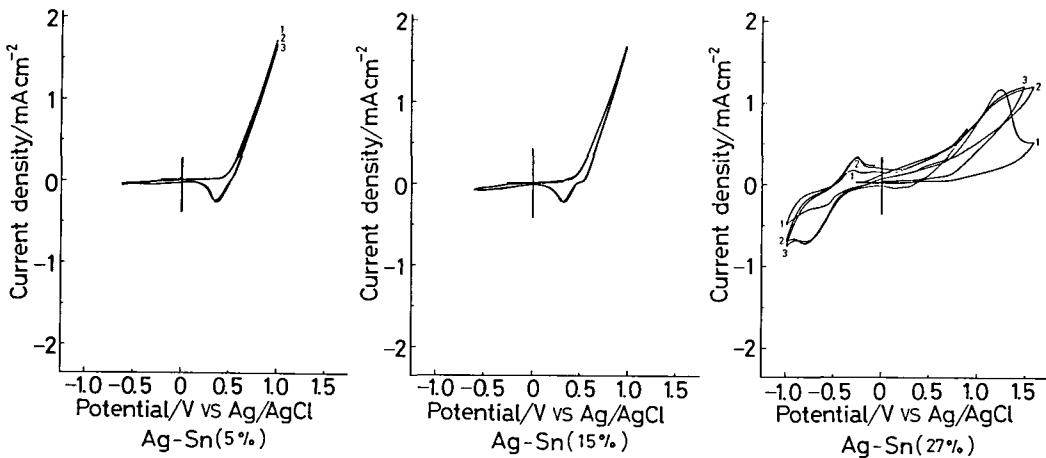


図10：1%乳酸溶液中におけるAg-Snのサイクリックボルタモグラム

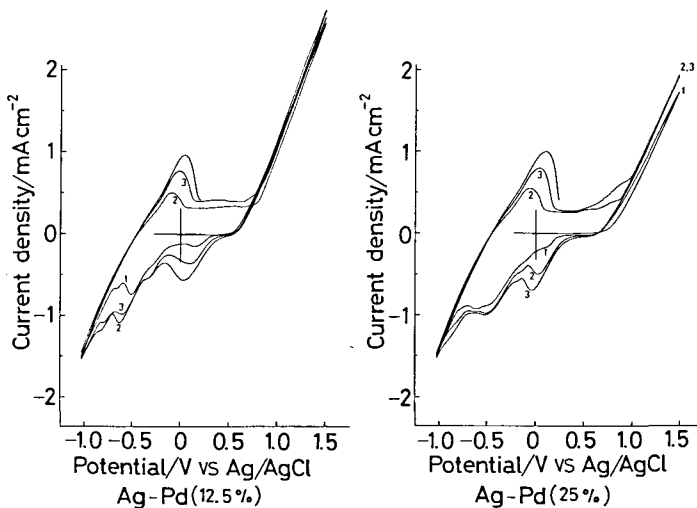


図11：1%乳酸溶液中におけるAg-Pdのサイクリックボルタモグラム

は、カソード走査の還元ピークがスズ5%一銀合金よりも0.1V負側に移っている。スズ27%一銀合金では、アノード走査でスズの溶出が認められた。

図11は銀-パラジウム合金の結果である。パラジウム12.5%一銀合金とパラジウム25%一銀合金は、類似のサイクリックボルタモグラムの示した。どちらも、アノード走査において銀の溶出が認められた。

3. 0.05%塩酸溶液中での挙動

図12~16は、0.05%塩酸溶液中でのサイクリッ

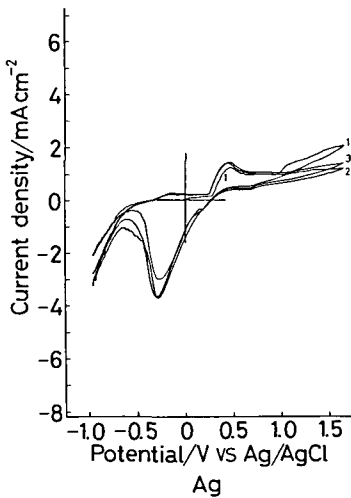


図12：0.05%塩酸溶液中におけるAgのサイクリックボルタモグラム

クボルタモグラムである。測定は、走査速度50 mV/sec, 37°Cで行なった。図12は、純銀のサイクリックボルタモグラムである。アノード走査で+0.4V付近に、塩化銀の皮膜生成ピークがみられた。しかしそのピークは、電流密度の急激な減少を示さなかった。

図13は、銀-銅合金の結果である。銅8%一銀合金は、第一回目の走査で銅の溶出があり、その後の走査で順次、塩化銀の皮膜生成ピークが示された。銅28%一銀合金は、銅のみの溶出が認められた。

図14は銀-インジウム合金の結果である。インジウム10%一銀合金は、塩化銀の皮膜生成ピークがあり、-0.4V付近にも小さな酸化ピークがみられた。インジウム22%一銀合金では、第一回目の走査でインジウムの溶出があり、その後の走査で塩化銀の皮膜生成ピークがみられた。

図15は銀-スズ合金の結果である。スズ5%一銀合金は、純銀と類似の挙動を示した。スズ15%一銀合金は、塩化銀の皮膜生成ピークの電位より正の電位で電流密度が走査回数の増加に従って、大きくなった。スズ27%一銀合金では、第一回目の走査でスズの溶出と、還元ピークが示された。その後の走査ではスズの溶出に加え、銀の溶出も認められた。カソード走査は、銀とスズ両方の還元ピークがみられた。

図16は、銀-パラジウム合金の結果である。パラジウム12.5%一銀合金とパラジウム25%一銀合

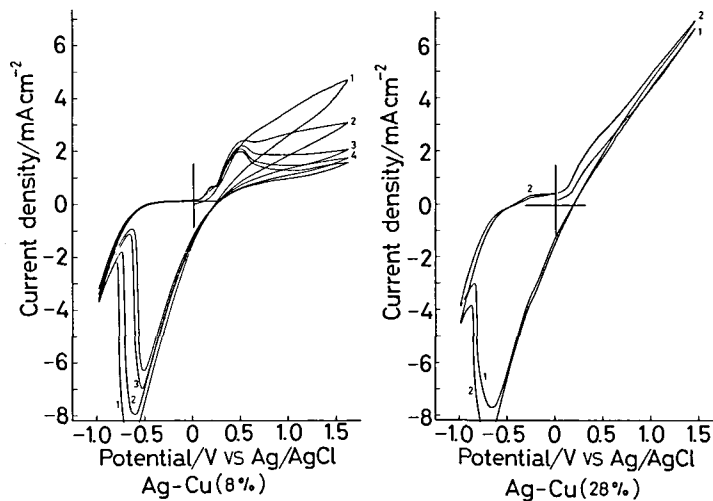


図13：0.05%塩酸溶液中におけるAg-Cuのサイクリックボルタモグラム

金は、類似のサイクリックボルタモグラムを示した。しかしパラジウム12.5%—銀合金の方が、酸化還元波の電流密度が大きかった。

4. 1%塩化ナトリウム溶液中での挙動

図17—21は、1%塩化ナトリウム溶液中でのサイクリックボルタモグラムである。走査速度は50 mV/sec, 37°Cで測定を行なった。図17は、純銀の結果である。アノード走査で、塩化銀の皮膜生成ピークがみられた。

図18は、銀—銅合金の結果である。銅8%—銀合金は、第一回目の走査で銅の溶出があり、その

後の走査で塩化銀の皮膜が形成された。銅28%—銀合金は、第一回目の走査で、銅の溶出が認められた。2回目以後の走査でも、銅溶出の影響で、塩化銀の皮膜生成ピークが不明確となった。それより正の電位では電流密度が、純銀よりも大きかった。

図19は、銀—インジウム合金の結果である。インジウム10%—銀合金は、第一回目の走査で、塩化銀の皮膜生成ピークは認められず、カソード走査において+1.3V付近に酸化ピークが認められた。2回目以後の走査では、塩化銀の皮膜生成の

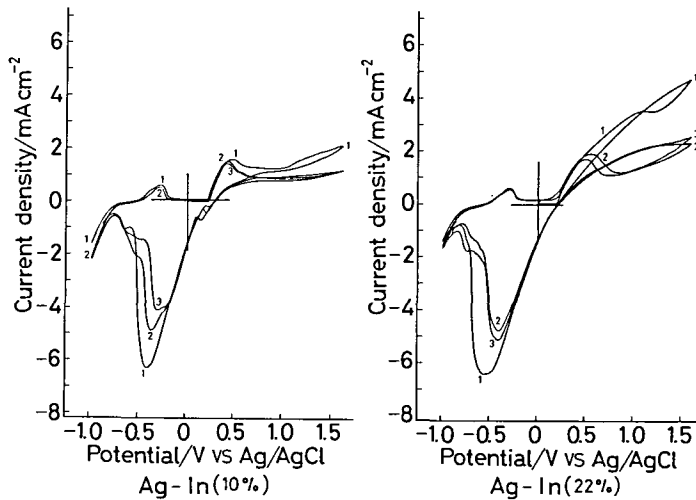


図14：0.05%塩酸溶液中におけるAg-Inのサイクリックボルタモグラム

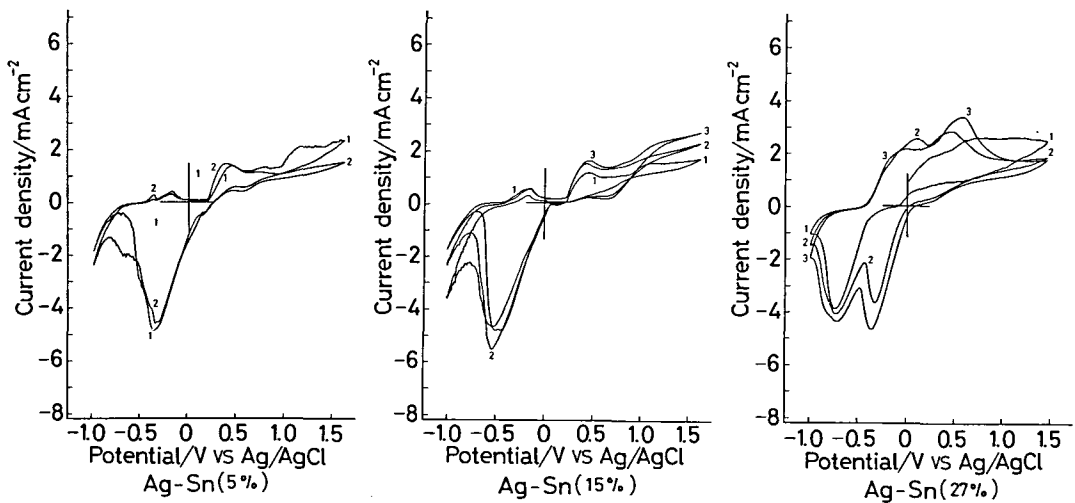


図15：0.05%塩酸溶液中におけるAg-Snのサイクリックボルタモグラム

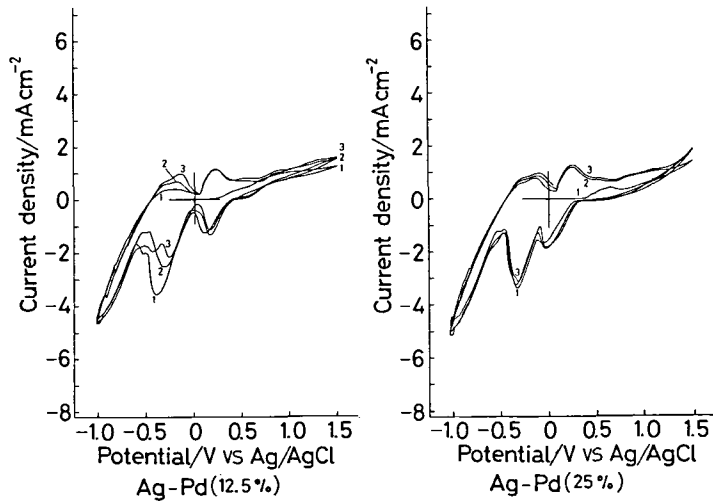


図16：0.05%塩酸溶液中におけるAg-Pdのサイクリックボルタモグラム

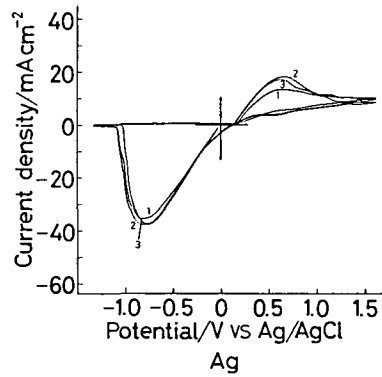


図17：1%塩化ナトリウム溶液中におけるAgのサイクリックボルタモグラム

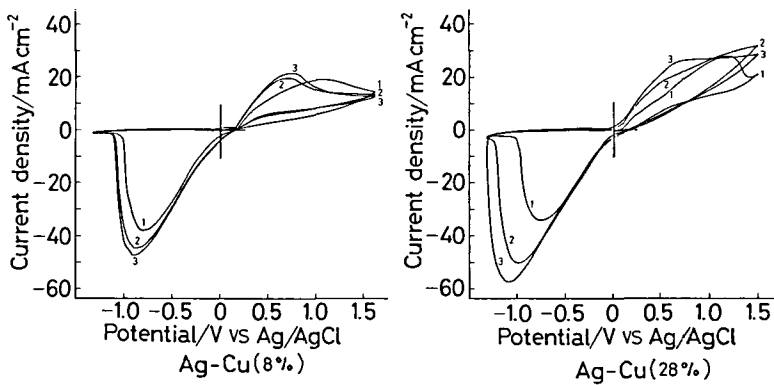


図18：1%塩化ナトリウム溶液中におけるAg-Cuのサイクリックボルタモグラム

ピークが示された。インジウム22%—銀合金は、第一回目の走査でインジウムの溶出があり、その後の走査で塩化銀の皮膜生成ピークが示された。

図20は、銀—スズ合金の結果である。スズ5%—銀合金、スズ15%—銀合金、スズ27%—銀

合金における酸化ピークと、還元ピークの電位は等しく、いずれの合金にも塩化銀の皮膜生成ピークが認められた。しかし、スズ含有量が多くなるに従って、酸化還元ピークの電流密度は小さくなった。

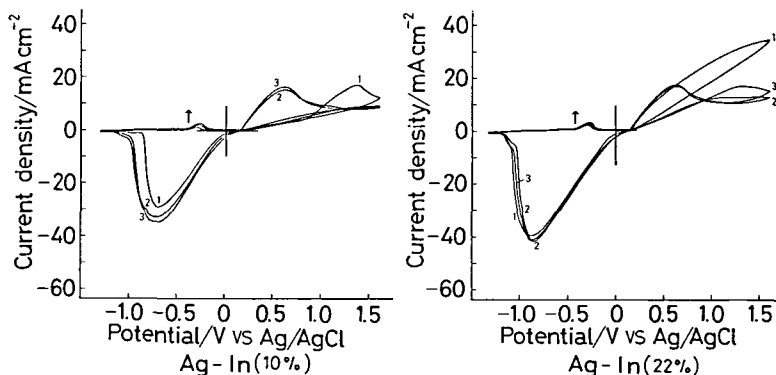


図19：1%塩化ナトリウム溶液中におけるAg-Inのサイクリックボルタモグラム

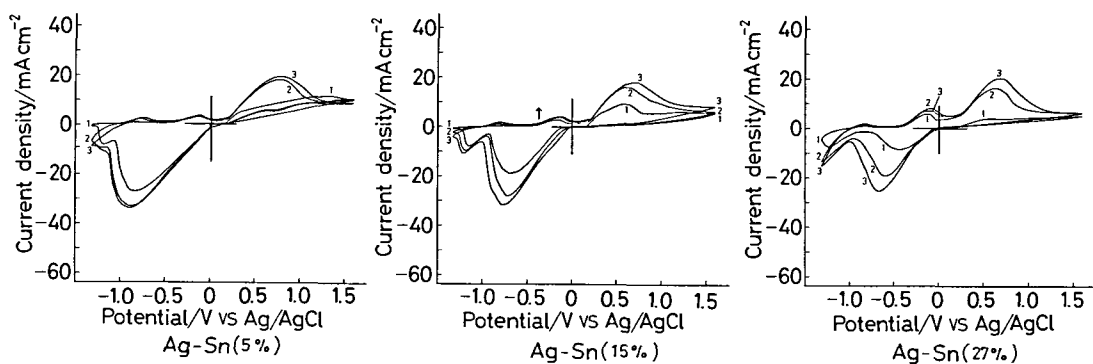


図20：1%塩化ナトリウム溶液中におけるAg-Snのサイクリックボルタモグラム

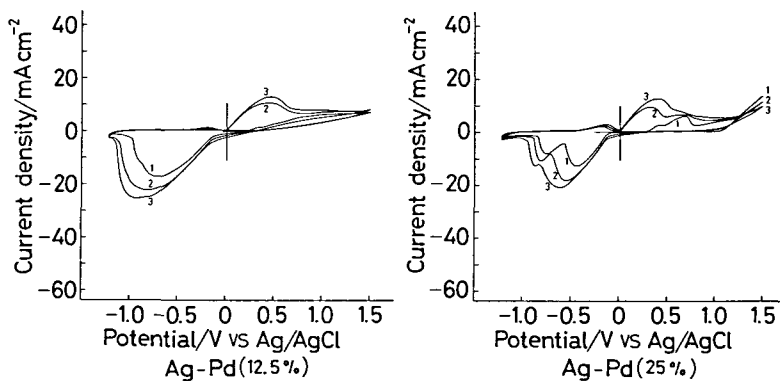


図21：1%塩化ナトリウム溶液中におけるAg-Pdのサイクリックボルタモグラム

図21は銀-パラジウム合金の結果である。パラジウム12.5%-銀合金とパラジウム25%-銀合金は類似のサイクリックボルタモグラムを示した。しかし、パラジウム25%-銀合金の方が、酸化還元ピークの電流密度は小さかった。

サイクリックボルタモグラムの再現性は、4種類の試験溶液において良好であった。

5. 測定後の溶液分析

サイクリックボルタメトリ終了後の溶液は、ICPを用いて定量分析した。その結果を、表1~4に示す。1モル過塩素酸溶液中の銀-銅合金は、銅含有量が多い程銅の溶出量も多かった。インジウム10%-銀合金は、インジウム、銀ともにインジウム22%-銀合金に比べ多く溶出した。インジウム22%-銀合金は、銀の溶出量が純銀に比べ、極端に少ない結果であった。銀-スズ合金は、スズ含有量が多くなるに従って、スズの溶出量も多くなった。パラジウム12.5%-銀合金で、パラジウムの溶出が認められた。

1%乳酸溶液中で銅8%-銀合金において、銀

の溶出は認められなかった。銅28%-銀合金では、銅のみ溶出があった。銀-インジウム合金ではインジウムの溶出は認められなかった。銀-スズ合金の中で、スズ15%-銀合金から銀の溶出が、最も少ない結果となった。またスズの溶出は、スズ27%-銀合金のみで認められた。銀-パラジウム合金では、パラジウムの溶出は認められなかった。

0.05%塩酸溶液中の銀-銅合金は、銅のみ溶出が認められ、銅含有量が多い程その溶出量も多くなった。インジウム22%-銀合金は、インジウム10%-銀合金に比較してインジウムの溶出量が多かった。スズ5%-銀、スズ15%-銀合金では、銀のみ溶出が認められた。しかしその溶出量は、純銀の溶出量の半分以下であった。スズ27%-銀合金は、スズのみ溶出が認められた。銀-パラジウム合金では、パラジウムの溶出が認められなかった。

1%塩化ナトリウム溶液中では、10種類の銀合金から銀の溶出は認められず、添加元素のみ溶出が確認された。銀-銅合金は、銅含有量が多い程、

表1：1モル過塩素酸溶液中への溶出元素量
($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	Cu	In	Sn	Pd	Ag
Ag	—	—	—	—	14872
Ag-Cu (8%)	376	—	—	—	12676
Ag-Cu (28%)	1636	—	—	—	4608
Ag-In (10%)	—	1088	—	—	9924
Ag-In (22%)	—	248	—	—	532
Ag-Sn (5%)	—	—	40	—	10276
Ag-Sn (15%)	—	—	160	—	604
Ag-Sn (27%)	—	—	5552	—	92
Ag-Pd(12.5%)	—	—	—	79	2711
Ag-Pd (25%)	—	—	—	0	524

表2：1%乳酸溶液中への溶出元素量
($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	Cu	In	Sn	Pd	Ag
Ag	—	—	—	—	172
Ag-Cu (8%)	0	—	—	—	48
Ag-Cu (28%)	156	—	—	—	0
Ag-In (10%)	—	0	—	—	104
Ag-In (22%)	—	0	—	—	88
Ag-Sn (5%)	—	—	0	—	116
Ag-Sn (15%)	—	—	0	—	60
Ag-Sn (27%)	—	—	252	—	192
Ag-Pd(12.5%)	—	—	—	0	165
Ag-Pd (25%)	—	—	—	0	74

表3：0.05%塩酸溶液中への溶出元素量
($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	Cu	In	Sn	Pd	Ag
Ag	—	—	—	—	116
Ag-Cu (8%)	92	—	—	—	0
Ag-Cu (28%)	292	—	—	—	0
Ag-In (10%)	—	44	—	—	40
Ag-In (22%)	—	116	—	—	0
Ag-Sn (5%)	—	—	0	—	44
Ag-Sn (15%)	—	—	0	—	36
Ag-Sn (27%)	—	—	96	—	0
Ag-Pd(12.5%)	—	—	—	0	11
Ag-Pd (25%)	—	—	—	0	10

表4：1%塩化ナトリウム溶液中への溶出元素量
($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

	Cu	In	Sn	Pd	Ag
Ag	—	—	—	—	0
Ag-Cu (8%)	344	—	—	—	0
Ag-Cu (28%)	500	—	—	—	0
Ag-In (10%)	—	148	—	—	0
Ag-In (22%)	—	388	—	—	0
Ag-Sn (5%)	—	—	48	—	0
Ag-Sn (15%)	—	—	816	—	0
Ag-Sn (27%)	—	—	5964	—	0
Ag-Pd(12.5%)	—	—	—	31	0
Ag-Pd (25%)	—	—	—	3	0

溶出量も多かった。インジウム22%—銀合金は、インジウム10%—銀合金に比較して溶出量が多かった。銀—スズ合金は、スズ含有量が多くなるに従って溶出量も多くなった。銀—パラジウム合金は、1%塩化ナトリウム溶液中にパラジウムの溶出が認められた。

考 察

サイクリックボルタンメトリは、得られる情報が多く、理論的検討が行なえるため、電気化学特性を調べることができる主要な方法の一つである。⁶⁻⁸⁾時間に比例して電位を変化させ、そのとき流れる電流を、電位—電流曲線(ボルタモグラム)として記録する方法をボルタンメトリといい、繰り返し走査するサイクリックボルタンメトリは電極と電解質の反応を明らかにすることができる。電気活性(電氣的酸化または還元反応を行なう性質)物質は、それぞれ特有のボルタモグラムを示す。電位—電流曲線によって囲まれた面積は、電気量に相当し、反応量と比例関係にある^{9,10)}。

1. 電解質の影響について

電気化学的に、固体電極を用い金属イオンの挙動を検討するにあたり、従来1モル過塩素酸溶液か1モル硫酸溶液が用いられている¹¹⁾。ところが純銀は、1モル硫酸溶液中において図22のように、アノード走査で AgSO_4 の不動態皮膜を形成し、カソード走査で AgSO_4 が還元されるという挙

動を示した。

そこで本報は、1モル過塩素酸溶液を用いて試料合金の基本的挙動を検討した。純銀はアノード走査で激しく溶出した。しかし、還元反応における電気量は、酸化におけるそれよりもかなり少なかった。つまり、溶出したAgイオンのわずかが、還元されただけであることになる。

1%乳酸溶液中でも純銀は、1モル過塩素酸溶液中と同様の挙動を示したが、電流密度は、1モル過塩素酸溶液中の1/100になっている。

0.05%塩素溶液と1%乳酸溶液は、pHが2.60と2.30と近い値である。しかし、0.05%塩酸溶液中には塩化物イオンが存在する。このため、サイクリックボルタンメトリにおいて銀合金は、1%乳酸溶液中とは異なった挙動を示した。純銀は、アノード走査において塩化銀の皮膜生成ピークを示し、一種の不動態化現象が認められた。しかし、図22の1モル硫酸溶液中のような、完全な不動態皮膜ではなかった。これは、塩化銀が導電性であり、拡散により皮膜の一部が破壊され銀の溶出が生じたためと考えられる。

1%塩化ナトリウム溶液は、0.05%塩酸溶液と同様に、塩化物イオンが溶液中に存在するが、pHは5.49であり、塩化物イオンの量も1%塩化ナトリウム溶液の方が多い^{12,13)}。これは、0.05%塩酸溶液中と異なった挙動を示した原因と考えられる。純銀は、サイクリックボルタンメトリのアノード走査で、0.05%塩酸溶液中の結果と同様に、塩化銀の皮膜生成ピークを示した。しかし、ICPの分析結果で、銀の溶出は認められなかった。また他の銀合金からも、1%塩化ナトリウム溶液中へは銀の溶出が認められなかった。塩化物イオン濃度が高い程、その鉄表面への吸着量が大きくなる¹⁴⁾。1%塩化ナトリウム溶液中の塩化物イオンの量は、0.05%塩酸溶液中の10倍量にあたる。よって、電極表面へ吸着する塩化物イオンの量が大きくなり、塩化銀の皮膜が強固になったと考えられる。また、pH値が高いため溶解が不可能になったことも併せ考えられる。

2. 銀—銅2元系合金の腐食

純銀への添加元素、銅、インジウム、スズ、パラジウムの組成を選択することによって、二元系銀合金の合金相は変化する。純銀に銅を添加し合

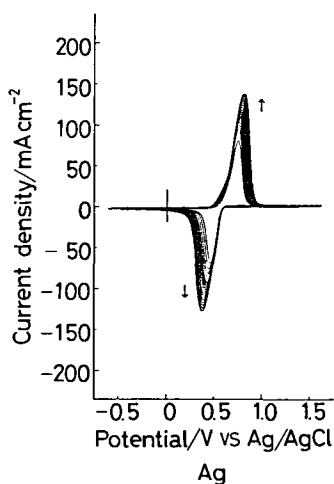


図22: 1モル硫酸溶液中におけるAgのサイクリックボルタモグラム

金化すると、銅28.1%で共晶合金を形成し、融点は779℃まで下げることができる。添加量が銅8%—銀合金は、固溶体となる。そのサイクリックボルタモグラムには、銅の酸化、還元波は認められたものの、純銀に類似であった。銅28%—銀合金は、共晶型の合金の諸性質として、銀の多い α 相と銅の多い β 相が混在し、サイクリックボルタモグラムにおいて、両者の電位差から β 相の溶解が認められた。

1モル過塩素酸溶液中の銅28%—銀合金において、カソード走査で+0.4V付近に酸化波が認められたのは、銀の還元反応と銅1価から2価への酸化反応の競争の結果、銅の酸化反応が勝っていたためと考えられる。

1%乳酸溶液中の銅28%—銀合金は、銀の溶出電位よりも低い電位で銅のみ溶出があった。カソード走査で還元に使われた電流量が、酸化の電流量より少なかったことから、還元された銅の量は、溶出した銅量のわずかであり、ICPによる溶液の分析結果で確認された。

また、1%塩化ナトリウム溶液中の銅28%—銀合金は、他の3種類の試験液の結果と同様に、銅8%—銀合金より耐食性が低下した。

3. 銀—インジウム2元系合金の腐食

インジウムの添加は、銀合金の耐硫化性のためである。添加量10%で合金相は固溶体となる。インジウム10%—銀合金のサイクリックボルタモグラムは、銅添加の場合と同様に固溶体であるため、純銀に類似していた。銀に対するインジウムは、添加量約21%で固溶限を越え、金属間化合物を生成する。金属間化合物は、成分金属と異なった性質の化合物を作るとされている。インジウム22%—銀合金のサイクリックボルタモグラムは、そうした傾向が認められた。

1モル過塩素酸溶液中のインジウム22%—銀合金では、銀の溶出が抑えられている。金属間化合物は、インジウム10%—銀合金より安定であると考えられる。これはICPによる分析結果において、インジウム10%—銀合金に比べ、インジウム、銀ともに溶出量が少なかったことから確認できる。

1%乳酸溶液中の銀—インジウム合金は、サイクリックボルタメトリでインジウムの溶出が認められなかった。

0.05%塩酸溶液中のインジウム10%—銀合金は、サイクリックボルタメトリとICPの分析結果より、銀の溶出量を低下させることが明らかである。インジウム22%—銀合金は、銀の溶出を抑制するが、インジウムの溶出が増大する。

1%塩化ナトリウム溶液中のインジウム10%—銀合金は、0.05%塩酸溶液の結果と同様に、インジウムの溶出が増大する。

4. 銀—スズ2元系合金の腐食

銀に対するスズの添加は、インジウムと同様に耐硫化性のためである。合金相が固溶体であるスズ5%—銀合金のサイクリックボルタモグラムは、銅添加、インジウム添加の場合と同様に、純銀に類似であった。スズ15%—銀合金は、銀に対するスズの固溶限を越え包晶となる。スズ27%—銀合金はさらに、金属間化合物となる。合金相が包晶から金属間化合物に移るに従って、銀—スズ合金相の特徴を表わした波形が認められた。

1モル過塩素酸溶液中で銀—スズ合金のサイクリックボルタメトリは、スズの含有量が多い方が安定であるという結果になった。しかし、ICPによる分析結果は、スズ含有量が多いと溶出元素量も多くなった。両者の測定結果が異なったことは、測定を開始したときには既に電極表面に SnO_2 の皮膜が形成されており、スズの溶出を防いでいたため、と考えられる。それについてPourbaixは、広いpH領域において金属スズの表面に SnO_2 の皮膜が形成されると腐食を防ぐ、と報告している。¹⁹⁾ICPで定量したスズは、サイクリックボルタメトリを行なう前、つまり SnO_2 の皮膜ができる以前に溶出したものと考えられ、その量は、添加量が多い程多くなったと推察される。電極表面のこの反応は、非常に短時間に行なわれることがわかる。スズ27%—銀合金において、酸化波も還元波も認められなかったことは、 SnO_2 皮膜の形成によるものと考えれば、スズの含有量が多い程、 SnO_2 の皮膜を形成しやすいことになる。

1%乳酸溶液中の銀—スズ合金では、サイクリックボルタメトリとICPの分析結果から、スズ15%—銀合金が最も安定である。1%乳溶液中での本報の結果は、銀の溶出が少なく、前報⁵⁾の浸漬試験結果を比較すると、添加元素の挙動は一致した。これは、1%乳酸溶液中の腐食が、放電反

応なよるところが少ないためと考えられる。放電反応は、試料合金を長時間1%乳酸溶液に浸漬し、合金表面に有機物が吸着すると妨げられる。

0.05%塩酸溶液中の銀—スズ合金では、1%乳酸溶液中の結果と同様に、スズ27%—銀合金の耐食性が最も悪いことがわかる。前報の0.05%塩酸溶液中での浸漬試験結果と比較すると、一致した挙動を示した。

1%塩化ナトリウム溶液中の銀—スズ合金では、サイクリックボルタンメトリとICPの分析結果が異った。これは、1モル過塩素酸溶液中の結果と同様、電極表面に生じた SnO_2 に原因するものと考えられる。

5. 銀—パラジウム二元系合金の腐食

銀に対する耐硫化性の添加元素の中で、最も有効であるのがパラジウムであるとされている。銀—パラジウム合金は全率固溶体となり、組成によって合金相が著しく異なることはないとされている。また耐酸限の法則に従えば、パラジウムを約25%含有することで溶出が防止される。しかし銅、インジウム、スズ添加の場合の固溶体とは異なり、サイクリックボルタモグラムは純銀に類似とならなかった。電気化学的安定性において、合金を安定な方向、つまり耐食性を良くするように性質を変えたためと考えられる。その傾向は12.5%より、25%の方がより優れている。

1モル過塩素酸溶液中の銀—パラジウム合金は、4種類の銀合金の中で最も安定であることが、サイクリックボルタンメトリとICPによる分析結果から確認できた。金銀パラジウム合金は、前報⁹⁾のリンゲル液中での浸漬試験において、パラジウムイオンの溶出は認められなかったが、1%塩化ナトリウム溶液中の銀—パラジウム合金のサイクリックボルタンメトリ後、ICPの分析においてパラジウムイオンの溶出が認められた。これは、比較的電解質濃度が高い1%塩化ナトリウム溶液中において、サイクリック走査という、電氣的に過酷な酸化還元条件を設定をしたことによると考えられる。近年、パラジウムイオンに起因するアレルギーが、報告されているが、¹⁰⁾1%塩化ナトリウム溶液中で、パラジウムイオンの溶出が認められたことは、銀—パラジウム合金が、アレンゲルとして誘発力を示唆するものと考えられる。

結 論

銅、インジウム、スズ、パラジウムを添加した二元系銀合金の試験溶液中における電気化学的反應特性を、サイクリックボルタンメトリで検討した。試験溶液は、1モル過塩素酸溶液、1%乳酸溶液、0.05%塩酸溶液、1%塩化ナトリウム溶液を用いた。

その結果は、次の通りである。

1. 電解質の種類によって、金属元素の酸化還元機構が異なることが明らかにされた。

2. 銀は塩化物イオンを含有する溶液中で、塩化銀の皮膜を生成する。その皮膜は、塩化物イオン濃度が高い程強固となる。

3. 銀—インジウム合金は、1モル過塩素酸溶液、1%乳酸溶液では、インジウム22%—銀合金が安定であり、塩化物イオンを含む0.05%塩酸溶液、1%塩化ナトリウム溶液ではインジウム10%—銀合金の方が安定であった。

4. 銀—スズ合金は、 SnO_2 皮膜を形成し腐食を抑制する。

5. 1%塩化ナトリウム溶液中のサイクリックボルタンメトリで、銀—パラジウム合金から、パラジウムの溶出が認められた。

6. 二元系銀合金は、試験溶液中のpH値の違い、および塩化物イオンの有無、さらにその濃度によって異なった電気化学的反應特性を示した。

7. 二元系銀合金の合金相の相違は、明らかにサイクリックボルタモグラムに表われた。特に固溶体の場合は、銀—パラジウムを除いて純銀に類似の電気化学的腐食機構であった。

8. 銅を含有する銀合金は、耐食性が低下した。

9. 25%パラジウムを含有する銀合金は、12.5%パラジウムを含有する銀合金より、すぐれた耐食性を示した。

文 献

- 1) Jonson, D. L., Rinne, V. W. and Bleich, L. L. (1983) Polarization corrosion behavior of commercial gold and silver-base casting alloys in Fusayama solution. *J. Dent. Res.* **62**: 1221-1225.
- 2) Wright, S. R., Cocks, F. H. and Gettleman, L. (1980) Corrosion behavior of Au and Ag modified Cu-Ni-Mn alloys. *J. Dent. Res.* **59**: 708-715.

- 3) Stern, M. and Geary, A. L. (1957) Electrochemical polarization 1A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J. Electrochem. Soc.* **104**: 56-60.
- 4) 洞沢功子, 杉江玄嗣, 伊藤充雄, 高橋重雄(1986) 歯科材料の電気化学的安定性に関する研究—その1. 各種ニッケル, クロム合金の溶出元素について— 歯材器誌, **6**: 144-152.
- 5) 洞沢功子, 伊藤充雄, 高橋重雄 (1987) 歯科材料の電気化学的安定性に関する研究—その2. 各種歯科用合金の溶出元素について— 歯材器誌, **6**: 762-767.
- 6) 高村勉, 佐藤祐一(1972)電位走査法(III). *DENKI KAGAKU*, **40**: 324-329.
- 7) 長谷部清, 嶋崎梯司 (1988) ボルタンメトリー. *ぶんせき*, **8**: 550-556.
- 8) 藤永太郎, 伊豆津公佑(1977)ボルタンメトリー. 新実験化学講座9, 分析化学II, 380-420.
- 9) 田中龍彦 (1988) 電量分析法. *ぶんせき*, **7**: 474-483.
- 10) 加納健司, 窪田種一 (1988) サイクリックボルタンメトリー. *ぶんせき*, **7**: 515-521.
- 11) 佐藤祐一, 高村勉(1980) ボルタンメトリー用指示電極—ボルタンメトリー用指示電極としての固体電極. *DENKI KAGAKU*, **48**: 221-228.
- 12) 勝又徳昭, 前野正夫, 大越哲也, 藤井征郎, 今泉凱久, 大塚吉兵衛, 野元成昭 (1985) 各種歯科合金の電位走査曲線に及ぼす塩素イオンの影響. *日大歯学*, **54**: 431-438.
- 13) 菊地道夫 (1978) 歯科合金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.
- 14) 水野忠彦 (1986) 鉄の孔食における塩化物イオンの役割. *日本金属学会誌*, **50**: 1009-1016.
- 15) Pourbaix, M. ed (1966) *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press, Oxford.
- 16) 中山秀夫 (1987) 皮膚, 粘膜に対する副作用. *Dental Diamond*, **5**: 16-27.