

〔原著〕 松本歯学 24 : 32~45, 1998

key words : 歯科用合金 — 腐食 — 電気化学測定法 — 対流ボルタンメトリー 回転ディスク電極

電気化学測定法による歯科用合金の腐食試験 —その3 回転ディスク電極を用いた対流ボルタンメトリー法の応用—

洞沢功子, 高橋重雄

松本歯科大学 歯科理工学教室 (主任 高橋重雄教授)

Corrosion Test of Dental Alloys by Electrochemical Measurement
—Part 3 Application of hydrodynamic voltammetry using a rotating disk electrode—

NORIKO HORASAWA & SHIGEO TAKAHASHI

Department of dental technology Matsumoto Dental University School of Dentistry
(Chief : Prof. S. Takahashi)

Summary

Hydrodynamic voltammetry is able to increase the accuracy of measurements to rotate the electrode. This study used hydrodynamic voltammetry by means of a rotating disk electrode to examine the corrosion mechanisms of three kinds of pure metals ; gold, silver and copper, and six kinds of binary gold alloys. The results were compared with cyclic voltammograms in a statistical system.

Hydrodynamic voltammetry provided rapid the steady corrosion reactions. Therefore this method was able to distinguish the elementary processes of chemicals and discharge.

緒 言

歯科用合金の腐食試験に電気化学測定法の1つであるサイクリックボルタンメトリー法を応用したところ^{1,2)}, 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わかり¹⁾, さらに従来の試験法による測定結果^{3,7)}ではほとんど差異が認められない合金間の電気化学特性の差異を, 短時間の測定で把握することができた²⁾. 本報は, このサイクリックボルタンメトリー法の測定系を, 静止系から動的系に置き換えることを考え, 回転ディスク電極を用いた対流ボルタンメトリー法⁸⁾のための測定系を設計し, それを腐食挙動の検討に

応用した. 対流ボルタンメトリー法は電極を回転させるため, 溶液を攪拌するよりも電極面への対流による物質輸送を一定にしやすく, 測定感度を上昇させることができる利点がある⁹⁾. そこで本実験は, 回転ディスク電極に純金属の金, 銀, 銅と2元系金合金6種類を用いて対流ボルタンメトリーを行い, その結果と静止溶液中でのサイクリックボルタモグラムを比較したところ, 静止系では明らかにすることができなかった, 腐食挙動に関する詳細な知見を得たので報告する.

材料および方法

試験片は, 金, 銀, 銅の純金属と金に銅または

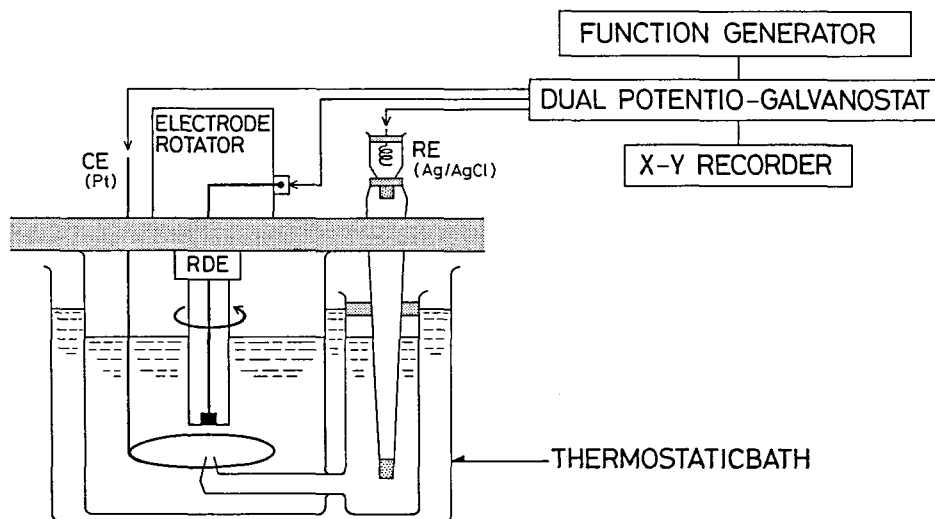


Fig. 1: Experimental setup

銀を添加して熔製した2元系合金6種類を、直径3.3 mmの円柱状に鑄造して用いた。2元系合金の組成は、銅25 at%—金合金、銅50 at%—金合金、銅75 at%—金合金、銀25 at%—金合金、銀50 at%—金合金、銀75 at%—金合金である。鑄造した試験片は、溶体化処理後、エポキシ樹脂に包埋し、円形断面部分のみを電極面とした。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0.05 μm まで順次研磨を行ない、鏡面状に仕上げた。その後、超音波洗浄機にて蒸留水中で水洗し、アセトンで脱脂、乾燥後、回転ディスク電極（以下RDE）として実験に供した^{1,2)}。

RDEの回転数と電流密度の関係および各合金の酸溶液中での基本的挙動の検討には、1モル過塩素酸溶液を用いた。また腐食試験には、1%乳酸溶液、0.05%塩酸溶液と1%塩化ナトリウム溶液の3種類を用いた^{1,2)}。

RDEの測定系をFig.1に示した。電解セルは、2槽にして参照電極（RE）のAg/AgCl電極を別の槽に配置し、キャピラリーでつなぎ、対極（CE）のPt線はリング状にして、RDEの回転の妨害にならないように同じ電解槽に配した。さらに空気に対する気密性および共振を考慮して、回転電極装置にセルを固定した。試験溶液は70 ml用い、37℃の恒温槽中で測定を行った。電解は、HR-101 Bデュアルポテンシオガルバノ

スタット、HR-103 A回転電極装置とHB-104ファンクションジェネレータ（北斗電工社製）を用いて行ない、得られたサイクリックボルタモグラムをTYPE 3086 X-Yレコーダ（横川北辰電機製）にて記録した。電位走査は、それぞれの試験溶液中で電流密度の測定が可能な範囲で行った。RDEの回転速度は、初めに設計した電解セルにおける最適速度を検討し、以後の測定はその速度で行った。

サイクリックボルタンメトリ後の溶液は、ICP（ICPV-1012 島津製作所製）にて溶出元素量を定量分析した¹⁰⁾。

結 果

1. 回転速度の検討

本実験で設計した測定系におけるRDEの回転速度の影響を検討するために、1モル過塩素酸溶液中で銅50 at%含有合金をRDEとして、回転数を500 rpmずつ変化させ測定したサイクリックボルタモグラムをFig.2に示した。グラフの横軸は電位、縦軸は電流密度、グラフ内の矢印はその方向への電流密度の変化を示す。測定は、電位走査速度200 mV/sec、温度25℃にて行なった。

RDEの回転数を2500 rpm以上にすると、セルが振動しノイズが生じ不適当であった。また500 rpm以下の回転数では、RDEが振動しノイズの原因となった。静止状態（0 rpm）と、回転数を

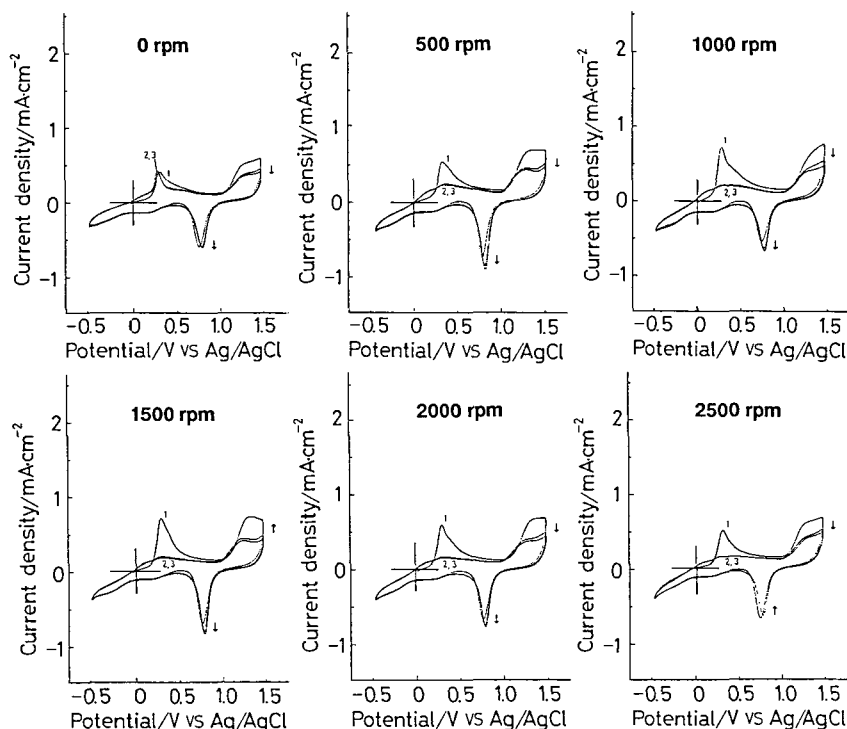


Fig. 2 : Cyclic voltammograms of binary gold containing copper 50 at% alloy in 1-mol perchloric acid solution for effect of rotating speed.

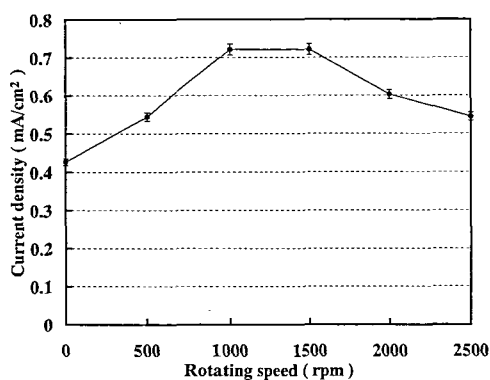


Fig. 3 : Relationship between rotating speed and current density for copper oxide.

変化させて測定したサイクリックボルタモグラムの、第1回目のアノード走査において認められた銅の酸化ピークのピーク電流値に注目し、比較した結果を Fig. 3に示した。銅の酸化ピークのピーク電流値は、RDEを回転させると第1回目の走査では大きく、第2回目以降の走査では小さく

なった。また、RDEの回転数が多くなる程大きくなる傾向を示し、1000~1500 rpmでほぼ一定となり、以後2000 rpm, 2500 rpmと順にピーク電流値は小さくなった。分散分析を行った結果、RDEの回転数とピーク電流値の間には、 $P < 0.01$ で有意の差が認められた。以後の測定では、RDEを1500 rpmで回転させた。

2. 腐食反応機構の検討

1) 1モル過塩素酸溶液中での挙動

1モル過塩素酸溶液中での測定は、温度25℃にてRDEを1500 rpmで回転して、電位走査速度200 mV/secで行った。

金、銀、銅の純金属のサイクリックボルタモグラムを Fig. 4に示した。図の上段は電極を静止状態（0 rpm）で測定した静止系でのサイクリックボルタモグラム、下段はRDEを用いた動的系でのサイクリックボルタモグラムである。静止系において金は、アノード走査で+1.2 V付近に酸化被膜形成ピークを示し、カソード走査で+0.7 V付近にその還元ピークを示した。銀は、アノード

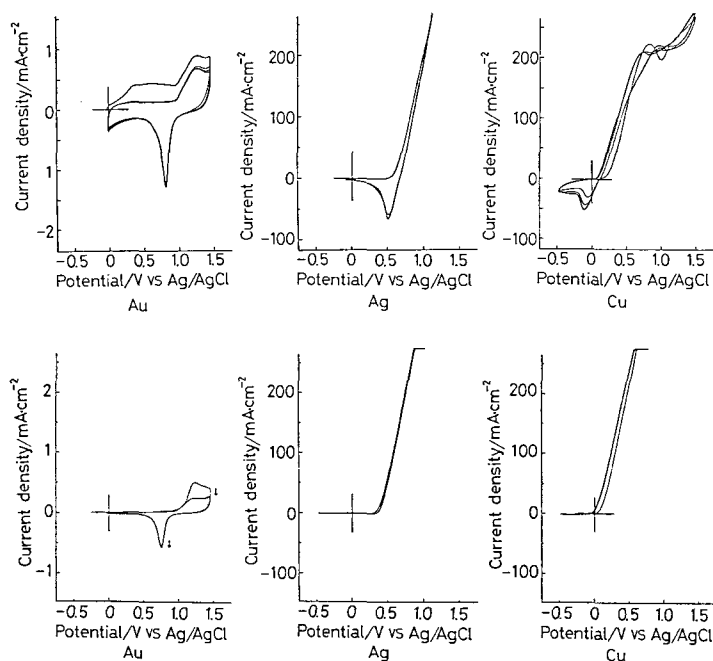


Fig. 4 : Cyclic voltammograms of pure gold, silver and copper in 1-mol perchloric acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate= 3×10^2 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 25°C).

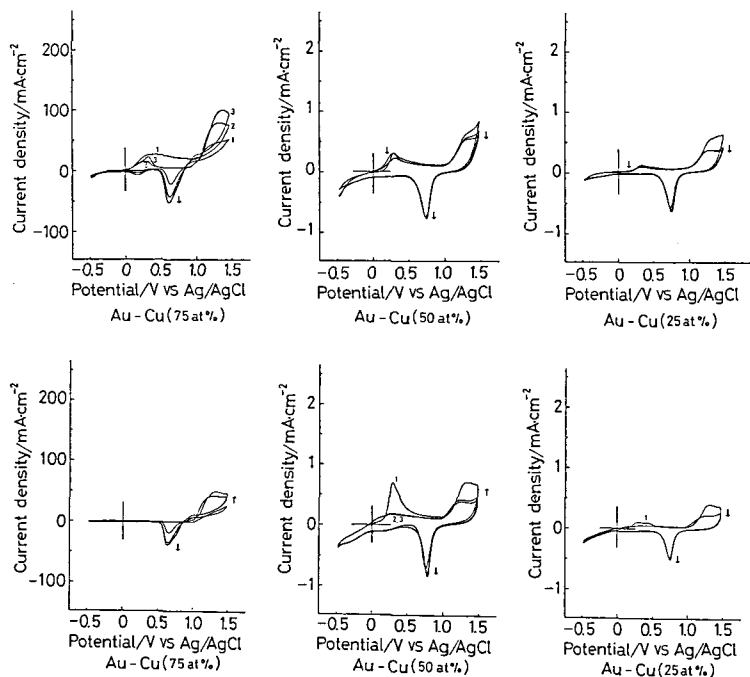


Fig. 5 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of copper in 1-mol perchloric acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate= 3×10^2 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 25°C).

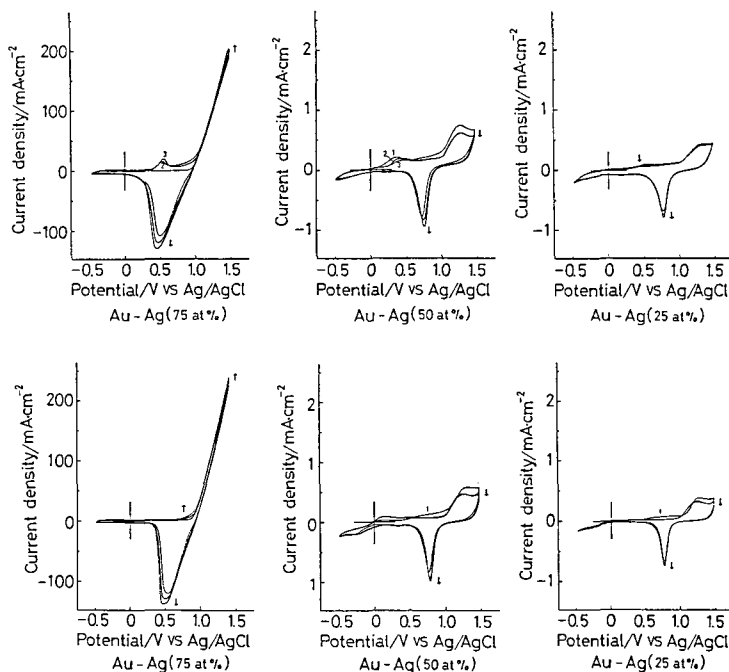


Fig. 6 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of silver in 1-mol perchloric acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate= 3×10^2 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 25°C).

走査で+0.6 V 付近に、銅は+0.15 V 付近に急激な電流密度の上昇を示した。これは銀または銅の溶出を示す。カソード走査で銀は+0.5 V 付近に、銅は-0.2 V 付近に、それぞれ酸化ピークの電流密度の値より小さい還元ピークを示した。動的系において、純金属のそれぞれは静止系におけると類似の挙動を示した。しかし、銀と銅は静止系よりも0.25 V 程低電位側で、還元ピークを伴わない溶出電流の上昇を示した。銅は、+0.6 V 付近において電流密度の値がスケールアウトしたので、静止系より電位走査範囲が小さかった。

金—銅合金のサイクリックボルタモグラムをFig.5に示した。静止系においては、いずれの合金においても溶出電流の上昇は認められなかった。しかし、金含有量が多くなる程純金に類似の挙動が認められた²⁾。これは、純銅に比べ耐食性が向上したことを現す²⁾。動的系において金—銅合金も静止系におけると類似の挙動を示した。しかし、銅75 at%含有合金は、静止系においては認められた銅の酸化ピークを示さなかった。

金—銀合金のサイクリックボルタモグラムを

Fig.6に示した。静止系において銀75 at%含有合金は、純銀よりも高電位側の+1.0 V 付近から溶出電流の上昇を示し、純銀に比べ耐食性が向上したことが認められた²⁾。銀50 at%含有合金と銀25 at%含有合金は、溶出電流の上昇を示さず、純金に類似の挙動が認められた。これも純銀より、耐食性が向上したことを現す²⁾。動的系において金—銀合金も静止系におけると類似の挙動を示した。しかし銀75 at%含有合金は、静止系においては認められた銀の酸化ピークを示さなかった。

2) 1%乳酸溶液中での挙動

1%乳酸溶液中での測定は、温度37°CにてRDEを1500 rpmで回転して、電位走査速度50 mV/secで行った。

純金属のサイクリックボルタモグラムをFig.7に示した。1%乳酸溶液中では、静止系または動的系において、1モル過塩素酸溶液中よりそれぞれ電流密度の値は小さくなった（金は1/10、銀と銅は1/100）が、同様の挙動が認められた。動的系において純金属の銀と銅は、1モル過塩素酸溶液中と同様に静止系より0.25 V 程低電位側

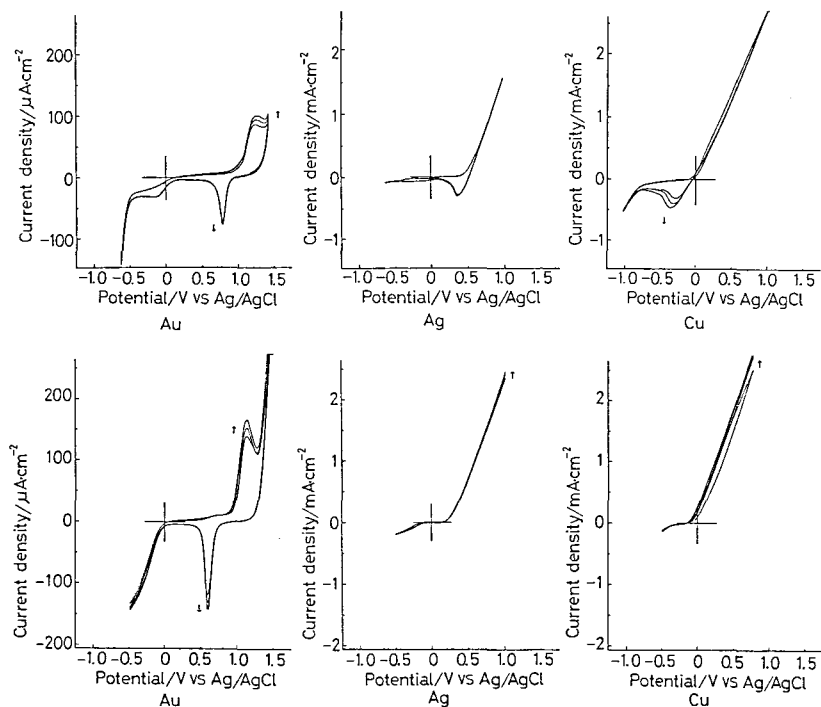


Fig. 7 : Cyclic voltammograms of pure gold, silver, copper in 1% lactic acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

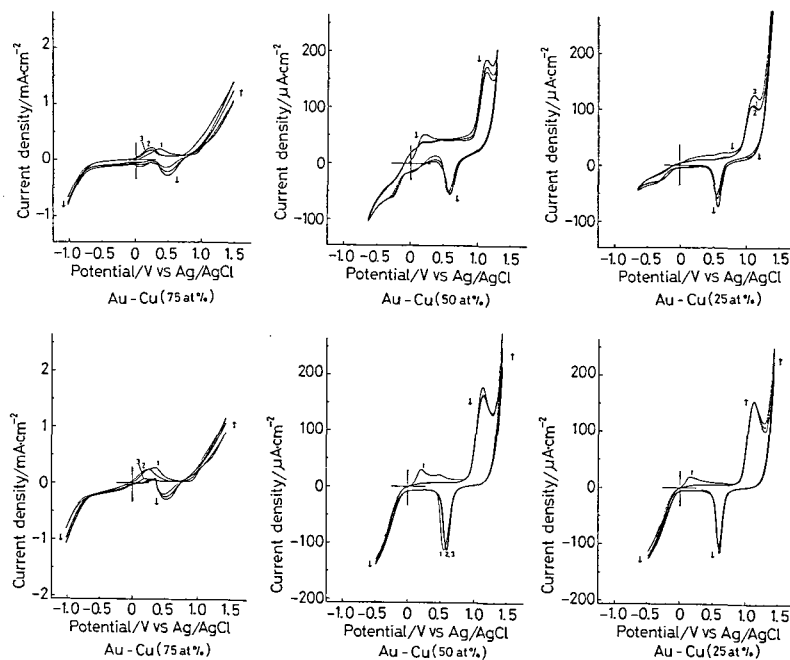


Fig. 8 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of copper in 1% lactic acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

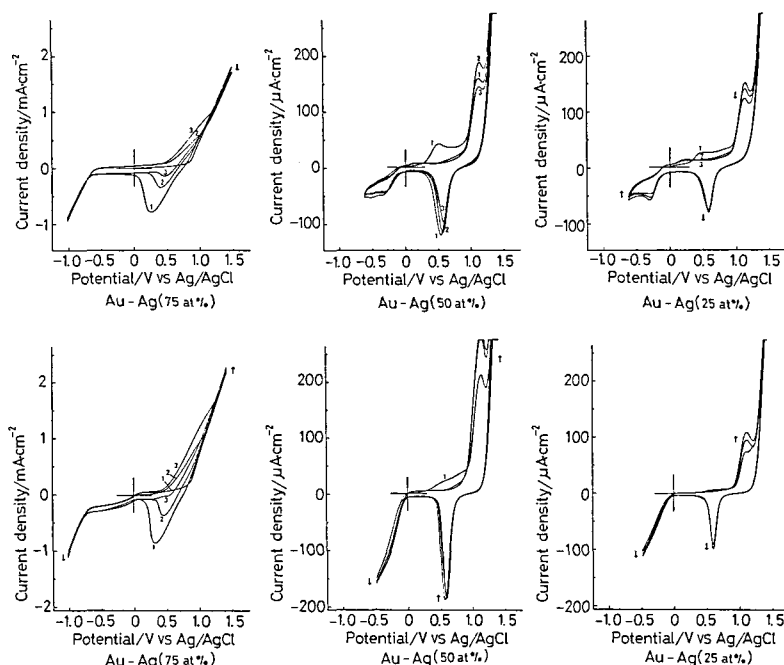


Fig. 9 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of silver in 1% lactic acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

で、還元ピークを伴わない溶出電流の上昇を示した。銅は、静止系より小さい電位走査範囲でスケールアウトした。

金—銅合金のサイクリックボルタモグラムをFig. 8に、金—銀合金のサイクリックボルタモグラムをFig. 9に示した。2元系合金でも静止系または動的系において、電流密度の値は1モル過塩素酸溶液中より小さくなったが、同様の挙動が認められた。しかし動的系において銅50 at%含有合金、銅25 at%含有合金、銀50 at%含有合金、銀25 at%含有合金のそれぞれのサイクリックボルタモグラムの酸化・還元ピークは、静止系よりもシャープになった。

3) 0.05%塩酸溶液中での挙動

0.05%塩酸溶液中の測定は、1%乳酸溶液中と同様の条件で行った。純金属のサイクリックボルタモグラムをFig. 10に示した。静止系において金は、アノード走査で+1.1 V付近に金の酸化ピークを示し、カソード走査でその還元ピークを+0.7 V付近に示した。しかし、還元ピークの電流密度 (0.1 mA/cm^2) の方が酸化ピークの電流

密度 (0.6 mA/cm^2) より小さく、酸化物(溶出物)の一部のみが還元されただけであることがわかる²⁾。銀はアノード走査で塩化銀の被膜形成ピークを示した。銅は溶出電流の上昇を示した。動的系における金は、走査回数が多くなる程酸化ピークが大きくなった。銀は電流密度の値が静止系の3倍になり、酸化・還元ピークを示さなくなった。銅においても電流密度の値は静止系の3倍になったが、静止系と同様の挙動が認められた。

金—銅合金のサイクリックボルタモグラムをFig. 11に示した。静止系において銅75 at%含有合金は、純銅より0.75 V程高電位側で溶出電流の上昇を示し、純銅に比べ耐食性が向上したことが認められた²⁾。カソード走査においては、電流密度の値が酸化のそれより小さい還元ピークを示した。銅50 at%含有合金と銅25 at%含有合金においては、純金に類似の挙動が認められた。動的系で銅75 at%含有合金は、電流密度が静止系の3倍になり、還元ピークを伴わない溶出電流の上昇を示した。銅50 at%含有合金は、アノード走

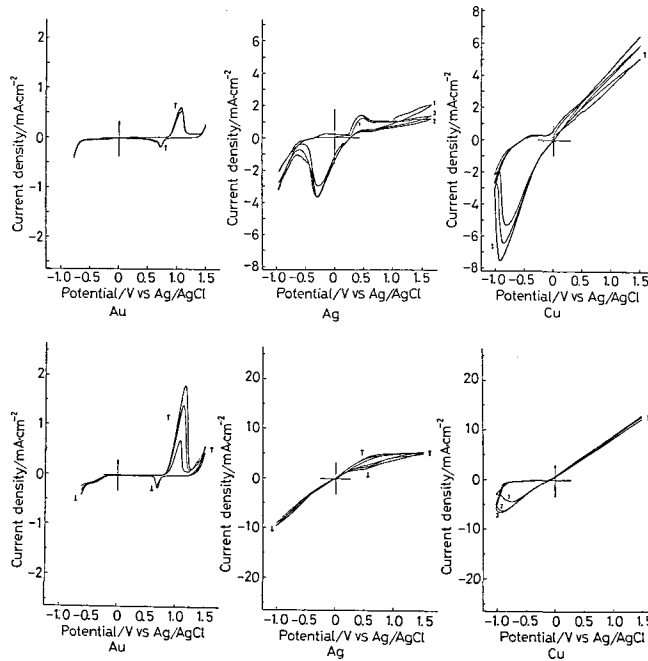


Fig. 10 : Cyclic voltammograms of pure gold, silver, copper in 0.05% hydrochloric acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

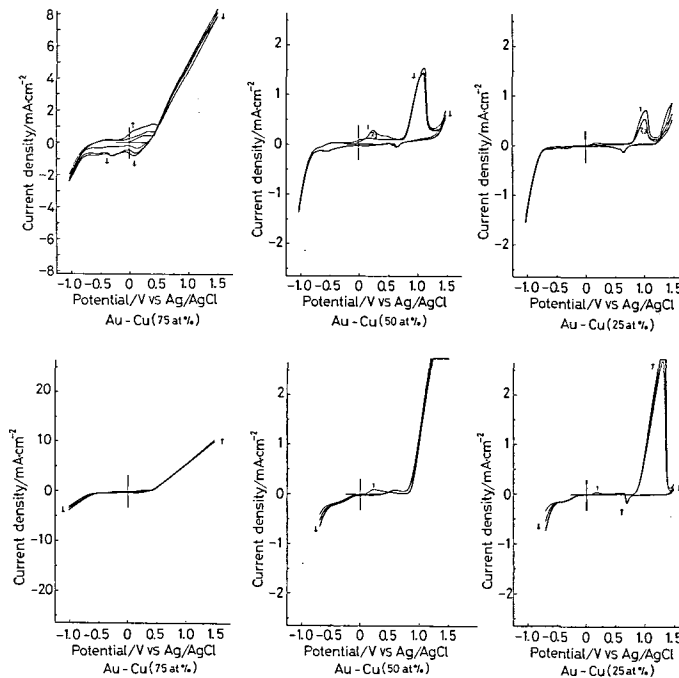


Fig. 11 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of copper in 0.05% hydrochloric acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

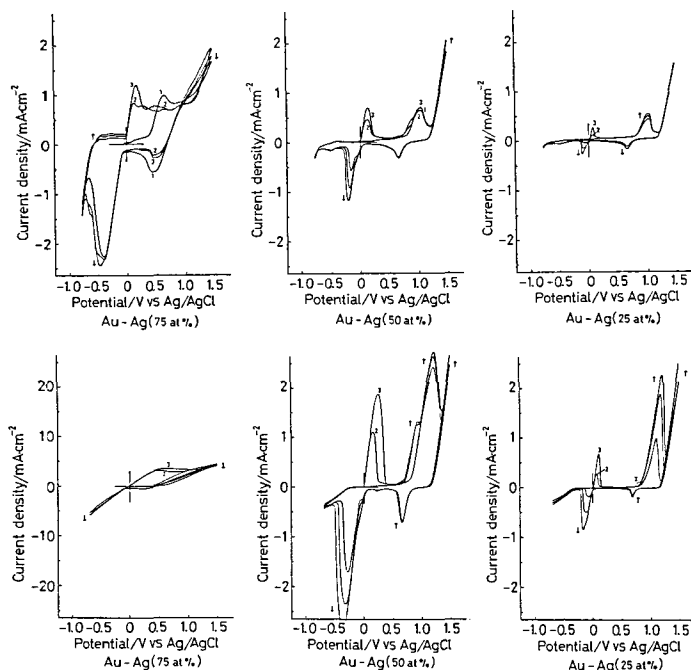


Fig. 12 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of silver in 0.05% hydrochloric acid solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

査で静止系のように金の酸化ピークを示さず、還元ピークを伴わない溶出電流の上昇のみを示した。銅25 at%含有合金では、金の酸化ピークの電流密度の値が静止系の2.5倍になった。

金—銀合金のサイクリックボルタモグラムをFig. 12に示した。静止系における銀75 at%含有合金は、電位走査回数が多くなるに従って塩化銀の被膜が形成ピークを示した。また+1.0 V付近から曲線がループを描いたことは、孔食が生じ銀のみが選択的に腐食されたことを現す¹⁾。銀50 at%含有合金は、アノード走査において第2回目の走査から+0.1 V付近に塩化銀の被膜形成ピークを示し、さらに+1.0 V付近に金の酸化ピークを示した。カソード走査においては、-0.3 V付近に塩化銀の被膜還元ピークを示し、さらに+0.7 V付近に金の還元ピークを示した。銀25 at%含有合金においては、それぞれのピークの電流密度の値が銀50 at%含有合金より小さくなったが、それに類似の挙動が認められた。動的系における銀75 at%含有合金では、電流密度の値が静止系の10倍になり純銀と同様の挙動が認められた。銀

50 at%含有合金と銀25 at%含有合金の、酸化・還元ピークの電流密度の値は静止系の2～2.5倍になり、静止系と同様の挙動が認められた。

4) 1%塩化ナトリウム溶液中での挙動

1%塩化ナトリウム溶液中での測定は、1%乳酸溶液中と同様の条件で行った。純金属のサイクリックボルタモグラムをFig. 13に示した。静止系において金は、+1.3 V付近に還元ピークを伴わない酸化ピークを示した。銀は0.05%塩酸溶液中と同様に、アノード走査で塩化銀の被膜形成ピークを示した。銅はアノード走査で塩化銅の被膜形成ピークを示した。動的系において金は、アノード走査で酸化ピークを示さず、溶出電流の上昇のみを示した。銀と銅は電流密度の値が静止系の3倍になった。銅はアノード走査において還元ピークを伴わない、溶出電流の上昇のみを示した。

金—銅合金のサイクリックボルタモグラムをFig. 14に示した。静止系において銅75 at%含有合金は+0.5 V付近から、また銅50 at%含有合金は+0.75 V付近から、それぞれ還元ピークを伴

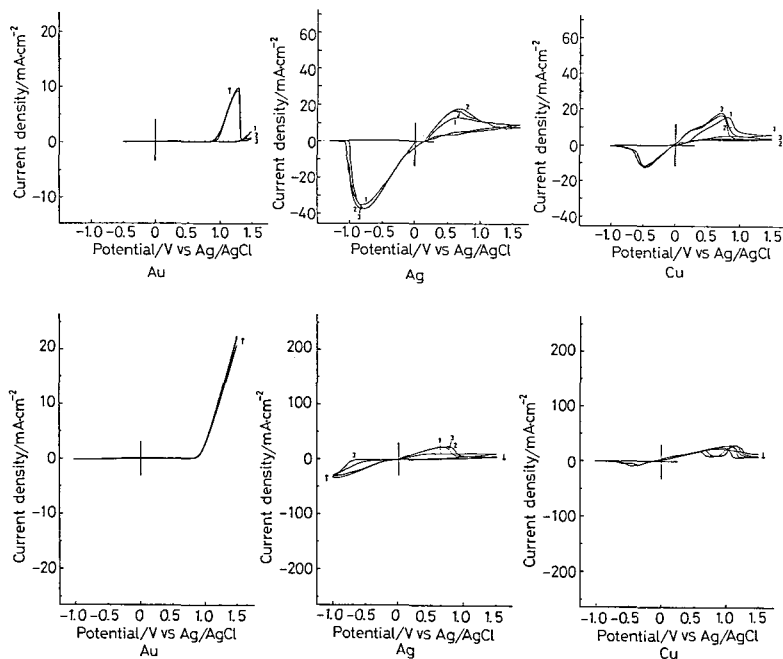


Fig. 13 : Cyclic voltammograms of pure gold, silver, copper in 1% sodium chloride solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed=1500 rpm, 37°C).

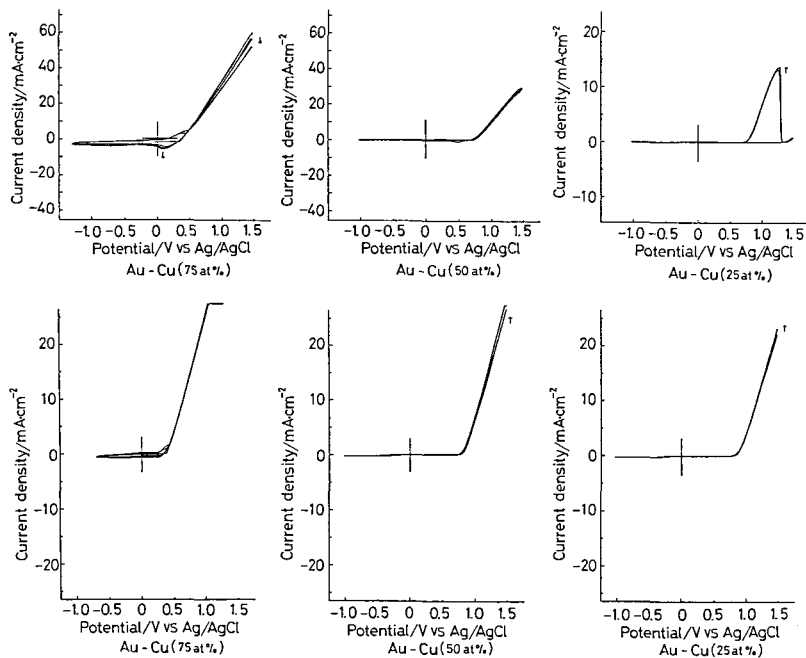


Fig. 14 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of copper in 1% sodium chloride solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed =1500 rpm, 37°C).

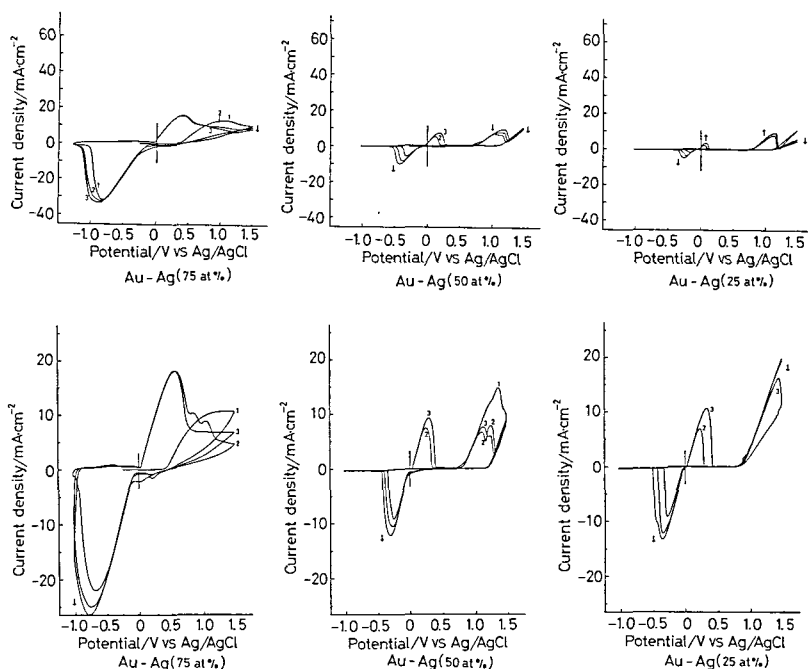


Fig. 15 : Cyclic voltammograms of binary gold alloys containing 75 at%, 50 at% and 25 at% of silver in 1% sodium chloride solution (upper : static system, lower : kinematic system, scanning rate=50 mV/sec, rotating speed =1500 rpm, 37°C).

わない溶出電流の上昇を示した。銅75 at%含有合金は、+1.0 V 付近において電流密度の値がスケールアウトしたため、静止系より電位走査範囲が小さかった。銅25 at%含有合金においては純金に類似の挙動が認められた。動的系においてそれぞれの合金は、溶出電流の上昇のみを示した。溶出電流の上昇開始電位は、金含有量が多くなる程高電位側になり（銅75 at%含有合金=+0.3 V, 銅50 at%含有合金=+0.75 V, 銅25 at%含有合金=+0.8 V）、金含有量が多くなるほど耐食性が向上したことが認められた²⁾。

金—銀合金のサイクリックボルタモグラムを Fig. 15 に示した。静止系において銀75 at%含有合金は、アノード走査で塩化銀の被膜形成ピークを示した。銀50 at%含有合金と銀25 at%含有合金においては、0.05%塩酸溶液中と類似の挙動が認められたが、カソード走査で金の還元ピークは示さなかった。動的系においては、静止系と同様の挙動が認められた。しかし銀25 at%含有合金は、金の酸化ピークを示さず溶出電流の上昇のみを示した。

3. サイクリックボルタンメトリ後の溶出元素

サイクリックボルタンメトリ後の溶出元素の定量分析結果を、Table 1～4 に試験溶液毎にまとめて示した。[] 内の数字はRDEを用いた測定後の溶出元素量を示し、() 内の数字は静止系と電位走査範囲が異なった場合の溶出元素量を示している。1 モル過塩素酸溶液中 (Table 1) と1%乳酸溶液中 (Table 2) で純銀は、動的系において静止系におけるより溶出電流の上昇開始が低電位側であったため、銀の溶出量が多くなった²⁾。純銅は電位走査範囲が異なるため、この傾向は認められなかった。銅75 at%含有合金は、動的系において銅の酸化ピークを示さなかったため、銅の溶出量が静止系より少なかった。0.05%塩酸溶液中 (Table 3) と1%塩化ナトリウム溶液中 (Table 4) で、純金属と2元系金合金は動的系において金と銅の溶出量が静止系におけるより多くなる傾向を示した²⁾。逆に銀は、動的系において溶出が認められなかった^{1,2)}。1%塩化ナトリウム溶液中で銅75 at%含有合金は、静止系より電位走査範囲が小さいためこの傾向は認められ

Table 1 : Amount of released metallic element ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in 1-mol perchloric acid solution after cyclic votammetry.

	Au	Ag	Cu
Au	0[0]	—	—
Ag	—	14016[19841]	—
Cu	—	—	5885(3404)
Au-Cu (75 at%)	0[0]	—	789[190]
Au-Cu (50 at%)	0[0]	—	0[0]
Au-Cu (25 at%)	0[0]	—	0[0]
Au-Ag (75 at%)	0[0]	2641[3217]	—
Au-Ag (50 at%)	0[0]	0[0]	—
Au-Ag (25 at%)	0[0]	0[0]	—

[] : RDE, () : difference of scanning range

Table 2 : Amount of released metallic element ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in 1% lactic acid solution after cyclic votammetry.

	Au	Ag	Cu
Au	0[0]	—	—
Ag	—	431[523]	—
Cu	—	—	199(134)
Au-Cu (75 at%)	0[0]	—	9[0]
Au-Cu (50 at%)	0[0]	—	0[0]
Au-Cu (25 at%)	0[0]	—	0[0]
Au-Ag (75 at%)	0[0]	158[197]	—
Au-Ag (50 at%)	0[0]	0[0]	—
Au-Ag (25 at%)	0[0]	0[0]	—

[] : RDE, () : difference of scanning range

なかった。また、0.05%塩酸溶液中で動的系において銅50 at%含有合金と銀50 at%含有合金は、銅25 at%含有合金と銀25 at%含有合金よりそれぞれ金の溶出量が多かった。同様の結果が1%塩化ナトリウム溶液中では、金—銅合金では静止系と動的系において、金—銀合金では静止系において認められた。いずれの表の結果からも、サイクリックボルタンメトリの結果が確認できた。

考 察

RDEを用いて対流ボルタンメトリを行う場合、電極の回転によって発生する溶液の対流は、できるだけ高速回転まで乱流を起こさず、Fig. 16に示したような層流になっていることが必要である^{8,9)}。それには次の2点に注意を払わなくてはならない。第1は、電解セルの設計である。本法においては、乱流にならないようにRDEの配置を工夫した。参照電極は、別の層に配置してキャビ

Table 3 : Amount of released metallic element ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in 0.05% hydrochloric acid solution after cyclic votammetry.

	Au	Ag	Cu
Au	0[35]	—	—
Ag	—	116[0]	—
Cu	—	—	507 [1529]
Au-Cu (75 at%)	0[0]	—	712[911]
Au-Cu (50 at%)	0[388]	—	0[99]
Au-Cu (25 at%)	0[140]	—	0[0]
Au-Ag (75 at%)	0[0]	68[0]	—
Au-Ag (50 at%)	0[82]	0[0]	—
Au-Ag (25 at%)	0[50]	0[0]	—

[] : RDE, () : difference of scanning range

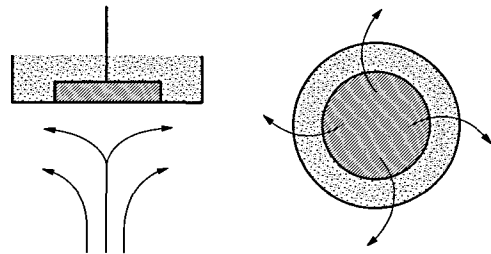
Table 4 : Amount of released metallic element ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) in 1% sodium chloride solution after cyclic votammetry.

	Au	Ag	Cu
Au	347[2194]	—	—
Ag	—	0[0]	—
Cu	—	—	259[1454]
Au-Cu (75 at%)	0[0]	—	2042(1788)
Au-Cu (50 at%)	1799[2432]	—	396[492]
Au-Cu (25 at%)	553[1668]	—	0[70]
Au-Ag (75 at%)	0[0]	0[0]	—
Au-Ag (50 at%)	490[0]	0[0]	—
Au-Ag (25 at%)	0[0]	0[0]	—

[] : RDE, () : difference of scanning range

ラリーでつなぎ、その先端がRDEの直下になるように設計した。また対極はRDEと同じ槽に配したが、乱流が生じないように、セル径いっぱいの大きなリング状にした。さらに電解セルの気密性を増し、妨振を考慮してセル全体を回転電極装置に固定した。

第2は、RDEが偏心のないように回転することである。そこで、この設計した電解セルにおけ

**Fig. 16** : Streamline flow on the disk electrode.

る最も適当な RDE の回転速度を検討した。溶液を攪拌する際の対流状態は必ずしも一定にはならないが、電極を回転させると電極表面への対流による物質輸送を一定にしやすい、という利点がある。本法においては、設計した電解セルを用いて、回転速度の検討を行った結果、RDE が偏心のないように回転するには 1000~1500 rpm が最適であるという結果を得たので、以後の測定では RDE を 1500 rpm で回転させた。

ディスク電極の回転を行わない静止系 (0 rpm) でのサイクリックボルタンメトリにおいて、1%乳酸溶液中で純金属と 2 元系金合金は、1 モル過塩素酸溶液中と類似の挙動を示した⁹⁾。これらの溶液中で純金属の銀と銅は、金と合金化したことにより、溶出電流の上昇開始が純金属のみの場合より高電位側となり、さらには金含有量が多くなると溶出電流の上昇が抑えられて、それぞれ耐食性が向上する傾向を示した⁹⁾。この傾向は、金含有量が多くなる程顕著であり、2 元系金合金の耐食性が金含有量が多くなると、純金のそれに近づくことが確認できた。また、塩化物イオンを含む 0.05%塩酸溶液と 1%塩化ナトリウム溶液中でも 2 元系金合金は、金含有量が多いと純金と同様に金の溶出を示し、純金に類似の挙動が認められた。逆に銀含有量が多い銀 75 at%含有合金は、合金中の銀が強固な塩化銀の被膜を形成し、純銀に類似の挙動を示した。

通常、溶液を攪拌しても電極表面には約 10^{-3} cm の付着層があるといわれており、この付着層を拡散層とよぶ⁹⁾。拡散層を経て、ヘルムホルツ面まで到達した反応は、電極表面で相互作用を及ぼしあいながら生成物へと変化する。ヘルムホルツ面まで到達したイオンや分子がその場所で放電する場合もあるし、いったん吸着してから放電を含むいくつかの段階を経て生成物となり、電極に析出したり電極から脱離したりする場合もある。一般に、それぞれの反応を素反応とよび、電荷の移動を伴う素反応を放電素反応、電荷の移動を伴わない素反応を化学素反応と区別している^{8,9)}。

動的系における電位走査範囲は、静止系でのサイクリックボルタモグラムと比較する目的から、静止系と同様にすることを基本とした。しかし、電位走査を静止系と同様の範囲で行えない場合があった。それは反応が促進され、静止系と同様の

範囲では電流密度の記録が不可能であった場合であり、その際はやむおえず電位走査範囲を、電流密度の記録が可能な範囲に設定し直して測定を行った。

RDE を回転速度 1500 rpm で回転させた対流ボルタンメトリの結果と、静止系でのサイクリックボルタモグラムを比較すると、1%乳酸溶液中で純金属と 2 元系金合金は、動的系においても静止系におけるサイクリックボルタモグラムと同様に 1 モル過塩素酸溶液中と類似の挙動を示した。しかし、動的系において純金属の銀と銅のサイクリックボルタモグラムは、溶出電流の上昇開始を静止系よりも低電位側で示した。これは、RDE の回転によって、電極表面上の反応が静止系よりも促進されたためと考えられる。また動的系における純金属の銀と銅がカソード走査で、静止系においては認められた還元ピークを示さなかったのは、動的系において確かに層流が生じ、拡散層が薄くなり、ディスク電極表面のヘルムホルツ面まで到達し還元される酸化物がなくなったためと考えられる。2 元系金合金の銅 75 at%含有合金と銀 75 at%含有合金では、動的系において静止系においては認められた銅または銀の酸化ピークが認められなくなった。これは、銅と銀の酸化反応が放電素反応によるところが少なく、電荷の移動を伴わない化学素反応によるところが多いためと考えられる。このことは、溶出元素量の結果において銅 75 at%含有合金からの銅の溶出量が、反応が促進されるはずの動的系における方が、静止系におけるより少なくなっていることから確認できる。また、2 元系金合金の 1%乳酸溶液中での動的系における酸化・還元ピークが静止系におけるよりもシャープになったのは、RDE を回転したことにより、電極表面への有機物の吸着がなくなり、定常の腐食反応を早く得ることができたためと考えられる。

塩化物イオンを含有する溶液中での、動的系におけるサイクリックボルタモグラムの酸化・還元ピークの電流密度の値が静止系より大きくなったことと、サイクリックボルタンメトリ後の溶出元素量の結果から、純金属の金と銅においてはその溶出反応が静止系よりも促進されたことを、一方、逆に銀においては塩化銀の被膜が強固に形成されたため銀の溶出がなくなったことを¹⁾、それ

ぞれ確認できた。これは RDE を回転したことによって、電極表面に運ばれる塩化物イオンの量が増え、純金属と塩化物イオンの反応が促進されたためと考えられる。2 元系金合金の金—銅合金、金—銀合金においても同様の傾向が認められた。また、金—銅合金は 1% 塩化ナトリウム溶液中ですべての合金が動的系において溶出電流の上昇を示し、金含有量が多くなる程その上昇開始電位が高電位側になり、金含有量増加に伴う耐食性の向上が²⁾静止系におけるよりも顕著に認められた。これも、RDE を回転したことにより、電極表面上の反応が促進されたためと考えられる。しかし溶出元素量の結果において、銅 50 at% 含有合金と銀 50 at% 含有合金からの金の溶出量が、金含有量の多い銅 25 at% 含有合金と銀 25 at% 含有合金からよりも多かったのは、金の溶出が、銅または銀の溶出に伴って生じたためと考えられる。つまり銅または銀の溶出量の多い合金の程、金含有量が少なくても金の溶出が促進されたものと推察できる。以上より対流ボルタンメトリは、放電素反応による電極表面上の反応のみを、サイクリックボルタモグラムとして表わすことがわかった。

結 論

回転ディスク電極 (RDE) を用いた対流ボルタンメトリ法を金、銀、銅の純金属と金に銅または銀を添加した 2 元系金合金 6 種類の腐食挙動の検討に応用し、静止系でのサイクリックボルタモグラムの比較を行った。その結果、以下の結論を得た。

1. 回転ディスク電極 (RDE) を 1000~1500 rpm で回転させた動的系においては、電極表面上での反応が促進され、腐食反応の定常状態を早く得ることができた。
2. 腐食反応における化学種の吸着に起因すると

ころの化学素反応と、放電素反応を区別することができた。

本研究の一部は、平成 3 年度文部省科学研究費補助金奨励研究 (A) により行った。

文 献

- 1) 洞沢功子, 高橋重雄 (1990) 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—. 松本歯学 **16**: 178—86.
- 2) 洞沢功子 (1996) 金—銀—銅系合金のサイクリックボルタンメトリ法による耐食性評価に関する研究. 歯科学報 **96**: 45—61.
- 3) Schriever W (1952) Electromotive forces and electric currents caused by dental fillings. J Dent Res **31**: 1243—54.
- 4) 野元成晃, 阿野 満, 木村 寿, 伊沢三樹, 日野浦光 (1979) 鑄造修復物の口腔内電極電位. 日歯保存誌 **22**: 300—9.
- 5) Gettleman L, Cocks FH, Darmiento LA, Levin PA, Wright S and Nathanson D (1980) Measurement of in vivo corrosion rates in Baboons, and correlation with in vitro tests. J Dent Res **59**: 689—707.
- 6) 市野瀬志津子 (1992) 歯科用金銀パラジウム合金の各種溶液中での腐食. 歯材器 **11**: 149—68.
- 7) Sarkar NK, Fuys JR RA and Stanford JW (1978) The chlorid corrosion behavior of silver base casting alloys. J Dent Res **58**: 1572—77.
- 8) 藤島 昭, 相澤益男, 井上 徹 (1989) 電気化学測定法 (上), 初版, 168—71, 技報堂出版, 東京.
- 9) 逢坂哲彌, 小山 昇, 大阪武男 (1989) 電気化学測定—基礎測定マニュアル—, 講談社サイエンスフィック, 初版, 144—8, 講談社, 東京.
- 10) 洞沢功子, 杉江玄嗣, 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 1 各種ニッケルクロム合金の溶出元素について—. 歯材器 **6**: 145—52.