

学 位 論 文 題 名

酸化電位水による歯科用金属器具の

腐食に対する防錆剤の効果

学位論文内容の要旨

〔目的〕

酸化電位水は、生体に対し極めて安全で、優れた殺菌効果を有し、さらに HBV 等のウィルスにも有効であることが報告されている。ウィルスに効果を示す一次消毒剤として、次亜塩素酸ナトリウムやグルタルアルデヒドが現在用いられているが、これらは毒性が強く、慎重に取り扱わなければならない。一方、酸化電位水は毒性がほとんど無く、扱いが容易で有用性が高い。しかし、酸化電位水の性質として pH2.7 以下、酸化還元電位 1100mV 以上を示し、さらに塩素イオンを含んでいるため金属器具に対しては腐食作用が強いことが指摘されている。このことに関して、金属表面の腐食による変色をもとに調べた報告はあるが、変色による腐食の測定は、定量性に乏しく、局部腐食等についての検討はできない。そのため、酸化電位水による腐食の詳細は不明である。したがって酸化電位水による腐食性を明らかにするために、腐食を様々な方法で計測し、定量的評価および腐食性の把握を行う必要があり、酸化電位水と他の消毒液との腐食の比較も重要であると思われる。さらに酸化電位水の実用性を高めるには、金属に対する腐食性の改善についても検討すべきである。

そこで本研究では、酸化電位水による歯科用金属器具の腐食を他の市販消毒液による場合と電気化学的方法で比較し、酸化電位水による腐食の強さを評価し、その腐食性を改善するため、酸化電位水に防錆剤を添加した場合の歯科用金属器具に対する腐食抑制効果を検討した。

〔材料および方法〕

試験材料は、炭素鋼としてカーボンスチールバー(以下バーとする)を、ステンレス鋼としてステンレススチールリーマー(以下リーマーとする)および円柱状の SUS304 ステンレス鋼(以下 SUS304 とする)を用いた。試験溶液としては、酸化電位水(以下 HOP とする)および2種の消毒液(0.5%次亜塩素酸ナトリウム溶液および2.0%グルタルアルデヒド溶液)を用い、さらに HOP に4種の防錆剤(安息香酸ナトリウム(In1)、ピロリン酸ナトリウム(In2)、亜硝酸ジシクロヘキシルアミン(In3)、オレイン酸ナトリウム(In4))をそれぞれ単独で種々の濃度で添加した溶液を用いた。各防錆剤添加の HOP に関しては、消毒効果を減じない pH2.7 以下、酸化還元電位 1100mV の条件を満たすかどうかを調べた。

次に各試料を各試験溶液に浸漬処理し、電気化学的方法の一つである分極抵

抗値の測定を行った。分極抵抗値は腐食速度の逆数に比例し、値が高いほど腐食性は弱い。上記の条件を満たす各防錆剤添加の HOP において、各試料の腐食が最も抑制されたことを示す最大の分極抵抗値を求め、各試料の自然電位の測定、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による表面の観察、およびオージェ電子分光法による表面元素分析を行い、腐食抑制効果を確認した。

〔結果および考察〕

1. 酸化電位水と他の消毒液の腐食性の比較

分極抵抗値の測定から、HOP による腐食性は、炭素鋼のバーでは次亜塩素酸ナトリウム溶液の場合より弱い、グルタルアルデヒド溶液の場合より強かった。ステンレス鋼のリーマーおよび SUS304 では、次亜塩素酸ナトリウム溶液およびグルタルアルデヒド溶液の場合より腐食性が強かった。HOP と上記 2 消毒液との腐食性の比較は、炭素鋼とステンレス鋼で異なる結果となった。

2. 防錆剤添加の酸化電位水における分極抵抗値

HOP に各防錆剤を添加した場合、分極抵抗値の結果から、バーでは添加処理 In1、In3、In4 で、SUS304 では 4 種いずれの添加処理においても、リーマーでは添加処理 In1、In2 で腐食抑制効果が認められた。添加処理 In2 はバーでは腐食を促進させたが、SUS304 およびリーマーでは 4 種の添加処理のうち最も腐食抑制効果が認められ、グルタルアルデヒドの場合よりも腐食は少なかった。

以上の結果から、防錆剤によって腐食抑制効果が異なったが、これは防錆剤の種類により腐食抑制機構が異なるためと考えられる。防錆剤の中には、低濃度では、不動態化しやすいステンレス鋼などに対しては十分に腐食抑制的に働くが、炭素鋼のような場合、活発な復極剤として作用し局部的に腐食促進的に働く不動態化剤がある。本研究では In2 がこれに相当し、炭素鋼のバーに対して腐食を促進させ、ステンレス鋼の SUS304 およびリーマーに対しては腐食抑制的に働いたと考えられる。

3. 自然電位の測定

バーでは、電位の振動や不規則な変動は少なく、添加処理 In1、In3、In4 の場合、HOP 処理より貴な電位となり、分極抵抗値の結果と類似していた。

また、SUS304 では HOP 処理で頻繁に電位振動が認められたが、添加処理 In2、In4 では電位振動が減少する傾向にあった。この電位振動は、ステンレス鋼等耐食的な金属に生じ易い孔食によるものと思われる。添加処理 In2 による不動態皮膜の効果的な形成や、添加処理 In4 による金属表面への防錆剤の吸着により孔食が抑制され、電位振動が減少したものと考えられる。

またリーマーでは、いずれの処理でも孔食による頻繁な電位振動は認められず不規則な電位の変動が認められた。これは、SUS304 に比べ、試料表面積が小さいこと、あるいは組成が異なることによるものと考えられる。

4. 表面観察

光顕観察により、バーでは、すべての添加処理で腐食による着色の面積減少が確認された。一方、SUS304 およびリーマーでは、HOP における腐食による形態変化が不明瞭で、防錆剤の効果は判定できなかった。また、SEM 観察ではいずれの試料も添加処理による腐食性の変化は確認できなかった。表面観察では分極抵抗値の結果を反映せず、定性的な分析結果となった。

5. オージェ電子分光法による表面分析

各添加処理による深さ方向の元素組成および表面酸化層の厚さの相違を調べた結果、各試料の表面酸化層の厚さの相違を確認できたが、分極抵抗値の結果を必ずしも反映しなかった。また、添加処理 In2 の SUS304 およびリーマーの表面酸化層における酸素の濃度は、HOP 浸漬の場合より高かった。

金属イオンが試料表面から溶出することで腐食が進行することで、本研究では表面酸化層の厚さは分極抵抗値の結果を必ずしも反映しなかったものと考えられる。また、添加処理 In2 の場合、SUS304 およびリーマーでは、分極抵抗値が最も高く、表面が効果的に不動態化されていることが予想され、さらに自然電位の結果から孔食が減少している可能性が考えられた。したがって、酸化皮膜における高い酸素の濃度は、溶存酸素により不動態化が十分に進行したことを示すものと思われる。

〔結論〕

酸化電位水による腐食性は、炭素鋼では次亜塩素酸ナトリウム溶液より弱かったが、ステンレス鋼では次亜塩素酸ナトリウム溶液およびグルタルアルデヒド溶液よりも強いことが示唆された。また、酸化電位水に防錆剤を添加することで、腐食抑制効果が認められた。特にステンレス鋼では、グルタルアルデヒドの場合よりも腐食性を低下させることができ、自然電位の測定により孔食の抑制が認められ、オージェ電子分光法による表面分析の結果から表面の不動態化の進行が確認できた。以上より、酸化電位水の腐食性の改善が期待できるものと考えられた。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	佐 野 英 彦
副 査	教 授	大 畑 昇
副 査	教 授	亘 理 文 夫
副 査	助教授	小 松 久 憲

学 位 論 文 題 名

酸化電位水による歯科用金属器具の 腐食に対する防錆剤の効果

審査は、審査担当者全員の出席のもとに、学位申請者に対し、口頭試問により、提出論文の内容ならびにそれに関連した学科目について行われた。以下に提出論文の要旨と審査の内容を述べる。

酸化電位水は生体に対し極めて安全で、優れた殺菌効果を有し、さらにウイルスにも有効とされている。しかし、金属器具に対しては腐食作用が強いことが知られている。本研究は、酸化電位水による歯科用金属器具の腐食を他の市販消毒液による場合と電気化学的方法で比較し、その腐食性を改善するため、酸化電位水に防錆剤を添加し腐食抑制効果を検討したものである。

〔材料と方法〕

試験材料は、炭素鋼としてカーボンスチールバー(バー)を、ステンレス鋼としてステンレススチールリーマー(リーマー)および SUS304 ステンレス鋼(SUS304)を用いた。試験溶液として、酸化電位水(HOP)および2種の消毒液(0.5%次亜塩素酸ナトリウム溶液および2.0%グルタールアルデヒド溶液)を用いた。また、4種の防錆剤(安息香酸ナトリウム(In1)、ピロリン酸ナトリウム(In2)、亜硝酸ジシクロヘキシルアミン(In3)、オレイン酸ナトリウム(In4))をそれぞれ単独で種々の濃度となるよう、HOPに添加し、消毒効果を減じない pH2.7 以下、酸化還元電位 1100mV の条件を満たすかどうかを調べた。

各試料を各試験溶液に浸漬し、電気化学的方法の一つである分極抵抗値の測定を行った。分極抵抗値は腐食速度の逆数に比例し、値が高いほど腐食性は弱い。上記の条件を満たす各防錆剤添加の HOP において、最大の分極抵抗値を求め、各試料の自然電位の測定、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡による表面の観察、およびオージェ電子分光法による表面元素分析を行い、腐食抑制効果を確認した。

〔結果および考察〕

1. 酸化電位水の腐食性

分極抵抗値の測定から、HOP による腐食性は、炭素鋼では次亜塩素酸ナトリ

ウム溶液の場合より弱い、グルタルアルデヒド溶液の場合より強く、ステンレス鋼では、次亜塩素酸ナトリウム溶液およびグルタルアルデヒド溶液の場合より強かった。

2. 防錆剤添加の酸化電位水における分極抵抗値

HOP に各防錆剤を添加した場合、分極抵抗値の結果から、炭素鋼のバーでは添加処理 In1、In3、In4 で、ステンレス鋼の SUS304 では 4 種いずれの添加処理においても、同じくリーマーでは添加処理 In1、In2 で腐食抑制効果が認められた。添加処理 In2 は炭素鋼では腐食を促進させたが、ステンレス鋼では 4 種の添加処理のうち最も腐食抑制効果が認められ、グルタルアルデヒドの場合よりも腐食は少なかった。

3. 自然電位の測定

炭素鋼のバーでは、添加処理 In1、In3、In4 の場合、HOP 処理より貴な電位となり、分極抵抗値の結果を反映した。また、ステンレス鋼の SUS304 では HOP 処理で、孔食による電位振動が頻繁に認められたが、添加処理 In2 では電位振動が減少する傾向にあった。添加処理 In2 による不動態皮膜の効果的な形成により、孔食が抑制され、電位振動が減少したものと考えられる。

4. 表面観察

光顕観察により、炭素鋼では、すべての添加処理で腐食による着色面積が減少した。SEM 観察ではいずれの試料も添加処理による腐食性の変化は確認できなかった。表面観察では分極抵抗値の結果を反映せず、定性的な分析結果となった。

5. オージェ電子分光法による表面分析

各添加処理による深さ方向の元素組成の相違を調べた結果、添加処理 In2 のステンレス鋼の表面酸化層における酸素の濃度は、HOP 処理の場合より高かった。添加処理 In2 の場合、ステンレス鋼では、分極抵抗値が最も高く、表面の不動態化が溶存酸素により進行していることが予想された。

〔結論〕

酸化電位水による腐食性は、炭素鋼では次亜塩素酸ナトリウム溶液より弱かったが、ステンレス鋼では次亜塩素酸ナトリウム溶液およびグルタルアルデヒド溶液よりも強いことが示唆された。また、酸化電位水に防錆剤を添加することで、腐食抑制効果が認められた。特にステンレス鋼では、グルタルアルデヒドの場合よりも腐食性を低下させることができ、酸化電位水による孔食を抑制する可能性が認められ、表面の不動態化の進行も確認された。以上より、酸化電位水の腐食性の改善が期待できるものと考えられた。

次いで各審査員から申請者に対して、本論文の内容に関連のある質問が行われ、これらの質問に対してそれぞれ適切な解答が得られた。本研究は、酸化電位水の歯科用金属器具に対する腐食性を明らかにしたこと、および防錆剤を添加することで腐食性が改善され臨床に大いに寄与することが評価され、博士（歯学）の学位授与に値するものと認められた。