

〔学位論文〕

過酢酸製剤の歯科用金属製器材に対する腐食性とその低減化に関する研究

尾立 達治

北海道医療大学歯学部口腔機能修復・再建学系う蝕制御治療学分野

Corrosion of dental metallic instruments in peracetic acid solution and its prevention.

Tatsuji ODACHI

Division of Clinical Cariology and Endodontology, Department of Oral Rehabilitation, School of Dentistry, Health Sciences University of Hokkaido

緒 言

歯科臨床では、歯科用器材に対する消毒剤を用いた消毒や化学的滅菌が広く行われている。近年、粘膜や皮膚への刺激が強く、アレルギー性や変異原性を有するグルタルアルデヒド製剤に代わる消毒剤として、過酢酸製剤が注目されている。この消毒剤は、芽胞を始め広範囲の微生物に有効であり、短時間で高水準消毒や化学的滅菌が可能ばかりでなく、現在までアレルギーや感作に関する報告がなく、安全性にも優れている。歯科用器材は繰り返し消毒・滅菌されるため、消毒剤には器材の材質を変質させない性質が要求される。しかし、現在まで様々な歯科用金属製器材に対する過酢酸製剤の腐食性を系統的に調べた研究はない。

そこで本研究では、まず、歯科用金属製器材に使用されている様々な合金の過酢酸製剤溶液中における腐食挙動を調べ、その腐食性を定量的に評価するとともに、他の消毒剤やイオン交換水の腐食性と比較した。次に、過酢酸製剤が特に高い腐食性を示した合金に対して、腐食抑制剤の添加による腐食性の低減化を試みた。

材料および方法

1. 腐食試験に供した金属試料

歯科用金属製器材に多く使用されている炭素鋼 (SK 5M)、ステンレス鋼 2 種 (オーステナイト系 SUS304、フェライト系 SUS430)、真鍮、アルミニウム合金 (6036 系合金)、タングステンカーバイドの耐食性を調べた。試料は、 $14 \times 14 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさの板状に加工し、表面

を $3 \mu\text{m}$ のアルミナ懸濁液を用いてバフ研磨して鏡面に仕上げた。タングステンカーバイドは、板状の試料が入手できず、また、硬くて切断などの加工が困難なことから、タングステンカーバイドバーそのものを用いた。

2. 浸漬用消毒剤溶液

腐食試験用の過酢酸溶液として、0.3% 過酢酸溶液 (アセサイド® 6% 消毒液：実用液 0.3w/v%，サラヤ) を用いた。また、合金の表面に不溶性のリン酸塩皮膜を形成して防食する目的で、 Na_2HPO_4 を 1 ~ 3 mass% となるように添加した過酢酸溶液も用いた。コントロールとして、2% グルタルアルデヒド溶液 (デントハイド®：実用液 2 w/v%，日本歯科薬品)、強酸性電解水 (生成装置：JED-020, 葵エンジニアリング) およびイオン交換水を用いた。

3. 消毒剤溶液の腐食性評価

消毒剤溶液の腐食性は、(1) 電気化学的腐食試験、(2) 溶出した金属イオンの定量および (3) 浸漬前後の試料表面の分光測色測定と X 線光電子分光分析を行うことによって評価した。各合金試料の不動態特性は、超高純度 Ar ガスで脱気した溶液中で分極曲線を測定することによって調べた。溶出した金属イオンの濃度は、各合金試料を消毒剤溶液に 24 時間および 7 日間浸漬し、ICP 発光分光分析装置 (Optima5300DV, パーキンエルマー) で定量した。合金表面の色調変化は、分光測色計 (CM-2002, ミノルタ) を用いて、波長 400 ~ 700 nm の正反射光を含む反射率を測定することによって評価した。また、腐食した合金の表面構造は、X 線光電子分光分析装置 (ESCA-850, 島津製作所) を用いて調べた。

受付：平成22年 3 月30日

結果および考察

1. 過酢酸溶液の合金に対する腐食性評価

分極曲線の測定結果から、炭素鋼とステンレス鋼では不動態域が認められたが、真鍮とアルミニウム合金では不動態域が認められず、激しく腐食することが分った。24時間の浸漬中に溶出した総金属イオン量は、炭素鋼で $5.4\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、2種類のステンレス鋼で $1.2\sim 1.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と微量であったのに対して、真鍮で $836.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、アルミニウム合金で $62.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ およびタングステンカーバイドで $451.2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ と多かった。浸漬24時間以降は、ステンレス鋼とアルミニウム合金では溶出速度が減少したが、真鍮では溶出速度の減少は認められなかった。過酢酸溶液に24時間浸漬後の合金表面を調べたところ、炭素鋼とステンレス鋼では肉眼的に腐食の痕跡が認められず、色差の値も約1程度と小さい値を示した。一方、真鍮では、合金の表面と溶液中に多量の腐食生成物が見られた。アルミニウム合金においては、イオンの溶出量は多かったが、肉眼的に腐食生成物の生成は認められなかった。タングステンカーバイドバーは、24時間の浸漬で黒っぽく変色した。

過酢酸溶液の腐食性をイオン交換水や他の消毒剤と比較した結果、炭素鋼に対しては、グルタルアルデヒド溶液<過酢酸溶液<イオン交換水<強酸性電解水の順で腐食性が高かった。ステンレス鋼に対する腐食性は、グルタルアルデヒド溶液<イオン交換水<過酢酸溶液<強酸性電解水の順であったが、過酢酸溶液とイオン交換水の腐食性には大きな差はなかった。真鍮に対する腐食性は、グルタルアルデヒド溶液<イオン交換水<強酸性電解水<過酢酸溶液あり、過酢酸溶液の腐食性が最も高かった。アルミニウム合金に対する腐食性は、グルタルアルデヒド溶液<イオン交換水<過酢酸溶液<強酸性電解水の順で高かった。

2. 腐食抑制剤の添加による過酢酸溶液の腐食性の低減化

過酢酸溶液に Na_2HPO_4 を1～3 mass%添加し、真鍮およびアルミニウム合金の表面に不溶性のリン酸塩皮膜を形成して腐食を抑制することを試みた。その結果、真鍮から溶出するCuとZnイオンの総量は、 Na_2HPO_4 の添加量とともに減少し、3%の添加で約1/100に低下することが明らかとなった。アノード分極曲線においても、電流密度の値が濃度依存的に減少しており、 Na_2HPO_4 の腐食抑制効果を確認することができた。しかし、アルミニウム合金に対しては、腐食抑制作用は認められなかった。腐食が抑制された真鍮の表面をESCAで分析したと

ころ、不溶性リン酸塩皮膜の形成は確認されず、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ から成る皮膜が存在していることが分った。過酢酸溶液のpHは Na_2HPO_4 を3%添加することによって5.2まで上昇していたことから、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 皮膜が形成されて腐食が抑制されたものと推測される。一方、過酢酸溶液の殺菌力保持時間は7日であったが、3%の Na_2HPO_4 を添加した溶液では、2日と短くなることが明らかとなった。

結 論

過酢酸溶液の合金に対する腐食性を調べたところ、鉄系の合金（炭素鋼、ステンレス鋼）に対しては腐食性が低く、これらの材質の器材の消毒に用いても大きな問題は生じないものと考えられる。一方、真鍮やアルミニウム合金に対しては、過酢酸溶液の腐食性は極めて高く、これらの材質の器材の消毒には適用できないことが分った。

Na_2HPO_4 を3%添加することによって、真鍮の腐食速度を約1/100に減少させることができたが、アルミニウム合金やタングステンカーバイドには効果がないことが明らかとなった。

以上の結果から、過酢酸製剤は炭素鋼やステンレス鋼製の器材の消毒に適していることが明らかとなった。また、 Na_2HPO_4 を3%添加することによって、消毒剤溶液の保存期間は短くなるものの、真鍮製の器材の消毒にも有効に使用できることが分った。今後、過酢酸製剤を多くの歯科用金属製器材の消毒に有効に用いるためには、アルミニウム合金やタングステンカーバイドに対しても高い防食効果を示す腐食抑制剤を見出す必要がある。