

2017年度
博 士 論 文

題目 チタンの表面皮膜性状と
耐食性に関する研究

芝浦工業大学大学院
理工学研究科
地域環境システム専攻

学籍番号 NA13102
氏 名 大庭 圭祐

指導教員 野田 和彦

チタンの表面皮膜性状と耐食性に関する研究

第1章 背景および目的

1. 緒論	1
1.1 本論文の背景	1
1.1.1 Ti の特性と用途	1
1.1.2 金属材料の腐食現象	3
1.1.3 構造材料としての Ti と陽極酸化	5
1.1.4 生体内環境とアレルギー反応	7
1.2 本論文の目的	9
参考文献	10

第2章 Ti の耐食性に及ぼすアニオンおよびカチオンの影響

2. Ti の耐食性に及ぼすアニオンおよびカチオンの影響	13
2.1 緒言	13
2.2 実験方法	14
2.3 実験結果および考察	16
2.3.1 Ti、Co-Cr 合金、SUS 鋼の電気化学挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響	16
2.3.2 Ti の分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響	18
2.3.3 Ti のアノード分極挙動に及ぼすアニオン種の影響	21
2.3.4 Ti のカソード分極挙動に及ぼす NaCl 濃度の影響	23
2.3.5 Ti のアノード分極挙動に及ぼすカチオン種の影響	26
結言	27
参考文献	28

第3章 Ti の耐食性に及ぼす皮膜性状の影響

3. Ti の耐食性に及ぼす皮膜性状の影響	29
3.1 緒言	29
3.2 実験方法	30
3.2.1 分極曲線測定条件	30
3.2.2 接触電流測定条件	30
3.2.3 陽極酸化条件	31
3.3 実験結果及び考察	33
3.3.1 NaCl 環境中における Ti、Zr および Al の分極挙動	33
3.3.2 ほう酸-ほう酸ナトリウム溶液中における陽極酸化処理	34
3.3.3 バルブメタルの酸化皮膜構造が及ぼす影響	35

3.3.4 Ti の耐食性に及ぼす皮膜種の影響	37
3.3.5 Ti の陽極酸化に及ぼす印加電圧の影響	38
3.3.6 Ti 酸化皮膜に及ぼす皮膜構造の影響	39
3.3.7 Ti 酸化皮膜に及ぼす陽極酸化電位の異なる Ti 酸化皮膜の影響	40
3.3.8 Ti の皮膜厚さが多段構造となる場合の耐食性評価	43
3.3.9 陽極酸化皮膜中の NaCl の影響	45
3.3.10 陽極酸化 Ti の耐食性に及ぼす塩化物イオンの影響	46
3.3.11 塩化物イオン環境下における Ti の犠牲陽極作用	47
3.3.12 Ti の陽極酸化に及ぼす溶液種の影響	50
3.3.13 Ti 酸化皮膜の厚さが耐食性に及ぼす影響	52
3.3.14 陽極酸化した Ti が未処理 Ti に及ぼす影響	53
結言	57
参考文献	58

第 4 章 総括

4. 総括	59
謝辞	

第 1 章

背景および目的

1. 緒論

1.1 本論文の背景

1.1.1 Ti の特性と用途

元素としての Ti は、酸化物として 18 世紀の末に発見されたが酸素や窒素などとの親和性が強く金属元素として単独に分離できたのは、20 世紀に入ってからである。1910 年に M.Hunter が四塩化 Ti のナトリウム還元で成功して金属 Ti を得た。1936 年に W.J.Kroll が四塩化 Ti をアルゴン不活性ガス雰囲気中でマグネシウムより還元してスポンジ状の Ti を得るクロール法を発明してこれが後の工業規模での精製技術の基礎として確立した。図 1-1 に Ti の精錬工程を示す。Ti インゴットを得るためには膨大な時間と資金がかかるだけでなく、必要な技術力の高さから、スポンジ Ti を生産できるのは日本を含め数ヶ国である¹⁾。このように加工性やコスト面では不利な Ti が、原子力材料や生体材料などで使用されているのは、高い安全性および信頼性のためである。Ti は酸化物の状態で見られたように、酸素との化学的親和力が大きく、表面に数 nm の酸化皮膜を形成するため、耐食性は極めて良好である。そして Ti は耐食性だけでなく、比強度や生体親和性および環境安定性にすぐれていることも実在環境で幅広く使用されている理由である。近年では合金化による強度向上だけでなく誘電特性を持たせた Ti や、陽極酸化処理により意匠性やカラーリングおよび半導体特性を持つことも研究されてきている。これらは表面の酸化皮膜に起因する特性が主であるため、Ti の陽極酸化処理に対する注目度は高くなってきている。すぐれた耐食性と機械的性質を示す Ti は、生体内などメンテナンスフリーで利用できる金属材料である。Ti は良好な生体親和性を示すため、すでにステントや胸骨ワイヤー、歯科矯正ブリッジなど多岐にわたり使用されており、生体内環境で信頼が厚いこともわかる²⁾。また合金化した Ti-6Al-4V は最も汎用的な生体用材料であり、高強度であることから、医療分野だけでなく、航空機材料や産業用タービン、原子力材料など強度の必要な分野でも使用されている。しかし、Ti-6Al-4V は、Al 酸化物および V 酸化物の比強度が高すぎるため、生体内では他の生体組織(骨など)を傷つけてしまう恐れがある。また、Ti6-Al-4V 合金事態によって問題がおこったことはないが、合金に含有される V は強い毒性を示すため、V フリーで使用できる新 Ti 合金の開発が進んでいる。このように Ti は今後も高い安全性および信頼性を求められる分野で着目され、発展していくと考えられる³⁾。

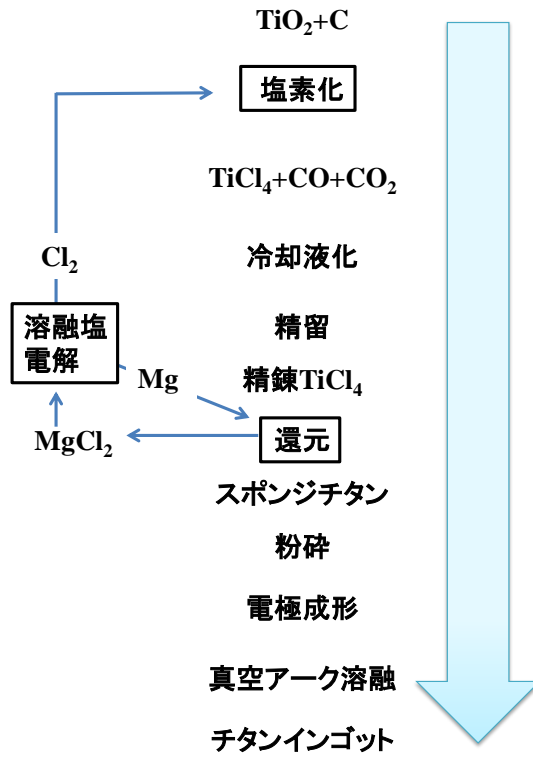


図1-1 チタンの製錬工程

1.1.2 金属材料の腐食現象

現在、我々の身の回りに存在するさまざまな工業製品を使用することで便利で豊かな生活をおくることができる。工業製品は構造材料と機能材料に大別され使用用途によって材料の選定が行われる。構造材料には機械的性質（展性、延性および強度）や物理的性質（熱伝導性や電気伝導性）が求められる⁴⁾。金属材料が有機材料および無機材料とくらべてすぐれた両性質を有するのは金属結合によるものである。金属結合は最外殻に存在する自由電子を原子全体で共有している結合状態であり、格子内を自由電子が自由に移動できるため熱伝導性や電気伝導性にすぐれる。また、有機材料および無機材料とくらべて強度にすぐれる金属材料は、航空機やステントなどとしても利用されており使用箇所は多岐にわたる⁵⁾。

しかし、金属材料を利用する場合腐食現象が問題点のひとつとしてあげられる。金属の腐食とは、金属が環境中の水や酸素と結合して酸化物の状態が変化することである。地球上の環境においては金などの貴金属元素を除き、通常存在する金属は酸化物あるいは硫化物などと結合し安定した状態で存在している。金属を使用する際、安定した状態（酸化物または硫化物）に莫大なエネルギーをかけて高いエネルギー状態の金属として取りだされるが、取り出された金属は、エネルギーの低い安定な状態である化合物（酸化物・硫化物）に戻ることは容易である。そのため、金属材料を使用する際は金属材料だけでなく、使用環境を理解し腐食反応を制御することは重要である⁶⁾。金属の腐食形態は水や温度、pHなどに作用される。腐食現象を大別すると、全面腐食と局部腐食にわけることができる。全面腐食は金属表面にアノードおよびカソードとして働く部分が均一に分布し、かつその位置が時々刻々と変化するとき全面が均一に腐食する。一方で、局部腐食は部分アノード部と部分カソード部がマクロ的に分離された状態ではアノード部のみが選択的に腐食する。これを局部腐食とよびその発生機構はさまざまである⁷⁾。中性環境における鉄の腐食を図1-1に示す。ここでアノードサイトでは金属が酸化されて金属イオンとなって溶出するか、あるいは酸化物、水酸化物の皮膜を形成する反応（アノード反応）がおこる。カソードサイトでは溶液中の酸化体（Ox）が還元体（Red）に還元される反応（カソード反応）がおこる。腐食している金属表面では、部分アノード反応と部分カソード反応が電気的中性条件の下で同時におこる電気化学現象である。そのため、電気化学測定法は、腐食発生反応、腐食速度および環境安定性の理解だけでなく、防食法や耐食性合金を開発するために極めて有効な手法である⁸⁾。腐食が起こると、化学的または物理的性質が損なわれ、物や構造物の破壊や破断が起こり、事故や大きな損害をもたらすことが考えられる。金属の腐食による事故は、長年の研究されており、検査技術が進歩しているにも関わらず、現在でも数多く発生している⁹⁾。腐食研究を行なうことで金属の自然現象である腐食現象を理解し、化学的および技術的見解を得て、正しい処置を決定するのは重要なことである。腐食研究は、1つは経済面の意義があり、タンクや配管機械の金属部品や海洋構造物などの腐食により生ずる物質的な損害を軽減することである。2つ目に安全面の意義がある。ボイラや有毒物質

の金属容器やタービン翼など稼働している装置の安全性が保てず、腐食によって破損することになると重大な結果を招くことが懸念される。安全性は、原子力プラントや放射性廃棄物処理用の装置の設計ではもっとも重要な事項である。最後に金属材料の資源保存である。地球における金属資源の供給には限りがあり、それらの損失は金属構造物の生産および加工に使用されたエネルギーや水資源の損失をも意味する。腐食した金属装置の設計と再建に使われる労力の節約も重要であり、腐食がおこななければこれらの労力は他の有用な目的に使用することができる。¹⁰⁾

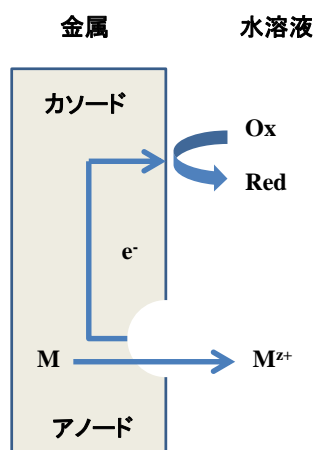
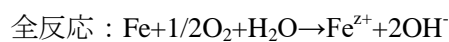
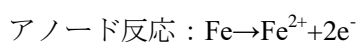


図1-2水溶液中における金属の腐食のモデル

1.1.3 構造材料としての Ti と陽極酸化

Ti は比強度が高く、耐熱、性耐食性に優れた材料であるため海外では航空宇宙産業で利用されてきたが、国内では石油化学工業や原子力発電などの耐食性、生体用金属材料として、耐食性だけでなく、環境安定性や生体親和性を必要とされる箇所に利用されている¹¹⁾。これらは Ti 表面に存在する酸化皮膜の安定性によるものであり、金属としての Ti が耐食性にすぐれるためではない。そもそも金属 Ti ($\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$) の標準電極電位は $-1.63\text{V}[\text{NHE}]$ と著しく低い、イオン化傾向が高く、Al とほぼ等しい活性を有する反応性の高い活性な金属である。そのため Ti は空気または溶液中の酸素と反応し、表面が強固で密な不働態皮膜におおわれているため、生体内や海浜環境下など、塩化物イオンの多い溶液中でも優れた耐食性を発現する。また、Ti を実在環境に曝す場合、自己不働態化による酸化皮膜だけでなく、使用前に陽極酸化処理を行ない Ti 表面に酸化皮膜を作製する場合がある。これにより意匠性やカラーリングなどさまざまな特性を持たせることができる。Ti は Al および Zr と同様にバルブメタルである。図 1-3 に酸化皮膜に覆われた金属の電位分布モデルを示す。バルブメタルに陽極酸化処理を施すことができるのは、バルブメタル表面に存在する酸化皮膜の導電率が極めて小さいため、加えた電圧のほとんどが酸化皮膜にかかり、電気二重層には電場がほとんどあられないためである。そのため、バルブメタルの酸化物上で酸素発生等の電極反応はおこらず、定電位分極を行なうと電流値は 0 に収束する。また、加えた電圧 V と生成した皮膜厚さ d の比は $V/d=10^7 \text{V/cm}$ となる¹²⁾。Ti の陽極酸化皮膜は可視光領域では透明であるが、適切な厚さを与えることで干渉色が現れるためアノード分極電位の制御により任意の発色を得ることもできる。膜厚が $50\text{nm} \sim 160\text{nm}$ の間では膜圧増加にともない、金、青、黄、紫、緑、ピンクと発色する。また皮膜構造や形態は酸化条件により異なる。水溶液環境で生成された不働態皮膜は Ti 素地側から TiO 、 Ti_2O_3 そして TiO_2 と順次高級酸化物となる層構造をもち内部には結合水を含んでいる。そのため、内部の結合水は皮膜の安定性に寄与していると考えられている。また、Ti の酸化皮膜をアノード分極する際加える電位によって作製される酸化皮膜の性状が異なる。浸漬電位から 2V 付近までの範囲で定電位アノード分極すると、Ti はアモルファスな皮膜を形成する。そして、 5V 付近より貴な電位で Ti は皮膜内の Ti 酸化物の結晶化が進み皮膜構造の変遷がおこる。低電位領域ではアモルファスな酸化皮膜が作製されるが、電位の上昇にともない結晶化が進行してアナターゼ型結晶となる^{14,15,16)}。また、 7.5V より貴な電位で定電位アノード分極すると膜厚が 2V , 5V で定電位アノード分極した際に比べ皮膜が厚くなる。これは皮膜が厚くなることに加え、皮膜内の電場が大きくなることにより圧縮応力が働き、皮膜の結晶化が進み、構造および形態が変化すること考えられる。しかし、陽極酸化処理を行なう際に発生する応力のため皮膜には微細な割れが無数に存在し、溶液成分を含有している場合が多いと考えられる。そのため塩化物やフッ化物などのハロゲンイオンを含む溶液では皮膜破壊を生じやすくなると考えられる^{17,18)}。陽極酸化で作製される皮膜はバリアー型皮膜とポーラ

ス型皮膜に大別される。ポーラス型の酸化皮膜は六角形型のセル構造をしており、中心部には nm オーダーの孔が無数に存在し、孔の径は電圧や電解質に依存する。また、ポーラス孔を作製した後に、封孔処理や他電解質中で陽極酸化し孔を塞ぐことで、半導体特性など他の性質を持たせることもできる。^{19, 20, 21, 22, 23, 24, 25)}

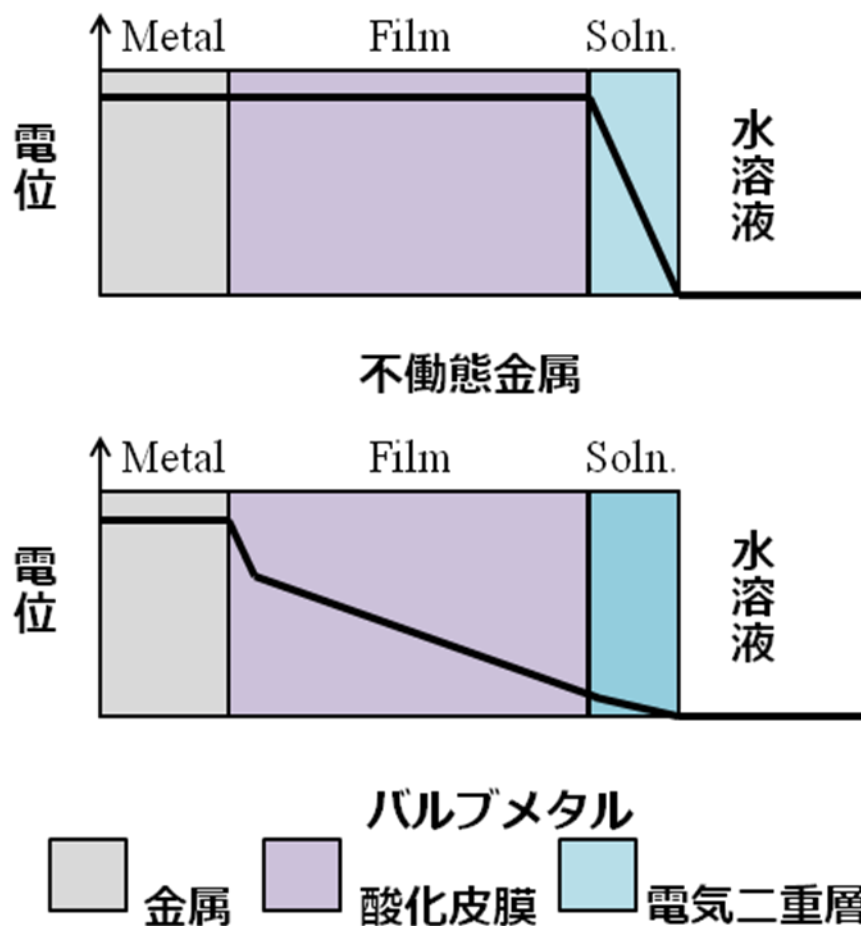


図 1-3 酸化皮膜に覆われた金属の電位分布モデル

1.1.4 生体内環境とアレルギー反応

表 1-1 に主な生体用金属材料の機械的性質と用途を示す²⁷⁾。生体内環境は温度や酸素濃度、pH などはほぼ一定に保たれているため生体用金属材料としては厳しい腐食環境ではない。しかし、生体内環境は力学的または化学的に一定とは限らない。誤った材料を選択した場合、生体材料と骨との強度の違いにより生体材料埋入部付近の骨密度が大幅低下する骨吸収などもおこると考えられるため、利用箇所に合わせて力学的および化学的な材料を選定することが重要である。表 1-2 に体液中に含まれる電解質とその濃度を示す²⁸⁾。体液中には金属材料の腐食に著しい影響を及ぼすと考えられる塩化物イオンが 0.154M (mol/L) 程度存在する。塩化物イオンのみに限らず生体内の環境は箇所によってことなる。さらに、摺動時と制止時においても、使用環境は常に変化している。生体内において塩化物イオンの偏在や、運動による金属材料付近の環境が変化した場合金属材料の表面の酸化皮膜に影響を及ぼすと考えられる。環境因子の変化により、金属材料表面の酸化皮膜が破壊された場合、活性状態の高い金属素地が露出し、生体内に金属イオンが溶出することが懸念される。溶出した金属イオンがそのままアレルギー反応をおこすことはないが、生体内のたんぱく質などと結合するとアレルゲンとなりアレルギー反応を示すことが考えられる。アレルギー反応を引き起こすと、金属材料と接触している皮膚が炎症するだけにとどまらず、気管支喘息などのように、金属材料と接触箇所から離れた箇所に、症状があらわれることもあり、その症状は 20 年以上続く場合もある^{29,30,31,32)}。これらの症状は Hg や Pb のような生体に有害とされる元素に限らず、生体必須元素である Fe、Cu などであっても、アレルギー反応を引き起こすことがある。また、微量な金属イオンであっても、過剰なアレルギー反応を起こすこともあり、アレルギー反応は金属種によってことなる²⁸⁾。

表 1-1 生体用金属材料の機械的性質と用途

	密度	弾性係数	引っ張り強度	主な用途
	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_B (MPa)	
ステンレス鋼 (SUS316L)	7.9	192	520 以上	骨接合剤, 脊椎固定器具
工業用純チタン (II種)	4.5	105	550 以上	人工歯根, ペースメーカー
チタン合金 (Ti-6Al-4V)	4.5	114	900 以上	人工関節, 脊椎固定器具
Co-Cr 合金 (Co-28Cr-6Mo)	8.5	220	580	義歯床, 人工関節
生体骨		15-25	140-180	

表 1-2 体液中の電解質濃度[mEq/L]

電解質	細胞外液		細胞内液
	血漿	間質液	
Na ⁺	152	143	14
K ⁺	5	4	157
Ca ₂ ⁺	5	5	
Mg ₂ ⁺	3	3	26
Cl ⁻	133	117	
HPO ₄ ²⁻	2	2	113(PO ₄ ³⁻)
SO ₄ ²⁻	1	1	
HCO ₃ ⁻	27	27	10
有機酸	6	6	
たんぱく質	16	2	74

1.2 本論文の目的

Ti は、クロール法により精錬法が確立されてからその優れた特性をいかし、航空機や化学工業などの伝統的工業分野で活躍してきた。これまでは他の金属材料が使用されてきた分野においても、Ti および Ti 合金が選択されるようになってきている。そして、近年新しい精錬法の研究開発、高強度合金の研究開発、形状記憶、光触媒、などの機能合金の研究開発だけでなく、スポーツや医療分野などへの参入も今まで以上に期待されてきている。このように工業化されてからわずか 100 年でさまざまな優れた特性が利用されるようになった Ti は、今後も利用が拡大することが明白である。これまでの研究では、チタンの金属としての特性³³⁻⁴¹⁾、チタンの皮膜構造等の解析⁴²⁻⁵⁸⁾、チタンの耐食性など⁵⁹⁻⁷⁷⁾ がまとめられている。

一方金属材料である Ti は、腐食挙動および塩化物イオンに対する研究は数多く行われてきているが、皮膜性状や、NaCl 濃度に着目した研究報告は少なく、その知見は統一されていないのが現状である。特に、塩化物イオン環境下において Ti の腐食挙動に及ぼす、さまざまな酸化皮膜を有する Ti の皮膜特性は理解されていない。生体内環境においてアニオンである塩化物イオンは多量に存在するが、生体内では NaCl、KCl および CaCl₂ といった形で存在するため、カチオンによる腐食挙動の違いについても考察する必要がある。Ti は、Co-Cr 合金および SUS304 鋼と同様に生体用金属材料としても知られるが、不働態金属である Co-Cr 合金および SUS304 鋼とバルブ金属である Ti は耐食性がことなると考えられる。また、生体内環境で Ti を利用する場合、自己不働態化による酸化皮膜を有する Ti をそのまま使うだけでなく、使用前に陽極酸化処理を施してから使用されることも多い。そして Ti は、Al および Zr 同様バルブ金属であるため、使用中に摺動部に近い方のみ電流がながれた場合、局所的に酸化皮膜の成長がおこる可能性がある。そして、同一部材のなかでも皮膜の厚さや性質が段階的に変化した場合、表面の反応性も段階的に変化することが懸念される。さらに、同一部材の中でも皮膜の厚さや性質が異なる場合、マクロ的にアノード部カソード部が分離した場合、アノード部のみに局所的にアノード反応が集中し、Ti 酸化皮膜が破壊され活性な金属面が露出した場合、Ti⁺が生体内に溶出されることが懸念される。

そこで本論文では、Ti の信頼性向上、利用拡大に向けた基礎的実験として、塩化物イオン存在環境下で、Ti の腐食挙動を電気化学的に解析し、評価を行なった。

参考文献

- 1) 井田一夫:医用電子と生体工学, 24 (1986) 47
- 2) 日本金属学会: 医療用金属材料概論, (2010) 92
- 3) 塙隆夫: 人工臓器, 28 (1999) 599
- 4) 鈴木良治: 芝浦工業大学博士学位論文, (2014) 1
- 5) 日本金属学会: 医療用金属材料概論, (2010) 10
- 6) 下平三郎: 腐食防食の材料化学, (1995) アグネ技術センター
- 7) 電気化学会: 電気化学便覧第 6 版, (2013) 477
- 8) 鈴木良治: 芝浦工業大学博士学位論文, (2014) 14
- 9) ユーリック レヴィー: 腐食反応とその制御, (1989) 2
- 10) 伊藤伍郎: 腐食科学と防食技術, (1969) 2
- 11) 廣地通明: 表面技術, 35 (1988) 305
- 12) 山口英俊 他: 日本金属学会報, 27 (1988) 296
- 13) 安住和久: 表面技術, 49 (1998) 39,
- 14) 春山志郎: 表面技術者のための電気化学, (2005) 222
- 15) 佐藤広士 他: 鋼と鉄, 72 (1986) 300
- 16) 安住和久 他: 材料と環境, 46 (1997) 384
- 17) 北山司郎: 鉄と鋼, 77 (1991) 340
- 18) 瀬尾真浩: 表面技術, 45 (1994) 377
- 19) 馬場宣良: 金属表面技術, 33 (1982) 184
- 20) 田中義明: 表面技術, 68 (2017)
- 21) 小野幸子: 表面技術, 66 (2015) 313
- 22) 小野幸子: 表面技術, 66 (2015)
- 23) 菊池竜也 他: 表面技術, 64 (2014) 77
- 24) 磯山永三: 表面技術, 40 (1990) 464
- 25) 塚本貴広 他: 表面技術, 62 (2011) 332
- 26) 大塚雄市 他: 材料, 63 (2014) 480
- 27) 染矢晋佑: 整形外科と災害外科, (2007) 342
- 28) 歯科医学大辞典編集委員会編: 歯科医学大辞典, (1989) 1800
- 29) 塙隆夫: 材料と環境, 49 (2000) 463
- 30) 浜中人仁: 防食技術, 38 (1989) 333
- 31) 中川雅晴: まてりあ, 41 (2002) 802
- 32) 三浦一樹: 金属アレルギー, (2017) 249

- 33) 長田卓: 軽金属, 65 (2015) 460
- 34) 橋本功二: 防食技術, 37 (1988) 294
- 35) 高村昭: 防食技術, 16 (1967) 97
- 36) 堤祐介: 材料と環境, 63 (2014) 360
- 37) 新家光雄 他: 軽金属, 65 (2015) 377
- 38) 新家光雄: 鉄と鋼, 90 (2004) 462
- 39) 西村孝: 軽金属, 36 (1986) 778
- 40) 滝千尋 他: 材料と環境, 44 (1995) 151
- 41) 新家光雄: 人工臓器, 35 (2006) 359
- 42) 佐藤教男: 金属表面技術, 37 (1986) 388
- 43) 塙隆夫: 表面技術, 46 (1995) 898
- 44) 藤野隆由: 軽金属, 56 (2006) 197
- 45) 屋敷貴司 他: 軽金属, 50 (2000) 577
- 46) 大中隆 他: 色材, 64 (1991) 638
- 47) 伊藤征司郎 他: 色材, 61 (1988) 599
- 48) 北山司郎 他: 鉄と鋼, 77 (1991) 1198
- 49) 大参達也 他: 軽金属, 67 (2017) 589
- 50) 水越克彰: まてりあ, 49 (2010) 55
- 51) 伊藤征司郎 他: 色材, 62 (1989) 348
- 52) 塙隆夫: 表面技術, 43 (1992) 739
- 53) 佐々木克 他: 表面技術, 50 (1999) 16
- 54) 大塚俊明: 表面技術, 43 (1992) 429
- 55) 河村守康: 表面技術, 40 (1989) 262
- 56) 大塚俊明: 表面科学, 19 (1998) 799
- 57) 安住和久: 表面技術, 49 (1998) 39
- 58) 安住和久 他: 材料と環境, 46 (1997) 169
- 59) 塙隆夫: 軽金属, 62 (2012) 285
- 60) 春名匠 他: 材料と環境, 47 (1998) 78
- 61) 村井東助 他: 防食技術, 26 (1977) 177
- 62) 下郡一利: 防食技術, 30 (1981) 349
- 63) 羽木秀樹 他: 表面技術, 53 (2002) 49
- 64) 藤井秀樹: 材料と環境, 60 (2011) 248
- 65) 山内重徳 他: 防食技術, 29 (1980) 558
- 66) 佐藤廣士: 表面技術, 40 (1989) 1091
- 67) 青木繁 他: 材料, 37 (1988) 757
- 68) 内田仁 他: 材料, 43 (1994) 1410

- 69) 武子康平: 鉄と鋼, 76 (1990) 314
- 70) 柴田俊夫: 日本金属学会会報, 18 (1979) 505
- 71) 佐藤廣士 他: 防食技術, 32 (1983) 69
- 72) 中川雅晴: 材料と環境, 53 (2004) 53
- 73) 内田仁 他: 材料, 39 (1990) 1298
- 74) 廣本祥子: 材料と環境, 59 (2010) 278
- 75) 星野明彦: 材料と環境, 42 (1993) 291
- 76) Min-Kyung KANG et.al.: Dental Materials Journal, 30 (2011) 790
- 77) Ying Li et. al.: Journal of Hard Tissue Biology, 22 (2013) 351

第 2 章

Ti の耐食性に及ぼすアニオンおよびカチオンの影響

2. Ti の耐食性に及ぼすアニオンおよびカチオンの影響

2.1 緒言

実用されている金属材料は数多く存在するが、耐食金属材料として利用できる金属はわずかに限られている。耐食金属材料の主な用途は、海水中や生体内など長時間使用される環境であり、機械的特性に優れ、大きな荷重もかかる部位である。そのためセラミックス材料や高分子材料で代替することは難しく、今後もこれらの分野で金属材料の活躍が期待される。

Ti はコバルトクロム合金(Co-Cr 合金) およびステンレス鋼とともに生体材料として知られる。Ti は軽量、非磁性、生体適合性、そして耐食性にすぐれ、オッセオインテグレーションといった優れた骨適合性をあらわすことも知られている¹⁾。また、Ti 合金である Ti-6Al-4V は高強度が必要とされる箇所に使用するため改良され、現在医療現場でもっとも利用されている生体用金属材料である²⁾。耐食金属材料は、金や白金など金属そのものが耐食性に優れる材料と、金属表面に存在する酸化皮膜によって金属材料が守られているため耐食性に優れる材料がある。本来活性である Ti が過酷な環境下においても優れた耐食性を維持することができるのは Co-Cr 合金およびステンレス鋼同様、表面に存在する酸化皮膜によって金属素地が守られているためである。Ti を生体材料として使用する場合、体液中など生体内には材料の腐食に影響を及ぼす因子が多数存在することを考慮する必要がある。環境中の腐食性因子の効果により Ti 表面の酸化皮膜が破壊され、材料が腐食すると、金属イオンが溶出し生体内の細胞と結合することでアレルギーなどの毒性を示すことが懸念される。特に生体内には材料の耐食性を著しく低下させると考えられる塩化物イオンが多量に存在する。これまでに、生理食塩水を用いた Ti の腐食挙動に関する研究は数多く行われてきたが、NaCl 濃度が Ti の腐食挙動に及ぼす影響を調べた報告例は少ない。また金属表面の酸化皮膜の耐食性にはアニオンである塩化物イオンの影響が大きいと考えられるが、体液中には Na⁺だけでなく K⁺および Ca²⁺も存在が認められ、Ti の耐食性評価においても、同一アニオン（ここでは塩化物イオン）存在下におけるカチオン種・濃度の影響を調べる必要がある。

そこで本研究では Ti 酸化皮膜の電気化学挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響を調査し、検討を行った。また、カチオンの影響を調べるため、NaCl、KCl および CaCl₂ を用いて、同一アニオンを有するカチオンについても検討した。さらに、生体用金属材料として使用されている Co-Cr 合金およびステンレス鋼を用い、不働態金属材料とバルブメタルとの耐食性の違いを腐食挙動を用いて比較した。

2.2 実験方法

各金属および合金の耐食性を調べるために分極曲線測定をおこなった。分極曲線測定は腐食試験に最も多く用いられる測定方法である。まず、金属が溶液中で平衡状態となり、安定な電位を示す。そして外部電源によりアノード域またはカソード域に所定の速度で電位を掃引することで分極し、酸化または還元反応を金属表面におこさせることで、流れた電流値から金属の表面状態を読み取る手法であり、各金属の耐食性を評価することができる。

供試料

供試材にバルブメタルである Ti (99.5%)を用いた。比較材として不働態金属である Co-Cr 合金 (66Co-28Cr) およびステンレス鋼 (SUS304) を用いた。一般にステンレスは Cr 酸化物が表面を覆い良好な耐食性を示すとされているため、Co-Cr と SUS304 で Cr 量の違いについても検討した。供試材を旗型にし、試験面以外をエポキシ樹脂で被覆し試験面以外を絶縁した後、試験面をエメリー紙#1200 まで研磨したものを試験片とした。供試材の化学組成を表 2-1 に示す。

表 2-1 供試材の化学組成 (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	Ni	Fe	Co	Ti
Ti										0.01		Bal.
Co-Cr 合金	0.08	<0.01	0.5	<0.003	0.001	<0.01	27.9	6.14	0.15	0.11	Bal.	
SUS304		0.4	0.7				18.0		7.5	Bal.		

水溶液

水溶液には NaCl を用いた。塩化物イオン濃度の影響を詳細に調べるために、塩化物イオンの濃度を 1.0M (M: mol / L) 、0.0M、0.01M に調整した。また、カチオンの影響を調査するため体液中に含まれる溶液の中で塩化物イオンを含む KCl および CaCl₂ を用い塩化物イオンの濃度を調整した。

分極曲線測定条件

分極曲線測定には三電極式電気化学セル(図 2-1)を用いて実験装置を作成した。参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl (Ag/ AgCl / KCl sat.) 電極を用い対極に Pt を用いた。また、大気開放条件にて測定を行った。浸せき開始から 1800s 後の電位を試験片が平衡状態になったとし、浸せき電位とした。浸せき電位からアノード方向へ 1.0V まで分極し流れた電流値を計測した。また、Ti については、さらに広い電位領域における分極挙動を調査するため、アノード分極曲線では浸せき電位から 5.0V まで、カソード分極曲線では浸せき電位から -2.0V まで測定を行った。またいずれの測定においても電位掃引速度は、1mV/s としその際

流れた電流を記録した。大気解放条件で行い、浴温は室温とした。

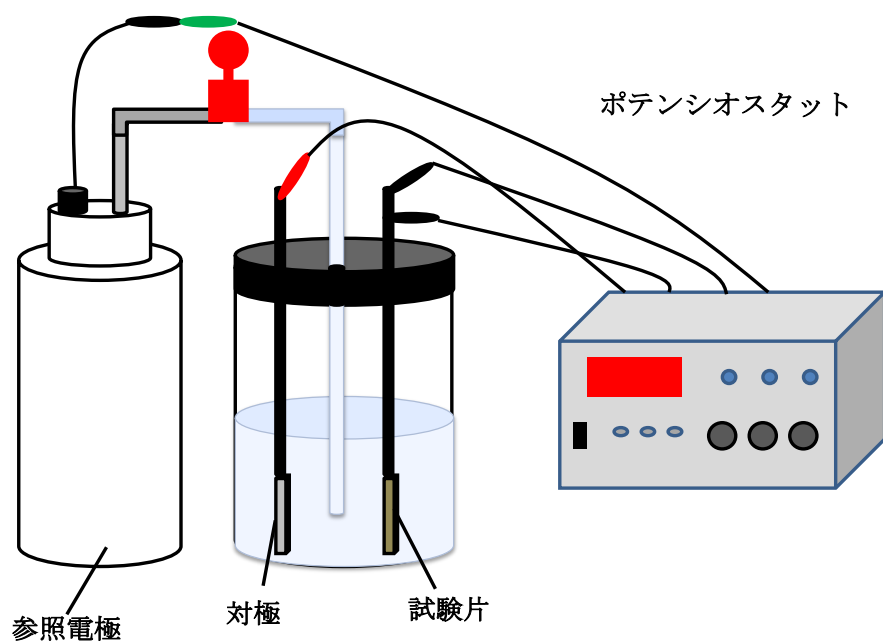


図2-1 三電極式電気化学セル

2.3 実験結果および考察

2.3.1 Ti、Co-Cr 合金、SUS 鋼の電気化学挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

図 2-2 に 0.1M NaCl 溶液における Ti、Co-Cr 合金および SUS304 鋼の分極曲線を示す。Ti、Co-Cr 合金および SUS304 鋼は異なる挙動を示した。浸せき電位より貴な方向に電位に分極すると、いずれの金属材料においても不働態領域を観測することができた。

Ti はさらに貴方向に分極をしても不働態領域を確認することができ広い電位範囲で安定な酸化皮膜を表面に形成していることがわかった。また、不働態保持電流密度も低く、1 V vs. SSE までは孔食発生による電流値の上昇は確認されなかった。

測定後の SUS304 鋼表面には孔食とみられる腐食が確認された。

Co-Cr 合金は浸せき電位からなだらかに電流値が上昇した。SUS304 鋼とは異なり急激な電流値の上昇はみられなかったが、0.8V より高い電位領域においては電流値の上昇が確認された。これは Co-Cr 合金表面の Cr の酸化皮膜が 3 価から 6 価となる際に、皮膜から直接溶出する過不働態溶解と考えられる。一般に Cr を含有する合金は表面に Cr 酸化物の皮膜が生成することにより高い耐食性を示すため Cr 含有量が増加するほど耐食性が高くなるといわれている。しかし、Co-Cr 合金は SUS304 鋼に比べ Cr 含有量が多いが、SUS304 鋼より耐食性が劣ることがわかった。本実験より 0.1 M NaCl 水溶液中においては Ti がもっとも耐食性が高く、次いで SUS304 鋼であり、Co-Cr 合金がもっとも耐食性がひくかった。SUS304 鋼は浸せき電位から 0.3V 付近までは Ti と同程度の低い電流密度を示した。しかし 0.3V 付近では電流値の増減を繰り返した後に急激な電流値の上昇が確認された。さらに貴な電位に掃引すると、大きな電流が流れ続けた。これは SUS304 鋼の表面に存在する不働態皮膜に局所的な欠陥が生じたためと考えられる。電流の増減は欠陥の発生と再生が繰り返されており、電流の急激な増加は皮膜の再生が追い付かず、腐食が進行したためである。

測定後の SUS304 鋼表面には孔食とみられる腐食が確認された。

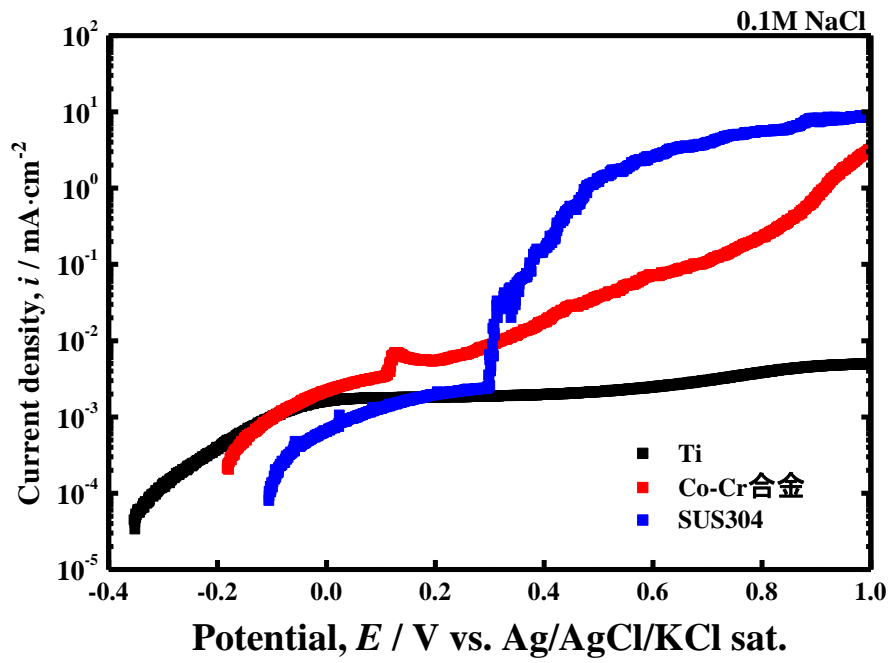


図 2-2 0.1M NaCl 溶液中における Ti、Co-Cr 合金および SUS304 鋼のアノード分極曲線

2.3.2 Ti の分極挙動に及ぼす塩化物イオン濃度の影響

0.1 M NaCl 水溶液において Ti がもっとも耐食性が高いことから、Ti を生体材料として使用する場合を想定して Ti の耐食性について詳細に検討することにした。まず、Ti の耐食性に及ぼす塩化物イオンの影響を調べた。

図 2-3 に 1.0M、0.1M および 0.01M NaCl 溶液中における Ti のアノード分極曲線を示す。Ti はいずれの濃度においても同様の挙動を示した。浸せき電位は溶液の濃度に依存しないことが確認できた。浸せき電位から電位を貴な方向に分極するとすぐに 4.79×10^{-4} の電流値で停滞したことから酸化皮膜が不働態となっていることが確認できた。不働態保持電流密度は NaCl 濃度に依存しなかったことから、Ti は NaCl 環境下においても良好な耐食性を示すことが確認できた。さらに貴な方向に掃引すると、NaCl 濃度に因らず 1.5V 付近より電流値がわずかに上昇した。さらに貴な電位に掃引すると 3V 付近から電流値が緩やかに上昇した。これは酸素発生によるものであることがわかった。また、5V という高電位においても SUS304 鋼のアノード分極曲線に見られるような電流の急激な上昇があらわれないため塩化物イオンによる皮膜破壊は起こっていないと推測される。なお、試験後の試料の表面にも孔食は確認されなかった。

以上のことから、Ti は塩化物イオン濃度が増加しても耐食性が大きく低下しないことがわかった。

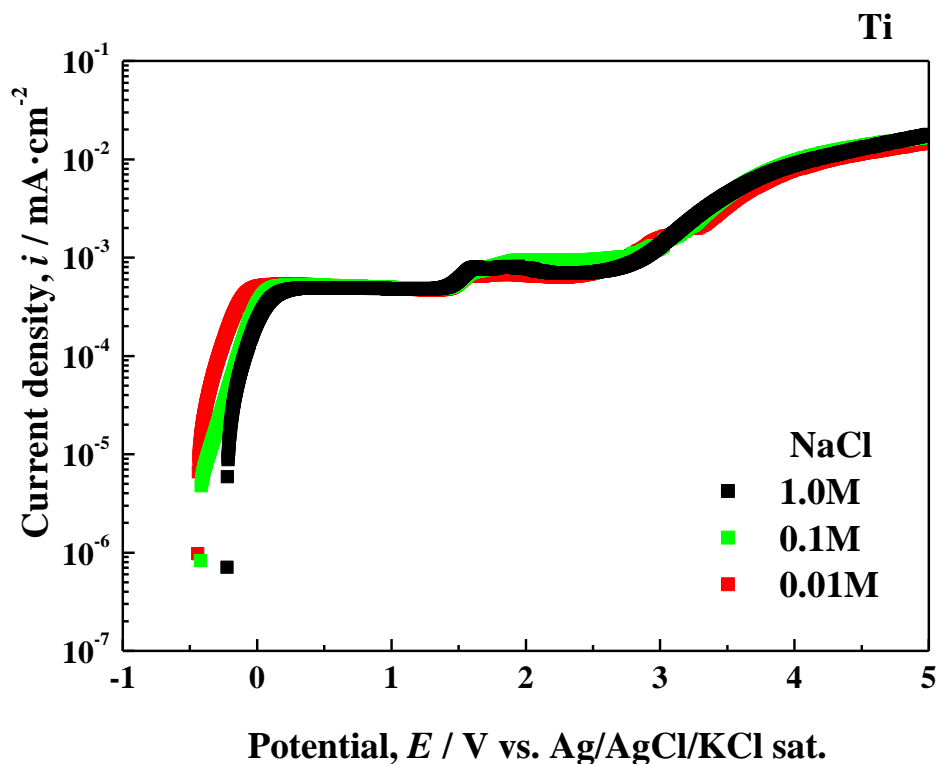


図 2-3 Ti のアノード分極曲線に及ぼす NaCl 濃度の影響

図 2-4 に 1.0M、0.1M および 0.01M KCl 溶液中における Ti のアノード分極曲線を示す。浸せき電位は溶液の濃度が濃くなると卑化した。浸せき電位から電位を貴な方向に分極すると 0V 付近で電流はほぼ一定となったため不働態となっていると考えられる。また、不働態保持電流密度は、0.1M KCl の溶液中がもっとも高く 8.64×10^{-4} を示した。さらに貴な方向に掃引すると、KCl 濃度に因らず 1.5V 付近より電流値がわずかに上昇した。0.01M KCl および 0.1M KCl では、2V までに一度電流密度が小さくなり、さらに貴な電位に掃引すると 3V 付近から電流値が緩やかに上昇した。これは酸素発生によるものであることがわかった。しかし、1.0M KCl は 1.5V 付近で電流値が上昇すると、2V 付近までは 8.63×10^{-4} 程度を保ち、2V 付近より再度電流値が上昇した。2.2V 付近で電流密度は 2.59×10^{-3} を観測した後電流密度は小さくなったが、0.1M KCl および 0.01M KCl より大きな電流値を示した。また、1.0M KCl は 2.2V から 4V 付近までの電位範囲では 0.1M および 0.01M KCl よりも大きい電流密度を示したが、4V より貴な電位範囲では同様の値を示した。これは 2V 付近より 1.0M KCl のみ挙動が異なるのは、KCl は濃度が濃くなるにつれ KCl の電気伝導度が溶液抵抗に対して支配的になるためと考えられる。また、5V という高電位においても SUS304 鋼のアノード分極曲線に見られるような電流の急激な上昇があらわれないため塩化物イオンによる皮膜破壊は起こっていないと推測される。なお、もっとも濃度が濃い 1.0M KCl であっても、試験後の試料の表面にも孔食は確認されなかった。以上のことから、Ti は塩化物イオン濃度が増加しても耐食性が大きく低下しないことがわかった。

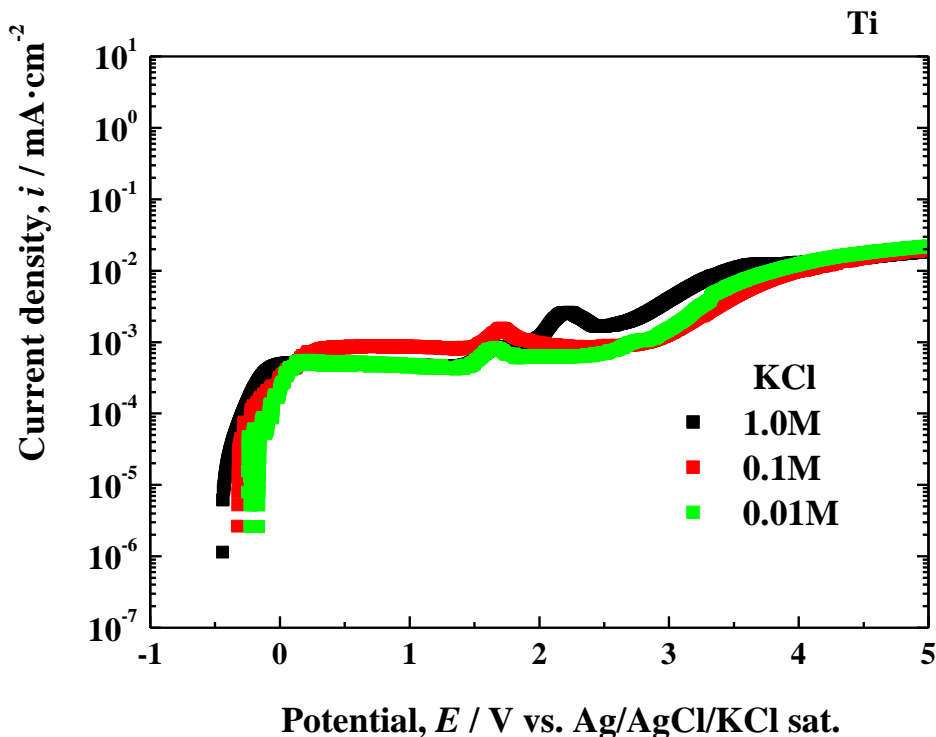


図 2-4 Ti の分極曲線に及ぼす KCl 濃度の影響

図 2-5 に 0.5M、0.05M および 0.005M CaCl₂ 溶液中における Ti のアノード分極曲線を示す。Ti はいずれの濃度においても同様の挙動を示した。浸せき電位は溶液の濃度には依存しなかった。浸せき電位から電位を貴な方向に分極すると 0V 付近で電流はほぼ一定となったため不働態となっていると考えられる。また、不働態保持電流密度は、 4.84×10^{-4} を示した。さらに貴な方向に掃引すると、CaCl₂ 濃度に因らず 3V 付近まで一定の電位を保ったため良好な酸化皮膜を有すると考えられる。さらに貴な電位に掃引すると 3V 付近から電流値が緩やかに上昇した。これは酸素発生によるものであることがわかった。また、5V という高電位においても SUS304 鋼のアノード分極曲線に見られるような電流の急激な上昇があらわれないため塩化物イオンによる皮膜破壊は起こっていないと推測される。なお、試験後の試料の表面にも孔食は確認されなかった。以上のことから、Ti は塩化物イオン濃度が増加しても耐食性が大きく低下しないことがわかった。

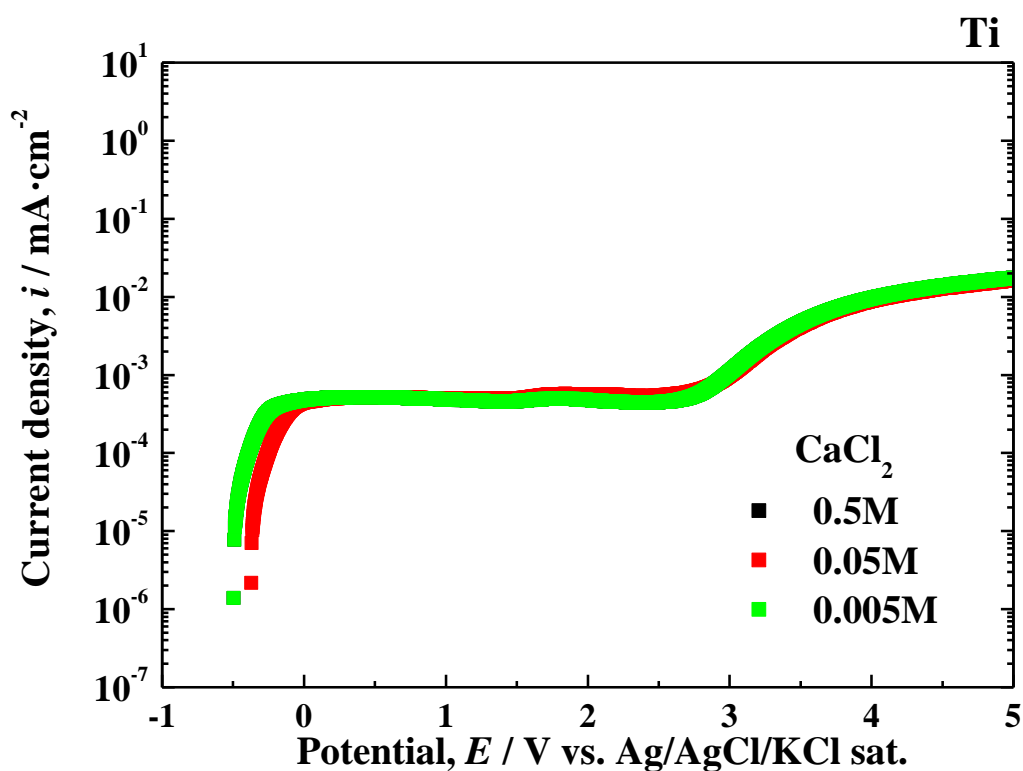


図 2-5 Ti の分極挙動に及ぼす CaCl₂ 濃度の影響

2.3.3 Ti のアノード分極挙動に及ぼすカチオン種の影響

図 2-6 に塩化物イオン濃度を 0.1M に調整した、NaCl、KCl および CaCl₂ 水溶液中における Ti のアノード分極曲線を示す。浸漬電位はアニオンによる違いはみられなかった。浸せき電位から貴な方向に電位を掃引すると、いずれの溶液中でも 0V 付近より電流値がほぼ一定となったことから、不働態化したと考えられる。しかし、不働態を示した 0V 付近から 1.5V 付近までは不働態保持電流密度は KCl 中が最も高かった。また、KCl 溶液中で分極をすると 1.5V 付近の電流密度の上昇も大きかった。さらに貴な方向へ電位を掃引すると 2V から 3V の電位範囲では CaCl₂ 溶液中の電流値が最も小さかった。NaCl は 1.5V 付近で電流値が上昇し 2V から 3V 付近までは CaCl₂ より大きな電流値を示した。そして電位が 3V より貴な電位となると酸素発生にともない、電流値が緩やかに上昇した。図 2-7 に Ti の不働態保持電流密度を示す。塩化物イオン濃度を 0.1M にするとカチオンである Ca²⁺の量は Na⁺および K⁺とくらべて 2 倍と存在するが不働態保持電流密度をみても Ca²⁺は良好な電気伝導度を保つが腐食挙動には影響を及ぼさなかった。塩化物イオン濃度 0.1M の条件下では KCl だけ不働態保持電流密度が高く、K⁺により不働態皮膜の安定性が低下すると考えられる。

以上のことから、Ti のアノード分極挙動に分極挙動に及ぼす効果はアニオンである塩化物イオンだけでなく、カチオンの影響もあることがわかった。

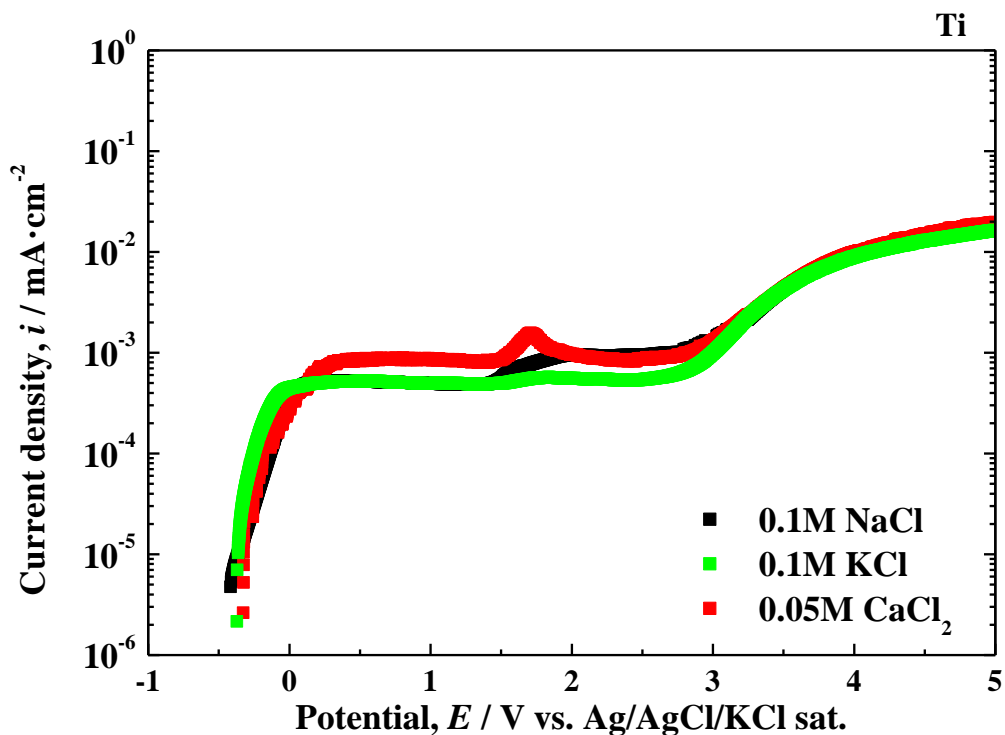


図 2-6 Ti のアノード分極挙動に及ぼすカチオンの影響

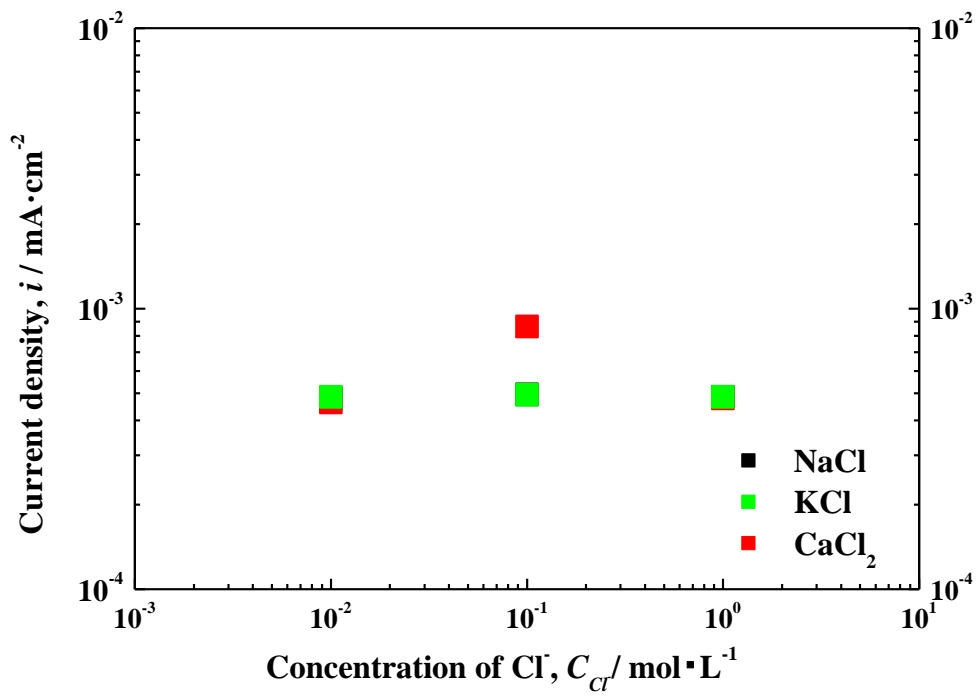


図 2-7 Ti の不働態保持電流密度に及ぼすイオン濃度の影響

2.3.4 Ti のカソード分極挙動に及ぼす NaCl 濃度の影響

図 2-8 に 0.01M、0.1M および 1.0M NaCl 溶液中における Ti のカソード分極曲線を示す。浸漬電位から -1.0V 付近までの電位範囲では塩化物イオン濃度に依存しなかったことから、溶存酸素の還元反応とイオン伝導度の相互作用と考えられる。そして、-1.0V より卑な電位ではすべての濃度において溶存酸素の拡散限界による電流の停滞が確認できる。さらに卑な電位に掃引すると、-1.3V 付近からの電流の上昇は水の分解による水素発生と考えられる。また、-1.5V より卑な電位での電流値の上昇は NaCl 濃度増加にともない電流値も上昇した。

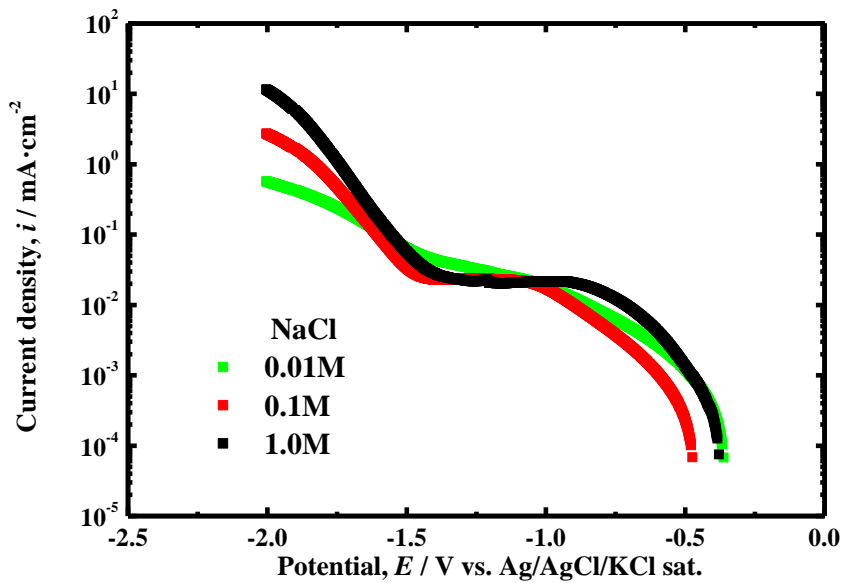


図 2-8 NaCl 濃度の異なる溶液中における Ti のカソード分極挙動

図 2-9 に 0.01M、0.1M および 1.0M KCl 溶液中における Ti のカソード分極曲線を示す。浸漬電位から -1.0V 付近までの電位範囲では塩化物イオン濃度に依存せずほぼ同様の値を示したことから、溶存酸素の還元反応が支配的であったと考えられる。そして、-1.0V より卑な電位では電流値の増加が抑制される。抑制効果は高濃度である 1.0M KCl がもっとも大きいことが示された。さらに卑な電位に掃引すると、-1.4V 付近からの電流の上昇は水の分解による水素発生と考えられる。また、-1.7V より卑な電位での電流値の上昇は NaCl 濃度増加にともない電流値も上昇した。K⁺含有溶液中では溶存酸素の拡散限界領域において電流値が抑制されることがわかった。

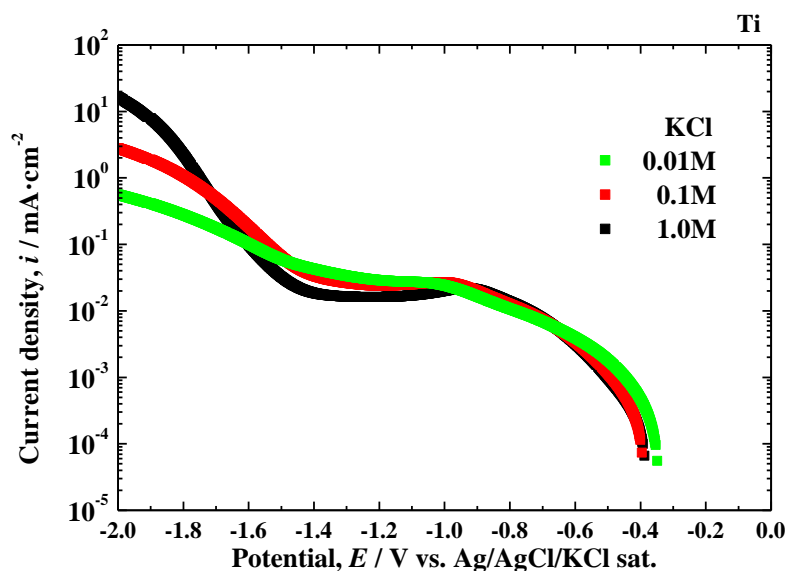


図 2-9 KCl 濃度の異なる溶液中における Ti のカソード分極挙動

図 2-10 に 0.01M、0.1M および 1.0M KCl 溶液中における Ti のカソード分極曲線を示す。

塩化物イオン濃度を 1.0M に調整した 0.5M CaCl₂ の浸せき電位は 0.005M および 0.05M CaCl₂ とくらべ貴であった。浸せき電位から -1.0V 付近までの電位範囲でカソード分極挙動は 0.005M および 0.05M CaCl₂ と大きく異なった。0.5M CaCl₂ は Ca²⁺量が多いため、0.5M CaCl₂ では浸せき電位から -0.1V 付近の溶存酸素の拡散限界電流を示すまでは Ca²⁺量が支配的であると考えられる。また、0.05M および 0.05M CaCl₂ では、浸せき電位から -0.1V 付近の溶存酸素の拡散限界電流を示すまでの挙動は変化がなかったことから、溶存酸素の還元が支配的であると考えられる。よって、CaCl₂ 環境下では浸せき電位から溶存酸素の拡散限界電流を示すまでの電位範囲では、環境が低濃度 (0.05M、0.005M) である場合は溶存酸素還元が支配的であり、高濃度 (0.5M) 環境ではイオン濃度に電流密度は依存すると考えられる。

そして、-1.0V より卑な拡散限界電流が観測される電位範囲では、高濃度 (0.5M) では Ca²⁺により電流値が抑制される。しかし、-1.4 より卑な水の分解による水素発生をともなう電位領域では、電流値の上昇は NaCl 濃度増加にともない電流値も上昇した。Ca²⁺含有溶液中では溶存酸素の拡散限界領域において高濃度の Ca²⁺が存在すると電流値が抑制されることがわかった。

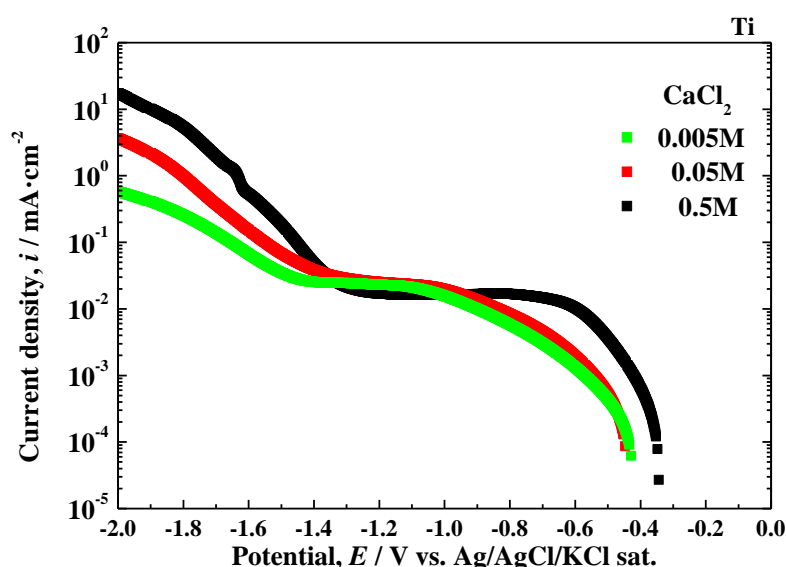


図 2-10 NaCl 濃度の異なる溶液中における Ti のカソード分極挙動

2.3.5 Ti のアノード分極挙動に及ぼすカチオン種の影響

図 2-11 に NaCl 濃度を 0.1M に調整した、NaCl、KCl および CaCl₂ のカソード分極曲線を示す。いずれの溶液中でもカソード分極挙動は同様であった。NaCl は KCl および CaCl₂ とくらべ常に電流密度がもっとも低かった。KCl は NaCl および CaCl₂ とくらべ浸せき電位から -1.0V 付近で溶存酸素の拡散限界を示すまで、わずかに高い電流値を示した。溶液中の溶存酸素量は CaCl₂ がもっとも少ないが、K⁺により電流値が上昇したと考えられる。また、-1.5V 付近からの水素発生領域においても、電流値の立ち上がりが NaCl とくらべ貴な電位であった。-1.8V 付近から -2.0V までは NaCl と同様の電流値を観測したことからこの電位ではイオン伝導度が支配的であると考えられる。そして、CaCl₂ は浸漬電位から -1.0V 付近まで NaCl と KCl の間の電流値を示した。また、水素発生域である -1.5V より卑な電位でも NaCl より高い電流値を観測した。

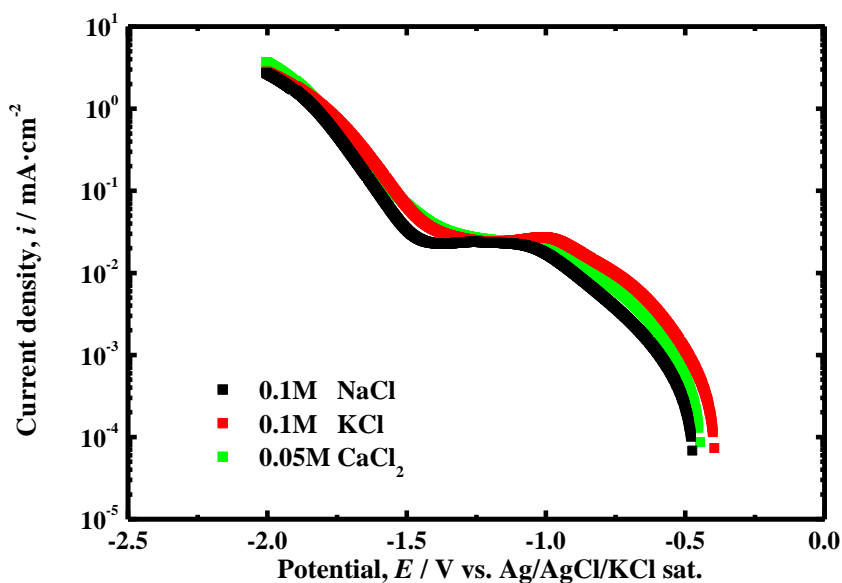


図 2-11 Ti のカソード分極挙動に及ぼすカチオン種の影響

結言

Ti、Co-Cr 合金および SUS304 鋼の電気化学挙動に及ぼす塩化物イオン濃度およびカチオン種の影響を調査し、以下のことがわかった。

- (1)Ti、および SUS304 鋼は明瞭な不働態領域を確認した。
- (2)Ti の不働態領域は広く安定な酸化皮膜を形成することがわかった。
- (3)0.1M NaCl 溶液中における SUS04 鋼の分極曲線上において 0.3V 付近より孔食が発生し、急激な電流値の増大が観測された。
- (4)アノード分極曲線およびカソード分極曲線において、カチオン種により Ti の耐食性に違いがあることがわかった。

参考文献

- 1) 日本金属学会、医療用金属材料概論、p92、日本金属学会、2010
- 2) 日本金属学会、医療用金属材料概論、p99、日本金属学会、2010

第3章

Tiの耐食性に及ぼす皮膜性状の影響

3. Tiの耐食性に及ぼす皮膜性状の影響

3.1 緒言

Tiは比強度や機械的性質にすぐれるだけでなく、表面に生成する酸化皮膜により耐食性、光応答などの特異な性質を有するため、生体材料や原子力材料として用いられている。Tiは電位が著しく卑であるため、大気環境に保持しただけでも表面に空気酸化皮膜を形成し、その酸化皮膜により良好な耐食性を維持することが可能である。

また、Tiを実用する際は、自己不働態化により生成した不働態皮膜だけでなく、陽極酸化処理を施すことで酸化皮膜に耐食性や光応答や半導体特性を付与することが多い。つまりTiは表面に生成する酸化皮膜によってさまざまな特徴を有しているといえる。Tiに陽極酸化処理を行うことができるのは、Ti上に存在する酸化皮膜の導電率が著しく低く、電気二重層には電場がほとんどあられないため、加えた電圧のほとんどが皮膜にかかるためである。このためTiは陽極酸化により厚さや性質を変化させることができる¹⁾。しかし、陽極酸化処理条件が異なった場合、作製される表面の酸化皮膜が有する機能や性質は異なると考えられる^{1)~5)}。また、陽極酸化を施したTiであっても、使用中の周囲の環境の違いなどによってもTi表面に生成する不働態皮膜の厚さや性状が変化することが考えられる。さらに、陽極酸化処理で安定な酸化皮膜を作製しても、使用状況によっては同一部材であっても局所的または傾斜的に膜厚や性質など皮膜性状が変化する可能性がある。Ti酸化皮膜の性状が異なる箇所が存在する場合、局所的にアノード部およびカソード部が存在すると腐食の起点となることが考えられる。Ti酸化皮膜が破壊されるとTi素地からTi⁺が溶出すると考えられる。生体内でTi⁺の溶出が起きた場合、Ti⁺が直接アレルギーを引き起こすわけではないが、たんぱく質と結合してアレルギーとなりアレルギー反応がおこることが懸念される。生体内環境は場所により腐食因子の影響はさまざまであるため、陽極酸化したTiを使用した場合であっても、使用中に酸化皮膜の変化がどのように腐食に影響するかは不明である。本章においてはTiに陽極酸化処理を行ないさまざまな皮膜性状または皮膜厚さを変化させて、未処理のTiと接触電流測定を行なうことで、生体内環境でTiの耐食性に及ぼす皮膜性状の影響について検討することとした。

3.2 実験方法

供試材

供試材にTiを用いた。比較剤としてTiと同様バルブメタルであるAlおよびZrを用いた。供試材試験面以外をエポキシ樹脂で被覆したのち、試験面をエメリー紙#1200まで研磨したものを試験片とした。

3.2.1 分極曲線測定条件

溶液

試験溶液には生体内環境 (0.154M) に近いNaCl濃度である0.1M NaCl溶液を用いた。

分極曲線測定条件

生体内で金属材料を使用する際、金属材料が溶液(ここでは体液)中でアノード/カソード反応が平衡状態である浸漬電位で使用され続けているとは考えにくい。生体内では生体組織と接触する箇所としない箇所、または複数の生体組織にまたがる場合などは、それぞれの箇所により電位が異なるため電位差があると考えられる。特に、摺動部は静止部とは異なり、筋肉の収縮によって常に電流が流れている、つまり分極されていると考えられる。したがって、生体用金属材料を試料とし三電極式電気化学セルを用い分極曲線測定を行うことで、実環境中における生体用金属材料の腐食挙動を評価することができる。三電極式電気化学セルの参照電極には銀/塩化銀/飽和KCl電極を用い対極に白金を用いた。また、大気開放条件にて測定を行なった。試験片を浸漬開始から1800s後の電位を浸漬電位とし、浸漬電位から1mV/sで浸漬電位からアノード方向へ1.0Vまで分極し流れた電流値を計測した。

3.2.2 接触電流測定条件

生体内で金属材料を使用する際、複数の金属種を使用する場合は、電位差の違いにより異種金属接触による腐食が考えられる。しかし、同種金属または一つの金属材料であっても、使用中に生体内に埋入した際の表面性状とは異なる性質を有することが考えられるため、皮膜性状の違いによる電位差が生じた場合異種金属接触腐食に相当する電流がながれ腐食の起点となることが懸念される。そこで、同種金属材料間または単一金属材料内に電位差がある場合、皮膜性状の違いが腐食挙動に及ぼす影響を模擬するため、接触電流測定を行った。

溶液

試験溶液には生体内環境で使用されることを考慮し、分極曲線測定と同様に塩化物イオン濃度を0.1MとしたNaCl溶液を用いた。

接触電流測定条件

図3-1に接触電流測定の系を示す。陽極酸化処理を施したTi (Ti(A))を、機械的研磨を行なった直後のTi (Ti(P))とともに0.1M NaCl中に浸漬し、+極にTi (A)を、-極にTi (P)を接続し、両者間に流れる電流の経時変化を3600s計測した。両者間の距離は50mmとし

大気解放条件にて行なった。また、測定中および測定前後の電位を測定するために、図 3-1 に示したように、接触電流測定系の二つの参照電極を用い Ti (A) および Ti (P) のそれぞれの電位を測定した。

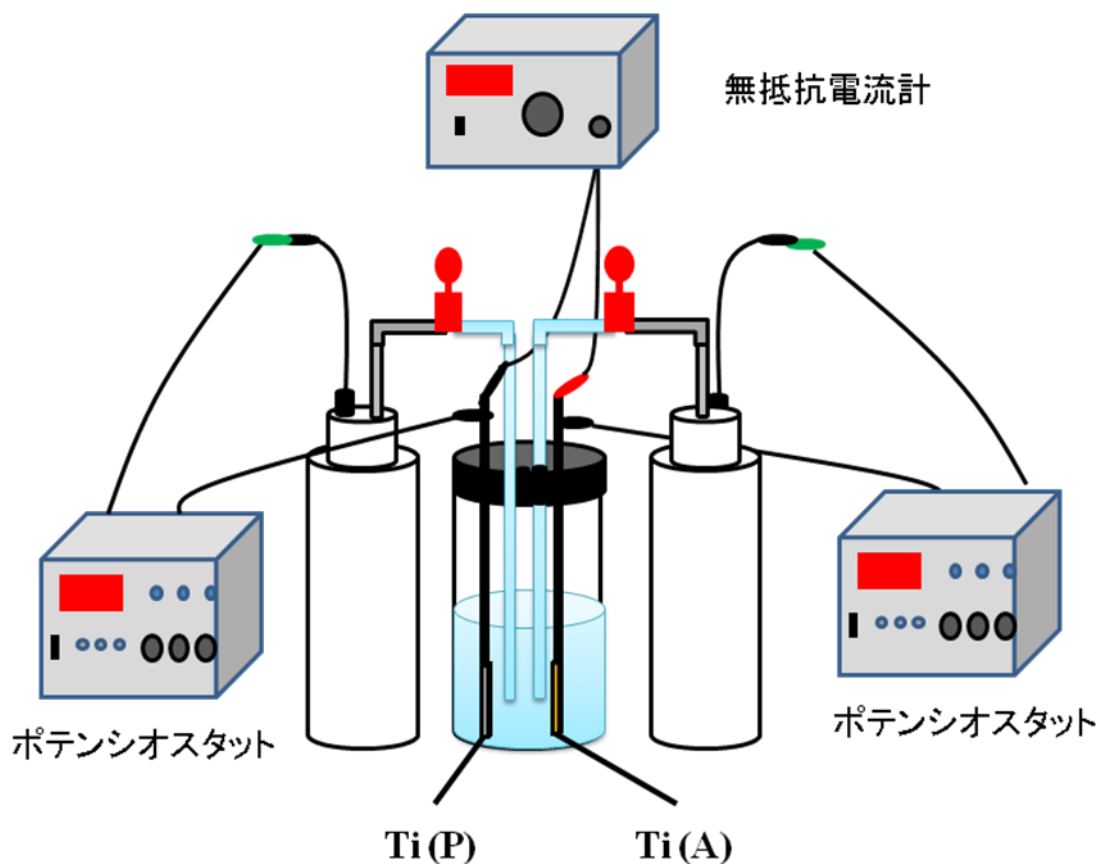


図3-1 接触電流/電位測定セル

3.2.3 陽極酸化条件

接触電流測定の前処理として Ti、Zr および Al 上に陽極酸化処理を行なった。Ti、Zr および Al は誘電率の低いバルブメタルであるため陽極酸化処理を行うことができる。陽極酸化処理条件を変化させることで、金属表面の酸化皮膜の性質や厚さを変化させることができると考えられる。そのため、陽極酸化処理条件を変化させることにより、さまざまな種類あるいは性質を有する酸化皮膜を金属表面上に作製できると考えられる。

水溶液

使用環境である生体内環境は塩化物イオンが多量に存在しており、その濃度は 0.1M NaCl 程度である。そのため生体内環境と同程度の塩化物イオン濃度である環境で陽極酸化処理を行なうことで、生体内で浸漬または分極されることで Ti 表面に作製されると考えられる

酸化皮膜を模擬するため 0.1M NaCl とした。また、陽極酸化処理時には安定な酸化皮膜を作製させることで、使用環境においても作製された酸化皮膜が良好な耐食性を維持すると考えられる。そこで安定な酸化皮膜を作製すると考えられるほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液(pH8.39)を0.2Mほう酸および0.05M四ほう酸ナトリウムを用いて作製し、使用した。

陽極酸化処理測定条件

定電位で試料表面に陽極酸化を行い酸化皮膜を作製した。バルブメタルは皮膜の誘電率が低いため電位を加えることで、皮膜を成長させることができる。そして、金属種が異なると酸化物も異なるため皮膜の性質も異なると考えられる。また、印加電位や印加する時間によっても皮膜の結晶性や皮膜の厚さが変化すると考えられる。そこで、定電位分極を行い試料表面に任意の酸化皮膜を作製した。分極曲線測定同様浸漬開始から 1800s 後の電位を浸漬電位とした後、3600 定電位アノード分極を行ない、酸化物を作製した。設定電位は 2V とした。また Ti においては詳細な検討を行うため 2V, 5V, 9V の設定電位で陽極酸化した。さらに皮膜厚さの検討を行なうため、設定電位 2V で 3600s, 7200s および 10800s 定電位アノード分極し皮膜厚さの違いを検討した。また、使用環境によっては同一部材内であっても、局所的な皮膜厚さの変化をおこすことが考えられるため、図 3-2 に示すように、ほう酸-ほう酸ナトリウム中における 9V、5V、2V で 3600s 陽極酸化を施した箇所と自己不働態化による酸化皮膜のみの箇所(Ti(P))、を同一部材内に存在させ Ti(A-M)とした。参照電極には銀/塩化銀/飽和 KCl 電極を用い対極に白金を用いた。また、大気開放条件にて陽極酸化を行ない Ti 表面に酸化物を作製した。

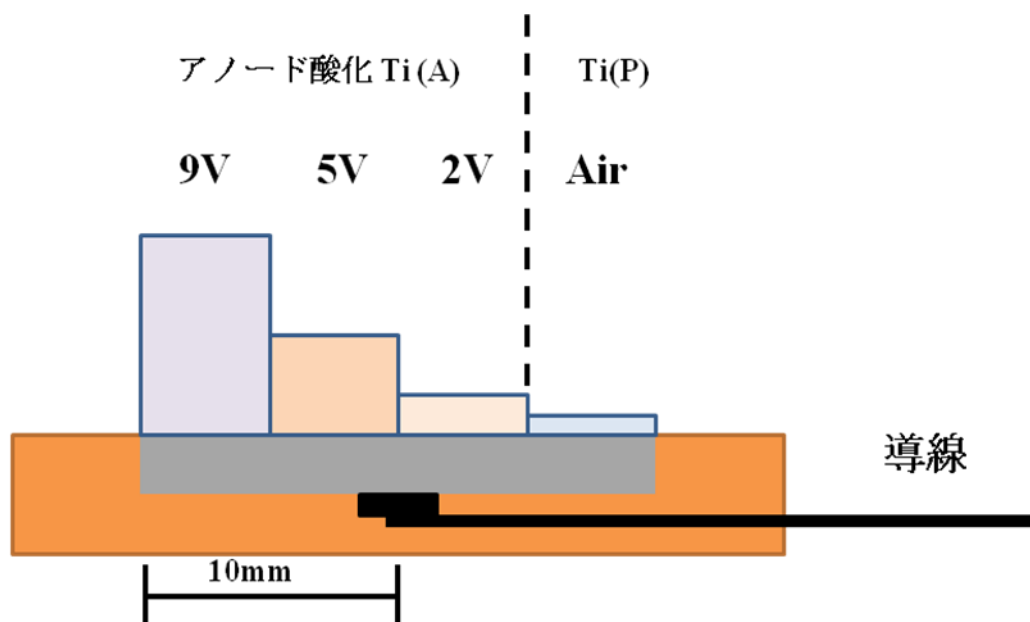


図 3-2 同一部材内に陽極酸化条件の異なる皮膜および未処理部を有する Ti (A-M)

3.3 実験結果及び考察

3.3.1 NaCl 環境中における Ti、Zr および Al の分極挙動

図 3-3 に 0.1M NaCl 中での Ti、Zr および Al の分極曲線測定を示す。

Ti、Zr および Al は異なる分極挙動を示した。浸漬電位は、Ti、Zr そして Al の順に貴であった。浸漬電位から電位を貴な方向に分極するといずれの材料も不働態領域を観測することができた。また、不働態保持電流密度はほぼ一定であった。

Ti は浸漬電位から 1.0V まで不働態に欠陥が生じることがなく塩化物イオンに対して良好な耐食性を示した。

Zr は 0.3V 付近までは Ti 同様低い電流値を示すが、0.3V 付近から電流値が急激に上昇した。これは Zr 表面に存在する酸化皮膜が局所的に破壊され下地金属が露出し溶解したためと考えられる。Zr は一度電流値が上昇すると大きな電流が流れ続けたことから、0.1M NaCl 溶液中において Zr の酸化皮膜の耐食性は Ti より低いことがわかった。

Al の不働態領域は Ti および Zr とくらべせまく、-0.7V 付近で電流値が急激に上昇した。これは Zr と同様に金属表面に存在する酸化皮膜が局所的に破壊され、下地金属が露出したのち溶解したためと考えられる。そして Al は Zr にくらべ、卑な電位で電流値の上昇が確認されたことから、塩化物イオンによる局部腐食感受性が Zr より高いと考えられる。

以上のことから Ti はバルブメタルの中でも、もっとも孔食が発生しにくいことがわかった。また Zr は Al より耐食性が高いことがわかった。

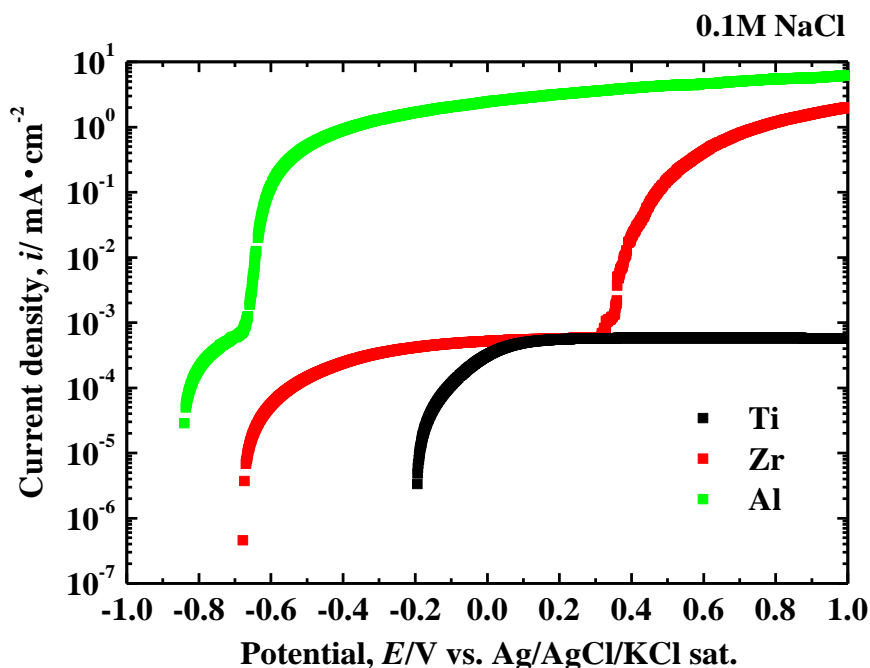


図 3-3 0.1M NaCl 溶液中におけるチタン、ジルコニウムおよびアルミニウムの分極曲線

3.3.2 ほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中における陽極酸化処理

図 3-4 にほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中で行なった、Ti、Zr および Al の定電位電流測定の結果を示す。いずれも測定開始から 3600s まで電流値は低下しつづけた。また、いずれの金属材料でも急激な電流値の上昇はみられなかったことから、ほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中では局部腐食は確認されなかった。電流値に違いはあるものの、ほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中で各金属表面上に酸化皮膜を作製することができた。

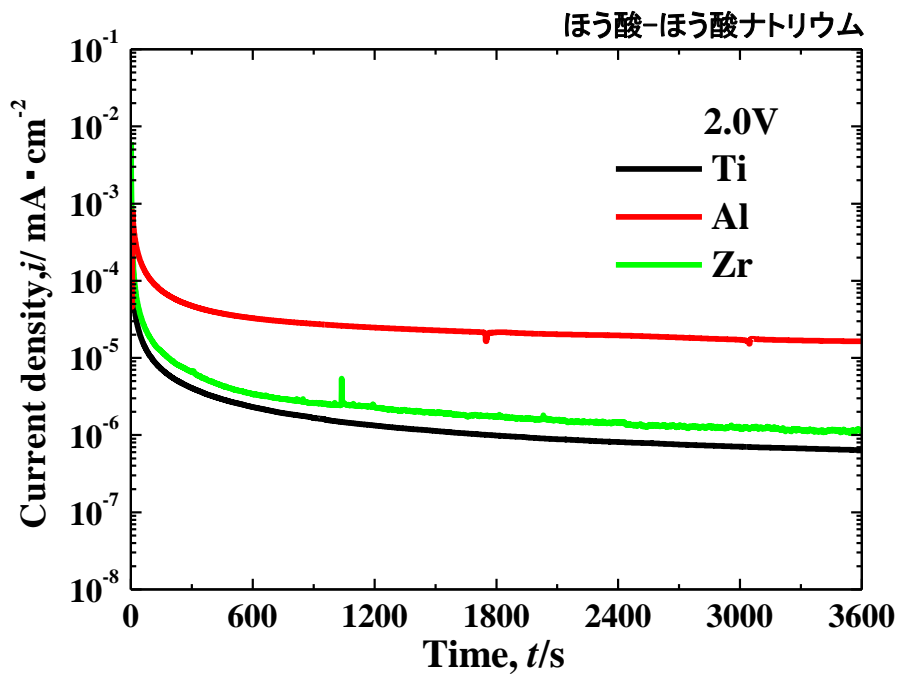


図 3-4 ほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中におけるチタン、ジルコニウムおよびアルミニウムの定電位測定

3.3.3 パルプメタルの酸化皮膜構造が及ぼす影響

前処理として、ほう酸-ほう酸ナトリウム水溶液 (pH8.4) 中において 2V で定電位アノード分極を 3600s 行い、酸化皮膜を作製した。陽極酸化処理を施した Ti(Ti(A))と、研磨後直後の Ti(Ti(P)) の 0.1M NaCl 溶液中で接触電流測定を行なった結果を図 3-5 に示す。

Ti および Zr は同様の挙動を示した。浸漬初期にはわずかな電流値が観測されるが、すぐに電流値が $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下になったことから空気酸化皮膜から溶液中酸化皮膜への遷移が安定しているといえる。また Ti は、Zr とくらべて浸漬初期に流れる電流が少なく Ti (A) / Ti (P) 間にながれる電流値が $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下に収束する速度から、溶液中での酸化皮膜への変遷する速度が速いことがわかった。さらに、Zr より電流値が収束する時間が短いことから空气中酸化皮膜から溶液中酸化皮膜への変遷もより安定であると考えられる。さらに Ti(A)/Ti(P) で観測される電流値は常に Zr(A)/Zr(P) より小さいことから、溶液中酸化皮膜に変遷した際、皮膜中に塩化物イオンの取り込みがあっても、皮膜の安定性は Ti がもっともすぐれることがわかった。

Al の挙動は Ti および Zr と大きくことなつた。浸漬するとすぐに大きな電流が観測され浸漬開始から 150s 程度で電流値は $5\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ に至つた。その後電流値は浸漬開始から 600s までの間に $2\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ 程に減少したが、3600s 経過まで大きな電流が流れ続けた。Al は空気酸化皮膜から溶液中酸化皮膜への遷移が安定せず皮膜内には欠陥が残存していることがわかった。

いずれの試料も電流値は正の値を保つたため、アノード反応は-極に接続した研磨後の試料 (P) が支配的であると考えられる。そのため、陽極酸化を施した試料(A)はいずれもアノード溶解はおこらないと考えられる。しかし、 $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下ではあるが、Ti(A)/Ti(P)間には電流が観測され続けているため、アノード極である Ti(P) のアノード反応が確認された。

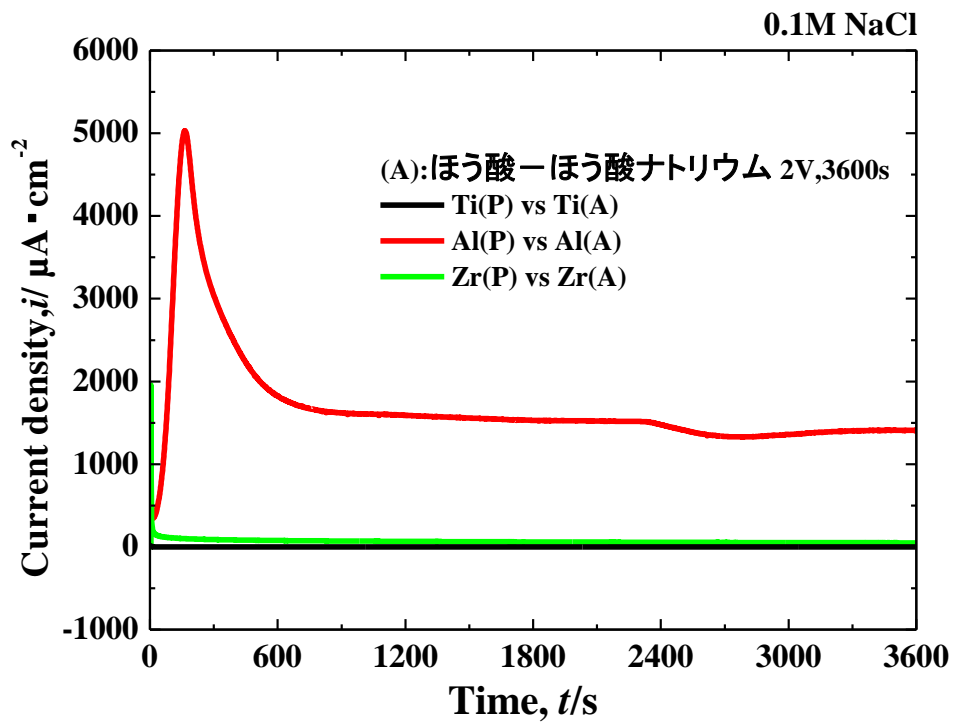


図 3-5 0.1M NaCl 溶液中における、Ti(A)/Ti(P)、Zr(A)/Zr(P)および Al(A)/Al(P)の接触電流測定

3.3.4 Ti の耐食性に及ぼす皮膜種の影響

図 3-6 にほう酸-ほう酸ナトリウム溶液中および 0.1M NaCl 溶液中での Ti の分極曲線を示す。

ほう酸-ほう酸ナトリウム中において、Ti は浸漬電位から貴な方向に電位を掃引するとすぐに不働態皮膜を形成し 10^{-4}mA/cm^2 オーダーで不働態を保持した。さらに貴な方向へ分極を行うと、3V 付近で酸素発生にともない、電流値の上昇が確認された。その後さらに貴な方向へ分極すると、電流値は緩やかに上昇するが、電流値の急激な増大は確認されなかったことから、Ti はほう酸-ほう酸ナトリウム環境下で、高電位領域においても酸化皮膜の破壊は生じず、安定な酸化皮膜を形成することが確認できた。

0.1M NaCl 溶液中においても、Ti は同様の挙動を示した。そして、ほう酸-ほう酸ナトリウム中と同様に、浸漬電位より貴な電位に分極するとすぐに安定な不働態領域を示した。また、測定範囲内では急激な電流値の上昇もみられなかった。しかし、不働態保持電流密度はほう酸-ほう酸ナトリウム中より大きな電流密度を観測した。そして、分極中に観測される電流値は、常にほう酸-ほう酸ナトリウム中よりも高い値を示したことから、0.1M NaCl 溶液中においても Ti は良好な酸化皮膜を形成するが、ほう酸-ほう酸ナトリウム中で作製した皮膜の方が高い耐食性を有すると考えられる。

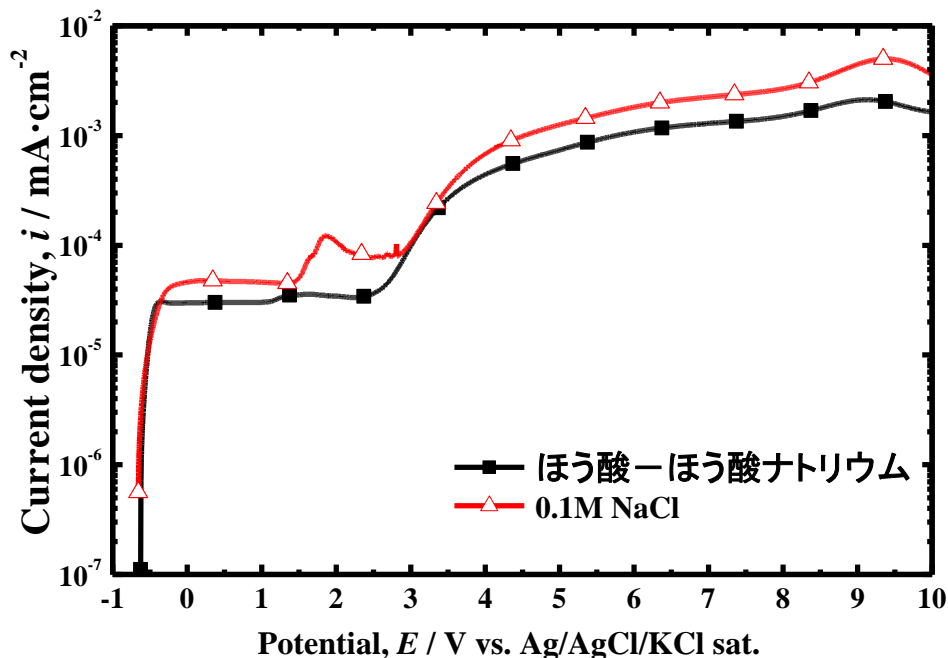


図 3-6 チタンの分極挙動に及ぼす溶液種の影響

3.3.5 ほう酸—ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における Ti の陽極酸化に及ぼす印加電圧の影響

図 3-7 にほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中で定電位測定の結果を示す。いずれの印加電圧においても、急激な電流値の上昇はみられなかった。印加電圧が 2V では、電圧を加えると電流値はなだらかに下がり続けたことから、バリアー型の安定な酸化皮膜を形成したと言える。また、5V で定電位陽極酸化した場合、2V と同様に電圧を加えると電流値はなだらかに下がり続けたことからバリアー型の安定な酸化皮膜を形成したといえる。2V の時と電流値くらべると 10 倍の電流値を観測したが、電流の挙動は一様であり、急激な電流値の上昇もなかった。印加電圧が 9V では、2V および 5V と挙動が異なりポーラス型皮膜の電流—時間曲線となった。また、電流値は常に振動しており、皮膜の細孔の作製と成長が繰り返されていると考えられる。Ti は、ほう酸—ほう酸ナトリウム溶液中では印加電圧によらず陽極酸化皮膜を形成できることがわかった。

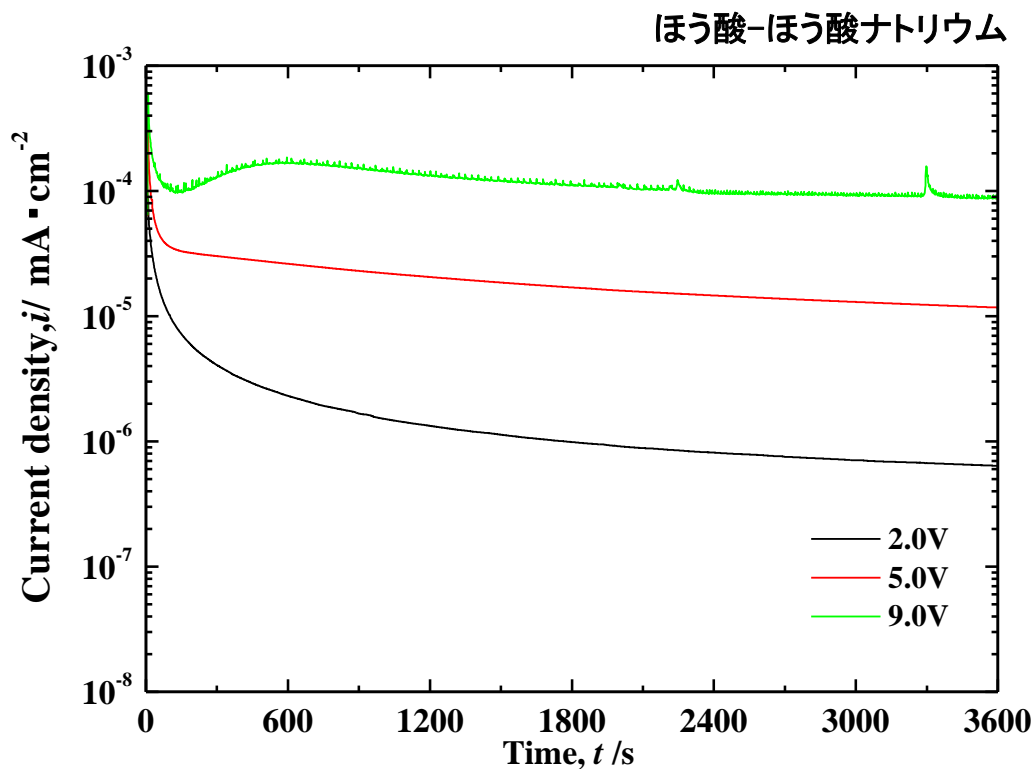


図 3-7 ほう酸—ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における Ti の定電位測定

3.3.6 Ti 酸化皮膜に及ぼす皮膜構造の影響

ほう酸-ほう酸ナトリウム水溶液 (pH8.4) 中において 2V、5V および 9V で定電位アノード分極を 3600s 行ない酸化皮膜を作製した Ti(Ti(A))と、研磨直後の Ti(Ti(P))を用いて、0.1M NaCl 溶液中における Ti (P) /Ti (P) および Ti (P) /Ti (A) の接触電流測定結果を図 3-8 に示す。Ti (P) /Ti (A) 間の電流値の経時変化をみると、浸漬初期には $10\mu \cdot \text{Acm}^{-2}$ 以上流れるが、500s 程度で $1\mu\text{Acm}^{-2}$ 以下に減少することが観測された。陽極酸化処理電位が貴であると接触電流値は大きく、 $1\mu\text{Acm}^{-2}$ 以下に電流値が減少するまでの時間も長かった。しかし、いずれの設定電位においても経時変化の挙動に差異はみられなかった。したがって、高電位にて生成した酸化皮膜を有する Ti(A)/Ti(P)においても、異材間あるいは同一部材の局所間に異種金属接触に相当する電流は流れないことがわかった。またその反面、3600s 後の両者間の電流が低電流密度を示すことから、陽極酸化処理による防食効果も 3600s 程度の短い時間によって効果が消滅あるいは低下したといえる。

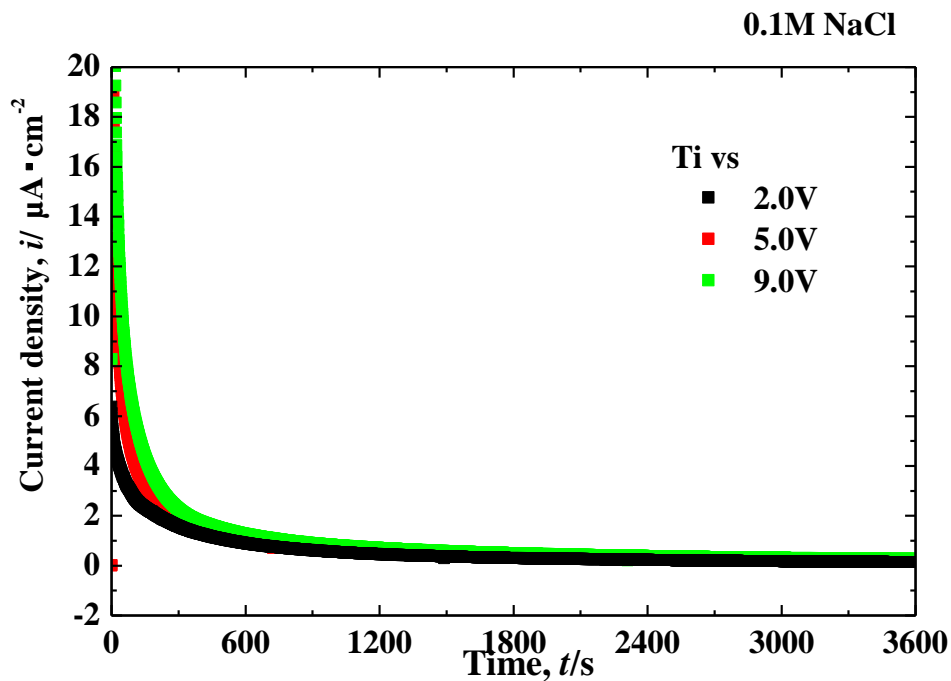


図 3-8 0.1M NaCl 溶液中における Ti(A)/Ti(P)の接触電流測定

3.3.7 ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti の印加電位が犠牲陽極作用に及ぼす影響

図3-9にほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)およびTi(P)の接触電流測定中および接触電流測定前後の電位変化を示す。Ti (A) は 0.1M NaCl 中に浸漬すると -0.07V を示したが、浸漬開始から 1800s 後に 0.00V を示すまで電位はわずかに貴化した。これはほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化によって作製された酸化皮膜が 0.1M NaCl 溶液中でも安定であるため、酸化皮膜表面の反応性が小さいことがわかった。Ti(P)の浸漬電位は-0.59V であり、両電極を接続すると-0.47V を示し、200s 程度で-0.50V を示した。その後は接触電流測定中の電位は貴化し続け、接触時間 3600s 経過後には、-0.43V を示した。0.1M NaCl 水溶液中で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間と同様に、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間でも、接触電流測定中 Ti(P)は、Ti(A) に対して犠牲陽極として働き、Ti(P)のアノード反応が支配的であるため、接触電流測定中は Ti(A)/Ti(P)電極は、Ti(P)に近い電位を示したと考えられる。そして、両電極を非接触状態とすると Ti(A)の電位は貴化し、非接触状態となつてから 1800s 経過後には、接触電流測定前と同程度である-0.03V を示した。これは、Ti(A)が Ti(P)にたいしてカソードとして働くが、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で作製された酸化皮膜の安定性が高いため、表面性状にあらわれる違いは小さいと考えられる。また、Ti(P)は非接触状態となると-0.48V まで卑化するが、非接触状態となつて 1800s 経過後まで Ti(P)の浸漬電位に近い-0.48V を示した。したがって、Ti(P)は 0.1M NaCl 溶液中における溶液中の皮膜生成がおこっており、Ti(A)との犠牲陽極作用による Ti(P)のアノード反応が、Ti(P)の皮膜生成に及ぼす影響は小さいことがわかった。

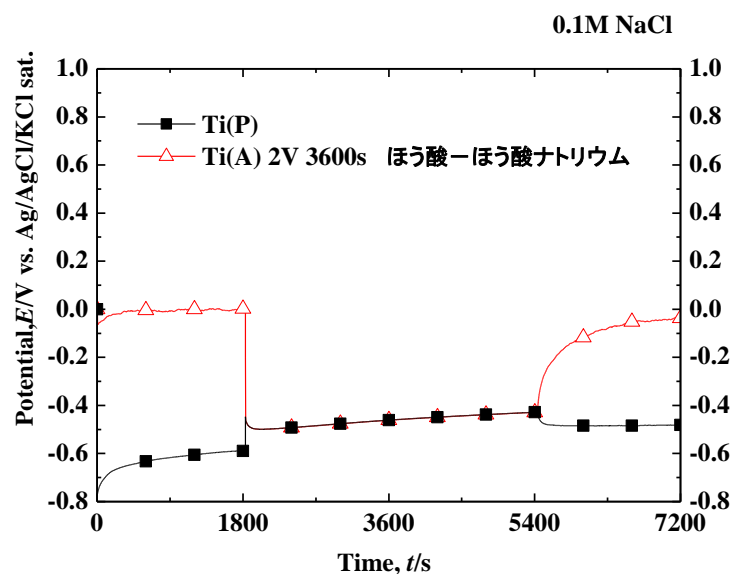


図 3-9 0.1M NaCl 溶液中におけるほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で 2V で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)の電位変化

図 3-10 にほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)および Ti(P)の接触電流測定中および接触電流測定前後の電位変化を示す。Ti (A) は 0.1M NaCl 中に浸漬すると 0.43V を示したが、浸漬開始から 1800s 後に 0.08V を示すまで電位は卑化した。Ti(P)の浸漬電位は-0.54V であり、両電極を接続すると-0.39V を示し、200s 程度で-0.45V を示した。その後は接触電流測定中の電位は貴化し続け、接触時間 3600s 経過後には、-0.37V を示した。0.1M NaCl 水溶液中で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間と同様に、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間でも、接触電流測定中 Ti(P)は、Ti(A)に対して犠牲陽極として働き、Ti(P)のアノード反応が支配的であるため、接触電流測定中は Ti(A)/Ti(P)電極は、Ti(P)に近い電位を示したと考えられる。そして、両電極を非接触状態とすると Ti(A)の電位は貴化したが、非接触状態となってから 1800s 経過後には、接触電流測定前より卑である-0.20V を示した。これは、Ti(A)が Ti(P)にたいしてカソードとして働くため、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で作製された酸化皮膜表面の性状が変化したためと考えられる。また、Ti(P)は非接触状態となるとすぐに-0.38V を示すが、ほとんど卑化せず、非接触状態となると 1800s 経過後まで電位は貴化しつづけ、-0.34V を示した。したがって、Ti(P)は 0.1M NaCl 溶液中における溶液中の皮膜生成のみならず、Ti(A)との犠牲陽極作用による Ti(P)のアノード反応が、Ti(P)が犠牲陽極として働くことが示唆された。

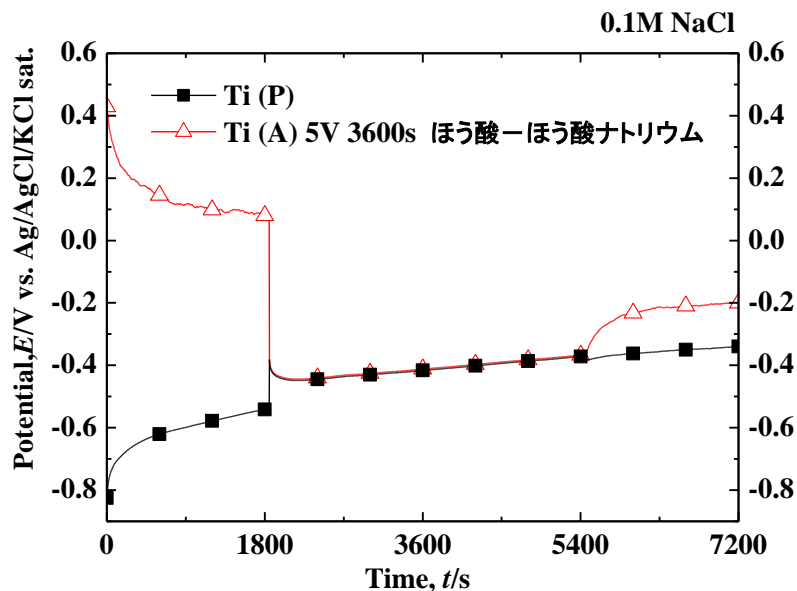


図 3-10 0.1M NaCl 溶液中におけるほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で 5V で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)の電位変化

図 3-11 にほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)および Ti(P)の接触電流測定中および接触電流測定前後の電位変化を示す。Ti (A) は 0.1M NaCl 中に浸漬すると 0.20V を示したが、浸漬開始から 1800s 後に 0.21V を示すまで 1.84V~2.42V の電位範囲で貴化卑化を繰り返した。これはほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化によって作製された酸化皮膜の欠損部を 0.1M NaCl 溶液中で修復されるアノード反応であると考えられる。Ti(P)の浸漬電位は-0.46V であり、両電極を接続すると-0.26V を示し、300s 程度で-0.33V を示した。その後は接触電流測定中の電位は貴化し続け、接触時間 3600s 経過後には、-0.29V を示した。0.1M NaCl 水溶液中で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間と同様に、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間でも、接触電流測定中 Ti(P)は、Ti(A)に対して犠牲陽極として働き、Ti(P)のアノード反応が支配的であるため、接触電流測定中は Ti(A)/Ti(P)電極は、Ti(P)に近い電位を示したと考えられる。そして、両電極を非接触状態とすると Ti(A)の電位は貴化し、非接触状態となつてから 1s 以内に 0.02V まで貴化し 1800s 経過後に-0.00V を示すまで一定の値を示した。これは、Ti(A)が Ti(P)にたいしてカソードとして働くが、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で作製された酸化皮膜と、0.1M NaCl 中に浸漬した際にできる酸化皮膜の両方の性質を有する Ti(A)は Ti(P)とカソード反応によりより安定な表面状態が生成されたと考えられる。また、Ti(P)は非接触状態となると-0.34V まで卑化するが、非接触状態となつて 1800s 経過後まで Ti(P)の浸漬電位に近い-0.31V を示した。したがって、Ti(A)の欠損部を 0.1M NaCl 環境中で補修された皮膜を有する場合、Ti(P)と接触させることによりカソード反応を促進し表面性状が変化することがわかった。また、Ti(P)は 0.1M NaCl 溶液中における溶液中の皮膜生成がおこっており、Ti(A)との犠牲陽極作用による Ti(P)のアノード反応が、Ti(P)の皮膜生成に及ぼす影響は小さいことがわかった。

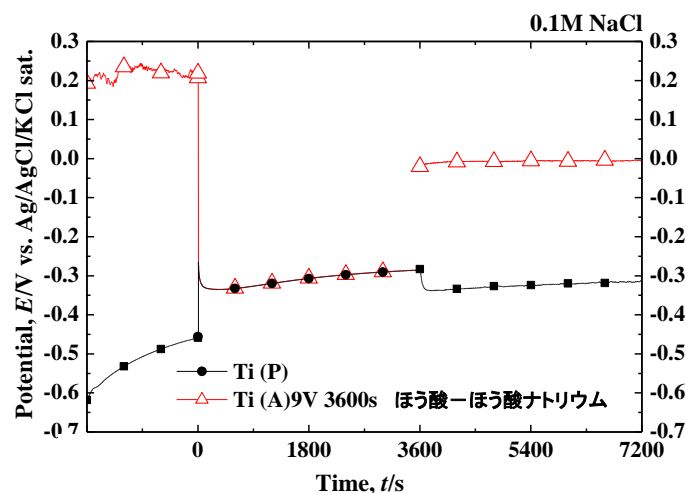


図 3-11 0.1M NaCl 溶液中におけるほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で 9V で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)の電位変化

3.3.8 陽極酸化により複数の皮膜種を有する Ti が犠牲陽極作用に及ぼす影響

図 3-12 に Ti に陽極酸化により複数の皮膜種を持たせた Ti(A-M)と Ti(P)の接触電流測定結果を示す。Ti (A-M) /Ti (P) 間では接触させるとすぐに $8.6\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 程度の電流値を示した。そして接触開始から 10s で Ti (A-M) /Ti (P) 間にながれる電流値は最大となり $10.3\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ を示した。10s 経過後は電流値は減少し、400s 程度で $1\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ 以下となり、3600s 経過後 $0.1\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2$ を示すまで電流値は減少しつづけた。

また、図 3-13 に Ti(A-M)と Ti(P)の電位の経時変化を示す。Ti(A-M)と Ti(P)を接続すると Ti(A-M) /Ti (P) の電位は-0.1V を示した。浸漬開始から 100s 経過までは-0.11 から-0.07V の電位範囲で電位が振幅した。100s 以降は、3600s 経過後まで Ti (A-M) /Ti (P) の電位は貴化し続けた。また Ti(A-M)/Ti(P)の接触電位が貴化する速度が時間に対して一定でなかったことから、アノード部およびカソード部が複数存在する場合、それぞれのアノード/カソード反応が同時におこるが、反応箇所により皮膜が安定な電位を示す(皮膜性状が安定する)までにかかる時間はことなると考えられる。そして、同一部材に酸化皮膜の厚さが段階的に変化した箇所ある場合、処理部と未処理部または、陽極酸化処理条件のことなる酸化皮膜が同一部材内に存在しても、異種金属接触に相当する電流は観測されなかった。したがって、0.1M NaCl 環境下で Ti の皮膜厚さが段階的に変化した場合であっても、腐食の起点とはならないことがわかった。

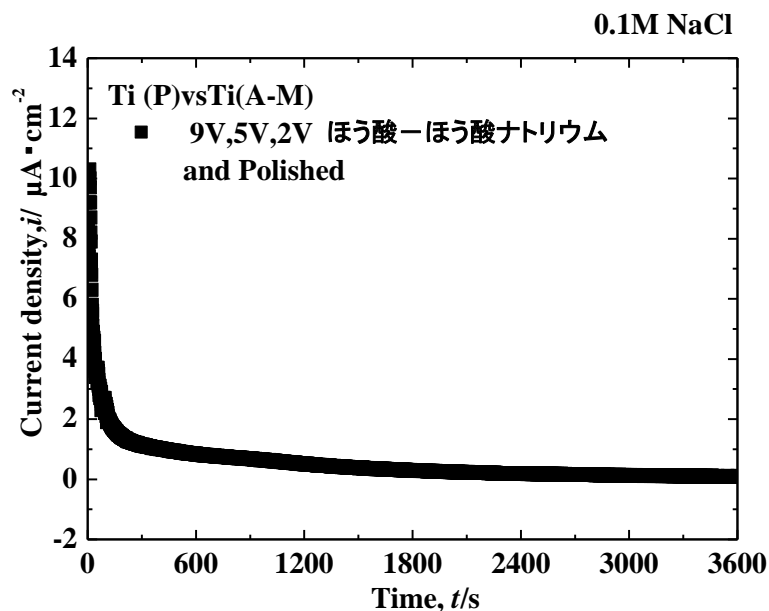


図 3-12 0.1M NaCl 中における陽極酸化により複数の膜厚を有する Ti(A-M)と Ti(P)との接触電流測定

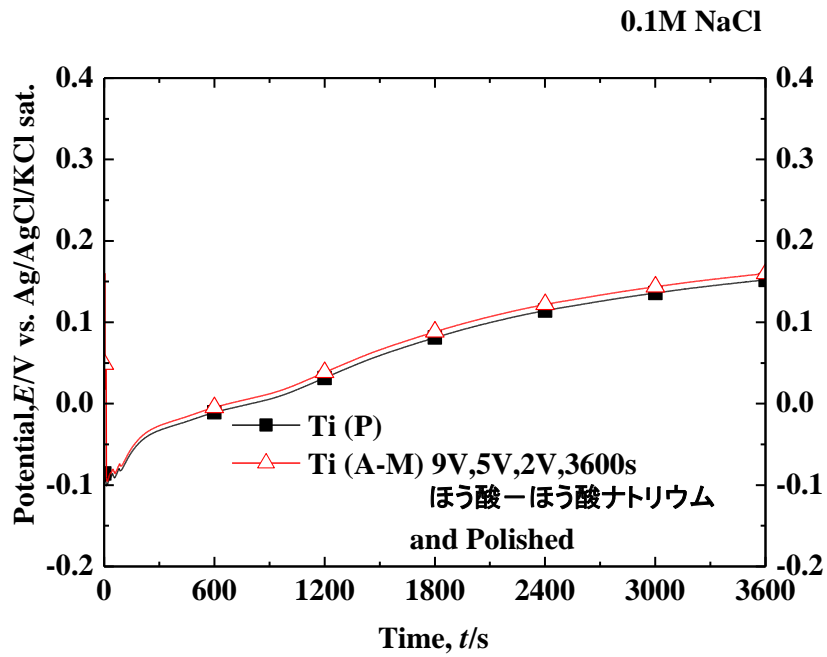


図 3-13 0.1M NaCl 中における陽極酸化により複数の膜厚を有する Ti(A-M) と Ti(P) との接触電流測定中の電位変化

3.3.9 陽極酸化に及ぼす NaCl の影響

図 3-14 に 0.1M NaCl 溶液中における定電位分極により Ti に陽極酸化した際の電流値の変化を示す。設定電位を 2V および 5V とすると、分極初期より、電流値はなだらかに下がりに続けた。しかし、2V で分極した場合、流れる電流値は 5V で陽極酸化した際の約 1/10 であった。しかし、9V で陽極酸化を行なうと 2V および 5V とはことなる挙動を示した。分極開始直後より電流値は減少するが、1500s 付近で、電流値が上昇し分極開始 1800s 経過後まで電流値は増大したのち、3600s 経過まで緩やかに減少した。このことから、Ti を高電位(9V) で分極した場合、酸化皮膜の一部に欠陥がある場合、皮膜破壊となる前に修復されることがわかる。そして、いずれの電位においても、急激な電流値の上昇はみられなかったため、Ti は塩化物イオン環境下でも局部腐食を発生せず、陽極酸化により皮膜を形成できることがわかった。

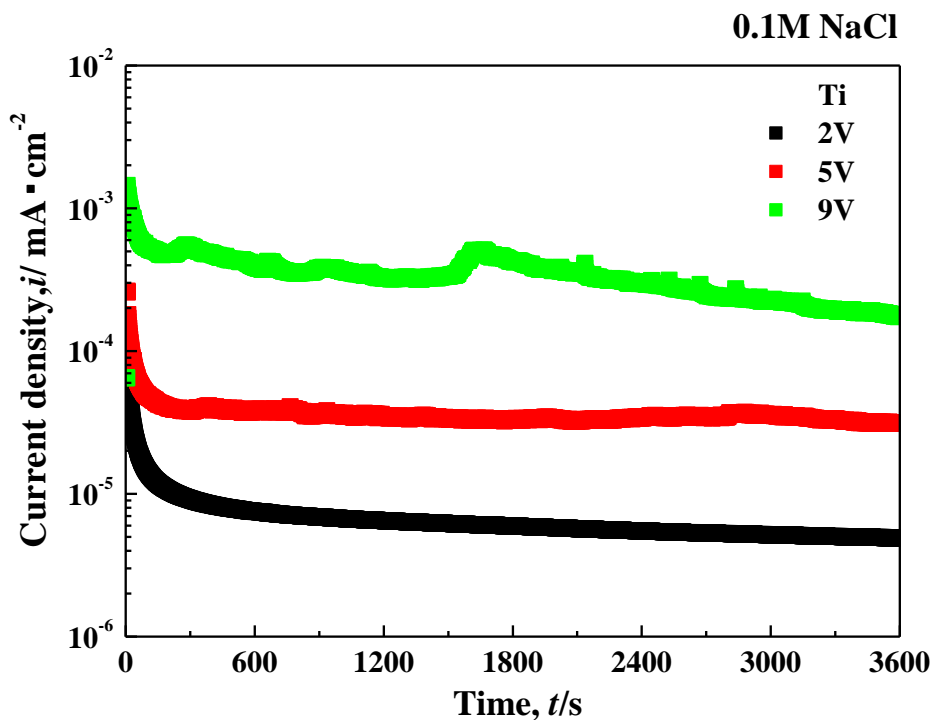


図 3-14 0.1M NaCl 溶液中における Ti の定電位測定に及ぼす電位の影響

3.3.10 0.1M NaCl 溶液中における陽極酸化電位の影響

図 3-15 に 0.1M NaCl 水溶液中における 2V、5V および 9V で定電位アノード分極を 3600s 行ない酸化皮膜を作製した Ti(A)と、研磨直後の Ti(P)を用いて、0.1M NaCl 溶液中における Ti (P) /Ti (P) および Ti (P) /Ti (A) の接触電流測定結果を示す。Ti(A)および Ti(P) は接触電流測定前に 0.1M NaCl 溶液中に 1800s 浸漬した。Ti (P) /Ti (A) 間では接触をさせると陽極酸化電位が貴であるほど電流値は大きく、2V では $0.88\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、5V では $8.8\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、9V では $19.1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流値を観測した。また、いずれの設定電位で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P) でも接触させるとすぐに電流値は減少した。しかし、電流値が $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下となるまでの時間は電流値陽極酸化電位が貴であるほど長い時間がかかり、9V で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間では 240s 程度の時間を要した。いずれの電位で陽極酸化した Ti(A)と Ti(P)間であっても、接触開始から 3600s 経過後まで電流値は減少しつづけた。また、常に+の値を示した。

塩化物イオン環境下で陽極酸化処理を施した酸化皮膜を有する Ti においては、浸漬させるとすぐに、電流値が $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下となったことから、Ti (A) /Ti (P) 間に異種金属接触に相当する電流は流れないことがわかった。またその反面、3600s 後の両試料間の電流が低電流密度を示すことから、陽極酸化処理により貴な電位を保持する防食効果も 3600s 程度の短い時間によって効果が消滅あるいは低下している可能性がある。

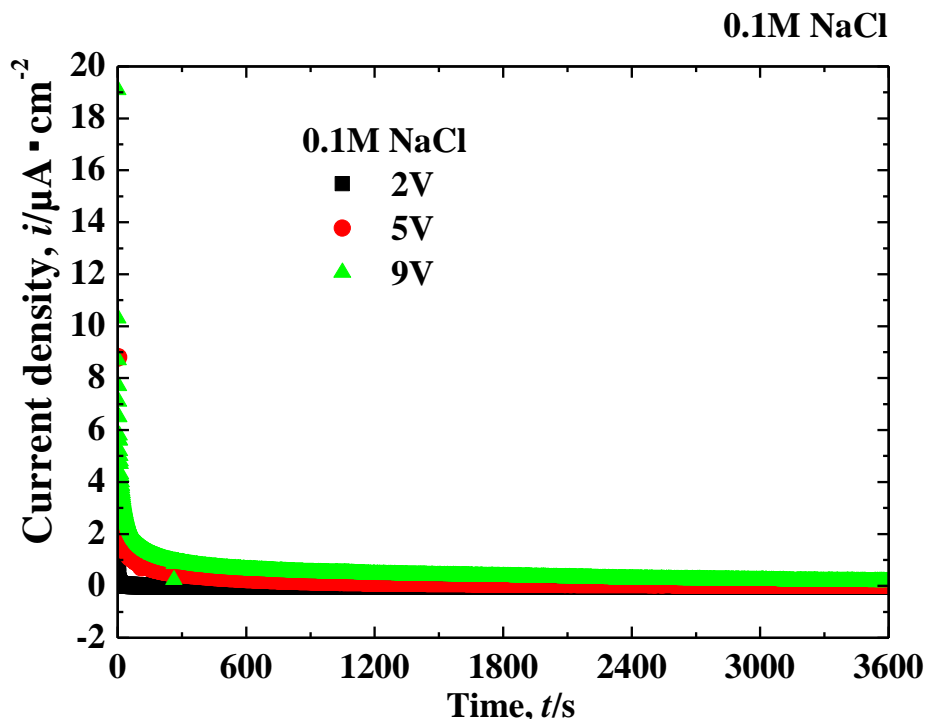


図 3-15 0.1M NaCl 溶液中における Ti(A)/Ti(P)の接触電流測定

3.3.11 0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した Ti の印加電位が犠牲陽極作用に及ぼす影響

図 3-16 に 0.1M NaCl 中における 2V で陽極酸化した Ti(A) および Ti(P) の接触電流測定中および接触電流測定前後の電位変化を示す。Ti(A) は 0.1M NaCl 中に浸漬すると 0.76V を示し、浸漬開始から 1800s 後に 0.42V を示すまで電位は卑化しつづけた。これは、陽極酸化によって作製された塩化物イオンを含有すると考えられる酸化皮膜を有する Ti(A) の皮膜性状が均一な表面を有していない場合であっても、1800s 程度浸漬することで、0.1M NaCl 溶液中において表面性状が安定することがわかった。また、Ti(P) の浸漬電位は -0.48V であり、両電極を接続すると -0.33V を示すと、200s 程度で -0.42V まで卑化した。その後の接触電流測定中 Ti(A) / Ti(P) の電位は貴化し続け、接触時間 3600s 経過後には、-0.35V を示した。このことから接触電流測定中の Ti(P) は Ti(A) に対して犠牲陽極として働き、両電極接触中は Ti(P) のアノード反応が支配的におこっているため、Ti(A)/Ti(P) 電極は、Ti(P) に近い電位を示したと考えられる。そして、両電極を非接触状態とすると Ti(A) の電位は貴化し、非接触状態となつてから 1800s 経過後には、接触電流測定前より卑な 0.07V を示した。これは、Ti(P) と接触されることにより、Ti(A) も、カソード反応によって表面性状も変化したと考えられる。また、Ti(P) は非接触状態となるとすぐに電位がわずかに卑化した。1800s 経過後には Ti(P) の浸漬電位に近い -0.35V を示した。したがって、Ti(P) は 0.1M NaCl 溶液中における単電極としての溶液中の皮膜生成が支配的であり、Ti(A) との犠牲陽極作用による Ti(P) のアノード反応が、0.1M NaCl 溶液中における Ti(P) の皮膜生成に及ぼす影響は小さいことがわかった。

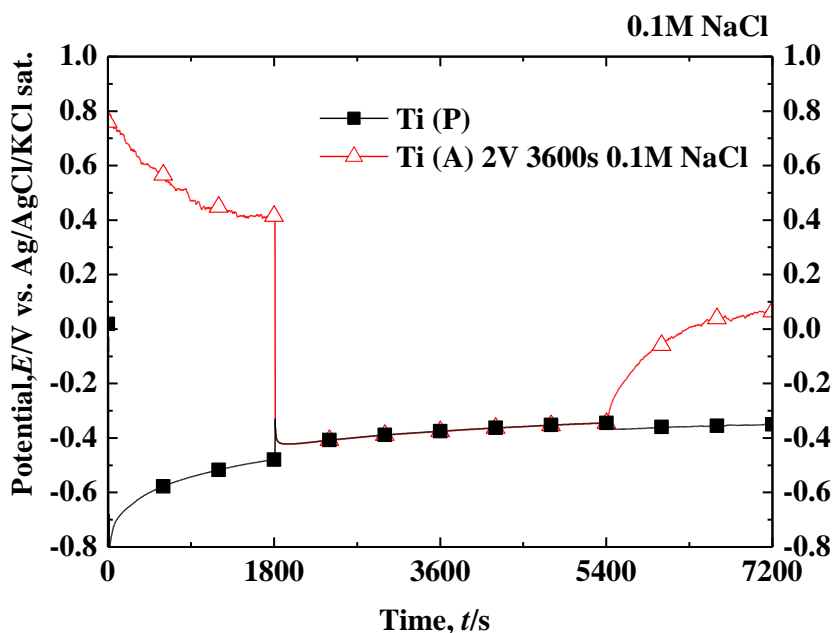


図 3-16 0.1M NaCl 溶液中における 0.1M NaCl 中で 2V で陽極酸化した Ti(A) と Ti(P) の電位変化

図 3-17 に 0.1M NaCl 中における 5V で陽極酸化した Ti(A)および Ti(P)の接触電流測定中および接触電流測定前後の電位変化を示す。Ti (A) は 0.1M NaCl 中に浸漬すると 0.50V を示し、浸漬開始から 1800s 後に 0.24V を示すまで電位は卑化しつづけた。これは、陽極酸化によって作製された塩化物イオンを含有すると考えられる酸化皮膜を有する Ti(A)の皮膜性状が均一な表面を有していない場合であっても、1800s 程度浸漬することで、0.1M NaCl 溶液中において表面性状が安定することがわかった。また、Ti(P)の浸漬電位は-0.50V であり、両電極を接続すると-0.35V を示すと、600s 程度で-0.41V まで卑化した。その後の接触電流測定中 Ti(A) / Ti(P)の電位はわずかに貴化し、接触時間 3600s 経過後には、-0.37V を示した。このことから接触電流測定中の Ti(P)は Ti(A)に対して犠牲陽極として働き、両電極接触中は Ti(P)のアノード反応が支配的に起こっているため、Ti(A)/Ti(P)電極は、Ti(P)に近い電位を示したと考えられる。そして、両電極を非接触状態とすると Ti(A)の電位は貴化し、非接触状態となってから 1800s 経過後には、接触電流測定前より卑な 0.04V を示した。これは、Ti(P)と接触されることにより、Ti (A) も、カソード反応によって表面性状も変化したと考えられる。また、Ti(P)は非接触状態となるとすぐに電位がわずかに卑化した。1800s 経過後には Ti(P)の浸漬電位に近い-0.37V を示した。したがって、Ti(P)は 0.1M NaCl 溶液中における単電極としての溶液中の皮膜生成が支配的であり、Ti(A)との犠牲陽極作用による Ti(P)のアノード反応が、0.1M NaCl 溶液中における Ti(P)の皮膜生成に及ぼす影響は小さいことがわかった。

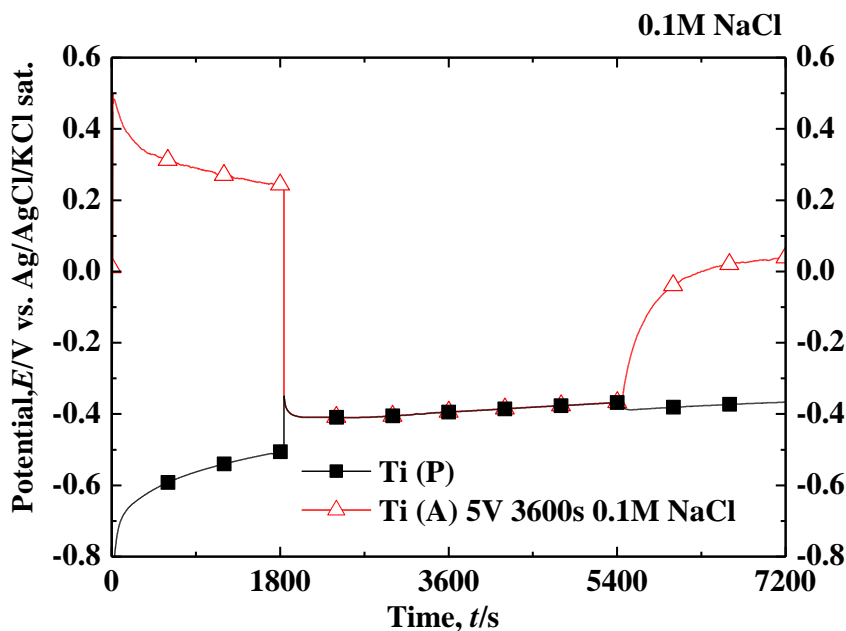


図 3-17 0.1M NaCl 溶液中における 0.1M NaCl 中で 5V で陽極酸化した Ti(A) と Ti(P)の電位変化

図 3-18 に 0.1M NaCl 中における 9V で陽極酸化した Ti(A)および Ti(P)の接触電流測定中および接触電流測定前後の電位変化を示す。Ti (A) は 0.1M NaCl 中に浸漬すると 0.03V を示し、浸漬開始から 1800s 後に 0.05V を示すまで電位わずかに貴化しつづけた。これは、高電位(9V)における陽極酸化によって作製された酸化皮膜の性状が局部的に異なる場合であっても、0.1M NaCl 中においては 1800s 程度浸漬することで、表面性状が安定することがわかった。また、Ti(P)の浸漬電位は-0.53V であり、両電極を接続すると-0.30V を示し、150s 程度で-0.36V まで卑化した。その後の接触電流測定中 Ti(A) / Ti(P)の電位は貴化し続け、接触時間 3600s 経過後には、-0.27V を示した。このことから接触電流測定中の Ti(P)は Ti(A)に対して犠牲陽極として働き、両電極接触中は Ti(P)のアノード反応が支配的におこなっているため、Ti(A)/Ti(P)電極は、Ti(P)に近い電位を示したと考えられる。そして、両電極を非接触状態とすると Ti(A)の電位は貴化し、非接触状態となってから 1800s 経過後には、Ti(A)の浸漬電位よりわずかに卑な 0.02V を示した。これは、Ti(P)と接触されることにより、Ti (A) も、カソード反応によって表面性状も変化したと考えられる。また、Ti(P)は非接触状態となるとすぐに電位がわずかに卑化した。1800s 経過後には Ti(P)の浸漬電位に近い-0.39V を示した。したがって、Ti(P)は 0.1M NaCl 溶液中における単電極としての溶液中の皮膜生成が支配的であり、Ti(A)との犠牲陽極作用による Ti(P)のアノード反応が、0.1M NaCl 溶液中における Ti(P)の皮膜生成に及ぼす影響は小さいことがわかった。

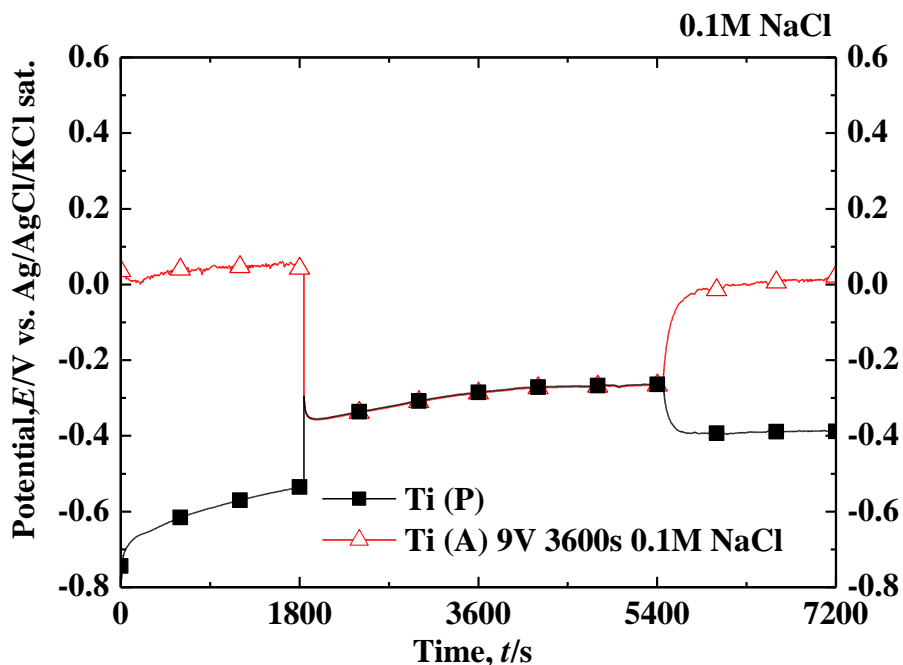


図 3-18 0.1M NaCl 溶液中における 0.1M NaCl 中で 9V で陽極酸化した Ti(A) と Ti(P)の電位変化

3.3.12 Tiの陽極酸化に及ぼす溶液種の影響

図 3-19 に 0.1M NaCl 溶液中およびほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における Ti の定電位分極を 2V で 3600s 行なった際の電流値の経時変化を示す。ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で Ti は、測定開始から測定終了まで電流値は減少し続けるバリエー型酸化皮膜形成に見られる挙動を示した。0.1M NaCl 溶液中で Ti は、定電位分極開始から 2700s 付近までは電流値は減少し続けたが、定電位分極時間 2700s から 3300s の間電流値は上昇したが、その後 3600s まで電流値は減少した。Ti に限らず金属材料表面の酸化皮膜をハロゲンハロゲンイオンが破壊するため、ハロゲンイオン含有環境下において陽極酸化は厳しいとされている⁷⁾。しかし 0.1M NaCl 環境下で Ti 酸化皮膜に局所的に欠陥が導入された場合であっても、局所的な皮膜破壊の起点とはならないことがわかった。さらに、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中および 0.1M NaCl 溶液中どちらであっても、電流密度の急激な上昇がなかったことから、定電位分極により Ti に陽極酸化処理を施せることが確認できた。

また、図 3-20 にほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中および 0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した Ti (A) と Ti (P) を用いて 0.1M NaCl 溶液中で接触電流測定を行った際の経時変化を示す。

0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した Ti (A) と Ti (P) 間では浸漬初期には $1.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度流れるが、1s 後には $0.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。その後、電流値は減少し続け、3600s 経過後には $0.28\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。

また、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝液中で陽極酸化した Ti (A) と Ti (P) 間では、浸漬初期には $0.51\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下を示した後、電流値は減少し続け 3600s 経過後には $0.12\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示した。ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti (A) / Ti (P) 間では 0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した Ti (A) / Ti (P) 間で観測される電流値よりも、常に小さい値を示した。したがって 0.1M NaCl 環境下では、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で陽極酸化した Ti(A)の方が、0.1M NaCl 環境下における Ti(A)/Ti(P)間での安定性は高いといえる。しかし、塩化物イオン含有環境下で陽極酸化した Ti (A)/Ti (P) 間においても、0.1M NaCl 環境下で流れる接触電流値は $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であったため、異材間あるいは同一部材の局所間に異種金属接触に相当する電流は流れないことがわかった。またその反面、3600s 経過後の Ti (A) / Ti (P) 間の電流が低電流密度を示すことから、陽極酸化処理による防食効果も 3600s 程度の短い時間によって効果が消滅あるいは低下したといえる。さらに、接触電流値は常に正の値を示したことから、部分アノード部と部分カソード部の極性の逆転現象はおこらず Ti (A) がカソード、Ti (P) がアノードとして働くことがわかった。

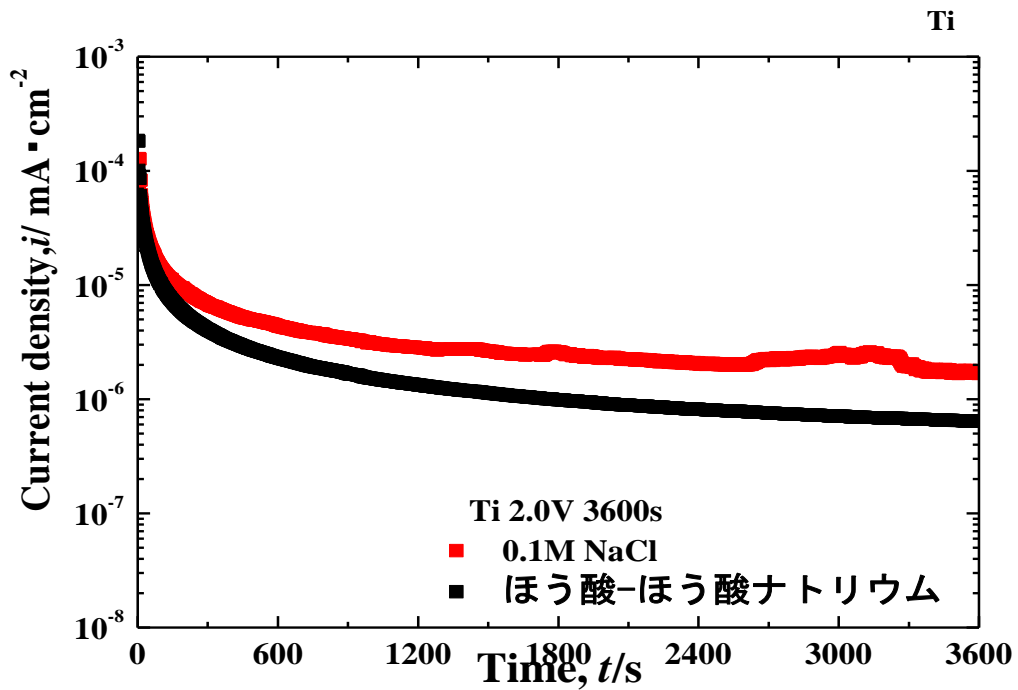


図 3-19 0.1M NaCl およびほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中における Ti の定電位測定

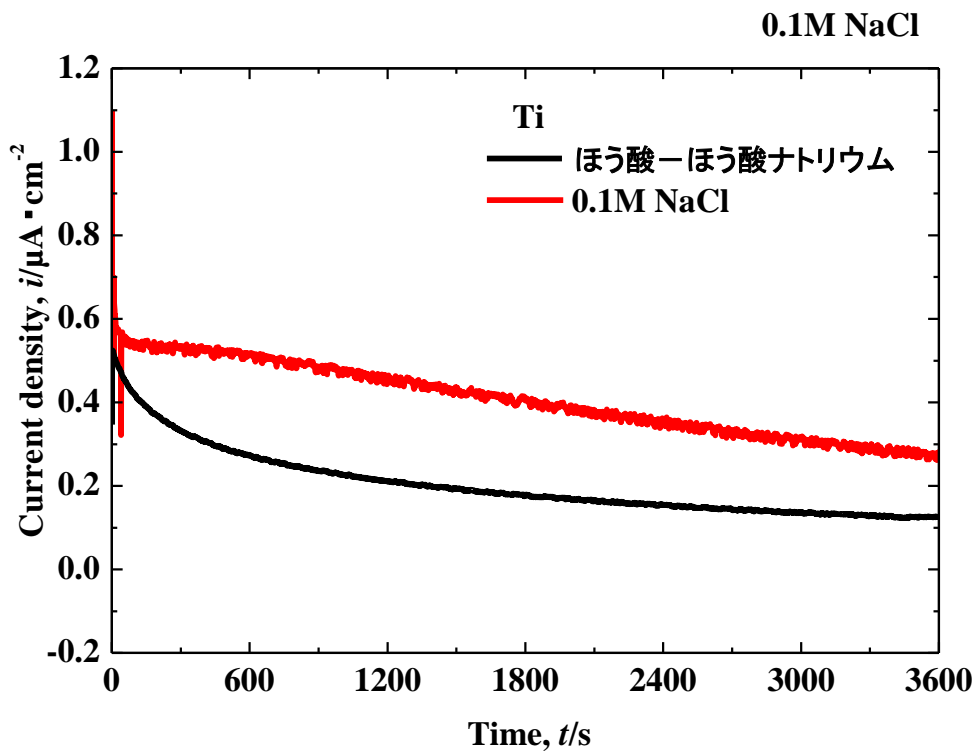


図 3-20 0.1M NaCl 中における陽極酸化条件のことなる Ti(A)と Ti(P)との接触電流測定

3.3.13 Ti の接触電流測定に及ぼす陽極酸化時間の影響

ほう酸-ほう酸ナトリウム水溶液中において 2V で定電位アノード分極を 3600s、7200s および 10800s 行ない、酸化皮膜を作製した。陽極酸化処理を施した Ti(A) と、研磨後直後 Ti(P) の 0.1M NaCl 溶液中で接触電流測定を行なった結果を図 3-21 に示す。両試料は接触電流測定前に 1800s 0.1M NaCl 中に浸漬した。浸漬するといずれの Ti(A)/Ti(P) 間にも電流値が観測された。また、陽極酸化処理時間が長く厚い酸化皮膜を有する Ti(A) と Ti(P) 間ほど大きな電流が流れた。さらに、陽極酸化時間によらず Ti(A)/Ti(P) 間の電流値は 1800s 経過までに $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下に減少するが、電流値が $1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下となるまでの時間も陽極酸化処理時間が長く厚いアノード酸化皮膜を有する試料ほど、長い時間がかかった。また、陽極酸化処理時間によらず 3600s 経過まで電流値は減少し続けた。皮膜厚さの違いによるアノード部カソード部のマクロセル形成による腐食の発生はなかったと考えられる。また両電極間に流れる電流値が 3600s 経過までに $0.1\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以下となったことから、陽極酸化処理した効果も、2V で 3600~10800s 程度の陽極酸化処理時間においては、接触時間 3600s 程度の短い時間によって低下・あるいは消滅したといえる。

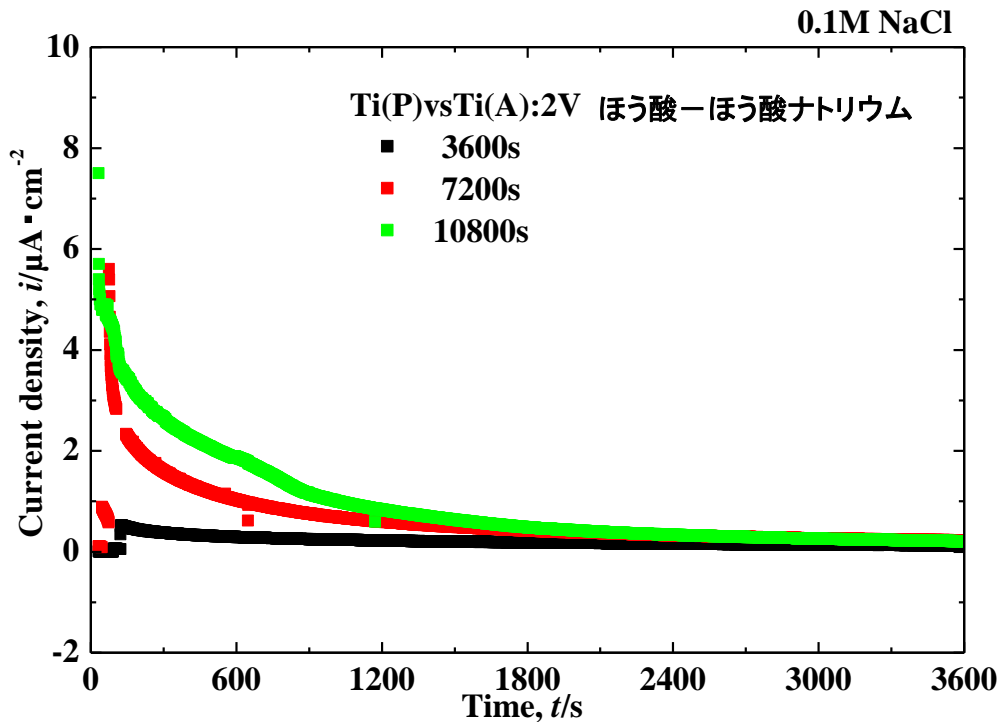


図 3-21 0.1M NaCl 溶液中における陽極酸化時間のことなる Ti(A)の接触電流測定

3.3.14 Ti の陽極酸化時間が犠牲陽極作用に及ぼす影響

図 3-22 にほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 3600s 陽極酸化した Ti(A)と研磨後の Ti(P)の接触電流測定を行なった時の Ti(A)および Ti(P)の電位変化を示す。両試料は接触電流測定計測前に 1800s 間浸漬電位測定を行なった。Ti (P)は、浸漬開始時は-0.75V を示したが、ゆるやかに電位が上昇し、1800s 経過後、-0.59V を示した。Ti(A)は、浸漬開始時は、-0.05V 付近を示し、浸漬電位測定中は電位変化はほとんどみられず、1800s 経過後の電位は-0.0V を示した。0.1M NaCl 中で、2V で 7200s 程度の陽極酸化では、0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した高電位を保てないことがわかった。そして両電極を導線でつなぎ接触電流測定を行なうと接触初期の電位は-0.50V 付近を示した。接触開始から 3600s 経過後に-0.43V を示すまで電位は貴化しつづけた。この時の接触電位は Ti(A)の浸漬電位より Ti(P)の浸漬電位に近い電位であった。また、3600s 経過後接触状態でなくなると、両電極はことなる値を示した。Ti(A)は、ゆるやかに電位が貴化し、非接触状態で 3600s 経過後には Ti (A) の浸漬電位である-0.04 を示した。Ti(P)は非接触状態になると、電位は Ti (P) はわずかに卑化し、3600s 後には-0.48V を示した。以上のことからほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 3600s 程度の陽極酸化皮膜の厚さがことなる箇所が存在した場合、犠牲陽極作用が発現することがわかった。また犠牲陽極作用は Ti (P) のアノード反応が促進したと考えられる。

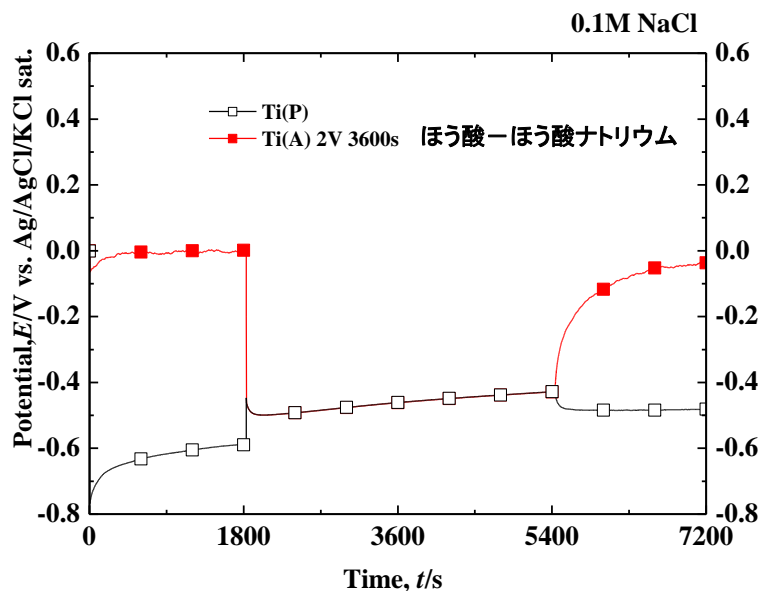


図 3-22 0.1M NaCl 溶液中における Ti(A) および Ti (P) の電位変化

図 3-23 にほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 7200s 陽極酸化した Ti(A)と研磨後の Ti(P)の接触電流測定を行なった時の Ti(A)および Ti(P)の電位変化を示す。両試料は接触電流測定計測前に 1800s 間浸漬電位測定を行なった。Ti (P)は、浸漬開始時は-0.72V を示したが、ゆるやかに電位が上昇し、1800s 経過後、-0.51V を示した。Ti(A)は、浸漬開始時は、-0.40V 付近を示し、浸漬電位測定中は電位がなだらかに卑化し、1800s 経過後の電位は 0.16V を示した。0.1M NaCl 中で、2V で 7200s 程度の陽極酸化では、0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した高電位を保てないことがわかった。そして両電極を導線でつなぎ接触電流測定を行なうと接触初期の電位は-0.26V 付近を示した。接触開始から 3600s 経過後に-0.08V を示すまで電位は貴化しつづけた。この時の接触電位は Ti(P)の浸漬電位より Ti(A)の浸漬電位に近い電位であった。また、3600s 経過後接触状態でなくなると、両電極はことなる値を示した。Ti(A)は、ゆるやかに電位が貴化し、非接触状態で 3600s 経過後には Ti (A) の浸漬電位である 0.04 を示した。Ti(P)は非接触状態になると、電位は Ti (P) はわずかに卑化し、3600s 後には-0.23V を示した。以上のことからほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 7200s 程度の陽極酸化皮膜の厚さがことなる箇所が存在した場合、犠牲陽極作用が発現することがわかった。また犠牲陽極作用は Ti (A) のカソード反応が促進したと考えられる。

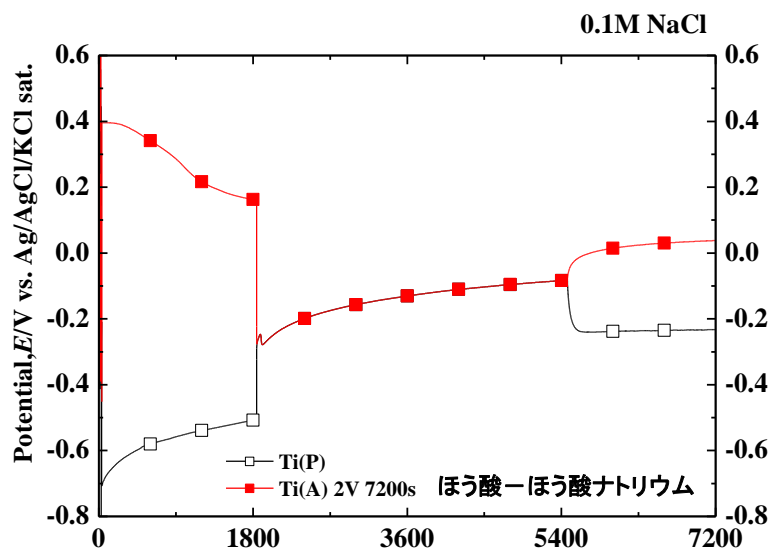


図 3-23 0.1M NaCl 中における Ti(A)および Ti(P)の電位変化

図 3-24 にほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 10800s 陽極酸化した Ti(A)と研磨後の Ti(P)の接触電流測定を行なった時の Ti(A)および Ti(P)の電位変化を示す。両試料は接触電流測定計測前に 1800s 間浸漬電位測定を行なった。Ti (P)は、浸漬開始時は-0.68V を示したが、ゆるやかに電位が上昇し、1800s 経過後、-0.51V を示した。Ti(A)は、浸漬開始時は、0.48V 付近を示し、浸漬電位測定中は電位がなだらかに卑化し、1800s 経過後の電位は 0.39V を示した。0.1M NaCl 中で、2V で 10800s 程度の陽極酸化では、0.1M NaCl 溶液中で陽極酸化した高電位を保てないことがわかった。そして両電極を導線でつなぎ接触電流測定を行なうと接触初期の電位は-0.31V 付近を示した。接触開始から 3600s 経過後に 0.06V を示すまで電位は貴化しつづけた。この時の接触電位は Ti(P)の浸漬電位より Ti(A)の浸漬電位に近い電位であった。また、3600s 経過後接触状態でなくなると、両電極はことなる値を示した。Ti(A)は、ゆるやかに電位が貴化し、非接触状態で 3600s 経過後には 0.12V を示した。Ti(P) は非接触状態になると、電位は Ti (P) は卑化し、3600s 後には-0.25V を示した。以上のことからほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 10800s 程度の陽極酸化皮膜の厚さがことなる箇所が存在した場合、犠牲陽極作用が発現することがわかった。また犠牲陽極作用は Ti (A) のカソード反応が促進したと考えられる。

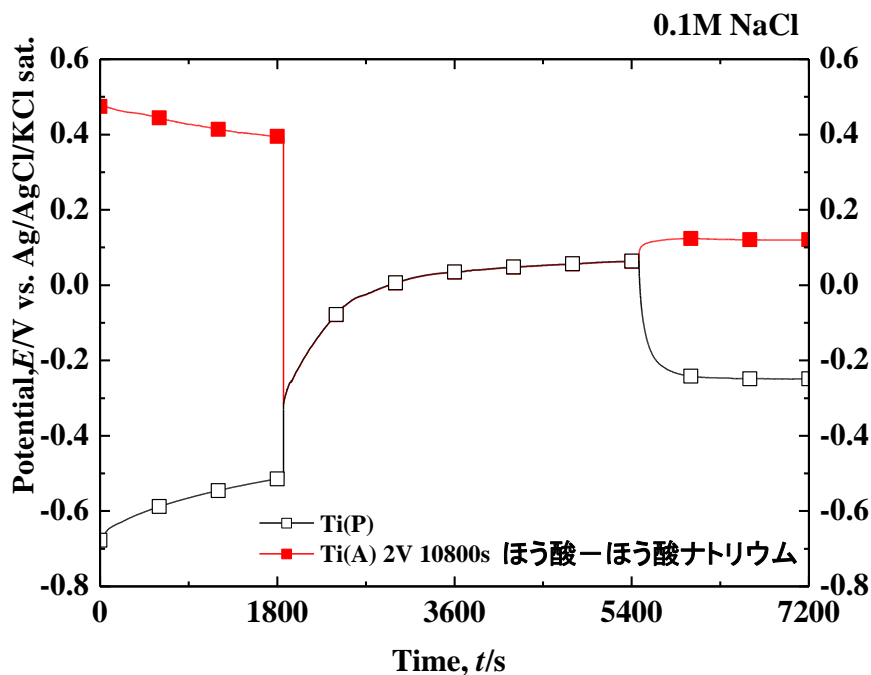


図 3-24 0.1M NaCl 中における Ti(A)および Ti(P) の電位変化

図 3-25 にほう酸-ほう酸ナトリウム中における 2V で 3600s, 7200s, 10800s 陽極酸化した Ti(A)と研磨後の Ti(P)の接触電流測定を行なった時の Ti(A)および Ti(P)の電位変化を示す。両試料は接触電流測定計測前に 1800s 間浸漬電位測定を行なった。アノード酸化した Ti (A) は浸漬初期電位および 1800s 浸漬後の電位、接触電流測定中の電位、接触電流測定後の電位いずれも陽極酸化処理時間の長い Ti (A) ほど貴な電位を示した。また、接触させてすぐの両電極をつないだ時の電位はいずれも Ti (P) に近い値を示した。

Ti (A) はいずれも接触電流測定後、単電極となると Ti (A) の浸漬電位付近まで電位が貴化した。しかし、アノード酸化処理していない Ti (P) はアノード酸化処理した Ti (A) の皮膜厚さによって挙動がことなった。3600s アノード酸化した Ti(A) と接触させた Ti (P) は接触電流測定中の電位は 0.07V 貴化した。しかし、アノード酸化時間 7200 では 0.18V、10800s では 0.25V と陽極酸化による皮膜厚さの違いによって貴化する電位にも大きな差が確認された。また、接触電流測定後の電位変化にもアノード酸化時間による違いが確認された。アノード酸化時間 3600s の Ti(A) と接触させた Ti (P) は 7200s および 10800s アノード酸化させた Ti(A) と接触させた Ti (P) とことなり、接触電流測定後の単電極(Ti(P))となったときに電位がわずかに卑化し Ti (P) の浸漬電位にもっとも近い値を示した。そしてアノード酸化時間 7200s および 10800s の Ti(A) と接触電流測定を行なった Ti(P) は接触電流測定後電位は卑化するものの、Ti (P) の浸漬電位より貴な電位を示した。以上のことから、Ti をほう酸-ほう酸ナトリウム中で 2V で陽極酸化する場合、膜厚の違いによって犠牲陽極作用はことなることが示唆された。

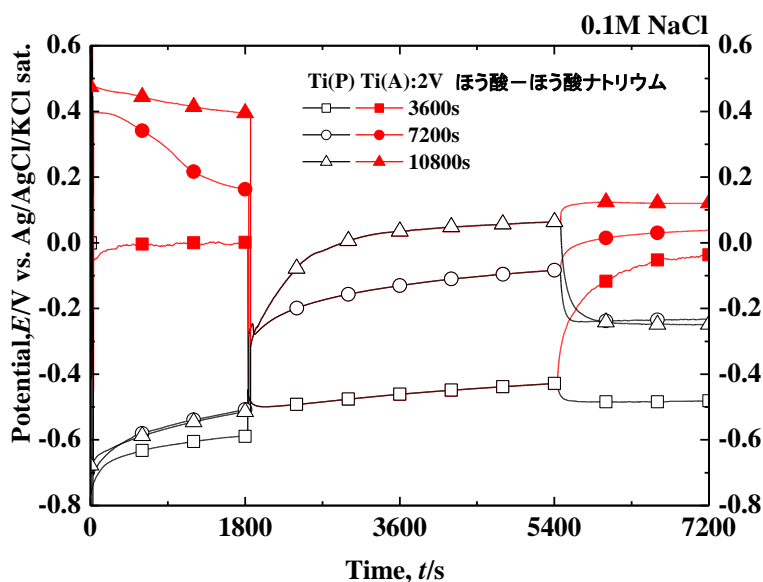


図 3-25 0.1M NaCl 溶液中における Ti(A) および Ti(P) の電位変化

結言

アノード電位制御により Ti 表面に意図的に厚さまたは性状の異なる酸化皮膜を作製し、電気化学測定により酸化皮膜を有する Ti の表面反応性を評価した結果以下のことがわかった。

- (1) 0.1M NaCl 溶液中において Ti、Zr、Al は明瞭な不働態領域を確認した。
- (2) Ti は、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中および 0.1M NaCl 中において、高電位範囲で不働態皮膜を形成することがわかった。
- (3) Ti および Zr は空気中の酸化皮膜から溶液中酸化皮膜への遷移が安定しているが、Al は塩化物イオン環境下であると皮膜の遷移が安定しないことがわかった。
- (4) Ti の陽極酸化処理条件において、ほう酸-ほう酸ナトリウム緩衝溶液中で作製した酸化皮膜は、塩化物イオン環境下で作製された皮膜より耐食性が高いと考えられる。
- (5) 0.1M NaCl 環境下で 9V、3600s 程度の陽極酸化条件ではマクロセルの形成はないことがわかった。また、陽極酸化処理した効果も異種金属と接触させると 3600 程度で低下あるいは消滅することがわかった。
- (6) 陽極酸化した Ti(A)と未処理の Ti(P)でマイクロセルが形成される場合、皮膜厚さまたは皮膜種によって犠牲陽極作用はことなることがわかった。
- (7) Ti 表面に厚さのことなる箇所が複数存在し、カソード部アノード部が複数ある場合でも、腐食の起点とはならないことがわかった。
- (8) 低電位領域で陽極酸化した酸化皮膜内に塩化物イオンが存在しても、マクロセルの形成による腐食の起点とはならないことがわかった。

参考文献

- 1) 安住和久, チタンの陽極酸化物薄膜の構造と物性, pp39-40 (1988) 表面技術

第4章

総括

4. 総括

本論文は、Tiの耐食性について電気化学的な評価を行ない、まとめたものである。

第1章では、研究の背景および目的を述べた。本論文の背景には、Tiの金属材料としての特徴と、実在環境でTiが使用されている手法である陽極酸化について述べた。そして生体内環境での金属材料の腐食現象について述べた。本論文の目的で生体内において、本来耐食性向上を目的として行なわれる陽極酸化または使用環境において、Tiの酸化皮膜が及ぼす耐食性への影響を電気化学測定を用いて検討することで、さらなるTiの信頼性向上を目的として研究を行なった。

第2章では生体用金属材料として代表的な金属材料であるCo-Cr合金とステンレス鋼について検討した。Tiは生体用金属材料の中でも最も良好な耐食性を示すことがわかった。そして生体内環境ではCl⁻が多量に存在するだけでなくカチオンであるNa⁺、K⁺、Ca²⁺も存在するためCl⁻環境下でのカチオンの影響についても調査した。アノード分極領域においてK⁺含有溶液中では、不働態保持電流密度がNa⁺およびCa²⁺含有溶液中よりも上昇することを示した。また、Ca²⁺含有溶液中では、NaCl、KClおよびCaCl₂溶液中においてもっとも安定な酸化皮膜を形成することがわかった。このことからアノード分極領域では、アニオンである塩化物イオンの影響が大きいTiの耐食性にカチオンの影響もあることを示した。またカソード分極領域においては、カチオンの違いにより溶存酸素の還元時に影響を及ぼすことがわかった。

第3章ではバルブメタルであるTiの耐食性をZrおよびAlとともに評価した。Tiはバルブメタルの中でも最も良好な耐食性を示した。また生体内環境中で使用される場合、使用条件によって、金属材料の一部のみが性質や厚さの変化が懸念されることを模擬するため、陽極酸化処理により厚さまたは性質を変化させた。陽極酸化より金属表面に種々の酸化皮膜を作製させた後生体内環境を模擬した0.1M NaCl溶液中に浸漬した。TiおよびZrはAlとは異なり、同一部材内に厚さの異なる箇所が存在しても異種金属接触に相当する電流は流れないことがわかった。そしてTiにおいては、皮膜の厚さをさらに厚くすることで大きな電位差を作製し、接触電流測定を行なった。皮膜厚さを厚くすると接触初期に流れる電流値は増加するが、すぐに異種金属接触に相当する電流値は観測されなかった。またほう酸—ほう酸ナトリウム緩衝溶液 (pH8.39) および0.1M NaClと陽極酸化条件を変え皮膜の種類を変えた後に接触電流測定を行なった。浸漬初期に流れる電流値および電流が減少するまでの時間に違いはあったものの、いずれの陽極酸化処理を施しても、Tiには異種金属接触に相当する電流は観測されなかった。

以上のことからTiは、生体用金属材料として酸化皮膜の耐食性が高く、生体内で安定に

使用できることがわかった。また、生体内環境において皮膜厚さや種類の変化により酸化皮膜性状が局所的に変化した場合でも Ti の安定性に影響は及ぼさないことがわかった。本論文の結果は Ti の信頼性を裏付ける結果となった。また Ti を生体内で安全・安心に使用することに貢献したといえる。

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を賜りました芝浦工業大学工学部材料工学科の教授であります野田和彦先生に深く感謝致します。野田先生には研究のことだけでなく、物事の本質を理解・判断する力を養えるよう指導していただきました。また、常に努力し向上心を持ち、より良い人間になれるよう力をつけさせていただきました。重ねて感謝を申し上げます。

本学位論文審査を行うにあたり審査委員となっていただきました、芝浦工業大学の学長であります村上雅人先生、芝浦工業大学大学院理工学研究科長であります高崎明人先生、芝浦工業大学工学部材料工学科の教授であります弓野健太郎先生に深く感謝致します。また、学外審査委員をお引き受けくださいました国立研究開発法人 物質・材料研究機構の篠原正先生に深く感謝致します。大変お忙しい先生方が、本学位論文審査をお引き受けくださいましたこと重ねて感謝を申し上げます。

本学を退官された村田清先生に厚くお礼申し上げます。村田先生には学士課程在学中から本質的なことを判断するヒントを与えていただいております。また常に勇気づけていただいたことは大変励みになりました。これからも先生にご指導いただいた気付き力を養う努力をつづけてまいります。

学士4年生からの8年間という長い年月をともに過ごした材料化学室のメンバーに感謝申し上げます。研究室内ではお互いを尊重しながら、物事のひとつひとつに真摯に向き合うことができる良い仲間でした。特に、八木雄太先輩には研究の本質的な理解や多角的に見ること、研究方法など直接的な指導をいただき感謝しています。八木先輩に解説していただくことで理解が深まり、研究活動に活かすことができました。ありがとうございます。そして、鈴木良治先輩には材料化学研究室に所属してからこの論文を書き上げるまでもっともお世話になった先輩であると感じています。研究指導をしていただくだけでなく、日々自分自身の生活等の相談をさせていただき厳しく指導していただきました。ここまで鈴木先輩のおかげでたどり着くことができたことに感謝しています。ありがとうございます。材料化学研究室のメンバーとしては最後になってしまいましたが、廣畑洋平先輩に感謝を申し上げます。廣畑先輩には人として正しくあること、良い行動をとれるようになることを優しく教えていただきました。これから先、相手のことを思いやり最もよい判断ができるよう廣畑先輩の背中をわすれないよう精進していきます。ありがとうございます。

そして修士課程と博士課程に進学することを許してくれた両親に感謝いたします。自身のやりたいことをいつまでも快く許してくれ感謝しております。在学中は常に自身のことを考え優先していただいたおかげで、良い学生生活を送ることができました。重ねてお礼

を申し上げます。ありがとうございます。

こう記してみると私は常に自由にやらせていただき、人に助けをいただくことで前に進んできました。今回この博士論文をまとめることができたのも、皆様のお力添えあつてのことでした。常に感謝の気持ちを忘れずひとつひとつ一生懸命努力することが大事と教えていただきました。ありがとうございます。

最後に、芝浦工業大学と材料化学研究室の発展を祈りまして結びの言葉とさせていただきます。