

〔学位論文〕

フッ化物溶液中における純チタンおよびチタン合金の耐食性評価と
表面処理による耐食性の向上に関する研究

長沼 広子

北海道医療大学歯学部口腔機能修復・再建学系 クラウンブリッジ・インプラント補綴学分野

A study on evaluations of corrosion resistance of pure Ti and Ti alloys in fluoride
solutions and improvement of the corrosion resistance by surface treatment

Hiroko NAGANUMA

Division of Fixed Prosthodontics and Oral Implantology, Department of Oral Rehabilitation, School of Dentistry

緒 言

純TiおよびTi合金は、擬似体液中や人工唾液中では高い耐食性を有するが、洗口剤や歯面塗布剤として用いられているフッ化物溶液中では、不動態皮膜の溶解にもなって腐食することが知られており、フッ化物の存在下においても高い耐食性を示すTi合金の開発や表面処理法を確立する必要がある。口腔インプラント用のフィクスチャーやアバットメントに使用されているTi合金の中には、耐食性の向上を目的として、アノード酸化処理が施されている製品もある。しかし、アノード酸化皮膜も不動態皮膜と同様にフッ化物溶液では溶解するものと考えられ、フッ化物存在下における防食効果は、ほとんど期待できないものと推測される。

そこで本研究では、フッ化物溶液中においても腐食しないTi合金製インプラントを開発するために、耐食性の向上に有効な表面処理法を確立することを目的とした。その第一段階として、まず、pHの異なるフッ化物溶液中で、純Tiと2種類のTi合金の腐食挙動を詳細に調べ、合金の種類と耐食性の関係を明らかにした。次に、フッ化物溶液中におけるアノード酸化皮膜の溶解挙動と防食効果を調べた。さらに、それらの結果に基づいて、酸性フッ化物溶液中でも皮膜が溶解することなく安定に存在する酸化皮膜の形成を目的として、Ptコーティング併用高温酸化処理法を検討した。本表面処理法によって形成した皮膜の構造とフッ化物溶液中における安定性ならびに防食効果について調べた。

材料および方法

実験には、純Ti (JIS第2種)、Ti-6 Al-4 V合金、Ni-Ti合金ならびにアノード酸化処理を施したTi-6 Al-4 V合金の板状試料を用いた。金属試料の表面は、0.05 μmアルミナ懸濁液を用いて鏡面に仕上げた。また、高耐食性を有する表面処理法を検討するため、純Ti表面にイオン・スパッタリング装置を用いてPtをコーティングした後、高温酸化処理を施した試料を用いた。Ptコーティングの厚みは5 nmとし、高温酸化処理条件は大気中にて400℃で10分間とした。腐食液にはNaFを1 g/l含む0.9% NaCl溶液を用い、pHは7.0および4.0に調整した。コントロールとしてフッ化物を含まない0.9% NaCl溶液を用いた。各試料の自然浸漬状態における腐食速度は、交流インピーダンス法を用いて評価した。また、金属イオンの溶出量は、ICP発光分光分析装置を用いて定量した。さらに、各試料の不動態の安定性や局部腐食感受性を明らかにするために、脱気した溶液中でアノード分極曲線を測定した。高温酸化処理およびイオン・スパッタリング装置を用いてPtコーティングした後高温酸化処理を施して生成した酸化皮膜の構造は、X線光電子分光法(XPS)を用いて調べた。また、フッ化物溶液中における酸化皮膜の安定性は、腐食電位を測定することによって評価した。

受付：平成21年3月30日

結果と考察

1. 純TiおよびTi合金の腐食挙動

電気化学的腐食試験と溶出金属イオンの分析結果から、いずれの試料においても、pH7.0およびpH4.0に調整したフッ化物溶液中での耐食性は、0.9%NaCl溶液中と比較して低くなることが分かった。0.1%NaF含有中性溶液の耐食性は高くないとの報告が多いが、本研究の結果から、中性環境下であってもフッ化物はチタン系金属の腐食を顕著に加速することが明らかとなった。

耐食性を成分・組成の異なる3種類の試料間で比較したところ、0.9%NaCl溶液中およびpH7.0のフッ化物溶液中におけるNi-Ti合金の耐食性は、他の2種類の試料に比べて著しく低いことが分かった。アノード分極曲線の測定結果から、Ni-Ti合金の不動態皮膜の保護性は低く、局部腐食感受性も高いことが分かった。一方、pH4.0のフッ化物溶液中では、いずれの金属も活性に腐食するため、各試料間で耐食性に有意な差は認められなかった。

2. アノード酸化処理の効果

アノード酸化処理を施したTi-6Al-4V合金の耐食性は、0.9%NaCl溶液中およびpH7.0のフッ化物溶液中では、未処理のTi-6Al-4V合金と比べて高いことが分かった。しかし、pH4.0のフッ化物溶液中では、未処理のTi-6Al-4V合金と比較して、耐食性に大きな差はなく、アノード酸化皮膜は完全に溶解し、ゴールド色も消失することが明らかとなった。これは、アノード酸化処理により獲得されるTiの耐食性は、不動態皮膜の厚さを増すことによって獲得されることから、皮膜が活性に溶解する酸性フッ化物溶液中では処理効果が認められなかったためである。

3. Ptコーティング併用高温酸化処理による防食効果

Ptコーティングを併用した高温酸化処理試料のXPS分析から、純Ti表面にコーティングした約5nmのPt層は、高温酸化処理後に生成した酸化皮膜の表層に存在していることが明らかとなった。腐食電位の時間変化から、高温酸化のみ施した試料の腐食電位は、浸漬直後から急激に低下し、2時間後には約-1.1Vに達した。高温酸化皮膜のゴールド色が消失したことから、この時点で高温酸化皮膜は完全に溶解し、純Tiが活性に腐食し始めたものと考えられる。一方、Ptコーティング併用高温酸化処理試料では、腐食電位は浸漬19時間後までゆるやかに低下し、その後30時間まで約0.5Vの値を維持した。この

間、高温酸化皮膜のゴールド色は維持され、酸化皮膜が完全に溶解することはなかった。これらの結果から、コーティングされたPtは、酸性フッ化物溶液中における高温酸化皮膜の安定性に大きく寄与することが明らかとなった。

結 論

純TiおよびTi合金は、擬似体液中や人工唾液中では高い耐食性を有するが、フッ化物溶液中では不動態皮膜の溶解にともなって腐食することが知られている。Ti合金製インプラントの中には、耐食性の向上を目的として、アノード酸化処理が施されている製品もある。しかし、アノード酸化皮膜は、不動態皮膜と同様にTi酸化物で構成されているため、フッ化物溶液中では溶解し、その防食効果はほとんど期待できないものと考えられる。

そこで本研究では、フッ化物溶液中における純TiおよびTi合金の腐食挙動を詳細に調べるとともに、耐食性の向上に有効な表面処理法を開発することを目的とした。得られた結果は次の通りである。

- 1) 擬似体液および人工唾液に対し安定であるチタン系金属であるが、フッ化物溶液中では腐食が加速される。特に、酸性フッ化物溶液中においては、合金組成によらず激しく腐食する。
- 2) アノード酸化処理は、0.9%NaCl溶液中や中性フッ化物溶液中における純TiおよびTi合金の耐食性向上に有効である。しかし、酸性フッ化物溶液中においては、未処理の試料と同様に激しく腐食し、そのアノード酸化皮膜の防食効果は見られない。
- 3) 純Ti表面にPtコーティングした後高温酸化処理を施すことによって、酸性フッ化物溶液中における純Tiの耐食性は著しく向上する。