

平成21年5月1日現在

研究種目：基盤研究（C）
研究期間：2007～2008
課題番号：19560712
研究課題名（和文） フッ化物環境中で耐食性を有する歯科臨床用チタン合金の開発
研究課題名（英文） Development of Ti alloys for dental materials resistant to fluoride environment
研究代表者 春名 匠（HARUNA TAKUMI） 関西大学・化学生命工学部・准教授 研究者番号：70243186

研究成果の概要：

近年、優れた耐食性を示す Ti および Ti 合金が歯科医療用材料として注目されているが、虫歯防止に使用されるフッ化物水溶液中では耐食性を示さず、問題視されている。そこで研究代表者は、Ti に微量金属を添加することにより、フッ化物水溶液中で優れた耐食性を示す合金を開発することに取り組み、Ti-Mg 合金がフッ化物水溶液中において高耐食性を示すことを見出した。本研究では Ni を微量添加した Ti 合金に注目し、フッ化物水溶液中における当該合金の耐食性について詳細に検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：「材料工学」・「構造・機能材料」

キーワード：チタン合金，歯科医療用材料，フッ化物水溶液，耐食性，pH，ニッケル

1. 研究開始当初の背景

Ti は表面に安定な酸化皮膜を生成して不働態化し、極めて優れた耐食性を示すため、近年、歯科医療用材料として注目されている。しかしながら、虫歯予防のために使用されるフッ化物水溶液中では Ti をはじめとする多くの金属が耐食性を示さない。一般的に金属は、酸化物よりもフッ化物が安定であり、その上、多くの金属フッ化物は加水分解されや

すいため腐食してしまうためである。したがって、フッ化物水溶液中で耐食性を示す金属材料が要望されている。このような背景から当研究室ではフッ化物水溶液中で高耐食性を発現する Ti 合金を開発する研究を行ってきた。その結果、Ti に Mg を微量添加した合金がフッ化物水溶液中で高耐食性を示すことを見出した。

2. 研究の目的

そこで本研究では、フッ化物水溶液中において高耐食性を示すことが期待される Ti-Ni 合金を作製し、フッ化物水溶液中における Ti-Ni 合金の耐食性に及ぼすフッ化物イオン濃度と pH の影響について詳細に検討し、当該合金の歯科医療用材料としての適性を評価した。

3. 研究の方法

(1) 供試材

供試材には第 2 種純 Ti (99.8 mass %) および純 Ni (98.3 mass %) を用いた。それらを適量配合し、アルゴンアーク溶解炉にて Ti-1.3 mass % Ni, Ti-2.0 mass % Ni, Ti-3.3 mass % Ni, Ti-5.7 mass % Ni, Ti-10 mass % Ni の合計 5 組成(以降 1.3 Ni, 2.0 Ni 3.3 Ni, 5.7 Ni, 10 Ni と省略する)の Ti-Ni 合金を作製した。それらを 1173 K に加熱し、圧下率が 60 % になるまで熱間圧延を行った。その後 1173 K, 30 分の熱処理を行い炉冷した。この圧延材をマイクロカッターにて 10 mm × 10 mm × 4 mm の板状に切断した。比較材として純 Ti, Ti-55.96 mass % Ni (56 Ni と省略する)および純 Ni を用いた。

(2) 分極曲線測定

フッ化物水溶液中における Ti, 1.3Ni, 2.0Ni, 5.7Ni, 10Ni, 56Ni, Ni の分極曲線を測定した。試料表面を乾式エメリー紙で 6/0 まで研磨した後、Fig.1 に示す電解セル内に設置し測定を行った。試験溶液には試薬特級の HF, NaF と蒸留水を用いて pH を 2.9, 3.4, 3.8, 4.8, $[F^-]=0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に調整した HF+NaF 水溶液と pH4, $[F^-]=0.0076 \sim 0.76 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に調整した HF+NaF 水溶液を 298 K で用いた。試験開始前に N_2 脱気を 1800 s 行い、測定中も脱気のため N_2 ガスを流し続けた。対極には Pt, 参照電極には Ag/AgCl ($3.3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl) を使用した。以下に示す電位は本参照電極を基準に表した。ポテンシ

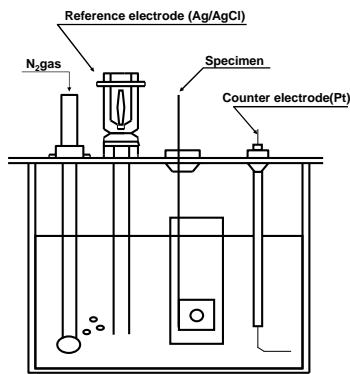


Fig.1 Schematic drawing of the cell for polarization test.

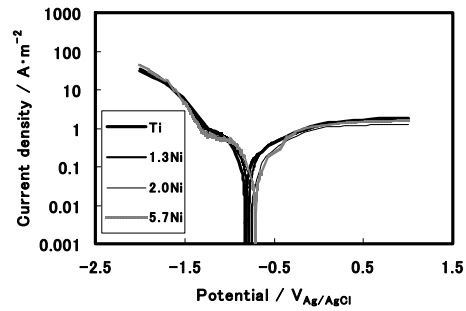


Fig.2 Polarization curves of Ti and Ti-Ni alloys in HF+NaF ($[F^-]=0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) solution of pH4.8.

オスタットを用いて -2.0 V から 1.0 V までの電位域を電位掃引速度 $1.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で測定した。

4. 研究成果

(1) 動電位分極曲線

pH4.8 の HF+NaF 水溶液中における Ti および Ti-Ni 合金の分極曲線を Fig.2 に示す。Ti と Ti-Ni 合金の分極挙動を比較すると、挙動にほとんど変化はなかった。

次に、pH3.8 の HF+NaF 水溶液中における Ti および Ti-Ni 合金の分極曲線を Fig.3 に示す。この pH では、Ti および 1.3Ni に活性態が存在し耐食性が悪化した。その他の試料には活性態は存在せず高耐食性を維持していた。また、自然電位は Ni 濃度の増加とともに高電位側にシフトする傾向が見られた。しかし、2.0Ni だけは大幅に高電位側にシフトしていた。

次に、pH3.4 の HF+NaF 水溶液中における Ti および Ti-Ni 合金の分極曲線を Fig.4 に示す。この pH では、Ti, 1.3Ni, 5.7Ni に活性態が存在し耐食性が悪化したのに対し、2.0Ni のみ活性態が存在せず高耐食性を維持していた。また、自然電位は、pH3.8 の時と同様、Ni 濃度の増加とともに高電位側にシフトする傾向が見られた。しかし、2.0Ni だけは大幅に高電位側にシフトしていた。

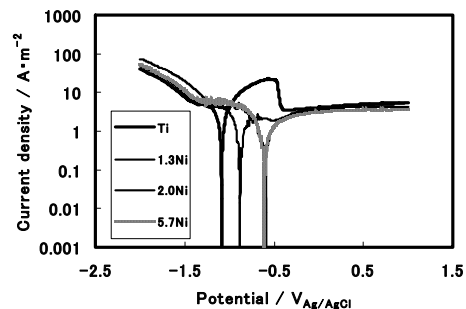


Fig.3 Polarization curves of Ti and Ti-Ni alloys in HF+NaF ($[F^-]=0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$) solution of pH3.8.

(2) I_{corr} , E_{corr} , および I_{max} に及ぼす Ni 濃度の影響

腐食速度(I_{corr}) と Ni 濃度の関係を Fig.5 に示す。pH4.8 では Ni 濃度を変化させても I_{corr} はほぼ一定であった。しかし、pH3.4, 3.8 では、Ti に比べ Ti-Ni 合金の I_{corr} の方が低い値を示し、特に 2.0Ni の I_{corr} は極小値を示した。

腐食電位(E_{corr}) と Ni 濃度の関係を Fig.6 に示す。 E_{corr} はいずれの pH においても Ni 濃度の増加とともに直線的に上昇する傾向が見られた。特に、2.0Ni はいずれの pH においても極大値を示した。

最大電流密度(I_{max}) と Ni 濃度の関係を Fig.7 に示す。なお、黒印は活性態電流密度の最大値を、白印の条件では活性態を示さな

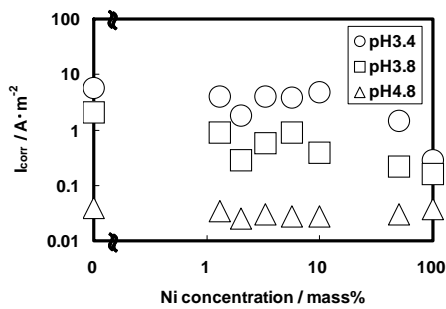


Fig.5 Effect of Ni concentration on I_{corr} for Ti-Ni alloys in fluoride solutions ($[F^-]=0.024\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$).

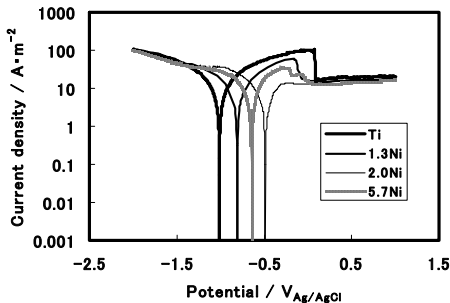


Fig.4 Polarization curves of Ti and Ti-Ni alloys in HF+NaF ($[F^-]=0.024\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$) solution of pH3.4.

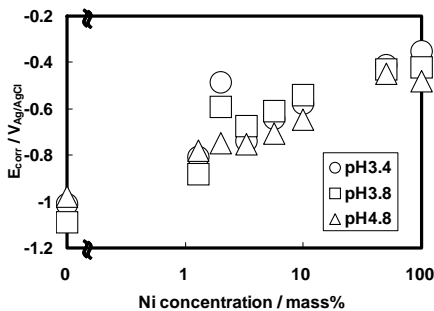


Fig.6 Effect of Ni concentration on E_{corr} for Ti-Ni alloys in fluoride solutions ($[F^-]=0.024\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$).

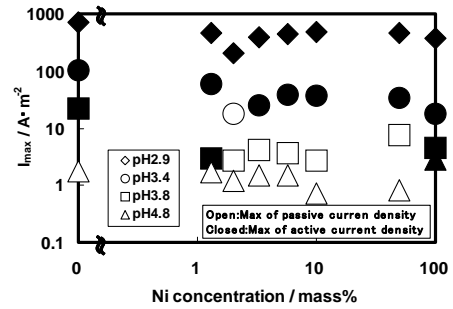


Fig.7 Effect of Ni concentration on I_{corr} for Ti-Ni alloys in fluoride solutions ($[F^-]=0.024\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$).

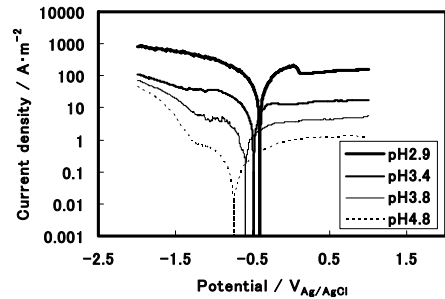


Fig.8 Polarization curves of 2.0Ni alloy in HF+NaF ($[F^-]=0.024\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$) solutions of several pHs.

かったので不働態電流密度の最大値を示した。 I_{max} はいずれの pH においても Ti に比べ Ti-Ni 合金の方が低い値を示した。特に、2.0Ni はいずれの pH においても極小値を示した。

以上の結果より、Ti に Ni を添加することによりカソード反応速度は変化しないがアノード反応速度が減少することにより、腐食速度が減少することがわかった。特に 2.0Ni は pH が 3.4 まで低下しても活性態を示さず、腐食速度が極小値を示していた点を考慮すると、最も優れた耐食性を示す材料であることがわかった。

(3) Ti-Ni 合金の耐食性に及ぼす pH の影響

各 pH における 2.0Ni の分極曲線を Fig.8 に示す。図を見ても明らかなように、pH が低下すると分極曲線全体の水素イオンの還元拡散限界電流密度および不働態電流密度が増加し、自然電位が上昇する傾向が見られた。また、pH が 2.9 まで低下すると活性態が出現し、活性態出現の pH 境界は pH2.9~pH3.4 の間にあることがわかった。このことから、pH3.4 以下のフッ化物水溶液中での 2.0Ni の使用は懸念される。

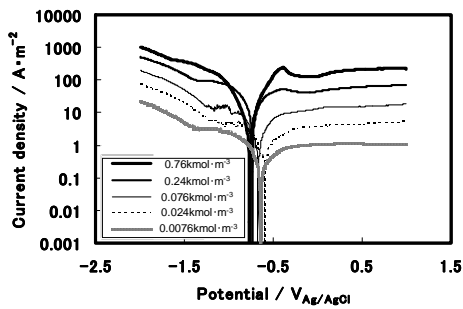


Fig.9 Polarization curves of 2.0Ni in HF+NaF solutions of pH4.0 at various fluoride concentrations.

(4) Ti-Ni 合金の耐食性に及ぼすフッ化物イオン濃度の影響

各フッ化物イオン濃度における 2.0Ni の分極曲線を Fig.9 に示す。フッ化物イオン濃度が増加すると分極曲線全体の水素イオンの還元拡散限界電流密度および不働態電流密度が増加し、耐食性が悪化した。また、活性態は $0.24 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 以上で出現、著しく耐食性の悪化が見られることがわかった。

(5) Ti-Ni 合金の歯科医療材料としての適性

以上に述べたように、フッ化物水溶液中でも pH が 4.8 以上であれば、純 Ti でも活性態が認められず、優れた耐食性を示すが、pH が 4 以下に低下すると耐食性が著しく劣化する。一方、Ti-Ni 合金、とくに Ti-2.0 mass%Ni 合金は pH が 3.4 のフッ化物水溶液中でも活性態を発現せず、きわめて優れた耐食性を示すことが明らかになった。また、ここでは示していないが、塩化物水溶液中においても孔食などの局部腐食を起こさない。Ni は生体アレルギーを引き起こす金属として知られているが、本合金の Ni 含有量が少ないこと、および本合金の耐食性が優れていることから、腐食で溶出する Ni 量が極めて少ないことが予想され、Ni アレルギーを起こさないことが期待される。したがって、本合金は歯科医療材料として優れた性質を示す材料と考えることができる。ただし、本合金の Ni 溶出量については今後の検討課題である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 13 件)

① 篠原 齋, 春名 匠, Ti-Ca合金の耐食性に及ぼすフッ化物イオン濃度の影響, 第 144 回日本金属学会 2009 年度春期講演大会概要集, #669, p. 423, 東京工業大学, (2009. 03. 30).

② 篠原 齋, 春名 匠, Ti-Ca合金のフッ化物水溶液中における耐食性評価, 第 13 回関西大学先端科学技術シンポジウムポスターセッション資料集, No. 45, 関西大学, (2009. 01. 15).

③ 小谷昌弘, 春名 匠, Ti-Ni合金のフッ化物水溶液中における耐食性評価, 第 13 回関西大学先端科学技術シンポジウムポスターセッション資料集, No. 46, 関西大学, (2009. 01. 15).

④ 篠原 齋, 春名 匠, フッ化物水溶液中において高耐食性を発現するTi-Ca合金の開発, 軽金属学会関西支部「若手研究者・院生による研究発表会」ポスターセッション, 関西大学, (2009. 01. 07).

⑤ 小谷昌弘, 春名 匠, フッ化物水溶液中におけるTi-Ni合金の耐食機構, 軽金属学会関西支部「若手研究者・院生による研究発表会」ポスターセッション, 関西大学, (2009. 01. 07).

⑥ 春名 匠, 中川祐一, フッ化物水溶液中におけるTi-Mg合金の耐食性に及ぼすフッ化物イオン濃度の影響, 第 115 回軽金属学会秋期講演大会概要集, #107, pp. 213-214, 工学院大学, (2008. 11. 15).

⑦ T. Haruna, M. Kotani, Y. Okumura, H. Takeshita, T. Oishi, Corrosion Resistance of Ti-Ni alloys in Aqueous Fluoride Solution, Extended abstract of 214th the electrochemical society, Hawaii, USA, #1584 in CD-ROM, (2008. 10. 14).

⑧ 篠原 齋, 春名 匠, フッ化物水溶液中において耐食性を有するTi-Ca合金の開発, 第 143 回日本金属学会 2008 年度秋期講演大会概要集, #284, p. 239, 熊本大学, (2008. 09. 25).

⑨ 小谷昌弘, 春名 匠, フッ化物水溶液中におけるTi-Ni合金の腐食におよぼす予備浸漬の影響, 第 143 回日本金属学会 2008 年度秋期講演大会概要集, #271, p. 235, 熊本大学, (2008. 09. 24).

⑩ 小谷昌弘, 奥村裕馬, 春名 匠, フッ化物水溶液中で耐食性を示すTi合金の開発-2, 第 142 回日本金属学会 2008 年度春期講演大会概要集, #325, p. 308, 武蔵工大, (2008. 03. 28).

⑪ 元家大介, 春名 匠, フッ化物水溶液に対して耐食性を示すTi-Mg合金の開発, 第 12 回関西大学先端科学技術推進機構シンポジウムポスターセッション, 関西大学, (2008. 01. 17).

⑫ T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita, T. Oishi, Development of Ti-Mg Alloys Resistant to Aqueous Fluoride Solution, Ti-2007 Science and Technology, ed. by M. Niinomi, S.

Akiyama, M. Ikeda, M. Hagiwara, K. Maruyama, The Japan Institute of Metals, Vol. II, pp.1429-1432, (2007.06.04).

- ⑬ 春名 匠, 元家大介, 山下直司, 大石敏雄, 弱酸性NaF水溶液中におけるTi-Mg合金の耐食性, 材料と環境 2007 講演大会概要集, #D-115, p.381-382, 早稲田大学, (2007.05.09).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

春名 匠 (HARUNA TAKUMI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：70243186