フッ化物水溶液に耐食性を示す歯科部材用 Ti 合金

春 名 匠*

* 関西大学 化学生命工学部 化学・物質工学科

Development of Ti Alloys for Dental Devices with Corrosion Resistance to Fluoride Solutions

Takumi Haruna*

* Department of Chemistry and Materials engineering,
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University

Titanium has been selected as the materials for several dental devices because of its excellent mechanical properties, biocompatibility, development of casting process and corrosion resistance to chloride solutions. Besides, fluoride is well utilized as an anticariogenic agent showing the reduction of demineralization, the enhancement of remineralization, the interference of pellicle and plaque formation, the inhibition of microbial growth and metabolism, and others. However, Ti has a nature to dissolve in aqueous fluoride solutions, so that there have been some reports regarding corrosion problem of the titanium dental devices. One of the countermeasure to the problem is to develop a new titanium alloy resistant to corrosion in the fluoride solutions. Therefore, the paper aims to introducing the overview of corrosion behavior of Ti in fluoride solutions and some recent trials to development of new Ti alloys corrosion-resistant to the fluoride solution.

Key words : Ti, Ti-Pt alloy, Ti-Pd alloy, Ti-Mg alloy, Ti-Ca alloy, fluoride solution, corrosion resistance, equilibrium concentration

1. は じ め に

口腔内で使用される金属材料は、生体適合性に加えて唾液や食物に含まれる成分に対して高い耐食性が要求され、金合金や銀合金などの貴金属やステンレス鋼が使用されてきたが、近年の鑄造・成型技術の発達から Ti および Ti 合金が適用され始めている。一方、歯の脱灰の抑制や再石灰化の促進、歯膜や歯垢の抑制、微生物増殖の抑制などを示し、う蝕を予防する有効な方法として、歯の表面へフッ化物水溶液を塗布する方法があり、歯磨き粉へのフッ化物の積極的な添加も行われている。ところが、フッ化物水溶液中に Ti を浸漬すると、Ti は優れた耐食性を発揮できない場合があり、Ti 製歯科部材の腐食による劣化問題も報告されている^{1)~3)}。このような背景から、生体材料としての Ti の利点を損なわずに、フッ化物水溶液に対して優れた耐食性を示す Ti 合金が要望され、さまざまな Ti 合金の耐食性が調査されている。本報では、フッ化物水溶液中における Ti の腐食特性を概説した後に、最近行われているフッ化物水溶液に耐食性を示す新しい Ti 合金の開発への取り組みを紹介する。

2. Ti の腐食特性

一般の歯磨剤には約 950 mass ppm の NaF が含有されているため、フッ化物水溶液に対する Ti 合金の耐食性を調査するための水溶液には同等濃度の NaF 水溶液や F⁻ 含有水溶液が採用されている。また、HF 水溶液は、HF

が次の反応

を起こす弱酸（酸解離定数 $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$ ）⁴⁾であるために、純水に 950 mass ppm の NaF を溶解させると次の反応

を起こして、その水溶液は pH = 7.9（すなわち H⁺ の平衡濃度 $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ）の弱塩基性となり、水溶液中の F⁻ と HF の平衡濃度はそれぞれ $[\text{F}^-]_{\text{eq}} = 0.024$ および $[\text{HF}]_{\text{eq}} = 8.3 \times 10^{-7} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ となる。

そこで、このようなフッ化物水溶液中における Ti の腐食挙動を理解するために、 $[\text{F}^-]_{\text{eq}}$ を 0.024 kmol・m⁻³ に固定しながら、pH を変化させた HF + NaF 水溶液中における Ti の分極曲線を Fig. 1 (a) に示す。pH は pH メーターを用いて確認した。まず、アノード電位領域に注目する。pH4.8 の水溶液中では、自然電位近傍で活性態を示すアノード電流密度のピークが認められず、自然電位から不動態状態であることがわかり、この水溶液中において Ti は比較的良好な耐食性を示すことが理解される。ただし、不動態保持電流密度は約 1 A・m⁻² を示しており、同じ pH の塩化物水溶液中におけるステンレス鋼の値（約 0.01 A・m⁻²）より大きな腐食速度を示す。pH を 3.8 に低下させると、自然電位近傍に活性態を示すアノード電流密度のピークが認められ、自然浸漬状態で Ti は活性溶解を起こすことがわかる。また、不動態保持電流密度も約 5 倍大きくなり、不動態電位での耐食性も低下する。pH3.4 の水溶液中では、活性態電流密度の最大値、活性態電位領域ならびに不動態保持電流密度が増大し、耐食性がさらに低下する。

次にカソード電位領域に注目する。pH 4.8 の水溶液中

* 〒 564-8680 吹田市山手町 3-3-35 (3-3-35, Yamate-cho, Suita, 564-8680 Japan)

では, -1.0 から -1.5 $V_{Ag/AgCl}$ の電位領域において電位の変化にほとんど依存しない拡散限界電流密度が認められる. また, このカソード電流密度は, pH の低下とともに増加する. 一般的に, 酸性水溶液中で認められるこの電流密度は H^+ の還元反応

における H^+ の拡散が律速する反応速度を示していると考えられており, 今回の拡散限界電流密度も同様の機構に基づくと考えられる. 一方, -1.5 $V_{Ag/AgCl}$ 以下で認められるカソード電流密度は H_2O の還元反応

に関する反応速度を示していると考えられる.

続いて, pH を 4 (すなわち $[H^+]_{eq} = 10^{-4}$ $kmol \cdot m^{-3}$) に固定しながら, $[F^-]_{eq}$ を変化した水溶液中における Ti の分極曲線を Fig. 1 (b) に示す. アノード電位領域に注目すると, $[F^-]_{eq}$ が 0.0076 $kmol \cdot m^{-3}$ のときから活性態を示すアノード電流密度のピークが認められ, $[F^-]_{eq}$ の増加とともに活性態電流密度の最大値, 活性態電位領域ならびに不動態保持電流密度が増加し, 同じ pH であっても耐食性が低下する.

次にカソード電位領域に注目すると, Fig. 1 (a) と同様に, -1.0 から -1.5 $V_{Ag/AgCl}$ の電位領域に, H^+ の還元拡散限界電流密度が認められるが, pH を 4 に固定しているにもかかわらず, $[F^-]_{eq}$ の増加とともに電流密度が増加する.

これらの現象を検討するために, 水溶液の $[H^+]_{eq}$, $[HF]_{eq}$, $[F^-]_{eq}$ および HF が完全電離した場合の H^+ の最大濃度 $[H^+]_{total}$ の関係を整理した. $[F^-]_{eq} = 0.024$ $kmol \cdot m^{-3}$ に固定しながら $[H^+]_{eq}$ を変化したときの $[HF]_{eq}$ および $[H^+]_{total}$ の変化を Fig. 2 (a) に, $[H^+]_{eq} = 10^{-4}$ $kmol \cdot m^{-3}$ (すなわち pH 4) に固定しながら $[F^-]_{eq}$

Fig. 1 Polarization curves of Ti in several fluoride solutions. (a) $[F^-]_{eq} = 0.024$ $kmol \cdot m^{-3}$ and (b) $[H^+]_{eq} = 10^{-4}$ $kmol \cdot m^{-3}$.

Fig. 2 Correlations of $[H^+]_{total}$ and $[HF]_{eq}$ with (a) $[H^+]_{eq}$ in the solution of $[F^-]_{eq} = 0.024$ $kmol \cdot m^{-3}$ and (b) $[F^-]_{eq}$ in the solution of $[H^+]_{eq} = 10^{-4}$ $kmol \cdot m^{-3}$.

を変化させたときの $[HF]_{eq}$ および $[H^+]_{total}$ の変化を Fig. 2 (b) に示す. Fig. 2 (a) を見ると, $[H^+]_{eq}$ を変化した範囲では $[HF]_{eq}$ と $[H^+]_{total}$ はほぼ同値を示し, いずれの濃度も $[H^+]_{eq}$ の増加に対して 1 次の関係で増加することがわかる. 一方 Fig. 2 (b) を見ると, $[F^-]_{eq} > 10^{-2}$ $kmol \cdot m^{-3}$ では $[HF]_{eq}$ と $[H^+]_{total}$ はほぼ同値を示すが, $[F^-]_{eq} < 10^{-2}$ $kmol \cdot m^{-3}$ では $[HF]_{eq}$ より $[H^+]_{total}$ の方がわずかに大きくなる. また, $[HF]_{eq}$ は今回変化した濃度領域全体で, また, $[H^+]_{total}$ は 10^{-2} $kmol \cdot m^{-3}$ 以上で $[F^-]_{eq}$ の増加に対して 1 次の関係で増加することがわかる.

Fig. 3 Effects of limiting current density of H^+ reduction, $i_{cathode}$, in Fig.1 on (a) $[H^+]_{eq}$, (b) $[F^-]_{eq}$, (c) $[H^+]_{total}$ and (d) $[HF]_{eq}$.

以上の濃度変化を踏まえて、Fig. 1で示したフッ化物水溶液中のTiの分極曲線における特性値に及ぼす各化学種の濃度の影響を検討した。まずFig. 1の -1.5 から -1.0 V_{Ag/AgCl}で認められるH⁺の還元拡散限界電流密度 i_{cathode} に及ぼす各化学種の濃度の影響をFig. 3に示す。この図からわかるように、 i_{cathode} は $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ と $[\text{F}^-]_{\text{eq}}$ には依存せず、 $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ と $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ にきわめて強く依存し、 i_{cathode} は $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ および $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ の増加に対してほぼ1次の関係で増加することがわかる。拡散限界電流密度 i_{lim} は反応物の拡散が反応速度を支配している場合に観測され、Fickの第一法則

$$i_{\text{lim}} = nFDC/d \quad (5)$$

から拡散限界電流密度は反応物の沖合濃度の増加に対して1次の関係で増加することがわかる。ここで、 n は拡散種1 molの還元に必要な電子の物質質量、 F はファラデー定数、 C は拡散種の沖合濃度、 d は拡散層厚さを示す。強酸水溶液では酸が完全電離し、 $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ と $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ が等しくなるため、(3)式で表されるH⁺の還元反応速度がH⁺の拡散律速になった場合の i_{cathode} は $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ および $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ の増加に対してほぼ1次の関係で増加する⁵⁾。しかしながら、HF水溶液のような弱酸水溶液では酸が完全電離しないために $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ と $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ は等しくならず、 K_a の小さなHF水溶液では $[\text{H}^+]_{\text{eq}} \ll [\text{HF}]_{\text{eq}}$ となる。(3)式で表されるH⁺の還元反応が起こる場合には、H⁺の供給物質であるHFが(1)式の平衡反応を介してH⁺の還元反応を援助することができるために、H⁺の拡散が律速したH⁺の還元反応速度 i_{cathode} は、反応物濃度の大きな $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ およびその濃度に微量の $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ を加えた $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ で i_{cathode} が整理できる⁶⁾と考えられる。

次に、Fig. 1示した分極曲線における活性態のピーク電流密度 i_{anode} に及ぼす各化学種の濃度の影響をFig. 4に示す。この図からわかるように、 i_{anode} も $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ と $[\text{F}^-]_{\text{eq}}$ には明確な依存性を示さず、 $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ と $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ にきわめて強く依存し、 i_{anode} は $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ および $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ の増加に対してほぼ1次の関係で増加することがわかる。通常のアノード溶解反応は化学種の活量、すなわち平衡濃度に支配されるので、 $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$ 、 $[\text{F}^-]_{\text{eq}}$ 、 $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ のいずれか

に依存することを考慮すると、フッ化物水溶液中におけるTiの溶解反応を支配しているのはHFであることが示唆される。フッ化物水溶液がTiを溶解する反応として

が挙げられている。また、近年では $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{F}]^-$ や $[\text{TiHF}_6]^-$ などの錯体の形成定数が決定されており⁹⁾、低pH領域では TiF_4 より $[\text{TiHF}_6]^-$ の方が安定に存在すること¹⁰⁾から、

の反応も挙げられる。

NaF水溶液のpHをHFでない非酸化性無機酸(塩酸やリン酸など)で調整したフッ化物水溶液中でTiの腐食試験を行い、自然浸漬状態において不動態を保持する場合と活性溶解する場合のフッ化物濃度およびpHの条件を調べた結果^{11)–14)}のまとめをFig. 5¹⁴⁾に示す。この図の横軸に示すフッ化物濃度はNaFが完全電離した場合のF⁻濃度であり、縦軸のpHは測定値であると思われる。この図に示されるようにF⁻濃度が大きく、pHが低い水溶液ほどTiは活性に溶解し、不動態と活性態の境界条件は4研究グループで一致している。また、Nakagawaら¹¹⁾はこの境界条件における $[\text{HF}]_{\text{eq}}$ がいずれも21 ppmであることから、Tiの活性溶解におけるHFの重要性を定量的に指摘している。

3. フッ化物水溶液中で耐食性を示すTi合金

3.1 Ti-Pt合金, Ti-Pd合金^{15)–19)}

基本的に高耐食性を示すTiはより過酷な腐食環境で使用される場合があり、更なる耐食性の向上を目的として、異種金属を添加したTi合金の開発が行われている。たとえば、森下ら²⁰⁾はTiに0.1 mass%のPtやPdなどを添加すると、カソード反応が促進されることで、Ti合金の腐食電位が不動態電位にまで上昇してTi合金の耐食性が向上することを報告した。中川らはこの耐食機構に基づいて耐食性を示すTi-Pt合金とTi-Pd合金のフッ

化物水溶液中における耐食性に関する研究を行った^{15)–19)}。試料にはJIS2種純TiにPtもしくはPdを0.1～2.0 mass%添加したTi合金を準備し、比較のためにTi-6Al-4VとTi-6Al-7Nbも準備した。試験溶液にはNaFを0.2 mass%添加するとともにpHを5に調整した後に十分に脱気した人工唾液と、NaFを0.2 mass%添加するとともにpHを4に調整した人工唾液を準備した。各試料を310 Kに保持した各試験溶液に浸漬し、Ag/AgCl (sat. KCl) 参照電極に対する自然電位の経時変化を測定した結果をFig. 6¹⁸⁾に示す。自然電位が -1 V_{Ag/AgCl}以下に低下した場合には活性溶解が起こり、それ以上の電位を示す場合には自己不動態化が起こっていることが明らかにされている。脱気されたpH 5のフッ化物含有人工唾液の場合、Ti、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-7Nbには活性溶解が起こり、耐食性を示さないが、Tiに0.1 mass%以上のPtやPdを添加

Fig. 4 Effects of maximum current density of active dissolution, i_{anode} , in Fig. 1 on (a) $[\text{H}^+]_{\text{eq}}$, (b) $[\text{F}^-]_{\text{eq}}$, (c) $[\text{H}^+]_{\text{total}}$ and (d) $[\text{HF}]_{\text{eq}}$.

Fig. 5 Effects of pH and fluoride concentration on corrosion state (active, A, and passive, P) of Ti under natural immersion condition¹⁴⁾. Marks: line¹¹⁾, $\diamond$ ¹²⁾, $\times$ ¹³⁾ and $+$ ¹⁴⁾.

Fig. 6 Changes in corrosion potential of (a) Ti-Pt and (b) Ti-Pd alloys with time in artificial saliva of pH 4.0 containing 0.2 mass% NaF¹⁸⁾.

するだけで浸漬初期から高い自然電位を示すことから、自己不働状態を維持し、高耐食性を示すことがわかる。また、pH 4 のフッ化物含有人工唾液の場合、0.1 mass% の Pt や Pd を添加した Ti 合金では、浸漬初期に自然電位の著しい低下が認められたため、高耐食性を確保するためには 0.5 mass% 以上の Pt や Pd の添加が必要であることが示唆されている。また、0.2 mass% の Pd 添加も Ti に対する耐食性の向上が認められ、Ti-10 mass% Mo-0.2 mass% Pd は Ti-0.2 mass% Pd よりも優れた耐食性の向上が認められている。

3.2 Ti-Mg 合金^{21), 22)}

筆者の研究グループでも、フッ化物水溶液中で耐食性を示す Ti 合金の開発を行っているが、その開発指針は中川らの指針と異なる。すなわち、水に難溶性を示すフッ化物を形成する金属に注目し、その金属を微量添加した Ti 合金の開発である。この合金がフッ化物水溶液に接触した場合には、その表面に難溶性金属フッ化物皮膜が自発的に生成することで耐食性を発揮することを期待した。このような性質を期待できる候補金属²³⁾の中で、比較的安価に入手できる Mg と Ca を採用し、作製した Ti-Mg 合金および Ti-Ca 合金のフッ化物水溶液中における両合金の耐食性^{21), 22), 24), 25)}を検討した。

Ti-Mg 合金や Ti-Ca 合金を作製するに当たり、Mg および Ca の融点がそれぞれ 924 K および 1121 K、沸点がそれぞれ 1370 K および 1760 K と、Ti の融点である 1941 K よりも低いため、これらの Ti 合金を溶製することは不可能である。そこで、丈夫なステンレス鋼製密封容器内に Mg 粒もしくは Ca 粒と Ti 板を設置し、Ti の融点以下であり Mg や Ca の融点以上である温度に保持することで、Ti 板表面に気体状態あるいは融液状態の Mg もしくは Ca を接触させ、Ti 板表面から内部に Mg もしくは Ca を拡散浸透させて Ti 合金板を作製した。詳細は文献^{21), 22), 24)}を参照されたい。本報では、気体状態の Mg や Ca に暴露された Ti 合金板を「暴露材」、融液状態の Mg や Ca に浸漬された Ti 合金板を「浸漬材」と称する。

1223 K で種々の時間保持して作製された Ti-Mg 合金の厚さ方向の硬さ分布を Fig. 7²¹⁾に示す。Fig. 7 (a) に示した浸漬材の結果、深さ方向に均一に約 160HV の硬さを示した Ti 板に Mg 拡散浸透処理を 48 h 行くと表面領域の硬さが増加し、430 h 処理を行うと表面も中心部も硬さが平均約 185HV でほぼ均一になった。したがって、処理時間を 430 h にすると、Mg が Ti 板全体に均一に分布したと考えられる。この傾向は図 2 (b) に示した暴露材にも認められた。SEM/EDX で試料断面の Mg 濃度分布を測定すると、検出限界程度の値が大きくなばらつきをもって測定され、430 h の暴露材表面の Mg 濃度

Fig. 7 Depth profiles of Vickers microhardness in Ti-Mg alloys produced by (a) dipping and (b) vapor methods as a function of holding time²¹⁾.

は約 0.1 mass% と推定された。また、430 h 処理した暴露材に X 線回折試験を行ったが、母材 Ti 以外の物質は検出されなかった。

この Ti-Mg 合金の耐食性を評価するために、pH を 4 に調整した $[F^-]_{eq} = 0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ のフッ化物水溶液中において分極曲線を測定した。その結果を Fig. 8²¹⁾ に示す。Fig. 8 (a) に示した浸漬材の結果を見ると、未処理材 (0 h, すなわち Ti) では大きなピーク電流密度を示し、活性に溶解することがわかる。一方、Mg 拡散浸透処理時間を増加させると、ピーク電流密度が減少し、耐食性の向上が認められた。さらに、浸漬材より暴露材の方が耐食性の向上が著しく、430 h 処理した暴露材の分極曲線には活性態を示すピーク電流密度が確認されなかったことから、この Ti-Mg 合金は腐食性の厳しい酸性フッ化物水溶液中でも自発的に不動態となり、優れた耐食性を示すことがわかる。

3.3 Ti-Ca 合金^{24), 25)}

Ti-Mg 合金と同様の作製方法を用いて、Ti-Ca 合金を作製した。ただし、拡散浸透処理条件は 1273 K, 450 h である。作製した Ti-Ca 合金 (暴露材) の断面組織を Fig. 9²⁴⁾ に示す。この試料は最表面の酸化物層 (厚さ約 50 μm)、粗大粒の第 2 層 (表面層と称する、厚さ約 200 μm) および針状もしくは層状の内部領域で構成されていた。この構成は浸漬材にも同様に見られた。

この Ti-Ca 合金の厚さ方向の硬さ分布を Fig. 10²⁴⁾ に示す。酸化物層は測定から除外した。Ti-Ca 合金の表面層 (500 – 700 HV) は試料中央 (約 250 HV) に比べて非常に硬化しており、450 h 処理を行っても Ca を Ti 板に均等に拡散浸透させることができなかった。また Mg の

Fig. 8 Polarization curves of Ti-Mg alloys produced by (a) dipping and (b) vapor methods in HF + NaF solution of pH 4 and $[F^-]_{eq} = 0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ as a function of holding time²¹⁾.

Fig. 9 Cross section of Ti-Ca alloy produced by vapor method²⁴⁾.

Fig. 10 Depth profiles in microhardness of Ti-Ca alloys²⁴⁾.

場合と同様、暴露材の表面硬さは浸漬材より増加した。SEM/EDX による試料断面の Ca 濃度分布の測定を試みたが、Ca を有意に検出することはできなかった。この Ti-Ca 合金表面層を HCl 水溶液で加熱溶解し、原子吸光度計で推定した表面層の Ca 濃度は 0.4 ~ 0.6 mass% であった。

$[F^-]_{eq}$ を $0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ に固定しながら異なる pH に調整した HF + NaF 水溶液中で測定した Ti, Ti-Ca 合金表面層 (第 2 層) および Ti-Ca 合金内部領域の分極曲線を Fig. 11²⁴⁾ に示す。Ti-Ca 合金は暴露材である。pH4.7 の試験溶液中では Ti-Ca 合金のいずれの部分も Ti と同様に活性態を示すピーク電流密度を示さず、自然浸漬状態で自発的に不動態化することがわかる。pH を 3.7 に低下させると、Ti では活性態を示すピーク電流密度が現れたが、pH を 3.4 にまで低下させても Ti-Ca 合金の表面層は不動態状態を維持していた。したがって、Ti に侵入した Ca は Mg と同様、フッ化物水溶液中での Ti の耐食性を向上させた。Ti-Ca 合金の浸漬材も同様の傾向を示したが、pH3.4 の酸性フッ化物水溶液中では Ca が侵入したと考えられる表面層でもわずかながら活性溶解が認められた。

4. 各種 Ti 合金のフッ化物水溶液中における耐食性の比較

非消耗タングステン電極による真空アーク溶解法で Ti -0.2 mass% Pd 合金を作製し、pH4.7 および pH3.4 のフ

Fig. 11 Polarization curves of (a) as-received Ti, (b) the second layer, and (c) the inner part of Ti-Ca alloy (vapor method) in HF + NaF solution of $[F^-]_{eq} = 0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ as a function of pH²⁴⁾

ッ化物水溶液中における分極曲線を測定した。その結果を Ti-Mg 合金 (430 h 暴露材) ならびに Ti-Ca 合金 (450 h 暴露材) の結果と重ねて Fig. 12²⁴⁾ に示す。pH3.4 の酸性フッ化物水溶液は、Ti-Mg 合金が大きな活性溶解速度を示すほどの、腐食性が比較的厳しい水溶液であるが、Ti-Pd 合金の活性溶解速度は小さく、Ti-Mg 合金より良い耐食性を示すことがわかる。一方、Ti-Ca 合金には活性溶解の兆候がほとんど認められず、酸性フッ化物水溶液に対しても最も優れた耐食性を示す Ti 合金であることがわかる。これらの Ti 合金は Ti と同様、10 mass % NaCl 水溶液中で孔食を起こさず、塩化物水溶液に極めて耐食的な Ti の特徴を継承していることを追記しておく。

5. おわりに

Ti および Ti 合金は、耐食性、生体適合性、铸造性技術向上の観点から、インプラント材料を始めとした歯科臨床用材料として、その使用量がますます増加すると考えられる。ところが、耐食性の優れた Ti および Ti 合金も、今回紹介した酸性フッ化物水溶液など、耐食性を確保できない環境があり、そのために臨床部材の劣化、破損が起こる懸念があることを念頭に入れておきたい。また、耐食性を確保するための新しい技術を検討するために、今回のような歯科医療分野などと腐食・防食分野の異分野交流を積極的に行い、腐食・防食分野の知識、技

術がいろいろなところに活用されることを願う。

謝辞

この研究の一部は 2007 - 2008 年度科学研究費補助金基盤 (C) (#19560712) および 2009 - 2010 年度軽金属奨学会研究助成の援助により行われた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) H. S. S. Siirila and M. Kononen, *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **6**, 50 (1991).
- 2) L. Probst, W. Lin and H. Hutteman, *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, **7**, 390 (1992).
- 3) G. Boere, *J. App. Biomater.*, **6**, 283 (1995).
- 4) Kagaku Binran Kiso-hen, 5th edition, Ed. by The Chemical Society of Japan, Maruzen, Tokyo, Japan, p.148 (2004).
- 5) T. Shibata and T. Haruna, *Zairyo-to-Kankyo*, **41**, 217 (1992).
- 6) Kaitei Denki Kagaku - Mondai to Sono Tokikata-, Ed. by N. Masuko and M. Takahashi, Agne Gijutsu Center, Tokyo, Japan, p.102 (1994).
- 7) O. Ruff and R. Ipsen, *Ber.*, **36**, 1777 (1903).
- 8) Textbook of Inorganic Chemistry, Ed. by G. N. Friend, Griffin, London, UK, **5**, 237 (1921).
- 9) L. Clavatta and A. Pirozzi, *Polyhedron*, **2**, 769 (1983).
- 10) Y. Fovet, J.-Y. Gal and F. Toumelin-Chemla, *Talanta*, **53**, 1053 (2001).
- 11) M. Nakagawa, S. Matsuya, T. Shiraishi and M. Ohta, *J. Dent. Res.*, **78**, 1568 (1999).
- 12) N. Schiff, B. Grosogear, M. Lissac and F. Dalard, *Biomaterials*, **23**, 1995 (2002).
- 13) A. M. Al-Mayouf, A. A. Al-Swayih, N. A. Al-Mobarak and A. S. Al-Jabab, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 320 (2004).
- 14) A. Robin and J. P. Meirelis, *J. Appl. Electrochem.*, **37**, 511 (2007).
- 15) M. Nakagawa, S. Matsuya and K. Udoh, *Dent. Mater. J.*, **20**, 305 (2001).
- 16) M. Nakagawa and S. Matsuya, *Materia*, **41**, 802 (2002).
- 17) M. Nakagawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 112 (2004).
- 18) M. Nakagawa, Y. Matono, S. Matsuya, K. Udoh and K. Ishikawa, *Biomaterials*, **26**, 2239 (2005).
- 19) Y. Matono, M. Nakagawa, S. Matsuya, K. Ishikawa and Y. Terada, *Dent. Mater. J.*, **25**, 104 (2006).
- 20) M. Morishita, M. Chikuda, Y. Ashida, M. Morinaga, N. Yukawa and H. Adachi, *J. Jpn. Inst. Met.*, **55**, 720 (1991).
- 21) T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita and T. Oishi, *Trans. Mater.*, **54**, 143 (2013).
- 22) T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita and T. Oishi, *J. Jpn. Inst. Met.*, **77**, 328 (2013).
- 23) Handbook of Chemistry - Fundamentals (fifth edition)-, ed. by The Chemical Society of Japan, pp.153-155, Maruzen, Tokyo (2004).
- 24) T. Haruna and I. Shinohara, *Mater. Sci. Forum*, 638-642, 564-569 (2010).

Fig. 12 Polarization curves of Ti-0.2 mass % Pd, Ti-Mg (vapor method) and Ti-Ca (vapor method) alloys in HF + NaF solution of $[F^-]_{eq} = 0.024 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ at pH of (a) 4.7 and (b) 3.4²⁴⁾.

- 25) T. Haruna, Proc. of The 12th World Conference on Titanium (Ti-2011), Beijing, China, Vol.3, p.1851 (2012).

(Manuscript received January 17, 2014;
in final form April 5, 2014)

要 旨

チタンは機械的性質、生体適合性、鑄造技術の発展、塩化物水溶液に対する耐食性の観点から歯科医療部材用材料として使用されている。一方、フッ素は脱灰の抑制や再石灰化の促進、菌膜や菌垢の抑制、微生物増殖の抑制などを示す腐蝕抑制剤として広く使用されている。しかし、Tiにはフッ化物水溶液中で溶解する性質があり、Ti製歯科用器具に対する腐食問題が報告されている。この問題への対策の一つに、フッ化物水溶液に耐食性を示す新しいTi合金の開発が挙げられる。本報では、フッ化物水溶液中におけるTiの腐食特性を概説した後に、最近行われているフッ化物水溶液に耐食性を示す新しいTi合金の開発への取り組みを紹介する。

キーワード Ti, Ti-Pt合金, Ti-Pd合金, Ti-Mg合金, Ti-Ca合金, フッ化物水溶液, 耐食性, 平衡濃度