

# プロジェクト報告 構造機能先進材料デザイン研究拠点の形成

## 耐環境性金属材料の表面挙動

～ステンレス鋼不動態皮膜の半導体挙動とバイオマテリアルの耐環境性～

大阪大学大学院工学研究科マテリアル応用工学専攻  
藤本慎司、春名 匠、土谷博昭、浜崎雅也、坂本真由子

### 1. はじめに

金属系構造・機能材料の耐環境性は先進材料の使用の可否を環境側との相互作用の観点より評価するものであり、先進材料開発の成否を決する要因の一つである。本研究プロジェクトでは主にステンレス系、チタン系金属・合金の水溶液環境での挙動を主に表面皮膜の構造機能に注目して検討する。

ステンレス鋼に関しては、表面に生成する不動態皮膜と呼ばれる数 nm 以内の超薄膜の特に半導体的性質に注目して耐環境性と表面構造との関連を考察する。さらに、耐環境性に大きな影響をおよぼす微量添加元素の影響を検討した。これらの成果は先進材料デザインの基礎的知見をもたらすとともに、一般には構造材料として用いられているこれら材料の表面機能化への指針をもちと期待される。

一方、チタン系合金については硬組織生体再建材料の開発とその評価を目的とし、細胞培養下などの生体擬似環境における金属系バイオマテリアルの生体親和性の電気化学的評価法を確立し、生体環境中特有の金属材料の挙動を明らかにする。さらに、材料の使用時の荷重付加を想定し、動的荷重下での金属系バイオマテリアルの挙動を明らかにするとともに模擬生体環境中での表面構造を解析した。このような実験・検討を通じて人体・生体に対して安心して使用できるバイオマテリアルの開発に寄与することが本研究の目標である。

### 2. ステンレス鋼に生成する不動態皮膜の半導体挙動と耐環境性

#### 2-1 不動態皮膜の構造・機能解析

ステンレス鋼、高ニッケル合金などの耐環境性金属材料は、表面に生成する不動態皮膜と呼ばれる厚さ数 nm の超薄膜によってもたらされている。不動態皮膜の化学組成、構造に関しては古くから様々な手法を用いた解析・考察が行われてきた[1,2]。特に X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)[3]や Auger 電子分光法(Auger Electron Spectroscopy, AES)[4,5]さらに 2 次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)[6]などの超高真空表面解析手段は不動態皮膜の立体的化学構造を明らかにするのに大きな貢献を果たし、いまなお多くの研究者が不動態皮膜の表面解析に取り組んでいる。しかしながら、これらの表面分析法による解析は不動態皮膜が生成した環境とはかけ離れた真空雰囲気にて行われるので不動態皮膜の実態を見ているのか疑問があり、さらに水溶液環境での腐食挙動が基本的には電気化学現象であるにもかかわらず、

イオン、電子の振る舞いについてはあまり情報をもたらさない。一方、不動態皮膜の電気化学的手段を用いた検討についてはさらに長い歴史があり、不動態皮膜の成長過程、イオンおよび電子の輸送過程・特性などが明らかにされてきた。その結果、不動態皮膜が厚さ数 nm の超薄膜であるにもかかわらず、半導体として機能し、それが耐環境性と密接な関係を持つことが次第に明らかになってきた。不動態皮膜の電子構造を明らかにするために、電気化学インピーダンス法および光電気化学応答[7, 8]が用いられているが、測定の困難さもあって、ステンレス鋼の不動態皮膜の半導体挙動についてすら一致した見解は得られておらず、電位や pH によって半導体の伝導形式が変化したり、測定法によって異なる性質が観測されたりして不明な点が多々ある。その一方で、不動態皮膜が均一ではなく、層状構造を持つことも認識されるようになってきた。本稿の著者の研究グループでは Cr, Fe-Cr 合金, Ni, Ni-Cr 合金の不動態皮膜を 2 層構造を持つ半導体薄膜と捉えてその電子構造を主に光電気化学応答を用いて検討し、電位 pH によって半導体構造が様々な変化することを明らかにした[9, 10]。

#### 2-2 酸性および中性水溶液中にて Fe-Cr 合金に生成する不動態皮膜の半導体挙動

Fe-Cr 合金に生成する不動態皮膜は電気化学インピーダンス法の結果などより n 型半導体として振舞うとの報告が数多くある。しかし、光電気化学応答では電位や pH に依存して光電流が正負に変化し、すなわち n 型 p 型両方の性質を示すことがあるとの報告がある。たとえば、酸性溶液中でのインピーダンスの結果は明らかに n 型挙動を示すが、光電気化学応答では不動態電位域の大部分で負の光電流を示し、すなわち p 型半導体としての挙動が見られる。本稿の著者らは酸性水溶液中での Fe-Cr 合金の不動態皮膜が 2 層構造であると仮定することにより半導体挙動を合理的に説明した。図 1 (a)に示すように、酸性環境で生成する不動態皮膜は内層酸化物と外層水酸化物から構成され、それぞれ禁止帯幅約 3.7eV の p 型、約 2.5 eV の n 型半導体として振舞う。このとき、光応答は欠乏層状態の内層酸化物層で生じる。価電子帯から伝導体に光励起された電子はバンドの傾きに沿って電解質側へ移動して負の光電流を生じ、すなわち p 型半導体としての応答を示す。一方、外層で価電子帯へ光励起された電子は内層のアクセプタ準位をへて価電子帯に流入し、外層価電子帯に生じたホールはバンドの傾きに沿って水溶液へ移動して水酸化物イオンを酸化して酸素を発生し、正

の光電流を生じる。すなわち、n 型半導体挙動を示す。これら相反する電子・ホール移動は内層と外層の禁止帯幅の違いから、やや異なった光エネルギー領域で観測される。一方、電気化学インピーダンスから得られる空間電荷層容量は、2層構造の場合には電気容量の小さい層の寄与のみが観測されるので、ここでは外層の n 型半導体挙動のみ測定される[9]。

中性溶液では Fe-Cr 合金は図 1 (b) に示すように、内層、外層ともに n 型半導体となる。このとき、不動態のすべての電位域でエネルギーバンドは電解質側に向かって正の勾配を生じ、光電気化学応答は内層の高エネルギー領域および外層の低エネルギー領域いずれにても正の光電流を生じる。さらに、空間電荷層容量は外層のそれが観測され、n 型挙動を示す。すなわち、中性水溶液中では光応答とインピーダンスがコンシステントな応答を示す[10]。

以上のような 2 層半導体モデルにより Fe-Cr 合金の不動態皮膜の半導体性質を一貫して説明することができた。このような電子構造の違いは腐食挙動の相違とともに不動態皮膜の成長挙動の違いとして現れる。中性では内層、外層ともエネルギーバンドが電解質側へ正の勾配を持っているために、皮膜内で陽イオンが水溶液側へ、陰イオンが内部へ移動できるので、すなわち電場は酸化物の成長を妨げない。一方、酸性で生じる不動態皮膜は内層のエネルギーバンドの傾きが、逆であるために皮膜の成長は阻止される。これによって、以前から報告されていた、中性水溶液中では不動態皮膜は長期間にわたって成長し続けるが、酸性中では僅かな時間(数分程度)を経過すると成長が停止するという観測結果[11]を合理的に説明することができた。

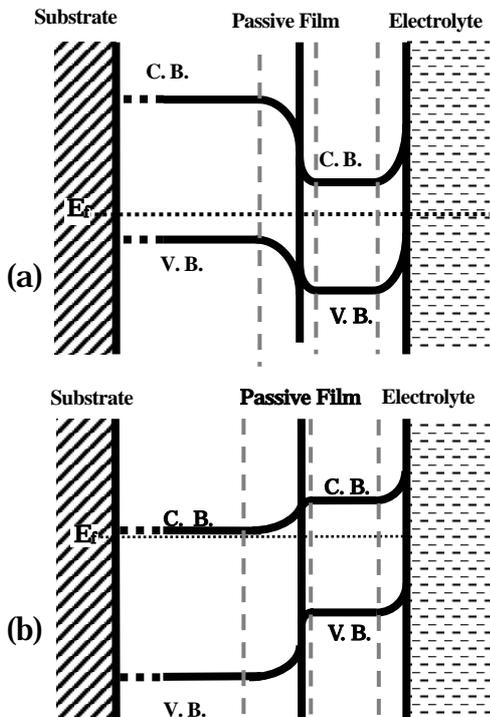


図1 Fe-Cr 合金の不動態皮膜の半導体モデル (a) 酸性, (b) 中性水溶液中

このとき、酸性水溶液中では逆に脱水反応が促進され、不動態皮膜が緻密化して薄くて保護性の高い皮膜を形成する。

代表的な高耐食性合金であるステンレス鋼の不動態皮膜の電子構造には見解の不一致が多くあったが、本稿で紹介した研究によって 2 層半導体層であることが明らかとなり、半導体的性質と耐環境性との関連も明らかにされつつある。特に、合金元素の添加によるキャリア密度の変化等は耐食性に及ぼす第 3 元素の役割を明らかにする上で重要であり、今後種々の添加元素が不動態皮膜の電子状態に及ぼす効果を検討する予定である。

## 2. 塑性変形に伴う Ti および Ti-6Al-4V の電気化学挙動

### 2-1 研究の目的

歯科用材料、外科埋入材料としてこれまでステンレス鋼、Co-Cr-Mo 合金が広く用いられてきたが、Ti およびその合金は生体親和性に優れるために、その使用が増加しつつある。Ti は生体に対してほとんど無害であり、また Ti の酸化物は生体組織との接着性が良いとされている。しかし、少数ながらも Ti がアレルギーを起す事例が報告されているとともに、Ti 合金に含まれる Al, V, Mo などの合金元素の元素が細胞毒性を示す場合があり、生体環境中での Ti およびその合金の腐食挙動を検討する必要がある。これまで、各種模擬生体環境中における Ti および合金 Ti 合金のイオン溶出、表面皮膜形成に関する報告[12]はあるが、応力負荷時の弾性・塑性変形に伴う化学的挙動は詳しく調べられていない。ひずみが生じると塑性変形が表面にすべりステップをもたらすために表面皮膜が破壊され、金属の新生面が環境に曝され、多くの場合に金属のアノード溶解を生じる。さらに、Ti 材料では平衡電位が水素イオンの還元電位より卑なために、金属新生面が生体環境に直接接触した場合には水素の発生が予想される。このとき水素化物を生成しやすい Ti および Ti 合金がどのような振る舞いをするかは殆ど知られていない。そこで、本研究では Ti および Ti-6Al-4V 合金に変形を加えたときに生じる新生面の溶解・再修復(再不動態化)過程を検討した。

### 2-2 実験方法と結果

供試材は JIS2 種 Ti 及び Ti-6Al-4V で、その化学組成を表 1 に示す。これらの板材を厚さ 2 mm, ゲージ寸法 20×4 mm<sup>2</sup> の引張試験片に加工した。試験溶液は無機成分のみを含む生体模擬溶液として広く知られているハクス(Hanks)溶液を窒素ガスで脱気して用いた。pH を変化させた測定についてはリン酸添加により pH 調整した。なお、以下の試験はすべて 37 °C で行った。試験溶液の入った試験槽に固定した試験片を 0 V<sub>Ag/AgCl</sub> で定電位分極し、電流が定常値に達した後、Ti, Ti-6Al-4V それぞれの耐力を越える 380MPa, 970MPa

表 1 Ti, Ti-6Al-4V の化学組成 (mass%)

	H	O	N	C	Fe	Al	V	Ti
Ti	0.015	0.095	0.01	-	0.06	-	-	bal.
Ti-6Al-4V	0.0037	0.20	0.004	0.011	0.19	6.2	4.18	bal.

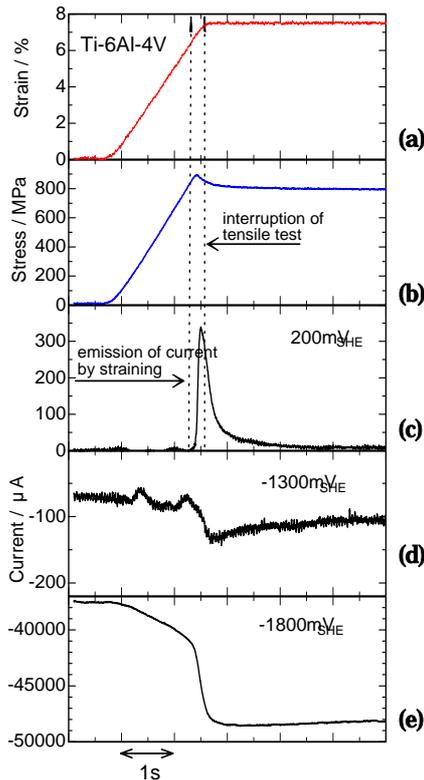


図2 ひずみ負荷試験中の、(a)ひずみ、(b)応力、および、(c) 200 mV、(d) -1300 mV、(e) -1800 mV において生じた分極電流

まで応力を負荷し、直ちに除荷した。その後、前述の応力以下の範囲でおよそ 0.8 % の引っ張りひずみを  $0.0375 \text{ s}^{-1}$  のひずみ速度で与え、変形中及び変形停止後の分極電流の経時変化をひずみ、応力ともにデジタルレコーダーで測定した。変形停止の後に電流値が定常値に達したところで応力を除荷した。同一試験片で前述の手順を繰り返すことによって、ひずみ付与に伴う分極電流の挙動を検討した。

図2はひずみ負荷にともなう荷重および分極電流の経時変化の例を示しており、ここではひずみ負荷時の電位を3種類に変化した場合の例を示している。図2(c)に示したようにひずみ負荷に伴いアノード電流が増大し、ひずみ停止後、表面皮膜の修復、すなわち再不働態化に伴って分極電流は急速に減少していることが分かる。なお、このときアノード電流の増大が弾性限に達するまでに開始していることが注目される。このことは、弾性変形の範囲で表面皮膜の部分的破壊が生じていることを意味している。このときの荷重は 0.2 % 耐力のやや下であるが pH, 分極電位によらずほぼ一定であって、表面皮膜の性状よりも下地金属・合金表面の変形挙動に関連していると考えられる。一方、図2(d), (e) に示すように、卑な電位域ではひずみ付与に伴ってカソード電流が増大している。このときは、カソード電流の減少はアノード電流の減少と比べて遅く、表面皮膜の修復が遅いことを意味している。図3は pH を変化させた溶液中でのひずみ負荷時の電流変化を示している。Ti では pH の低下に

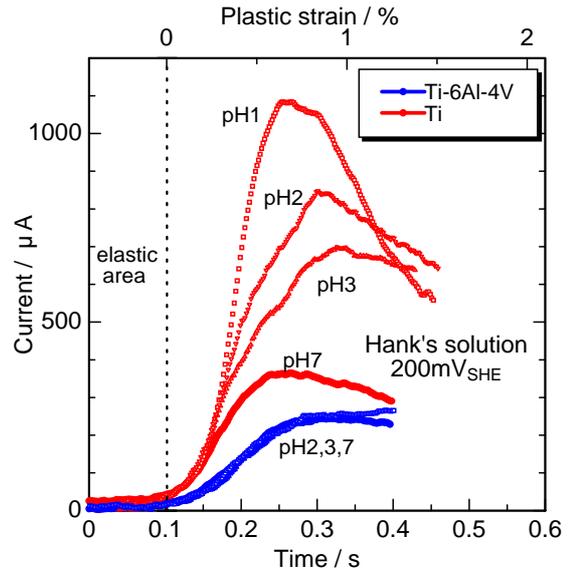


図3 pH を様々に変化させたときの、ひずみ負荷にともなうの分極電流の変化

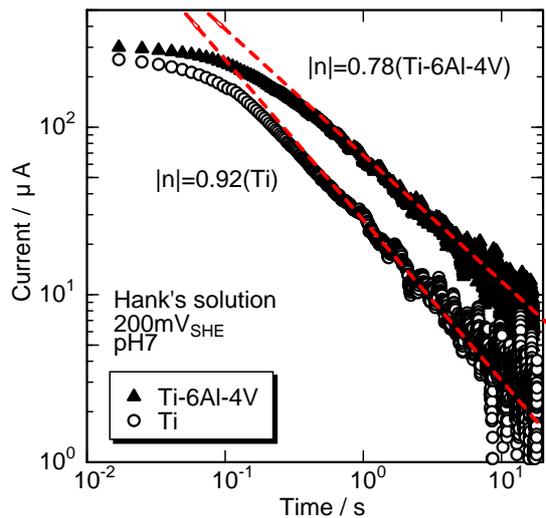


図4 ひずみ停止後のアノード電流の減衰挙動の例

伴い、ひずみ付与開始後のアノード電流は増大するが、Ti-6Al-4V ではほとんど pH に依存しない。一方、ひずみ停止後の電流減衰過程については、図4にひずみ停止後のアノード電流の経時変化を両対数軸で示すが、傾き  $n$  の値が示すように、Ti の方がやや急速に減衰していることが分かる。

ところで、ひずみ付与に伴って出現した新生面上の電気化学反応は、特にアノード電流が生じる場合には新生面出現と再不働態化の過程が重なり合っており、真の新生面上の反応速度を観測したわけではない。図5(a)に示すように、微小単位面積の新生面上のアノード電流減衰過程が初期電流  $I_0$  とその減衰過程とで表されると仮定すれば、有限期間で生じる新生面出現とそれに伴うアノード電流の過渡挙動は図5(b)に示すように、図5

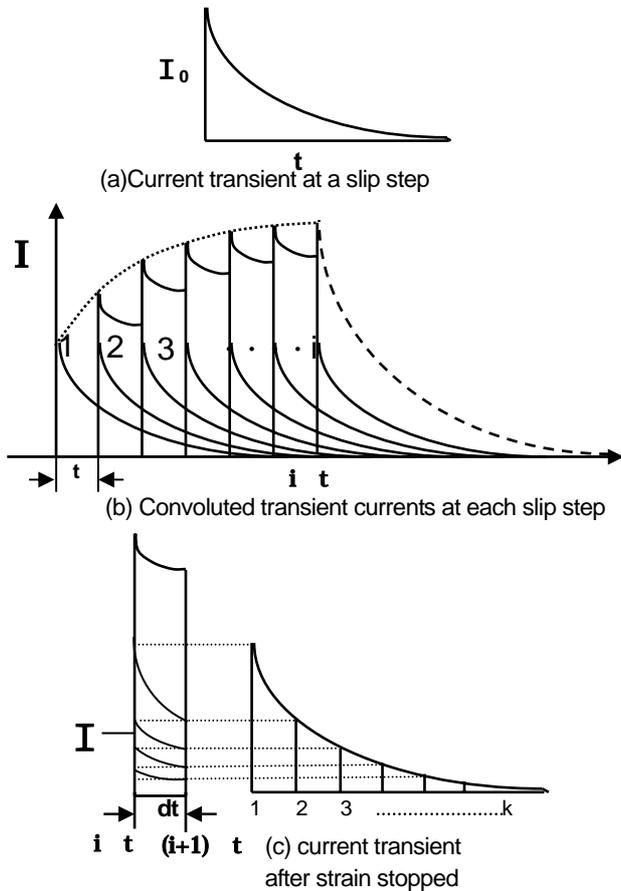


図5 (a) 微小単位新生面上のアノード電流減衰と  
 (b) ひずみ負荷中の畳み込み積分  
 (c) ひずみ停止後のアノード電流畳み込み積分

(a)の畳み込み積分として表現できる[13]。ここで、図5(a)に示した  $I_0$  の減衰過程を次式のように仮定する。

$$I(t) = \frac{I_0}{1 + Dt^n}$$

さらに、ひずみ停止後の減衰過程の電流変化も同様に次式の畳み込み積分で表される。

$$I(t) = \sum_{k=0}^i \frac{I_0}{1 + D(k\Delta t)^n}$$

この式を複数の実験結果にカーブフィッティングすることによって、新生面上の初期溶解速度  $I_0$  と減衰に関わる定数  $D$  と  $n$  とが得られる。以上のようにして得られた結果によると、減衰に関する定数については電位、pH の変化に対する変化は少なかった。一方、新生面上のアノード溶解電流  $I_0$  に関しては図6(a), (b)に示すように、Ti, Ti-6Al-4Vともに電位に対して Tafel の関係が成り立ち、電気化学的活性化過程が律速していることが分かる。一方、pH に関しては、Ti では pH の低下にともなって  $I_0$  は増大するが、Ti-6Al-4Vについては pH に依存しない

ことが分かる。

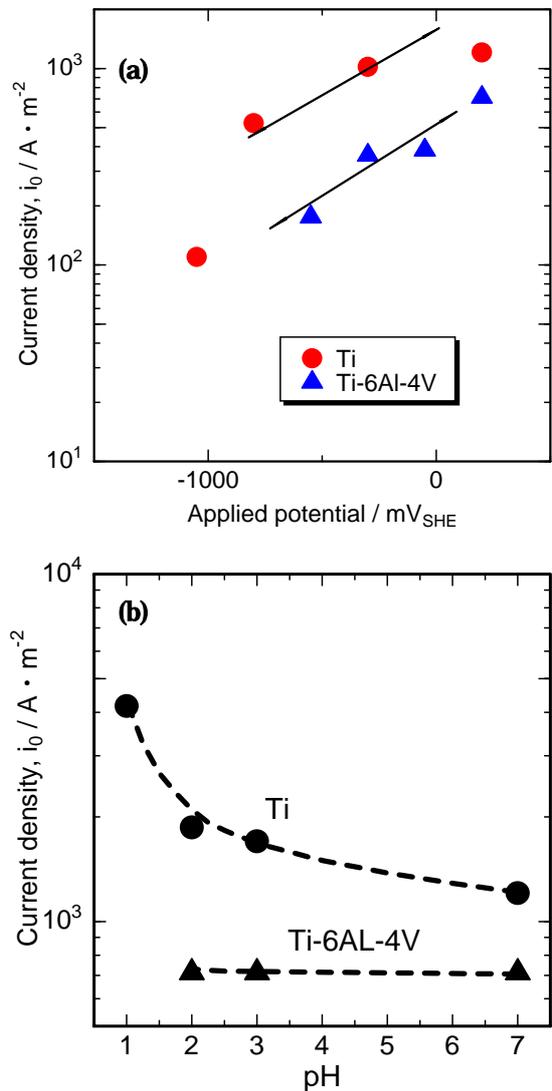


図6 計算によって得た、新生面上の初期アノード電流,  $I_0$  の(a) 電位および (b) pH 依存性

### 2-3 Ti 合金の生体環境における塑性変形にともなう腐食挙動の特徴

生体内で金属材料が遭遇する環境には、各種脂肪酸、アミノ酸、タンパク質などの特異な化学種、骨組織、細胞などとの接着が形成するすき間構造、応力によるひずみやき裂の生成、電気化学ポテンシャルの一時的な変化など、金属材料の健全性を損なう数多くの要因が存在する。生体内で Ti および Ti 合金やステンレス鋼が曝される環境は基本的にはマイルドであるが、上記の要因の長期にわたる蓄積、あるいは僅かな金属イオンの溶出がさまざまな疾患を生じる可能性があることなど、金属系

バイオマテリアルの耐環境性にとって解明されねばならない数多くの問題がある。本研究ではTiおよびTi-6Al4Vの塑性変形時の腐食挙動に及ぼす電位とpHの影響を検討した。生体内では本研究で扱ったような範囲までpHが低下することは考えられないが、歯科材料が曝される口腔内環境では一時的にかなりのpH低下が生じることが知られており、応力との組み合わせによってはイオン溶出が促進される。このとき、Ti-Al-4Vへの合金化は金属溶出を抑制していることになる。一方、Tiはステンレス鋼などと比べて電気化学的に卑な金属であり、塑性変形によって生じた新生面の電位は水素発生電位を下回る可能性がある。水溶液中で発生した水素原子は金属材料に容易に吸収されて素材の脆化をもたらす、突然の折損などの不具合を生じる可能性がある。これはTi材料特有の現象であり、十分に検討しておく必要がある。

### 3. 模擬生体環境中でTiおよびTi-6Al-7Nbに生成する表面皮膜

生体内でTi合金は表面に保護的な酸化物を生成するとともに骨の成分であるリン酸カルシウム層を生成することが知られている。これらを解析するためには材料の表面生成物の構造や組成を分析することが重要である。擬体液中に浸漬したTiおよびTi合金の表面をXPS(X線光電子分光分析装置)を用いて解析した結果を報告する。

試料にはTiおよびTi-6Al-7Nb(mass%)合金を用いた。インキュベーター内で試料をHanks溶液中に浸漬し、表面に皮膜を生成させた。CO<sub>2</sub>濃度・O<sub>2</sub>濃度・溶液中のpHを変化させ、それらが表面生成物に与える影響を、XPSを用いて検討した。

以下の結果では、元素のXPSスペクトルピーク面積を示す。図7では、検討したいずれの実験環境においても浸漬時間の経過とともにP、Ca強度が増大しており、リン酸カルシウムの生成が確認できる。また、CO<sub>2</sub>=0%におけるPおよびCaの強度がCO<sub>2</sub>存在下と比較して大きいことから、CO<sub>2</sub>はリン酸カルシ

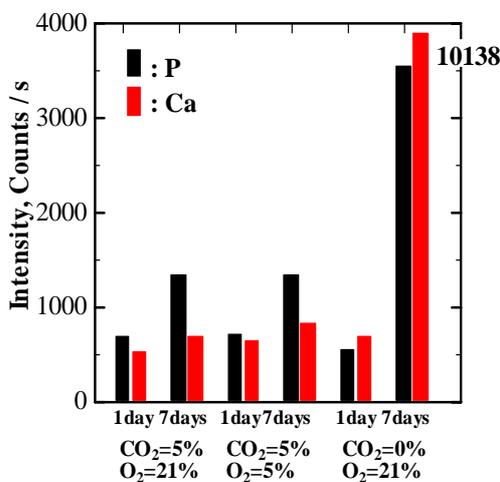


図7 Hanks 溶液に浸漬したTi-6Al-7Nbに生成する表面皮膜のP2p, Ca2p 光電子強度

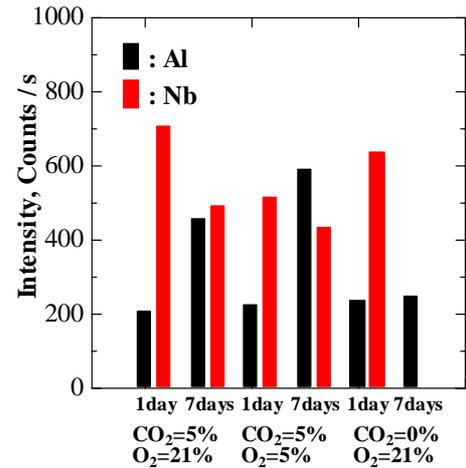


図8 Hanks 溶液に浸漬したTi-6Al-7Nbに生成する表面皮膜のAl2p とNb3d 光電子強度

ウムの成長を抑制していることが分かった。図8では浸漬時間の経過とともにAl強度は増大するがNb強度は小さくなることが確認できる。さらにリン酸カルシウム層が厚くなったと考えられる環境(CO<sub>2</sub>=0% O<sub>2</sub>=21% 7days)においてNbは検出されなかった。また図9より、浸漬時間の経過とともに水酸化物強度は増大するが酸化物強度は減少することが確認できる。これらの結果から以下のことが考えられる。Ti-6Al-7Nb合金をHanks溶液中に浸漬すると、表面にまず合金構成元素の酸化物保護皮膜が形成され、その上にリン酸カルシウム層が形成される。Nbは主に酸化物保護皮膜中に安定に存在するがAlは時間の経過とともにリン酸カルシウム中にとりこまれるとともに溶液中に溶出している可能性がある。酸素分圧については今回の実験環境下では、表面生成物に影響を与えなかった。

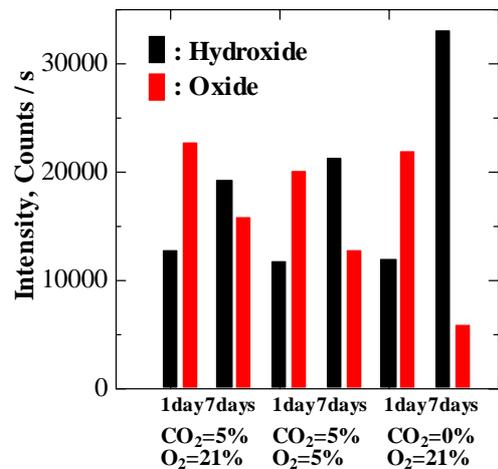


図9 Hanks 溶液に浸漬したTi-6Al-7Nbに生成する表面皮膜のO1s 光電子強度

#### 4. おわりに

金属材料の水溶液環境での耐環境性は表面皮膜の性質とともに、皮膜が破壊されたときの新生面の溶解・再不動態化挙動で概ね決定される。本稿ではステンレス鋼不動態皮膜の半導体挙動に関する考察と Ti 系バイオマテリアルのひずみ付与による損傷時の溶解挙動を検討した。不動態皮膜の電子構造は酸化物薄膜の保護作用のみならず、様々な表面機能に関わるので、今後さらに検討を行うが、特に第3元素の添加は酸化物皮膜の電子構造を変化させて新たな機能発現をもたらす可能性があり、最近著者らが詳細に検討している光改質効果や分極電位の変調などを組み合わせた、表面改質プロセス開発が期待される。

一方、金属系バイオマテリアルについては細胞培養下など、より生体内に近い環境での金属材料の挙動の解明が求められており、既存の材料の評価とともに、生体機能再建に適した表面制御素材の開発を行う予定である。

#### 5. 参考文献

- [1] 藤本慎司, 柴田俊夫, 表面技術, **47** (1996) 1019.
- [2] 藤本慎司, 柴田俊夫, 表面科学, **19** (1998) 812.
- [3] P. Marcus and I. Olejford, *Corros. Sci.*, **28** (1988) 589.
- [4] M. Seo, R. Saito and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 1909.
- [5] A. E. Yaniv, J. B. Lumsden and R. W. Staehle, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 490.
- [6] 杉本克久, 鉄と鋼, **70** (1984) 637.
- [7] C. Sunseri, S. Piazza, A. Di Paola and F. Di Quarto, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 2410.
- [8] S. Fujimoto, O. Chihara, and T. Shibata, *Materials Science Forum* **289-292** (1998) 989.
- [9] H. Tsuchiya, S. Fujimoto, O. Chihara and T. Shibata, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 4357.
- [10] H. Tsuchiya, S. Fujimoto and T. Shibata, *submitted to J. Electrochem. Soc.*
- [11] R. Kirchheim, "Modification of Passive Film", EFC, The Institute of Materials (1994) p.102.
- [12] 塙 隆夫, 材料と環境, **49** (2000) 463.
- [13] S. Fujimoto and T. Shibata, *Corros. Sci.*, **31** (1990) 643.