### 109

## チタン合金の疲労と電気化学的腐食の 相乗効果による疲労破壊の評価

上智大学[院] ○今吉翔一

上智大学

久森紀之 萩原行人

# Fatigue and Fatigue Fracture by Synergism of Electrochemistry Corrosion of Titanium Alloys

Shoichi IMAYOSHI, Noriyuki HISAMORI and Yukito HAGIHARA

#### 1 緒 言

チタン合金は、生体医療分野の人工関節、ボルトやスクリュー等のインプラント材として適用され、その使用は様々なイオンが存在する体内環境に加え、常に何らかの応力(荷重)が付与された状態でかかる機能を発揮している。特に、インプラント材は長期間の使用過程において安全性や信頼性が要求される。しかしながら、体内での使用期間中で破損することがしばしばあり、そのほとんどが疲労を主とした破壊である「)、2)、すなわち、腐食環境下で疲労荷重が長期間加わることでき裂の発生を誘起し、結果として疲労寿命の低下に至る3)、4)、ところが、チタン合金の各種腐食環境下における耐食性や疲労特性等の単一の現象に着目した研究報告 5)・10)が多く、これらを同時に作用させた破壊損傷 「)については十分な議論がされていない。

本研究では、チタン合金を供試材とし、擬似体液環境下における電気化学的な腐食損傷と力学的な疲労損傷を同時に作用させ、かかる不動態皮膜の破壊と再生の挙動について検討した. 特に、腐食と疲労の相乗効果により変化する電流量を定量的に評価することで、腐食損傷が疲労破壊に及ぼす影響およびそのメカニズムについて考察を加えた.

#### 2 実験方法

- 2.1 試験片 試験片には Ti-6Al-4V 合金を用いた. Table I にその化学成分を示す. 熱処理は大気炉にて 960℃で 1 時間の溶体化処理後,550℃で 6 時間の時効処理を施した. 試験片は切欠き先端から約 2mm 程度の疲労予き裂を導入した CT 形状とした(Fig.1).
- 2.2 腐食疲労試験 腐食損傷の付与は、電気化学的な制御が可能なポテンシオスタットを用いて 3 電極方式で行った、その際、作用電極は試験片とし、対極には白金、参照電極間には飽和甘こう電極(SCE: Saturated Calomel Electrode)を用いた。作用電極には、Fig.1の試験片のき裂先端近傍および疲労荷重によりき裂が進展する面積を除く全ての表面について絶縁処理した。電解液は生理食塩水(擬似体液)を用いた。実験は、予め窒素ガスで 30 分間脱気したリンゲル液中(37℃±1℃)に試験片を浸漬した後、電位掃引速度を20mV/minとし、自然電位から相対的に 4V まで電位を印可したアノード分極試験を行った。また、同様に自然電位から相対的にアノード側(貴側)へ電流を 1V 印加した定電位分極試験を行った。この値は、チタン合金の有する不動態皮膜が再生可能な電位である 12).

疲労損傷の付与は油圧式サーボパルサーを用い, 応力

拡大係数 9.5MPa·m<sup>1/2</sup>, 応力比 0.1, 周波数 10Hz の正弦波 <sup>13)</sup>で行った. 疲労き裂の進展は, アノード分極試験では電位 4V までとし, 定電位分極試験では 24 時間までとした.

#### 3 実験結果および考察

3.1 疲労と腐食を同時に作用させたチタン合金の耐食性評価 生理食塩水中における腐食疲労および腐食損傷のみを付与したアノード分極曲線を Fig.3 に示す. 臨界不動態化電流密度  $(I_{crit})$  および不動態保持電流密度  $(I_{pr})$  は、腐食疲労損傷材の方が腐食損傷材より若干低い挙動を示すが、その値に顕著な差異は認められなかった. また、 $I_{crit}$  に対する不動態化電位  $(E_{pp})$  は同程度であるのに対し、 $I_{ps}$  に対する不動態化完了電位  $(E_{cp})$  は腐食疲労損傷材の方が低いことから、不動態化能に優れていることがわかる. しかしながら、不動態域を越えた緩やかな電流密度の上昇に対する過不動態溶解開始電位  $(E_{pp})$  は同程度であるが、その後の電流密度が急激に増加する孔食電位  $(E_{cpp})$  は、腐食疲労損傷材の方が極めて低い電位で増加することがわかる. す

Table I Chemical composition of Ti-6Al-4V alloys. (wt.%)

Al	٧	Fe	0	C	N	Н	Y	Ti
6.14	4.06	0.15	0.17	0.01	0.01	0.007	< 0.001	Bal.

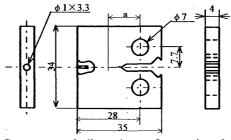


Fig.1 Geometry and dimensions of corrosion fatigue CT specimen with electrode. (mm)

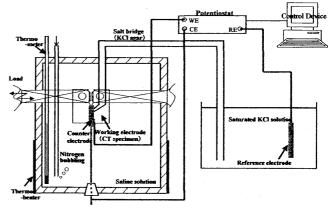


Fig.2 Schematic of the corrosion fatigue method.

なわち、 $E_{cpp}$  は材料固有の耐食性であるためと考えられるのに対し、 $E_{cpp}$  は腐食と疲労を同時に作用させたことに起因し、相乗効果がチタン合金の耐食性を低下させることが明らかとなった。また、腐食疲労損傷材の  $E_{pp}$  から  $E_{cpp}$  までの電位幅が狭いことから、不動態皮膜の再生能が減少すると共に孔食の発生を誘起することが考えられる。すなわち、 $I_{ps}$  はその電位で不動態皮膜の部分的な溶解と再生(再析出)に必要な電流密度、つまり、不動態皮膜を通しての  $Ti^{2+}$  イオンの溶解の生じやすさを示しており、これらの結果は生体材料としての安全性に大いに影響を及ぼすと考えられる。

- 3.2 腐食疲労損傷形態の観察 腐食疲労損傷した CT 試験片をオートグラフにて完全破断した破面を Fig.4 に示す. 疲労予き裂先端からき裂が進展した疲労領域とその後の電気化学的な腐食損傷を付与した腐食疲労領域では, 延性, すべり, 腐食疲労へと破面形態が遷移した様相が観察された(Fig.4(b)). さらに, 疲労予き裂先端からき裂が約 1mm 進んだ破面(Fig.4(c))は, Fig.3 で示した不動態領域の電位に対応し, チタン合金特有のフルーティング破面 <sup>14),15)</sup>が観察された. 同様にき裂が約 2.5mm 進んだ破面(Fig.4(d))は, Fig.3 の孔食電位を超えた電位に対応し, 腐食の要因が支配的な様相が観察された(Fig.4(e)).
- 3.3 不動態皮膜の再生能に及ぼす疲労の影響 自然電 位から 1V の定電位を印加すると共に疲労損傷を付与した 腐食疲労材および腐食損傷のみを付与した腐食損傷材の 電流密度と時間の関係を Fig.5 に示す. 図より, 定電位開始 から20000 秒後は腐食疲労材の方が腐食損傷材より高い電 流密度を示すことがわかる. すなわち, 腐食と疲労が同時に 作用する環境下において,かかる不動態皮膜の再生能が低 下したことを示唆する. また, 試験開始から 20000 秒までは, 腐食損傷材の方が腐食疲労材よりも高い電流密度を示して いることがわかる. IV の電位を印加した CT 試験片をオート グラフにて完全破断した破面観察から, 腐食損傷材では疲 労予き裂先端において著しい腐食損傷が観察された(Fig.6 (a)). このことは、疲労予き裂先端で生じるすき間腐食が不 動態皮膜の再生に時間を要すると考える. 一方, 腐食疲労 材では、疲労き裂は進展しているが、その破面に腐食ピット 等は認められなかった(Fig.6(b)). すなわち, かかる不動態 皮膜の破壊と再生が安定に作動していると考えられる.
- 3.4 疲労特性に及ぼす腐食と疲労の相互作用 Fig.4 より, 試験片表面では Cl-イオンが因子となる Ti<sup>2+</sup>の腐食溶解が進行し, 孔食の発生が考えられる. また, き裂先端では応力負荷による新生面(すべり面)においてアノード反応が生じ, その他の領域がカソード極となる電気化学的な局部電池を構成し, Ti<sup>2+</sup>イオンの溶解による加水分解がき裂面内の酸性化に寄与する. すなわち, アノード反応を促進する応力腐食割れが考えられる. つまり, き裂先端での応力集中とアノード反応による腐食溶解の相乗効果が疲労特性の低下に影響を及ぼすことが明らかとなった.

4 結 言:省略参考文献:省略

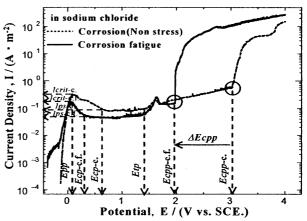


Fig.3 Polarization curves of Ti-6Al-4V alloys.

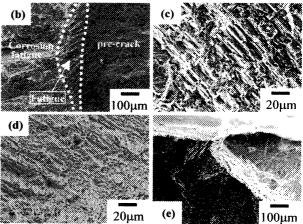


Fig.4 SEM photograph of corrosion fatigue fracture surface of Ti-6Al-4V alloys. ((b) pre-crack tip, (c) passivity region, (d) potential for 4V, (e) surface side of CT specimen for 4V)

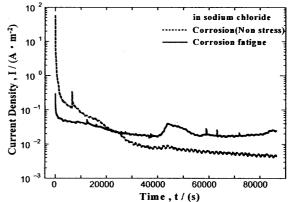


Fig.5 Potentiostatic current density measured with an applied potential of 1V vs. SCE.

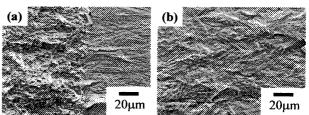


Fig.6 SEM photographs of corrosion fatigue fracture surface of Ti-6Al-4V alloys in sodium chloride with an applied potential of 1V vs. SCE. ((a) corrosion (Non stress), (b) pre-crack tip to 1mm for corrosion fatigue)