

## 博士論文審査結果の要旨

### 博士論文審査委員会

主 査	野田 和彦	審査委員	村上 雅人
審査委員	永山 勝久	審査委員	弓野 健太郎
審査委員	升田 博之		

氏 名	鈴木 良治
論文題目	コバルトクロム合金の耐食性に関する電気化学的評価
<p>〔論文審査の要旨〕</p> <p>コバルトクロム合金（Co-Cr 合金）はその優れた特性から航空機用エンジン材料、歯科材料、医科材料、工具材として広く用いられている。最近では Co-Cr 合金はさらに改良された系あるいは新たに開発された系としても実用範囲を拡大してきており、高温特性、機械的強度に関する多くの基礎的研究報告がなされている。しかし、多くの Co-Cr 合金には塑性加工性向上のために合金元素として Ni が添加されており、アレルギー源である Ni 溶出が問題視されてきたため、新たに Ni 固定化や Ni フリー化が促進されてきた。そこで本論文では Co-Cr 合金の腐食挙動、不働態化挙動、耐食性について、電気化学測定から解析・評価した。論文の構成は 5 章で、序論・研究背景（第 1 章）、Co-Cr 合金の電気化学挙動に及ぼす溶液種の影響（第 2 章）、Co-Cr 合金の耐食性に及ぼすアニオンの影響（第 3 章）、塩化物イオン存在下における Co-Cr 合金の腐食挙動解析（第 4 章）、総括（第 5 章）で構成されている。生体材料用 Co-Cr 合金の耐食性研究において、単独のイオン（塩化物イオン）に着目し、不働態化、局部腐食性、過不働態溶解を含む溶解挙動を整理した点は、画期的取り組みであり、新規性が極めて高いと言える。本論文における皮膜組成による局部腐食性評価や環境安定性評価は、新 Co-Cr 合金の実用・開発に向けた基礎研究として重要な位置づけにあり、重要な知見を導き出している。</p> <p>平成 25 年 9 月 27 日に学位論文を提出し、平成 25 年 11 月 11 日 17 時から学外審査委員 1 名を含む 5 名の審査委員により予備審査が実施された。学位論文内容の発表と質疑応答および審査が行われた。発表内容の博士論文への記載や試験・実験などの今後の展開、到達点の見極めと社会貢献など、最終審査を想定した際の今後の計画への助言をいただいたうえで、「合格」の評価ならびに最終試験へ進むことが認められた。平成 25 年 1 月 9 日に学位論文を再提出し、平成 25 年 2 月 17 日 16 時から同審査委員で構成される博士論文審査委員会により最終試験が実施され、公聴会の形式で学位論文内容の発表と質疑応答および審査が行われた。審査委員からは合金元素の影響、皮膜構造や酸化物形成、組成制御や創製技術など、基礎的、学術的、科学的質問・助言をいただいた。さらに本博士論文研究の社会的貢献、実用課題まで議論が展開し、極めて困難な傾斜機能材料化、異種合金系への優位性評価など挑戦的意義と新規性への高い評価がなされた。学位審査評価シートにおいてもすべての審査委員、すべての項目において高評価を受けた。博士論文として十分な価値が認められ、審査委員全員一致で「合格」の判定となった。</p>	

## 論 文 要 旨

2014年 1月 9日

※報告番号	甲 第 155号	氏 名	鈴木 良治
主論文題名			
コバルトクロム合金の耐食性に関する電気化学的評価			
内容の要旨			
<p>コバルトクロム合金 (Co-Cr 合金) は 100 年以上前に開発されてから、様々な改良が重ねられ、生体材料および耐熱材料として利用されている。しかしながら、Co-Cr 合金の塑性加工性を向上させるために添加されてきた Ni が金属アレルギーを発症する原因として問題視されており、現在 Ni フリー化を目指した新 Co-Cr 合金の研究開発が活発に行われている。これは、代表的な耐食金属材料であるステンレス鋼やチタンとは異なり Co-Cr 合金が優れた機械的特性、耐摩耗性および耐食性を兼ね備えていることから、今後も利用されていくためだけでなく、その利用範囲拡大が切望されているためと考えられる。</p> <p>Co-Cr 合金の腐食挙動および不働態皮膜に関する研究報告は存在するが、ステンレス鋼やチタンの研究報告と比較すると少なく、現在も様々な学会で議論がなされている。また、微量解析および分析の発展によって、生体内模擬環境下における Co-Cr 合金の様々な知見 (溶出イオン量, 酸化皮膜組成) が得られ、人体への安全性について検討がなされているが、その環境中における反応、皮膜については十分な理解に至っていない。特に、生体内を模擬する際に用いられる擬似体液には、複数のアニオンを含有している。一般に腐食反応は、電極界面に特異吸着するアニオンが直接的に作用するため、単独アニオンが Co-Cr 合金の腐食挙動に及ぼす影響について理解することが必要である。本研究では、電気化学測定法により Co-Cr 合金の腐食および不働態化挙動を詳細に調査し、Co-Cr 合金の耐食性機構を解明することを目的とした。</p> <p>アノード分極曲線測定より、Co-Cr 合金の不働態保持電流密度は、チタンとほぼ同様であったことから、Co-Cr 合金の不働態皮膜は、チタンの不働態皮膜に近い安定性を有していることが示唆された。塩化物イオン存在下における SUS316 の分極曲線上において局部腐食の発生に伴うと考えられる急激な電流値の増大を観測したが、Co-Cr 合金では不働態を保っていることが確認された。また、Co-Cr 合金は、極めて高い塩化物イオン濃度存在下 (5.0 mol/L) においても、Co-Cr 合金の不働態保持電流密度に大きな変化はみられなかった。Co-Cr 合金は、SUS316 よりも優れた耐局部腐食性を有していると考えられた。</p>			

※印欄記入不要

## 論 文 要 旨

2014年 1月 9日

※ 報告番号	甲 第 155号	氏 名	鈴木 良治
内容の要旨			
<p>NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の耐食性に及ぼす合金元素の役割について検討するため、純 Co および純 Cr と比較したところ、Co-Cr 合金の浸漬電位の経時変化は、Co よりも添加元素である Cr に近い挙動を示すことがわかった。NaCl 溶液中における Co-Cr 合金の反応性は、Cr の酸化皮膜に覆われている Cr の挙動に支配されていることが示唆された。また、Co-Cr 合金の分極挙動は、浸漬電位付近において純 Co の溶解電流抑制と同様の挙動を示した。不働態皮膜の生成前において Co-Cr 合金は、貴な電位を有する Co によって耐食性を維持すると考えられる。しかし、純 Co をさらに貴な電位に分極するとアノード電流値が急激に増大した。一方、浸漬電位より貴な電位域における Co-Cr 合金および純 Cr の分極挙動が類似していることから、不働態皮膜の形成後における Co-Cr 合金は、Cr の酸化物によって良好な耐食性を示すと考えられる。</p> <p>本研究は、電気化学測定法を用いて Co-Cr 合金の反応性および実環境安定性を評価することによって、Co-Cr 合金の優れた耐食性を裏付ける結果となった。また、Co-Cr 合金を安心・安全に利用するための信頼性を向上させることに貢献した。</p>			

※印欄記入不要