

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：12602

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21700486

研究課題名（和文） 生体用ジルコニウム合金の高耐食性化と腐食機構の解明

研究課題名（英文） Improvement of corrosion resistance of biocompatible Zr alloy by elucidation of corrosion mechanism

研究代表者

堤 祐介（TSUTSUMI YUSUKE）

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・助教

研究者番号：60447498

研究成果の概要（和文）：ジルコニウム合金を生体材料へ応用するにあたり、これまでに明らかにされていなかったジルコニウムへの合金元素添加が及ぼす耐食性への影響を調査した。この結果、耐食性を向上もしくは低下させる元素およびその濃度範囲を解明した。また、この結果を基に成分調整を行うことで、既存のジルコニウム合金の大幅な耐食性の改善に成功した。

研究成果の概要（英文）：The effect of the alloying of Zr to the corrosion resistance in a simulated body fluid was investigated for the purpose of development of novel Zr-based biocompatible alloys. As a result, we found the various combinations of the alloying element and its concentration to improve/degrade the corrosion resistance of the alloy. In addition, we succeeded to improve the corrosion resistance of conventional Zr alloys based on these results.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1500000	450000	1950000
2010年度	900000	270000	1170000
2011年度	800000	240000	1040000
年度			
年度			
総計	3200000	960000	4160000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：人間医工学・医用生体工学・生体材料学

キーワード：生体適合材料

## 1. 研究開始当初の背景

チタンと同族の元素であるジルコニウムは、新たな生体用金属材料として期待され、近年になり急激に主および副成分としての使用頻度が高まっている。溶出イオンが生体へ及ぼす影響を考慮すると、金属材料にとって耐食性は非常に重要な性質である。しかしながら、体内環境を模擬した条件におけるジルコニウムの腐食挙動に関する報告はほとんどない。

## 2. 研究の目的

本研究は、上述の問題に対し、様々な組成のジルコニウム基合金を作製し、擬似体液中の耐食性を詳細に評価することで、ジルコニウムの耐食性を左右する添加合金元素の種類や濃度に関するデータを広範囲に収集・蓄積すること、およびこの結果を応用し、生体中で非常に高い耐食性を発揮する新たなジルコニウム合金を開発すること、さらに、こ

れまでほとんど明らかにされてこなかったジルコニウムの擬似体液中における腐食メカニズムを解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試験溶液

本研究では擬似体液として、細胞外液組成を模擬した Hanks 溶液（グルコース不含）を用いた。生体内環境では溶存酸素は大気開放条件のおよそ 1/5 から 1/20 程度となることが報告されているため、pH を変化させずに試料溶液の溶存酸素濃度を大気開放条件の 1/5 とするための特殊な組成のガスを用い、脱気を行った。

#### (2) Zr 合金の作製

本実験で用いた Zr 合金は、スポンジ Zr（純度 99.6% 以上、ニラコ）に対して純 Ti（99.5%）、純白金（Pt, 99.9%）、純パラジウム（Pd, 99.9%）、純 Au（99.99%）、純 Cu（99.9%）、純 Nb（99.9%）、および純 Ta（99.95%）のうちのいずれかを所定の割合で混合し、真空アーク溶解炉を用いて溶製した。均一に混合するため、炉内で溶解後反転を 10 回以上繰り返した。溶製したインゴットは、石英ガラス管に真空封入後、高温状態から氷水中急冷を施した後、再加熱後炉令したものを用いた。

#### (3) アノード分極試験

耐食性の評価として、アノード分極試験を行った。対極に白金黒化処理を行った Pt 電極、参照極に飽和カロメル電極（SCE）を用いた。作用極は試料表面の一部のみが溶液と接触する構造の PTFE 製ホルダーを用いた。試料の露出面積は  $0.353 \text{ cm}^2$ （直径  $0.670 \text{ cm}$ ）とした。各電極をポテンショスタットに接続し、アナログ接続したファンクションジェネレーターの制御により、10 min 浸漬後の腐食電位 ( $E_{\text{corr}}$ ) の最終値より 20 mV 卑な電位を初期電位とし、2 V または 3 V を上限電位として、 $+20 \text{ mV min}^{-1}$  の掃引速度で動電位アノード分極試験を行った。また、溶液温度は、生体内を模擬するため 310 K とした。

### 4. 研究成果

生体安全性の点から、Zr の実用化において合金元素の候補となることが考えられる、4 族の Ti、5 族の Nb、Ta、10 族の Pd、Pt、および 11 族の Cu、Au について、さまざまな濃度範囲の Zr 二元合金を作製し、アノード分極試験を行った。

図 1～図 7 に、分極曲線から得られた Zr 二元合金の孔食電位 ( $E_{\text{pit}}$ ) をまとめたものを示す。いずれも 3 回以上の繰り返し測定を行った。図中の上向きの矢印は、最終電位である 3 V まで孔食発生を起さなかった測定が少なくとも 1 回はある場合で、実際の孔食電位はプロットより高い値となることを表す。図より、多くの場合において、純 Zr の孔食

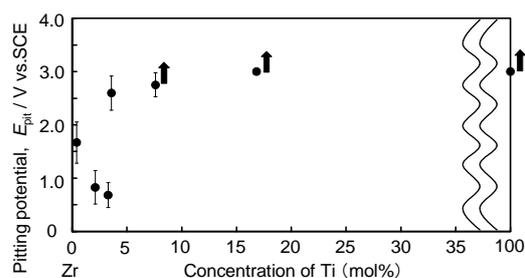


図 1 Zr-Ti 二元合金の孔食電位

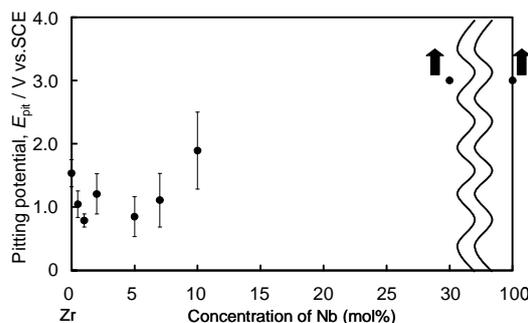


図 2 Zr-Nb 二元合金の孔食電位

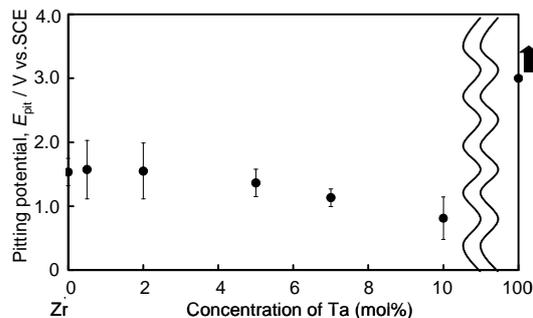


図 3 Zr-Ta 二元合金の孔食電位

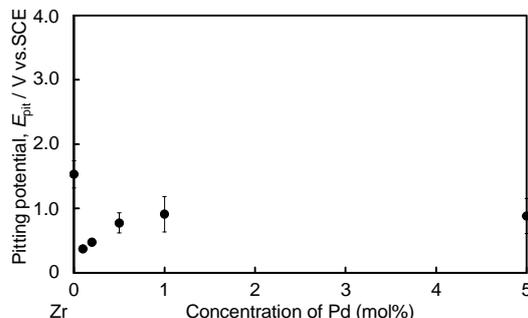


図 4 Zr-Pd 二元合金の孔食電位

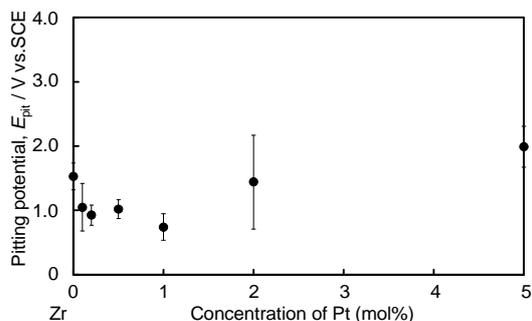


図 5 Zr-Pt 二元合金の孔食電位

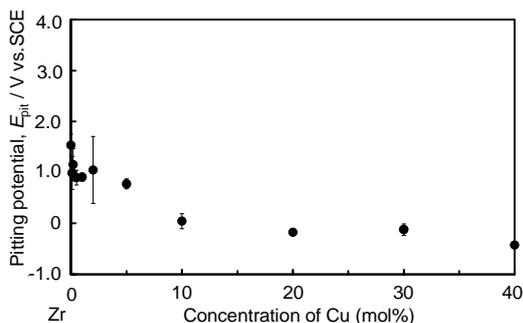


図6 Zr-Cu 二元合金の孔食電位

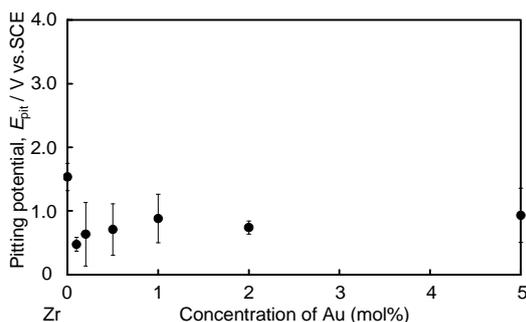


図7 Zr-Au 二元合金の孔食電位

電位である 1.5 V を下回る結果となった。したがって、Zr の合金化はほとんどの場合、耐局部腐食性を低下させることが明らかとなった。特に、Cu を合金化した場合、10mol% 以上の Cu の添加によって  $E_{pit}$  は 0 V 以下となり、不働態皮膜形成を阻害していることがわかった。しかしながら、純 Ti と同様に塩化物イオン感受性を持たない純 Nb と純 Ta を合金元素とした場合、 $E_{pit}$  は濃度の増加に従って一度低下した後、純 Zr の値を上回るほど上昇する傾向がみられた。特にこの傾向は Ti を添加した場合において顕著であり、4mol% 以上の Ti の添加により  $E_{pit}$  は 2.5 V 以上と大幅に上昇した。一方、Ta を合金元素とした場合は  $E_{pit}$  の変動がほとんどなく、10mol% までの Ta 添加は塩化物イオン感受性に影響がないことがわかった。

さらに、これらの Zr-X 二元合金の耐食性評価の試験結果を基に、従来の Zr 合金への応用を試みた。塩化物が存在する環境で耐食性に問題があり、生体材料としての応用が困難であると考えられていた Zr 基金属ガラスに対し、ごく微量の白金・パラジウム・金・銀の添加によって耐食性が大幅に改善されることを確認した。さらに、優れた機械的性質、耐食性と生体安全性、生体適合性を兼ね揃える材料としてジルコニウム-ニオブ合金に微量の白金もしくはパラジウムを添加した新たな合金を提案した。これらの成果については、知的財産として国内外における特許として申請を行った。

また、平成 23 年 3 月に発生した大震災の

影響で、本来であれば禁忌とされていた原子炉の冷却に海水が使用されたことを受け、被覆管であるジルコニウム合金の塩化物環境における耐食性についての知見の共有が必要となったことから、招待講演にて本課題の成果をとりまとめた内容を発信した。

#### 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)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Tsutsumi Y, Nishimura D, Doi H, Nomura N, Hanawa T, Cathodic alkaline treatment of zirconium to give the ability to form calcium phosphate, *Acta Biomaterialia*, 査読有, Vol. 6, No. 10, 2010, pp. 4161-4166
- ② Kondo R, Suyalatu, Tsutsumi Y, Doi H, Nomura N, Hanawa T, Microstructure and mechanical properties of Pt-added and Pd-added Zr-20Nb alloys and their metal release in 1 mass% lactic acid solution, *Mat Sci Eng C*, 査読有, Vol. 31, No. 5, 2011, pp. 900-905
- ③ Tsutsumi Y, Niinomi M, Nakai M, Tsutsumi H, Doi H, Nomura N, Hanawa T, Micro-arc oxidation treatment to improve the hard-tissue compatibility of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy, *Applied Surface Science*, 査読有, (in press)

[学会発表] (計 8 件)

- ① Tsutsumi Y, Corrosion Behaviors of Zr-Based Binary Alloys in Hanks' Solution, International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2009), 2009/7/1, Singapore
- ② Tsutsumi Y, Improvement of corrosion resistance of zirconium-based bulk glassy alloy in simulated body fluid, International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS Processing, Fabrication, Properties, Applications (THERMEC 2009), 2009/8/27, Berlin, Germany
- ③ 堤 祐介, 疑似体液中における生体用 Zr 基バルク金属ガラスの腐食挙動, 第 54 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009/10/1, 鹿児島
- ④ Tsutsumi Y, Improvement of corrosion resistance of zirconium-based bulk glassy alloy in simulated body fluid by addition of small amount of Pd and Pt, Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM 18),

2009/12/2、Sendai, Japan

- ⑤ 堤 祐介、疑似体液中における Zr 基バルク金属ガラスの腐食挙動、腐食防食協会第 57 回材料と環境討論会、2010 年 10 月 22 日、那覇
- ⑥ 堤 祐介、特異構造金属・無機融合高機能材料開発プロジェクト拠点第 1 回公開討論会、2011 年 3 月 10 日、東京
- ⑦ Tsutsumi Y、Improvement of corrosion resistance of Zr-based bulk metallic glass in simulated body fluid by addition of small amount of Ag and Au、3rd Asian Biomaterials Congress、2011/9/15、Busan、Korea
- ⑧ 堤 祐介、(招待講演) 生体用金属材料としてのジルコニウム の現状と課題、腐食防食協会第 175 回腐食防食シンポジウム、2012 年 2 月 14 日、東京

〔図書〕(計 1 件)

- ① 堤 祐介、廣本祥子、6.2 耐食性と評価法、医療用金属材料概論、日本金属学会、2010、pp. 199-214

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：非晶質合金および生体材料  
発明者：堤 祐介、塙 隆夫、横山嘉彦、井上明久  
権利者：東京医科歯科大学、東北大学  
種類：特許  
番号：特願 2010-160897、特開 2012-021198  
出願年月日：2010 年 7 月 15 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堤 祐介 (TSUTSUMI YUSUKE)  
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・助教  
研究者番号：60447498