

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560885

研究課題名(和文) 生体用金属材料における水素の吸収と存在状態による機能の劣化と誘起

研究課題名(英文) Degradation and function induced by hydrogen absorption and states of metallic biomaterials

研究代表者

横山 賢一 (Yokoyama, Ken'ichi)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80308262

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、生体用金属材料が吸収した水素の量や存在状態によって、材料強度、形状記憶効果・超弾性特性などの機械的特性や生体模擬環境下における耐食性などの機能が劣化あるいは誘起することを明らかにした。さらに、水素の吸収量と存在状態を制御することで、生体内における金属材料の機能の劣化を抑えつつ機能が誘起されるバランスについて材料強度学、生体材料学及び電気化学からの観点から相互に関連させて複合的に調べ評価した。得られた知見は、生体用金属材料の安全性・信頼性のさらなる向上のための材料開発の新たな指針となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Degradation and function, such as material strength, shape memory effects, superelasticity and corrosion resistance in biological environment, induced by the hydrogen absorption and states of metallic biomaterials have been elucidated in the present study. In addition, by controlling the amount of absorbed hydrogen and hydrogen states, the balance between degradation and function has been evaluated from the multilateral standpoint of strength of materials, biomedical materials and electrochemistry. The obtained findings are expected to the fundamental guide for the improvement of materials reliability for metallic biomaterials.

研究分野：工学

キーワード：腐食防食 水素脆化 生体材料

1. 研究開始当初の背景

金属材料にとって生体内は非常に過酷な環境であるため、高耐食性・高信頼性の生体用金属材料製の医療用デバイスであっても、金属イオンの溶出に起因するアレルギーや材質劣化によるデバイスの破損といった医療事故の予防が重要な課題になっている。

生体用金属材料の機能劣化について我々は、材料強度学的観点から、Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金において応力誘起マルテンサイト相が存在すると、水素吸収が促進されること及び合金中の水素が拡散しやすくなることを見出している。近年では、マルテンサイト変態というダイナミックな構造変化の過程が水素の存在状態を変化させ、超弾性機能の劣化を促進させる機構を明らかにしている。鉄鋼材料においては、欠陥にトラップされているような比較的安定な水素は機械的性質の劣化に大きく関与しないことが知られているが、Ni-Ti 超弾性合金においても水素の存在状態によって機能劣化に程度の差があることは注目すべきである。

また、我々は電気化学的観点から解明した水素吸収機構に基づき、インヒビターとして過酸化水素を水素吸収する環境に極微量添加することにより、水素吸収を著しく抑制させることに成功した。このことは、機能劣化機構を知ることにより対策を立てることが可能であることを実証した一例というだけでなく、今後の治療の在り方やデバイスのメンテナンス法にも大きく貢献し得る実用的な成果である。

一方、水素吸収による機能誘起について我々は、Ni-Ti 超弾性合金において、多量に水素吸収すると耐食性が低下するが、微量水素では局部腐食が抑制されるといった機能が誘起する可能性を示唆している。今後はそれらの現象が現れる条件を見出し、その機構を調べることにより、水素の吸収と存在状態による新機能の誘起の探求と積極的な利用に結び付けることで生体用金属材料は新たな展開を迎えることになると考えられる。

以上のような背景から、生体内において水素吸収を完全に防ぐことは容易でないが、水素の存在状態によって機械的性質に深刻な悪影響を及ぼさない場合があることに注目し、水素の吸収と存在状態を制御することで、生体内の金属材料の機能の劣化を抑えつつ機能が誘起されるバランスを明確化し活用することが必要になると考えられる。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ本研究の目的は、生体用金属材料における水素の吸収と吸収された水素の存在状態による機械的性質、耐食性などの機能劣化と機能誘起の特徴と機構について、主に材料強度学、生体材料学及び電気化学の三つの観点を相互に関連させ

て複合的に調べ解明することとした。そして、生体用金属材料の安全性・信頼性のさらなる向上のために機能劣化を抑えつつ機能が誘起されるバランスを明らかにし、材料開発の新たな指針となることを目指すこととした。

3. 研究の方法

本研究で対象とする材料は、主に純 Ti 及び Ti 合金、Ni-Ti 形状記憶・超弾性合金、ステンレス鋼など、すでに生体用金属材料として使用実績のあるものや、今後の利用拡大が期待される純 Zr 及び Zr 合金などとした。これらの材料について水素の吸収量と存在状態の視点から機能劣化と機能誘起について実験を行った。水素吸収による機能劣化は引張特性、形状記憶・超弾性特性、破面形態などから評価し、機能誘起は電気化学的測定などにより評価した。水素の吸収量及び存在状態は昇温放水素分析、X 線回析などから調べた。

4. 研究成果

水素吸収による純 Ti の機能劣化と機能誘起

微量の過酸化水素をう蝕予防に用いられるリン酸酸性フッ化物水溶液中に添加することで、本溶液中における純 Ti の水素吸収を抑制することに成功した。純 Ti では、フッ化物濃度が高い場合、過酸化水素添加により水素吸収は抑制されるものの、腐食が著しく促進される場合があることも明らかにした。

水素吸収後の純 Ti を大気中で熱処理し、酸化皮膜を生成させることで、水素化物分解による試料外への水素放出を抑制し、微細な水素化物が析出した母相を取り囲むように粗大な水素化物が析出した領域と母相と粗大な水素化物が混合した領域に大別される微視的に不均一で巨視的に均一な組織形態とすることに成功した。この組織の場合、引張試験において水素脆化するのに十分な水素量であるにもかかわらず、数十%程度の伸びと強度が上昇することが明らかになった。また、破面解析から巨視的及び微視的に塑性変形していることも確認された。これらのことから、水素吸収後の組織制御によって機械的性質の向上が誘起されることが示唆された。実際、水素吸収後の組織制御による機械的性質の向上の誘起について、水素化物の析出形態を制御した変形組織観察から、粗大な水素化物はき裂の優先的な発生伝播サイトになるが、粒界に微細な集合体として析出する水素化物の場合は、母相の変形を拘束する析出強化の役割を果たし、き裂の優先的な発生サイトにならないことを明らかにしている。このことは、水素の存在状態により必ずしも水素脆化しないことを示唆する新たな

知見といえる。

水素吸収による Ni-Ti 超弾性合金の機能低下と機能誘起

所定の水素量をチャージした Ni-Ti 超弾性合金を室温時効すると、合金表面の水素濃度が低下することなどにより、超弾性などの機能の劣化は回復する。一方、熱誘起マルテンサイト変態 逆変態させた後に室温時効すると劣化の回復は抑制されることが明らかになった。これは、熱誘起マルテンサイト変態と水素との動的相互作用が劣化に寄与していることを示している。また、相変態の回数が増加するにしたがってこの現象が顕著になったことから、相変態と水素との相互作用に伴う転位などの欠陥の蓄積も劣化に影響することが示唆される。この機能劣化を抑制するために、水素チャージする前に応力誘起あるいは熱誘起変態によるトレーニング処理を行うことが有効であることを見出した。これは、トレーニング処理で形成される欠陥に水素がトラップされることで、後の相変態との相互作用に關与する水素が減少することによると考えられる。

水素チャージした Ni-Ti 超弾性合金に熱誘起マルテンサイト変態後に応力を負荷することによりマルテンサイトバリエーションの再配列を行うと低温で昇温放出される水素量が増加することを見出した。この現象は水素と熱誘起あるいは応力誘起マルテンサイト変態との相互作用の影響ではほとんど見られないことから、水素とバリエーションの再配列との相互作用が水素脆化に大きく影響することを示唆している。加えて室温時効により水素濃度分布を変化させると、再配列の途中過程で破断するまでに脆化が促進することも明らかになった。

Ni-Ti 超弾性合金にほとんど水素脆化しない微量の水素を添加すると、生理食塩水中において局部腐食が抑制されるという機能が誘起され、母相あるいは応力誘起マルテンサイト相の弾性域に対応する応力を負荷した場合においても、その機能は保持されることを明らかにした。また、定電位を印加しながら応力誘起マルテンサイト変態及び逆変態させた場合は、局部腐食発生電位が貴な方向へシフトすることが確認された。これらのことから実際の使用においても水素添加による局部腐食の抑制が期待される。

水素吸収によるスレンレス鋼の機能劣化

Ni-Ti 超弾性合金で明らかにしてきた相変態と水素との相互作用による脆化機構は、準安定オーステナイト系ステンレス鋼の水素脆化においても支配的であることを水素の存在状態を変化させて破断させた試料の破面観察などから明らかにした。準安定オーステナイト系ステンレス鋼において、電解水素

チャージ法を改良することにより材料中の水素の存在状態を変化させ、水素とひずみ誘起マルテンサイト変態との相互作用と粒界破壊が関連することを破面観察などから示した。

水素吸収による純 Zr の機能劣化

口腔内環境を模擬したリン酸酸性フッ化物ナトリウム水溶液中において、純 Zr は純 Ti 及び Ti 合金と同様に腐食するが、その挙動は純 Ti と異なることを定量的に示した。注目すべきは、純 Zr の腐食に伴う水素吸収量は、純 Ti のそれと比べて少なく、純 Zr の水素脆化感受性を考慮すると機能劣化しにくいことが示唆されたことである。これらの結果から、今後、口腔内で使うことのできる金属材料の一つとして、Zr が重要な役割を果たすことが予想される。

以上、本研究によって得られた知見は、生体用金属材料の安全性・信頼性のさらなる向上のための材料開発の新たな指針の一つとして役立つことが期待される。

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)

Yuma Yoshioka, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Role of dynamic interactions between hydrogen and strain-induced martensite transformation in hydrogen embrittlement of type 304 stainless steel, ISIJ International, in press. 査読有

Ken'ichi Yokoyama, Yuki Hirata, Toshiaki Inaba, Kenichiro Mutoh, Jun'ichi Sakai, Inhibition of localized corrosion of Ni-Ti superelastic alloy in NaCl solution by hydrogen charging, Journal of Alloys and Compounds, vol. 639, (2015), pp. 365-372. 査読有

Ken'ichi Yokoyama, Daisuke Yamada, Jun'ichi Sakai, Corrosion and hydrogen absorption of commercially pure zirconium in acid fluoride solutions, Corrosion Science, vol. 73, (2013), pp. 375-381. 査読有

[学会発表](計 11 件)

横山賢一、川崎大地、酒井潤一、水素化物の析出形態を変化させた純 Ti の変形

組織観察、日本金属学会、2015年3月19日、東京大学

川崎大地、横山賢一、酒井潤一、リン酸酸性フッ化物水溶液における純Tiの腐食と水素吸収に及ぼす過酸化水素添加の影響、日本金属学会、2014年9月24日、名古屋大学

橋本樹、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素脆性に及ぼすマルテンサイトバリエーションの再配列と水素との相互作用、日本金属学会、2014年9月24日、名古屋大学

吉岡優馬、横山賢一、酒井潤一、SUS304ステンレス鋼におけるマルテンサイト変態と水素との相互作用-粒界破面に及ぼす変態量及び水素の存在状態の影響-、日本金属学会、2014年3月21日、東京工業大学

横山賢一、酒井潤一、相変態を伴う水素脆性、水素脆化研究の基盤構築研究会、2013年10月18日、早稲田大学

川崎大地、横山賢一、酒井潤一、純Tiの引張特性に及ぼす水素化物の分布状態の影響、日本金属学会、2013年9月19日、金沢大学

西元茂和、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、水素添加によるNi-Ti超弾性合金の局部腐食抑制に及ぼす相と変態の影響、日本金属学会、2013年9月19日、金沢大学

西元茂和、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、応力及び熱誘起変態によるトレーニングを施したNi-Ti超弾性合金の水素脆化挙動、日本金属学会、2013年3月26日、東京理科大学

西元茂和、横山賢一、稲葉年昭、武藤兼一郎、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素脆化に及ぼす熱誘起マルテンサイト変態と水素との動的相互作用、日本金属学会、2012年9月17日、愛媛大学

前田拓哉、横山賢一、酒井潤一、SUS310Sステンレス鋼の水素脆化：粒界破壊に及ぼす水素チャージ法と鋭敏化の影響、日本金属学会、2012年9月17日、愛媛大学

横山賢一、酒井潤一、時効による水素脆

化の回復と促進：水素化物の分解による影響、日本鉄鋼協会シンポジウム「水素脆化研究の基盤構築中間成果報告会」、2012年9月17日、愛媛大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山賢一 (YOKOYAMA Ken'ichi)
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80308262

(2) 研究分担者

酒井潤一 (SAKAI Jun'ichi)
早稲田大学・理工学術院・教授
研究者番号：90329095