

平成 21 年 5 月 25 日現在

研究種目： 基盤研究（C）  
研究期間： 2006～2008  
課題番号： 18560702  
研究課題名（和文） 生体内でのチタン合金の安全確保のための  
材質劣化のキャラクタリゼーションと機構解明  
研究課題名（英文） Characterization and elucidation of mechanisms of degradation of  
titanium alloys in biological environments for improvement of safety

研究代表者  
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

研究成果の概要：本研究では、チタン合金の安全性や信頼性のさらなる向上のために、材料試験、表面解析、昇温水素放出分析などから、生体内における材質劣化のキャラクタリゼーションと機構解明を行った。チタンやチタン合金と比較するとニッケル - チタン超弾性合金は、局部腐食や水素脆化などの材質劣化が起こりやすいことが明らかになった。また、材質劣化には応力誘起マルテンサイトが及ぼす役割が特に重要であることが示された。

## 交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,500,000	0	1,500,000
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	600,000	4,100,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、材料加工・処理

キーワード：腐食防食、Ti合金、Ni-Ti合金、生体材料、マルテンサイト変態、水素脆化、引張変形

## 1. 研究開始当初の背景

チタン及びチタン合金は、生体適合性、力学的信頼性や耐食性などに優れることから歯科材料や生体用材料として広く使用されている。しかし、長期間にわたって、口腔・生体内の厳しい腐食環境に曝されると、チタン合金は腐食し、場合によっては破折するなどの材質劣化がしばしば起こる。チタン合金が工業製品として使われる場合と単純に比較はできないが、生体内でチタン合金が破折する割合は非常に高いことが知られている。チタン合金の安全性や信頼性のさらなる向上のためには、生体内における材質劣化挙動の特徴を明らかにし、その機構を解明することが不可欠である。

先に我々は口腔内における材質劣化原因の一つとして、う蝕予防剤に添加されているフッ化物の影響でチタン合金が著しく腐食することに伴い、多量の水素を吸収し脆化することを見出している。さらに、我々はこれまでにチタン合金の腐食特性と水素脆化特性が必ずしも一致しないことを示し、各々の環境条件について材質劣化の特徴を調べることの必要性を指摘してきている。また、生体内で生成する活性酸素はチタン合金からのイオン溶出を促進させることが知られているが、我々は、活性酸素の一種である過酸化水素含有の生理食塩水中において、ニッケル-チタン超弾性合金が、負荷応力の重畳効果により、破壊することを明らかにしている。これはイオン溶出だけに留まらず、合金の材質が大きく劣化し安全性と信頼性を大きく揺るがしたことを示す重大な結果である。

これらの例に見るように、生体内におけるチタン合金の材質劣化は固有の特徴を持ち、工業的な見地から調べられてきた過去のチタン合金の材質劣化挙動から予測することが困難な場合がある。また、材質劣化の実体が明らかでないということは、安全性と信頼性を向上させるための合金設計の開発指針すら立てられないということでもある。このような背景から、研究開始当初は生体内でのチタン合金の安全確保のための材質劣化のキャラクタリゼーションと機構解明が必要とされていた。

## 2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究では、生体内におけるチタン合金のさらなる安全性と信頼性向上のために材質劣化の特徴を改めて見直し、その機構を解明することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究で主に対象とする合金は、現在においても歯科及び生体材料として広く用いられ実績の高い純チタン、チタン合金、ニッケル-チタン超弾性合金とした。評価環境は口腔・生体内

環境をシミュレートするためフッ化物含有の水溶液、生理食塩水などの擬似体液、炎症反応を考慮するための過酸化水素含有の水溶液などを用いた。また口腔・生体内環境では、環境因子と力学因子の重畳効果による材質劣化の促進が起こり得るので、本研究ではそれぞれを複合させた材料試験（生体環境をシミュレートした定荷重試験、定ひずみ試験など）を行った。

各種合金の材質劣化のキャラクタリゼーションと機構解明について、走査型電子顕微鏡などによる合金表面の形態的特徴付けの他に、X線光電子分光、オージェ電子分光などによる表面性状の変化も調べた。また、合金表面の特徴だけでなく、合金が環境中から吸収する水素について四重極質量分析器を用いた昇温放水素分析法により検出し、合金内部の水素の存在状態や分布状態を調べた。さらに、脆化（材質劣化）に及ぼす水素を特定し、その水素が脆化に及ぼす役割などを調べた。

## 4. 研究成果

(1) 口腔内環境をシミュレートした中性フッ化ナトリウム水溶液中において、アルファ+ベータ型チタン合金 (Ti-6Al-4V) 及びベータ型チタン合金 (Ti-11.3Mo-6.6Zr-4.3Sn) が水素吸収する臨界電位は、工業用純チタンやアルファ型チタン合金 (Ti-0.2Pd) のそれに比べて卑な電位にあることが明らかになった。つまり、アルファ+ベータ型やベータ型チタン合金は、中性フッ化ナトリウム水溶液中において、純チタンやアルファ型チタン合金と比較すると水素吸収による材質劣化が起きにくいことを示唆している。一般にチタン合金の耐食性は純チタンとほぼ同じかやや劣ることからすると意外な結果であり、耐食性から水素脆化特性を単純に予想できないことを意味している。

純チタンは水素発生電位と水素吸収電位は、ほぼ一致したが、他のチタン合金は必ずしも一致しなかった。このことから、チタン合金の水素吸収は、添加元素によって表面の酸化皮膜の状態が変化したことに影響を受けたと考えられる。印加電位の卑化とともに水素吸収量は増加したが、増加量はチタン合金の種類に依存した。特に、アルファ+ベータ型チタン合金の水素吸収量が非常に少ないことに注目すべきである。中性フッ化物水溶液中において、アルファ+ベータ型チタン合金の水素脆化（材質劣化）感受性は低いと考えられる。

純チタンやアルファ型チタン合金の昇温水素放出挙動は印加する電位に影響されることがあるが、アルファ+ベータ型チタン合金やベータ型チタン合金ではほとんど影響されなかった。このことは、純チタンやアルファ型チタン合金は水素添加条件によって水素の存在状態が変化

しやすいくことを示唆している。水素吸収挙動が材質劣化挙動に影響を及ぼすことが考えられる。一方、水素の存在状態の変化は必ずしも昇温水素放出挙動に現れるわけではないので、アルファ+ベータ型チタン合金やベータ型チタン合金の水素の存在状態については今後の検討が必要である。

(2) ニッケル-チタン超弾性合金の生理食塩水中及び中性フッ化ナトリウム水溶液中の水素吸収臨界電位は、純チタンやチタン合金のよりも貴な電位にあったことから、本合金は上記の溶液環境において水素吸収しやすいくことが明らかになった。中性の場合は両溶液中でニッケル-チタン超弾性合金が吸収する水素量はほとんど同じか、フッ化ナトリウム水溶液中の方がやや水素吸収量が多いと考えられた。生理食塩水中でpHが大幅に低下すると水素吸収臨界電位が腐食電位に近づくことから、長期間の自然浸漬での水素吸収が懸念される。一方、フッ化ナトリウム水溶液中では、わずかなpHの低下が多量の水素吸収を短時間で引き起こすことは、先に我々が報告している。水素吸収挙動に及ぼすpHの影響は、溶液の種類に大きく依存することが示された。

我々は、酸性のフッ化ナトリウム水溶液中において溶液温度の上昇による水素吸収量の増加を報告している。本研究では、生理食塩水の温度が高くなっても、水素吸収の臨界電位はほとんど変化しないが、水素吸収量は増加することが示された。特に、溶液温度が室温の25 から生体内温度の37 に上昇すると水素吸収量が顕著に増加するので、本合金が生体内で使用される場合は特に注意が必要であることが示された。

生理食塩水中の定電位下で水素吸収した場合と定電流密度下で水素吸収した場合とで、水素吸収量が同じであっても、昇温水素放出挙動が必ずしも一致しないことが明らかになった。また、生理食塩水中と中性フッ化ナトリウム中で同じ量の水素を吸収した場合でも、昇温水素放出挙動が必ずしも一致しなかった。これらのことは、水素吸収量が同じであっても合金中の水素の存在状態が異なることを示唆するため、今後水素脆化挙動を調べる際の水素吸収挙動や水素添加方法などを改めて議論する必要性を示している。

(3) 定ひずみ試験の結果、ニッケル-チタン超弾性合金では、母相(B2)の水素吸収量よりも応力誘起マルテンサイト相(B19')の水素吸収量の方が大きいことが明らかになった。この定ひずみ試験の結果の大きな意義は、定荷重試験では再現できなかった逆変態(B19'→B2)時の水素吸収量を評価できたことである。このこ

とにより、従来のように「応力誘起マルテンサイト変態開始応力以上の負荷応力下で水素吸収量が増加する」というのではなく、「応力誘起マルテンサイト相が存在すると水素吸収量が増加する」というように、より正確に現象を捉えることができるようになった。これは、学術的価値だけでなく、本合金が逆変態状態下で使用されることが多いため、実用的にも非常に価値の高い知見である。

また合金中の水素拡散は、母相よりも応力誘起マルテンサイト相の方が速いことが明らかになった。これは、応力誘起マルテンサイト相が存在すると水素が試料内部まで拡散する時間が短くなり、その結果として破断時間が短くなることを示唆する。これらのことから、本合金の材質劣化は、従来行われてきたように母相の水素吸収挙動だけで評価するよりも、応力誘起マルテンサイト相が存在する条件下の水素吸収挙動で評価することがより本質的であることが示された。

(4) 昇温水素放出挙動の分析により、ニッケル-チタン超弾性合金の水素脆化に關与するのは、特に低温で昇温放出される水素であることが明らかになった。試料を室温にしばらく放置することで、この水素は試料内外へ拡散し試料内の水素分布はほぼ均一になることが確認された。ただし、水素吸収量が少ない場合は、試料外へ放出する水素はほとんど見られなかった。また、試料を室温に放置することで試料表面に生成した水素化物の分解が起こることも明らかになった。

現在、我々はニッケル-チタン超弾性合金の水素脆化に關する研究において世界をリードしており、今後は吸収した水素と応力誘起マルテンサイト変態の相互作用が水素脆化に及ぼす役割の解明が課題と考えている。また、本合金の知見を高強度鋼や他合金の水素脆化機構の解明に役立てることが課題である。

(5) 生体内の炎症反応を考慮した過酸化水素含有生理食塩水中におけるニッケル-チタン超弾性合金の材質劣化挙動は、溶液のpHよりも添加する酸の種類によって大きく変化することが明らかになった。酢酸を添加すると破断時間が著しく短くなるが、乳酸やリン酸を添加しても破断時間が短くなることはなかった。特にリン酸を添加した場合、破断時間はむしろ長くなり、破壊機構も変化することが明らかになった。この場合も、先に述べたように母相における耐食性の評価だけでなく、応力誘起マルテンサイト変態させた状態での材質劣化評価が重要であることが示唆された。

本合金の安全確保のためには、従来の評価方

法を見直す必要があることが示唆される。この結果は、国内外問わず先駆的なものと位置付けられ、生体内におけるニッケル - チタン超弾性あるいは形状記憶合金における材質劣化の標準的評価法になり得ると考えられる。今後は様々な環境条件で同様の評価を行うことが課題となる。

(6)ニッケル - チタン超弾性合金の表面改質の難しさは、母相状態の合金表面に何らかの処理を施しても、応力誘起マルテンサイト変態(超弾性変形)に表面改質層が必ずしも追従しないことが挙げられる。本研究では、過酸化水素含有生理食塩水中におけるニッケル - チタン超弾性合金の定荷重破断の改善策として、本合金を硝酸に浸漬処理による表面改質を行うことで破断時間が長くなることを示した。これは応力誘起マルテンサイト変態した後も表面改質が有効であることを示す実用的にも価値の高い結果である。破断時間が長くなった要因の詳細は今後の検討が必要であるが、表面改質により合金表面の介在物等が除去されたことで、過酸化水素含有の生理食塩水中において局部腐食が起こりにくくなったものと考えられた。従来の研究において、本合金の材質劣化機構は表面の不動態皮膜の役割だけが重視されがちであるが、本研究は不動態皮膜だけでなく、金属組織学的因子と関連付けて材質劣化機構を論じた内容と位置付けられる。またこの結果は、本合金の安全確保のための材料開発指針の一つを示すものといえる。

#### 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 10 件)

Asahi Ota, Yushin Yazaki, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Hydrogen Absorption and Thermal Desorption Behavior of Ni-Ti Superelastic Alloy Immersed in Neutral NaCl and NaF Solutions under Applied Potential, Materials Transactions, in press. 査読有  
Ken'ichi Yokoyama, Tokunori Kanemura, Jun'ichi Sakai, Improvements in Fracture Properties of Ni-Ti Superelastic Alloy in Physiological Saline Solution Containing Hydrogen Peroxide by Surface Modification, Materials Science and Engineering A, vol. 513-514, (2009), pp. 267-275. 査読有  
Atsushi Fujita, Toshio Ogawa, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Relationship between Hydrogen Absorption and Corrosion

Behavior of Ti-6Al-4V Alloy Immersed in Acidic Fluoride Solutions, Materials Transactions, Vol. 50, (2009), pp. 1183-1189. 査読有

Ken'ichi Yokoyama, Miho Tomita, Jun'ichi Sakai, Hydrogen Embrittlement Behavior Induced by Dynamic Martensite Transformation of Ni-Ti Superelastic Alloy, Acta Materialia, vol. 57, (2009), pp. 1875-1885. 査読有

Tokunori Kanemura, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Effects of Acid Type on Corrosion and Fracture Behavior of Ni-Ti Superelastic Alloy under Sustained Tensile Load in Physiological Saline Solution Containing Hydrogen Peroxide, Corrosion Science, vol. 50, (2008), pp. 2785-2795. 査読有

Miho Tomita, Ken'ichi Yokoyama, Jun'ichi Sakai, Effects of Potential, Temperature and pH on Hydrogen Absorption and Thermal Desorption Behaviors of Ni-Ti Superelastic Alloy in 0.9% NaCl Solution, Corrosion Science, vol. 50, (2008), pp. 2061-2069. 査読有

Ken'ichi Yokoyama, Katsutoshi Takashima, Jun'ichi Sakai, Susceptibility to Hydrogen Absorption and Hydrogen Thermal Desorption of Titanium Alloys Immersed in Neutral Fluoride Solution under Applied Potential, Materials Transactions, vol. 49, (2008), pp. 1661-1666. 査読有

Miho Tomita, Ken'ichi Yokoyama, Kenzo Asaoka, Jun'ichi Sakai, Hydrogen Thermal Desorption Behavior of Ni-Ti Superelastic Alloy Subjected to Tensile Deformation after Hydrogen Charging, Materials Science and Engineering A, vol. 476, (2008), pp. 308-315. 査読有

Ken'ichi Yokoyama, Miho Tomita, Kenzo Asaoka, Jun'ichi Sakai, Hydrogen Absorption and Thermal Desorption Behaviors of Ni-Ti Superelastic Alloy Subjected to Sustained Tensile-Straining Test with Hydrogen Charging, Scripta Materialia, vol. 57, (2007) pp. 393-396. 査読有

Ken'ichi Yokoyama, Toshio Ogawa, Katsutoshi Takashima, Kenzo Asaoka, Jun'ichi Sakai, Hydrogen Embrittlement of Ni-Ti Superelastic Alloy Aged at Room Temperature after Hydrogen Charging, Materials Science and Engineering A, vol. 466, (2007), pp. 106-113. 査読有

[学会発表](計 18 件)

太田旭、横山賢一、酒井潤一、NaCl及びNaF水溶液中におけるNi-Ti超弾性合金の水素吸収挙動、日本金属学会、2009年3月28日、東京工業大学

根岸秀光、横山賢一、酒井潤一、純Ti表面のリン酸カルシウム析出に及ぼす水素化物の影響、日本金属学会、2009年3月28日、東京工業大学

長岡彬、横山賢一、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の昇温水素放出曲線-水素添加法の組み合わせによる影響-、日本金属学会、2009年3月28日、東京工業大学

長岡彬、横山賢一、酒井潤一、過酸化水素添加による酸処理中のTi及びNi-Ti合金の水素吸収抑制、日本金属学会、2008年9月23日、熊本大学

横山賢一、富田美穂、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素脆性と応力誘起変態、日本金属学会、2008年9月23日、熊本大学

金村篤謙、横山賢一、酒井潤一、Ti-Pd合金の塩酸含有アルコール溶液中における環境脆化感受性、日本金属学会、2008年3月28日、武蔵工業大学

矢崎侑振、横山賢一、酒井潤一、過酸化水素添加によるフッ化物水溶液中におけるNi-Ti超弾性合金の水素脆化抑制、日本金属学会、2008年3月27日、武蔵工業大学

長岡彬、横山賢一、酒井潤一、水素吸収環境によるNi-Ti超弾性合金の脆化挙動の変化、日本金属学会、2008年3月26日、武蔵工業大学

長岡彬、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、Ti及びNi-Ti合金の表面改質に伴う水素吸収評価、日本金属学会、2007年9月21日、岐阜大学

金村篤謙、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、過酸化水素含有生理食塩水中におけるNi-Ti超弾性合金の耐食性の向上-硝酸浸漬による表面改質-、日本金属学会、2007年9月21日、岐阜大学

富田美穂、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素吸収および昇温放出挙動に及ぼす繰り返し変形の影響、日本金属学会、2007年9月20日、岐阜大学

横山賢一、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素脆化に及ぼす相変態の影響、日本鉄鋼協会、2007年9月19日、岐阜大学

Ken'ichi Yokoyama, Toshio Ogawa, Atsushi Fujita, Kenzo Asaoka, Jun'ichi Sakai, Hydrogen Absorption Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Acidic Fluoride Solutions, The 6th International Symposium on Titanium

in Dentistry and The 2nd International Meeting on Titanium in Dental Technology, 5 June 2007 Kyoto

富田美穂、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、0.9% NaCl水溶液中におけるNi-Ti超弾性合金の水素吸収挙動に及ぼす環境因子の影響、腐食防食協会、2007年5月9日、早稲田大学

金村篤謙、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、酸添加過酸化水素含有生理食塩水中におけるNi-Ti超弾性合金の腐食挙動、腐食防食協会、2007年5月9日、早稲田大学

金村篤謙、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、酸添加した過酸化水素含有生理食塩水中におけるNi-Ti超弾性合金の破壊特性、日本金属学会、2007年3月27日、千葉工業大学

富田美穂、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、定ひずみ下におけるNi-Ti超弾性合金の水素吸収特性、日本金属学会、2007年3月27日、千葉工業大学

富田美穂、横山賢一、浅岡憲三、酒井潤一、Ni-Ti超弾性合金の水素放出挙動-引張変形の影響-、日本金属学会、2006年9月16日、新潟大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

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