

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K12031

研究課題名（和文）金属インプラントの腐食現象シミュレーションのためのカソード反応過程解析

研究課題名（英文）Analysis of cathodic reaction processes for simulation of corrosion behavior of metallic implants

研究代表者

宮部 さやか（Miyabe, Sayaka）

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：50584132

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：CoCr合金とTiを対象に、模擬体液中での摩擦を考慮した電気化学的数値シミュレーションを初めて実施した。単一金属モデルと異種金属接触モデルを構築し、摩耗腐食挙動に及ぼすカソード反応の影響を検討した。単一金属モデルでは、CoCr合金の電流密度はTiよりも高かった。摩擦を伴うCoCr合金では、異種金属接触モデルの電流密度が単一金属モデルの電流密度より高くなった。単一金属モデル、異種金属接触モデルともに、非摩擦部の面積が大きくなるにつれて、電流密度は増加した。これらの結果より、単一金属モデルと異種金属接触モデルともに、カソード反応は摩耗腐食挙動に影響を及ぼすことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では模擬生体溶液中で、単一金属モデルおよび異種金属が接触したCoCr合金およびTiの摩耗腐食モデルを構築し、摩耗腐食の電気化学的な数値シミュレーション解析をはじめて行なった。解析に際して、特にカソード反応に注目して摩耗腐食挙動を検討した結果、主にカソード反応が生じている非摩耗部の金属種や面積は摩耗腐食に影響を及ぼすことが明らかになった。このことから、摩耗部のみならずカソード反応が主となる非摩耗部を適切にデザインすることでインプラントの耐久性を向上させられる可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：In this study, we performed the first electrochemical numerical simulation for CoCr alloy and Ti with friction in simulated body fluid. We constructed single metal model and galvanic couple model to investigate the effect of the cathodic reaction on the tribocorrosion behavior. In single metal model, the current density of CoCr alloy was higher than that of Ti. For the CoCr alloy with friction, the current density of galvanic couple model was higher than that of single metal model. The current density of both single metal model and galvanic couple model increased as the increase in area of the non-friction part increased. Thus, cathodic reactions affect tribocorrosion behavior in both the single metal model and galvanic coupling model.

研究分野：生体材料学

キーワード：金属バイオマテリアル 摩耗腐食 カソード反応 不働態皮膜 再不働態化 シミュレーション 異種金属接触腐食

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

生体内に埋入される医療用デバイス(インプラント)には力学的特性に優れることから金属材料が多く用いられており、現在、医療用金属材料として Ti や Ti 合金、CoCr 合金、316L ステンレス鋼などが用いられている。これらの金属材料は、表面に薄く緻密な酸化皮膜である不動態皮膜を形成することで高い耐食性を有している。不動態皮膜に損傷が生じた場合、大気環境などでは直ちに皮膜が再形成(再不動態化)し、耐食性は維持される。しかし、インプラントが使用される生体内では Cl<sup>-</sup>などの無機イオンや、アミノ酸やタンパク質、細胞などの有機物が存在しており、これらは腐食速度の増加や不動態皮膜の再形成を抑制する<sup>1, 2)</sup>。さらに、生体内ではインプラントに体重や運動による荷重が繰り返し負荷される。特に人工股関節には体重の数倍の荷重が生じ、摩耗・疲労・引張・圧縮などの様々な動的荷重が加わる。繰り返し荷重負荷によって、金属表面の不動態皮膜が破壊され、露出した新生面の腐食と再不動態化が繰り返し生じて金属材料の損傷が進行する。このような材料損傷のうち、摩耗と腐食の同時作用による材料劣化を摩耗腐食と呼ぶ。人工股関節では、摺動部である骨頭に耐摩耗性に優れた CoCr 合金が、大腿骨に挿入されるステムには骨親和性を有する Ti や Ti 合金が使用され、異種金属同士の接触が生じる。骨頭へステムが差し込まれるテーパー部では摩耗腐食などの損傷が報告されており、テーパー部の損傷による人工股関節の不具合は 0.5 ~ 4.0 %との推定もある。

### 2. 研究の目的

CoCr 合金と Ti 合金の摩耗試験を行った場合、同種金属よりも異種金属同士を摩耗した方が大きな電流値を示すことが報告されている。すなわち、摩耗部のアノード反応のみならず非摩耗部で生じるカソード反応が摩耗腐食挙動に影響を及ぼすので、摩耗腐食においてカソード反応の影響を検討することは重要である。しかしながら、アノード電流とカソード電流の分離や局所的な解析を実験で行うことは困難である。数値シミュレーションはこうした解析を得意とするため、摩耗腐食の解析に数値シミュレーションを適用することは非常に有用であるが、摩耗腐食の電気化学的な数値シミュレーションは未だ行われていない。そこで、本研究では模擬生体溶液中で、異種金属が接触した CoCr 合金および Ti の摩耗腐食モデルを構築し、数値シミュレーション解析を行なった。解析に際して、特にカソード反応に注目して摩耗腐食挙動を検討した。

### 3. 研究の方法

本課題で用いた 2 次元の摩耗腐食モデルを Fig. 1 に示す。CoCr 合金もしくは Ti の電極 A 上で摩耗が生じており、Fig. 1(a) は摩耗部を有する部分(左側 7 mm 部分を示し、摩耗部の中央 1 mm には摩耗が生じている)の右側に長さ p mm の非摩耗部が存在する単一金属モデル、Fig. 1(b) は摩耗が生じている電極 A の右側に長さ p mm の摩耗が生じていない異なる金属種の電極 B が接触している異種金属接触モデルである。p = 0 mm のとき、第 3 章で述べる動電位分極試験に用いたディスク試料中央部での摩耗方向に垂直な断面を考え、電極 A の中央 1 mm を摩耗が生じている摩耗部、摩耗部の両端 3 mm ずつを摩耗の生じていない非摩耗部とした。さらに、電極上部には厚さ 2 mm の電解質溶液層が存在すると設定した。

本研究では定常状態を考え、電位分布はラプラス方程式に従うとし、電解質溶液内での電流密度 i と電位 φ には次の(1)、(2)式が成り立つ。

$$i = -\sigma \nabla \phi \quad (1)$$

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (2)$$

σ は溶液の導電率であり、本課題では模擬生体溶液である α-MEM 溶液(alpha Modified Eagle Minimum Essential Medium) (37°C) の実測値 1.5 Sm<sup>-1</sup> を用いた。計算に必要な電極表面での分極特性は、第 3 章で述べる動電位分極試験より算出した。以降は、Fig. 1(a) の単一金属モデルにおいて電極 A が CoCr 合金の場合を CoCr(Tribo.)、Fig. 1(b) の異種金属接触モデルにおいて電極 A が CoCr 合金で電極 B が Ti の場合を CoCr(Tribo.)-Ti と表記する。

数値シミュレーションには、有限要素法シミュレーションソフト COMSOL Multiphysics 5.3 を用いた。簡単のため、時間変化は取り扱わず、定常状態での計算を行った。また、溶液中のイオン種の反応についても今回は取り扱わなかった。

電極表面の分極特性を測定するため、ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機 (FPR-2100, Rhesca) を用い、摩耗状態および静止状態での電気化学試験を実施した。ピン試料には直径 5 mm、長さ 18 mm、先端を半径 15 mm の球面に加工した UHMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene; 超高分子量ポリエチレン) を用いた。ディスク試料には 20×20×2 mm<sup>3</sup> の CoCr 合金および純 Ti を用い、鏡面研磨後、露出面積が約 1.8 cm<sup>2</sup> となるようシリコンゴムおよび PTFE テープを用いて絶縁し、121°C で 15 分間オートクレーブ滅菌を施した後、α-MEM

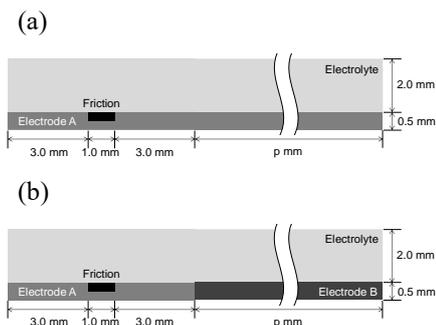


Fig. 1 Schematic illustration of numerical 2D simulation model for tribocorrosion. (a) Single metal model. (b) Galvanic coupling metals model<sup>3)</sup>.

溶液に1日浸漬した。ピン試料に1 kgの荷重を負荷し、ディスク試料を回転半径15 mm、回転角 $60^\circ$ の範囲を15 mm/sで回転往復運動をさせた。電気化学測定は $37^\circ\text{C}$ の $\alpha$ -MEM溶液を試験溶液とし、参照電極をAg/AgCl (3.33 M KCl)、対極を白金とする3電極セルを用いて行った。数値シミュレーションの電位範囲を決定するため、動電位分極試験に先立ち、摩耗開始からの電位変化を測定した。摩耗開始前の電位、すなわち静止状態のCoCr合金およびTiの電位はそれぞれ $-0.086\text{ V}$ および $-0.013\text{ V}$ 付近であった。本研究では摩耗中の電位変化がわずかとなった摩耗開始後500 s以降を定常状態として取り扱った。CoCr合金およびTiの定常状態での電位はそれぞれ $-0.35\text{ V}$ および $-0.22\text{ V}$ 付近であった。摩耗開始から1時間以上経過した後に動電位分極試験を開始した。定常状態での電位からアノード分極試験では $+1\text{ V}$ 、カソード分極試験では $-1\text{ V}$ の範囲まで掃引速度 $1\text{ mV/s}$ で動電位分極を行い、摩耗状態での分極曲線を得た。また、摩擦摩耗試験機を動作させずに、静止状態の分極曲線も得た。アノード分極曲線では、摩耗状態の電流密度は静止状態の値よりも大きかった。一方、カソード分極曲線では摩耗の有無による電流の差異はほとんど認められなかった。電気化学現象のモデル化のためには、検討する電極上でのアノード、カソード両反応の電位に対する関数が必要である。すなわち、本課題ではCoCr合金、Tiそれぞれの摩耗有り、無しでのアノード、カソード両分極特性を数値化しなければならない。しかし、実験で得た分極曲線では、特に腐食電位付近で、アノード、カソード両反応が重畳しているため、各分極曲線からカソード電流とアノード電流を分離する必要があるため、分極曲線を分離して、アノード、カソード両反応速度の電位依存性を得た。

#### 4. 研究成果

##### (1) 単一金属モデルの数値計算

CoCr合金およびTiを電解質溶液中に浸漬し、一部に摩耗を加えている状態での電流密度分布と電位分布の計算結果をFig. 2に示す。解析モデルはFig. 1(a)に示したCoCr合金およびTiの単一金属モデルでの $p = 0\text{ mm}$ の場合で、摩耗部では摩耗状態のアノード反応とカソード反応が、非摩耗部では非摩耗状態のアノード反応とカソード反応が生じるとして計算した。金属種によらず、電解質溶液中の電流密度は摩耗部付近で大きく、特に摩耗部と非摩耗部との境界で最大値を示した。またその値はTi(Tribo.)よりもCoCr(Tribo.)の方が大きかった。電解質溶液中の電位は、摩耗部直上で最も卑な値を示し、Ti(Tribo.)よりもCoCr(Tribo.)の方が卑な値で分布していた。CoCr(Tribo.)とTi(Tribo.)を浸漬した電解質溶液中の電位はそれぞれ $-0.33\text{ V}$ および $-0.24\text{ V}$ 付近に分布しており、CoCr合金とTiの摩耗中の定常状態の電位の実験値である $-0.35\text{ V}$ 、 $-0.22\text{ V}$ とほぼ一致しているため、今回の数値シミュレーションは妥当と考えられる。

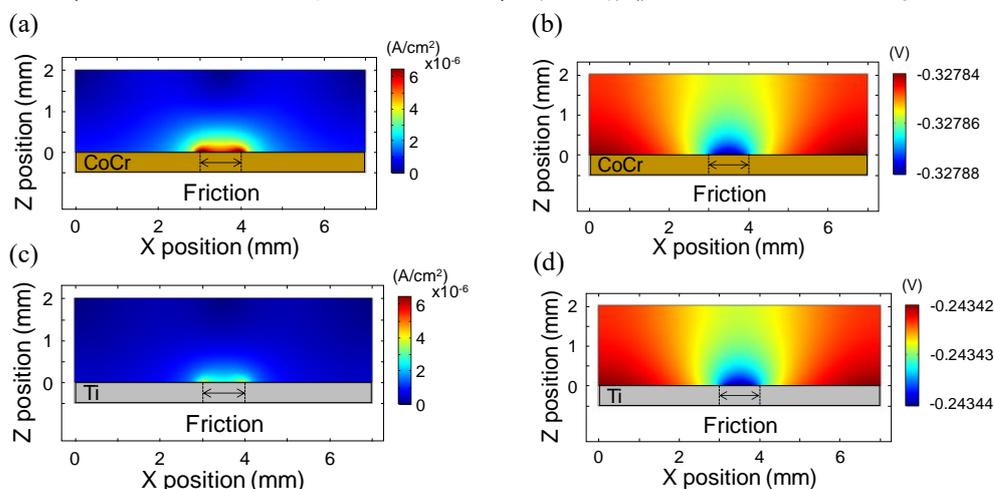


Fig. 2 Distribution of current density ((a) and (c)) and potential ((b) and (d)) of electrolyte on CoCr alloy or pure Ti with friction. (a) and (b) are CoCr(Tribo.) model, (c) and (d) are Ti(Tribo.) model<sup>3)</sup>.

##### (2) 異種金属が接触した電極モデルの数値計算

Fig. 1(b)に示したCoCr合金とTiの異種金属接触モデルの計算を行った。電極A、Bの長さは等しく、 $p = 7\text{ mm}$ 、電極反応は、単一モデルで述べた電極反応と同様とした。CoCr(Tribo.)-TiとTi(Tribo.)-CoCrの電解質溶液中の電流密度分布の計算結果をそれぞれFig. 3(a)および(c)に示す。なお、比較のため、Fig. 1(a)の単一金属モデル( $p = 7\text{ mm}$ )でのCoCr(Tribo.)とTi(Tribo.)の計算結果をFig. 3(b)、(d)に示す。Fig. 3(a)および(c)に示した異種金属接触の状態では摩耗部中央の電流密度はCoCr(Tribo.)-Tiで $7.6\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ 、Ti(Tribo.)-CoCrで $3.0\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であり、摩耗部がTiよりもCoCrの方が摩耗部付近の電流密度は大きかった。さらに、Fig. 3(a)および(b)に示す摩耗部がCoCr合金の場合に限れば、摩耗部中央の電流密度は単一金属であるCoCr(Tribo.)は $7.0\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であり、異種金属接触の状態であるCoCr(Tribo.)-Tiの方がわずかに電流密度は大きくなった。一方、Fig. 3(c)および(d)に示した摩耗部がTiの場合では、単一金属の電流密度はTi(Tribo.)で $3.3\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であり、異種金属接触状態である

Ti(Tribo.)-CoCr よりも大きくなった。

次に、非摩擦部の面積変化が摩擦腐食挙動に及ぼす影響を検討するため、Fig. 1(a)の単一金属モデルとFig. 1(b)の異種金属接触モデルにおいて、摩擦部を含む部分の長さ、7 mm、に対する摩擦部を含まない部分の長さ、 $p$  mm、を0 ~ 140 mmまで変化させたときの長さの比率、すなわち面積比率、 $p / 7$ 、に対する摩擦部中央の電流密度および電位の変化をFig. 4(a)および(b)にそれぞれ示す。同じ面積比率で比較すると、電流密度はCoCr(Tribo.)-Tiで最も大きく、次いでCoCr(Tribo.)、Ti(Tribo.)、Ti(Tribo.)-CoCrの順であり、摩擦部の金属種に関わらず、摩擦部を含まない部分がCoCr合金よりもTiの方が摩擦部の電流密度は大きかった。静止状態のTiの腐食電位はCoCr合金よりも貴であるため、摩擦部を含まない部分がCoCr合金よりもTiのときの方が摩擦部の電位は高くなる(Fig. 4(b))。従って、電位が高いほどアノード反応は促進されるため、摩擦部を含まない部分がCoCr合金よりもTiの方が摩擦部での電流密度は大きくなったと考えられる。さらに、いずれの場合においても、面積比率、 $p / 7$ 、の増加にともない電流密度は増加した。面積比率が1から20に変化した場合、摩擦部がTiであるTi(Tribo.)およびTi(Tribo.)-CoCrでは電流密度はそれぞれ1.5倍および1.3倍に増加したのに対し、摩擦部がCoCr合金であるCoCr(Tribo.)-TiおよびCoCr(Tribo.)では電流密度はそれぞれ2.5倍および2倍に増加し、特に、摩擦部がCoCr合金の場合、Tiの場合と比較して、面積比率の増加にともなう電流密度の増加率が大きかった。摩擦状態では、TiよりもCoCr合金において反応速度が大きいためと考えられる。すなわち、摩擦部と非摩擦部での各金属のアノード反応促進効果が組み合わさった結果、CoCr(Tribo.)-Tiでは面積比率の増加にともなう電流密度の増加率が著しかった。以上より、接触する金属種やカソード反応を生じる面積変化は摩擦腐食挙動に影響を及ぼし、特にCoCr合金が摩擦し、かつ広い面積のTiと接触している場合に摩擦腐食が促進されることが明らかとなった。

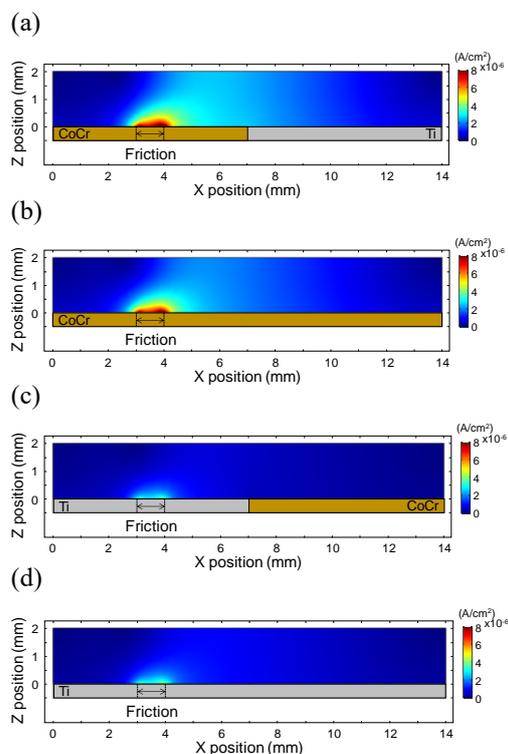


Fig. 3 Distribution of current density of electrolyte on various electrodes. (a) CoCr(Tribo.)-Ti model, (b) CoCr(Tribo.) model, (c) Ti(Tribo.)-CoCr model and (d) Ti(Tribo.) model<sup>3)</sup>.

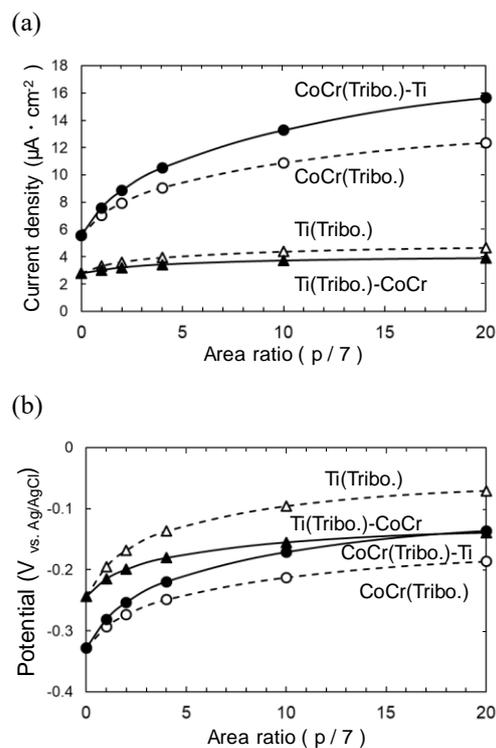


Fig. 4 Relationship between area ratio and (a) anodic current density and (b) potential at the center of friction area<sup>3)</sup>.

### 参考文献

- 1) Y.C. Tang, S. Katsuma, S. Fujimoto, S. Hiromoto, Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures, *Acta Biomaterialia*, 2, 2006, 709-715.
- 2) K. Doi, S. Miyabe, S. Fujimoto, Dissolution and repassivation with passivity breakdown of various metallic biomaterials in bio-mechano-chemical environment, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 64, 2015, 981-988.
- 3) S. Miyabe, N. Fujii, S. Fujimoto, Numerical Simulation of Tribocorrosion of CoCr Alloy and Ti with Galvanic Coupling in Simulated Body Fluid, *Materials Transactions*, 62, 2021, 1489-1494.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 S. Miyabe, N. Fujii, S. Fujimoto	4. 巻 62
2. 論文標題 Numerical Simulation of Tribocorrosion of CoCr Alloy and Ti with Galvanic Coupling in Simulated Body Fluid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 1489-1494
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-Z2021007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 宮部さやか、藤井規史、藤本慎司	4. 巻 69
2. 論文標題 模擬生体溶液中で異種金属が接触したCoCr合金およびTiの摩耗腐食の数値シミュレーション	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料	6. 最初と最後の頁 769-774
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2472/jsms.69.769	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計25件（うち招待講演 0件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 S. Miyabe, N. Fujii, S. Fujimoto
2. 発表標題 Numerical Simulation of Tribocorrosion of Titanium with Galvanic Couple in Simulated Body Fluid
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Fujimoto, T. Kurokawa, H. Tsuchiya, S. Miyabe
2. 発表標題 Characterization of Cathodic Properties of Anodized Titanium By a Fast Current-Controlled Polarization
3. 学会等名 PRiME 2020（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Sasaki, S. Miyabe, S. Fujimoto
2. 発表標題 Effects of Pulse Current on Proliferation Behavior and Activity of Osteoblast-like Cells on Pure Titanium
3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮部さやか、藤井規史、藤本慎司
2. 発表標題 模擬生体溶液中で異種金属が接触したCoCr合金の摩耗腐食の数値シミュレーション
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会(第167回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木勇祐、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 純チタン上で培養したマウス骨芽細胞様細胞への酸素還元反応の影響
3. 学会等名 日本金属学会2021年春期講演大会(第168回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮部さやか、松吉慶悟、藤本慎司
2. 発表標題 PBS溶液中での SUS316Lステンレス鋼 の摩耗腐食挙動にカソード面積が及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年春期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井規史、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 模擬生体環境における純TiおよびCoCrMo合金の摩耗腐食挙動数値シミュレーション
3. 学会等名 第66回材料と環境討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松吉慶悟、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 生体分子およびカソード面積がSUS316Lステンレス鋼の摩耗腐食挙動に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井規史、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 模擬生体環境における純Ti摩耗腐食挙動の数値シミュレーション
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松吉慶悟、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 模擬生体環境において電気化学的条件がSUS316Lステンレス鋼の摩耗腐食損傷に及ぼす影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年春期講演大会(第164回)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松吉慶悟、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 SUS316Lステンレス鋼の摩耗腐食損傷に及ぼす電気化学反応の影響
3. 学会等名 第65回材料と環境討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮部さやか、計田大稀、藤本慎司
2. 発表標題 細胞培養をともなう模擬生体環境におけるSUS316Lステンレス鋼上での酸素還元過程の検討
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会(第163回)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松吉慶悟、宮部さやか、藤本慎司
2. 発表標題 模擬生体環境でのSUS316Lの摩耗腐食に及ぼす電気化学反応の影響
3. 学会等名 日本バイオマテリアル学会関西ブロック 第13回関西若手研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------