

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12602

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709064

研究課題名(和文)塩化物環境におけるジルコニウムの腐食機構の解明

研究課題名(英文)Elucidation of a mechanism of corrosion on zirconium in chloride-containing environment

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・准教授

研究者番号：60447498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,100,000円

研究成果の概要(和文)：新規医療用金属材料としての応用が進むジルコニウムについて、これまで不明であった、塩化物イオン環境中の局部腐食の発生機構を明らかにすることを目的とした。微小領域に限定した特殊な電気化学測定を行い、腐食の起点となる因子を分析した結果、精錬時に導入されるごく微量の不純物により、低確率で表面に露出する欠陥が、ジルコニウム局部腐食を誘発し、耐食性を損ねていることを明らかにし、ジルコニウムは本来、チタンと同等の優れた耐局部腐食性を潜在的に有していることを解明した。これらの結果を基に、耐食性改善を実現する表面処理法に成功し、医療用にとどまらず、一般工業用へのジルコニウムの用途拡大につながる成果を得た。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to elucidate a mechanism of localized corrosion on zirconium (Zr) in chloride-containing environment. The experiments were performed by using special electrochemical measurement system that enables to measure the corrosion behavior within the micrometer-scale area. As a result, it was found that the pitting corrosion was initiated on the inclusions derived from the impurity elements in Zr substrate. However, the concentration of the impurities were extremely small so that the inclusion size were tiny and they were rarely exposed to the surface. In other words, Zr has potentially excellent corrosion resistance even in chloride-containing environments. The surface modification technique which can improve the localized corrosion resistance of Zr was developed based on the above findings. It must be a great achievement to enhance the usage of Zr not only in medical field but also general industrial one.

研究分野：腐食工学、生体材料学

キーワード：ジルコニウム 腐食 生体材料 耐食性 孔食

1. 研究開始当初の背景

現在、整形外科および歯科用の金属材料には工業用純チタン(Ti)や Ti 合金が主に用いられている。これは Ti が比強度・耐食性に優れ、生体に対する毒性も低く、また骨と容易に癒合する特性から、高い硬組織適合性を示すためである。純 Ti の強度を向上させた代表的な生体用 Ti 合金として Ti-6Al-4V や Ti-6Al-7Nb が挙げられるが、近年では、骨折部内固定材として使用する際の骨吸収問題を軽減・抑制するため、低弾性化を実現とした新たな β 型 Ti 合金が提案されるなど、医療用途や埋入部位の環境に応じて最適な特性を発揮する新たな合金の開発が強く求められている。ジルコニウム(Zr)は Ti と同族の元素であり、Ti と類似した性質を示す一方、低磁性や表面処理による硬化等、有益な特性を示すため、Zr を成分元素として含む合金や、Zr を主成分とする新たな合金開発が積極的に行われるようになってきた。実際に、2008年2月に厚生労働省の認可を受け、日本国内において Zr 合金製の人工膝関節の市販が開始され、現在では人工股関節へと用途が拡大している。

Zr の工業的用途の歴史は比較的長く、主に原子炉構造材や燃料の被覆材として使用されてきた。これは特異的な中性子透過性をもつことに加え、高温環境における酸やアルカリに対しても不動態皮膜が安定であり、優れた耐久性を示すためである。一方、金属の腐食挙動は曝される環境により大きく異なるため、耐食性を正當に評価するには使用環境を適切に再現しなければならない。実際、ジルコニウムが非常に高い耐食性を示すとする報告は、原子炉材料としての利用を前提した塩化物を排除した高温・強酸性環境のものがほとんどであり、これは塩化物を必然的に含有する生体内での環境とは全く異なっている。

研究代表者はかつてより Zr の生体材料への応用について着目し、これまでに擬似体液中における純 Zr および Zr 合金の腐食挙動についての評価を行ってきた。その結果、表面の保護性酸化皮膜を通じたイオンの溶出は、Ti と比較して圧倒的に優れるものの、塩化物イオンが存在する環境下ではステンレス鋼と同様、局部腐食を起こす可能性がある、すなわち塩化物イオン感受性を持つことを示した。

Zr の塩化物による腐食は、原子炉材料としての Zr 合金においても経験的に知られていたが、軽水炉に注入される水の純度を高めることで対策されてきたため、塩化物イオンが存在する環境における腐食については、ほとんど知見が蓄積されていない。一方、Zr を生体材料として応用する場合、体内には多量の塩化物イオンが存在しており、これを除去することは事実上不可能である。したがって、今後の Zr の生体材料への応用の拡大を考えると、塩化物イオン感受性に影響する因子を特定し、局部腐食発生のメカニズムを解明す

ることは、急務である。

研究代表者はこれまでにさまざまな組成の Zr 二元合金を作製し、擬似体液中における耐食性の変化を評価し結果、特定の元素および濃度の組み合わせにおいて、局部腐食の発生が大幅に促進または抑制されることを発見した。しかしながら、この根底となるメカニズムを解明するには至らなかった。これは、従来の耐食性評価法では、試料表面上に無数に潜在する不動態皮膜の欠陥部を事前に予測することが困難であるためである。この場合、局部腐食の発生の有無は確率的となり、複数回の繰り返し測定により統計的に危険度を示すことしかできない。したがって、Zr 上の欠陥と局部腐食発生の関係を明確にし、このメカニズムを解明するためには、単一の欠陥部のみを含む微小領域に限定した測定装置を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究の範囲では、主に次の3点を重点的な達成目標とした。

(A)測定領域を Zr 表面の単一の欠陥部にまで限定し、腐食因子を極限まで抽出・単純化した条件で腐食評価を行うことを可能とする、新たな測定システムを構築すること

(B)構築した測定システムを用いた耐食性評価の結果から、塩化物イオン環境下における Zr の局部腐食発生に決定的な欠陥因子を明らかにすること

(C)局部腐食発生への影響をもつ欠陥因子の特定することで、耐食性を大幅に改善する、もしくは耐食性の低下を抑制するための方法を模索すること

3. 研究の方法

(1)試料作製

本研究では、不純物元素として 0.05 から 0.08%の Fe+Cr、1.6%以下の Hf を含有している市販の純 Zr 板材 (99.2-99.5%, ニラコ) を用いた。これを受け入れまま材 (As received) とし、Zr 基二元系合金の原材料にも使用した。Zr との合金元素には、純 Sr (99.9%, ニラコ)、純 Fe (99.99%, ニラコ)、純 Hf (99.9%, ニラコ) を使用した。二元系合金の組成が、Zr-0.5wt%Fe、Zr-0.5 wt%Sn、Zr-0.5 wt%Hf となるように秤量後、非消耗電極型高真空アルゴンアーク溶解炉 (大亜真空技研) を用いてボタン状のインゴットを溶製した。蛍光 X 線分析装置 (XGT-1000 WR, 堀場製作所) を用いて溶製した各インゴットの任意の箇所を 3 点以上測定し、目標組成となっていること、および偏析がないことを確認した。その後、溶製したボタンインゴットをアルゴンアーク遠心铸造機 (MSE-50TMD-Z, 吉田キャスト工業) を用いて、60 mm x 10 mm x 2 mm の板材に铸造した。

(2)熱処理

酸化を防ぐために石英ガラス管に真空封

入し、Zrの変態点である1136 Kよりも高い1173 Kで3.6 ks保持した後、氷水中で急冷することで溶体化処理(STQ; Solution treatment and quenching)材を作製した。また、熱処理による不純物元素の析出と粗大化を促進する目的で、STQ材に対し変態点よりも低い1073 Kで3.6 ks保持後、炉冷した焼鈍(STA; Solution treatment and annealing)材を作製した。

(3) 試料の切削および研磨

作製した各試料を幅10 mm程度に切断後、試験対象面をSiC耐水研磨紙で#800まで研磨機を用いて湿式研磨した。微小領域による測定を行う試料においては、組織観察を容易にするため粒径9 μm、3 μmのダイヤモンド懸濁液および粒径0.04 μmのコロイダルシリカ懸濁液の順にバフ研磨を用い、表面を鏡面に仕上げた。研磨後、各試料をアセトン中2回、エタノール中で1回、それぞれ600sの超音波洗浄を行った。試料表面の不働態皮膜を安定化させるために、試料を超純水中で24時間浸漬した。また、介在物をさらに明確に観察するため、一部の試料にはグロー放電発光表面分析装置(GD-Profilier2, 堀場製作所)を用いたドライエッチング処理を行った。介在物などの欠陥を含まない比較試料として、鏡面研磨後の試料表面に、高純度Zrターゲット(99.9%, フルウチ化学)を用いてスパッタ蒸着を行ったものも準備した。

(4) 試料の組織観察および介在物の組成分析

各試料の金属組織と介在物の観察、および組成分析のため走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型X線分析装置(S-3400NX, 日立ハイテク)およびレーザー顕微鏡(LEXT OLS4000, オリオンパス)を用いた。

(5) 耐食性評価

耐食性の評価として動電位アノード分極試験を行った。試験により得られた分極曲線から孔食電位(E_{pit})を決定した。対極にはPt板、参照電極には飽和カロメル電極(SCE; Saturated calomel electrode)および銀-塩化銀電極(Ag/AgCl)を用い、溶液には擬似体液として0.9mass% NaCl水溶液を使用した。試験温度は、通常領域測定においては310 Kとした。一方、微小領域では使用する装置の特性上、チャンバー内での試験が不可能であったため、一部の測定は室温(298 K)にて実施した。試験領域の面積は、微小領域(Micro)測定で数十μm四方、通常領域(Standard)測定は0.35 cm²、広域(Macro)測定では15.2 cm²とした。

4. 研究成果

(1) 不純物元素を導入したZr基二元系合金の微小領域における耐食性

不純物元素がZrの耐食性に及ぼす影響を検討するため、純Zrに意図的に不純物元素を導入した試料を作製した。各試料のアノード

分極試験結果(Micro)を図1に示す。純Zrにおいては、繰り返し測定を行っても、 E_{pit} は約2.1 V_{SCE}(以後V)で安定していた。Zr-0.5 Fe合金、Zr-0.5 Hf合金においても E_{pit} は約2.1 Vであった。この結果から、FeやHfはZrの耐食性を極端に低下させる因子とはならないことが示唆された。一方、Zr-0.5 Sn合金では E_{pit} は2.1 Vを下回る場合が複数回確認された。また、 E_{pit} が2.1 Vであった試料においても、約1.7 Vの電位で一時的な電流密度の上昇が起こっていた。これは、一時的な局部腐食が生じたものの、安定成長段階に移行せず、不働態皮膜が再形成していたことを表している。このような準安定孔食の発生と再不働態化は、安定成長に至る孔食発生の前兆であることが知られており、Zr-0.5Hfにおいても1.2-1.7Vで同様の挙動を示していることがわかる。なお、純Zrの一部の分極曲線において不安定な電流密度の増減が記録されているが、これは準安定孔食の発生と再不働態化を示す、典型的な鋭い電流増加と緩やかな回復のような応答ではなく、周期的かつ規則的なものであることから、外来ノイズを反映した装置の問題であり、腐食反応とは無関係の現象と考えられる。

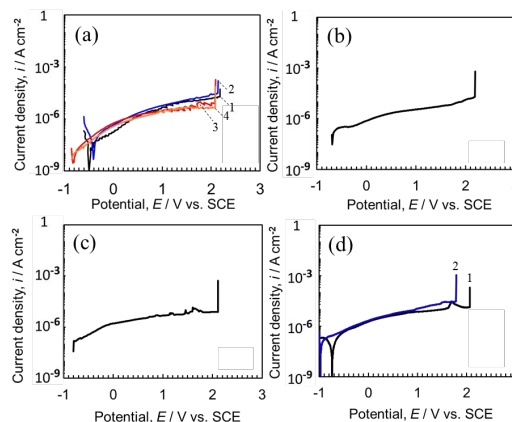


図1 純Zrと不純物を添加したZr合金の微小領域におけるアノード分極試験結果

((a) 純Zr (As received), (b) Zr-0.5Fe合金(STA), (c) Zr-0.5Hf合金(STA), (d) Zr-0.5Sn合金(STA))

(2) 純Zrスパッタ蒸着材の微小領域における耐食性

Zr本来の耐食性を検討するために、純Zrの表面に高純度のZrをスパッタ蒸着し、介在物や結晶粒界をほとんど含まない試料を作製し、耐食性を検討した。As received材では最大で20 μm程度の大きさの異なる介在物が表面に多数露出しているのに対し、Zrをスパッタ蒸着した試料表面にはほとんど欠陥が観察されなかった。Zrスパッタ蒸着を施した試料に対してアノード分極試験(Micro)を行った結果を図2に示す。As received材の結果とは異なり、Zrスパッタ蒸着を行った試料では、2.1 Vを超えても孔食が起こらず、少なく

とも上限電位に設定した 3.0 V においても安定な不動態域を示した。このような挙動は、塩化物イオンに対する感受性をほとんど示さない Ti と同様であった。なお、約 0.2V SCE にみられる電流密度の不連続点、および 1.9V にみられる電流密度の細かな増減は、測定時の電流レンジ切り替えに伴い生じたことから、これは装置の問題であり腐食反応とは無関係の現象である。

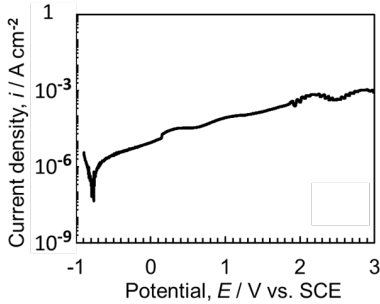


図2 Zr をスパッタ蒸着した Zr 試料の微小領域アノード分極試験結果

(3) 純 Zr 表面に露出した介在物の組成分析と微小領域における耐食性

耐食性評価を行う前に、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置(SEM-EDS)によって測定領域に露出した介在物の組成を決定することで、孔食の起点となる介在物を特定することを試みた。純 Zr の As received 材のレーザー顕微鏡による観察結果を図 3 に、図 3 の赤丸で囲まれた複数の介在物の位置で組成分析を行った結果を Cr、Fe、Sn、Hf 濃度についてまとめたものを図 4 に示す。本研究による顕微鏡観察では、サブミクロンから約 2 μ m の大きさをもつ 36 個の介在物が確認された。ほとんどの介在物には Fe が含まれており、合金全体の平均値と比較すると、最大で 27.6% と高い濃度であった。Fe 以外では Cr、Hf、Sn の順に濃度が高く、それぞれ最大で 8.9%、3.0%、0.6% であった。また Fe 濃度の高い介在物は同様に Cr 濃度も高くなる傾向にあることがわかった。Hf と Sn 濃度の高い介在物は、Fe や Cr 濃度の高い介在物とは別であり、明確な相関はみられなかった。これらの結果から、顕微鏡観察では同じ介在物と思われるものであっても、その組成はそれぞれ大きく異なることが示された。

この試料を用いてアノード分極試験 (Micro) を行った結果および試験後の試料表面をレーザー顕微鏡によって観察した結果を図 5 に示す。図 1(a) の結果と同様に、2.1V で孔食が発生した。孔食発生を示す急激な電流増加を確認後、ただちに電圧印加を停止した。測定前にはみられなかった凹状の孔が新たに生じており、この部分が孔食発生位置であることが確認された。この位置は事前の組成分析において No.10 の介在物が存在していた場所と一致していた。図 4 より、この介在物は Sn 濃度が最も高いものであることが明

らかとなった。

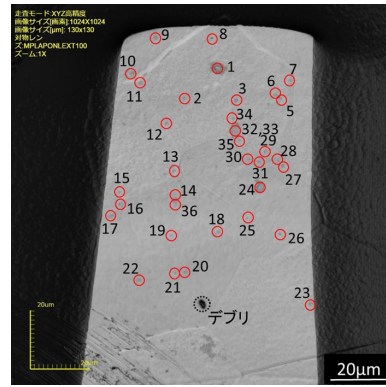


図 3 絶縁樹脂で周囲を被覆し、測定位置を制限した純 Zr (As received) 表面のレーザー顕微鏡像と各組成分析位置

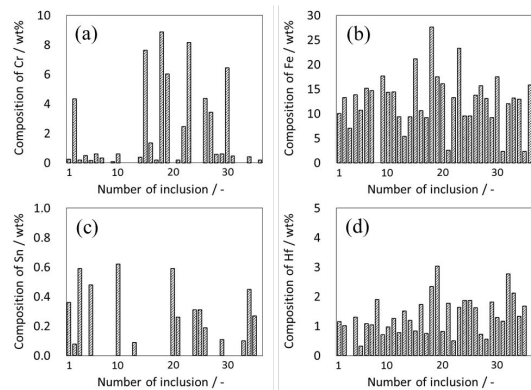


図 4 純 Zr (As received) 表面に露出した複数の介在物のエネルギー分散型 X 線分析法による組成分析結果 (a)Cr, (b)Fe, (c)Sn, (d)Hf

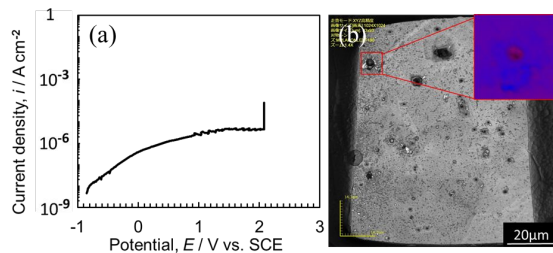


図 5 (a) 純 Zr (As received) の微小領域アノード分極試験結果, (b) 試験後の試料表面のレーザー顕微鏡像

(4) 熱処理と測定面積が純 Zr の耐食性に及ぼす影響

Zr 中に存在する欠陥因子の分布、および熱処理による金属組織や介在物の析出が耐食性に及ぼす影響を検討した。図 6 には異なる熱処理条件および測定面積条件の組み合わせで実施したアノード分極試験の結果より、腐食電位、孔食電位をまとめたものである。図中の上向きの矢印は測定終了電位である 3.0V においても孔食を起さなかった試料が存在することを示しており、プロットの位置は実際にはこれより高い位置になること

を意味している。一般的な試験条件に用いられる測定面積により実施したアノード分極試験 (Standard) では、いずれも 1.0–1.3V の範囲でやばらつきのある E_{pit} を示した。一方、微小領域に限定したアノード分極試験 (Micro) においては、全体的に高い E_{pit} を示し、As received 材_Micro 試料では 2.1V のばらつきのない値を、STQ では 2.1V より高い値を、STA では 2.1V より低い値を示した。測定面積を拡大して実施したアノード分極試験 (Macro) では、同じ試料の Standard 条件よりも有意に低い E_{pit} を示し、最小値は 0.4V であった。

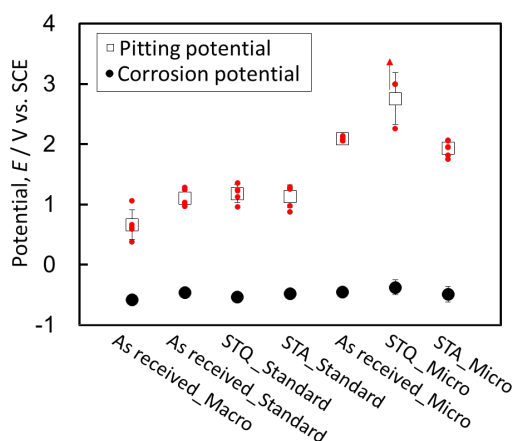


図 6 純 Zr における各熱処理条件、測定面積条件の孔食電位と腐食電位 (赤点: E_{pit} の実測値)

(5) 介在物の形状が純 Zr の耐食性に及ぼす影響

Zr と同じく、塩化物イオンに対する感受性を示し、局部腐食発生を起こすステンレス鋼では、起点となる MnS 系介在物の形状が耐食性に影響を及ぼす。Zr においても耐食性が介在物の形状に依存するか確認するため、圧延加工が施された純 Zr 板材の異なる面方向による耐食性評価を行った。図 7 に純 Zr 試料の圧延方向に対して平行な面 (ND; Normal direction) と 2 つの垂直な面 (TD; Traverse direction) (RD; Rolling direction) に対しアノード分極試験 (Standard) を行った結果を示す。 E_{pit} は ND 面、TD 面でそれぞれ 1.0–1.3VSCE、0.7–1.3V で平均値に差異は示さなかった一方、RD 面では E_{pit} が 0.6–0.8VSCE となり、他の面方向より有意に低い E_{pit} を示し、耐食性が低下していることがわかった。

(6) 研究成果の要点

Fe は Zr の精錬の過程で Cr と共に導入され、不純物元素の中でも最も高い濃度を示す。電子顕微鏡で観察された純 Zr 表面に多数露出した介在物は、そのほとんどが Fe を含むことがわかった。したがって、Fe は Zr 中の介在物形成に大きな役割をもつことが示唆される。一方、本研究で意図的に Fe と合金化し、純 Zr の規格値の 0.2% を上回る 0.5% の Fe

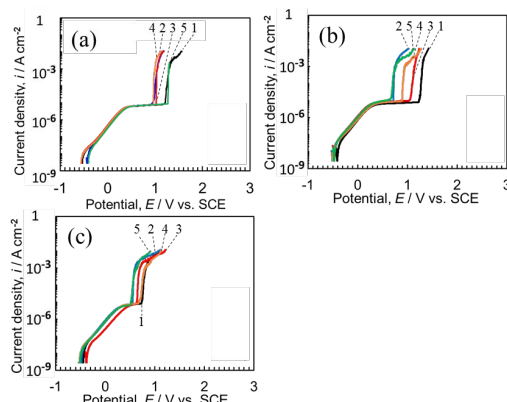


図 7 各面方向における純 Zr 試料の通常領域アノード分極試験の結果 (a) ND, (b) TD, (c) RD)

を含む試料においても、孔食発生に影響しないことがわかった。一方、Sn との合金化では、図 1(d) に示したとおり、 E_{pit} の低下を引き起こしており、この結果は、純 Zr において多数の介在物の中でも最も Sn 濃度の高いものが孔食発生の起点となっていた結果と一致している。これらのことから、Zr の塩化物イオンへの感受性を示す一因となっているのは精錬の過程で混入した微量の Sn であることが本研究により明らかとなった。介在物の組成や大きさにはばらつきがあり、主に Zr-Fe 系の金属間化合物として析出するため、Fe は介在物形成の発生を容易にすることで、間接的に Zr の耐食性を低下させる因子となっていると示唆される。STQ 処理により固溶体から急冷された試料において E_{pit} が上昇し、その後、STA 処理により介在物形成を促進した試料において E_{pit} が低下した結果 (図 7) も、この仮説を支持している。さらに、本研究では介在物のない試料をスパッタ蒸着により作製し、アノード分極試験を行った結果、少なくとも 3V まで孔食が発生せず、優れた耐食性を示した。したがって、Zr は本来、Ti と同様に優れた耐食性を有しているが、不純物元素が介在物を形成することで、塩化物イオンに対する感受性を有し、局部腐食を誘発していると考えられる。

一般的な耐食性評価は、1cm² 程度の試料面積で実施されている。本研究において Standard 条件として行ったアノード分極試験では、 E_{pit} は 1.0–1.3V であり、測定面積を数十 μm 四方に限定した Micro 条件より明らかに低い電位で孔食が起こった。この結果は、Micro 条件による試験で判明した、Sn 濃度の高い Zr-Fe 系複合介在物上での孔食発生よりも致命的な因子が Standard 条件の試料表面に露出していたことを意味している。面積をさらに拡大した 15.2 cm² の Macro 条件では、この傾向は顕著となり、本研究の E_{pit} の最低値である 0.4V を示した。このことから、Zr のアノード分極試験の結果が大きくばらつくのは、孔食発生の要因となっている致命的な欠陥が存在する一方で、測定対象となった試

料表面に露出する確率が非常に低いためであることが示唆される。孔食は金属表面のうち、もっとも脆弱な部分で発生するため、Zrの塩化物イオン環境下における耐食性を決定付けているのは、この存在確率の非常に低い、不明な欠陥因子であるといえる。

本研究では、この致命的な欠陥因子の同定には至らなかったが、加工方向の異なる面におけるアノード分極試験において、耐食性に差異が認められることを明らかにした。圧延方向に対して垂直な面において、0.6Vと低い電位において孔食発生が起りやすくなっていたことから、上述の致命的な欠陥因子は、ステンレス鋼における MnS 系介在物と同様に、圧延加工により変形すること、形状に対する依存性を有しており、材料表面に対し広く浅い形状より狭く深い形状である方が孔食発生を促進することを示している。

医療用金属材料への Zr の応用は既に進められており、塩化物イオン環境下である生体中での局部腐食発生リスクは極限まで抑える必要がある。本研究では、Zr の孔食発生メカニズムの機構において、非常に重要な知見を多数得ることができたが、完全な解明のためには研究の継続が必要である。スパッタ蒸着により介在物のない Zr 表面を形成することで、孔食発生を抑制できることが本研究により明らかとなったが、複雑な形状を有する医療デバイスへの応用においては、均一な蒸着膜の形成が困難であること、実用環境での摩擦等による密着性・耐久性の問題など解決すべき課題が残されている。Zr 製の医療デバイスの生体安全性を担保し、用途を拡大するためには、孔食の原因となる欠陥因子を完全に解明し、耐食性を改善するための有効な手法の確立が鍵となっている。

本研究においては、Zr 中のごく微量の介在物が孔食発生の起点となることを明らかにしたことを踏まえ、この不純物を除去する表面処理法を開発した。詳細な説明は割愛するが、この処理により、孔食に対して最も脆弱な面であった RD 面の E_{pit} は平均値で 0.7V から 1.1V と大きく上昇し、耐食性が改善されることを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

Akimoto T, Ueno T, Tsutsumi Y ほか(計 6 名, 3 番目). Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti-Zr binary alloys with range of compositions. J Biomed Mater Res B (in press). (査読有り, DOI: 10.1002/jbm.b.33811)

Takada R, Jinnno T, Tsutsumi Y ほか(計 6 名, 3 番目). Inhibitory effect of zirconium coating to bone bonding of titanium implants in rat femur. Mater Trans 58 (2017) 113-117. (査読有り, DOI: 10.2320/matertrans.M2016293)

堤 祐介. 医療用金属材料としてのジルコニウムの耐食性. 材料と環境 63 (2014) 360-364. (査読有り, DOI: 10.3323/jcorr.63.360)

〔学会発表〕(計 15 件)

Tsutsumi Y. Surface modification of biomedical metallic materials. iLIM-1, Oct 17, 2016, Osaka, Japan. (Invited talk).

Tsutsumi Y et al. Corrosion behaviors and metal ion release of metallic biomaterials in simulated body fluid. PRiME2016, Oct 2, 2016, Honolulu, Hawaii (USA).

堤 祐介. 医療用金属材料における耐食性の重要性とその評価に関する研究. 材料と環境 2017, 2016 年 5 月 25 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)(招待講演).

〔産業財産権〕

出願状況(計 2 件)

名称: 生体用合金及び医療用品

発明者: 埜 隆夫, 堤 祐介

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-175110

出願年月日: 2016 年 9 月 8 日

国内外の別: 国内

名称: 金属積層造形用ジルコニウム合金粉末、及びそれを使用したインプラントの製造方法

発明者: 埜 隆夫, 堤 祐介, 土居 壽, 野村直之 外 3 名

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-173531

出願年月日: 2016 年 9 月 6 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・准教授

研究者番号: 60447498

(2)研究協力者

原 信義 (HARA, Nobuyoshi)

武藤 泉 (MUTO, Izumi)

菅原 優 (SUGAWARA, Yu)

中野成之 (NAKANO, Shigeyuki)

塚田惇一 (TSUKADA, Junichi)