医療用金属材料としてのジルコニウムの耐食性

堤 祐介*

* 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所
医療基盤材料研究部門 金属生体材料学分野

Corrosion Resistance of Zr as Metallic Biomaterials

Yusuke Tsutsumi *

* Associate Professor, Tokyo Medical and Dental University

The corrosion behavior of Zr and Zr-based binary alloys (Zr-Ti, Zr-Nb, Zr-Ta, Zr-Pd, Zr-Pt, Zr-Cu, and Zr-Au) with various concentrations in simulated body fluids were investigated. Pure Zr showed pitting corrosion during the potentiodynamic anodic polarization measurement in Hanks' solution, however, the pitting potential of Zr was much higher than that of type 316L stainless steel. The pitting potential was widely changed by the composition of the alloy. In particular, Zr alloyed with larger amount of Ti, Nb, and Au showed higher pitting potential than pure Zr. Thus, these alloying elements can be considered as beneficial for improving corrosion resistance in physiological environment. On the other hand, Zr-Cu alloys showed low pitting potentials. Therefore, Zr alloys should be carefully designed when they will be used in chloride-containing environments.

Key words : zirconium, pitting corrosion, biomaterial, alloying, simulated body fluid

1. は じ め に

1.1 生体材料における金属の役割

高齢化社会, 高齢社会から超高齢社会へ突入した現代社会において, 医療における材料への期待は高まっており, 現場からの多くの要求に応えるために, さまざまな特性を有する新たな生体材料開発の研究が進められている。

生体材料は一般材料と同様に, 金属材料, 高分子材料, セラミック材料の3種類に分類され, それぞれの特性を生かして各医療デバイスに用いられている。なかでも金属材料は, 高強度と高延性のバランスによる優れた機械的性質を示すため, 使用中に荷重のかかる, 骨折部内固定材, 人工関節, 歯科材料などのデバイスに主に用いられている。体内埋入型のデバイスに限定すれば, 金属材料はその約8割を占めるほど, 現在医療において無くてはならない存在となっている。

1.2 医療用金属の種類とその耐食性

これまでに医療用に使用されてきた金属材料は, 貴金属合金, ステンレス鋼, コバルトクロム (Co-Cr) 合金, 純チタン (Ti) および Ti 合金が主となっている。いずれも熱力学的に安定な元素で構成されているか, もしくは安定な不働態を示すため, 耐食性は非常に高いと一般的に認識されている金属である。一方, 生体内で長期間使用されるこれらの金属材料にとって, 耐食性とは材料の寿命ではなく, 生体への悪影響が無いことを保証するための性質と捉えなければならない。腐食反応により体内に金属イオンが放出されると, たとえわずかであっても毒性やアレルギー性を示す場合がある。各金属イオン

のもつ毒性は大きく異なっているが, 周期表とある程度の相関が認められている。例えば, 第12族のカドミウム (Cd), 水銀 (Hg) などは強い毒性を示すが, 第4族のTi, ジルコニウム (Zr), 第14族のケイ素 (Si), スズ (Sn) などは毒性が低い傾向にある。また, 第5族のバナジウム (V), 第11族の銅 (Cu) ように, 原子量の小さい金属は毒性を示すが, ニオブ (Nb), タンタル (Ta), 金 (Au) のように, 同族内で原子量の大きい金属は細胞毒性を示さない場合もある¹⁾。

今後の医療用金属材料の開発にあたっては, 材料の耐食性が十分に高いことだけでなく, 材料を構成する元素自体の毒性が低いものであることが求められるため, 合金設計時において選択できる元素に大きな制約があることがわかる。

1.3 チタンとジルコニウム

前節で紹介した医療用金属材料の中でも, Tiは比重が4.5と小さく比強度に優れ, 標準電極電位が $-1.63\text{ V}_{\text{SHE}}$ と活性な金属であるにもかかわらず, 非常に安定な不働態皮膜を形成するためステンレス鋼以上の耐食性を示す。Tiは細胞毒性もほとんど示さず, 骨との親和性が高く, 長期間の体内埋入後に骨と癒合する特有の性質を示すことから, 歯科インプラントや人工関節といった, 骨と接触して用いられるデバイスに主に用いられてきた。しかし, 髄内釘や骨固定材のスクリューなど, 治癒後に体内から抜去するケースのあるデバイスにおいては, Ti合金と骨との親和性が仇となり, 抜去手術中に再骨折を起こす例が報告されている^{2), 3)}。このため, 抜去を前提とした場合には, 骨形成能に劣るステンレス鋼が使用されるが, ステンレス鋼はTiよりも耐食性に劣ることから, Tiと同等の機械的性質・耐食性を示す一方で, 仮骨を形成しない材料開発が求められている。

一方, 近年になって磁気共鳴撮像 (MRI) による診断が急速に普及してきたが, 印加磁場によって金属製デバ

* 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台2-3-10(2-3-10 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo, 101-0062 Japan)

イスが磁化され、MR 画像の欠損やゆがみ（アーチファクト）が生じ周囲組織の診断を妨げることが問題となっている。アーチファクトの大きさは材料の磁化率に依存するため、これを縮小するためには金属材料の磁化率を低減させる必要があり、MRI 対応の低磁化率材料の開発が求められている。

周期表で Ti と同じく第 4 族に属する Zr は、多くの物理的・化学的性質で Ti と類似した性質を示す。Zr は Ti と同様、熱力学的には活性な金属であるが、表面に不動態皮膜を形成するため耐食性に優れるだけでなく、人体に対してほとんど毒性を示さず、生体材料としても十分なポテンシャルを有している。Ti にみられる骨癒合の要因となっているのは、生体内中で自発的にリン酸カルシウムをその表面に形成することが知られているが、Zr ではこのリン酸カルシウム形成が起こらないため、骨癒合を抑制する効果が期待される⁴⁾。また、Zr の磁化率は Ti の 1/2、医療用に主に用いられるステンレス鋼 (SUS316L) の 1/30 と低い値を示す⁵⁾。これらのことから、Zr は上記の問題を解決できる新たな医療用金属材料として有望視されている。

1.4 生体材料としての Zr の耐食性

Zr はこれまでに化学プラントや原子炉材料として主に用いられてきた材料であり、酸やアルカリに対する耐食性が高い一方、塩化物に対する局部腐食感受性をもつため、塩化物に曝される環境においては局部腐食発生リスクをもつことが知られている。しかしながら、Zr の塩化物イオン環境中における耐食性についての詳細な報告はほとんどなく、知見が不足している。生体内環境には約 0.14 mol L^{-1} の塩化物イオンが必ず存在し、体液循環によってその濃度がほぼ一定に保たれているため、実用時における塩化物イオン溶液との接触は避けられず、また、防食のためにインヒビターを添加するといった、環境サイドをコントロールする防食技術の適用は不可能である。したがって、Zr の生体材料への応用にあたっては、生体内環境のように、塩化物イオンが存在する環境における耐食性を、詳細なレベルまで把握することが必要である。

また、Ti 製の医療用デバイスでは、純 Ti では強度が不足となる場合、Ti-6Al-4V 合金や Ti-6Al-7Nb 合金が用いられるが、Zr を医療用デバイスに応用するにあたっては、Ti と同様に、合金化して用いられることが想定される。Zr と同じく塩化物イオンに対する局部腐食感受性をもつステンレス鋼は、合金元素とその濃度の組み合わせにより、耐食性が著しく変化することが知られており、Zr においても同じであることが考えられる。

そこで本稿では、生体内環境を模擬した擬似体液中における純 Zr の基本的な耐食性に加え、いくつかの Zr 合金を作製し、耐食性がどのように変化するかを調査した結果を紹介する。

2. 耐食性評価法

本研究での Zr および Zr 合金に対する耐食性評価に用いる溶液として、擬似体液のひとつであり細胞外液の組成を模擬した Hanks 液（グルコース不含）を選定した。Hanks 液の組成を表 1 に示す。Hanks 液は塩化物イオンを含み、リン酸と炭酸による pH7.4 の緩衝液である。生体内環境での溶存酸素の濃度は大気開放条件のおよそ 1/5 から 1/20 程度と報告されている⁶⁾ことから、Hanks 液の pH を変化させずに溶存酸素濃度を大気開放条件の 1/5 とするため、 N_2 -4% O_2 -0.5% CO_2 混合ガスを用意し、試験前に十分な時間曝気を行った。試験温度は 310K とした。

試料の作製方法を次に示す。スポンジ Zr (99.6%) に対して Ti (99.5%), 白金 (Pt, 99.9%), パラジウム (Pd, 99.9%), Au (99.99%), Cu (99.9%), Nb (99.9%), および 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約 30g のインゴットを溶製した。均一に混合するため、炉内で溶解と反転を 10 回以上繰り返した。このインゴットを石英ガラス管に真空封入後、 β 変態点以上の温度から氷水中急冷を施した後、 β 変態点以下の温度まで再加熱し、炉冷を行った。熱処理後の試料を厚さ約 1 mm 間隔に切断し、その断面に耐水研磨紙および湿式パフで研磨を施した。0.04 μm の SiO_2 による研磨を最終条件とし、鏡面仕上げとした。

Zr 合金の耐食性の評価として、動電位アノード分極試験 (JIS T0302) を行った。対極に白金黒化処理を施した Pt 電極、参照極に飽和カロメル電極 (SCE) を用いた。作用極に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⁷⁾。試料の露出面積は 0.353 cm^2 (直径 0.670 cm) とした。各電極をポテンシostat に接続し、開回路で試験液に 10 min 浸漬した後の電位を腐食電位 (E_{corr}) とし、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、 E_{corr} より 20 mV 低い電位を初期電位、2 V または 3 V を上限電位として、+ 20 mV min^{-1} の定速度で電位走査を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 純 Zr の腐食挙動

Hanks 液中における純 Zr のアノード分極曲線を図 1 に示す。また、比較材として同条件で試験を行った純 Ti の結果を図中灰色線で示す。Ti は 2 V まで分極試験を行っても、一時的な電流の上昇がみられたものの、安定成長段階に至る孔食の発生は認められず、不動態を示す 1 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 程度の低い電流密度を維持したことから、塩化物に対する局部腐食感受性をほとんどもたないことがわかる。一方、純 Zr では約 1.1 V で不安定な電流の増減がみられ、その後 1.4 V で急激に電流が増加し、試料表

表 1 Hanks 液の成分 (mmol L^{-1})

Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
142	5.81	0.811	1.26	145	0.778	0.811	4.17

図1 Hanks 液中におけるチタンとジルコニウムの分極曲線

図2 1mass%乳酸に7d浸漬したチタンとジルコニウムのイオン溶出

面には濃い紫色の腐食生成物が観察された。試験後の試料表面には、局所的な腐食孔が複数存在していたことから、Zr 表面において孔食が起きていたことが確認された。したがって、純 Zr は塩化物に対する局部腐食感受性をもち、局部腐食発生リスクの面では Ti に劣ることがわかった。ただし、同一条件で分極試験を行った医療用金属材料のステンレス鋼 (SUS316L) や Ti-Ni 超弾性合金 (Ti-50.8at%Ni) の孔食電位 (E_{pit}) はそれぞれ 0.2 V、0.5 V 程度であったことから、1.1 ~ 1.5 V を示した純 Zr の耐局部腐食性はこれらの医療用金属材料と比較して十分に高いと言える。

動電位アノード分極試験では、局部腐食発生への抵抗、すなわち不働態皮膜の安定性に関する有益な情報は得られても、不働態が維持された状態におけるごくわずかな金属イオンの溶出の程度に関する判断が難しい。そこで、一定期間、腐食試験溶液中に単純浸漬を行った後に溶出金属イオン濃度を測定する試験 (JIS T0304) を行った。加速腐食試験液として、1mass% の乳酸 (pH2.3) を用い、310K の温度で純 Zr および純 Ti を 7 d 浸漬し、溶液中に放出された Zr、Ti イオンの濃度を ICP-AES により分析した結果を図 2 に示す。アノード分極試験の傾向とは異なり、純 Zr からのイオン溶出は純 Ti と比較して非常に少ないことがわかる。同じ溶液中でのアノード分極試験では、Ti と Zr のいずれも、少なくとも 2 V まで不働態を保持していたことから、図 2 の溶出量は不働態皮膜の保護性の違いを意味しており、Zr は Ti より優れることを示す結果であることがわかる。すなわち、Zr の不働態皮膜の保護性は非常に高く、生体中では金属イオン溶出がほとんど起こらないことを示唆している。

これらの結果から、Zr と Ti の耐食性は、ともに不働態化により担保されているが、その腐食挙動は異なっており、塩化物イオンに対する局部腐食感受性の面では Ti の方が、不働態皮膜の保護性による金属イオン溶出の面では Zr が優れ

ていることがわかる。生体材料としての純 Zr は、既存の医療用金属材料であるステンレス鋼や Ti 合金より高い E_{pit} を示し、金属イオン溶出も Ti よりはるかに少ないことから、生体安全性は十分に高いといえる。しかしながら、 E_{pit} は合金化により容易に変動することが予想されるため、次節ではその傾向について調べた結果を示す。

3.2 Zr 二元合金の腐食挙動

Zr と Ti、Nb、Ta、Pd、Pt、Cu、Au のいずれかの二元合金を用いて 3.1 節と同様にアノード分極試験を行い、

図3 Hanks 溶液中における Zr-X 二元合金の孔食電位

分極曲線から得られた E_{pit} の値をまとめたものを図3に示す。いずれも同じ条件で3回以上の繰り返し測定を行い、平均値と標準偏差をプロットしている。図中に記載した上向きの矢印は、実験の上限電位に設定した3Vまで不動態を保持し、孔食がみられなかった測定が少なくとも1回は含まれているデータを表しており、実際の E_{pit} の値はプロットより高い位置にあることを意味している。

純Ti, 純Nb, 純Ta(図中右端のプロット)では3Vの上限電位まで孔食が起らなかったため、Zrとこれらの元素との合金は、高い E_{pit} を示すことが予想されたが、実際には、合金元素の濃度の増加とともに、 E_{pit} は一度下降した後に上昇に転ずることがわかった。また、その度合いは元素により異なっており、Tiでは5mol%以上、Nbは10mol%以上で純Zrを上回る E_{pit} を示し、耐食性の向上に効果があることが認められたが、Taでは本実験の上限濃度である10mol%まではこのような効果は認められなかった。

貴金属であるPd, Pt, Auとの合金化では、少なくとも1mol%までの低濃度の範囲においては E_{pit} の上昇はみられなかったが、5mol%のPtでは純Zrよりも高い E_{pit} を示し、また、不動態保持電流密度も大幅に減少していたことから、条件によっては耐食性の向上に効果があることが示唆された。

Cuとの合金化では、Cu濃度の上昇とともに E_{pit} は下降する傾向を示した。とくに、10mol%以上のCu濃度で E_{pit} はいずれも0Vを下回っており、 E_{corr} とほとんど変わらない値となったため、不動態域が狭く、容易に腐食を生じるほど耐食性が低下することを示す結果となった。試験後の試料表面は銅の金属色で粗い凹凸形状を呈しており、全面にわたって脱合金化が進行していたことが示唆された。したがって、合金中のCuは、Zrの不動態化を阻害し、耐食性を大幅に悪化させることが示された。

以上のことから、Zrの耐食性は合金化により大幅に変化し、合金元素の種類やその濃度に大きな影響を受けることがわかる。本稿で紹介した結果は、いずれも均質化のための熱処理を施した試料についてのものであるが、実際には、これらの合金の耐食性は熱処理条件にも影響を受けることが、筆者のこれまでの研究で明らかになっている。例えば、铸造まま材の E_{pit} は、均質化熱処理材のそれと比較してZr-Tiの場合は低く⁸⁾、Zr-Ptの場合は高くなる⁹⁾傾向を示しており、単純に合金組成だけで耐食性が決定されるわけではないことを表している。すなわち、Zrの孔食発生は、金属組織や相構成、介在物や欠陥などの存在が複雑に関与した現象であることを意味している。

本研究では、これらの合金の孔食発生機構を明らかに

するまでには至っていないが、現在、Sn, Cr, Moなど他の元素との合金についてもデータの蓄積を行っているほか、微小領域における分極試験により、孔食発生の起点となる因子を解明すべく、研究を継続している。塩化物環境中におけるZrの腐食機構を究明することは、医療用だけでなく一般工業用としてZrの用途を拡大していくためにも、今後大きく期待されるものと考えている。

4. ま と め

新たな医療用金属材料として期待されるジルコニウム(Zr)およびその合金について、塩化物環境中における耐食性を評価した結果、以下の知見が得られた。

- 純Zrは塩化物に対する局部腐食感受性を示すが、その程度は医療用ステンレス鋼(316L)より小さく、医療用金属材料として十分な耐食性を有している。
- 純Zrの不動態皮膜の保護性は純Tiより高く、不動態皮膜を通じた金属イオンの溶出はほとんど起こらない。
- Zr合金の孔食電位は、合金元素の種類や濃度に影響を受け大きく変化するため、塩化物環境で用いるためのZr合金を設計するにあたっては、機械的性質だけではなく、耐食性について十分に考慮する必要がある。

謝辞

本研究にご協力いただいた芝浦工業大学 野田和彦教授、下条雅幸教授、高野陽如氏(現:京セラメディカル)、東北大学 原 信義教授、武藤 泉教授、菅原 優助教に感謝致します。また、本研究の一部は科研費若手(B)(21700486)、若手(A)(25709064)の助成を受けて推進されました。

参 考 文 献

1. A. Yamamoto, J. Biomed. Mater. Res., **39**, 331 (1998).
2. P.L. Sanderson, Injury, **23**, 29 (1992).
3. C. Robert, Clin. Orthop. Relat. Res., **388**, 218 (2001).
4. E. Kobayashi, M. Ando, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Yoneyama, M. Kobayashi and T. Hanawa, Mater. Trans., **48**, 301 (2007).
5. N. Nomura, Y. Tanaka, R. Kondo, H. Doi, Y. Tsutsumi and T. Hanawa, Mater. Trans., **50** 2466 (2009).
6. J. Black, "Biological performance of materials", 2nd Ed., p.400, Marcel Dekker (1992).
7. Y. Tanaka, E. Kobayashi, S. Hiromoto, K. Asami, H. Imai and T. Hanawa, J. Mater. Sci. Mater. Med., **18**, 797 (2007).
8. Y. Takano, Y. Tsutsumi, K. Noda, H. Doi and T. Hanawa, Proc. JSCE Materials and Environments 2007, p.383, JSCE (2007).
9. Y. Takano, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura, K. Noda and T. Hanawa, Proc. 55th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.177, JSCE (2008).

(2014年1月10日受理)

要 旨

擬似体液中における純 Zr と Zr 二元合金の腐食挙動を評価した。純 Zr の動電位アノード分極試験において孔食発生がみられたが、孔食電位は 316L ステンレス鋼より大幅に高い値であった。十分な濃度で Ti, Nb, Au と Zr を合金化した試料では、純 Zr より高い孔食電位を示したことから、これらの元素は耐食性の向上に寄与することがわかった。一方、Cu との合金化では孔食電位が大幅に低下したことから、耐食性の悪化につながる事が明らかになった。これらの結果から、純 Zr は十分な耐食性を有しているが、塩化物環境で使用する合金の設計時には、十分な注意を要することがわかった。

キーワード ジルコニウム, 孔食, 生体材料, 合金化, 擬似体液