

学位論文題名

Pd 基および Zr 基アモルファス合金の
疑似体液中における腐食挙動に関する研究

学位論文内容の要旨

高齢化社会を迎える今日、高齢者や障害を持つ人々の社会参加を助ける生体材料の需要量の増加が見込まれる。それに伴い、生体材料の非毒性や生体適合性、耐久性の向上が求められている。金属材料は、高分子およびセラミックス材料と比べて、強度、靱性、バネ弾性、導電性に優れる。そこで、整形外科、歯科、心臓血管外科等の広い医療分野で、人工関節、髄内釘、人工歯根等の荷重が加わる部材や、ペースメーカーのワイヤ等の導電性が求められる部材に用いられている。生体内には元々異物を埋め込む空間がないので、材料強度を増加して部材を小型化する必要がある。骨に固定する金属材料では、骨に適正な荷重を分担させるために、ヤング率を低下させる必要がある。また、生体内は、塩化物イオン等の無機イオンおよびアミノ酸やタンパク質等の有機分子が存在し、溶存酸素濃度が低く、炎症により pH が低下する等、金属には腐食性の環境である。そこで、金属材料の非毒性、耐久性を向上させるために、材料の耐食性の増加が必要である。

アモルファス合金は、類似組成の結晶性金属よりも強度が高く、ヤング率が低く、また、耐食性が高い。これらの特性は生体用金属材料に求められる性質を満たしている。そこで、アモルファス合金の生体材料への応用を目指した。Pd 基および Zr 基アモルファス合金は、アモルファス形成能が高く、耐食性および強度が高いため、生体材料に適していると考えられる。一方、生体材料では非毒性および生体適合性が最も重要な性質であり、これらは材料の腐食挙動および表面組成に依存する。

本論文では、Pd 基および Zr 基アモルファス合金の疑似体液中での腐食挙動および表面組成について検討した。そして、Pd 基および Zr 基アモルファス合金の生体材料としての可能性について考察した。

本論文は全 8 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、生体用金属材料の種類、必要条件および問題点、およびこれまで明らかにされているアモルファス合金の化学的および力学的性質について述べた。そして、本研究の背景と目的を明らかにした。

第 2 章は、第 3～7 章に共通の実験方法および試作合金について述べた。液体急冷法によるアモルファス合金作製手順、および X 線回折、X 線光電子分光法などによる試作合金の定性分析の結果をまとめた。また、試作合金の分極試験および表面分析での試験溶液や試験条件等についてまとめた。

第 3 章では、アモルファス $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{16}\text{Cu}_{6-x}\text{Cr}_x$ 合金を、脱気リン酸緩衝生理食塩水 (PBS(-)) 中でカソード・アノード分極した結果について述べた。また、急冷したままのアモルファス合金で現れた、アノード分極曲線上で負の電流を示すネガティブループの発現機構および要素について考察した。合金の構造をアモルファス化することおよび Cr 量を増加することで、本合金の耐食性が向上することを明らかに

した。ネガティブループの発現は、次の機構で進行することを提案した。水素発生電位より卑な電位では Pd-H が生成し、より貴な電位では Pd-H 解離で生成する水素の H⁺への酸化でアノード電流が流れる。H⁺は合金近傍の pH を低下させて水素発生電位を貴にし、H⁺還元反応が進行できるようにする可能性がある。水素がアノード酸化される電位では、Si と Cr 酸化物が急激に表面を覆い、さらに吸収水素が消費されてアノード反応が減衰すると、生成した H⁺のカソード反応が優勢になり、ネガティブループが発現する。したがって、ネガティブループの発現要素は、カソード反応の活性化エネルギーが低く、水素を吸収・放出し、酸化物を急激に生成する元素が存在する合金表面であると考えられる。

第4章では、アモルファス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金を、塩化物イオン、溶存酸素濃度、および pH が異なるリン酸緩衝液中でアノード分極した結果について述べた。また、既存の生体用金属材料である純 Ti および 316L ステンレス鋼との耐食性の比較を行った。Zr 基アモルファス合金の耐孔食性は pH の低下、リン酸イオンの吸着および表面 Ni の存在により低下するが、生体内と同濃度の溶存酸素によりリン酸イオンの吸着は抑制され、耐孔食性は向上することを明らかにした。さらに、低 pH かつ低溶存酸素濃度の溶液中でも自発的な孔食は起こらないこと、および Zr 基アモルファス合金は 316L ステンレス鋼よりも高く、純 Ti に匹敵する高い耐食性を示すことから、本合金は生体材料として十分高い耐食性を示すことを明らかにした。

第5章では、アモルファス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金と結晶性純 Zr のリボン状試料を、脱気した疑似体液である Hanks 液中で一定電位に保持し、試料を瞬時に折り割り、新生面を露出させてから不働態皮膜の再生が完了するまでに流れる電流を測定し、以下のことを明らかにした。アモルファス合金の新生面は原子構造が均質であるため、粒界や構造欠陥により構造が不均質な結晶性金属の新生面よりも溶解速度が小さい。一方、アモルファス合金では結晶性金属よりも皮膜の再生速度が小さい。これは皮膜の原料となる溶出金属イオン量が少ないためと考えられる。また、アモルファス合金では均質な下地を反映して均質な皮膜を生成するため、不働態皮膜の耐食性が高い。

第6章では、様々な元素 (M) を添加したアモルファス $Zr_{60}M_5Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金の、脱気した PBS(-)中における、浸漬表面の X 線光電子分光法による組成分析、およびアノード分極の結果について述べた。酸素親和性の高い M ほど酸化皮膜に取り込まれること、M の種類によって酸化皮膜中の Zr と Al の相対濃度比 ($[Zr]/[Zr+Al]$) が変化することを明らかにした。そして、 $[Zr]/[Zr+Al]$ の高い方が通常腐食に対する耐食性が高く、 $[Zr]/[Zr+Al]$ の低い方が耐孔食性の高い傾向にあることを明らかにした。

第7章では、生体環境に存在する無機イオンやアミノ酸およびタンパク質を含む溶液に浸漬したアモルファス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金および $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金表面の、X 線光電子分光法による組成分析の結果について述べた。オートクレーブ滅菌処理した合金表面では、Al および Cu が皮膜直下の下地に濃縮され、皮膜中での Zr と Al の相対濃度 ($[Al]/[Zr]$) は合金組成よりも高い。これを無機イオンのみを含む溶液に浸漬すると Cu および Ni が溶出し、アミノ酸およびタンパク質を含む細胞培養液に浸漬すると Zr が優先的に溶出することを明らかにした。また、同様の溶液中においてアモルファス $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 合金をカソード・アノード分極した結果について述べた。アミノ酸およびタンパク質が合金表面に吸着していると、カソード反応が抑制されること、合金の耐孔食性が向上することを明らかにした。溶液からの H⁺や塩化物イオン等の物質移動がタンパク質などの吸着層で阻害される可能性のあることを指摘した。

第8章は、本論文の総括である。第3～7章における結果より、生体環境においても、合金構造のアモルファス化は合金の耐食性の向上に有効であり、また、耐食

性の観点では、Pd 基および Zr 基アモルファス合金は生体材料として有望であることを結論した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 瀬 尾 眞 浩
副 査 教 授 成 田 敏 夫
副 査 教 授 高 橋 英 明
副 査 教 授 大 塚 俊 明
副 査 教 授 亘 理 文 夫 (大学院歯学研究科)

学 位 論 文 題 名

Pd 基および Zr 基アモルファス合金の 疑似体液中における腐食挙動に関する研究

高齢化社会を迎える今日、高齢者や障害を持つ人々の社会参加を助ける生体材料の需要量の増加が見込まれる。それに伴い、生体材料の非毒性や生体適合性、耐久性の向上が求められている。金属材料は、高分子およびセラミックス材料と比べて、強度、靱性、バネ弾性、導電性に優れており、人工関節、髄内釘、人工歯根等の荷重が加わる部材や、ペースメーカーのワイヤ等の導電性が求められる部材に用いられている。骨に固定する金属材料では、骨に適正な荷重を分担させるために、ヤング率を低下させる必要がある。また、生体内は、塩化物イオン等の無機イオンおよびアミノ酸やタンパク質等の有機分子が存在し、溶存酸素濃度が低く、炎症により pH が低下する等、金属には腐食性の環境である。アモルファス合金は、結晶性合金よりもヤング率が低く、強度と耐食性が高いため、生体用金属材料に求められる性質を満たしている。また、生体材料として最も重要な性質は非毒性および生体適合性あり、これらの性質は材料の腐食挙動および表面の化学組成に依存すると考えられる。ところで、Pd 基および Zr 基アモルファス合金はアモルファス形成能が高く、強度と耐食性が高いところから生体材料としての可能性を秘めている。

本論文は、Pd 基および Zr 基アモルファス合金の各種疑似体液中での腐食挙動を電気化学的および表面化学的に調べ、耐食性の観点から生体材料として使用する際の基礎的知見を得ることを目的としたものであり、全 8 章から構成されている。

第 1 章は序論であり、生体用金属材料の種類、必要条件、問題点、アモルファス合金の化学的および力学的性質について述べ、本研究の背景と目的を明らかにした。

第 2 章では、実験方法および試作合金について述べ、液体急冷法によるアモルファス合金作製手順、X 線回折および X 線光電子分光法などによる試作合金の定性分析結果、試作合金の分極試験、試験溶液や試験条件についてまとめた。

第 3 章では、アモルファス $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{16}\text{Cu}_{6-x}\text{Cr}_x$ 合金を、脱気リン酸緩衝生理食塩水中でカソードおよびアノード分極した結果について述べ、合金の構造をアモルファス化することおよび Cr 量を増加することで、本合金の耐食性が向上することを明らかにした。また、急冷したままのアモルファス合金に特徴的な、アノード方向の分極中にカソード電流が流れるネガティブループの発現機構について考察した。水素発生電位より卑な電位で合金に吸収された水素は、貴な電位で酸化されてアノード電流が流れるが、生成した H^+ は合金近傍の pH を低下させて水素発生

電位を貴にするとともに、表面に Si および Cr の酸化物が急激に生成し、再び水素発生によるカソード電流が流れることでネガティブループを説明した。

第4章では、アモルファス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金を、塩化物イオン、溶存酸素濃度、および pH が異なるリン酸緩衝液中でアノード分極し、耐孔食性と表面組成を調べた。Zr 基アモルファス合金の耐孔食性は pH の低下、リン酸イオンの吸着および表面 Ni の存在により低下するが、生体内と同濃度の溶存酸素によりリン酸イオンの吸着は抑制され、耐孔食性は向上することを示した。また、既存の生体用金属材料である純 Ti および 316L ステンレス鋼との耐食性の比較を行った。Zr 基アモルファス合金は、低 pH かつ低溶存酸素濃度の溶液中においても自発的な孔食は起こらないこと、および 316L ステンレス鋼よりも高く、純 Ti に匹敵する高い耐食性を示すことを見出した。

第5章では、アモルファス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金と結晶性純 Zr のリボン状試料を、脱気した Hanks 液中、定電位にアノード分極した状態で、試料を瞬時に折り割り、新生面を露出させてから再不働態化するまでに流れる電流の経時変化を調べた。アモルファス合金の新生面は結晶性金属の新生面よりも溶解速度と皮膜再生速度が小さく、再不働態化するまでに溶出する金属イオン量が少なくなる結果を得た。これは、粒界や構造欠陥により構造が不均質な結晶性金属に比べてアモルファス合金の原子構造が均質であるためであると結論した。

第6章では、様々な元素 (M) を添加したアモルファス $Zr_{60}M_5Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金の、脱気リン酸緩衝生理食塩水中における、アノード分極挙動を調べ、X 線光電子分光法による浸漬表面の組成分析を行った。酸素親和性の高い M ほど酸化皮膜に取り込まれること、M の種類によって酸化皮膜中の Zr と Al の相対濃度比 ($[Zr]/[Zr+Al]$) が変化することを見出した。さらに、 $[Zr]/[Zr+Al]$ の低い方が耐孔食性の高い傾向にあることを示した。

第7章では、アモルファス $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ 合金および $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ 合金を、生体環境に存在する無機イオンやアミノ酸およびタンパク質を含む溶液に浸漬し、X 線光電子分光法による表面の組成分析を行った。オートクレーブ滅菌処理した合金では、Al および Cu が皮膜直下の下地に濃縮し、皮膜中の Zr と Al の相対濃度 ($[Al]/[Zr]$) は合金バルクよりも高くなった。これを無機イオンのみを含む溶液に浸漬すると Cu および Ni が溶出するが、アミノ酸およびタンパク質を含む細胞培養液に浸漬すると Zr が優先的に溶出することを明らかにした。さらに、同様の溶液中におけるアモルファス $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ 合金のカソードおよびアノード分極挙動を調べた。溶液にアミノ酸およびタンパク質が含まれると、カソード反応が抑制されること、および合金の耐孔食性が向上することを見出した。このことから、溶液からの H^+ や塩化物イオン等の物質移動がタンパク質などの吸着層で阻害される可能性のあることを指摘した。

第8章は、本論文の総括である。生体環境においても、合金構造のアモルファス化は合金の耐食性の向上に有効であり、また、耐食性の観点から、Pd 基および Zr 基アモルファス合金は生体材料として有望であることを結論した。

これを要するに、著者は、リン酸緩衝生理食塩水、Hanks 液および細胞培養液などの各種疑似体液中における Pd 基および Zr 基アモルファス合金の耐食性と表面組成を調べ、耐食性の観点からこれらアモルファス合金は生体材料として使用可能であることを示しており、腐食防食工学および生体材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって、著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。