

生体材料から原子力材料まで



若 者

宮 部 さやか*

Corrosion Studies of Metallic Biomaterials and
Overpack Materials for Geological disposal

Key Words : Tribocorrosion, Numerical simulation, Cathodic reaction

はじめに

「原子力材料から生体材料まで、様々な金属材料を対象とした腐食研究をしています。」新4年生への研修室紹介において、筆者の所属する研究室の研究対象の幅広さを示す例として使用する文言である。着任した当初、筆者は生体用金属材料を主な研究対象としており、まさか自身が後に原子力材料（原子力材料とは言っても放射性廃棄物は扱わず、放射性廃棄物を地層処分する際にガラス固化体の周囲を覆う金属製容器が対象なのだが）までも研究対象として取り扱うとは思ってもいなかった。取り扱う材料およびその材料が使用される環境は様々であるが、いずれも表界面現象に注目し電気化学を軸とした研究を行っている。

今回、本コラムへの執筆の機会を頂いたので、現在取り組んでいる研究のうち、カソード反応に注目した生体用金属材料の摩耗腐食の数値シミュレーションについてご紹介させていただく。

カソード反応に注目した生体用金属材料の摩耗腐食の数値シミュレーション

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、人工股関節では、摺動部である骨頭に耐摩耗性に優れる 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、異種金属接触が生じる。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⁻ 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。さらに、生体内ではインプラントに体重や運動による繰り返し荷重負荷のため、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摩耗腐食が生じる。腐食反応はアノード・カソード両反応のバランスによって進行するため、損傷部であるアノード反応のみならず非損傷部であるカソード反応も腐食に関わる重要な反応である。しかしながら、アノード反応は直接的に人体に有害となる金属溶解反応であることや、アノード反応とカソード反応の分離の実験的な困難さなどから、腐食研究は損傷部であるアノード反応が主であり、対反応であるカソード反応の理解は十分であるとは言い難い。このため所属研究室では、アノード反応を生じることなくカソード反応のみの解析を可能とする電流制御分極法¹⁾を提案するなど、カソード反応に注目した研究を行ってきた。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、摩耗腐食においても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し、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



* Sayaka MIYABE

1982年10月生まれ
大阪大学 大学院工学研究科 マテリアル
生産科学専攻 博士後期課程修了
(2010年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科 マ
テリアル生産科学専攻 助教
博士(工学)
専門/環境材料学, 生体材料学
TEL : 06-6879-7470
FAX : 06-6879-7471

である。しかしながら腐食の分野においては、腐食現象が複雑なマルチフィジックス現象であること、不確定な要因の多さ、および現象の直接観察の困難さなどのために、他の分野に比べて普及が遅れていた。所属研究室では、実験と計算科学の融合による現象解明にも取り組んでおり、孔食やすき間腐食など様々な腐食現象について検討している。ここでは、筆者が取り組んでいるカソード反応に注目した数値解析事例のうち、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を実施した²⁾。

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。2次元の摩耗腐食モデルを用い、CoCr 合金もしくは Ti の電極 A 上で摩耗が生じており、摩耗部を有する部分 (左側 7 mm 部分を示し、中央 1 mm には摩耗が生じている) の右側に長さ p mm の摩耗が生じていない電極 B が接触している 2次元の摩耗腐食モデルを用いた。金属種 A=B のとき、単一金属モデルであり、A≠B のとき異種金属接触モデルである。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、ここ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^{-1} を用いた。計算に必要な電極表面での分極特性は、摩耗状態もしくは静止状態で測定した CoCr 合金および Ti の動電位分極試験より算出した。以降は、単一金属モデルの電極 A が CoCr 合金の場合を CoCr(Tribo.)、異種金属接触モデルの電極 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、有限要素解析ソフトウェア COMSOL Multiphysics 5.3 を用い、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は取り扱わないこととした。

$p = 7 \text{ mm}$ の際の計算結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1(a)、(c) は異種金属接触の状態、Fig. 1(b)、(d) は単一金属である。摩耗部中央の電流密度は CoCr(Tribo.)-Ti で最大となり、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。

一方、摩耗部が Ti の場合では、単一金属の電流密度は Ti(Tribo.) の方が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、非摩耗部の面積変化が摩耗腐食挙動に及ぼす影響を検討するため、摩耗部を含む部分の長さ (左側 7 mm) に対する摩耗部を含まない部分の長さ (右側 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 $p / 7$ に対する摩耗部中央の電流密度および電位の変化を Fig. 2(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、摩耗部の金属種に関わらず、摩耗部を含まない部分が CoCr 合金よりも Ti の方が摩耗部の電流密度は大きかった。さらに、いずれの場合においても、面積比率の増加に伴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、摩耗部が Ti であ

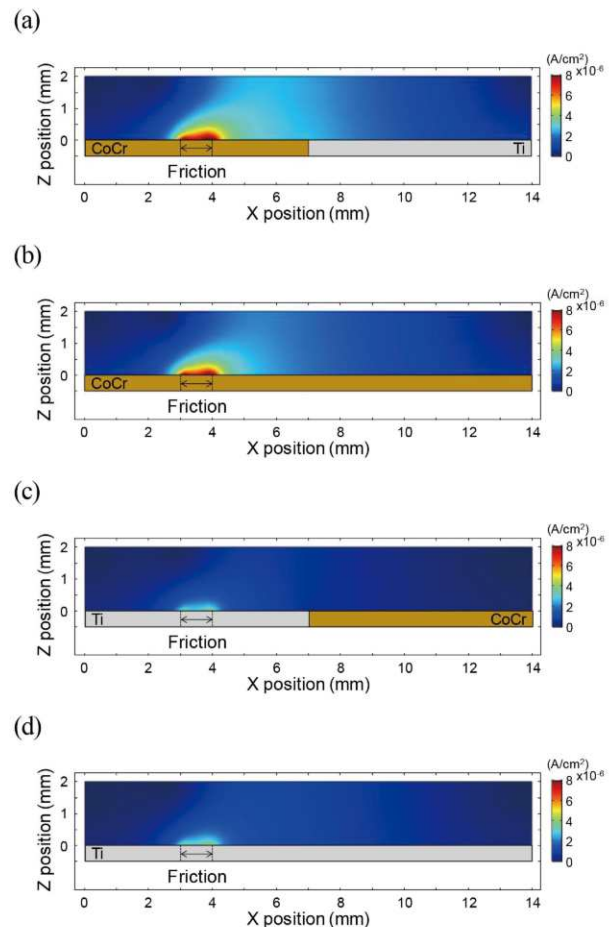


Fig.1 Distribution of current density of electrolyte on various electrodes. (a) CoCr(Tribo.)-Ti model, (b) CoCr(Tribo.) model, (c) Ti(Tribo.)-CoCr model and (d) Ti(Tribo.) model.

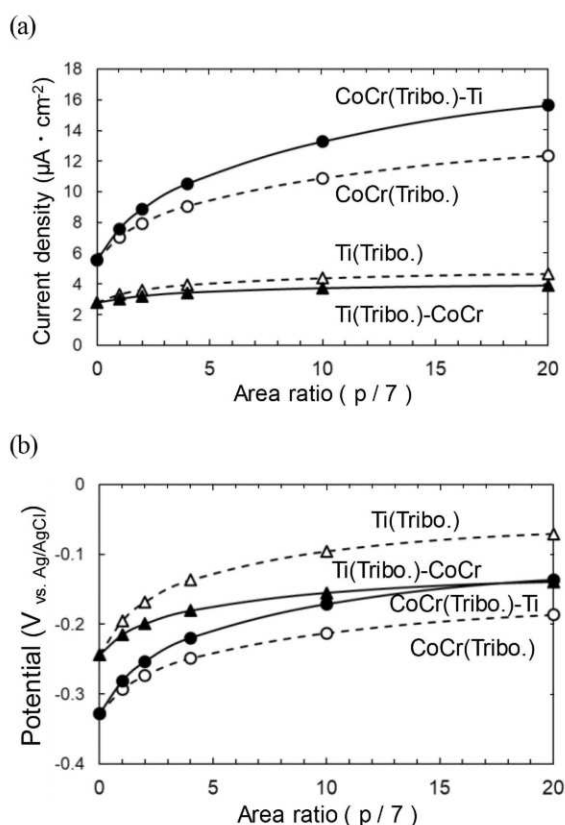


Fig. 2 Relationship between area ratio and (a) anodic current density and (b) potential at the center of friction area.

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、摩耗部が 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、特に摩耗部が 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。このことは、摩耗状態では、CoCr 合金の方が Ti よりも反応速度が大きいためと考えられる。以上より、接触する金属種やカソード反応を生じる面積の変化は摩耗腐食挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。これより、カソード部の金属種や面積を制御することにより摩耗腐食を抑制できる可能性が示唆された。今後も実験と計算科学を融合させたアプローチによってカソード反応に基づく摩耗腐食メカニズムの解明を行うとともに、カソード反応制御を基軸とした金属インプラントの摩耗腐食損傷抑制法を提案したい。

おわりに

今回は現在取り組んでいる研究のうち、カソード

反応に注目した生体用金属材料の摩耗腐食の数値シミュレーションについてご紹介させていただいた。冒頭でも述べた通り、筆者の所属研究室では電気化学を軸として、表面分析機器や計算科学などを駆使し、原子力材料から生体材料まで幅広い金属材料の多様な環境における腐食研究に取り組んでいる。また、電気化学プロセスを用いた金属材料表面へのナノ構造付与などの表面改質も実施しており、筆者も表面ナノ構造を活用した薬剤徐放研究などにも取り組んでいる³⁾。

省エネルギーおよび再生可能エネルギーの開発、カーボンニュートラルのための各種技術開発がさらに加速され、今後も様々な材料と環境との組み合わせが出現すると考えられる。電気化学を軸として様々な解析手法を駆使し、今後出現する新たな材料、環境の組み合わせにも挑んでいきたい。

謝辞

本稿で紹介した研究に関してご指導いただいた大阪大学 名誉教授 (現 鈴鹿工業高等専門学校 校長) 藤本慎司先生、大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 教授 土谷博昭先生に深く感謝申し上げます。またこの度、貴重な執筆の機械を与えていただいた大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 教授 大畑充先生、ならびに「生産と技術」関係者の皆様方に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. Tsuchiya, T. Kurokawa, S. Miyabe, S. Fujimoto: Fast current-controlled polarization for the analysis of rapid cathodic process on anodized metal, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 166, No. 11, C3443 (2019).
- 2) S. Miyabe, N. Fujii, S. Fujimoto: Numerical Simulation of Tribocorrosion of CoCr Alloy and Ti with Galvanic Coupling in Simulated Body Fluid, *Mater. Trans.*, Vol. 62, No. 10, 1489 (2021).
- 3) S. Miyabe, Y. Fujinaga, H. Tsuchiya, S. Fujimoto: TiO₂ nanotubes with customized diameters for local drug delivery systems, *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.*, Vol. 112, No. 7, e35445 (2024).