



Title	ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の腐食挙動と生体親和性
Author(s)	藤本, 慎司; 中嶋, 英雄; 伏屋, 実他
Citation	材料と環境. 2014, 63(6), p. 365-370
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/82364
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

解説

ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の腐食挙動と 生体親和性

藤本慎司*, 中嶋英雄**, ***, 伏屋 実**, Kelly Alvarez **, 玄 丞均**, †

* 大阪大学 大学院工学研究科

** 大阪大学 産業科学研究所

*** 現 若狭湾エネルギー研究センター

† 現 仁荷大学

Corrosion Behavior and Bio-Compatibility of Lotus type Porous Stainless Steels

Shinji Fujimoto *, Hideo Nakajima **, ***, Minoru Fuseya **, Kelly Alvarez ** and Soong-Keun Hyun **, †

* Graduate School of Engineering, Osaka University,

** The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,

*** presently, Wakasa wan Energy Research Center,

† presently, Inha University,

Lotus type porous metals and alloys have various properties including advantages to be applied bio-medical use. Ingot with randomly distributed directionally elongated pores is able to be produced by unidirectional solidification in a pressurized gas atmosphere such as hydrogen and nitrogen. This material exhibits apparently low density without loss of mechanical properties. In this review, corrosion behavior and bio-compatibility of lotus-type porous austenitic stainless steels are described based on the authors' experimental results.

Key words : unidirectional solidification, porous metals, corrosion, electrochemical behavior, bio-compatibility, nitrogen, austenitic stainless steels, Ni free stainless steels, high nitrogen stainless steels

1. はじめに

医療用金属材料には、機械的強度、生体親和性、耐食性などとともに軽量化が求められる。ステンレス鋼はインプラント材として広く用いられているが、やや重量が大きい難がある。ロータス型ポーラス金属はレンコンのような一方向の気孔を有し、機械的強度を損なうことなく軽量化が可能で様々な用途への展開が図られており、医療用インプラント材料としての応用も検討されている。本稿ではロータス型ポーラス金属について紹介するとともに、ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の腐食挙動の特徴を示し、さらに医療材料として用いられるために不可欠な生体親和性について、著者らの研究成果を紹介する。

2. ロータス型ポーラス金属

ポーラス金属は内部に気孔を包含するため、材料の軽量化がもたらされるとともに、衝撃・振動エネルギーの吸収、特異な熱・電気伝導など、様々な特性を有している。さらに、気孔を一方向に伸長させたロータス型ポーラス金属は、これらの特性が異方性を示す¹⁾ので、様々

な用途への展開が期待されている。

溶融金属と固体金属とでは窒素、水素などの気体元素の溶解度が異なるため、凝固時に気体が発生する。たとえば水素の溶解度はCu, Mg, Ni, Feなどで固相・液相との差が大きく、凝固時に気孔が形成されやすい。そこで、水素雰囲気で溶解した溶融金属を一方向凝固させると気孔が凝固方向に伸長した円柱状の気孔を含むポーラス金属を作製できる²⁾。中嶋らは図1³⁾のように高圧水素雰囲気で底部より抜熱する鋳型に溶融金属を投入して水素の気孔を方向性をもって成長させたロータス型ポーラス金属を作製した⁴⁾。一方向凝固によるロータス型ポーラス金属の作製は、連続鋳造、あるいは棒状金属

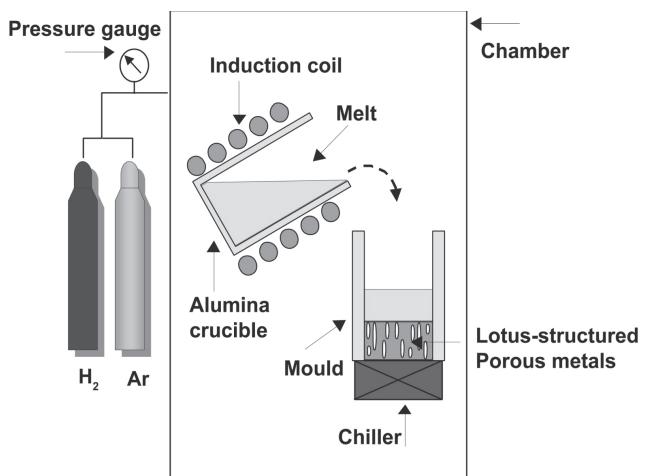


図1 高圧水素雰囲気下での一方向凝固による、ロータス型ポーラス金属作製の模式図³⁾

* 〒565-0871 吹田市山田丘2-1(2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka, 565-0871 Japan)

** 〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘8-1 (8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047 Japan)

*** 〒914-0192 敦賀市長谷64-52-1(64-52-1, Nagatani, Tsuruga, Fukui, 914-0192 Japan)

† 253 Yonghyeon-dong, Nam-gu, Incheon, 402-751 Korea.

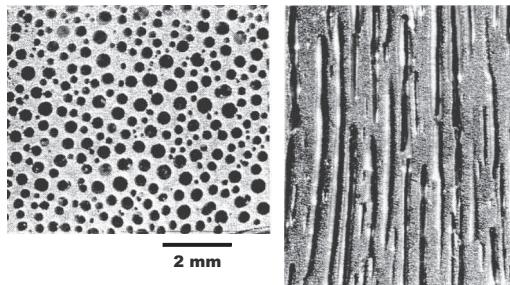


図2 0.4 MPa の水素雰囲気下で、一方向凝固により作製した、ロータス型ポーラス銅の例、気孔率は 44.9% となっている⁸⁾

の途中を誘導加熱で溶融させつつ一定速度で引き下げる連続帶溶融法⁵⁾でも作製できる、さらに高圧水素ガスによる水素添加に代わり、鋳型に含まれる水の熱分解⁶⁾、水素化物の投入⁷⁾などの方法によってもロータス型ポーラス金属の作製が可能となった。図2⁸⁾高圧水素中一方向凝固によって作製したロータス型ポーラス銅の形態例を示す。

3. ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の腐食挙動

3.1 ポーラス金属の腐食挙動の特徴

ポーラス金属は製造法と形態の特性上、凝固後に大きな塑性加工を受けることはなく、また気孔内部も研磨・切削等の機械加工を受けないので、腐食挙動に影響を及ぼす要因として以下が挙げられる。

- ・最外表面以外は凝固表面のまま使用に供されるので、気孔内部にステンレス鋼のすぐれた不働態皮膜を生成しにくい
- ・鋳造組織のまま使用に供されるので、酸化物、硫化物、炭化物、窒化物などの析出相が塑性変形を受けることなく凝固時のまま残っているので、局部腐食の起点などとなって耐食性の低下をもたらすことがある。
- ・ポーラス構造を作製するために用いる窒素、水素などの気体元素が一部固溶するので、合金元素として作用する。すなわち、耐食性の強化あるいは劣化を伴うことがある。
- ・気孔が孔食あるいはすき間腐食と同様の形態となるため、水溶液環境では本質的に局部腐食を生じやすい。

これらの要因はいずれも腐食挙動に影響を及ぼす。以下では、ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の腐食挙動を検討した結果を述べる。

3.2 ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の腐食挙動⁹⁾

SUS304L および SUS316L を母材とし、水素を溶解ガスとして連続帶溶融法⁵⁾にて作製したロータス型ステンレス鋼について検討した。比較のために、気孔を生じない He 雰囲気で同様の連続帶溶融法にて作製したノンポーラス材も用いた。作製したロータス型ポーラス・ステンレス鋼の外観と内部の気孔分布を図3 (a) に、また供試材の凝固方向に垂直の断面拡大写真を図3 (b) に示す⁵⁾。直径 1 mm 程度の気孔がランダムに分布していることがわかる。X 線回折によると SUS304L では凝固後の徐冷によりフェライト相 (α 相) の生成が確認されて

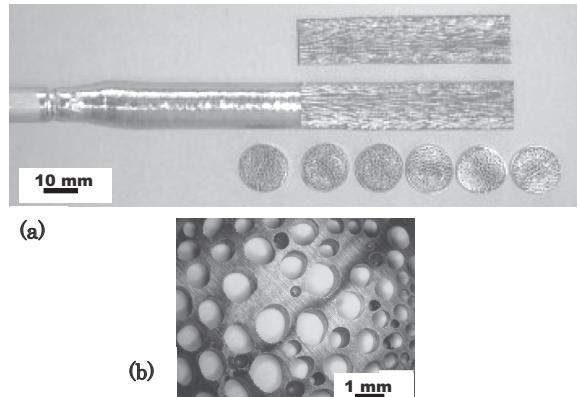


図3 連続帶溶融法で作製した、ロータス型ポーラスステンレス鋼⁵⁾

いる一方、SUS316L 鋼では γ 相のみであった。電気化学測定によって気孔の内面と気孔以外の研磨面をそれぞれ評価するため、図4 (a)¹⁰⁾ に示すように、厚さ 1 mm の断面試料にリード線を取り付け、測定部分以外を PTFE 製テープで被覆して気孔内と研磨面を同時に測定するための試料、および図4 (b)⁹⁾ に示すように気孔を塞いで樹脂に包埋し、研磨面のみを評価するための試料との 2 種類の試料電極を用意した。

0.1 mol/l H_2SO_4 中におけるポーラス材とノンポーラス材の動電位分極曲線を図5⁹⁾に実線で示す。概ね同様であるが、活性態域での溶解速度がポーラス材の方が低い

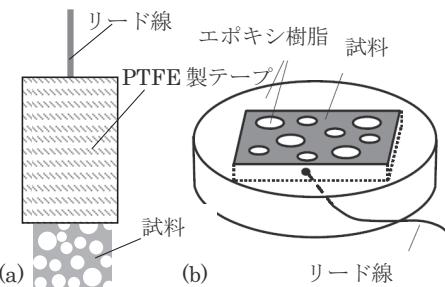


図4 電気化学的腐食評価のための試料電極、(a) 気孔内と研磨面¹⁰⁾、(b) 研磨面のみ⁹⁾

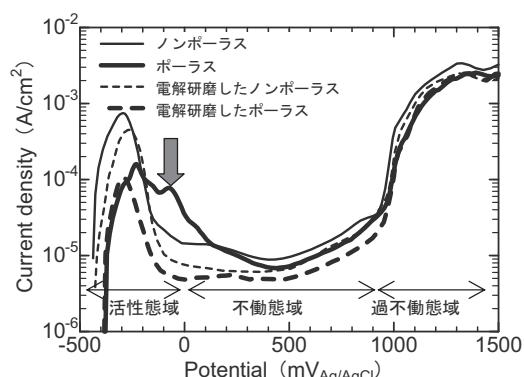


図5 0.1 mol/l H_2SO_4 中でのポーラス SUS304L ステンレス鋼の分極曲線。比較は、He 雰囲気で作製したノンポーラス材。さらに、電解研磨した、ポーラス材とノンポーラス材⁹⁾

ことがわかる。ここで、ポーラス材は気孔内面と研磨面との両方を評価しているが、気孔内面には大気中での長時間の暴露により生成した皮膜があり、活性溶解を抑制していると考えられる。しかし、図中矢印で示した、-100 mV付近のピークはポーラス材にのみ現れる。ポーラス材、ノンポーラス材を電解研磨した後に測定した分極曲線を図5中に破線で示すが-100 mV付近の特徴あるピークは消失している。従って、このピークは電解研磨で溶解除去できることがわかる。これについては後に述べる。一方、ポーラス材、ノンポーラス材とともに電解研磨により、電流密度は全体的に低下している。すなわち、電解研磨は保護性に優れた不働態皮膜を生成して溶解を抑制する効果がある。なお、過不働態域では材料間の差異は特に認められない。

次に、ポーラス材、ノンポーラス材と気孔を封止したポーラス材との比較を図6¹¹に示す。気孔内面を除いたポーラス材はノンポーラス材と同様の分極曲線となった。すなわち電流密度が低いことは、-100 mV付近の特異なピークとともに、気孔内面での特有の現象であることが確認できる。すなわち、ポーラス SUS304Lステンレス鋼に見られる-100 mV付近の特異な活性溶解は表面に生成する水素化物などが原因と考えられ、化学処理あるいは熱処理により容易に除去することが出来る。なお、孔食電位測定の結果、気孔内で局部腐食が生じやすいうことも分かった。これも気孔内面の不完全な不働態に起因しており、電解研磨あるいは酸浸漬などの不働態化処理により除くことができる。また、SUS316Lの分極曲線も測定した。この材料では+200 mV付近に気孔内部で特異な溶解を示したが、SUS304と同様に、気孔表面の水素が原因と考えられる。

3.3 Nを合金化した、ロータス型ポーラス Niフリー オーステナイトステンレス鋼の腐食挙動¹⁰⁾

SUS316Lステンレス鋼は整形外科インプラント等の医療材料として広く使用されている。ステンレス鋼はTiやTi合金と比較して比重が大きいが、ロータス型ポーラス・ステンレス鋼とすることで高強度かつ軽量となり医療材料としてさらに優れた特性となる。しかし、オーステナイトステンレス鋼は合金元素のNiがアレルギーを生じることが懸念されNiフリー化が求められており、NによるNi代替オーステナイトステンレス鋼が提案さ

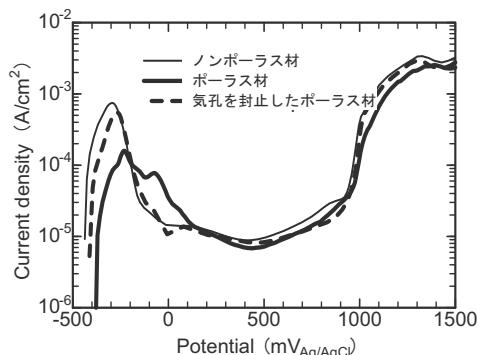


図6 ポーラス、ノンポーラスおよび樹脂埋めポーラス SUS304Lステンレス鋼の0.1 mol/l H_2SO_4 中での動電位分極曲線¹¹⁾

れている。高N化のためにはMn添加¹¹⁾、高圧N溶解^{12,13)}、高温気相中での表面N導入が検討されている。黒田らによって開発された高温N処理¹⁴⁾はフェライトステンレス鋼にNを固溶することによって完全オーステナイト化できるが、Nの拡散速度の関係で表面から4 mm程度までの導入にとどまり、薄板、線材などの形態に限られる。ところが、ロータス型ステンレス鋼では数mm以下の間隔で貫通した気孔を有するため、大型の材料でも内部までNを完全に固溶できる。そこで、ロータス型ポーラスフェライト系ステンレス鋼にNを固溶しオーステナイトとしたステンレス鋼の腐食挙動を検討した。供試材は真空溶解したFe-25Cr, Fe-23Cr-2Mo, SUS446 (Cr: 25.6, Ni: 0.28, Mn: 0.41, Si: 0.46, Fe: bal.), および比較材のSUS316Lである。これらを水素雰囲気で一方向凝固によりロータス型ポーラス材とした。これらを0.07 MPaのN₂雰囲気とした石英管に封入し、1,373 Kにて604.8 ks保持してNを固溶させた後のN量は約1 wt%となり、X線回折よりオーステナイト単相が確認された。ノンポーラス材の3.5% NaCl + 1M HCl中での分極曲線を図7¹⁰⁾に示す。この環境中でN固溶材は安定な不働態を示しているが、N無し材では高い不働態電流密度や局部腐食発生による電流の急増が見られ、N固溶により酸性水溶液中での耐食性が改善されることが分かる。次に、N固溶材でポーラス材とノンポーラス材とを比較した結果を図8¹⁰⁾に示す。ポーラス材はノンポーラス材と比べ不働態電流密度が大きくなっているが、局部腐食発生にともなう電流密度の急増は全く見られない。気孔の内面については、ロータス型ポーラス SUS304と同様に不働態皮膜の不安定化ないしはすき間効果が見られるが、この環境で局部腐食を生ずることはない。さらに電解研磨等による気孔内面の溶解により、不働態電流が低下できることも確認された。分極曲線測定後のポーラス材の状況を図9¹⁰⁾に示す。Nを固溶しないSUS316Lは著しい孔食を生じているが、Nを固溶している他の材料には局部腐食は見られず、(d) Fe-23Cr-2Mo-1NはSEM観察では変化が全く認められず、特に優れた耐食性を有することが明らかとなった。

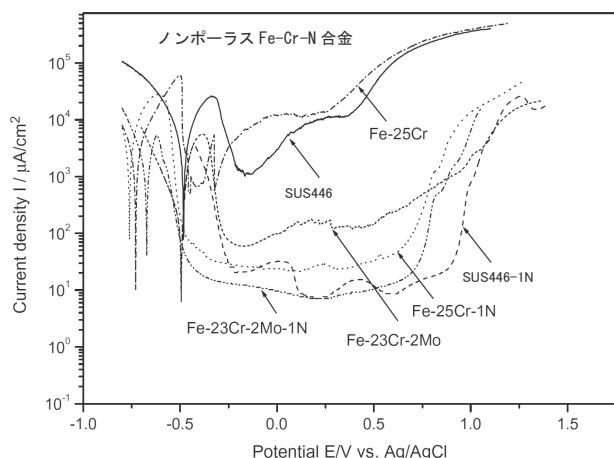


図7 種々のノンポーラスステンレス鋼の酸性塩化物水溶液中 (3.5 wt% NaCl + 1M HCl, 298 K) での動電位分極曲線¹⁰⁾

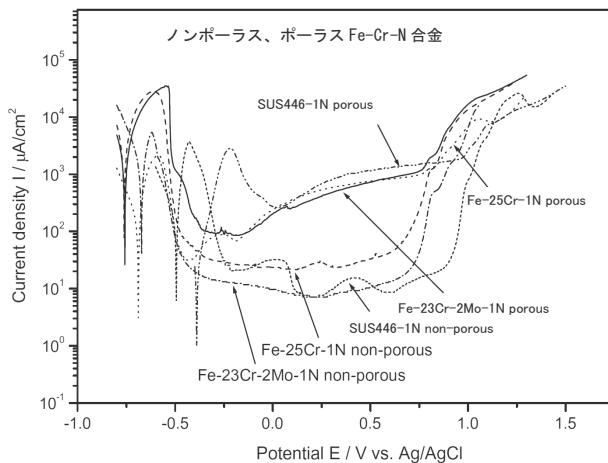


図 8 N 固溶各種ステンレス鋼の酸性塩化物水溶液中 (3.5 wt% NaCl + 1M HCl, 298 K) での電位分極曲線。ポーラス材とノンポーラス材を比較¹⁰⁾

4. Ni フリー・ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の生体親和性と医療材料応用検討^{15, 16)}

前項で、Nを固溶したNiフリーステンレス鋼の腐食挙動を紹介したが、N固溶ロータス型ポーラス・ステンレス鋼は軽量性とともにNiフリー、N固溶による高強度、N合金化による高耐食性、さらに非磁性である特徴も備えており、整形外科インプラント等の医療材料としての応用が期待できる。ここでは、高N、Niフリー・ロータス型ポーラス・ステンレス鋼の生体親和性評価の結果を述べる。

電気化学測定には、N固溶したFe-25Cr-1N、Fe-23Cr-2Mo-1N、SUS446-1Nと比較のために用いたN固溶処理しないSUS316Lで、いずれもポーラス化せずに用いた。これらは、いずれも完全オーステナイト化している。

図10¹⁷⁾に試料表面にマウス線維芽細胞L929を培養した状態で測定した動電位分極曲線を示す。ここで用いた水溶液は細胞培養培地 (α -MEM) に牛胎児血清 (FBS) を添加した培養液で、塩化物などの無機成分以外にタンパク質やアミノ酸、糖類などを含んでいる。これまでの研究¹⁸⁾でSUS316L鋼は細胞培養下では局部腐食を生じやすいことが明らかとなっているが、図から明らかなように、N固溶試料ではいずれも局部腐食を全く発生していないことがわかる。

細胞の生体親和性評価としてステンレス鋼基板上での細胞培養開始後の3日と7日後の細胞数の変化を計数した。図11¹⁵⁾に示すように、この細胞は播種後一定密度に達するまでは特に障害がなければ20時間程度の一定時間毎に分裂するので、細胞数は指数関数的に増加する。ここでは、比較としてコラーゲンを塗布した細胞培養用プラスチック容器およびNi基板上での結果を合わせて示している。ステンレス鋼上の細胞数はN固溶の有無にかかわらず細胞培養容器と有意な差は認められない。一方、Ni上では細胞数が少なくなっていることがわかる。また、図12¹⁵⁾には3日間培養後の細胞の光学顕微鏡写真を示すが4種の供試材上の細胞の形態に差異は認められ

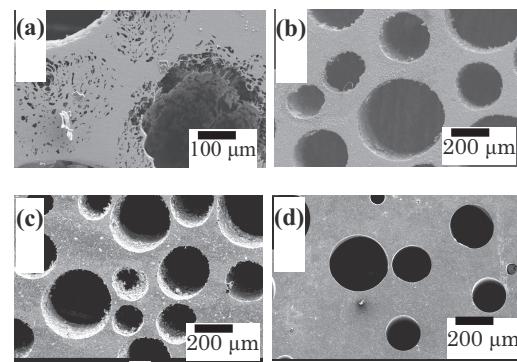


図 9 酸性塩化物水溶液中 (3.5% NaCl + 1M HCl, 298 K) での動電位分極曲線測定後の試料のSEM写真。(a) SUS316L, (b) Fe-25Cr-1N, (c) SUS446-1N, (d) Fe-23Cr-2Mo-1N10)

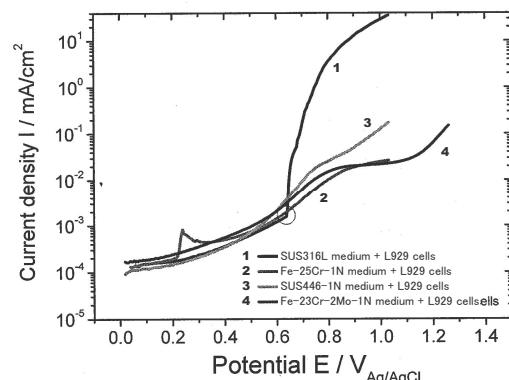


図 10 マウス線維芽細胞 L929 を各種ステンレス鋼基板上にて培養した状態にて測定した動電位分極曲線¹⁷⁾

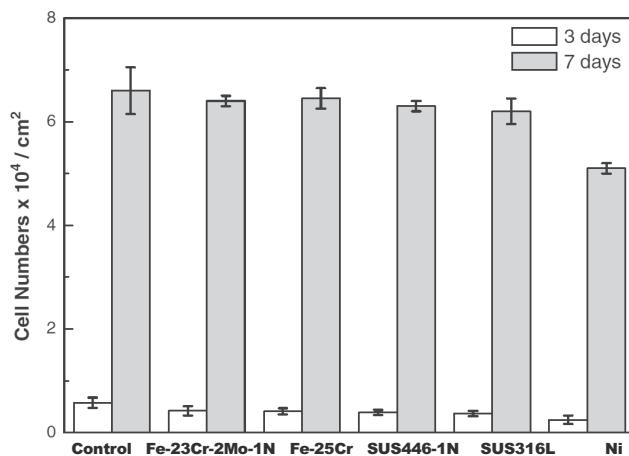


図 11 マウス骨芽細胞 MC3T3-E1 を各種ステンレス鋼基板上にて播種の後、3日および7日の細胞数。細胞初期数は $1,600/\text{cm}^2$ 、また Control は TypeIV コラーゲンを被覆した細胞培養容器¹⁵⁾

ない。すなわち、N固溶ステンレス鋼の生体親和性はSUS316L鋼と同等であることが確認できた。

ポーラス材を整形外科インプラント材として用いる場合には、気孔中へ骨組織が侵入し、インプラント材と骨組織との融合が早期に進歩することが期待できる。そこで、SUS316LとSUS446-1Nのロータス型ポーラス材をマウスの大脳骨欠損部に埋入し、その後の骨組織との接

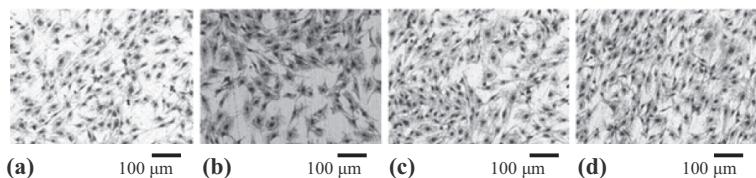


図 12 マウス骨芽細胞 MC3T3-E1 を各種 N 添加ステンレス鋼 (a) Fe-23Cr-2Mo-1N, (b) Fe-25Cr-1N, (c) SUS 446-1N 基板, および比較のための (d) SUS316L 基板上にて播種 3 日後の細胞形態の光学顕微鏡写真. 細胞初期数は $1,600/\text{cm}^2$ ¹⁵⁾

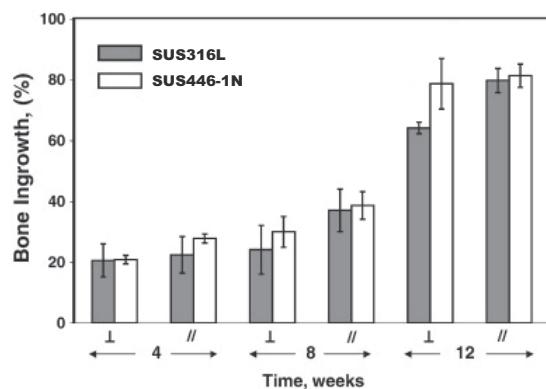


図 13 ロータス型ポーラスステンレス鋼をマウス大腿骨の欠損部に埋入後, 4, 8, 12 週での気孔内への骨組織の充填率¹⁶⁾

着挙動を調査した. ポーラス材を骨欠損部に埋入する際に, 気孔を骨の長手方向と平行に埋入した場合と垂直に埋入した場合とを比較した. 図 13¹⁶⁾は最表面にある気孔内の空間に骨組織が占める体積割合の経時変化を示しており, 平行な場合に気孔内が早く骨によって充填されることがわかる. 大腿骨のような長管骨では応力軸は長手方向となるが, 骨組織は圧縮荷重の方向に成長するので, 気孔が骨の長手方向に平行な場合の方が骨との結合が早期に達成することを示している.

5. おわりに

本稿ではロータス型ポーラス金属の腐食特性とともに, 整形外科インプラント材としての応用に際して必要な生体親和性について述べた. 表面の複雑な形状のために耐食性は必ずしも優れないが, 表面の化学処理あるいはNなどの気体元素の添加が耐食性の改善に有効に作用する. 生体親和性に通常材との差異は特に認められず, 整形外科インプラント材としては異方性のある気孔を最適に配置することにより, 気孔内に組織が効果的に侵入

し組織との一体化が進行しやすい特徴も認められた. 複雑形態が特殊加工に拠らず自己組織化によって実現できるので, 比較的安価に作製可能かつ優れた生体親和性を有する医療材料として実用化が期待される.

謝辞

本研究の一部は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「構造・機能先進材料デザイン教育研究拠点」の援助により実施された.

参考文献

- 1) H. Nakajima, M. Tane, K. Nakata, S. Fujimoto, T. Ichitsubo, T. Tanaka and Y. Yamada, *Ferroum (Bull. of Iron and Steel Inst. of Jpn)*, **13**, 368 (2008).
- 2) L.V. Boiko, V.I. Shapovalov and E.A. Chernykh, *Metalurgiya*, **346**, 78 (1991).
- 3) S.-K. Hyun, T. Ikeda and H. Nakajima, *Sci. and Tech. of Advanced Mater.*, **5**, 201 (2004).
- 4) H. Najajima, S.-K. Jyun, K. Ohashi, K. Ota and K. Murakami, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **179**, 209 (2001).
- 5) T. Ikeda, T. Aoki and H. Nakajima, *Metallurgical and Materials Transactions*, **A36**, 77 (2005).
- 6) T. Suematsu, S.-K. Hyun and H. Nakajima, *J. Japan Inst. Metals*, **68**, 257 (2004).
- 7) H. Nakajima and T. Ide, Nakajima, *Metall. Mater. Trans. A*, **40**, 390 (2008).
- 8) S. Yamamura, H. Shiota, K. Murakami and H. Nakajima, *Materials Science and Engineering A* **318**, 137 (2001).
- 9) M. Fuseya, T. Nakahata, S.-K. Hyun, S. Fujimoto and H. Nakajima, *Mater. Trans.*, **47**, 2229 (2006).
- 10) K. Alvarez, S.-K. Hyun, H. Tsuchiya, S. Fujimoto and H. Nakajima, *Corros. Sci.*, **50**, 183 (2008).
- 11) V. G. Gavriljuk, H. Berns, "High Nitrogen Steels", p.267-268, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (1999).
- 12) J. Menzel, G. Stein and P. Dahlmann, in G. Stein and H. Witulski (eds.), "Manufacture of N-Alloyed Steels in a 20 t PESR Furnace, HNS 90", p.365, Aachen, Germany, October 1990, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, (1990).
- 13) Y. Katada, M. Sagara, Y. Kobayashi and T. Kodama, *Mater. Manufact. Proc.*, **19** [1] 19 (2004).
- 14) D. Kuroda, T. Hanawa, T. Hibaru, S. Kuroda, M. Kobayashi and T. Kobayashi, *Mater. Trans.*, **44**, 414 (2003).
- 15) K. Alvarez, S.-K. Hyun, S. Fujimoto and H. Nakajima, *J. Mater. Sci.: Mater. in Med.*, **19**, 3385 (2008).
- 16) K. Alvarez, S.-K. Hyun, T. Nakano, Y. Umakoshi, H. Nakajima, *Mater. Sci., Eng. C*, **29**, 1182 (2009).
- 17) K. Alvarez, Fabrication and Characterization of Lotus-type Porous Ni-free Stainless Steels for Biomedical Applications, PhD Thesis, Osaka University, pp.85 (2007).
- 18) Y.-C. Tang, S. Katsuma, S. Fujimoto and S. Hiromoto, *Acta Biomaterialia*, **2**, 709 (2006).

(2013年11月29日受理)

要　　旨

ロータス型ポーラス金属は医療材料としての応用など様々な特徴を有している。加圧した水素、窒素等の雰囲気中で、溶融金属を一方方向凝固すると、一方に伸長した気孔を含むインゴットが得られる。このプロセスによって金属材料を機械的特性を損なうことなく軽量化できる。本稿では、腐食挙動や生体親和性などのロータス型ポーラス・ステンレス鋼の特徴を著者らの研究成果に基づき解説する。

キーワード　　一方方向凝固、ポーラス金属、腐食、電気化学的挙動、生体親和性、オーステナイト系ステンレス鋼、ニッケルフリーステンレス鋼、高窒素ステンレス鋼