

整形外科インプラント用 Ti-6Al-4V ELI 合金, Co-Cr-Mo 合金, SUS316L 鋼および Zr-1Mo 合金間のガルバニ腐食*¹

真中智世^{1,*2} 堤 祐介^{2,*3} 高田雄京³ 陳 鵬^{4,*4}
蘆田 茉希^{4,*5} 土井康太郎² 片山英樹² 埴 隆夫^{4,5,*6}

¹ 東京医科歯科大学 大学院医歯学総合研究科

² 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究センター

³ 東北大学 大学院歯学研究科

⁴ 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所

⁵ 神戸大学 未来医工学研究開発センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 88, No. 12 (2024), pp. 307-313

Special Issue on Recent Research and Development in the Processing, Microstructure, and Properties of Titanium and Its Alloys

© 2024 The Japan Institute of Metals and Materials

Galvanic Corrosion among Ti-6Al-4V ELI Alloy, Co-Cr-Mo Alloy, 316L-Type Stainless Steel, and Zr-1Mo Alloy for Orthopedic Implants

Tomoyo Manaka^{1,*2}, Yusuke Tsutsumi^{2,*3}, Yukyo Takada³, Peng Chen^{4,*4}, Maki Ashida^{4,*5}, Kotaro Doi², Hideki Katayama² and Takao Hanawa^{4,5,*6}

¹ Graduate School of Medical and Dental Sciences, Tokyo Medical and Dental University (TMDU), Tokyo 113-8510

² Research Center for Structural Materials, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047

³ Graduate School of Dentistry, Tohoku University, Sendai 980-8575

⁴ Institute of Biomaterials and Bioengineering, Tokyo Medical and Dental University (TMDU), Tokyo 101-0062

⁵ Center for Advanced Medical Engineering Research & Development, Kobe University, Kobe 650-0047

In orthopedics, occasionally, different types of metals are used in applications in which they are in contact with each other. However, few studies have electrochemically investigated the galvanic corrosion of orthopedic implants formed of different metals. In this study, galvanic corrosion of Ti-6Al-4V ELI alloy, Co-Cr-Mo alloy, and 316L type stainless steel, which are used in orthopedics, and a newly developed Zr-1Mo alloy as a low-magnetic susceptibility material was evaluated in saline. Coupling of the Ti-6Al-4V ELI and Co-Cr-Mo alloys did not exhibit localized corrosion and maintained highly stable passive films. Coupling of the 316L type stainless steel and Co-Cr-Mo alloy, temporary localized corrosion occurred. Similarly, coupling of the Zr-1Mo and Co-Cr-Mo alloys, temporary localized corrosion occurred. However, both of 316L type stainless steel and Zr-1Mo alloy were finally repassivated spontaneously with the immersion time. The degree of the localized corrosion of the Zr-1Mo alloy was smaller than that of 316L type stainless steel. No galvanic current was observed when the Ti-6Al-4V ELI and Co-Cr-Mo alloys were coupled. A slight galvanic current flowed when 316L type stainless steel or the Zr-1Mo alloy was coupled with the other alloys; however, the galvanic current with the Zr-1Mo alloy coupling recovered to zero after a certain period owing to repassivation. No metal ions were detected from the couplings with Zr-1Mo alloy. [[doi:10.2320/jinstmet.JC202404](https://doi.org/10.2320/jinstmet.JC202404)]

(Received April 26, 2024; Accepted June 13, 2024; Published July 12, 2024)

Keywords: galvanic corrosion, orthopedics, titanium-6aluminum-4vanadium alloy, zirconium-1molybdenum alloy, cobalt-chromium-molybdenum alloy, 316L-type stainless steel

1. 緒 言

金属製インプラントデバイスの腐食は、毒性の発現やデバイスの破壊に直接的に関係するため多くの研究が実施されて

いる[1-6]が、腐食反応を主な原因とするインプラントの破壊に関する報告は少ない。これは、インプラントデバイスが回収されることや、回収されたインプラントデバイスが外科医によって解析されることが稀であるためである。しかし、金属製インプラントデバイスの腐食は、デバイスの破壊の直接的な原因となるだけでなく、金属アレルギーなどを引き起こす可能性がある。したがって、医療用機器に金属材料を使用する場合、腐食挙動を調査し、生体安全性を担保することが重要である。

Ti および Ti 合金は、高耐食性、高比強度、良好な硬組織適合性を示すことから、多くのインプラントデバイスに利用されている[1, 7]。Ti はオッセオインテグレーションという

*¹ Mater. Trans. **64** (2023) 131-137 に掲載

*² 現在：富山大学 (Present address: University of Toyama)

*³ Corresponding author, E-mail: TSUTSUMI.Yusuke@nims.go.jp

*⁴ 現在：東北大学 (Present address: Tohoku University)

*⁵ 現在：成蹊大学 (Present address: Seikei University)

*⁶ 現在：東京医科歯科大学名誉教授、神戸大学、大阪大学 (Present address: Emeritus Professor, Tokyo Medical and Dental University (TMDU); Kobe University; Osaka University)

特異的な性質により、骨組織に対して良好な適合性を示す[8]。よって、Ti合金は、高荷重に耐える整形外科用インプラント、特に骨固定材や脊椎固定装置、人工関節などの用途には不可欠である。しかし、Ti合金はその高い硬組織適合性から、周囲の骨組織と容易に癒合するため、埋植後1年を経過したTi合金製デバイスの摘出は困難になる[9]。そのため、長期埋入後の抜去を前提とする際には、ステンレス鋼(主にSUS316L鋼など)が代替インプラント材料として使用される。

Ti-6Al-4V合金ELI材は、整形外科で使用される代表的なTi合金の1つである。Ti-6Al-4V合金ELI材は、元来、航空宇宙用途のために開発された合金であり、諸特性向上のために、不純物の含有量が低い。基本的に金属材料は、その用途に特別な理由がない場合、単独で使用されるべきである。しかし、医療用途において、Ti合金は他の金属と接触する環境で使用されることがある。例えば、人工関節ではTi-6Al-4V合金製のステムとCo-Cr-Mo合金製の骨頭の組み合わせ、脊椎固定装置ではTi-6Al-4V合金製の椎弓根スクリューとCo-Cr-Mo合金製のロッドの組み合わせ、骨固定材ではTi-6Al-4V合金製のボーンプレートとSUS316L鋼製のスクリューの組み合わせで使用される[5, 10-12]。Ti-6Al-4V合金は単独で使用した場合、生体内環境で高い耐食性を示す。しかし、Ti-6Al-4V合金を異種金属と接触させると、ガルバニ腐食が発生する可能性がある。

2つの異なる金属を接触させると、金属間の電位差からガルバニックセルが形成される。この条件下で、卑な金属が貴な金属に接触すると、腐食が加速される。これが「ガルバニ腐食」である。医療分野におけるガルバニ腐食は当初、歯科治療における問題として認識されていた。これはAu合金と銀アマルガムを対合歯に使用した際、咬合により合金が接触すると電流が流れ、患者が疼痛を感じるためである。歯科分野では、歯科用Au合金と接触したTi合金のガルバニ腐食に関する研究が行われており、Tiの表面積がAuより大きい場合に、ガルバニ腐食が発生するリスクがあることが示されている[13, 14]。また、ステンレス鋼製の歯科用磁性アタッチメントと接触して使用する場合は、Au合金よりもAg合金が適すると報告されている[15]。さらに、歯科矯正において、ステンレス鋼、Ni-Ti合金または β 型Ti合金製のワイヤーと、ステンレス鋼またはTi製ブラケット間のガルバニ腐食の調査では、ブラケットの組成よりも製造方法がガルバニ腐

食に影響する可能性があることが報告されている[16]。整形外科分野においても、異なる金属が接触する環境でのガルバニ腐食について議論されることがある。しかし、そのほとんどは酸化還元電位に基づいて議論されるのみであり、実際に電気化学的手法を用いて、ガルバニ腐食現象を調査した研究はほとんどない。

一方、近年、磁気共鳴画像法(MRI)におけるアーチファクト低減を目的として、低磁性Zr合金が研究されている。MRIアーチファクトは金属の体積磁化率に比例する。Zrの磁化率は従来の医療用金属材料であるTi合金、Co-Cr合金、SUS316L鋼と比較して低い。中でもZr-1Mo合金は、磁化率と優れた機械的特性を兼備する合金であり[17, 18]、デバイス製造を目的とした大量溶解[19]や冷間スウェーピング加工による実用レベルでの特性付与に成功した報告[20]もある。ZrはTiと同じ第4族元素であり、類似した化学的物性的性質を示す。耐食性についても、Zrは自発的に強固な不動態皮膜を形成し、塩化物イオンを含まない酸性溶液やアルカリ性溶液中ではTiよりも優れた耐食性を示す。しかし、生体内環境のように塩化物イオンを含む環境では、ステンレス鋼ほどではないが、局部腐食の感受性を示す[21-25]。しかしながら、Zr合金のガルバニ腐食についての知見は報告されていない。

そこで本研究では、Ti-6Al-4V合金ELI材、Co-Cr-Mo合金、SUS316L鋼、Zr-1Mo合金のガルバニックカップルを形成し、生理食塩水中での腐食挙動を電気化学的に調査した。さらに、これらの合金の実際のカップリングで生じるガルバニ電流と、生理食塩水中に溶出した金属イオン濃度を測定した。以上の実験結果に基づいて、合金のガルバニ腐食のリスクを検討した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

試料には、直径8mmのTi-6Al-4V合金ELI材(ASTM F136, ISO 5832-3)、Co-Cr-Mo合金(ASTM F799)、SUS316L鋼(ASTM A 276, ISO 4404-316-03-1)、およびZr-1Mo合金の棒材を用いた。Table 1に、Ti-6Al-4V合金ELI材、Co-Cr-Mo合金、SUS316L鋼、およびZr-1Mo合金の組成を示す。Zr-1Mo合金棒材は、純Zrクリスタルバーと純Mo線材をコールドクルーシブル誘導溶解(CCIM)炉で溶解後、1050°Cで熱

Table 1 Nominal compositions of Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo, 316L SS, and Zr-1Mo.

Element	Nominal composition (wt%)							
	Ti	N	H	Fe	O	Al	V	
Ti-6Al-4V	Bal.	<1	<1	0.19	0.12	6.08	4.22	
Element	Co	C	Mn	Ni	Cr	Mo	N	Fe
Co-Cr-Mo	Bal.	0.08	0.50	0.15	27.87	6.14	0.002	0.11
Element	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co
316L SS	Bal.	0.02	0.56	0.83	12.07	17.36	2.04	0.27
Element	Zr	Mo						
Zr-1Mo ²⁰⁾	98.84	1.16						

間鍛造を行い均質化したものを用いた[20]. 各棒材を厚さ 1.5 mm に切断し, 試験片とした. 各試験片の表面を #150, #320, #600, #800 の SiC 研磨紙で湿式研磨を行った. 研磨後の試料は, アセトン中で 2 回, イソプロパノール中で 1 回の超音波洗浄を各 600 s 間行った. その後, 再現性の観点から, 不動態皮膜の成長と表面状態を安定化させるため, 25°C ± 3°C の純水中に 24 h 浸漬した.

2.2 腐食電位測定

試験溶液には最も単純な組成の擬似体液である 37°C の 0.9 wt% NaCl 水溶液(生理食塩水)を用い, 測定は大気開放下で行った. 試料を PTFE およびアクリル製の試料ホルダー[26]に固定し, これを作用電極とした. 試験面積は 0.385 cm² (直径 7 mm)とした. 参照極には Ag/AgCl(飽和 KCl)電極を用いた. 各電極をポテンシostat(HA-151B, 明電北斗(株))に接続し, 溶液に浸漬直後から 168 h(7 d)間の腐食電位を測定した. 再現性を確認するために同条件で 3 回の測定を行った.

2.3 分極試験

アノードおよびカソード分極試験を次の手順で行った. 試験溶液には 37°C の生理食塩水を用い, 測定は大気開放下で行った. 作用電極と参照電極は, 2.2 節と同じものを使用した. 対極には白金板を用いた. 電極は, ファンクションジェネレーター(HB-111, 明電北斗(株))およびポテンシostat(HABF-501A, 明電北斗(株))に接続した. 腐食電位は, 浸漬開始から 600 s 後の開回路電位(OCP)から求めた. アノード分極試験では, OCP-100 mV から, 貴な電位方向に 1 mV s⁻¹ の速度で掃引した. 一方, カソード分極試験では, OCP+100 mV から卑な電位方向に 1 mV s⁻¹ の速度で掃引した. 各試験は, 電流密度が 10 mA cm⁻² に達した時点, または電位が -2 V(カソード分極)/+2 V(アノード分極)に達した時点で終了した. 再現性を確認するために同条件で 3 回の測定を行った.

2.4 ガルバニ電流測定

2 種類の試料をカップリングし, 試料間のガルバニ電流を測定した. 各電極には, 2.3 節と同様のものを用いた. Table 2 に, ガルバニ電流測定に使用した合金の組み合わせを示す. 各組み合わせでは腐食電位が高い合金を「+」端子に接続した. 各試験片の試験面積はいずれも 0.385 cm² であり, 2 つの試験片の面積比は 1:1 とした. 電極は無抵抗電流計(HM-104A, 明電北斗(株))に接続した. 試験液には 0.2 L の生理食塩水を用い, 溶液温度は 37°C に保持した. 各試料を事前に約 3600 s 間溶液中に浸漬し, 安定化させた. その後, 試

料をカップリングし, ガルバニ電流を 168 h 測定した. 再現性を確認するために同条件で 3 回の測定を行った.

2.5 溶出試験

ガルバニ腐食に誘発された金属イオンの溶出量を, 誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS, ELEMENT XR, サーマフィッシャーサイエンティフィック(株))によって測定した. 測定溶液はガルバニ電流測定を行った後, 任意のガラスセルから採取し, 金属イオン量を計測した. ブランク溶液として試験用の生理食塩水(試験片と非接触)を用い, 各合金構成元素の金属イオン濃度を測定した. ブランク溶液中の各金属イオン濃度を差し引くことで, ガルバニ腐食反応により溶出した金属イオンの正確な濃度を決定した[27].

3. 結果と考察

3.1 腐食電位測定

Fig. 1 に, 生理食塩水中における各合金の腐食電位の変化を示す. 浸漬直後の Ti-6Al-4V 合金の腐食電位は -0.05 V であったが, 数秒間で -0.35 V まで急速に低下した. その後, 浸漬時間とともに電位は上昇し, 168 h 後に -0.16 V となった. 浸漬後の電位変化は, 研磨直後に形成されていた不動態皮膜の再構築によるものと考えられる. いずれの Ti-6Al-4V 合金においても, 腐食電位は浸漬後すぐに低下し, その後徐々に上昇する傾向を示した. 168 h 後の腐食電位は, 試料によって最大約 60 mV のばらつきがあった. これは, 不動態皮膜の組成や化学結合状態や汚染など, 表面状態のわずかな違いによると考えられる.

浸漬直後の Co-Cr-Mo 合金の腐食電位は -0.16 V であり, その後の数分で -0.13 V まで上昇したが, その後は浸漬時間 168 h まで電位は一定であった. Co-Cr-Mo 合金の腐食電位は, 3 回の測定で類似した挙動を示した. したがって, Co-Cr-Mo 合金の不動態皮膜は生理食塩水に浸漬した直後から安定化し, 長期間の浸漬でもほとんど変化しないと考えられる.

浸漬直後の SUS316L 鋼の腐食電位は 0.07 V であり, 数秒で -0.02 V まで低下した. その後, 浸漬時間が 168 h に達する

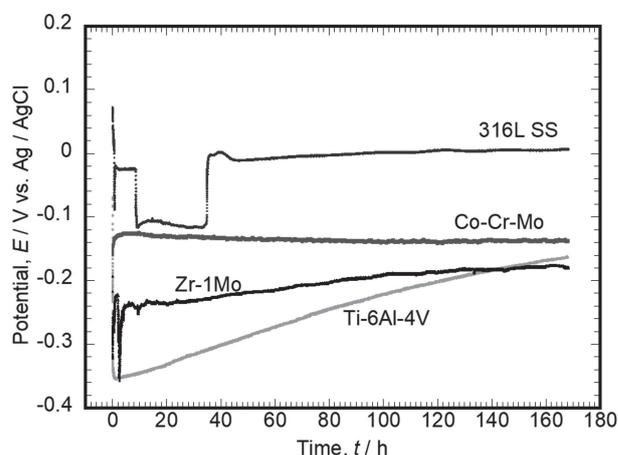


Fig. 1 Typical behaviors of corrosion potentials of Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo, 316L SS, and Zr-1Mo during immersion in saline.

Table 2 Combinations of galvanic couplings connected to zero-shunt ammeter for galvanic current measurements.

	+ terminal	- terminal
A	Co-Cr-Mo	Ti-6Al-4V
B	316L SS	Co-Cr-Mo
C	Co-Cr-Mo	Zr-1Mo
D	Zr-1Mo	Ti-6Al-4V

と、電位は 0.01 V までわずかに上昇した。3 回の腐食電位測定のうち 1 回は、Fig. 1 に示すように、著しい電位降下と電位上昇が計測された。浸漬後約 10 h に、 -0.03 V から -0.12 V に電位が降下したが、これは生理食塩水中の塩化物イオンの影響により、SUS316L 鋼表面に一時的な局部腐食が発生したためであり、その後の電位上昇は、自発的に再不動態化したことによると考えられる。

浸漬直後の Zr-1Mo 合金の腐食電位は -0.19 V で、数秒後には -0.32 V まで低下した。その後、不動態皮膜の厚さや緻密さの変化により電位は上昇した。しかし、Fig. 1 に示すように、電位は試験期間中に数回(2.5 h, 9.4 h, 133.5 h)低下した。この電位低下は、SUS316L 鋼と同様に、生理食塩水中の塩化物イオンの影響による一時的な局部腐食発生と再不動態化によるものである。しかし、Zr-1Mo 合金は SUS316L 鋼と比較して、電位低下の時間が短かった。よって、Zr-1Mo 合金は、生理食塩水中で再不動態化しやすいと考えられる。Zr-1Mo 合金の 168 h 後の腐食電位は、試料によって約 160 mV の差があった。これは、Zr-1Mo 合金の腐食電位は、初期の表面状態や一時的な局部腐食の発生に敏感であることを示唆している。

3.2 分極試験

Fig. 2 に各合金の分極曲線を示す。Ti-6Al-4V 合金のアノード分極では 2 V まで不動態域を示し、顕著な電流密度の増加はみられなかった。Co-Cr-Mo 合金においても孔食発生はみられなかった。SUS316L 鋼では、わずかに不動態域を示した後、約 0.41 V から 0.63 V で孔食が発生し、急激な電流増加として検出された。Zr-1Mo 合金も SUS316L 鋼と同様に、約 0.47 V から 0.67 V で孔食が発生した。

すべての合金でカソード電位の増加に伴い、カソード電流密度は増加した。SUS316L 鋼のカソード分極では、約 -0.5 V から -1.0 V まで一定の電流密度を示した。同様に、Ti-6Al-4V 合金においても、電位変化に対して電流密度が変化しな

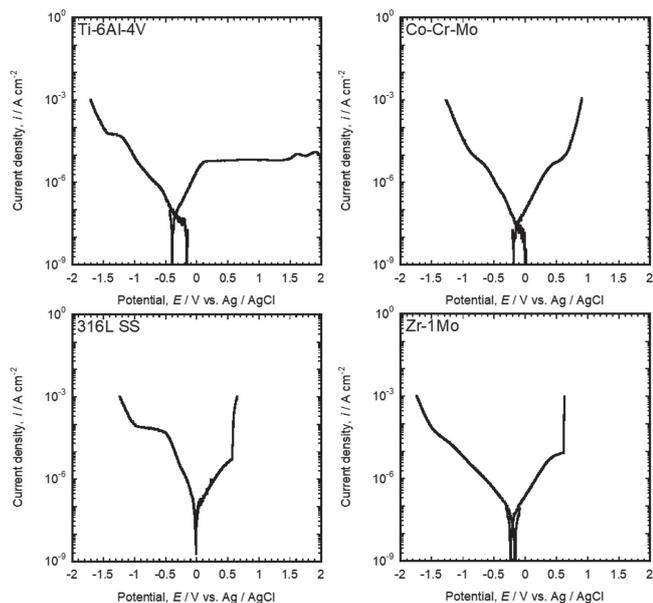


Fig. 2 Polarization curves of Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo, 316L SS, and Zr-1Mo in saline.

い領域が観察された。これは生理食塩水中の溶存酸素の還元反応に対応しており、酸素の拡散が律速状態であることによると考えられる。その後、さらに負の電位では、 H_2 の発生反応によりカソード電流が再び増加した。

3.3 ガルバニ電流測定

3.3.1 Co-Cr-Mo 合金と Ti-6Al-4V 合金のカップリング

Fig. 3 に、Co-Cr-Mo 合金(「+」端子に接続)と Ti-6Al-4V 合金(「-」端子に接続)をカップリング時のガルバニ電流の経時変化を示す。カップリング初期の数秒間は、約 $0.1 \mu A cm^{-2}$ の負の電流密度が計測された。Fig. 1 より、生理食塩水に浸漬してから 168 h 後の Co-Cr-Mo 合金と Ti-6Al-4V 合金の電位差は約 0.1 V である。また、Fig. 2 に示す分極曲線から、両者とも生理食塩水中で局部腐食を生じないと示唆される。したがって、Co-Cr-Mo 合金と Ti-6Al-4V 合金のカップリン

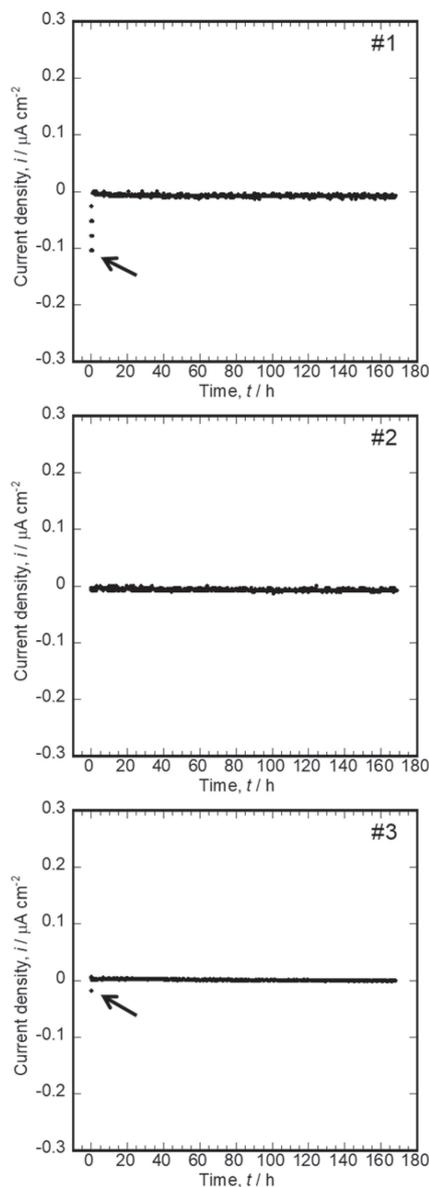


Fig. 3 Variations in galvanic currents of couplings of Co-Cr-Mo (connected to “+” terminal) and Ti-6Al-4V (connected to “-” terminal) over time (A). (Black arrow shows initial current immediately after coupling.)

グは、生理食塩水中で両合金表面に安定した不働態皮膜を維持し、ガルバニ電流は無視できると考えられる。したがって、Co-Cr-Mo 合金と Ti-6Al-4V 合金が接触している環境において、ガルバニ腐食のリスクは低い。

3.3.2 SUS316L 鋼と Co-Cr-Mo 合金のカップリング

Fig. 4 に、SUS316L 鋼(「+」端子に接続)と Co-Cr-Mo 合金(「-」端子に接続)をカップリング時のガルバニ電流の経時変化を示す。カップリング初期の数秒間は、約 $2.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ の負の電流密度が計測された。3 回の測定のうち 1 回(Fig. 4-#3)では、このカップリングから 40h 後に、最大 150 nA cm^{-2} の見かけ上、正の電流密度が計測された。Table 2 に示すように、本測定では、正極に SUS316L 鋼、負極に Co-Cr-Mo 合金を接続しており、正の電流上昇は SUS316L 鋼の腐食反応を示している。

一般に、ガルバニ腐食は、腐食電位の低い電極側で誘発される。一方、対の電極では、カップリングによって、単体の

腐食電位よりも負の電位にシフトするため、腐食反応が抑制される。しかし、Fig. 1 に示すように、Co-Cr-Mo 合金の腐食電位は SUS316L 鋼の腐食電位より約 0.1 V 低い。よって、ガルバニ電流と腐食電位の測定結果は逆の傾向を示した。これは、Co-Cr-Mo 合金の不働態皮膜の高い安定性と、生理食塩水中の塩化物イオンに対する SUS316L 鋼の局部腐食感受性に起因すると考えられる。Co-Cr-Mo 合金は、カップリングによって電位が正にシフトした場合においても不働態皮膜を維持した。一方、SUS316L 鋼は、カップリングによって電位が負にシフトし、腐食が抑制された条件下でも局部腐食の発生を完全に抑制することはできなかったことを示唆している。SUS316L 鋼で局部腐食が発生すると、SUS316L 鋼の腐食電位は Co-Cr-Mo 合金の腐食電位よりも低くなった。よって、腐食電位の正負の関係が逆転した結果、正の電流が測定された。電流密度は 140h まで徐々に減少したが、再び増加し、測定終了までゼロに回復することはなかった。このことは、Co-Cr-Mo 合金と接触した SUS316L 鋼で一度腐食が発生すると、再不働態化が妨げられ、局部腐食が長期化する可能性を示唆している。この合金の組み合わせは、本研究で最もガルバニ腐食のリスクが高いものであった。

3.3.3 Co-Cr-Mo 合金と Zr-1Mo 合金のカップリング

Ti-6Al-4V 合金の代替として Zr-1Mo 合金を使用した場合のガルバニ腐食のリスクを評価した。Fig. 5 に、Co-Cr-Mo 合金(「+」端子に接続)と Zr-1Mo 合金(「-」端子に接続)をカップリング時のガルバニ電流の経時変化を示す。3 回の測定のうち 1 回で、ガルバニ電流密度がわずかに増加した(Fig. 5-#2)。負の電流密度は、カップリング後 60h から 140h まで、最大 17 nA cm^{-2} まで増加し、その後最終的にゼロまで回復した。これは、SUS316L 鋼のように Zr-1Mo 合金表面で一時的に局部腐食が発生し、その後、再不働態化したためである。Fig. 1 より、Zr-1Mo 合金の腐食電位は Co-Cr-Mo 合金よりも低いものの、Co-Cr-Mo 合金とカップリングした場合でも、長期的な腐食発生は生じず、また 3 回の測定のうち 2 回では電流はほぼ変化しなかった。さらに、Zr-1Mo 合金は SUS316L 鋼の場合(Fig. 4)と比較して、Co-Cr-Mo 合金とのカップリングでの電流変化が小さかった。したがって、Zr-1Mo 合金は Co-Cr-Mo 合金と接触すると塩化物イオンの影響により局部腐食を生じる可能性があるが、その程度は SUS316L 鋼よりも小さいと予想される。また、Zr と Mo はいずれも低毒性元素である[28]。よって、微小な局部腐食が発生した場合においても、Zr-1Mo 合金はステンレス鋼よりも安全であると考えられる。

3.3.4 Zr-1Mo 合金と Ti-6Al-4V 合金のカップリング

最後に、周期表の第 4 族元素に属するバルブ金属である Ti 合金と Zr 合金を直接比較した。Fig. 6 に Zr-1Mo 合金(「+」端子に接続)と Ti-6Al-4V 合金(「-」端子に接続)をカップリング時のガルバニ電流の経時変化を示す。3 回の測定のうち 1 回(Fig. 6-#3)では、正の電流密度が 100h 後に約 20 nA cm^{-2} まで増加し、130h 後にはゼロまで回復した。その後、150h 後には約 30 nA cm^{-2} まで再び増加した。この測定における正の電流は、Zr-1Mo 合金上で、生理食塩水中の塩化物イオンによって局部腐食が生じたことを示している。130h 後に正

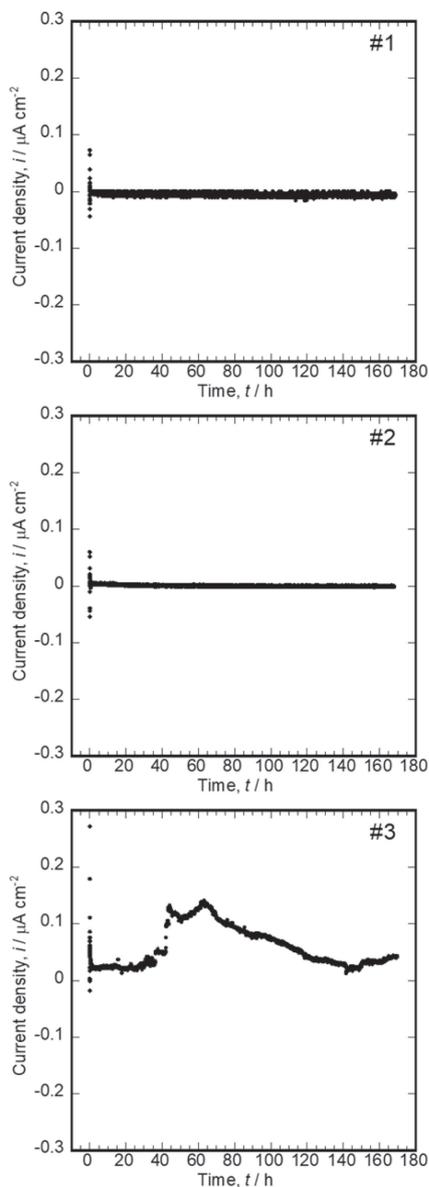


Fig. 4 Variations in galvanic currents of couplings of 316L SS (connected to “+” terminal) and Co-Cr-Mo (connected to “-” terminal) over time. (B).

の電流密度が減少したことから、不動態皮膜は自発的に再不動態化した。150h後に再度生じた腐食は、168hの測定終了まで再不動態化には至らなかった。しかし、Zr-1Mo合金はステンレス鋼に比べて局部腐食に対する感受性が低いため、比較的短時間で再不動態化すると考えられる。さらに、Fig. 1に示すように、Zr-1Mo合金とTi-6Al-4V合金は類似した傾向の腐食電位を示した。したがって、腐食電位差が小さいことから、Zr-1Mo合金とTi-6Al-4V合金カップルのガルバニ腐食のリスクは比較的低いと考えられる。

3.4 異種金属カップリングによる金属イオン溶出量の評価

Table 3にカップリング後に放出された各元素のイオン量を示す。Alイオンは、Ti-6Al-4V合金とCo-Cr-Mo合金(カップリングA)、Ti-6Al-4V合金とZr-1Mo合金(カップリングD)のカップリング後の溶液から、それぞれ $0.09\mu\text{g L}^{-1}$ と $0.22\mu\text{g L}^{-1}$ の濃度で検出された。Fig. 3およびFig. 6から、

これらのカップリングは短絡直後の数秒間に高い電流密度値を示しており、Ti-6Al-4V合金中のAlの一部が選択的に溶出したと示唆される。また、SUS316L鋼とCo-Cr-Mo合金のカップリングでは、 $0.28\mu\text{g L}^{-1}$ の濃度のNiイオンが検出された。これはSUS316L鋼の局部腐食に起因する。ICP-MS測定ではSUS316L鋼の主成分であるFeイオンも、試験溶液中に高濃度で検出されたが、Table 3に記した計算後の濃度は

Table 3 Concentrations of metal ions released during 168 h of galvanic coupling. (U.D.: Under detection limit, -: No measurement)

Couple	Amounts of ions released after galvanic current measurements ($\mu\text{g L}^{-1}$)									
	Ti	Al	V	Zr	Mo	Co	Cr	Fe	Ni	Mn
A	U.D.	0.09	U.D.	-	U.D.	U.D.	U.D.	-	-	-
B	-	-	-	-	U.D.	U.D.	U.D.	U.D.	0.28	U.D.
C	-	-	-	U.D.	U.D.	U.D.	U.D.	-	-	-
D	U.D.	0.22	U.D.	U.D.	U.D.	-	-	-	-	-

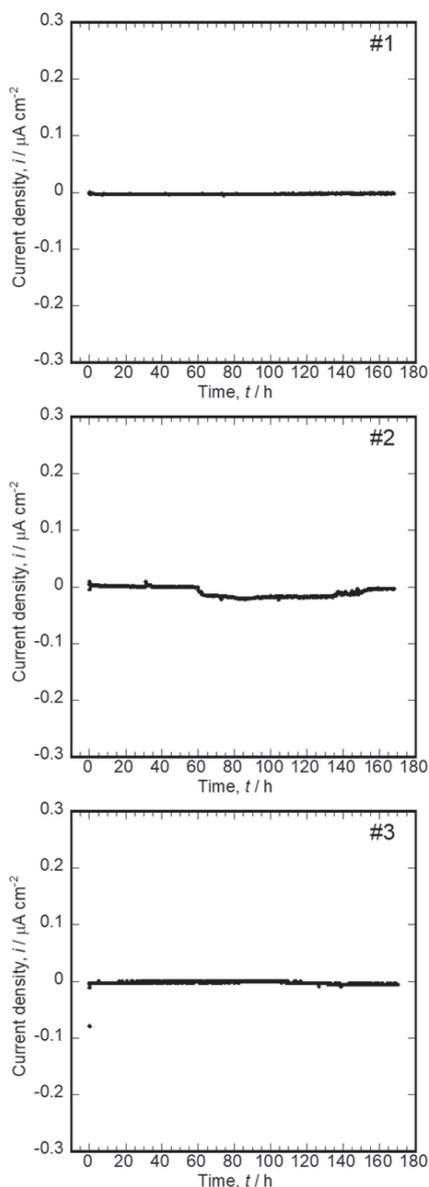


Fig. 5 Variations in galvanic currents of couplings of Co-Cr-Mo (connected to “+” terminal) and Zr-1Mo (connected to “-” terminal) over time. (C).

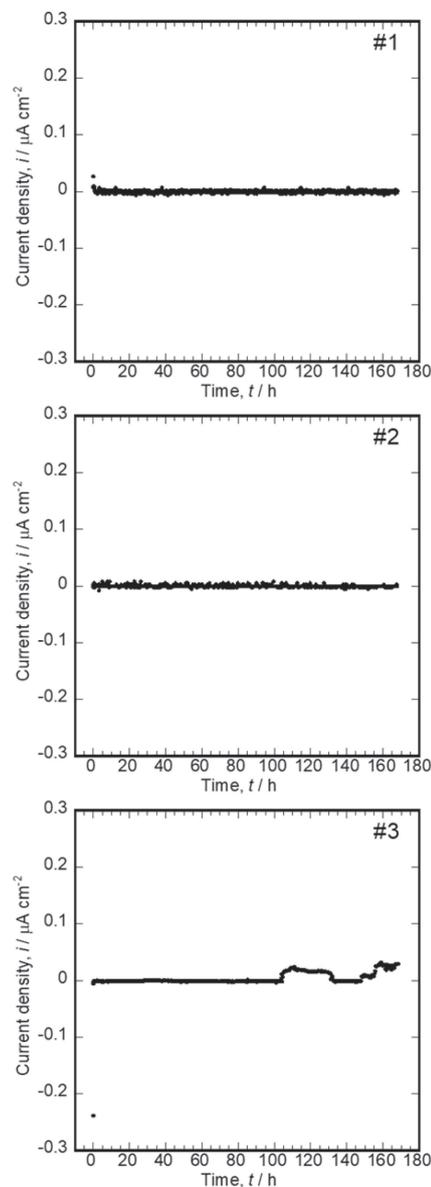


Fig. 6 Variations in galvanic currents of couplings of Zr-1Mo (connected to “+” terminal) and Ti-6Al-4V (connected to “-” terminal) over time. (D).

検出限界以下となった。これは、ブランク溶液からも同濃度の Fe イオンが検出されたためであり、溶液の調製に使用した機器からの汚染、またはメモリー効果によるものと考えられる。メモリー効果は ICP-MS に特有の測定妨害現象で、適正範囲外の濃度の溶液を使用した場合に発生する。したがって、本研究で得られた金属イオン溶出量の評価結果は、汚染や試薬および純水中の不純物、測定手順などの妨害因子を考慮し、精密な再測定によって正確な値を検証する必要がある。しかし、本研究で行ったガルバニックカップリング測定では、金属イオンの溶出量は 1 兆分の 1 オーダーの濃度にとどまり、これは ICP-MS 測定の検出限界のほぼ閾値であることが明らかになった。したがって、ガルバニ腐食によってインプラントから溶出される金属イオンの副作用は、合金がアレルギーを起こしにくい元素で構成されていれば、著しく小さいか無視できると考えられる。

4. 結 論

整形外科インプラント用の Ti-6Al-4V 合金, Co-Cr-Mo 合金, SUS316L 鋼および Zr-1Mo 合金のガルバニ腐食を評価した。Ti-6Al-4V 合金と Co-Cr-Mo 合金は、生理食塩水中で局部腐食を生じず、非常に安定した不動態皮膜を維持した。Ti-6Al-4V 合金と Co-Cr-Mo 合金が接触して使用される用途では、ガルバニ腐食のリスクはほぼないといえる。SUS316L 鋼または Zr-1Mo 合金とのカップリングは、生理食塩水中の塩化物イオンの影響下で一時的に局部腐食を発生したが、不動態皮膜は浸漬時間とともに自発的に再不動態化した。Zr-1Mo 合金表面で生じる局部腐食の程度は SUS316L 鋼よりも小さかった。Ti 合金はガルバニック条件下においても生体安全性に優れる結果を示した。また、Zr-1Mo 合金も十分な耐ガルバニ腐食性を有しており、SUS316L 鋼の代替となりうる。

本研究は、日本学術振興会科研費(助成番号: 17K06835, 25709064, 19H04464)の助成を、また、本研究の一部は生体医歯工学共同研究拠点(東京医科歯科大学)の助成を受けたものである。

文 献

[1] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen: *Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, (Springer, Berlin, 2001).

[2] Y. Nakayama, T. Yamamuro, Y. Kotoura and M. Oka: In vivo measurement of anodic polarization of orthopaedic implant alloys: comparative study of in vivo and in vitro experiments, *Biomaterials* **10** (1989) 420-424.

[3] V.A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T.D. Goncalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi and L.A. da Silva: In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C, *Corros. Sci.* **51** (2009) 2473-2482.

[4] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Samykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, F. Tarlochan and M.R. Raza: Corrosion and surface

modification on biocompatible metals: A review, *Mater. Sci. Eng. C* **77** (2017) 1261-1274.

[5] N.S. Manam, W.S.W. Harun, D.N.A. Shri, S.A.C. Ghani, T. Kurniawan, M.H. Ismail and M.H.I. Ibrahim: Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review, *J. Alloy. Compd.* **701** (2017) 698-715.

[6] N. Eliaz: Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review, *Materials* **12** (2019) 407.

[7] T. Hanawa: Titanium-Tissue Interface Reaction and Its Control With Surface Treatment, *Front. Bioeng. Biotechnol.* **7** (2019) 170.

[8] R. Brånemark, L.O. Öhrnell, R. Skalak, L. Carlsson and P.I. Brånemark: Biomechanical characterization of osseointegration: An experimental *in vivo* investigation in the beagle dog, *J. Orthop. Res.* **16** (1998) 61-69.

[9] P.L. Sanderson, W. Ryan and P.G. Turner: Complications of metalwork removal, *Injury Int. J. Care Injured* **23** (1992) 29-30.

[10] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani and A.K. Gogia: Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* **54** (2009) 397-425.

[11] S. Bauer, P. Schmuki, K. von der Mark and J. Park: Engineering biocompatible implant surfaces, *Prog. Mater. Sci.* **58** (2013) 261-326.

[12] M. Kaur and K. Singh: Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, *Mater. Sci. Eng. C* **102** (2019) 844-862.

[13] S.D. Lim, Y. Takada, K.H. Kim and O. Okuno: Ions Released from Dental Amalgams in Contact with Titanium, *Dent. Mater. J.* **22** (2003) 96-110.

[14] Y. Takada, S.D. Lim, K. Asami, K.H. Kim and O. Okuno: Galvanic Corrosion of Dental Amalgams in Contact with Titanium in Terms of Released Ions, *Mater. Trans.* **43** (2002) 3146-3154.

[15] N. Takahashi, Y. Takada and O. Okuno: Galvanic Corrosion between Dental Precious Alloys and Magnetic Stainless Steels Used for Dental Magnetic Attachments, *Dent. Mater. J.* **27** (2008) 237-242.

[16] A. Bakhtari, T.G. Bradley, W.K. Lobb and D.W. Berzins: Galvanic corrosion between various combinations of orthodontic brackets and archwires, *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* **140** (2011) 25-31.

[17] Suyalatu, R. Kondo, Y. Tsutsumi, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Effects of phase constitution on magnetic susceptibility and mechanical properties of Zr-rich Zr-Mo alloys, *Acta Biomater.* **7** (2011) 4259-4266.

[18] Suyalatu, N. Nomura, K. Oya, Y. Tanaka, R. Kondo, H. Doi, Y. Tsutsumi and T. Hanawa: Microstructure and magnetic susceptibility of as-cast Zr-Mo alloys, *Acta Biomater.* **6** (2010) 1033-1038.

[19] M. Ashida, T. Sugimoto, N. Nomura, H. Doi, P. Chen, H. Doi and T. Hanawa: Microstructure and Mechanical Properties of Large-Scale Ingots of the Zr-1Mo Alloy, *Mater. Trans.* **56** (2015) 1544-1548.

[20] M. Ashida, M. Morita, Y. Tsutsumi, N. Nomura, H. Doi, P. Chen and T. Hanawa: Effects of Cold Swaging on Mechanical Properties and Magnetic Susceptibility of the Zr-1Mo Alloy, *Metals* **8** (2018) 454.

[21] Y. Tsutsumi, I. Muto, S. Nakano, J. Tsukada, T. Manaka, P. Chen, M. Ashida, Y. Sugawara, M. Shimojo, N. Hara, H. Katayama and T. Hanawa: Effect of Impurity Elements on Localized Corrosion of Zirconium in Chloride Containing Environment, *J. Electrochem. Soc.* **167** (2020) 141507.

[22] T. Manaka, Y. Tsutsumi, P. Chen, M. Ashida, H. Katayama and T. Hanawa: Development of Electrochemical Surface Treatment to Visualize Critical Corrosion-Inducing Inclusions of Zr in Chloride Environments, *J. Electrochem. Soc.* **168** (2021) 121505.

[23] S. Hornkjøl: Pitting corrosion of zirconium and hafnium, *Electrochim. Acta* **33** (1988) 289-292.

[24] D.R. Knittel and A. Bronson: Pitting Corrosion on Zirconium—A Review, *Corrosion* **40** (1984) 9-14.

[25] G.C. Palit and H.S. Gadiyar: Pitting Corrosion of Zirconium in Chloride Solution, *Corrosion* **43** (1987) 140-148.

[26] Y. Tanaka, E. Kobayashi, S. Hiromoto, K. Asami, H. Imai and T. Hanawa: Calcium phosphate formation on titanium by low-voltage electrolytic treatments, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **18** (2007) 797-806.

[27] Y. Tsutsumi, S. Bartakova, P. Prachar, Suyalatu, S. Migita, H. Doi, N. Nomura and T. Hanawa: Long-Term Corrosion Behavior of Biocompatible β -Type Ti Alloy in Simulated Body Fluid, *J. Electrochem. Soc.* **159** (2012) C435-C440.

[28] A. Yamamoto, R. Honma and M. Sumita: Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells, *J. Biomed. Mater. Res.* **39** (1998) 331-340.