

# アノード分極法による Ti 合金人工関節の耐食性評価試験

## Anodic Polarization Test of Artificial Joint Stem Sand-Blasted by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder

森田 真史<sup>1\*</sup>、橋本 季子<sup>2</sup>、糸満 盛憲<sup>3</sup>、渡辺 康弘<sup>4</sup>  
Masafumi Morita<sup>1</sup>, Tokiko Hashimoto<sup>2</sup>, Moritoshi Itoman<sup>3</sup>, Yasuhiro Watanabe<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 埼玉大学 大学院理工学研究科

Saitama University Graduate School of Science and Technology

<sup>2</sup> 埼玉大学 大学院理工学研究科 博士後期課程

Saitama University Graduate School of Science and Technology Doctor course Student

<sup>3</sup> 北里大学 医学部 整形外科

Kitasato University School of Medicine Orthopaedic Surgery

<sup>4</sup> 株式会社 アイメディック

Ai Medic, Co., Ltd.

### Abstract

In this study, it was examined whether the sand-blast processing decreased the corrosion resistance of the implant metal by an anodic polarization method in accordance with JIS03021. As the result, no significant difference was observed in the corrosion resistance of Ti-6Al-4V ELI sand-blasted surface compared with that of smooth surface.

**Key Words:** THR, Sand blast, Titanium alloy and Corrosion resistance

### はじめに

人工股関節ステムの固定性を向上させる一手段として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サンドブラスト処理がある。ステムの表面に凹凸を付与することで骨とのメカニカルアンカリングを期待する。しかし、サンドブラスト処理は金属表面の耐食性を損なう恐れがある。

そこで、サンドブラスト処理を施した人工股関節ステムに対して JIS0302[1] に準拠して体内を模擬した腐蝕環境中でアノード分極試験を実施し、同処理がステムの耐食性を損なうか否かを確認した。

### 2. 方法

#### 2-1 試験片の採取

1) 目的の人工股関節ステム (THR13 テロス社製) をワイヤー放電切削して試験片を採取した。同ステムの材質は Ti-6Al-4V ELI (ISO 5832/3-ASTMF136) である。試験片の採取位置を Fig. 1 に示す。ステム表面は全面に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子によるブラスト処理がなされている。なるべく平坦な部位を選び、中枢部内側 (M-1 ~ 4)、中枢部外側 (L-1 ~ 6) の順に試験片に番号をつけ、10×10×2mm の試験片を採取した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> サンドブラスト処理によるステムの耐食性低下の有無を検討するために、表面のアノード分極試験を行った後に同一試験片の裏面を研磨して平滑面を作成し、同様のアノード分極試験を行った。

---

〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255

電話: 048-858-9514 FAX: 048-856-2760

Email: msfm@mech.saitama-u.ac.jp

## 2-2 平滑面の研磨

平滑面の作成は回転研磨機（ドクターラップ、マルトー社製）を用いて #2000 エメリーペーパーで研磨した。さらにバフ盤上で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  砥粒研磨液を滴下しながら用手研磨し、表面を鏡面仕上げ ( $\text{Ra} < 0.01$ ) し、同様の超音波洗浄を施して樹脂包埋した。

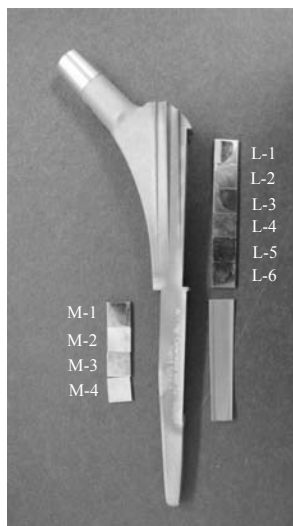


Fig.1 試験片採取位置

サンドブラスト処理された試験片は例えば、ブラスト処理試験面は「M-1」、鏡面仕上げした裏面は「M-1S」というように表示した。M は内側、L は外側で、数字は採取位置を示す。

## 2-3 試験表面の洗浄

- ①ブラスト加工表面および研磨表面を 1 級アセトン、1 級エチルアルコールでそれぞれ 5 分間 3 回超音波洗浄した後、DDW で洗浄した。
- ②その後、試験片を 50°C 恒温乾燥機で 3 時間乾燥して作用電極を作成した。

## 2-4 作用電極 (WE) の作成

次に示す手順に従って Fig.2 の作用電極を作成した。

- ①パストツールピペット管の内側に  $\phi 0.7$  のリード線（ビニール被覆された撚り線）を貫通させ、金属試験片とドータイト（導電性樹脂）で接合した。
- ②50°C の恒温乾燥機中で 5 時間静置してドータイトを固化させ、さらにエポキシ樹脂で試験表面 ( $1\text{cm}^2$ ) を残す全体およびパストツールピペット先端を塗布して被覆し、24 時間 50°C の恒温乾燥機中に静置して重合硬化させた。
- ③試験片は乾燥剤（シリカゲル）を入れたデシケータ中で保管した。
- ④試験片は裏面にリード線をドータイト接着して試験面を残して全てアララルダイト樹脂で包埋した。

供試までの時間は試験片作成から 1~5 日間乾燥デシケータ中にて保存し、試験に供した。

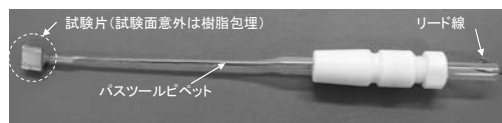
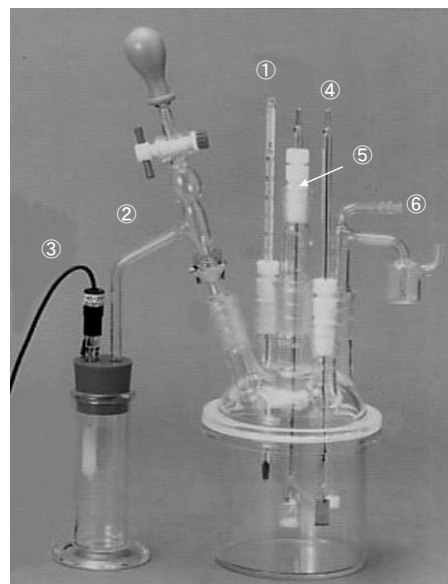


Fig.2 作用電極の形状

## 2-5 アノード分極試験装置

使用したポテンショスタットは EG&G 社製 Model-327 であった。参照電極に飽和甘こう電極を用いた。従って、測定データの電圧は全て、V (vs. SCE) で表示した。ポテンショスタットからの出力（電流、及び電圧）は RS-232C 通信機能を有するペンレコーダ（東亜電波製）を介して A/D 変換し、パソコン（PC98AP2、NEC）にデータを取り込み、MS-OFFICE EXCEL2000 表計算ソフトで作画した。サンプリング周波数 1 Hz、データ総数は 8000~16000 個であった。アノード分極試験に用いた電解槽を Fig.3 に示す。3 分極法用のガラス製電解槽 HX-102（北斗電工社製）を恒温槽中に設置し、試験中は内部の試験溶液を 37°C に保った。



①温度計 ②ルギン管 ③カロメル参考電極  
④作用電極 ⑤白金対電極 ⑥N<sub>2</sub>ガス導入口

Fig.3 アノード分極試験電解槽

## 2-6 試験溶液（腐食環境）の作成

ミリポア超純水作成装置で超純水（比抵抗値 11.8～12.0MΩ/cm 以下、DDW と呼ぶ）作成し、次の 3 種類の環境溶液を用いた。

### ① 磷酸緩衝生理食塩水 PBS(-)の作成

PBS（タカラ製, Ca、Mg 不含）ペレット 5 個を DDW500ml に溶解して作成した。

### ② 1wt% 乳酸溶液の作成

乳酸（和光純薬 特級試薬）5g を 500ml の DDW に溶解して作成した。

### ③ 0.5 vol% 塩酸溶液の作成

995mL の DDW に濃塩酸（和光純薬 特級試薬）5mL を加えて濃度を 0.5% に調整し、1000mL の試験液とした。

## 2-7 溶存酸素濃度の調節

生体内環境中の溶存酸素濃度は大気中の 20% 程度である[2]。大気中の飽和酸素濃度は 7.01mg/mL であるので体液中の溶存酸素濃度は概ね 1.4 mg/mL である。窒素ガスバブリング法によって腐食環境中の溶存酸素濃度を生体内環境に近い値に調整してアノード分極試験を行った。溶存酸素濃度測定には SI782 溶存酸素計システム（Strathkelvin, CT&C）に 1302 酸素電極を接続して用いた。アノード分極試験中、設定した値を維持するように窒素ボンベからの窒素ガス流出量を調整した。

## 2-8 カソード還元溶解処理

分極試験を行うに当たって、試料の初期表面状態が結果に大きく影響するので、酸化皮膜のない均一な表面を初期表面とする必要がある。試験片表面の酸化皮膜を還元溶解除去するために、1wt% 乳酸と 0.5vol% 塩酸環境については、-1.0V (vs.SCE) で 300 秒間静置して試験片のカソード処理を行った。PBS(-)は弱アルカリ性でありカソード防食の効果は期待できないので、同溶液に 20 分間自然浸漬した後、-1V (vs.SCE) からアノード分極試験を行なった。1% 乳酸、0.5% 塩酸環境は全て 2-9 のカソード処理を施した。PBS(-)環境については浸漬処理のみとした。

## 2-9 アノード分極試験

測定は同一腐食環境で 3～4 回アノード分極試験を行った。試験ごとに新しい試験溶液 500mL を用意した。JIS T0302 に従って試験繰り返し数を 3 回以上とした。掃引電圧はカソード領域である -1.0V (vs.SCE) から最大で +6 V (vs.SCE) まで、掃引速度は 40mV/min であった。

試験液は PBS(-)、1wt% 乳酸、0.5vol% 塩酸、それぞれ 500mL を用いて試験した。温度は  $37 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  に設定した。試験液中に直接アルコール温度計を挿入して腐食試験期間中、液温を設定温度に維持されていることを監視した。

## 2-10 腐食痕の確認

全ての試験液を高純度窒素ガスによって脱気し、セル内の溶存酸素濃度を 2-8 に従い設定した。金属顕微鏡にてアノード分極試験後に腐食痕の位置を確認した。試験表面以外で腐食痕が認められた時は試料作成不良であると判断して測定結果から削除した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アノード試験の概要

個々の試験片に対する試験実施環境を Table 1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末吹き付けによるサンドブラスト処理されたステム試験片表面の平均表面粗さ(Ra)は  $35 \pm 4 \mu\text{m}$  程度であった。アノード分極曲線から読み取った各測定値を Table 2 に示す。

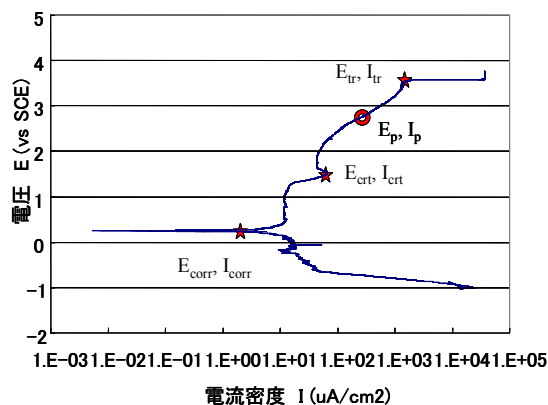


Fig.4 アノード分極曲線の一例

Table 1 試験実施環境

Samp.	表面処理	溶液	pH	DO2 mg/l	Samp.	表面処理	溶液	pH	DO2 mg/l
L-1	ブラスト	PBS(-)	7.24	1.82	L-1S	研磨	0.5%塩酸	0.74	1.93
L-2	ブラスト	PBS(-)	7.36	1.85	L-2S	研磨	PBS(-)	7.36	1.80
M-1	ブラスト	PBS(-)	7.30	1.20	M-1S	研磨	PBS(-)	7.40	1.70
M-4	ブラスト	PBS(-)	7.38	1.80	M-4S	研磨	PBS(-)	7.38	1.80
Samp.	表面処理	溶液	pH	DO2 mg/l	Samp.	表面処理	溶液	pH	DO2 mg/l
L-3	ブラスト	1%乳酸	2.72	1.84	L-3S	研磨	1%乳酸	2.40	1.85
L-4	ブラスト	1%乳酸	2.70	2.44	L-4S	研磨	1%乳酸	2.40	1.15
M-2	ブラスト	1%乳酸	2.46	1.79	M-2S	研磨	1%乳酸	2.50	1.05
Samp.	表面処理	溶液	pH	DO2 mg/l	Samp.	表面処理	溶液	pH	DO2 mg/l
L-5	ブラスト	0.5%塩酸	0.72	1.26	L-5S	研磨	0.5%塩酸	0.57	1.06
L-6	ブラスト	0.5%塩酸	0.58	1.46	L-6S	研磨	0.5%塩酸	0.60	1.05
M-3	ブラスト	0.5%塩酸	0.58	1.46	M-3S	研磨	0.5%塩酸	0.58	1.25

Table 2 各試料の測定値一覧

電気腐食試験結果														
Samp. No.	自然浸漬電位・電流密度		第1不動態化(臨界)電圧・電流密度		第2不動態化(臨界)電圧・電流密度		不動態保持電流密度(起点)		不動態保持電流密度(終点)		平均不動態保持電流密度		不動態膜破壊電位	備考
	E <sub>corr</sub>	I <sub>corr</sub>	E <sub>crit</sub> (1)	I <sub>crit</sub> (1)	E <sub>crit</sub> (2)	I <sub>crit</sub> (2)	E <sub>p</sub> (1)	I <sub>p</sub> (1)	E <sub>p</sub> (2)	I <sub>p</sub> (2)	E <sub>p</sub>	I <sub>p</sub>	E <sub>tr</sub>	
	V (vs.SCE)	uA/cm <sup>2</sup>	V (vs.SCE)	uA/cm <sup>2</sup>	V (vs.SCE)	uA/cm <sup>2</sup>	V (vs.SCE)	uA/cm <sup>2</sup>	V (vs.SCE)	uA/cm <sup>2</sup>	V (vs.SCE)	uA/cm <sup>2</sup>	V (vs.SCE)	
PBS(-) 環境														
L-1	0.537	0	-0.068	0.8398	出現せず	出現せず	1.044	0.7098	5.572	367	3.308	183.8549	5.572	
L-2	-0.864	0.81	-0.16	1.15	出現せず	出現せず	0.9916	0.89	4.416	229	2.7038	114.945	4.416	
M-1	-0.48	0.67	0.704	5.379	出現せず	出現せず	1.329	5	4.16	316	2.7445	160.5	4.16	
M-4	-0.48	0.35	-0.072	1.79	1.776	9.399	1.2	0.729	5.529	150	3.3645	75.3645	5.529	
L-2 S	-0.126	0.26	0.296	13.5	1.536	204.7	1.19	13.5	3.816	205	2.503	109.25	3.816	
M-1 S	0.131	0.12	0.396	5.11	1.78	659.9	1.12	9.999	4.024	228	2.572	118.9995	4.024	
M-4 S	-0.313	0.085	0.26	2.31	1.696	355	1.024	3.04	3.828	119	2.426	61.02	3.828	
1%乳酸環境														
L-3	-0.36	2	-0.056	1.65	1.704	91.99	0.2	2.37	4.616	299	2.408	150.685	4.616	
L-4	-0.39	0.32	0.144	1.47	1.288	25.9	1.288	1.13	6	300	3.644	150.565	>6	破壊せず
M-2	-0.78	6.1	-0.6559	14.1	1.592	20.6	1.408	1.91	5.952	243	3.68	122.455	>6	破壊せず
L-3 S	-0.1	0.009	0.34	6.66	1.864	127	1.04	43.6	3.56	440	2.3	241.8	3.56	
L-4 S	0.23	0.21	1.128	2.6	1.82	73.09	1.372	4.59	3.559	55.2	2.4655	29.895	3.559	
M-2 S	0.57	0.56	1.104	4.65	1.824	47.6	1.496	8.598	3.568	41.7	2.532	25.149	3.568	
0.5%塩酸環境														
L-5	0.012	0.26	0.831	5.6	出現せず	出現せず	1.408	5.4	2.104	20.47	1.756	12.935	2.104	
L-6	-0.435	0.82	0.456	9.499	1.96	52.9	0.839	10.8	3.16	493	1.9995	251.9	3.16	
M-3	0.031	0.28	0.9599	4.71	1.96	17	1.424	4.75	5.368	510	3.396	257.375	5.368	
L-5 S	-0.111	—	-0.02	—	—	—	—	—	—	—	2.556	320	2.556	
L-6 S	0.39	0.86	0.7119	6.699	1.728	31.7	1.224	6.999	3.704	879.9	2.464	443.4495	3.704	
M-3 S	-0.276	0.15	0.08	11.8	1.72	26.9	1.52	12.7	4.104	3450	2.812	1731.35	4.104	
L-1 S	0.41	0.92	0.711	6.699	1.736	305	1.384	8.099	3.728	1060	2.556	534.0495	3.728	

Fig.4 はサンドブラスト処理された供試材に対するアノード分極試験結果の一例である。負荷電圧を-1.0V (vs SCE) から+3.8V (vs SCE) まで掃引し、金属・溶液間に流れる電流量を電流密度(単位表面積当たりの電流量)として記録した。横軸の電流密度は対数表示する必要上、絶対値を用いた。図中に示す代表値で供試材の耐食性を評価した。

自然浸漬電位および電流 (E<sub>corr</sub>, I<sub>corr</sub>) はターフェルプロット法[3]に従って決定した。E<sub>crit</sub> および I<sub>crit</sub> は金属表面の不動態化が完成する不動態化電位とその際流れた電流値である。E<sub>tr</sub> および I<sub>tr</sub> は不動態域から過不動態域に移行する電位と電流値である。不動態保持電位 E<sub>p</sub> は E<sub>crit</sub> と E<sub>tr</sub> の平均値とし、その際流れる電流

密度値 I<sub>p</sub> はグラフ上から読み取った。不動態領域における保持電流密度は全ての試料において一定にはならなかった。保持電位 E<sub>p</sub> の上昇に伴い電流密度 I<sub>p</sub> も上昇した。環境溶液によっては再不動態化電位 E<sub>crit</sub>(2)、I<sub>crit</sub>(2)が現れた。1%乳酸中では過不動態電位が現れず、不動態膜が破壊されない場合もあった。

### 3-2 自然浸漬電位および電流密度

ターフェルプロット法によって算出した自然浸漬電位 E<sub>corr</sub> および同電流密度 I<sub>corr</sub> を Fig.5 および 6 に示す。ターフェルプロット図から、各試料の自然浸漬電位と電流密度を求めた。試料数 (N=3) が少なく、標準偏差が大きいため統計的有意性は判断できない

が平均値を比較するとブラスト処理したことにより電位の卑化がやや観られる。電流密度に関しては、同様に PBS(-)、0.5vol%塩酸溶液中では平滑面の電流密度と殆ど違いは観られない。

1wt%乳酸中ではブラスト処理で電流密度が増大したが、標準偏差値が大きく有意性は確認できなかった。P(<0.05)両側検定で、いずれの試験液中でも有意差は認められなかった。t-検定は分散が等しくないと仮定した2標本として検定した。

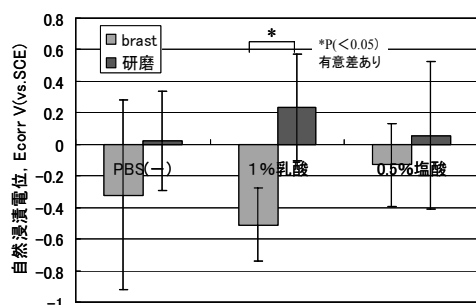


Fig.5 自然浸漬電位

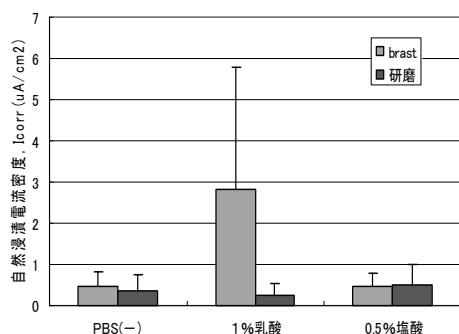


Fig.6 自然浸漬電流密度

### 3-3 不動態化電位

アノード分極曲線から読み取った不動態化電位を Fig.7 に示す。不動態化電位は金属の耐食性に大きく影響する。

一般に、低電位で不動態化するほど耐食性は良好と判断される。PBS(-)および乳酸環境中ではブラスト処理材のほうがむしろ不動態化電位および電流密度は低い。他の乳酸環境中では研磨面に比べて耐食性が向上する傾向が観られたが、ばらつきの範囲とみなすべきであろう。

P(<0.05)両側検定で、1wt%乳酸環境で E<sub>cr</sub> に有意差が認められた。それ以外の電位と全ての電流密度はいずれの試験液中でも有意差は認められなかった

が、ブラスト処理された表面は研磨面と同等の耐食性のあることが確認された。

t-検定は分散が等しくないと仮定した2標本として検定した。

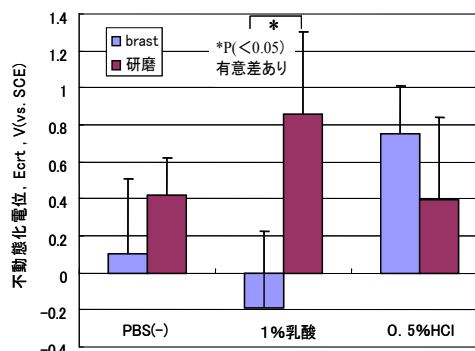


Fig.7 不動態化電位

### 3-4 不動態保持電位および同電流密度

アノード分極曲線から読み取った不動態保持電位および同電流密度を Fig.8 および 9 に示す。不動態保持電位 E<sub>p</sub> は不動態化完了時の電位 E<sub>cr</sub> および不動態膜破壊電位 E<sub>tr</sub> の平均値と定義した。E<sub>cr</sub> は不動態域から過不動態域へ移行する電位である。保持電流密度 I<sub>p</sub> については、確定された E<sub>p</sub> における電流密度をアノード分極曲線から求めた。

不動態膜保持電流密度は、P(<0.05)両側検定でいずれの試験液中でも有意差は認められなかった。有意差は認められないが、PBS(-)と1wt%乳酸溶液中でブラスト処理された表面はやや電位と電流密度の上昇傾向が認められ、耐食性への影響が疑われた。

一方、0.5vol%塩酸中では逆の傾向を示したが、有意性がないことからばらつきによる違いと判断される。t-検定は分散が等しくないと仮定した2標本として検定した。

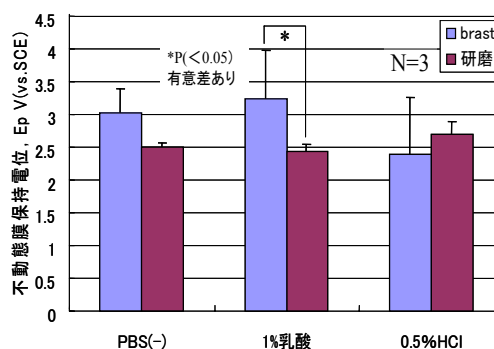


Fig.8 不動態保持電位

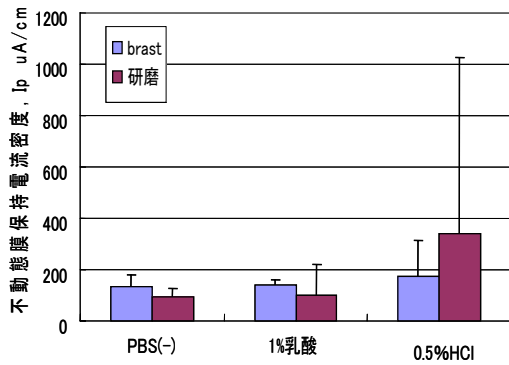


Fig.9 不動態膜保持電流密度

### 3-5 不動態化膜破壊電位

アノード分極曲線から読み取った不動態化膜破壊電位を Fig.10 に示す。

過不動態領域に移行する過不動態電位は不動態膜が破壊される電位であり、耐食性を評価する重要な指標である。0.5vol%塩酸を除き、PBS(-)と1wt%乳酸中での過不動態電位に有意の違いが認められた。理由は不明であるがブラスト処理したほうが高い電位を示した。

0.5vol%塩酸中においてはほぼ同じ値を示し、有意な違いは認められなかった。以上の結果より、サンドブラスト加工が耐食性を損なうことはないと判断された。

$P(<0.05)$ の検定で1%乳酸中に有意差が認められた。サンドブラスト処理の方が有意に高い $E_{tr}$ を示した。 $t$ -検定は分散が等しくないと仮定した2標本として検定した。

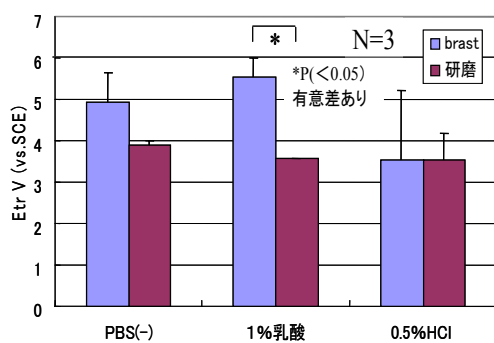


Fig.10 不動態膜破壊電位

## 4. 結論

アノード分極試験によって得られた結果を総合的に判断して、ブラスト処理がTi-6Al-4V ELIの耐食性を損なう明確な結果は得られなかった。

また、統計的検討においてもブラスト処理群と表面研磨(平滑面)した群の電気化学試験で双方の耐食性に有意な違いは判断されなかった。

## 参考文献

- 1) 金属系インプラント材料のアノード分極試験による耐食性の評価方法, JIS T 0302, 日本工業規格調査会, 1-18 (2000)
- 2) M.Morita, T.Sasada, I.Nomura, Yu.Q.Wei, Y.Tsukamoto, Influence of Low Dissolved Oxygen Concentration in Body Fluid on Corrosion Fatigue Behaviors of Implant Metals, Ann. Biomed. Eng., 20, 505-516 (1992)
- 3) 電気化学会編, 電気化学測定マニュアル 基礎編, 定常分極曲線の測定, 63-73 (2002)丸善株式会社