

# 討23 0.9% NaCl 溶液中におけるステンレス鋼の腐食疲労

東京工大 精密工学研究所 布村成晃, 同 肥後矢吉  
三和鉄軌 飯山文也, 蕨恵医大 整形外科 中島育昌

## 1. 緒言

金属材料が外科修復に用いられてきた歴史は長く、多くの材料が試みられてきたが、これらは順次淘汰され、現在用いられているものはAISI 316, 317ステンレス鋼, チタン, チタン合金, および *vitallium*\* など、極く限られている。これら外科修復に用いられた骨折プレート, 同用ねじ, 大腿骨頭固定具などの金属部分は極めて低頻度ながら破損事例が認められており、これは低頻度とはいえ、一度起こるならば悲惨な結果をもたらすもので、その対策は重要である。この破壊事例に対してフラクトグラフィを主とした検討を加えた結果、ほとんどすべての場合、原因あるいは経過として疲労現象が関与していることが知られた。体内で金属材料は体液に浸されており、この腐食環境下での疲労強度が外科修復金属材料の機械的性質として必要である。

本報は体液相当の0.9% NaCl 溶液中での316 L鋼および比較材430フェライト系ステンレス鋼, 410 マルテンサイト系ステンレス鋼の疲労試験結果である。併せて付加電位の効果, セラミック被覆材およびその被覆が破損した場合の腐食疲労強度についても検討を加えた。

## 2. 供試材および実験方法

(供試材) SUS 316L 鋼 (0.026C, 10.8Ni, 12.4Cr, 2.44Mo) SUS 430 鋼 (0.12C, 12.7Cr), SUS 410 鋼 (0.15C, 12.8Cr) の6mm厚板材より圧延方向に長さ方向が一致するよう図1の4点曲げ試験片を切り出した。所定の熱処理の後、長さ方向に垂直に板厚方向に深さ1mm, 先端半径

0.25mm の切欠を付した。この試片の曲げ形状係数は2.5である。この供試材の機械的性質(平滑材)および熱処理を表1に示す。

(疲労試験) 腐食疲労試験は電気油圧式疲労試験機に取りつけられたNaCl 溶液槽中で4点曲げ, 正弦波, 40Hzで行なった。溶液の温度は37°C, および60°C ± 0.5°C<sup>2</sup>, air bubbling によって液の撹拌を行なうと共に溶存酸素を飽和状態に置いた。

(分極曲線) 温度による加速効果の判定, および腐食状態を検討するため、分極曲線の測定を行なった。参照電極には塩化銀電極(Ag<sub>2</sub>Cl/Ag)

\* 30Cr-5Mo-65Co 合金。

数年前より疫学的立場よりその使用は忌避される傾向にある。

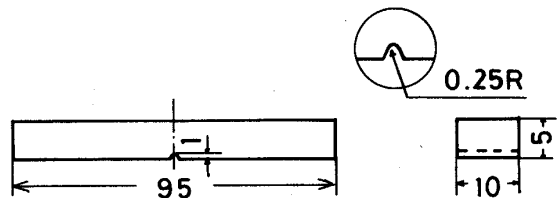


図1. 腐食疲労4点曲げ試験片

Material	$\sigma_{ys}$ (Mpa)	$\sigma_{rs}$ (Mpa)	$\delta$ (%)	Heat treatment
SUS 316L	271	635	67.5	annealed
SUS 430	275	437	38.1	as received
SUS 410	353	539	30.0	970°C O.Q. 750°C temper

表1. 供試ステンレス鋼の機械的性質と熱処理

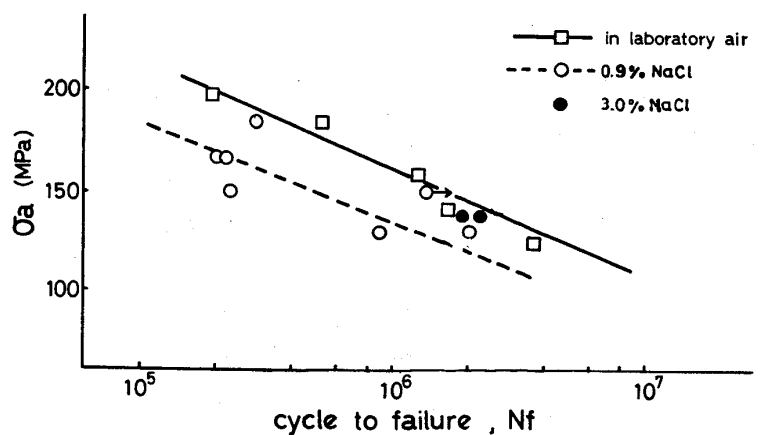


図2 316 L鋼の生理食塩水(0.9% NaCl 溶液)中における腐食疲労 (R=0.2, 60°C)。

/AgCl), 対極板は白金板を用いた(測定温度 37°C および 60°C, 濃度 0.9% および 3%)。

(電位付加疲労試験) 機能的要求による電位付加を想定し、溶液浸食状態以外に分極曲線を基として、白金板を対局として電流密度 7mA/cm<sup>2</sup>, 1mA/cm<sup>2</sup>, 0mA/cm<sup>2</sup> の陰極腐食電位および 1mA/cm<sup>2</sup> の陽極溶解電位を加えて 138 MPa および 157 MPa の両応力で腐食疲労試験を行なった。

(セラミック被覆材) 316 L 鋼セラミック被覆材について被覆にき裂が発生した場合の疲労強度低下を検討した。これらすべての試片は破断後 SEM 観察を行ない、その機構および突破断事例との関連について検討した。

### 3. 実験結果と考察

316 L 鋼の空気中および 0.9% NaCl 溶液中の腐食疲労試験結果を図 2 に示す。NaCl 溶液中の 10<sup>6</sup> 回時間強度は約 15% 低下している。この値は海中での結果として報告されている値より小さい。図 2 に 3% NaCl 溶液中の測定点を示すがこの値は 0.9% NaCl よりも減少量は更に小さかった。13 Cr ステンレス鋼の腐食疲労に及ぼす NaCl 濃度の効果が江原ら<sup>(1)</sup>によって検討されており、0.9% - 3% の濃度間では濃度に応じた寿命または強度の減少が期待される。図 3 に 316 L 鋼の NaCl 溶液中における分極曲線を示す。この分極の複雑な状態が上記の結果をもたらしたものと思われる。外科用修復部材が体内にある期間は骨折プレートで最低 3 ヶ月、大腿骨頸固定具では 20 年間以上になる。これを実験室的に再現することは困難であるが、繰返し速度の増加割合 (0.5 Hz → 40 Hz) に近い腐食速度の加速を期待し高温試験を行なった。活性化支配を期待し、かつ機械的性質の差異のない 70°C を予定したが、設備上の制約のため試験温度は 60°C とした。分極曲線より推定される腐食速度の増加は小さく拡散支配であることが知られる(図 3)。疲労はき裂開始とき裂伝播の 2 段階に分けて理解される。図 2 の N<sub>f</sub> はこの両段階の和であるが、実質的にはき裂開始がその大部分を占めており、すべて疲労試験を通して、き裂が肉眼で確認されてから、破断までの寿命は 10<sup>6</sup> 回以下であった。切欠材の疲れき裂は切欠底部に集中して起こるすべりにより、新しい金属面が露出し、これが腐食

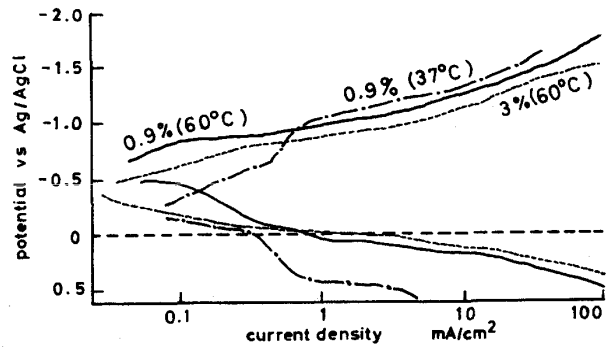


図 3. ステンレス鋼の NaCl 溶液中の分極曲線

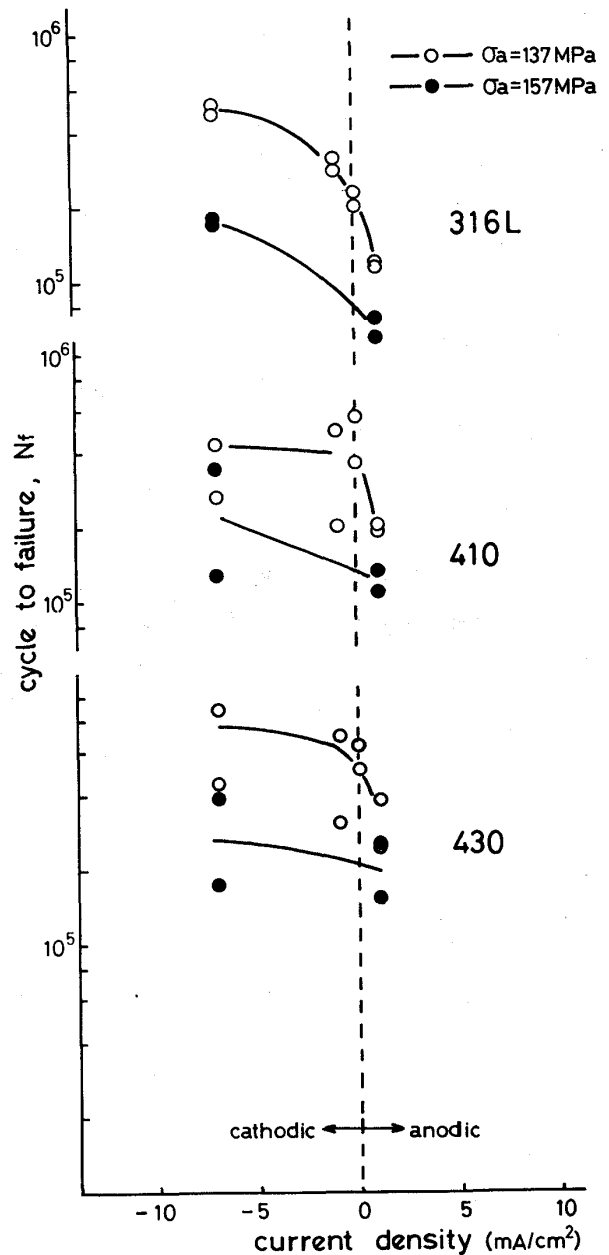
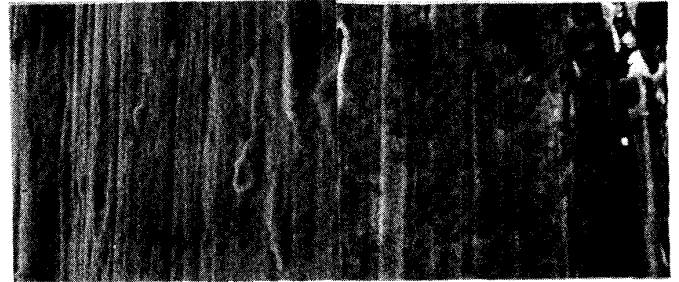


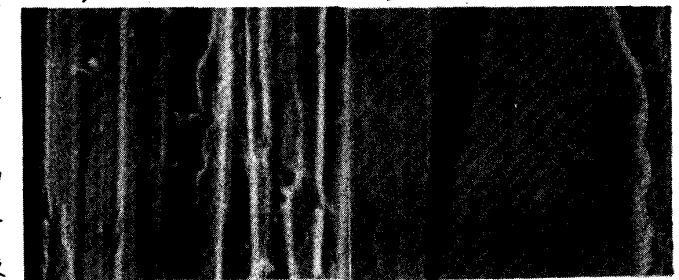
図 4. SUS 316L, SUS 410, SUS 430 ステンレス鋼の電位付加疲労試験結果

の活性点となるため、その可逆的消滅を妨げ、*intrusion*, *extrusion* の発生を容易にし疲れき裂へと導く。または孔食により応力集中を生じき裂へと進む。大気中で試験されたもの(以下破面写真はすべて 138 MPa)の切欠先端にすべりの集中のため粗になっており、*extrusion*らしきものが観察される(写真1a)、NaCl溶液中ではむしろ滑らかで、*extrusion*らしきものは観察されない(写真1b)。410鋼では表面はかなり粗く、き裂に発達しそうな割れが多く観察され(写真1e)、430鋼ではピットからき裂は進行している(写真1f)。1mA/cm<sup>2</sup>のアノード条件ではすべてこのピットが認められき裂はここから開始している。(写真1d)。水素発生のあるカソード条件(-7mA/cm<sup>2</sup> 写真1c)は1/bに比べて粗面を呈するが、破断寿命およびき裂開始寿命は大気中試験材に近い。電位付加腐食疲労試験結果を図4に示す。410鋼、430鋼の分極曲線は316L鋼とほぼ等しいので、同一電流密度条件で破断寿命を比較した。アノード条件では寿命は最も短く、その中で316L鋼が最短であった。いずれの試片においてもピットがき裂の開始点となっている。このピットの程度は410, 316L, 430の順序であるが、き裂開始がすべりを含むため、降伏応力を高い410は316Lより長寿命である。水溶液中に浸したのみの場合も、切欠部以外を被覆し、電位を付加して電流を零と保った場合も寿命上の変化は認められなかった。零電流ではもはや切欠近傍のピットは認められず *intrusion-extrusion* 機構によりき裂は開始する。陰極電位付加により更に寿命はのびる。その効果の大きさから、これはき裂開始寿命によるものである。-7mA/cm<sup>2</sup> まででは寿命の低下はなく、水素による割れの促進はない。410鋼、430鋼においてもカソード条件で防食の効果がみられ、寿命は伸びているが、零電流位でその効果はほぼ飽和し、316Lにみられるその後の向上はみられない。切欠より離れた部分の破面は疲労き裂伝播に参与している。写真2は切欠下1.5mmの部分の破面で寿命の大きな差にかかわらず特徴的差異は認められない。破面はまた伝播後腐食が進行していると



(a) 316L air

(b) 316L immersed

(c) 316L -7mA/cm<sup>2</sup>(d) 316L +1mA/cm<sup>2</sup>

(e) 410 immersed

(f) 430 immersed

写真1. 疲労き裂開始を示す切欠部分のフラクトグラフィ。SEM(x2200)



(a) air

(b) immersed

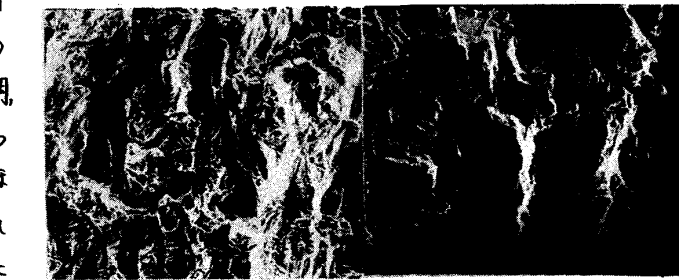
(c) +1mA/cm<sup>2</sup>(d) -7mA/cm<sup>2</sup>

写真2. き裂伝播特性を示す中央部の破面は明瞭な差異は認められない(316L, x150)

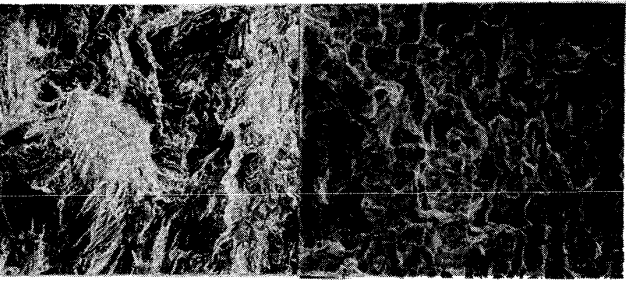
考えられ、その特徴を分離しなければならない。アノード条件では溶解がおり切欠直後(写真3.c)と切欠先方1mm(写真3.d)では異なる。先端直後では介在物を底部に残した溶解がみられる。写真2の各部分には拡大により *striation* が(写真3.e, f), アノード条件下でも確認されている。外科用修復金属材料の場合, 使用中に検査, 保守を行なうことができないので, 疲労き裂伝播速度の面から材料を検討する意義は少ない。発生寿命が大部分であることより, 切欠材による寿命試験が適当である。しかし破面上の根跡はそれが疲労によるか否かの判定に必要で, 316L鋼の場合 *striation* がその判断点となる。410鋼の場合, 0.9% NaCl中の腐食疲労破面も粒界破断で(写真3.b)判断が困難である。

著者らは人工関節など終身体内に留める修復部材にセラミック被覆を施し, 生物体との親和を計り, 固定性の向上を試みている。この被覆は耐食性を期待するものでなく, 構造的に被覆部分の割れの可能性を有する。割れが生じたとしても, 濃淡電池の構成, および回路抵抗からこの部分での腐食が促進されるとは考えられない。しかし割れによる応力集中, その他の腐食促進のおそれには皆無ではない。その信頼性確認のため生理食塩水中で腐食疲労試験を行なった。316L裸材とセラミック被覆後切欠先端に割れを入れたものの間に差異はなく(図5), むしろ後者が高い値を示した。これはセラミック被覆が完全な場合がより高い腐食疲労抵抗を有するためと思われる。

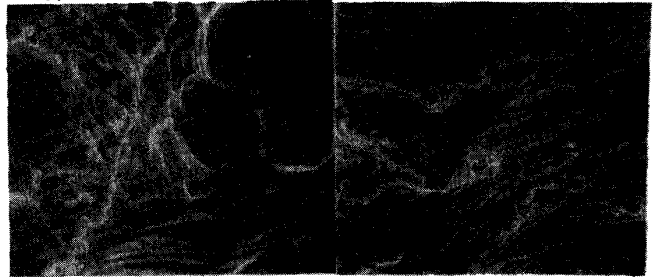
4. 結論

外科修復用金属材料316L ステンレス鋼の腐食疲労試験を行なった。腐食疲労強度のみでは低級な410鋼, 430鋼よりも低く, 静的腐食を考慮して再検討の要がある。特にアノード条件に置かれる時316L鋼は他の二者に劣る。修復用材料としては疲労き裂伝播はあまり重要な位置を占めず, 切欠材の寿命試験で充分である。セラミック被覆した316L鋼の腐食疲労試験を行ない, セラミックに割れが生じた場合も芯材の強度の低下はまったく認められなかった。

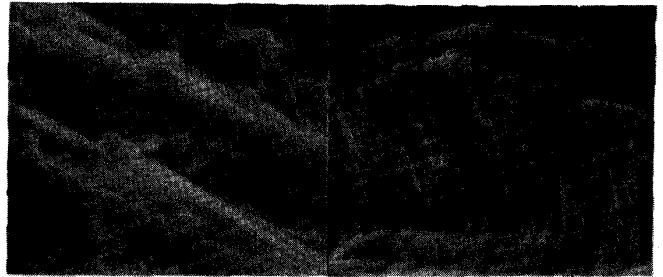
(参考文献) 1) R.Ebara, T.Kai & Inoue: ASTM STP642.



(a) 316L(26x26) X150 (b) 410 X220



(c) 316L(先端) X2200 (d) 同左(中心) X2200



(e) 316L Air X7400 (f) 316L +1mA/0cm² X7400

写真3. 疲労き裂進行後の破面の腐食はアノード条件以外認められない。アノード条件でも *fatigue striation* が確認される。

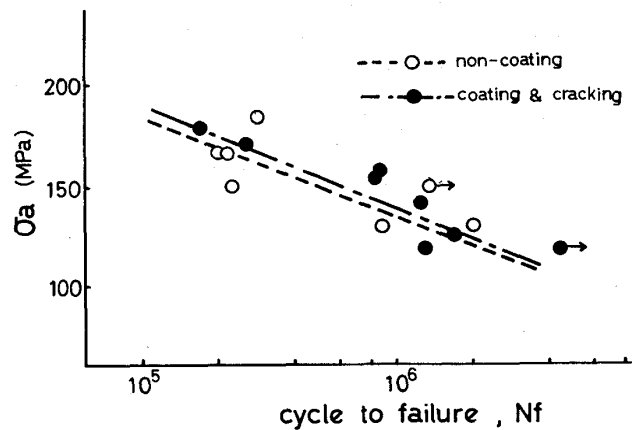


図5. 被覆に損傷あるセラミック被覆316L ステンレス鋼の腐食疲労の S-N 線図. R = 0.2, 0.9% NaCl, 60°C

2) K.R.Wheeler & L.A.Janes: J. Biomed. Mat., 5(1971)267