

〈一般研究課題〉 形状記憶合金を用いた血管内治療デバイス
長寿命化の基礎検討

助成研究者 愛知工業大学 松井 良介



形状記憶合金を用いた血管内治療デバイス 長寿命化の基礎検討

松井 良介
(愛知工業大学)

Fundamental Study on Life Improvement of Endovascular Device Using Shape Memory Alloy

Ryosuke Matsui
(Aichi Institute of Technology)

Abstract :

Recently, TiNi shape memory alloys (SMAs) have been used in medical devices such as self-expanding stents. However, if Ni ions in the TiNi SMA dissolves in blood vessels by corrosion reaction, it may cause a metal allergy. On the other hand, occurrence of fatigue fracture in an early stage is concerned since they are placed in blood vessels for a prolonged amount of time. Consequently, when designing stents, corrosion fatigue life is an important factor. The utilization of the TiNi SMAs for designing of stents has been discussed in past studies. However, to the best of our knowledge, there has been no study in the public domain that investigates the corrosion fatigue properties of SMAs as part of the harsh environment in the blood stream. In this study, we have developed a new heat treatment named “thermal nitridation treatment” that can generate a passive layer on the surface of the TiNi SMA wire. By heat treating in an electrical furnace filled with pure N₂ gas for 1 hour at 673 K and subsequently cooled in the furnace, we can generate the passive layer on the TiNi SMA wire. Before the heat treatment, to generate the passive layer uniformly, we mechanically polished an as-received material with thick oxide film by some abrasive papers and a buffing compound. And then, we revealed that the corrosion resistance and the corrosion fatigue life of the heat-treated TiNi SMA wire by an anodic polarization test and a rotating bending fatigue test in NaCl water solution. The results obtained can be summarized as

follows: (1) TiNi shape memory alloys subjected to the thermal nitridation treatment have the thin passive layer. The corrosion resistance of the wire is almost the same as that of pure titanium which is a representative biomaterial. (2) Especially in a low bending strain, the corrosion fatigue life of the TiNi SMA subjected to the thermal nitridation treatment is much higher than that of the TiNi SMA heat-treated in air.

1. はじめに

近年, TiNi形状記憶合金(shape memory alloy, 以下SMA)は機能材料として注目され, 高い形状回復能力などを持つことから, 血管の狭窄部を押し広げるために用いられる自己拡張型ステントなど医療分野での応用が進められている. ステントは血管内に長期間留置されるため, 使用中, 腐食反応によってNiイオンが溶出して起こる金属アレルギー反応や, 早期の腐食疲労破壊が懸念される.

本研究では, TiNi SMA線材の耐食性を向上させることを目的とする. 本講演では, 本研究で提案する熱窒化処理(thermal nitridation treatment, 以下TN処理)によって生成した皮膜の耐食性への効果を検証すべく, アノード分極試験を行ったのでその結果を述べる.

2. 材料および試験片

供試材には, 株式会社古河テクノマテリアル製TiNi SMA線材(Ti-49.7 at%Ni, 直径0.7 mm, 黒皮付き)を用いた. 各試験片の作製プロセスを図1に示す. 本研究では, TN処理材(以下TN材)と電解研磨TN処理材(以下EPTN材)を用意した. また, 比較のためにTiNi SMAの一般的な熱処理である大気中での形状記憶熱処理を施した通常熱処理材(以下HT材), HT材に機械的研磨を施して黒皮を除去し, 表面粗さを改善したもの(以下HT-P材)も用意した. 研磨とTN処理の詳細は次章で述べる

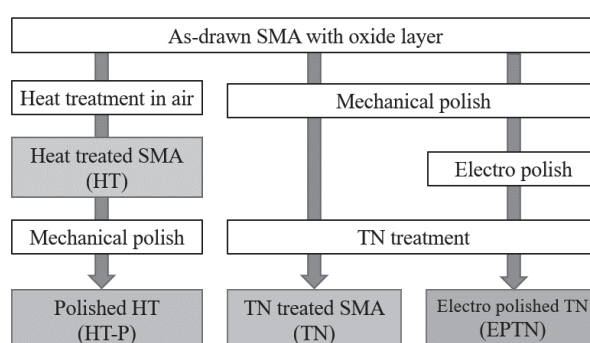


図1. 各試験片の作製プロセス

3. 実験条件・方法

3.1 研磨

熱処理後にTiNi SMAの表面に生成する不動態皮膜は, 処理前の材料の表面粗さが小さいほど均一な厚さになることがこれまでの水谷ら⁽¹⁾の研究で明らかになっている. そのため, TN処理の前に機械的研磨と電解研磨を行った.

3.1.1 機械的研磨

機械的研磨は、モータに軸付砥石を取り付けた自作の研磨装置と旋盤を活用して行った。主軸回転数を210 rpm、送り速度を0.18 mm/cycleに設定した旋盤の主軸に試験片を取り付け、刃物台に研磨装置を固定することで機械的研磨を施した。研磨条件(砥石の粒度と研磨回数)は、#240の砥石を2回、#600の砥石を5回、#1000のダイヤモンドバンドを5回、#4000相当のフェルトに金属磨きを塗布したものを5回と規定した。研磨終了後はアセトンを用いて超音波洗浄した。

3.1.2 電解研磨

機械的研磨を施すことで表面粗さは改善する。しかしながら、機械的研磨による研磨傷が表面に残存するため、研磨傷を除去してより平滑な表面を得るために電解研磨も行った。硝酸とメタノールを体積比1:3で混合し、218 Kまで冷却したものを電解液とした。陽極にSMA、陰極に純チタン板を使用し237 mA/cm²の電流を30 s流して電解研磨を行った⁽²⁾。

3.2 TN処理

TN処理は真空ガス置換炉によって純窒素ガス雰囲気にした環境で行った。室温から673 Kまで7.2 ksで昇温し、これを3.6 ks保持、その後炉冷する条件で行うことで、試験片に形状記憶効果を発現させると同時に金色の皮膜が表面に生成されることを確認した。HT材作製の際に施す形状記憶熱処理は、一般的なSMAの熱処理と同様に大気中で行った。なお、熱処理条件はTN処理と同一とした。

3.3 表面粗さ測定

各試験片の表面性状を調べるため、試験片長手方向の表面粗さ測定を行った。測定には株式会社キーエンス製のレーザー顕微鏡VK-X200を用いた。1本の試験片につき275箇所の算術平均粗さ Ra を測定し、3本の平均値を求め、各材料の粗さを評価した。

3.4 表面粗さ測定

各試験片の耐食性を調べるためにアノード分極試験を行った。アノード分極試験には北斗電工株式会社製のオートマチックポラリゼーションシステムHSV-110を用いた。参照電極には飽和カロメル電極、対極にはPt電極を用いて3%NaCl水溶液中(室温)で掃引速度10 mV/minの条件で試験した。3%NaCl水溶液中の溶存酸素量を低下させるために、試験前にArガスでバブリングを行った。

また比較材として、医療分野で広く実用化されている純チタン材のアノード分極試験も行い、各試験片と比較した。使用したチタン材は直径0.69 mmの線材で、アセトン洗浄を施した後に上述の条件で試験した。

4. 実験結果および考察

4.1 表面性状

各試験片の長手方向の Ra の平均と標準偏差を図2に示す。機械的研磨を施すことで、表面粗さが大きく改善したことがわかる。また、レーザー顕微鏡で撮影したTN材とEPTN材の表面写真を

Fig. 3, Fig. 4にそれぞれ示す。TN材では長手方向に研磨傷が見られるが、電解研磨を施した後にTN処理を施したEPTN材では研磨傷は確認できず、より平滑な表面が得られることがわかる。このことからEPTN材はTN材と比較して、より均一な不動態皮膜が生成していると考えられる。

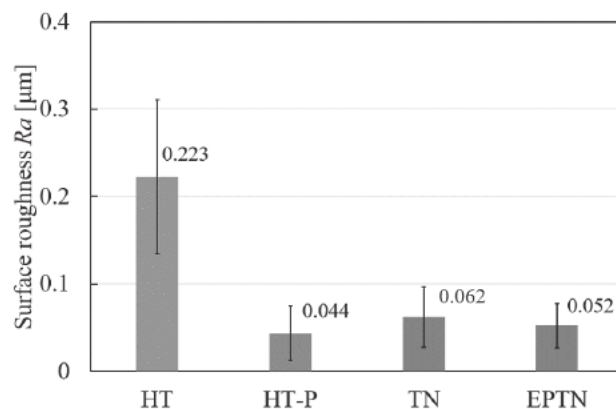


図2. 各試験片の軸方向算術平均粗さ R_a

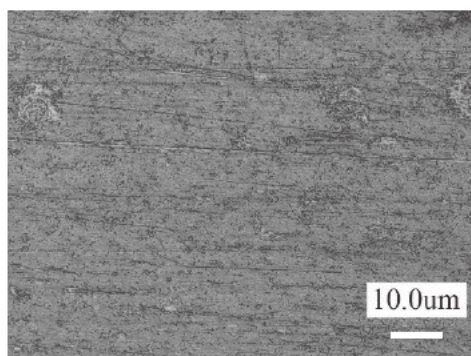


図3. TN材の表面写真

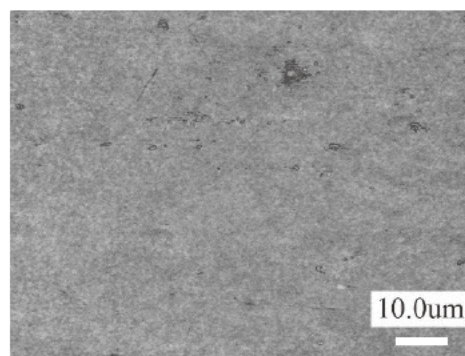


図4. EPTN材の表面写真

4.2 耐食性

各試験片の代表的なアノード分極曲線をFig. 5に示す。また、各試験片の腐食開始電位の平均および最大・最小値の範囲をFig. 6に示す。本研究では、アノード分極曲線の電流密度が $1 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ となる電位を腐食開始電位と定義する。Fig. 5より、TN材ではHT-P材に比べて曲線全体が横軸負の方向にシフトし、不動態保持電流密度が低下していることがわかる。これは、TN処理によって生成したTiNからなる不動態皮膜の効果であると考えられる。さらに、EPTN材の不動態保持電流密度はTN材よりも低下していることがわかる。これは電解研磨によって研磨傷などの欠陥が減少したことで、孔食の発生が妨げられたことによると考えられる。また、膜厚の増加も耐食性向上の原因のひとつと考えている。TiNi SMAに生成する不動態皮膜を厚くすると、耐食性が向上することがKimura⁽³⁾によって明らかにされている。表面が平滑な状態でTN処理を施したことで、TN材よりも厚い皮膜が生成し、耐食性が向上したと考えられる。TN材とEPTN材に生成した不動態皮膜の膜厚や成分は、今後X線光電子分光法等で詳細を調査する予定である。

Fig. 6から、EPTN材の腐食開始電位は最も高く、HT材に比べて耐食性が大きく向上していることがわかる。また、純チタン材と比較しても同等以上の耐食性を示している。これらの結果から、TN処理によって生成する不動態皮膜は、TiNi SMAの耐食性向上に大きく寄与すると言える。

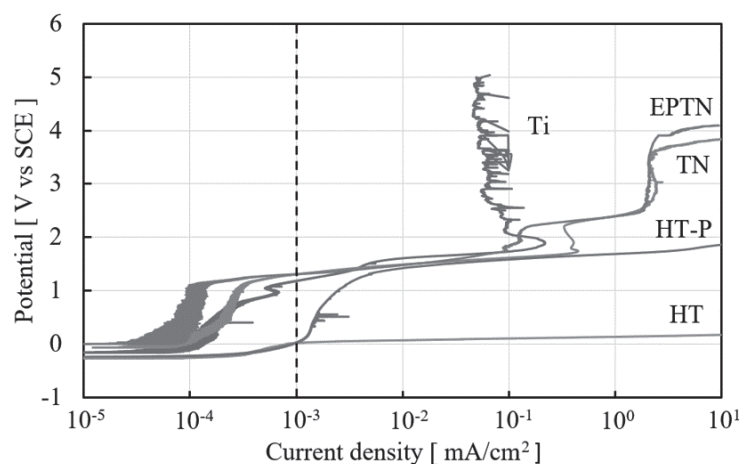


図5. 各試験片のアノード分極曲線

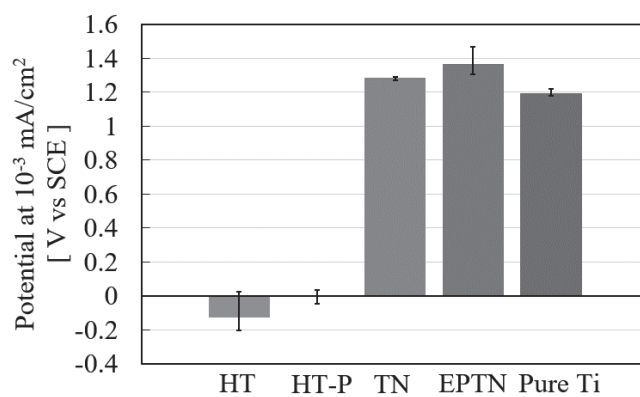


図6. 各試験片の腐食開始電位

5. まとめ

本研究では、熱窒化処理を施したTiNi形状記憶合金線材の耐食性を実験的に明らかにした。成果の要約を以下に示す

- (1) TiNi形状記憶合金線材の耐食性は、熱窒化処理を施し不動態皮膜を生成させることで大幅に向上する
- (2) 電解研磨後に熱窒化処理を施すことで、TiNi形状記憶合金線材の耐食性のさらなる改善が期待できる

参考文献

- (1) 水谷正義, 菊池将一, 廣田遥, 小茂鳥潤, 大森整, 片平和俊: 表面改質加工法(EG-X)によるNi-Ti形状記憶合金の高品位表面仕上げとその改質効果の検討, M&M 2009 材料力学カンファレンス CD-ROM論文集, (2009), OS0409, pp.557-559.
- (2) 鳴海真也, 滝川健一郎, 長弘基: Ti-50.4at%Ni形状記憶合金の疲労寿命特性に及ぼす表面処理の影響, M&M 2014 材料力学カンファレンス CD-ROM論文集, (2014), OS0909.
- (3) Y.Kimura: Improvement of Corrosion Resistance and Bio Compatibility of Medical Nickel-Titanium Alloys Through Forming TiO₂ Thin Film: WIT Transactions on Engineering Sciences, Vol. 71 (2011), pp.145-158.

