

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：16101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06441

研究課題名（和文）MRIアーチファクトフリーを示す歯科用Au-Pd-Pt-Ti合金の開発

研究課題名（英文）Development of MRI artifact free Au-Pd-Pt-Ti dental alloy

研究代表者

武川 恵美（TAKEGAWA, Emi）

徳島大学・大学院医歯薬学研究部（歯学系）・助教

研究者番号：50633872

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：磁気共鳴画像法（MRI）においてアーチファクト（偽像）を生じない医療用生体合金として開発したAu-Pt-Nb合金、Au-Pd-Pt合金の特性向上を目的として、Au-Pd-Pt合金にTiを添加したAu-Pd-Pt-Ti合金の開発を行ってきた。この合金はPt=10～30%、Ti=3～5%の範囲で-9ppmを示しうる組成が存在することが示唆され、時効処理（合金を加熱し強度を向上をはかる操作）により高強度を示すことが分かった。今後、より幅広い歯科用合金への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：The mechanical property of MRI artifact free Au-Pt-Nb alloy and Au-Pd-Pt alloy, the author have development as is insufficient for some type of biomedical devices. The author have developed new Au-Pd-Pt-Ti alloys based quaternary alloys by adding a fourth element Ti. Au-Pd-Pt-Ti alloys indicate MRI artifact free on Pt=10-30mass%, Ti=3-5mass% and have good workability and are suitable for dental alloys requiring high-workability materials.

研究分野：医歯薬学

キーワード：金合金 歯科用

1. 研究開始当初の背景

MRI は CT と比較して、放射線被曝がなく、アレルギーを誘起するリスクのある造影剤を使用しなくても撮影できることから、生体にとって低侵襲な撮影方法であるといえる。しかし、MRI の欠点の一つに、口腔内に金属が存在すると、その周囲に磁場の乱れを起しアーチファクトを生じるといった点がある。矯正装置は MRI 撮像時に除去することが可能であるが、歯冠補綴物は多くの場合除去が困難である。これまでは、スピンエコー (SE) 法で撮像するなどの撮像方法の工夫によりアーチファクトを回避してきたが、近年 MRI は迅速かつ精細な画像情報を得るため超高磁場化が進められており、**将来的にアーチファクトの回避がより困難なケースが出てくると予想され、アーチファクトを生じない歯科用合金の必要性は高い**と考えられる。

MRI の磁場中では、金属と周囲の生体組織はともに磁化されるが、アーチファクトフリーであるためには、**金属の磁化率 (外部の磁場に対して磁化される程度を示す) が生体組織 (水の磁化率- 9×10^{-6} (以降-9ppm と表す) 前後の値を示す) と同じであればよい。**

現在、MRI アーチファクト低減を目指した研究は世界で数例あり、日本では東京医科歯科大学塙隆夫と東北大学の野村直之らが開発中のジルコニウム合金が代表例である。**これまでに、現在の医療用合金よりも低い磁化率を示す低磁性合金は得られているが、さらに低下させて負とすることは極めて困難と思われる。**

そこで、Au (磁化率-34ppm) を主成分とした既知のアーチファクトフリー合金で耐食性に優れた Au-28%Pt 合金 (Von C. H. Johansson and J. O. Linde: Annalen der Physik, 5(6), 762-792, 1930.) を基に、Au-Pt-Nb 合金、Au-Pd-Pt 合金を開発したが、前者は強度不足、後者は熱処理後に磁化率が変化するという問題点があり、非磁性歯科用合金には不十分であると推測された。

2. 研究の目的

これまでの研究から、Au-Ti 合金は Ti の微量添加で強度が向上することが分かっており、これは金属間化合物である Au_4Ti によると考えられ、Ti の添加は合金の強化に効果的であることがわかった。よって、本研究では **Au-Pd-Pt 合金に第 3 元素 Ti を添加した Au-Pd-Pt-Ti 合金を対象とし、磁化率-9ppm でアーチファクトを維持しつつ時効処理による強化が可能な合金の開発を目指す。**

【到達目標】

- (1) 磁化率が約-9ppm でアーチファクトを生じない。
- (2) 熱処理を施しても磁化率が変化しない。
- (3) JIS T 6106 に規定されている歯科鑄造用金銀パラジウム合金 (引張り強さ 640 ~ 980MPa、伸び 2 ~ 15%、ビッカース硬さ 200

~ 320) JIS T 6116 に規定されている歯科鑄造用 Type 金合金 (耐力 450MPa 以上、伸び 3% 以上) 市販の歯科鑄造用 Type 金合金のビッカース硬さ 210 ~ 290 に類似した機械的特性を示す合金。

3. 研究の方法

まず、Au-Pd-Pt-Ti 合金の開発の前段階の研究として、Au-Pd-Ti 合金の開発を行い、特性を調べた後に、Au-Pd-Pt-Ti 合金の開発を行った。

【Au-Pd-Ti 合金】

(1) Pd=10 ~ 40mass% (%, 以下同じ) Ti=1.5 ~ 5% の組成範囲で 1 組成あたり約 4g の合金を作製した。

(2) 作製した合金に 1000 均質化処理 (作製した合金の不均質を解消し、均質な合金を得る処理) を施した後、300 熱間圧延を行った。

(3) (2) の試料を切断、600 の時効処理 (温度を制御することで複相化し、強度を増加させる処理) を施した。

(4) (3) の磁化率を磁気天秤で測定し、機械的特性はビッカース硬さ (Hv) で測定した。

【Au-Pd-Pt-Ti 合金】

(1) Pd=10%、Pt=10 ~ 30%、Ti=3 ~ 5% の組成で 1 組成あたり約 4g の合金を作製した。

(2) ~ (4) は Au-Pd-Ti 合金と同様の実験方法で行った。

4. 研究成果

【AuPdTi 合金】

まずは、Au-Pd-Pt-Ti 合金の開発の前段階の研究として Au-Pd-Ti 合金の開発を行った。

磁化率が-9ppm を示す Au-32mass%Pd 合金を基に、硬さ向上を目的として Ti を添加した Au-Pd-Ti 合金は、磁化率-9ppm を示しうることが分かった。

ビッカース硬さは、Au-32Pd 合金の約 70Hv に対して、Au-Pd-Ti 合金は 200Hv 以上を示した。時効処理後は、磁化率はほとんど変化せず、ビッカース硬さは 250Hv 以上に増加し、効果的に強度を向上させることが可能であった。時効処理後のビッカース硬さは、これまでの研究で得られた Au-Pt-Nb 合金 (200Hv) より硬く、目標としていた Type 金合金 (210 ~ 290Hv) 金銀パラジウム合金 (200 ~ 320Hv) に近い値を示した。

時効処理後の強度の向上は、金属間化合物 Au_4Ti による析出硬化によると考えられた (図 1)。

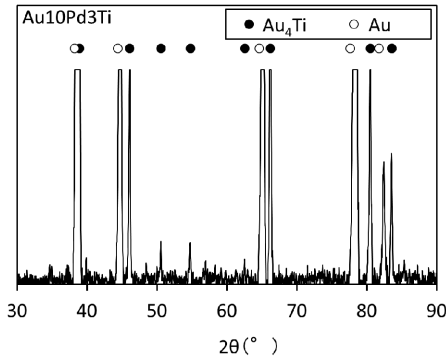


図 1 : Au10Pd3Ti 合金の結晶構造解析

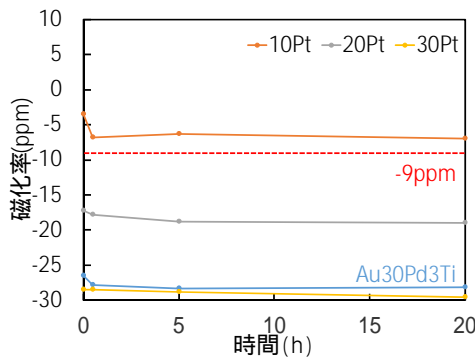


図 2 : Au10PdPt3Ti 合金の磁化率

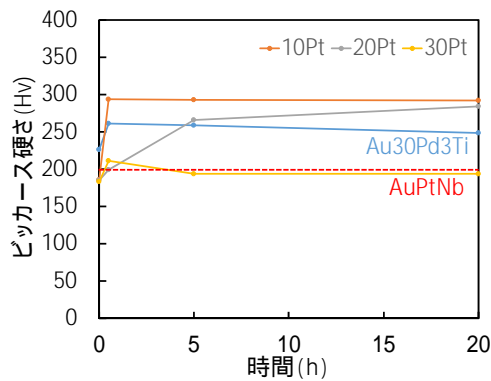


図 3 : Au10PdPt3Ti 合金のビッカース硬さ

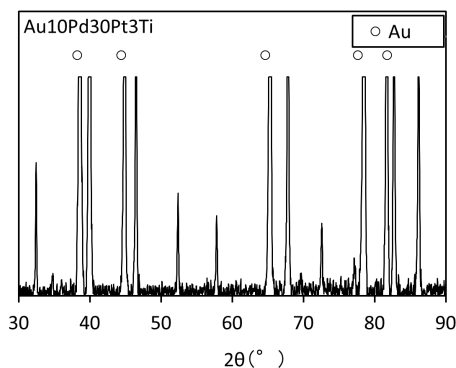


図 4 : Au10Pd30Pt3Ti 合金の結晶構造解析

【AuPdPtTi 合金】

Au-Pd-Ti 合金を基にアレルギーの懸念のある Pd の一部を Pt に置き換えた Au-Pd-Pt-Ti 合金を研究対象とした。例えば、Au-30Pd-3Ti 合金の Pd の一部を Pt に置き換えたところ、磁化率は増加し、磁化率-9ppm に付近を示すことがわかった(図 2)。よって、さらに組成を微調整すれば磁化率-9ppm に調整可能であると推測された。また、時効処理によって短時間で磁化率は変化するが、その後はほとんど変化しないことから、時効処理後の磁化率の変化量をあらかじめ予測できれば、時効処理後の磁化率が-9 ppm になるようあらかじめ調節可能であると考えられた。

ビッカース硬さは、Au-Pd-Ti 合金と同程度の 200Hv 以上、時効処理後は 300Hv 程度まで増加し、Au-Pd-Ti 合金と以上の強度を示すことが分かった(図 3)。よって、時効処理を施すことにより、磁化率はあまり変化することなく強度を効果的に向上することが可能であることが分かった。

結晶構造解析では Au-Pd-Pt-Ti 合金の構成相は少なくとも 3 相存在することがわかった(図 4)。時効処理により、これらの相の析出が促進しても磁化率にはほとんど影響せず、効果的に強度を向上させると推測された。

以上より、Au-Pd-Pt 合金に Ti を添加した Au-Pd-Pt-Ti 合金は磁化率 -9ppm でアーチファクトフリーを維持しつつ時効処理による強化が可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Shihoko Inui, Emi Uyama, Kenichi Hamada, Volume magnetic susceptibility design and hardness of Au-Ta alloys and Au-Nb alloys for MRI-compatible biomedical applications, Biomedical Physics & Engineering Express, 査読有, 2017, doi:10.1088/2057-1976/aa5449

〔学会発表〕(計 8 件)

浜田賢一, 乾志帆子, 宇山恵美, 菅田栄一, 生体医療用 Au-Nb 合金の時効熱処理条件が磁化率に及ぼす影響, 第 160 回日本金属学会, 3月15日 - 17日, 2017年, 首都大学東京 南大沢キャンパス(東京都 八王子市)

Shihoko Inui, Emi Uyama, Eiichi Honda, Kenichi Hamada, Correlation between magnetic susceptibility and phase constitution of Au-Nb alloys for MRI artifact-free biomedical applications, International Dental Materials Congress

2016, November 4-6, 2016, Bali (Indonesia)
Shihoko Inui, Emi Uyama, Eiichi Honda,
Kenichi Hamada, Effects of
aging-temperature on
volume-magnetic-susceptibility of
Au-12Nb and Au-15Nb alloys, 94th General
Session and Exhibition of the
International Association for Dental
Research, June 22-25, 2016, Seoul (Korea)

Shihoko Inui, Kenichi Hamada, Emi Uyama
and Eiichi Honda, Control of magnetic
susceptibility of Au-Nb alloys for MRI
Artifact-free Biomedical Applications,
International Conference on Processing &
Manufacturing of Advanced Materials 2016,
May 29- June 3, 2016, Graz (Austria)

Shihoko Inui, Kenichi Hamada, Emi Uyama
and Eiichi Honda, Effects of Ti addition
on properties of Au-Nb-Ti alloys for MRI
artifact-free biomedical applications,
International Conference on Processing &
Manufacturing of Advanced Materials 2016,
May 29- June 3, 2016, Graz (Austria)

Shihoko Inui, Kenichi Hamada, Emi Uyama
and Eiichi Honda, Effects of heat treatment
on magnetic susceptibility and hardness of
Au-Nb alloys for MRI Artifact-free
Biomedical Applications, 10th World
Biomaterials Congress, May 17-22, 2016,
Montreal (Canada)

Kenichi Hamada, Shihoko Inui, Emi Uyama
and Eiichi Honda, MRI Artifact-free
Au-Nb-Ti alloy of High Hardness for
Biomedical Applications, 10th World
Biomaterials Congress, May 17-22, 2016,
Montreal (Canada)

宇山恵美, 乾志帆子, 誉田栄一, 浜田賢一,
非磁性 Au 合金で試作した医用デバイスのMRI
アーチファクト, 第4回 日本バイオマテリ
アル学会中四国シンポジウム, 2月16日,
2016年, 徳島大学蔵本キャンパス (徳島
県 徳島市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武川 恵美 (TAKEGAWA, Emi)
徳島大学・大学院医歯薬学研究部・助教
研究者番号: 50633872