

平成22年3月31日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19592250  
 研究課題名（和文） 骨代替用高耐食性・耐摩耗性チタン - ジルコニウム合金の開発  
 研究課題名（英文） Development of high corrosion resistant and wear resistant Ti-Zr alloys for bone substitution  
 研究代表者  
 白石 孝信 (SHIRAIISHI TAKANOBU)  
 長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・准教授  
 研究者番号：10150468

## 研究成果の概要（和文）：

人工股関節のステム部や人工歯根などに使用される骨代替用金属材料として、生体保全の観点から皮質骨の弾性的性質に出来るだけ近似した低いヤング率を示すとともに、優れた耐食性と耐摩耗性を有する新しいチタン合金の開発を目指す研究を行った。純Tiの弾性的性質に対するZr, Hf添加の効果を検討した結果、Ti-60 at.% Zr合金においてヤング率の極小値 89.5 GPaが得られた。一方、電気化学測定法により耐食性を検討した結果、生体内での安全使用のためには、Ti-Zr系、Ti-Hf系ともに添加元素の濃度を50 at.%程度以下に抑制すべきことが示唆された。

## 研究成果の概要（英文）：

The objectives of the current study were to develop a new titanium alloy with low Young's modulus, high corrosion and wear resistances. Zirconium and hafnium which form a continuous solid solution with titanium were chosen as an alloying element. A Ti-60 at.% Zr alloy showed the lowest Young's modulus of 89.5 GPa within all the Ti-Zr and Ti-Hf alloys examined. The addition of Zr and Hf remarkably increased Vickers hardness number, showing marked increases of mechanical strength. This suggests that the wear resistance of the Ti-Zr and Ti-Hf alloys is greatly improved compared to that of pure Ti. The linear sweep voltammetry of all the prepared Ti-Zr and Ti-Hf alloys in a deaerated 0.9% NaCl aqueous solution at 37° C suggested that additive elements (Zr, Hf) should be restricted up to about 50 at.% for use in a human body.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：生体材料学

科研費の分科・細目：歯学・補綴理工系歯学

キーワード：生体材料，チタン合金，ジルコニウム，ハフニウム，ヤング率，耐食性，硬さ

## 1. 研究開始当初の背景

高齢化社会を迎え、人体の硬組織を人工材料で置換することにより、失われた機能を回復する必要のある人が年々増加する傾向にある。現在、人工股関節のステム部や人工歯根などのように生体内で荷重が負荷される部位に使用されている骨代替用金属材料は、弾性率が皮質骨に比べて著しく高い。骨代替材料の弾性率が周囲の生体骨と比較して著しく大きいと、人工材料と骨との間で均等な応力伝達が行われず、長期間の使用に際して骨組織に悪影響を及ぼす可能性が危惧される。したがって、理想的には埋入部位周囲の生体骨と等しい弾性率を持ったインプラント材料の開発が望まれる。

一般に、現行の生体用チタン合金の弾性率は、316L ステンレス鋼やコバルト-クロム合金などの生体用金属材料と比較すると低いものの、110~120 GPa 程度であり、皮質骨の弾性率 15~40 GPa に比べて著しく高い。そこで生体内で優れた耐食性と組織親和性を示すとともに、皮質骨にできるだけ近似した弾性的性質を示す新しい骨代替用チタン合金を開発することは意義深いことである。

## 2. 研究の目的

生体材料の所要性質の中でも最も重要な生体適合性を考慮して、これまでに細胞毒性の報告のない元素のみで構成され、現行のチタン合金より優れた耐食性を示すとともに、出来るだけ低いヤング率を示す骨代替用チタン合金の開発を目的とする。この目標の達成のために、特に次の各項目について検討した。(1)低弾性率・高耐食性が予測されるチタン合金の組成の理論的設計、(2)密度の評価、(3)ピッカース硬さの評価、(4)弾性的性質の評価、(5)結晶構造と格子定数の解析、(6)電気化学測定法による耐食性の定量的評価

本研究の第一の特色は、目標とする低弾性率・高耐食性を示すチタン合金の組成を量子化学の理論に立脚して合理的に設計する点である。第二に、合金の弾性率の測定に超音波パルス法を利用する点である。この方法によれば、小さなサンプルでも、試験片中を伝播する縦波と横波の音速の精密測定と合金の密度の値から、弾性率を高精度で決定できる利点がある。第三に、電気化学測定法によって耐食性を定量的に評価するので、組成の違いによる耐食性の優劣を高感度で感知できる特色を有している。

## 3. 研究の方法

### (1) 低弾性率・高耐食性チタン合金の設計

低い弾性率と高い耐食性を有する新しいチタン合金を設計するには、チタンより大きい平均結合次数 ( $B_0$ ) と平均d電子軌道エネ

ルギーレベル ( $M_d$ ) を持った元素の添加が有効である。そこで種々の元素について  $B_0$  値と  $M_d$  値を検討すると、Zr, Hf, Ta の3元素のみが該当する。これらの元素はいずれも組織親和性の点で問題ないことが明らかにされている。そこで本研究ではTiと相互によく固溶し、Tiとの間で全率固溶型状態図を形成するZrとHfに着目し、20, 40, 60, 80 at.%のZrまたはHfを含有するTi-Zr系およびTi-Hf系2元合金を作製し、以下の諸項目について検討した。

### (2) 試料合金の作製

純金属 Ti, Zr, Hf を所定の濃度となるように計量し、アルゴンアーク溶解炉を用いて溶解した。得られた合金インゴットから、下記のサイズの板状試験片を3個ずつ切り出し、諸測定に供した。

### (3) 硬さ試験

インゴットから  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  の板状試験片を切り出し、精密研磨機とダイヤモンド懸濁液を用いて  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の面を鏡面研磨した後、ピッカース硬さを測定した。試験条件は荷重 300gf、負荷時間 15s とし、10箇所測定の前平均値と標準偏差を求めた。

### (4) 超音波パルス法による弾性率の測定

上記サイズで  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の両面を鏡面研磨した板状試験片について、超音波厚さ計を用いて試料中を伝播する超音波の縦波と横波の音速を精密に測定し、それらの測定値と試料の密度から各合金のヤング率、剛性率、ポアソン比などの弾性的性質を調査した。

### (5) 電気化学測定法による耐食性評価

インゴットより切り出した  $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  の板状試料の片面に、電流リード線として直径 0.3 mm のニッケル線を導電性樹脂を用いて接続させた後、エポキシ樹脂中に包埋した。樹脂の硬化後、耐水研磨紙を用いて #1000 まで機械研磨し、 $37^\circ\text{C}$  の 0.9% NaCl 水溶液中における耐食性を、電気化学測定システムを用いて求めた動電位分極曲線から評価した。

## 4. 研究成果

### (1) 密度

図1にTi-Zr系およびTi-Hf系合金の密度の組成依存性を示す。両系合金ともに、ZrおよびHf濃度の増加とともにわずかに上に凸の曲線を描いて増加した。図から明らかなように、Hf添加はZr添加に比べて合金の密度を著しく増加させた。生体材料の軽量化の観点に立つと、Hf添加量は出来るだけ少量に抑制すべきであろう。

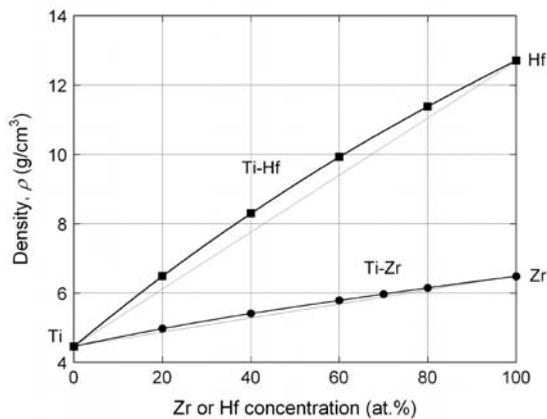


図1 Ti-Zr系およびTi-Hf系合金の密度

(2) ビッカース硬さ

図2にTi-Zr系およびTi-Hf系合金の铸造のままの状態におけるビッカース硬さの組成依存性を示す。両系合金ともに、合金化により硬さ値の著しい増加が生じた。特にTi-Zr系合金ではTi-Hf系合金に比べて硬化の程度が著しいことが分かった。ZrまたはHfの添加によって硬さ値が著しく増加することから、Ti-Zr系合金およびTi-Hf系合金の耐摩耗性は純Tiの耐摩耗性より大幅に改善されると考えられる。

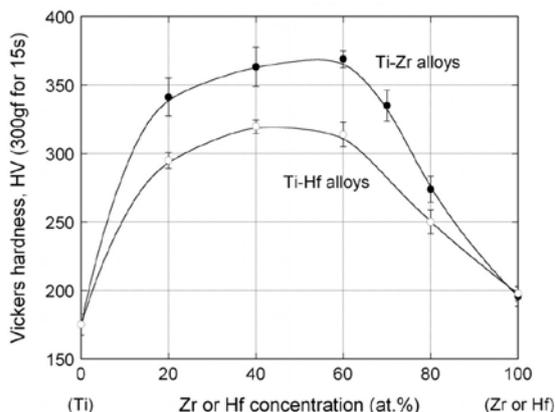


図2 Ti-Zr系およびTi-Hf系合金のビッカース硬さの組成依存性

(3) ヤング率

図3に铸造のままの状態におけるTi-Zr系およびTi-Hf系合金のヤング率の組成依存性を示す。研究の方法欄の(1)で述べた量子合金設計法から予想される通り、Tiに対する適量のZr添加およびHf添加は合金のヤング率を低下させることが明らかとなった。すなわち、Ti-Zr系ではTi-60at.%Zr組成で極小値89.5 GPaを、またTi-Hf系ではTi-20at.%Hf組成で極小値112.2 GPaを記録した。この結果から明らかなように、合金化によりヤング率を低下させる効果はHf添加よりZr添加の方が著しいことが明瞭に示された。この事実は、純Zrのヤング率が純Hfのヤング率より著しく小さいことを考慮すると良く理解できる。

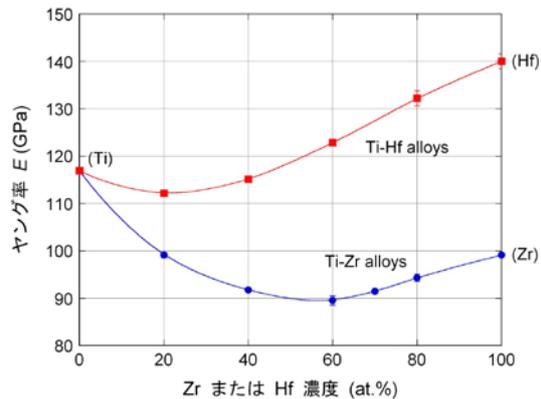


図3 Ti-Zr系およびTi-Hf系合金のヤング率の組成依存性

(4) X線回折図形

図4に铸造のままの状態におけるTi-Zr系合金の板状試料のX線回折図形を示す。純Tiで、高温安定相であるβ相(bcc格子)の一部残留を示すと考えられる非常に弱いピークの混在が認められた他は、低温安定相であるα相(hcp格子)単相構造となっていることが分かった。この実験結果は、铸造したTi-Zr系合金の凝固後の冷却中に生じるβ→αの固相変態の速度が極めて速いことを示している。

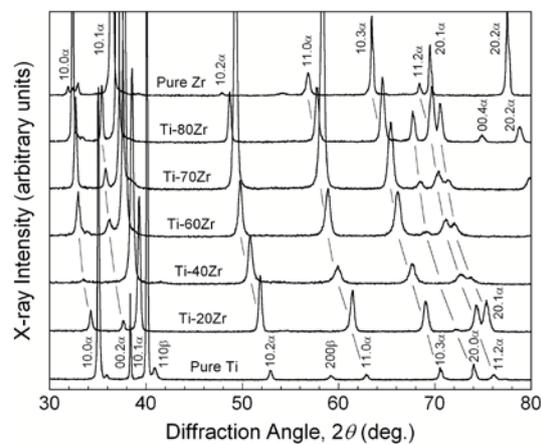


図4 Ti-Zr系合金のX線回折図形

(5) 動電位分極曲線

図5および図6にそれぞれTi-Zr系およびTi-Hf系合金の脱気した37°Cの0.9% NaCl水溶液中における動電位分極曲線を示す。Zr濃度が40 at.%までのTi-Zr系合金では、+1Vの高電位に達しても低い不動態保持電流密度を維持したままであり、優れた耐食性を保持することが分かる。一方、Zr濃度が60 at.%になると、+0.6 V付近で電流密度が増加し始め、孔食発生を伴った耐食性の低下が認められた。

他方、Ti-Hf系合金ではHf濃度が60 at.%

までの合金は +1V の高電位に達しても純 Ti と同等の高耐食性を維持したが、Hf 濃度が 80 at.% に達すると純 Hf と同様に +0.45 V 付近で電流密度の急増が起こり、孔食が発生することが分かった。

両図の比較から、Ti に対する添加元素の濃度が等しい場合、Ti-Zr 系合金より Ti-Hf 系合金の方が、耐食性が優れていることが明らかとなった。

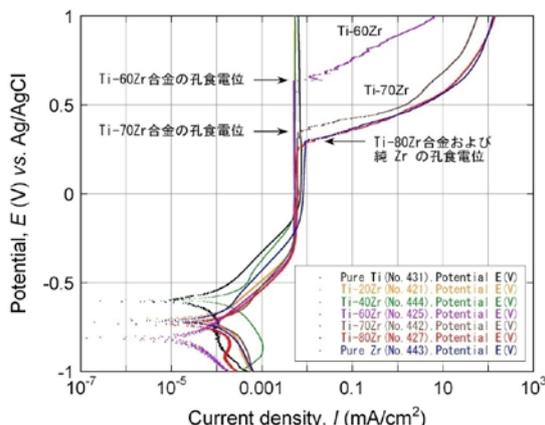


図5 Ti-Zr 系合金の動電位分極曲線

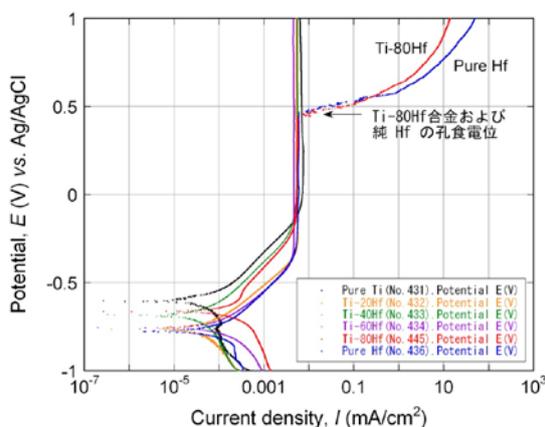


図6 Ti-Hf 系合金の動電位分極曲線

## 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)

[学会発表] (計3件)

(1) 白石孝信, 宍戸統悦, 篠崎信也, 藤田剛史: Tiの弾性率と耐食性に及ぼすHf添加の効果, 第55回日本歯科理工学会学術講演会, 東京, 2010年4月17日, 18日 {日本歯科理工学会誌, **29**(2), April 2010, p. 153}

(2) 白石孝信, 宍戸統悦, 篠崎信也, 藤田剛史, 久恒邦博: 弾性率の低い生体硬組織代替用チタン合金の開発, 第31回日本バイオマテリアル学会大会, 京都, 2009年11月16日,

17日 {第31回日本バイオマテリアル学会大会予稿集, p. 312}

(3) 白石孝信, 宍戸統悦, 篠崎信也, 久恒邦博: 超音波パルス法による生体用 Ti-Zr 合金の弾性率測定, 第52回日本歯科理工学会学術講演会, 大阪, 2008年9月20日, 21日 {歯科材料・器械, **27**(5), September 2008, p. 420}

[その他]

ホームページ:

<http://www.de.nagasaki-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

白石 孝信 (SHIRAISHI TAKANOBU)  
長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・准教授  
研究者番号: 10150468

### (2) 研究分担者

宍戸 統悦 (SHISHIDO TOETSU)  
東北大学・金属材料研究所・准教授  
研究者番号: 50125580

藤田 剛史 (FUJITA TAKESHI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教  
研究者番号: 90432971

詫間 康子 (TAKUMA YASUKO)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・教務職員  
研究者番号: 60160074

久恒 邦博 (HISATSUNE KUNIHIRO)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授  
研究者番号: 20037526  
(平成19, 20年度)

三浦 永理 (MIURA ERI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教  
研究者番号: 70315258  
(平成19, 20年度) (平成21年度は連携研究者)

### (3) 連携研究者

篠崎 信也 (SHINOZAKI NOBUYA)  
九州工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号: 00136524