

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22592187

研究課題名（和文） 弾性率の低い生体骨代替用チタン合金の開発

研究課題名（英文） Development of low elastic modulus titanium 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）：

生体内で荷重が負荷される部位に使用される人工関節などの生体骨代替材料には、高い機械的強さと優れた耐食性が要求されるとともに、弾性的性質が生体骨にできるだけ近似していることが重要とされている。本研究では、これまでの筆者らの研究で明らかとなった純チタンより低い弾性率を示す Ti-60 at.%Zr 合金および Ti-70 at.%Zr 合金について、その耐食性の向上を図るため、第3元素として 1 at.%の Pd または Pt を添加した Ti-Zr-Pd 系および Ti-Zr-Pt 系合金を作製した。これらの合金の as-cast 状態における密度、ヤング率、剛性率、ビッカース硬さなどの物性に及ぼす添加元素の影響を調べるとともに、X 線回折実験により結晶構造を解析した。その結果、Ti-Zr 系2元合金に対する 1 at.%の Pd または Pt 添加は、ヤング率や剛性率などの弾性率と硬さを著しく増加させることが分かった。これらの第3元素添加による機械的性質の強化には、低温安定相の  $\alpha$  相に加えて、準安定相の  $\omega$  相の生成が関与することが明らかとなった。したがって、Ti-Zr 合金に対する少量の Pd または Pt の添加は、耐食性や硬さ値の増加の点では有利であるが、弾性的性質の適合性の点において生体骨代替用材料としては適していないと思われる。

研究成果の概要（英文）：

It is important for load-bearing metallic biomaterials to satisfy various requisites, such as high mechanical strength, high corrosion resistance and low elastic moduli similar to those of a living cortical bone. In the present study, (Ti-60Zr)-X and (Ti-70Zr)-X (X = 1 at.% Pd or Pt) ternary alloys were prepared and their density, Young's modulus, shear modulus, Vickers hardness and crystal structure were analyzed. The addition of a small amount of noble metals (Pd, Pt) markedly increased Young's modulus, shear modulus and Vickers hardness. Density also considerably increased with the addition of Pd and Pt. X-ray diffraction study showed that the above mentioned significant change in mechanical properties were caused by formation of a  $\omega$ -phase in addition to  $\alpha$ -phase in the as-cast alloy ingots. In summary, the alloying addition of a small amount of noble metals (Pd, Pt) to Ti-Zr alloys is not recommended from the viewpoint of the development of low elastic modulus biomedical materials for bone substitution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学，歯科医用工学・再生歯学

キーワード：生体材料・チタン合金

### 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。股関節や膝関節のように，複雑で高い応力が負荷される部位の代替材料としては，古くからステンレス鋼やコバルト-クロム合金などの金属材料が用いられてきた。最近では，これらの材料より耐食性や比強度の点で優れた Ti-6Al-4V ELI 合金や Ti-6Al-7Nb 合金などのチタン合金が用いられることが多くなっている。

現在使用されている生体内埋入用金属材料と生体の皮質骨の物性値を比較すると，金属材料は機械的強度と弾性率がともに皮質骨に比べて著しく高い。機械的強度が高い点は優れた特性と言えるが，弾性率が著しく高いと新たな問題を生じてくる可能性がある。すなわち，骨内に埋入された人工材料の弾性率が生体骨に比較して著しく大きい場合，人工材料と骨との間で均等な応力伝達が行われず，その結果，長期間の使用に際して骨吸収を起こすと言われている。したがって，理想的には生体骨と等しい弾性率を持ったインプラント材料を開発することが望まれる。

現行の生体用チタン合金の弾性率は，生体用 316L ステンレス鋼やコバルト-クロム合金と比較すると低いが，それでも 115 GPa 程度であり，皮質骨の弾性率 15.2~40.8 GPa と比べると著しく高い。この点を考慮すると，生体骨代替用チタン合金の弾性率を，現行のものより一段と小さくして，皮質骨の弾性率に近づける努力を大いに払う必要がある。

### 2. 研究の目的

上述の背景から，本研究では弾性率が生体の皮質骨にできるだけ近似しているとともに，生体内で高い耐食性を示す新しいチタン合金を開発することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 合金設計

これまでの筆者らの研究により純 Ti より低い弾性率を示すことが明らかとなった Ti-60 at.%Zr および Ti-70 at.%Zr 合金に着目し，これらの合金の耐食性を向上させるために，少量の貴金属合金を添加した 3 元合金を創製することを合金設計の柱とした。すなわち，上記 2 種類の Ti-Zr 合金に 1 at.% Pd および 1 at.% Pt を添加した 3 元系合金 (Ti-60Zr)99Pd1, (Ti-60Zr)99Pt1,

(Ti-70Zr)99Pd1, および (Ti-70Zr)99Pt1 合金を設計した。

#### (2) 試料作製

高純度の各成分金属 (Ti, Zr, Pd, Pt) からアーク溶解炉を用いて上記の 4 種類の 3 元系合金を溶製した。さらに，これらの 3 元合金の物性値に及ぼす Pd, Pt 添加の影響を検討する際の比較の基準とするため，純 Zr に 1 at.% Pd および 1 at.% Pt を添加した Zr99Pd1 および Zr99Pt1 合金も同様に溶製した。

得られた合金の as-cast 状態のインゴットから， $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$  の板状試験片を 3 個ずつ切り出し， $10 \times 10 \text{ mm}^2$  の両面を鏡面研磨した。

#### (3) 密度の測定

鏡面研磨後の各板状試験片の重量と寸法の精密測定から各合金の密度を計算した。

#### (4) 弾性的性質の評価

超音波厚さ計を用いて上記の板状試験片中を伝播する超音波の縦波と横波の伝播速度を測定し，これらの値と密度から各合金のヤング率，剛性率，ポアソン比を求めた。

#### (5) 硬さ試験

微小硬さ試験機を用いて各板状試験片のビッカース硬さを，荷重 300 gf，負荷時間 15 s の条件で測定した。

#### (6) X線回折

各合金のインゴットから切り出した板状試験片に鏡面研磨を施した後，X線回折法により as-cast 状態における各合金の結晶構造を解析した。

#### (7) 金属組織観察

鏡面研磨を施した各合金の板状試料をフッ酸と硝酸の混合液で化学腐食し，光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 密度

Ti-60Zr 合金および Ti-70Zr 合金に Pd または Pt を添加すると，図 1 に示すように，いずれの場合も密度が増加したが，原子量の大きい Pt の方が Pd に比べて密度を増加させる効果が大きいことが確認された。Ti-Zr-X (X = Pt or Pd) の 3 元系合金では，(Ti-70Zr)99Pt1 合金が最大の密度  $6.16 \text{ g/cm}^3$  を示した。

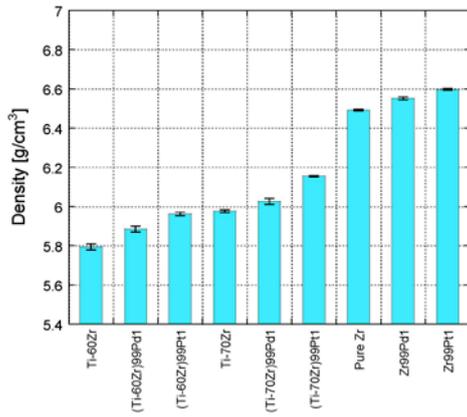


図1 密度の測定値

### (2) 弾性的性質

図2に各合金のヤング率 (Young's modulus) の測定結果を示す。母合金がTi-60Zr合金、Ti-70Zr合金のいずれの場合も、1 at.%のPdまたはPt添加によってヤング率が著しく増加した。図から明らかなように、Ti-Zr-X (X = Pt or Pd)の3元系合金では、Pd添加よりPt添加の方がヤング率を著しく高くすることが分かった。純Tiを除くと、作製した合金中では(Ti-60Zr)99Pt1合金においてヤング率の最高値  $113.3 \pm 2.3$  GPaが観測された。この値は純Tiの示す116.9 GPaに近い値であった。他方、純Zrに1 at.%のPdまたはPtを添加した場合のヤング率への影響は微弱であった。

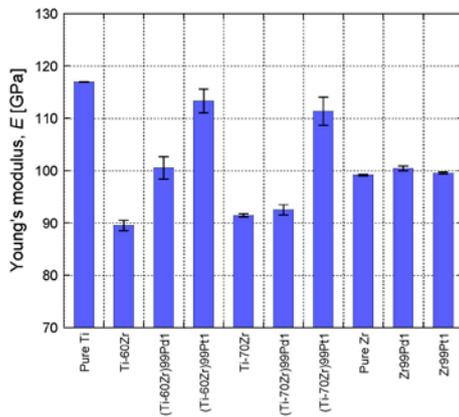


図2 ヤング率の測定値

図3に剛性率 (shear modulus) の測定結果を示す。2種類のTi-Zr合金の剛性率に及ぼすPd, Pt添加の効果はヤング率の場合と同様であり、Pd添加よりPt添加の方が剛性率を著しく増加させることが明らかとなった。他方、純Zrに1 at.%のPdまたはPtを添加した場合の剛性率への影響は、ヤング率の場合と同様に微弱であった。

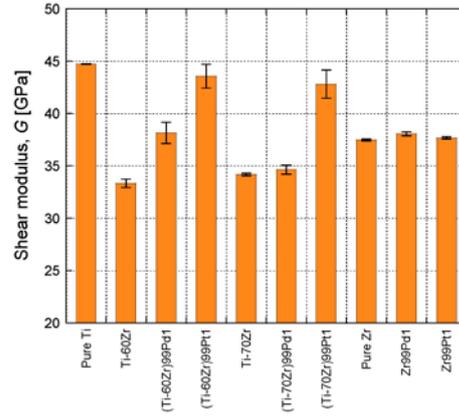


図3 剛性率の測定値

図4に各合金のポアソン比の測定結果を示す。Ti-60Zr合金およびTi-70Zr合金のいずれの場合も、Pd, Pt添加によってポアソン比が低下した。さらに、その低下の程度はPd添加よりPt添加の方が大きいことが分かる。ポアソン比は、軸応力によって生じた横方向のひずみを軸方向のひずみで割った値であるから、第3元素 (Pd, Pt) 添加によるポアソン比の低下は、合金の弾性的性質が、より剛直になることを示唆すると考えられる。

図2, 3, 4に示した実験結果より、Ti-Zr合金に対するPdまたはPtの添加は、その添加量がわずか1 at.%でも、合金の弾性的性質を効果的に剛直なものに変化させることが明らかとなった。

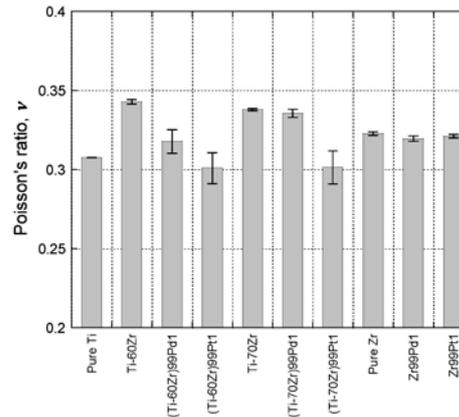


図4 ポアソン比の測定値

### (3) ビッカース硬さ

図5に各合金のビッカース硬さの測定結果を示す。図から明らかなように、母合金のTi-60Zr合金およびTi-70Zr合金に対する1 at.%のPdまたはPt添加はビッカース硬さを著しく増加させた。硬さの増加に及ぼす影響は、弾性的性質の場合と同様に、Pd添加よりPt添加の方が大きく、(Ti-60Zr)99Pt1合金

が最大のビッカース硬さ値  $462 \pm 10$  VHN を示した。他方、純 Zr に対する Pd または Pt 添加が合金の硬さ値に及ぼす影響は微弱であった。

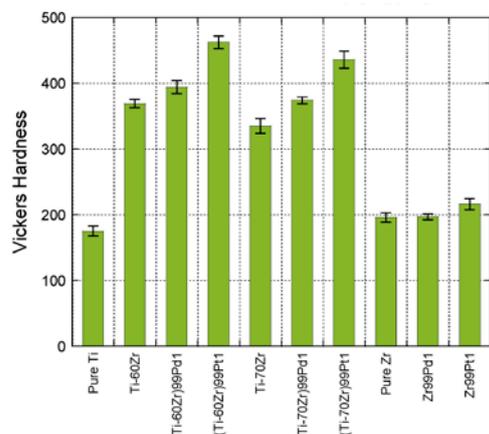


図5 ビッカース硬さの測定値

#### (4) 結晶構造

X線回折実験によって各合金の as-cast 状態における結晶構造を解析した。その結果、Ti-Zr 系の Ti-60Zr および Ti-70Zr 合金の構造は  $\alpha$  相（最密六方格子）の単相であるが、Pd または Pt を 1 at.% 添加した Ti-Zr-X (X = Pd or Pt) 合金中には、 $\alpha$  相に加えて準安定相の  $\omega$  相の生成が確認され、( $\alpha + \omega$ ) 2 相共存状態となっていることが明らかとなった。

#### (5) 金属組織観察

Ti-60Zr および Ti-70Zr 合金に 1 at.% Pd を添加した 3 元合金では、as-cast 状態で太さが  $1 \mu\text{m}$  程度の細い棒状の生成物が観察された。この生成物は Ti-Zr 系 2 元合金では観察されないことから、X 線回折によりその存在が確認された  $\omega$  相である可能性が高い。

他方、1 at.% Pt 添加合金では棒状のコントラストは確認できなかったが、微細なまだら模様が観察された。X 線回折実験では  $\omega$  相の存在が確認されているため、生成した  $\omega$  相は極めて微細なものである可能性がある。

#### 【まとめ】

Ti-Zr 合金に対する 1 at.% 程度の Pd や Pt の添加は、耐食性向上とビッカース硬さの向上をもたらす点において、生体材料として好ましいものである。しかし、Ti に対する Zr 添加によって一旦低下したヤング率や剛性率が、これらの貴金属元素 (Pd, Pt) の添加によって再び増加することから、弾性率の低い生体用チタン合金の開発の目的に照らすと、Pd および Pt の添加は好ましくない。

今後は、本研究で得られた重要な知見を基

にして、さらに他の添加元素を検討し、Ti-Zr 系をベースとした新規の生体骨代替用チタン合金の開発を継続する予定である。

#### 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)

白石孝信, 渡邊郁哉: 生体用多孔質チタンの作製法とその表面処理, 歯界展望, 119(4), 2012 年 4 月, 716-717.

[その他]

ホームページ等

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

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

白石 孝信 (SHIRAIISHI TAKANOBU)

長崎大学・医歯薬学総合研究科・准教授

研究者番号: 10150468

##### (2) 研究分担者

篠崎 信也 (SHINOZAKI NOBUYA)

九州工業大学・生命体工学研究科・教授

研究者番号: 00136524

##### (3) 連携研究者

湯蓋 邦夫 (YUBUTA KUNIO)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号: 00302208