

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03016

研究課題名(和文) 高生体適合性低弾性率・高強度多孔質生体用金属材料の開発

研究課題名(英文) Development of porous metallic biomaterials with high strength, low elastic modulus and excellent biocompatibility

研究代表者

謝 国強 (Xie, Guoqiang)

東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員

研究者番号：50422134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)： 無毒性・非アレルギー元素で構成された非平衡相のTi基金属ガラス合金粉末を用い、放電プラズマ焼結(SPS)法により、高強度、かつ低ヤング率の多孔質Ti基金属ガラス材料の開発に成功した。多孔質金属ガラスの性能を合金組織、気孔サイズ、気孔率などの依存性を明確した。また、擬似生体環境での腐食評価および細胞実験から新材料の生物学的生体適合性および動物実験により新材料の臨床的有効性を明確した。

研究成果の概要(英文)： Porous Ni- and Be-free Ti-based bulk metallic glass (BMG) with a diameter exceeding 15 mm was developed by spark plasma sintering (SPS) the mixture of gas-atomized Ti-based glassy alloy powder and solid salt (NaCl) powder, followed by leaching treatment to eliminate the salt phase. The developed porous Ti-based BMG alloy exhibited high yield strength, simultaneously matched the Young's modulus of natural bone, and demonstrated high corrosion resistance and excellent biocompatibility. These results suggest that porous Ti-based BMGs produced by the SPS process open an advanced alternative for clinical applications under load-bearing conditions such as surgical implants.

研究分野：複合領域

キーワード：金属ガラス ポーラス材料 放電プラズマ焼結法 生体・医療材料 微細構造 強度 ヤング率 気孔率

## 1. 研究開始当初の背景

金属材料は、強度、靱性、耐環境性等材料学的な観点から、主として生体内での荷重部を中心に広く利用されている。生体用金属材料としては、ステンレス鋼、コバルト (Co) 合金、チタン (Ti) 及びチタン合金が知られており、それらの中でも Ti 及び Ti 合金の生体適応性が最も優れているとされる。Ti 合金に関しては、耐食性、比強度 (強度/密度) 等が優れており、生体用としての需要が増加していると共に、それに関する研究・開発が盛んである。現在、実用化されている Ti 合金の組成と規格は、Ti-6Al-4V ELI 合金が主であり、生体用合金の需要の大部分を占めている。しかしながら、二つの問題点が指摘されている。一つは Ti-6Al-4V ELI 合金は、生体為害性であるバナジウム (V) を含有していること、もう一つは骨代替材料として Ti-6Al-4V ELI 合金を使用した場合、骨に比べてヤング率が高いことから考えられる応力遮蔽効果 (stress shielding effect) により骨の脆弱化が生じることである。

近年、新しい生体材料の開発は V, Ni などの生体毒性元素を含まず、人骨のヤング率に近い金属材料に関する研究が精力的に進められている。現在までに約 60 GPa 程度の低ヤング率を有する生体材料が開発されてきているが、人骨のヤング率 (10-30 GPa) までには至っていない。低ヤング率化に極めて有効な手段のうちの一つとして、材料を多孔質化するという方法がある。多孔質にすることでヤング率が低下し、さらには、内在する気孔に細胞を誘導できることから、骨セメントを使用せずとも生体との密着性が大幅に向上するという利点がある。また、多孔質体は生体組織を早期に誘導するための生体用高分子材料を担持するための足場材料としての可能性もあり、魅力的な材料と期待されている。しかしながら、その反面、多孔質化には、機械的性質の低下を招くという問題点も存在する。そこで本研究では、超高強度・低ヤング率を示す非平衡相合金としての金属ガラスに着目した。

金属ガラスは従来の結晶金属材料には見られない超高強度、低ヤング率、高耐食性等の優れた特性を示すため、生体・医療材料への応用が期待されている。我々は、過冷却液体安定化に関する3つの成分則に基づいて、生体に有害な Ni, V 元素を含まない新しい Ti 基金属ガラスの開発に成功した。この圧縮強度及びヤング率は、それぞれ 2000 MPa 以上、82 GPa であった。本研究の着想は、超高強度・低ヤング率を示す Ti 基金属ガラスの多孔質化ができれば、人骨と同程度のヤング率を持ち、優れた生物学的適合性及び生体力学的適合性を合わせ持つ新しい生体材料が創製出来るところにある。

一般に、金属ガラスは液体からの徐冷による鑄造法で作製できる。しかしながら、この鑄造法では生体材料として有望な Ti 基金属

ガラスを、実用化に必要な大きさの形状にまで作製することができない。一方、高压ガスアトマイズ法を利用すると Ti 基金属ガラス粉末を大量に作製することができる。そこで代表者は、この Ti 基金属ガラス粉末を使用して、低温・短時間に急速昇降温で焼結が可能である次世代型加工技術の放電プラズマ焼結 (SPS) 法で固化成形して、生体用金属材料を創製することを提案する。SPS 方法では、パルス状電気エネルギーを直接的に試料中に投入することにより加熱するため、通常の焼結法と比べ、低温・短時間で焼結が可能であり、加熱部分の熱容量が小さく、急速昇温と急速冷却が達成できる。また、パルス通電では粉体接触部における電流と発熱の集中により、粉体接触部の温度が粉体平均温度より高いことから、短時間に粒子間のネック形成が促進され、高強度多孔質金属ガラスを作製することができる。

これまで既に、代表者らは SPS 法を用いて大寸法の金属ガラス及び金属ガラス複合材料の創製に成功している。このように、これまでの国内外の研究は全て、金属や金属ガラスおよび複合粉末を使用し、SPS 法による完全緻密化した固化成形として行われてきた。これは、世界的な流れであった。本研究ではむしろ、SPS 作製条件により気孔ができることを逆手に取り、人骨と同程度の低ヤング率多孔質金属ガラス生体材料を創製しようと試みである。

## 2. 研究の目的

金属材料を生体材料として実用化するためには、生物学的生体適合性および力学的生体適合性 (骨などの生体組織との力学的適合性) の両方の特性を兼備しなければならない。本研究では、生物学的生体適合性の高い無毒性・非アレルギー元素で構成された非平衡相の Ti 基金属ガラス合金粉末を用い、低温・短時間に急速昇降温で焼結が可能な次世代型加工技術である放電プラズマ焼結 (SPS) 法により、高強度、かつ多孔質化 (ヤング率低下) した Ti 基金属ガラス材料を創製し、その生物学的かつ力学的生体適合性を評価することを目的である。これを達成するために、(1). SPS 法を用いて、生体有害元素を含まない新規な Ti 基金属ガラス粉末から気孔率の制御によって人骨と同程度の低ヤング率を示す高強度多孔質 Ti 基金属ガラスを創製する。(2). SPS 材の機械的特性、耐食性などを微細構造との関連性を検討し、焼結過程におけるメカニズムを解明した上に、最適なプロセスを構築する。(3). 多孔質 Ti 基金属ガラスを構成する気孔サイズ、形態分布、気孔配列などを最適化する。そして、(4). 擬似生体環境での腐食評価および細胞実験から新材料の生物学的生体適合性を明らかにし、モデル動物を用いた動物実験により新材料の臨床的有効性を検討する。

### 3. 研究の方法

人骨と同程度の低ヤング率を示す生体適合性の優れた高強度多孔質生体用金属材料を創製するため、次の手順で研究を進める。最初に、ガスアトマイズ法で生体有害元素を含まない新規な Ti 基金属ガラス粉末の作製プロセスを確立する。次に、作製した金属ガラス粉末を用い、放電プラズマ焼結 (SPS) 法で、気孔率を制御して人骨と同程度の低ヤング率を示す高強度多孔質 Ti 基金属ガラスを創製する。SPS 材の微細構造、機械的特性、耐食性などを評価し、SPS 法による多孔質 Ti 基金属ガラス作製の最適条件を確立する。さらに、多孔質 Ti 基金属ガラスを構成する気孔のサイズや形態の分布、気孔配列などを最適化し、*in vitro* 試験及び *in vivo* 試験による生物学的生体適合性の評価を行うと共に、用途に応じた生体用デバイスの創製を試み、生体用多孔質 Ti 基金属ガラスの実用化の可能性を明らかにする。詳しい研究方法は以下の通りである。

#### (1). 金属ガラス粉末の作製プロセスの確立:

本研究では、代表者らが開発した Ti 基金属ガラスの中から Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 合金を選定し、高圧 Ar ガスアトマイズ法で金属ガラス粉末を作製する。最初に、アーク溶解法で Ti-Zr-Cu-Pd-Sn の母合金を作製する。これを用いて高圧 Ar ガスアトマイズ法で各種条件: アトマイズ温度、噴出しノズル径、噴出し Ar ガス圧を変化させて粉末を作製する。作製した粉末をふるい振動機を用いて分級する。粉末の構造及び微細組織は X 線回折装置、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡を用いて評価する。熱的安定性は示差走査熱量計を用いて評価する。これらの結果を解析して、最適な Ti 基金属ガラス粉末が作製できる条件を確立する。

#### (2). Ti 基金属ガラス粉末の固化成形および低ヤング率・高強度多孔質金属ガラスの最適プロセスの構築:

本研究では、スパーサー方法を用いて多孔質 Ti 基金属ガラスを作製する。ガスアトマイズ法で作製した Ti 基金属ガラス粉末と塩粉末の混合粉末を用いて、各種焼結条件: 焼結温度、加圧力、焼結時間等を変えて、Ti 基金属ガラス SPS 材を作製する。SPS 法で作製した多孔質 Ti 基金属ガラスの微細構造、機械的特性、化学的性質等を明らかにすると共に、焼結機構を解明して、最適な多孔質を得る固化成形プロセスを確立する。

#### (3). 生体環境における性能評価:

①. 生体環境における性能評価は、電気化学法を用いて、擬似体液中で腐食特性を調べることによって行う。

②. MT3T3-E1 細胞 (マウス骨芽細胞株) 及び V79 細胞 (チャイニーズハムスター繊維芽細胞株) を利用した細胞実験を行い、より生体

内に近い環境で細胞が存在する状況での腐食特性や生物学的生体適合性を評価する。

③. 多孔質 Ti 基金属ガラスを作製するための合金組成、気孔率等の設計により、力学的生体適合性を考慮し臨床用途に対応した生体用デバイスの作製を行う。

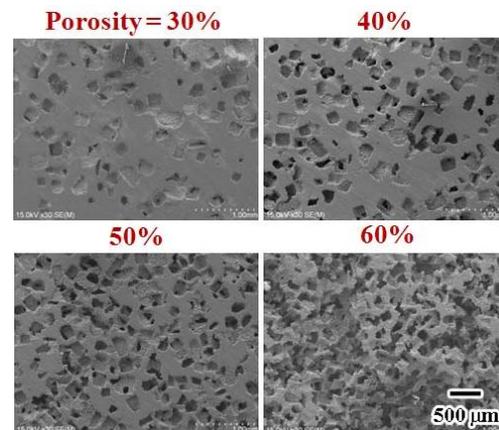
④. 動物試験における性能評価: モデル動物 (ラット) を使用して、作製した Ti 基金属ガラス生体用デバイスを骨内、あるいは皮下組織に埋入し、生体親和性、生体安全性などを評価する。

### 4. 研究成果

さまざまな組成の Ti 基金属ガラスにおいて、生体安全性とイオン毒性の観点から、Ni, V および Be を含有しない Ti 基 (Ti-Zr-Cu-Pd-Sn) の金属ガラス合金に着目し、Ar ガスアトマイズ法で合金粉末を作製した。Ar ガスアトマイズ法で出湯時溶解温度: 1506 K, 噴霧ガス圧: 5.0 MPa の条件で、金属ガラス粉末の作製に成功した。X 線回折法及び示差走査熱量法での解析結果による、Ar ガスアトマイズ法で作製した粒径 250  $\mu\text{m}$  以下の Ti 基 ( $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Pd}_{10}\text{Sn}_4$ ) 合金粉末は、ガラス単相であることが確認された。

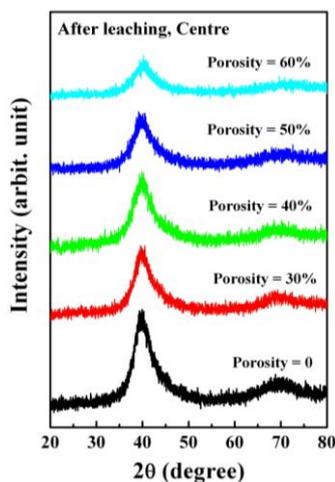
この作製した Ti 基金属ガラス粉末を用いて、放電プラズマ焼結法 (SPS) により直径 15 mm、厚さ約 6 mm のバルク金属ガラス材料の開発に成功した。放電プラズマ焼結の焼結温度はガラス遷移温度 ( $T_g$ ) の近傍での焼結体には、ガラス相を保持されており、結晶化することが認められなかった。放電プラズマ焼結法による、加圧力 600 MPa、保持時間 10 min に設定し、焼結温度 623 K~717 K を変化させ、焼結した Ti 基金属ガラスバルク試料の組織と性能を評価した。焼結温度 643 K での単一な Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 金属ガラス粉末の SPS 焼結体は、2060 MPa の超高強度の緻密な Ti 基金属ガラス SPS 材ができた。

焼結温度: 643 K, 加圧力: 600 MPa, 保持時間: 10 min の条件を用いて、Ti 基金属ガ

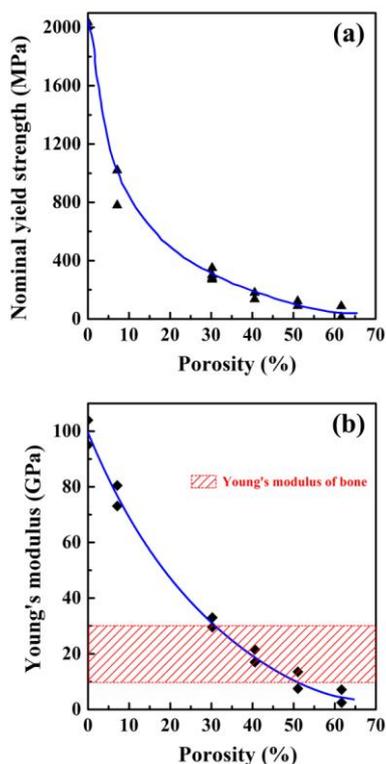


**Fig. 1** SEM images of the sintered porous Ti-based samples after leaching NaCl with various porosities produced by the SPS process at 643 K, 600 MPa, 10 min.

ラス粉末と NaCl 粉末の混合粉末を焼結し、温水中で NaCl を溶出後、多孔質金属ガラス材料の開発に成功した。走査型電子顕微鏡観察では Ti 基ガラス粉末粒子間界面にネックの形成が認められ、ポアが試料中に均一に分布した (Fig. 1 に示す)。X 線回折で解析した結果により、NaCl を溶出した後のポーラス試料中に結晶質相は検出されなかった (Fig. 2 に示す)。試料の気孔率は NaCl の添加量によって制御することができ、気孔率を増大させることで、ポーラス Ti 基金属ガラスのヤング率を減少させることができた。放電プラズマ



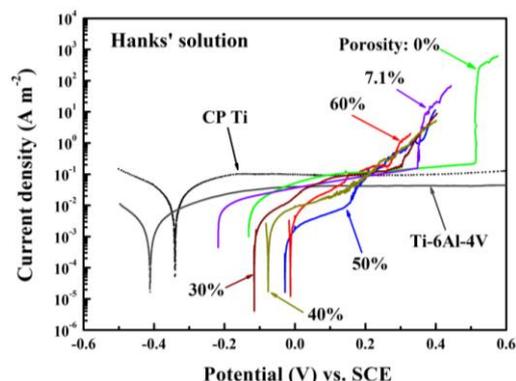
**Fig. 2** XRD patterns of the sintered porous Ti-based samples after leaching NaCl with various porosities produced by the SPS process at 643 K, 600 MPa, 10 min.



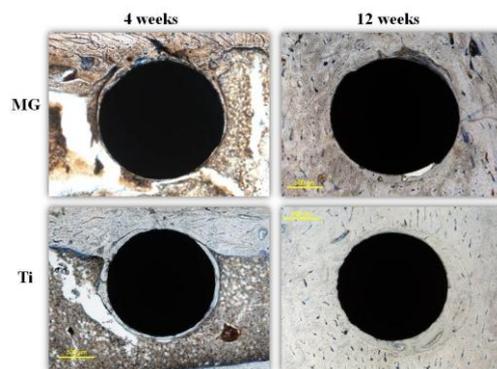
**Fig. 3** (a) Yield strength and (b) Young's modulus of porous  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Pd}_{10}\text{Sn}_4$  BMG samples as a function of the porosity.

焼結時の条件、NaCl 粉末の添加量を変化させ、気孔率 0~60%の金属ガラス材ができた。気孔率約 30~50%の Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 金属ガラス SPS 材のヤング率は、人体骨と同じであることが示唆された (Fig. 3 に示す)。同じ気孔率の場合は、気孔サイズの減少による、ポーラス金属ガラスの強度が増加することが明らかになった。また、細胞増殖 (7 天) 及び細胞分化 (28 天) の評価結果による、SPS 焼結した Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 金属ガラス試料は純 Ti 材とほぼ同程度でなることがわかった。

電気化学法でハックス液における耐腐食性検討した結果、新しく開発したポーラス Ti 基金属ガラスの耐腐食性は、純 Ti よりも良いことが明らかとなった (Fig. 4 に示す)。水熱電気化学法で処理した Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 金属ガラス試料を擬似体液 (SBF) 中に浸漬して、表面に良好な水酸化アパタイトが成長してきた。ラットの皮下組織および大腿骨に Ti-Zr-Cu-Pd-Sn 金属ガラス試料を埋入して生体親和性を検討した結果、Ti 基金属ガラス試料は純 Ti 製試料の場合と同様に良好な生体親和性と骨伝導性を示した (Fig. 5 に示す)。

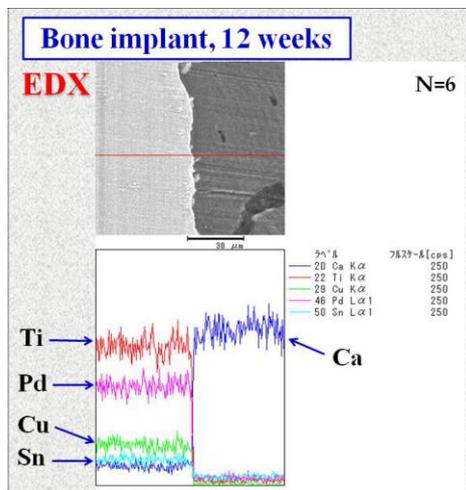


**Fig. 4** Potentiodynamic polarization curves of the produced porous  $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{10}\text{Cu}_{31}\text{Pd}_{10}\text{Sn}_4$  BMG samples by the SPS process with various porosities in Hanks' solution at 310 K. The curves of pure Ti and a commercial Ti-6Al-4V alloy are also shown for comparison.



**Fig. 5** Toluidine blue section of bone sample. New bone formed directly on the metal surface and covered it all around at 4 weeks, and embedded the metal glass bar completely at 12 weeks after implantation; similar with histological view of that in Ti control group.

定量的測定による、Ti 基金属ガラス試料と純 Ti 製試料の表面骨形成量はほぼ同等となることわかった。エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) 分析による、移植後 12 週間後の時点で Ti 基金属ガラス試料周囲への金属イオンの拡散は検出されなかった (Fig. 6 に示す)。



**Fig. 6** Ion diffusion measurement. EDX scan detected no metal ion diffusion to nearby bone tissue.

#### 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 7 件)

- 1). S. Cardinal, J.M. Pelletier, G.Q. Xie and F. Mercier: “Manufacturing of Cu-based metallic glasses matrix composites by spark plasma sintering”, *Mater. Sci. Eng. A*, 711 (2018). 405-414. DOI: 10.1016/j.msea.2017.11.052 査読有
- 2). S.V. Ketov, R. Joksimovic, G.Q. Xie, A. Trifonov, K. Kurihara and D.V. Louzguine: “Formation of nanostructured metallic glass thin films upon sputtering”, *Heliyon*, 3 (2017) e00228. DOI: 10.1016/j.heliyon.2016.e00228 査読有
- 3). F.X. Qin, Y. Zhou, C. Ji, Z.H. Dan, G.Q. Xie and S. Yang: “Enhanced mechanical properties, corrosion behavior and bioactivity of Ti-based bulk metallic glasses with minor addition elements”, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 29(11) (2016) 1011-1018. DOI: 10.1007/s40195-016-0468-0 査読有
- 4). A. Zare, M.J. Klopstein, D.A. Lucca, L. Price, L. Shao and G.Q. Xie: “Nanoindentation studies of the effects of ion irradiation on the near surface mechanical response of annealed  $Ti_{40}Cu_{32}Pd_{14}Zr_{10}Sn_2Si_2$  metallic glass ribbons”, *Journal of Tribology*, 138 (2016) 041403. DOI: 10.1115/1.4032820 査読有

- 5). B.R. Guan, X.T. Shi, Z.H. Dan, G.Q. Xie, M. Niinomi and F.X. Qin: “Corrosion behavior, mechanical properties and cell cytotoxicity of Zr-based bulk metallic glasses”, *Intermetallics*, 72 (2016) 69-75. DOI: 10.1016/j.intermet.2016.02.001. 査読有
- 6). R. Kokubun, W. Wang, S.L. Zhu, G.Q. Xie, S. Ichinose, S. Itoh and K. Takakuda: “In vivo evaluation of a Ti-based bulk metallic glass alloy bar”, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 26 (2015) 9-17. DOI: 10.3233/BME-151546 査読有
- 7). S.L. Zhu, G.Q. Xie, A. Inoue, Z.D. Cui, X.J. Yang and W. Zhang: “Effects of minor additions on Ni- and Be-free Ti-based bulk glassy alloys”, *Mater. Sci. Forum*, 833 (2015) 79-84. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.833.79 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- 1). G.Q. Xie, H. Kanetaka, F.X. Qin, S.L. Zhu and W. Wang: “Biocompatible bulk metallic glasses and the composites produced by spark plasma sintering”, *Structure, Properties and Dynamics of Glasses*, 2018. (国際学会、招待講演)
- 2). G.Q. Xie, S.L. Zhu and H. Kanetaka: “Biocompatible Ti-based bulk metallic glassy composites produced by spark plasma sintering”, *JSPM International Conference on Powder and Powder Metallurgy (JSPMIC2017)*, Final Program p.12 [7F-A3-04], 2017. (国際学会)
- 3). 謝国強、金高弘恭: “放電プラズマ焼結法による多孔質チタン基金属ガラスの機械的性質に及ぼす気孔率の影響”、*日本金属学会 2017 年秋期 (第 161 回) 大会発表*, 2017 年。
- 4). G.Q. Xie, S.L. Zhu, F.X. Qin, H. Takada, H. Kanetaka and W. Wang: “Improvement and characterization of Ti-based bulk metallic glasses for application as biomedical materials”, *International Conference on Frontiers in Materials Processing Application, Research & Technology*, Programme Book p.88, 2017. (国際学会、招待講演)
- 5). 謝国強、高田朝、金高弘恭: “放電プラズマ焼結法による多孔質チタン基金属ガラスの機械的特性に及ぼす気孔サイズの影響”、*粉体粉末冶金協会 2017 年春季大会発表、講演概要集* p.118, 2017 年。
- 6). G.Q. Xie, H. Kanetaka, F.X. Qin, S.L. Zhu and W. Wang: “Evaluation of biocompatible Ti-based bulk metallic glasses”, *Energy Materials Nanotechnology (EMN) Meeting on Metallic Glasses*, Program & Abstracts: pp.15-16, 2016. (国際学会、招待講演)
- 7). G.Q. Xie, F.X. Qin, W. Wang, H. Takada and H. Kanetaka: “Evaluation of Ni- and Be-free

- porous Ti-based bulk metallic glasses for application as biomaterials”, *23<sup>rd</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM-2016)*, Book of Abstracts: p.62, 2016. (国際学会、招待講演)
- 8). 謝国強: “金属ガラスの医療応用に関する研究”, 日本鉄鋼協会 鉄系金属ガラスの粘性流動成形技術開発研究会 平成 28 年度第 3 回研究会, 2016 年。(招待講演)
  - 9). G.Q. Xie, S.L. Zhu, F.X. Qin, W. Wang, H. Takada and H. Kanetaka: “Property improvement of Ni- and Be-free Ti-based bulk metallic glasses for application as biomaterials”, *Summit of Materials Science (SMS2016)*, Book of Abstracts: p.43, 2016. (国際学会)
  - 10). G.Q. Xie, F.X. Qin, I. Seki and W. Wang: “Porous bulk metallic glasses for application as biomedical materials”, *TMS 2016: 145<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Final Program* p.105, 2016. (国際学会、招待講演)
  - 11). 謝国強、秦風香、朱勝利、関一郎、新家光雄、王巍、高久田和夫、埴隆夫、松下伸広、塚本雅裕: “生体適合高性能 Ti 基金属ガラス合金の改善と評価”, 特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト第 6 回 6 大学 6 研究所連携プロジェクト公開討論会、講演概要 pp.93-94, 2015 年。
  - 12). 関一郎、謝国強、山浦真一: “塩素フリーフラックスによるチタンの還元と不純物分離プロセスの構築”, 特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト第 6 回 6 大学 6 研究所連携プロジェクト公開討論会、講演概要 pp.97-98, 2015 年。
  - 13). 松戸亮、生駒俊之、松下伸広、謝国強、新家光雄: “溶液プロセスによる Ti 基金属ガラス表面への酸化亜鉛含有ナノメッシュ酸化物層の形成”, 特異構造金属・無機融合高機能材料開発共同研究プロジェクト第 6 回 6 大学 6 研究所連携プロジェクト公開討論会、講演概要 pp.101-102, 2015 年。
  - 14). 謝国強、秦風香、王巍、金高弘恭: “放電プラズマ焼結で作製した多孔質チタン基金属ガラスの特性評価”, 粉体粉末冶金協会 2015 年秋季大会発表、講演概要集 p.141, 2015 年。
  - 15). G.Q. Xie, S.L. Zhu, F.X. Qin, W. Wang and I. Seki: “Characterization of Ni- and Be-free Ti-based bulk metallic glasses fabricated by spark plasma sintering”, *3rd International Conference on Powder Metallurgy in Asia (APMA2015)*, Book of Abstracts: p.97, 2015. (国際学会)
  - 16). G.Q. Xie, F.X. Qin, S.L. Zhu and W. Wang: “Development of biocompatible bulk metallic glasses”, *Advanced Materials & Surface Modification International Conference (AMSMIC)*, Book of Abstracts: p.12, 2015. (国際学会、招待講演)
  - 17). G.Q. Xie, S.L. Zhu, F.X. Qin and W. Wang: “Biocompatible titanium-based bulk metallic glasses”, *22<sup>nd</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM-2015)*, Book of Abstracts: p.101, 2015. (国際学会、招待講演)
  - 18). G.Q. Xie, S.L. Zhu, F.X. Qin, I. Seki, W. Wang, K. Takakuda, T. Hanawa, N. Matsushita and M. Tsukamoto: “Effects of minor additions on Ni- and Be-free Ti-based bulk glassy alloys for application as biomedical materials”, *The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-6)*, Abstract Book: p.67. 2015. (国際学会)
  - 19). I. Seki, S. Yamaura and G.Q. Xie: “Chlorine free manufacturing process of titanium for glassy alloys”, *The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-6)*, Abstract Book: p.69. 2015. (国際学会)
  - 20). R. Matsudo, K. Katsumata, T. Ikoma, J. Tanaka, G.Q. Xie, M. Niinomi, and N. Matsushita: “Surface modification of Ti-based bulk metallic glass by solution process for bioactivity and antimicrobial property”, *The 6th International Symposium on Advanced Materials Development and Integration of Novel Structured Metallic and Inorganic Materials (AMDI-6)*, Abstract Book: p.74. 2015. (国際学会)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
謝国強 (XIE Guoqiang)  
東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員  
研究者番号: 50422134
  - (2) 研究分担者  
金高弘恭 (KANETAKA Hiroyasu)  
東北大学・大学院歯学研究科・准教授  
研究者番号: 50292222