

令和元年6月4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：2017～2018

課題番号：17H06904

研究課題名(和文)MRIアーチファクトフリー 型Ti合金の開発

研究課題名(英文)Development of MRI artifact free beta-Ti 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(歯学域)・助教

研究者番号：50633872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：Bi=6.9～25.3 mass% (mass%、以下略)で試作したTi-Bi合金の磁化率は、約160～200 ppmを示した。Bi(磁化率-162ppm)量が増加するにしたがって磁化率は減少したが、目標磁化率-9ppmには明らかに未到達であった。Ti-Bi合金の金属間化合物であるTi<sub>3</sub>Bi、Ti<sub>2</sub>Biとして試作したTi-60Bi合金、Ti-70Bi合金は大変脆く、磁化率も正であることから、これらの析出は非磁性化、低弾性化に有利でないことが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の磁気共鳴画像法(MRI)強磁場化に伴う金属アーチファクトの問題が深刻化していることから、アーチファクトフリー合金の需要は年々高まっている。よって、MRIアーチファクトフリー合金の研究は今後も継続して行うべき研究であると考えられる。本研究ではTiに反磁性元素Biを添加した非磁性Ti合金の開発を目指していたが、目標としていた非磁性と低弾性率を達成することができなかった。しかし、Ti-Bi合金の基礎データの蓄積には貢献できたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The magnetic susceptibility of the Ti-Bi alloys (Bi= 6.9 to 25.3 % (mass%)) indicated about 160 to 200 ppm. Although the magnetic susceptibility of these Ti-Bi alloys decreased as the amount of Bi (magnetic susceptibility:-162 ppm) increased, the target magnetic susceptibility -9 ppm was obviously not reached. Since Ti-60Bi and Ti-70Bi alloys, which are prepared as Ti<sub>3</sub>Bi and Ti<sub>2</sub>Bi, which are intermetallic compounds of Ti-Bi alloy, are very brittle and the magnetic susceptibility is also positive. Therefore precipitation Ti<sub>3</sub>Bi and Ti<sub>2</sub>Bi of Ti-Bi is considered to be disadvantageous for non-magnetic and low elastic modulus of Ti-Bi alloy.

研究分野：歯科理工学

キーワード：Ti合金 非磁性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

現在、体内埋込型医療用デバイスの約80%に金属が使用されており、高い力学的信頼性から、高負荷部の運動・骨格機能の再建において必須である。特に、整形外科領域では、一部セラミックスや高分子に置換されているものの、人工関節や骨折固定材などに用いる骨代替材料として重用されている。

しかし、金属製医療用デバイスには、(1)骨よりも弾性率が高く、高い負荷を受ける場所では、弾性率の差によるストレスシールド効果(デバイスが負荷を負担し、周囲骨への負荷が減少する現象)により、デバイス周辺で骨密度が低下する、(2)磁気共鳴画像法(MRI)撮影時に金属製デバイス周囲に偽像(アーチファクト)を生じ診断に支障をきたす、といった問題点がある。

金属製医療用デバイス周囲の骨組織が長期的に骨のリモデリングのバランスを保つためには、皮質骨(約20 GPa)との弾性率の差が小さいことが望ましい。骨代替金属材料として広く用いられるTiの弾性率は約110 GPaと高く、構成相を $\beta$ 相に変えて弾性率を低くする研究が数多く行われてきた。

一方、MRIはコンピューター断層撮影法(CT)に対して放射性被曝がない低侵襲な撮影方法であるが、強磁場化が進むに連れてデバイスのアーチファクトの問題が深刻化している。現在は、撮像方法の工夫でアーチファクトを抑制しているが撮像方法が制限され、今後さらに強磁場化が進むとアーチファクト回避が不可能なケースも予想される。したがって、原理的にアーチファクトを生じない合金の必要性は高いと考えられる。そのためには合金の磁化率(外部の磁場に対して磁化される程度を示す)が生体組織の磁化率(水の磁化率 $-9 \times 10^{-6}$ (以降-9 ppmと表す)前後の値を示す)と近似している必要がある。

MRIアーチファクト低減を目指した研究として、これまでに従来の医療用合金より低磁化率の $\beta$ 型Zr合金が得られたとの報告があるが、構成元素が全て常磁性元素(磁化率が正)であるため、磁化率を負とすることは困難と思われる。これに対し申請者らは、反磁性元素であるAuを主成分とし、磁化率-9 ppmと高強度を示すアーチファクトフリーAu合金(Magnetic susceptibility and hardness of Au-xPt-yNb alloys for biomedical applications: Uyama E, Acta Biomaterialia, 9, pp. 8449-8453, 2013.)を開発した。しかしこの合金は、ステントや脳動脈瘤クリップなどの循環器系分野の小型の医療用デバイスを想定しており、人工股関節のような大型のデバイスに用いるには、価格と重量の点で不向きと考えられる。以上から、(1)、(2)の問題点を同時に解消できる研究は現在見当たらない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、Ti(磁化率:180ppm)に第2元素として反磁性元素であるBi(磁化率:-164ppm)を添加し、アーチファクトフリーで低弾性率を示す新たな $\beta$ 型Ti合金の開発を目指す。なお、Ti-Bi合金の合金状態図から $\beta$ 相が安定化する組成範囲として、Bi=8 mol%(27.5 mass%)以下を本研究の対象とする。

### 3. 研究の方法

#### 【Ti-Bi合金の試料作製】

- (1) Bi=6.9~25.3% (mass%, 以下略)の組成範囲で1組成あたり約2~3gの合金を作製した。
- (2)  $Ti_3Bi$ としてTi-60Bi合金、 $Ti_2Bi$ としてTi-70Bi合金を1組成あたり約2g作製し1000°C均質化処理を行った。
- (3) (1)、(2)で作製した合金を切断、研磨した。

#### 【特性評価】

- (4) (3)で作製した合金を、磁化率を磁気天秤MSB-AUTO (Sherwood Scientific Ltd.)で測定した。機械的特性として、ビッカース硬さ(Hv)試験(100 g 30 s)を行った。また、X線回折法(Miniflex (Rigaku) CuKa線, 30 kV)にて結晶構造解析を行った。

### 4. 研究成果

#### 【Ti-Bi合金の作製】

TiとBiは融点差(Ti:約1600°C、Bi:約270°C)、密度差(Ti:4.5 g/cm<sup>3</sup>、Bi:9.8 g/cm<sup>3</sup>)が大きく、Tiが融解する温度ではBiの蒸発が著しいこと、融解しても均質に混ぜるのは困難であることから、Ti棒の中心部をくり抜いて作製したTi容器にBi粒を充填しBiのみが溶解する500°Cに保持し、融解したBiとTi容器を反応させた。しかし、500°CではTiは溶解せず、さらに温度を上昇させると、Biが蒸発したため、研究当初のBiのみの溶解でTi-Bi

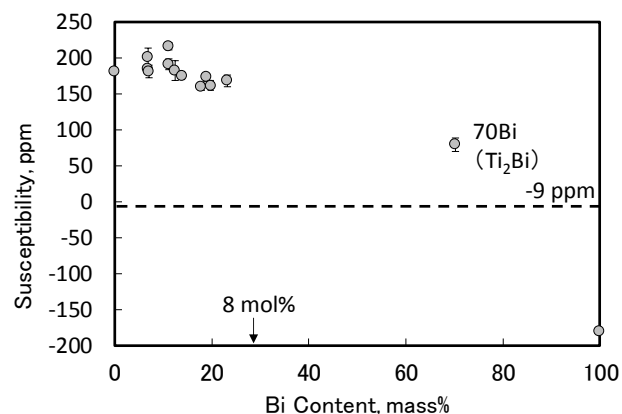


図1: Ti-Bi合金の磁化率

合金を作製することは極めて困難であった。そこで、研究当初の予定を変更し、アーク溶解炉にて Ti, Bi ともに溶解し、Ti-Bi 合金を作製した。Bi の重量損失を考慮するために、アーク溶解で作製した合金から蒸発した Bi を差引き試料とした。

【Ti-Bi 合金の組成と磁化率と硬さおよび構成相の相関】

Bi=6.9~25.3 %で試作した Ti-Bi 合金の磁化率は、約 160~200 ppm を示した。Bi (磁化率-162ppm) 量が増加するにしたがって磁化率は減少した (図 1) が、目標磁化率-9ppm には明らかに未到達であった。また、ビッカース硬さは 220~330Hv を示し、Bi 添加量が増加するに従い、強度は増加した (図 2)。構成相はいずれの組成も単相 ( $\alpha$ -Ti) であった (図 3)。過去の研究(K. J. Qiu (Microstructure, mechanical properties, castability and in vitro biocompatibility of Ti-Bi alloys developed for dental applications : Acta Biomaterialia 15 (2015) 254-265)) では、Ti-20 Bi 合金で金属間化合物  $Ti_3Bi$ ,  $Ti_2Bi$  が析出するとの報告があるが、本研究では確認できなかった。

【金属間化合物  $Ti_3Bi$ ,  $Ti_2Bi$  の組成と磁化率と硬さおよび構成相の相関】

Ti-Bi 合金の金属間化合物である  $Ti_3Bi$  として Ti-60Bi 合金、 $Ti_2Bi$  として Ti-70Bi 合金を試作した。

#### (1) Ti-60Bi ( $Ti_3Bi$ )

$Ti_3Bi$  合金の結晶構造の既存データは、結晶構造 (Tetragonal) と格子定数 ( $a=0.6020$ ,  $c=0.8204$ ) のみで、得られた Ti-60Bi 合金の微細組織構造 (図 4) が  $Ti_3Bi$  のみで構成されるか確認することが困難であった。また、ビッカース硬さは約 500Hv (図 2) と高強度を示したが、試料片研磨時に破壊するなど、大変脆いことが分かった。磁化率は、結晶構造次第であるが 80~110ppm であると推測された。

#### (2) Ti-70Bi ( $Ti_2Bi$ )

$Ti_2Bi$  の微細組織の既存のデータとほぼ一致することが確認できた (図 2)。この合金は、Ti-60Bi 合金と比較してさらに脆く、ビッカース硬さは測定不能であった。磁化率は約 80 ppm を示した (図 1)。

以上より、Ti-Bi 合金の  $\beta$  相が安定化すると考える組成範囲、Bi=8 mol% (27.5 mass%) 以下における Ti-Bi 合金の非磁性化は困難であることが分かった。また、過去の研究では Ti-20Bi 合金で  $Ti_3Bi$ ,  $Ti_2Bi$  の析出が確認されたが、本研究では確認できなかった。しかし、Ti-60Bi 合金および Ti-70Bi 合金の結果から、 $Ti_3Bi$ ,  $Ti_2Bi$  の析出は、Ti-Bi 合金の非磁性化および低弾性化に有利でないと推測された。

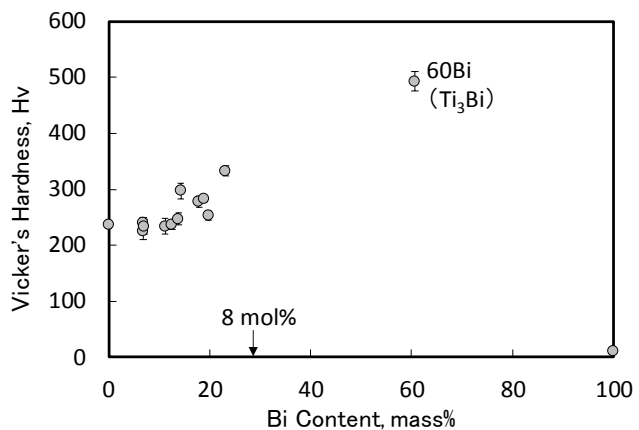


図 2 : Ti-Bi 合金のビッカース硬さ

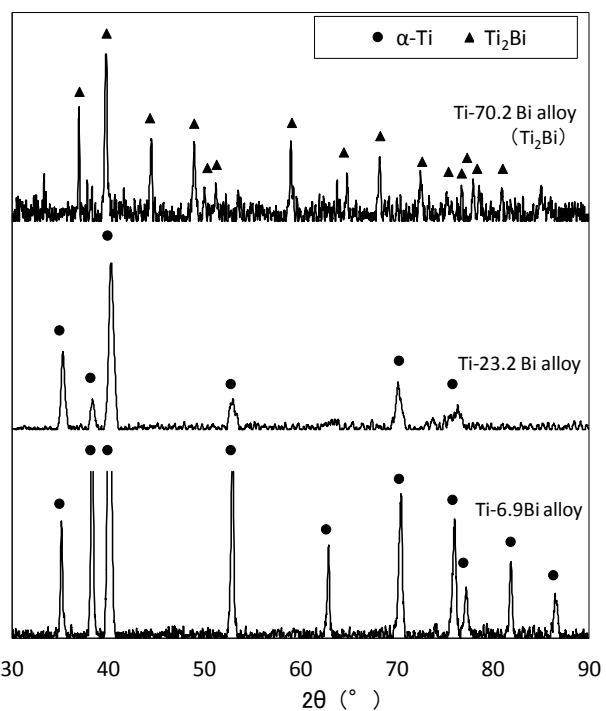


図 3 : Ti-Bi 合金の結晶構造

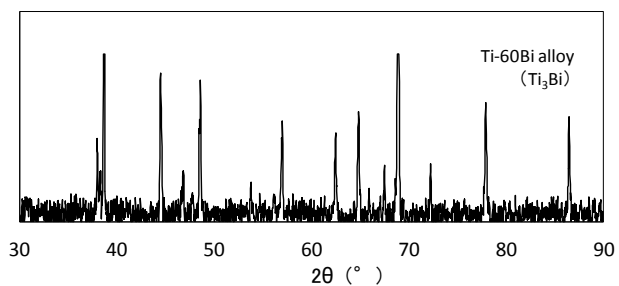


図 4 : Ti-60Bi 合金の結晶構造

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 5 件)

- ① 宇山恵美, 誉田栄一, 浜田賢一: Au-Nb 合金への Ti, Zr 添加による磁化率, 硬さへの影響, バイオマテリアル学会第 40 回大会, 1 神戸国際会議場, 2018
- ② Kenichi Hamada, Emi Uyama, Eiichi Honda : Effects of Zr addition on properties of Au-Nb-Zr alloys for MRI artefact-free biomedical applications, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials 2018 (Thermec' 2018), 2018
- ③ 佐野可奈子, 露口恵理, 武川 (宇山) 恵美, 浜田賢一: Au-Nb 合金に Zr を添加したときの硬さへの影響, 四国歯学回第 5 2 回例会, 2018
- ④ 宇山恵美, 児玉彩子, 誉田栄一, 浜田賢一: Au-Nb 合金の熱処理条件が磁化率に与える影響, 第 39 回日本バイオマテリアル学会大会, 2017
- ⑤ Kenichi Hamada, Emi Uyama, Eiichi Honda : Effects of aging time and temperature on magnetic susceptibility of Au-Nb alloys for biomedical applications, 28th European Conference on Biomaterials (ESB2017), 2017

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

## 6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。