

令和元年6月7日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17308

研究課題名(和文) Ti-Mo-Sn-Zr超弾性形状記憶合金の臨床応用に向けた医工学的検討

研究課題名(英文) Biomedical engineering evaluation of Ti-Mo-Sn-Zr alloy for medical use

研究代表者

布目 祥子(Nunome, Shoko)

東北大学・歯学研究科・大学院非常勤講師

研究者番号：60758184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：これまでで超弾性を示す新規形状記憶合金Ti-Mo-Sn-Zr合金のin vitroでの生体適合性を明らかにしてきたが、本研究では臨床応用実現へ向けてその材料特性評価について進めた。評価として、生体適合性が高いとされる純チタンおよび形状記憶合金として汎用されるニッケルチタンを比較材料に用い、耐食性を検討するため、アノード分極試験および表面分析であるSEM, XRD, XPS、機械的特性評価を実施した。その結果、TMSZ合金はTiに匹敵し、Ni-Ti以上の耐食性を有するデータが得られ、良好な材料特性を有することが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

形状記憶合金であるNi-Tiは形状記憶効果および超弾性特性を持つ一方で、生体への安全性が疑問視されるNiwo含有するため、その使用は懸念されている。そこで本研究では、これまでに研究成果報告をしているin vitroでの生体適合性評価に続いて、材料特性評価として耐食性評価を実施した。新しく開発されたTi-Mo-Sn-Zr合金の医療用材料としての臨床応用実現へ向けて、開発合金の有用性および安全性を医工学的に検討することを目的とする。得られた成果は、材料特性を活用した全く新しい概念の治療機器や治療方法の開発にもつながる可能性があり、その臨床的意義は極めて大きいものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Previously, we developed biocompatibility of a newly superelastic alloy Ti-Mo-Sn-Zr. In the present study, furthermore, we examined the material property evaluation for clinical application. We examined the anode polarization measurement and surface analysis(SEM, XRD, XPS), mechanical properties evaluation including vickers hardness test. As control materials, we selected pure titanium that has high biocompatibility and superelastic alloy Ni-Ti that has widely used as medical use.

As a result, TMSZ showed higher corrosion resistance than Ni-Ti and equal to that of pure titanium. The newly developed Ti-Mo-Sn-Zr alloy has excellent material property equivalent to that of pure titanium.

研究分野：歯科矯正学、歯科材料

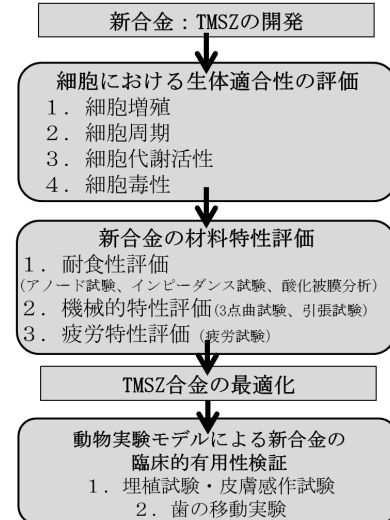
キーワード：生体適合性 耐食性 ニッケルフリー 生体材料 形状記憶

## 様式 F-19-2

### 1. 研究開始当初の背景

形状記憶効果は、1951年に米国コロンビア大学の Read らによって、Au-Cd 合金において世界で初めて見出されたことに始まり、1963年に Ni-Ti 合金、1970年代はじめに Cu-Al-Ni 合金など、様々な組成においても形状記憶効果が発現することが明らかになってきている。このような中、Ni-Ti 合金は、安定した形状記憶効果と超弾性特性を有していることに加え、形状回復温度を体温付近に設定できるため生体内での使用が可能であり、卓越した医療用生体材料として広く利用されている。具体的には、1985年に Burstone らが歯列矯正用ワイヤーとしての臨床応用を報告して以来、骨片固定用プレート、カテーテルガイドワイヤー、ステントなど医療分野における Ni-Ti 合金の応用領域は、現在でも拡大を続けている。しかしながら、現在、医療分野で超弾性形状記憶合金として唯一実用化されている Ni-Ti 合金は、高いアレルギー性(Bass et al, 1993)や発癌性(Waalikes et al, 2005)が報告されているニッケル (Ni) を構成元素として半量程度も含有するため、近年その生体安全性が疑問視されている。一方で、近年のフッ化物配合歯磨剤やフッ化物洗口の普及により、フッ化物含有環境下での Ni-Ti 合金の耐食性低下に関する報告がなされるようになってきている。そこで本研究では、東京工業大学の細田秀樹教授と共同で、Ni など生体為害性の高い元素を含まず、生体材料としての実績があり生体安全性の高い金属元素から構成される新しい4元素合金として組成制御した Ti-Mo-Sn-Zr 合金(以下 TMSZ)を新しく開発した。

### 本研究の概要



### 2. 研究の目的

Ni など生体為害性の高い元素を含まず、生体材料としての実績があり生体安全性の高い金属元素から構成される新しい超弾性形状記憶合金を開発し、新合金の臨床応用実現に向け、工学的的手法を用いて、多角的に検討を行うことを目的とした。本研究の成果により、Ni フリーの超弾性形状記憶合金が臨床応用されることとなれば、アレルギー性や発癌性や、フッ素含有環境での腐食されやすさといった Ni 自体のもつ潜在的な問題点を解決することができる。これにより、現在、超弾性合金として唯一実用化されているニッケルチタンに代替しうる、非常に有用なバイオマテリアルとなる可能性が期待される。

### 3. 研究の方法

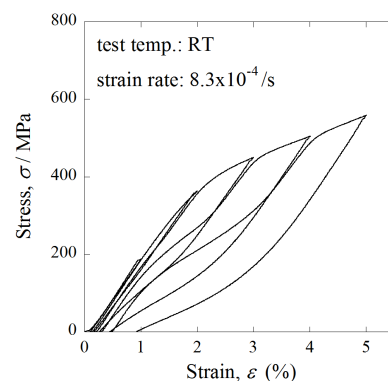
新しい超弾性形状記憶合金の材料特性評価として現在広く実用化されている形状記憶合金であるニッケルチタンおよび生体適合性が高いとれる純チタンを対照材料として選択し、評価を実施した。

試料として、非消耗 W 電極型アーク溶解炉を利用し、1個 20g の Ti-Mo-Sn-Zr 合金 (以下 TMSZ と略) のインゴットを作製した。その後、均質化処理および水焼き入れを施した後、熱間圧延により厚さ 0.25mm の板状とし、直径 15mm の円板を作製した。

(右図：TMSZ 合金の応力ひずみ曲線)

また、比較対象として工業用純チタン (JIS H 4600 2 種) およびニッケルチタン合金を用い同じ形状の円板を作製した。

各試料表面は機械研磨機を用いて、エメリー研磨紙 #600 までの研磨を行った。



#### (1)耐食性評価

##### (a) アノード分極試験 (JIS T 0302)

試験溶液として、人工唾液 (Fusayama saliva)、および 900ppm フッ化物洗口液 (オラブリス洗口用顆粒 11%, 昭和薬品化工株式会社) を作製し、各試験溶液に各ワイヤー試料を 10 分浸漬後、20mV/分の走査速度にてアノード分極試験を実施した。フッ化物は NaF (フッ化ナトリウム) である。

(b) 分極試験前後の表面構造の変化を走査型電子顕微鏡 (SEM), X 線回折法 (XRD), X 線光電子分光法 (XPS) を用いて解析した。

(c) ICP-MS による溶出試験... 試料を溶液 (人工唾液、フッ化物洗口液) に 1 ヶ月浸漬させ、その溶液中に溶出した金属イオンの濃度を ICP-MS を用いて測定する。

インピーダンス試験 (JIS T 0302)... 交流インピーダンス装置を用いて周波数応答解析を行い、

耐食性を評価する。

酸化皮膜の状態分析(JIS T 0306)...電子分光法(ESCA)による化学組成解析を行う。

(2)機械的特性評価

ビッカース硬さ試験...HM-211 型(ミットヨ社)を用いて試験力:0.2 (gf)、接近速度:60 (um/sec)とし、標準試料(700HV)を測定後、各試料を測定した(N=1)。10箇所測定し、平均値と標準偏差を各合金の微小硬さを算出した。

3点曲げ試験(JIS Z2248)...材料の曲げに対する強さおよび変形の評価

引張試験(JIS Z2241)...材料強度の測定

(3)疲労特性評価...疲労試験(JIS T 0309)に沿って、繰り返しかかる応力による破壊亀裂の進行速度をS-N曲線を算出し、評価する。

4. 研究成果

アノード分極試験前後の試料表面像についてNi-Tiでは試験後に虫食い穴様の腐食像を呈している。一方で、TMSZ合金の表面は試験後もいずれも一様の表面像を呈する傾向にあった。

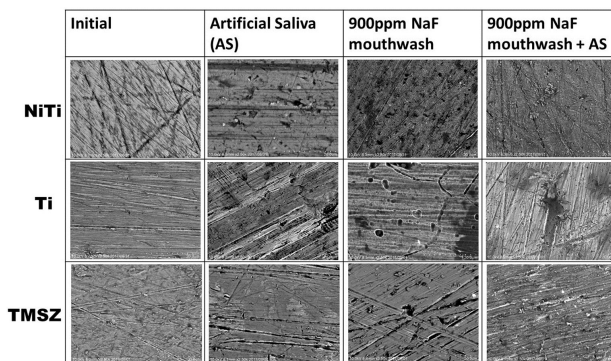


図1: アノード分極試験前後におけるSEM像 (2500 x magnification, S-4800, HITACHI)

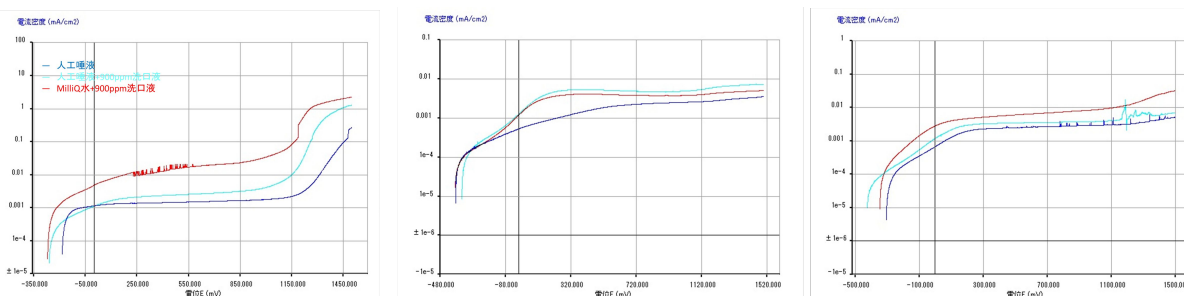


図2: アノード分極曲線(左から順に Ni-Ti, Ti, TMSZ)

NiTi, Ti, TMSZの3合金とも洗口液のもとで耐食性が低く、人工唾液中で最も耐食性が低いことが分かった。

Tiについては人工唾液+洗口液についても MilliQ 水+900ppmについても類似した曲線が得られた。一方、Ni-Ti および TMSZ においては人工唾液+洗口液の方が耐食性が高いことが分かる。また、Ni-Ti に比較し TMSZ の方が耐食性が高いことが示唆された。

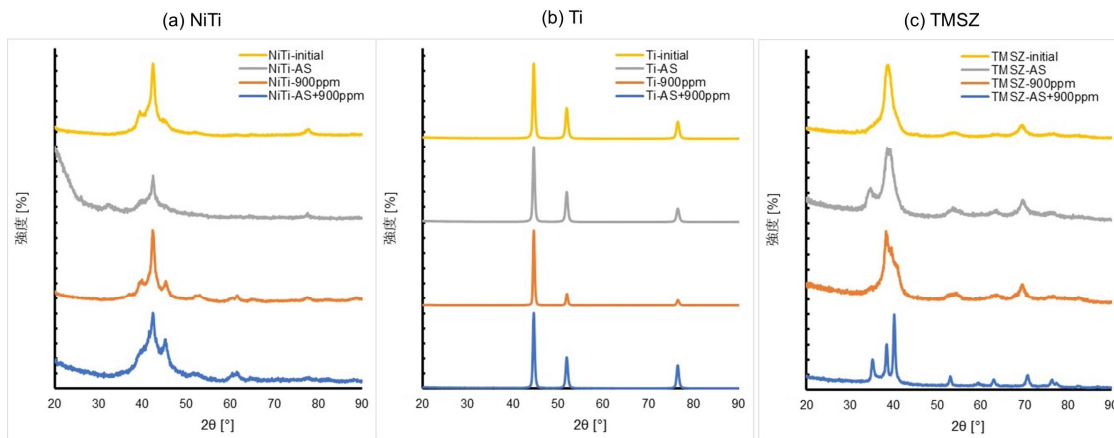


図3: XRD 測定

(a)のグラフから、Ni-Ti は900 ppm NaF が含有するによってピークが変化した、(b)のグラフから、Ti は900 ppm NaF が含有してもピークの変化は見られなかった。一方、(c)のグラフから、TMSZ はAS+900 ppm NaF のみ大きなピークの変化が見られた。

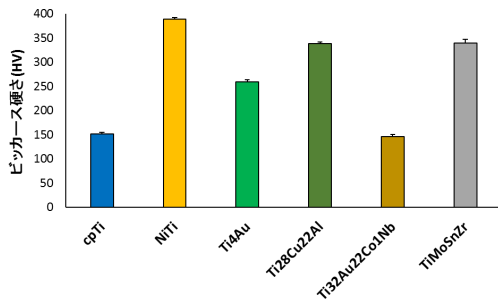


図 4: Ti 合金のビッカース硬さ試験  
新合金 TMSZ は NiTi に匹敵、また純チタンより高いという結果が得られた。

以上の結果より、超弾性を示すニッケルフリー新規形状記憶合金である TMSZ 合金は Ni-Ti と比較し同等以上の耐食性を、そして純チタンに匹敵する耐食性を有し、その機械的特性から現在のニッケルチタンに代替しうる新たな生体材料としての可能性があることが示唆された。

## 5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)  
該当なし

〔学会発表〕(計 2 件)

布目祥子、王鋭、横田琴音、古谷真衣子、金高弘恭、五十嵐薫、新規超弾性形状記憶合金 Ti-Mo-Sn-Zr の耐食性評価、第 40 回バイオマテリアル学会、2018 年 11 月 11~12 日、神戸国際会議場(兵庫)

布目祥子、横田琴音、金高弘恭、五十嵐薫、新規形状記憶合金のフッ素含有環境下における耐食性評価、第 76 回日本矯正歯科学会、2017 年 10 月 18~20 日、さっぽろ芸文館、ロイトン札幌、札幌市教育文化会館(札幌)

〔図書〕(計 0 件)  
該当なし

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

該当なし

取得状況(計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

該当なし

## 6. 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

該当なし

〔その他の研究協力者〕

該当なし

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。