

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24年5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21760544

研究課題名（和文）生体材料用ポーラス金属ガラスの創製

研究課題名（英文）Development of porous metallic glass for biomedical application

研究代表者

和田 武（WADA TAKESHI）

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：10431602

研究成果の概要（和文）：

これまでに報告されているガラス化最大直径が1cm以上のバルク金属ガラスにはニッケルや銅などの毒性元素が含まれており、生体材料への応用への妨げとなってきたが、本研究では銅、ニッケルフリーでガラス化最大直径が約2cmのジルコニウム基バルク金属ガラスの開発に成功した。また、金属溶湯中で生じるデアロイニング反応を利用して金属ガラスの表面から毒性元素を選択的に取り除くと同時に表面をポーラス化する手法を考案した。

研究成果の概要（英文）：

The previously developed bulk metallic glasses (BMGs) with their critical glass-formation diameter exceeding 1 cm contain toxic elements such as Ni and Cu, which has restricted the application of BMGs as biomedical application. The present work has successfully prepared Cu and Ni-free Zr-based BMG with the critical glass formation diameter of about 2 cm. We have also developed a novel method of selective removal of toxic elements and simultaneous formation of porous structure on the surface of the BMGs by using dealloying phenomenon in the metallic melt.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・機能・構造材料

キーワード：バイオマテリアル

1. 研究開始当初の背景

現在実用化されている金属生体材料の重要課題の一つは金属材料と生体組織とのヤング率の不一致である。これが加重負荷時に荷重遮断効果を生じ、骨吸収現象が起こるため、剥離や緩みを引き起こす。この問題を克服するために、生体組織に近いヤング率を有

する生体材料用金属の開発が試みられている。その手段の一つとしてポーラス金属の利用が考案されている。ポーラス金属は①ポアの体積率に応じてヤング率や強度が変化する、②表面に形成するポアが生体組織の侵入サイトとなり、生体組織と生体材料との間に強固な結合を形成する、という二つの大きな

利点がある。それ故、ポーラス金属を生体材料に利用する研究が多数なされている。金属に適量のポアを導入することによってヤング率を生体材料並みに低下させることは原理的には可能であるが、同時に強度も低下してしまうため、生体骨並みの強度と低ヤング率を両立することができるポーラス金属の報告例は少ない。従って従来のポーラス金属を利用しても上記の生体材料の課題を克服出来ない。高強度・低ヤング率を両立できる新素材である金属ガラスを用いてポーラス金属を開発すれば現状の生体材料の課題を克服し、更に卓越した機能を発揮する生体材料となることが期待される。

2. 研究の目的

金属ガラスのヤング率は同程度の強度を有する代表的商用金属の約 1/3 程度であり、素材自体がかなり低ヤング率でかつ高強度を有している。これをポーラス化した金属、すなわちポーラス金属ガラスを利用することによって、生体骨並みの低ヤング率と高強度を両立することができる。申請者のこれまでの研究によれば、Pd-Cu-Ni-P 金属ガラスのポロシティを 60%にすることでヤング率 19 GPa、破断強度 300 MPa となる。このように、ポーラス金属ガラスは生体材料への応用を考えると魅力的な特性が備わっているが、ポーラス金属ガラスの作製には非平衡材料特有の困難が伴う。すなわち、通常のポーラス材料を作製する技術に加え、ガラス相を形成させるための急冷、溶湯対流制御、雰囲気やルツボからの汚染の防止が必要となる。これゆえ、ポーラス金属ガラスはガラス形成能が極めて高い Pd-Cu-Ni-P 合金においてのみ開発報告がなされている。しかし、その合金成分には貴金属が多く含まれているため実用的ではない。一方で、Zr、Ti 基合金は貴金属を含まないため、より実用的であるが、Pd 基合金に比べて融点が高く、化学的に活性であり、結晶性反応相の生成やガラス形成能の低下が起るため、ポーラス体の作製は困難で、その報告はわずかである。申請者は最近、金属ガラスの微粉末を不活性ガス雰囲気中で溶融・急冷することで金属ガラスへの微小ポアの導入に成功し、さらにそれらを過冷却液体の粘性流動現象を利用して膨張させることで、ポロシティ制御したポーラス金属ガラスが作製できることを明らかにした。また、金属ガラス溶湯の微小液滴を基板上に堆積させることによって、液滴同士が部分的に結合した形態を有するポーラス金属ガラスが作製できることを見出した。また、これまでガラス形成能が数ミリ程度とかなり低いと考えられていた Zr-Co-Al 基合金においてセンチメートル級のガラス形成能を有する合金組成を見出した。他方で、Ti を含む金属ガラス

に水熱法を用いて酸化 Ti 被膜を構成する手法を見出した。これらの成果を基に、力学特性が生体に対して最適になるようにポロシティを制御した Zr-Ti-Co 基ポーラス金属ガラスを下地とし、その表面を生体親和性が高い酸化 Ti の膜で覆った生体材料を着想した。本研究では Ni および Cu フリーの Zr-Al-Co 基バルク金属ガラスの開発とそのポーラス化技術の確立、ポーラスバルク金属ガラスの生体適合性向上のための表面改質技術確立を目的とした。

3. 研究の方法

(1) 合金探査法

Zr-Co-Al 合金の最適組成は $Zr_{57}Co_{27}Al_{16}$ である。この組成を基点として Zr の一部を Ti 等の元素で置き換えた Zr-Ti-Co 基合金の最適合金組成を熱分析、鑄造試験によって探査する。

(2) ポーラス化法

(1) で開発した組成を有する合金粉末をガスアトマイズ法によって作製する。次に合金粉末を密閉ルツボに挿入し真空排気後、純ヘリウムガスで満たす。これを急速に加熱し溶解後、直ちに水焼入れし、ヘリウムガス気泡を溶湯に残留させる。次に気泡を含む金属ガラスを真空下で加熱することによって過冷却液体に転移させ、気泡内部のヘリウムガスの圧力による粘性流動現象を利用して気泡を膨張させポーラス金属ガラスを作製する。

また、微小孔を多数有する噴射ノズル内で (1) で開発した組成の合金を溶融し、溶湯をノズルから周期的に噴出すことによって金属ガラスの微小液滴を作製し、冷却基板上に堆積させる。これにより粒子同士が部分的に結びついたオープンポア構造を有するポーラス金属ガラスを作製する。

(3) 表面改質法

(1) で開発した組成のバルク金属ガラスをオートクレーブ内で 200℃以下のアルカリ水溶液に浸漬し、電気化学反応を利用して Ti、Zr の酸化物を金属ガラス表面に合成する。

4. 研究成果

平成 21 年度は比較的細胞毒性が低いと思われる Zr-Al-Co 基バルク金属ガラスの作製を中心に研究を行った。三元共晶組成、 $Zr_{56}Al_{16}Co_{28}$ に Nb を添加した際のバルク金属ガラスの形成の有無および耐食性の変化を調べた。その結果、Nb を 4.5% 添加しても約 15mm のバルク金属ガラスが作製できることを確認した。また、Nb を添加した Zr-Al-Co バルク金属ガラスは孔食電位が無添加材よりも増大したことから、Nb の添加が耐食性の改善に有効であることがわかった。この金属ガラスを擬似生体液に浸漬した際の Co イオ

ン溶出量を、商用 Co 基生体合金である Co 結晶合金と比較した。37°Cにおいて 10ml の Hanks 液にサンプルを 7 日間浸漬すると、Co-Cr-Mo 合金からの Co イオン溶出量は約 5.7ng/mm²であるのに対し、Zr-Al-Co 金属ガラスからの溶出量は、分析法の検出限界以下と極めて小さいことが分かった。この結果から Zr-Al-Co 基金属ガラスの Co イオン溶出による毒性は低いことが予想される。

また、Zr-Al-Co 基金属ガラスの生体適合化表面処理のための基礎的実験として、Zr-Al-Co 基金属ガラスを用いて水熱電気化学処理を行った。水酸化ナトリウム水溶液を用いて 90°C、2mA/cm² で 1 時間、処理することによって、Zr-Al-Co 基金属ガラス表面にナトリウムを含む Co 酸化物が形成した。このようにして表面処理した金属ガラスを Hanks 液に 14 日間浸漬すると、試料表面が水酸化アパタイトで覆われ、生体適合性の向上に成功したと考えられる。これにより、Zr-Al-Co 基金属ガラス表面の生体親和性が高まり、金属と生体組織との接合が促進されると期待される。

一方で、この金属ガラスをポーラス化する研究については Zr-Al-Co 基合金が他のポーラス化が可能であった Zr 基合金に比べて結晶化に対する耐性が小さく、ポーラス化に伴う表面積の増大によって不均一核生成が促進されてしまい、結果として試料全体が結晶化し、ポーラス材の作製が困難であることが分かり、ポーラス化技術確立については翌年の課題とした。

平成 22 年度は Zr-Ti-Al-Co 基金属ガラスの開発と表面処理に関する研究を中心に研究を行った。Ti を含む Zr-Al-Co 基高ガラス形成能合金を開発し、水熱電気化学法によってその合金の表面に Ti 酸化物の生体親和性膜の形成を目指したが、この合金に Ti を添加するとガラス形成能が低下するとともに著しく脆化する傾向が見られた。高ガラス形成能を維持できる Ti 添加量は数%であったため、水熱電気化学法によって Ti 酸化物皮膜を形成することが出来なかった。これらの結果を踏まえて、Zr-Al-Co 基金属ガラスに適用できる新たなポーラス化技術および表面改質技術の開発に取り掛かった。Zr-Al-Co 合金構成元素の元素間親和力に着目し、Zr-Al-Co 基金属ガラスが含有する元素の中で細胞毒性が高いと思われる Al、Co 等を表面から選択的に取り除くと同時に材料表面を多孔化することが可能な脱成分法を見出した。通常、脱成分とは貴金属を含む合金を水溶液によって腐食させ、卑金属を選択的に取り除く技術として知られている。この技術を Zr 基金属ガラスに適用すれば、卑金属である Zr が優先的に腐食されてしまい、毒性元素の除去は達成できない。本研究により確

立した金属溶湯を利用した脱成分技術は金属元素間に働く相互作用を利用した脱成分法であり、Zr-Al-Co 合金表面から Al や Co を取り除き、多孔質純 Zr を形成することも可能である。Zr 基金属ガラス表面からこれらの毒性元素が一掃され、多孔質層が形成されれば、生体親和性が向上し、金属と生体組織との接合が促進されると期待される。

平成 23 年度は水熱電気化学法による Zr-Al-Co 基金属ガラスの表面改質に関する実験および評価と金属溶湯による脱成分現象を利用した金属ガラスの無毒化に関する研究を行った。まず表面改質に関する実験では Ti および Nb を添加した Zr-Al-Co 基金属ガラスを約 100°Cの水酸化ナトリウム水溶液中で行った。この処理では無添加合金と同様に表面には Co と Na の酸化物が生成し、Zr や Ti や Nb 等の細胞毒性の低い元素の酸化物を合成することでは困難であった。また、Zr-Al-Co 金属ガラスの疑似生体液中の力学特性評価も並行して行った。従来の Zr 基金属ガラスである Zr-Al-Cu 系は疑似生体液等の塩化物イオンを含有する水溶液中では耐食性が悪いために応力腐食割れ感受性が高いことが報告されているが Zr-Al-Co 基金属ガラスは疑似生体液中での耐食性が極めて高く応力腐食割れ感受性がほとんどほとんどないことが分かった。

他方で、金属溶湯中での脱成分現象を利用した Zr-Al-Co 金属ガラスの表面無毒化・ポーラス化研究においては、Zr-Co 基合金を Ce 等の希土類元素の金属液体に浸漬すると、Zr-Ce は不混和であるが、Co-Ce が混和であるため、Zr-Co 合金から Co 元素が選択的に取り除かれ、合金の表面に微細なオープンポーラス構造を持つ純 Zr が生成に成功した。合金表面が純 Zr であれば Co 元素の毒性の懸念はなく、生体適合性が向上するものと考えられる。現在、本技術を金属ガラスのガラス転移温度の低温で行えるように金属浴を開発している段階であり、これが達成されれば Zr-Al-Co 金属ガラスの表面無毒化・ポーラス化が可能になると考えられる。

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 6 件) 全て査読あり

1. A. Kawashima, T. Wada *et al.*, A Ni- and Cu-free Zr-based bulk metallic glass with excellent resistance to stress corrosion cracking in simulated body fluids, *Materials Science and Engineering A* 30 (2012) 140-146.
2. T. Wada, A. D. Setyawan, *et. al.*, Nano-to submicro-porous beta-Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt, *Scripta Materialia* 65 (2011)

- 532-535.
3. T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue, H. Kato, Dealloying in metallic melt, *Materials Letters* 65 (2011) 1076-1078.
 4. 和田 武, 井上 明久, ポーラス金属ガラスの作製と性質, *金属 (アグネ技術センター)*, 80 (2010) 829-836.
 5. T. Wada, F. Qin *et al.*, Formation and Bioactivation of Zr-Al-Co Bulk Metallic Glasses, *Journal of Materials Research*, 24 (2009) 2941-2948.
 6. T. Wada, X. Wang, H. Kimura, A. Inoue, Supercooled liquid foaming of a Zr-Al-Cu-Ag bulk metallic glass containing pressurized helium pores, *Materials Letters* 63 (2009) 858-860.

[学会発表] (計5件)

1. 和田 武, アルベタス・デニ、他2名、金属溶湯デアロイング法によるナノポーラスチタン合金の作製、日本金属学会春季大会、2012年3月28日、横浜
2. T. Wada M. Tsuda *et al.*, New Dealloying Method for Developing Nanoporous Base Metals, The 7th International Conference on Porous Metal and Metallic Foams, 2011. 9. 19, Korea
3. 和田 武, 湯蓋 邦夫、加藤 秀実、金属溶湯中で生じるデアロイング現象を利用したナノポーラス金属の創製、日本金属学会秋季大会、2011年9月19日、沖縄
4. 和田 武, 秦 風香、他2名、Zr-Al-Co基バルク金属ガラスの作製と性質、日本金属学会秋季大会、2009年9月15日、京都
5. T. Wada, F. Qin *et al.*, Preparation and Bioactivation of Zr-Al-Co Bulk Metallic Glasses, The 7th International Conference on Bulk Metallic Glasses, 2009. 7. 22, Korea

[図書] (計1件)

和田 武, シーエムシー出版「マクロおよびナノポーラス金属の開発最前線 (中嶋英雄監修) 第1章9 ポーラス金属ガラスの作製と性質」、2011、55-60 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: Ni を含む合金表面より Ni を除去する表面改質手法とその部材

発明者: 加藤 秀実、和田 武、他

権利者: 国立大学法人東北大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2010/068761

出願年月日: 2010年10月22日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 武 (WADA TAKESHI)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号: 10431602