

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656401

研究課題名(和文)非平衡プロセスによる超軽量・高耐食性多目的Ti-Mg合金の創製

研究課題名(英文)Fabrication of Ti-Mg alloys with ultra-lightweight and high corrosion resistance by non-equilibrium process

研究代表者

新家 光雄(Niinomi, Mitsuo)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50126942

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：一般構造用あるいは生体用金属材料として応用可能な軽量、高強度、かつ生体適合性に優れたTi-Mgバルク合金の開発を目指して、直流マグネトロンスパッタ法を用いて同合金を作製し、その諸特性を調査・検討した。Ti-Mg合金薄膜を生理食塩水中に7日間浸漬した場合、生理食塩中へTiはほとんど溶出せず、Mgのみが優先的に溶出することがわかった。さらに、擬似体液中に30日間浸漬した場合、Ti-33mass%Mg合金薄膜では、純TiおよびTi-17mass%Mg合金薄膜とは異なり、表面にリン酸カルシウムが析出した。したがって、Ti-33mass%Mg合金は骨形成能および耐食性ともに良好であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Ti-xMg (x=0, 17, 33, 55, and 100 mass%) alloys, which can be applied to structural and biomedical materials, were fabricated by direct current magnetron sputtering. The crystal structures and surface chemical states of Ti-xMg alloys were investigated by X-ray diffraction method and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. In addition, dissolution amounts of Ti and Mg were evaluated by immersion in 0.9% NaCl at 310 K for 7 days. The ability of bone formation was investigated by immersion in Hanks' solution at 310 K for 30 days. The dissolution amounts of Ti after immersion in 0.9% NaCl at 310 K for 7 d were below detection limit, whereas the dissolution of Mg occurred from Ti-xMg alloy. The dissolution amounts of Mg increased in Ti-55Mg alloy and Mg. Calcium phosphate was precipitated on the surface of only Ti-33Mg alloy after immersion in Hanks' solution for 30 d.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：チタン - マグネシウム合金 直流マグネトロンスパッタ法 耐食性 生体適合性

1. 研究開始当初の背景

現在、高比強度が求められる航空機等の大型輸送機器において、化石燃料の枯渇により逼迫するエネルギー資源の問題から、低燃費化・省エネルギー化を目指した軽量化に関する研究開発が急ピッチで進められている。例えば、航空機の機体の軽量化は、時代とともに進み、従来は高力アルミニウム合金であるジュラルミンを主体として製造されていた機体は、現在では、金属よりも格段に比重の小さい炭素繊維強化樹脂(CFRP)への置換が進められ、CFRPが機体総重量の約60%を占めるまでに至っている。しかし、依然として高強度、高靱性および高耐衝撃性が求められる部位には金属材料が用いられる。その場合、高力学特性を有し、CFRPとの適合性に優れたチタン(Ti)合金が多く使用されるようになってきている。一方、Ti合金は、生体用としても適用され、今後のさらなる医療器具への展開が期待される。申請者は、Ti合金の研究開発を専門とし、次世代航空機用Ti合金や生体用Ti合金等、多方面にわたるチタン合金の開発およびその高力学機能化に関する研究に従事して来ている。これまで、応力遮蔽による骨の脆弱化の抑制に有効で、良好な骨のリモデリングを促進する低弾性率Ti合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr (mass%)(TNTZ)[1]や応力誘起相変態を利用した脊椎固定用弾性率可変Ti合金であるTi-ZrおよびTi-Cr系合金の開発[2, 3]、次世代航空機用チタン合金(Ti-4.5Al-2Mo-1.6V-0.5Fe-0.3Si-0.03C合金およびTi-4.5Al-2Cr-1Fe-0.1C合金)の加工熱処理による力学的特性の改善[4, 5]等に成功している。

材料の観点から、さらなる輸送用機器の軽量化を目指した場合、軽量化が可能な部位は、主に金属材料が使用されている部位であり、比重の小さい金属とTiとの合金化が有効である。実用金属中で、最も比重の小さい金属はMgであるが、合金平衡状態図上でTiとの固溶相を持たないため、通常の合金作製プロセスではTiへの合金化が困難である。そのため、現在、Mgの次の原子番号で示されるアルミニウム(Al)やさらに原子番号の大きいシリコン(Si)との合金化による研究が主流となっている。AlやSiの比重がTiのそれの約50%であるのに対し、Mgのそれは約38.6%である。TiとMgとの合金を作製することができれば、Ti-AlやTi-Si合金に比べて、軽量化への寄与が大きく、低燃費化・省エネルギー化へのインパクトは非常に大きいと言える。一方、例えば、歯科では金属製補綴物に耐フッ素性が要求されているが、Ti-Mg合金を補綴物に用いれば、劇的にそれが改善されることが報告されている[6]。しかし、その場合には、気相法を用いており、Ti表面に極めて薄いTi-Mg合金層が形成されるのみであるため、Ti-Mgバルク合金が開発されれば、歯科補綴物への適用だけでなく、種々のインプラントへのTi-Mg合金の適用も期待される。

Ti-Mgバルク金属が製造できれば、同合金は、現在の実用チタン合金中では最軽量となり、高耐食性、高強度および高生体親和性が期待できるため、グリーンイノベーションからライフイノベーション分野までと多くの目的に使用可能となる。

そこで、本研究では、固溶相を持たないため、従来法では作製が困難である超軽量性金属材料と言えるTi-Mgバルク合金を非平衡プロセスであるプラズマプロセスを用いて創製することを目指す。

2. 研究の目的

本研究では、一般構造用や生体用金属材料として応用可能な軽量、高強度、かつ生体適合性に優れたTi-Mgバルク合金の開発を目指して、直流(DC)マグネトロンスパッタ法を用いて同合金を作製し、その諸特性(組成、結晶構造、耐食性および生体適合性)の評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

3.1 DCマグネトロンスパッタ法によるTi-Mg合金薄膜の作製

DCマグネトロンスパッタ法により、ガラスあるいはシリコン(Si)(100)基板上に、Ti-xMg(x=0, 17, 33, 55および100 mass%)合金薄膜を作製した。なお、各合金組成は、原子濃度に換算した場合、Mg濃度が0, 30, 50, 70および100 at%となる。合金薄膜の作製は、原料に、直径が4インチTi(99.9%)およびMg(99.9%)のターゲットを使用し、アルゴンプラズマを用いて行った。合金組成は、投入電力を変えることで変化させた(Table 1)。Ti-Mg合金薄膜のTiおよびMgの質量濃度を電子プローブマイクロ分析法(EPMA)により測定し、結晶構造評価をX線回折法(XRD)により行った。

(mass%)

3.2 生理食塩水を用いた溶出試験

Table 1 Ti-xMg(x=0, 17, 33, 55, 100 mass%)合金薄膜作製における投入電力

Metal	Alloy				
	Ti	Ti-17Mg	Ti-33Mg	Ti-55Mg	Mg
Ti	150W	172W	133W	88W	-
Mg	-	10W	18W	28W	100W

TiおよびTi合金は、表面に不動態被膜が形成されるため、Tiが体内への溶出が抑制され、高い生体親和性を示す。しかし、活性酸素の発生等により、Ti合金が腐食し、Tiが体内に溶出するような場合は、金属アレルギーの原因となる可能性がある。したがって、作製したTi-Mg合金薄膜からTiおよびMgがどの程度体内へ溶出するのかを調査する必要がある。

超純水に塩化ナトリウム(NaCl)を溶解させることで、生理食塩水(0.9 mass%NaCl水溶液)を作製した。Si基板上に作製したTi-xMg(x=0, 17, 33, 55および100

mass%) 合金薄膜を 310 K (ヒトの体温相当) に保持した上記生理食塩水中に 7 日間浸漬後、生理食塩水中の Ti および Mg 量を誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP-OES) により測定した。生理食塩中への浸漬前後での Ti-Mg 合金薄膜の結晶構造を XRD にて評価し、生理食塩水中への浸漬前後で Ti-Mg 合金薄膜の結晶構造変化につき調査・検討を行った。

3.3 擬似体液への浸漬による骨形成能の評価

作製した Ti-xMg 合金薄膜の骨形成能を評価するために、各合金薄膜を 310K に保持した擬似体液 (Hanks 溶液) に 30 日間浸漬し、リン酸カルシウムの析出状態を評価した。本試験では、Si のリン酸カルシウム析出への影響を避けるため、ガラス基板上に Ti-Mg 合金薄膜を作製した。Hanks 溶液に 30 日間浸漬後の Ti-Mg 合金薄膜の表面を走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。さらに、同 Ti-Mg 合金薄膜上の析出物につき、Ca および P の有無をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) により分析し、リン酸カルシウムであるかの確認を XRD により行った。

4. 研究成果

4.1 Ti-Mg 合金薄膜の特性評価

EPMA により測定した Ti-xMg 合金薄膜中の Ti および Mg の質量濃度を Table 2 に示す。各合金組成が目的の組成となっていることが確認できる。Fig. 1 に作製した Ti-xMg 合金薄膜の XRD パターンを示す。各 Ti-xMg 合金薄膜で、Si 基板の Si(400) の回折ピークが認められる。Ti 薄膜では、Ti(002) の回折ピークが認められる。Ti-17Mg 合金薄膜では Ti(100) および (101) の回折ピークが認められ、Ti-33Mg 合金薄膜では Ti(100)、(002) および

Table 2 Ti-xMg (x=0, 17, 33, 55 および 100 mass%) 合金薄膜の組成

Alloys	(mass%)	
	Ti	Mg
Ti	99.99	0.01
Ti-17Mg	82.84	17.16
Ti-33Mg	67.18	32.83
Ti-55Mg	45.09	54.91
Mg	0.06	99.94

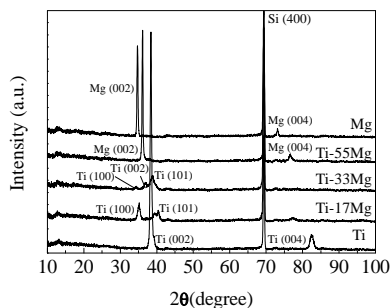


Fig. 1 Ti-xMg (x=0, 17, 33, 55 および 100 mass%) 合金薄膜の XRD パターン

(101) の回折ピークが認められる。しかし、Ti 薄膜における Ti(002) の回折ピークと比較して、それらの回折ピークの半値幅が大きく、強度が低くなっていることから、Ti-17Mg および Ti-33Mg 合金薄膜は結晶性を有するが、Ti 薄膜と比較するとその結晶性は低いと判断される。Ti-55Mg 合金および Mg 薄膜では、Mg(002) および (004) の鋭い回折ピークが認められ、結晶は (002) 配向が強いと判断される。Ti および Ti-33Mg 合金薄膜の Ti(002) ならびに Ti-55Mg 合金および Mg 薄膜の Mg(002) の回折ピークのブラッグ角から計算した格子定数を Ti の質量濃度に対してプロットした場合、各プロットが直線上に乗り次に示す Vegard の法則[7]を満たした。

$$a_{\text{Ti-Mg}} = x a_{\text{Ti}} + (1-x) a_{\text{Mg}} \quad (1)$$

ここで、 $a_{\text{Ti-Mg}}$ 、 a_{Ti} および a_{Mg} は、それぞれ Ti-Mg 合金、Ti および Mg の格子定数である。したがって、作製した Ti-33Mg および Ti-55Mg 合金薄膜は固溶体であると考えられる。

4.2 生理食塩水中へ浸漬後の薄膜の状態ならびに Ti および Mg の溶出量

生理食塩水中に 7 日間浸漬後の Ti、Ti-17Mg および Ti-33Mg 合金薄膜では、浸漬前と比べて外観に変化は見られなかった。一方、Ti-55Mg 合金薄膜では、一部膜が溶解し、Si 基板が露出していた。Mg 薄膜では、膜が黒く変色した。Fig. 2 に生理食塩水中に 7 日間浸漬後の Ti-xMg 合金薄膜の XRD パターンを示す。生理食塩水中に浸漬前の Ti、Ti-17Mg および Ti-33Mg 合金薄膜の XRD パターンに

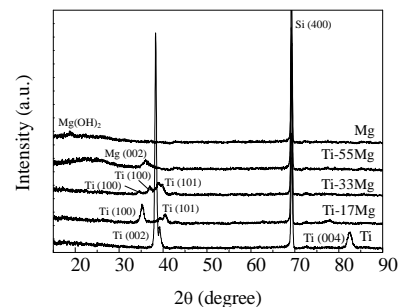


Fig. 2 生理食塩水中に 7 日間浸漬後の Ti-xMg (x=0, 17, 33, 55 および 100 mass%) 合金薄膜の XRD パターン

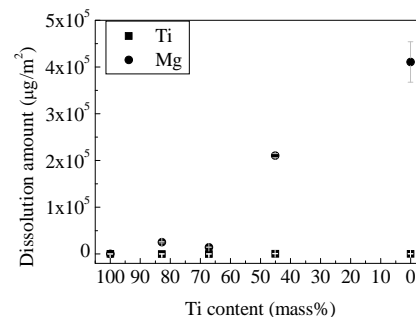


Fig. 3 生理食塩水への Ti および Mg の溶出量

認められる Ti (100)、(002)、(101)あるいは(004)の回折ピークは、生理食塩水中に浸漬後も認められ、かつ強度に変化は認められない。一方、生理食塩水中に浸漬前の Ti-55Mg 合金薄膜および Mg 薄膜では Mg(002)および(004)の回折ピークが認められるが、これらの回折ピーク強度は生理食塩水中に浸漬後に、Ti-55Mg 合金薄膜では減少し、Mg 薄膜では消滅している。また、Mg 薄膜では、20°付近に新たに Mg(OH)₂ の回折ピークが認められる。生理食塩水中への浸漬前後における Ti-xMg 合金薄膜の外観および XRD パターンの変化から、Ti-55Mg 合金および Mg 薄膜では生理食塩水中への浸漬により、膜の溶解が起こり、Mg と生理食塩水との反応により Mg(OH)₂ が生成すると考えられることがわかった。

生理食塩水中への Ti-xMg 合金薄膜からの Ti および Mg の溶出量を Fig. 3 に示す。すべての組成の Ti-Mg 合金薄膜において、Ti の溶出量はほぼ ICP の検出限界以下であることがわかる。Ti-17Mg および Ti-33Mg 合金薄膜では、微量の Mg の溶出が認められ、その溶出量は、それぞれ約 2.5×10^4 および 1.4×10^4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ である。Mg の溶出量は Ti-55Mg 合金薄膜および Mg 薄膜において著しく増加し、その溶出量は、それぞれ約 2.1×10^5 および 4.1×10^5 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ である。これらの結果より、Ti-Mg 合金薄膜を生理食塩水中へ浸漬した場合、生理食塩水中へ、Ti はほとんど溶出せず、Mg のみが優先的に溶出することがわかる。

4.3 擬似体液浸漬による骨形成能の評価

擬似体液中に 7 日間浸漬後の Ti、Ti-17Mg および Ti-33Mg 合金薄膜では、目視の場合、

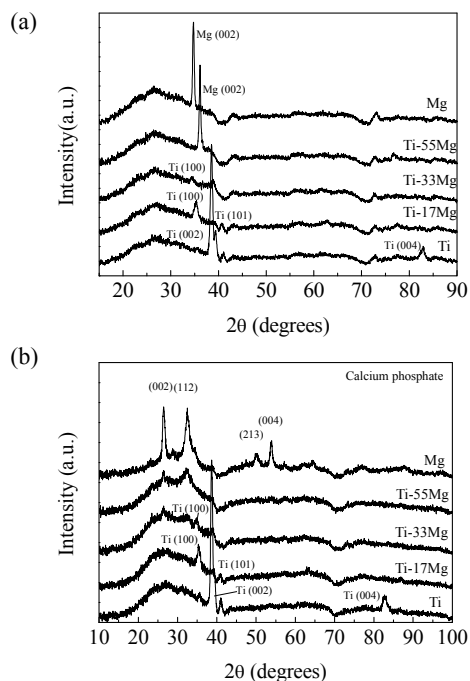


Fig. 4 Hanks 溶液中に (a) 浸漬前および (b) 30 日間浸漬後の Ti-xMg (x=0, 17, 33, 55 および 100 mass%) 合金薄膜の XRD パターン

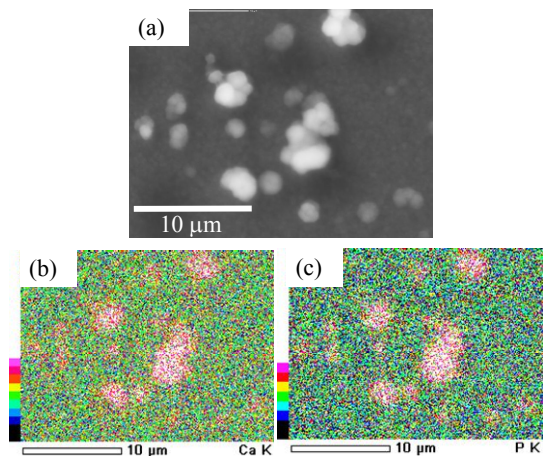


Fig. 5 Hanks 溶液中に 30 日間浸漬後の Ti-33Mg 合金薄膜の (a) SEM 像、(b) Ca の元素マップおよび(c) P の元素マップ

Ti-Mg 合金薄膜自体に変化は認められなかったが、Ti-33Mg 合金薄膜上においてのみ粒子状の析出物が認められた。一方、擬似体液中に 7 日間浸漬後の Ti-55Mg 合金薄膜では、基板の大部分において合金膜の剥離が認められた。また、Mg 薄膜では、擬似体液中への浸漬により、Mg 薄膜が溶解し、ガラス基板上に非常に剥離し易い透明な膜の形成が認められた。擬似体液中に浸漬前および 30 日間浸漬後の Ti-xMg 合金薄膜の XRD パターンを Fig. 4 に示す。Ti、Ti-17Mg および Ti-33Mg 合金薄膜では、擬似体液中への浸漬前後で、Ti の回折ピークに変化は認められない。Ti-55Mg 合金および Mg 薄膜では、擬似体液中に浸漬前には存在した Mg (002) の回折ピークが消滅している。Ti-33Mg、Ti-55Mg 合金および Mg 薄膜では、回折角度が 26° および 32° 付近に、リン酸カルシウムの(002)および(112)の回折ピークが認められる。これらの結果から、Ti-33Mg 合金薄膜ではその表面に、Ti-55Mg 合金および Mg 合金薄膜では膜の剥離あるいは溶解により露出したガラス基板上にリン酸カルシウムが析出したと考えられる。擬似体液中に 30 日間浸漬後の Ti-33Mg 合金薄膜表面の SEM 像ならびに EDS により得られた Ca および P の元素マップを Fig. 5 に示す。Ti-33Mg 合金薄膜上には、多数の析出物が認められ、それらの析出物は、Ca および P を含有している。したがって、Ti-33Mg 合金薄膜上に析出した析出物は、リン酸カルシウムであることがわかる。

擬似体液への浸漬により、リン酸カルシウムの析出が Ti および Ti-17Mg 合金薄膜では認められず、Ti-33Mg 合金薄膜では認められたことから、Ti-Mg 合金薄膜中の Mg の含有量が増加すると、リン酸カルシウムの析出までに要する時間が短くなると考えられる。これらの結果から、Ti-33Mg 合金薄膜は、in vitro における骨形成能および耐食性ともに良好であると考えられるが、リン酸カルシウムの析出を促進する要因については今後さらな

る調査・検討を行う必要がある。

- [1] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Yashiro, Mater. Sci. Eng: A, 243 (1998) 244.
- [2] X.L. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, T. Ishimoto, T. Nakano, Mater. Sci. Eng: C, 31 (2011) 1436.
- [3] X.F. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda, T. Ishimoto, T. Nakano, Acta Biomater., 8, (2012), 2392.
- [4] M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, K. Cho, Y. Nagasawa, T. Konno, Y. Ito, Y. Itsumi, H. Oyama, Mater. Sci. Eng: A, 594, (2014), 103.
- [5] M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, K. Hayashi, Y. Itsumi, S. Murakami, H. Oyama, W. Abe, Mater. Sci. Eng: A, 550, (2012), 55.
- [6] T. Haruna, D. Motoya, Y. Nakagawa, N. Yamashita, T. Oishi, Mater. Trans., 54, (2013), 143
- [7] A. R. Denton, N. W. Ashcroft, Phys. Rev. , A 43, (1991), 3161.

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 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

稗田純子、新家光雄、仲井正昭、趙研、齊藤今朝美、Ti-Mg 合金における擬似体液への各種金属イオンの溶出量、第 35 回日本バイオマテリアル学会大会、2013 年 11 月 26 日、タワーホール船堀、東京

稗田純子、新家光雄、仲井正昭、趙研、齊藤今朝美、擬似体液浸漬試験によるチタン-マグネシウム合金のハイドロキシアパタイト形成能の評価、日本金属学会 2013 秋期(第 153 回)大会、2013 年 9 月 18 日、金沢大学角間キャンパス、金沢

稗田純子、新家光雄、仲井正昭、趙研、齊藤今朝美、非平衡プロセスによるチタン-マグネシウム合金の作製と生理食塩水への溶出量評価、日本金属学会 2013 春期(第 152 回)大会、2013 年 3 月 27 日、東京理科大学神楽坂キャンパス、東京

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://biomat.imr.tohoku.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

新家 光雄 (NIINOMI, MITSUO)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：50126942

(2)研究分担者

仲井 正昭 (NAKAI, MASA AKI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：20431603

稗田 純子 (HIEDA, JUNKO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：40566717