



ミニ特集・1

チタンおよびチタン合金の現状と展望

生体用体心立方晶系チタン合金の現状と動向

Trend and Present State of Titanium Alloys with Body Centered Structure for Biomedical Applications

新家光雄
Mitsuo Niinomi

東北大学 金属材料研究所
教授・所長

1 はじめに

チタンおよびチタン合金は、優れた耐食性および比強度を有し、生体適合性に優れることから、人工股関節、人工歯根、骨固定プレートおよび螺子や脊柱固定器具構成用生体材料として注目を浴びている。このことから、近年多くの生体用チタン合金が開発されてきている。この間に、Vの生体為害性が指摘されたことからVフリーのTi-6Al-7Nb合金やTi-5Al-2.5Fe合金が先ずは登場し、次いでVおよびAlフリーのTi-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd合金やTi-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd合金等の生体用チタン合金が登場した¹⁾。これらはいずれも $\alpha + \beta$ 型チタン合金に分類される。Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd合金やTi-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd合金²⁾の化学組成決定には、電子論に基づいて開発されたd電子合金設計法³⁾が用いられており、計算材料学が生体用チタン合金の設計に用いられるようになった。このあたりまでは、合金元素の生体親和性が主問題として取り上げられ、合金設計がなされた。すなわち、生物学的生体適合性合金設計が主体であったと言える。もちろん、引張り特性や疲労特性等の基本的力学機能性の目標値も合金設計に取り入れられた。その後、生体組織(主に骨)と類似した変形挙動までを考慮した合金設計へと進展した。すなわち、生物学的生体適合性に加え、力学的生体適合性を満たす生体用チタン合金の開発へと進展してきた⁴⁾。上述の、引張り特性や疲労特性等の力学機能性は、広義の力学的生体適合性であると考えられるが、主として骨とインプラントとの応力伝達の改善に結びつく力学機能性である弾性率が課題となった。一般には、金属系生体材料から構成されるインプラントの弾性率は、骨のそれに比べ大きい。このため、骨への応力伝達が遮蔽され、骨吸収や骨の良好なりモデリングが阻害される⁵⁾。これを防ぐためには、インプラントを構成する金属系材料の弾性率を骨のそれと類似とすることが必要とされる。このような背景から、低弾性率生体用チタン合金の開

発が叫ばれるようになり、 α 型および $\alpha + \beta$ 型の場合に比べ、より弾性率の低い体心立方晶系(β 型)生体用チタン合金の開発が盛んとなっている。 β 型チタン合金の主構成相である β 相は、原子が最も密に充填されている稠密六方晶(HCP)が主構成相である α 型および $\alpha + \beta$ 型チタン合金に比べ、原子の充填が粗である体心立方晶(BCC)である。したがって、 β 型チタン合金の弾性率がより低いことになる。このことが、低弾性率 β 型生体用チタン合金の開発に繋がっている。

β 型生体用チタン合金の研究・開発では、低弾性率とすることが重要である骨代替用インプラントだけでなく、ステント等の軟組織用インプラントへの適用も検討され、超弾性や形状記憶機能の付与および改善に関しても注目が集まっている⁶⁾。

チタンおよびチタン合金は、生体不活性生体材料に分類され⁷⁾、生体許容性生体材料に分類されている他の代表的生体用金属系材料であるステンレス鋼やCo-Cr-Mo合金が生体許容性生体材料に比べ生体適合性が良好であるものの、生体活性でないため、さらに生体機能性を高めるためのハイドキシアパタイトを主体とする生体活性セラミックス修飾等の研究・開発も盛んとなっている。その場合には、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金とは異なった問題点も発生しており、その解決策も検討されている。

本稿では、上述の点を踏まえ、生体用 β 型チタン合金の研究・開発の現状と動向に関して記述することとする。

2 低弾性率化

これまでに開発報告されている生体用低弾性率 β 型チタン合金を構成する元素は、チタンをベースに無毒性・非アレルギー元素とされるNb、Ta、Mo、Ta等の β 安定化元素を多量に含有しており、それらの弾性率(ヤング率)はいずれの場合も実用されている生体用 $\alpha + \beta$ 型Ti-6Al-4V ELI合金のそれ(約110GPa)よりも小さく、溶体化状態でおおよそ55GPa

から65GPaであろう。前述したが、 β 型チタン合金の弾性率は、 β 相の結晶構造(BCC構造)からして、 α (HCP構造)および $\alpha + \beta$ 型チタン合金に比べてより小さい。したがって、チタン合金の弾性率を低下させる合金元素は、主として β 安定化元素である。生体用 β 型チタン合金の低弾性率化には、そのための合金設計を行うことが重要である。しかし、生体用 β 型チタン合金の弾性率は、製造プロセス、すなわちマイクロ組織により変化するのでマイクロ組織制御による低弾性率化も重要である。

β 型チタン合金では、合金組成および製造プロセスに応じて、 β 母相に α 相、 ω 相ならびに α' および α'' マルテンサイトが出現する。通常 α 相および ω 相が形成されると β 型チタン合金の弾性率は上昇する傾向を示し、 α'' が形成されると低下する傾向を示す⁸⁾。また、塑性加工により形成される集合組織も低弾性率化に大きく寄与する。

これまでの生体用 β 型チタン合金の弾性率の報告例での最小値は、Ti-35Nb-4Sn合金⁹⁾やTi-24Nb-4Zr-7.9Sn合金¹⁰⁾での約40GPaであろう。Ti-35Nb-4Sn合金では、この値は、冷間強加工により得られる。この場合、 β 相が α'' マルテンサイトへ加工誘起変態するとともに集合組織を形成するためと考えられる。Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn合金では、熱間鍛造材(β 単相状態)で42GPaの弾性率が得られている。ただし、この弾性率の測定は、応力-歪曲線から評価されている。40GPaの弾性率は、骨の弾性率(約10-30GPa)¹¹⁾に比べると、なお大きいことから、さらなる低弾性率化が望まれる。バルク多結晶 β 型チタン合金で、40GPa以下の弾性率を得るのは、現状では極めて困難と考えられる。

Ti-Nb-Ta-Zr系合金では、機械的性質の結晶方位依存性が極めて高い¹²⁾ことから、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNTZ)の単結晶を作製し、弾性率の方位依存性を検討した例では、図1¹³⁾に示すように $\langle 100 \rangle$ の方位で35GPaの弾性率が得られことが示されている。この値は、骨の弾性率の上限の値とほぼ

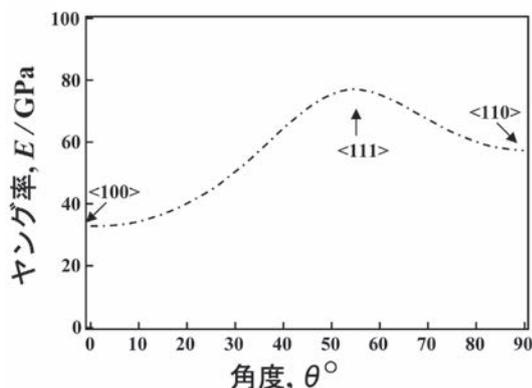


図1 TNTZ合金単結晶の結晶方位とヤング率との関係

等しい。したがって、単結晶バイオマテリアルの創成が期待される。

バルク多結晶体では、骨の弾性率とすることが極めて困難であるが、多孔体とすることで容易に骨の弾性率と等しい弾性率とすることが可能である。例えば、チタン多孔体では、約30%の気孔率で骨の弾性率と等しい弾性率とすることができる¹⁴⁾。しかし、その場合には、強度が顕著に低下する。これを防ぐために医療用ポリマーを気孔へ充填することが有効である。この充填方法として、液体であるMMA(Methyl Methacrylate)モノマーを気孔へ含浸させ、その後重合しPMMA(Poly Methyl Methacrylate)とする手法が開発されている¹⁵⁾。医療用ポリマーであるPMMAを骨と類似の弾性率となるポロシティを有する純チタン多孔体へ充填した場合、骨と類似の弾性率を維持したまま引張り強さを増大させることができる。しかし、単にPMMAをチタン多孔体へ充填した場合には、チタンとPMMAの接合状態が良好でない。そこで、両者の接合強度を上昇させるためにチタン多孔体にシランカップリング処理を施すと、図2および3¹⁶⁾に示すよう

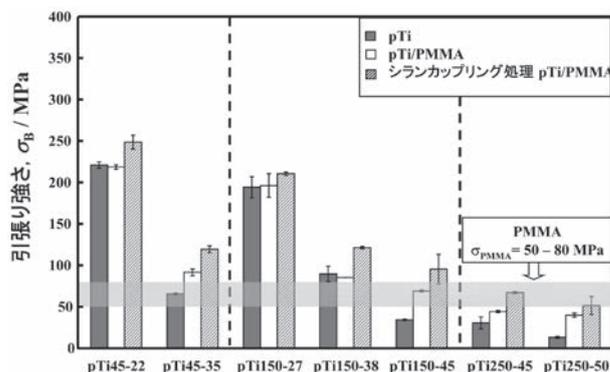


図2 多孔質チタン(pTi)、多孔質チタン・PMMA複合体(pTi/PMMA)およびシランカップリング処理多孔質チタン・PMMA複合体の引張り強さ：pTiの右の数字はチタン粒度を、さらにその右の数字は気孔率を示す

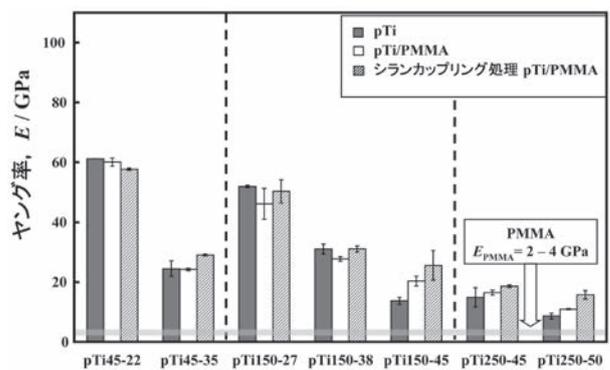


図3 多孔質チタン(pTi)、多孔質チタン・PMMA複合体(pTi/PMMA)およびシランカップリング処理多孔質チタンPMMA複合体のヤング率：pTiの右の数字はチタン粒度を、さらにその右の数字は気孔率を示す

に弾性率を変化させずにさらにチタン多孔体とPMMAの複合体の強度を上昇させることができる。このような場合に、純チタン多孔体の代わりに生体用β型チタン合金多孔体を用いれば、図4¹⁷⁾に示すように、純チタンに比べ、より小さい気孔率で骨の弾性率と同等な弾性率を得ることが可能であり、強度を高く維持する上でも有利となる。

また、PMMAの代わりにポリ乳酸等の生分解性ポリマーを充填することも可能である¹⁸⁾。その場合、骨伝導性を改善する薬剤をポリ乳酸中へ添加し、叙放させることも可能となり、早期に骨との融合を達成することが期待される。

3 低弾性率化と高強度化

生体用β型チタン合金では、最も低い弾性率が得られるのは、溶体化状態であることから、強度レベルが比較的低い。このため、弾性率を低く維持したままで強度特性を改善することが望まれる。

強度の改善には、加工強化、結晶粒微細強化、析出強化、分散強化等金属の強化機構を利用することになる。加工強化による場合、冷間強加工により多量の転移を導入するのが一般的である。冷間強加工法としては、圧延、スウェーjing等の汎用加工法、HPT (High Pressure Torsion)、ARB (Accumulative Roll Bonding)、ECAP (Equal Channel Angular Pressing) 等の強歪加工法等がある¹⁹⁾。

図5²⁰⁾にTNTZ合金で圧延およびスウェーjingの汎用加工法を適用した場合の機械的性質と加工率との関係を示す。一方、図6²⁰⁾にそれらの場合のヤング率と加工率との関係を示す。圧延およびスウェーjingの場合ともにヤング率を溶体化ままの場合のそれと同等あるいはそれ以下に維持したままで引張り強さをTi-6Al-4V ELI合金の場合のレベルまで上昇させることができている。なお、伸びは、圧延の場合に比

べて、スウェーjingの場合により優れている。ヤング率は、スウェーjingの場合には加工率に寄らずほぼ一定であるが、圧延の場合に加工率が增大するとやや低下する。このような傾向が見られるのは、圧延の場合には集合組織がより形成され易いためと考えられる。

図7¹⁹⁾にTNTZ合金でHPTを適用した場合の機械的性質の回転数に対する変化を示す。TNTZの引張り強さはHPTを適用することにより著しく上昇する。しかし、伸びは、回転数とともに減少する。なお、ヤング率は、ほとんど変化しないか、やや低下することが示されている。しかし、疲労強度は、以上の冷間強加工では、改善されないことが示されている²¹⁾。この原因に関しては、未だ明確とされていない。

したがって、現在の所、時効等によりα相やω相を析出させる析出強化や第2相粒子を分散させる分散強化を適用することが疲労強度の上昇には有効と考えられる。ただし、これらの強化機構による高疲労強度化では、通常弾性率が上昇するため、第2相の析出量や分散量を極力少なくし、低弾性率を維持したままで疲労強度を目標値まで改善することになる。

ω相は、強い強度上昇傾向を示すことから、ω相が析出

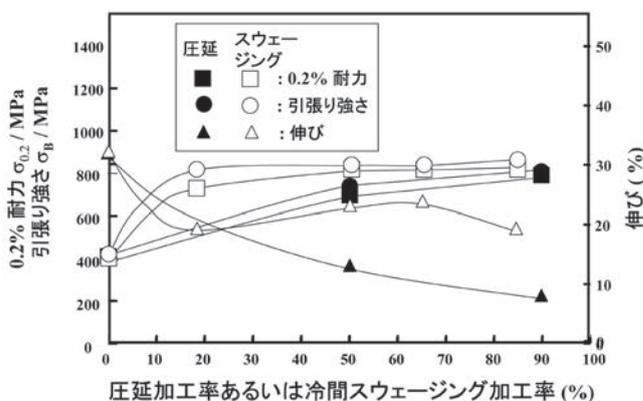


図5 TNTZ合金の引張り特性と圧延加工率あるいは冷間スウェーjing加工率

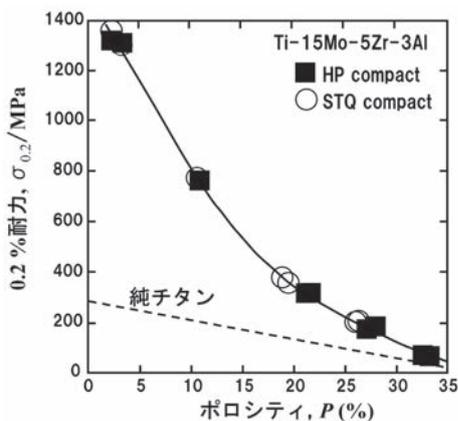


図4 Ti-15Mo-5Zr-3Al合金多孔体の3点曲げ試験における0.2%耐力とポロシティとの関係：純チタンの場合も併記してある

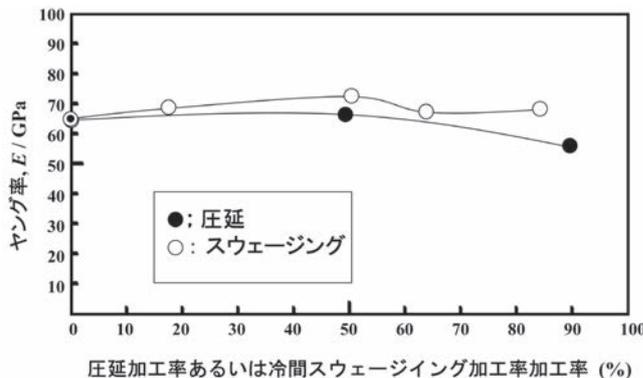


図6 TNTZ合金のヤング率と圧延加工率あるいは冷間スウェーjing加工率

する温度で短時間時効を行い、弾性率の上昇をなるべく低く抑えて疲労強度を改善する方法が考えられる。図8²²⁾は、TNTZの ω 相が析出する温度での時効時間とヤング率との関係である。この曲線でヤング率が80GPaを超えない時効時間での疲労強度を調査すると図9²²⁾のようになり、短時間時効により低ヤング率を維持して疲労強度を高めることができる。また、図10²³⁾は、TNTZにTiB₂を微量添加することによりTiB粒子を分散させた場合のB濃度とヤング率との関係を示している。これに対して、図11²⁴⁾は、その場合の疲労強度をS-N曲線で示している。これらの図から、ヤング率をほとんど変化させることなく、疲労強度を高められることがわかる。以上の他、Y₂O₃やCe₂O₃などの酸化物粒子を分散させることによってもTiBを分散させた場合と同様に、ヤング率を低く維持したまま疲労強度を高めることが可能である²⁴⁾。

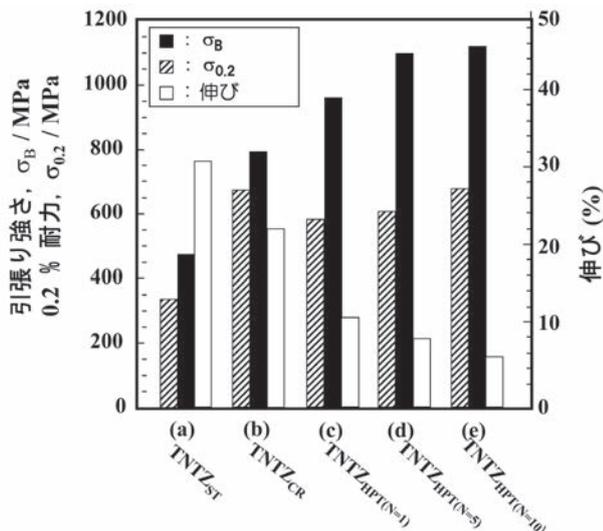


図7 TNTZに(a) 溶体化処理(TNTZ_{ST})、(b) 冷間強圧延(TNTZ_{CR}) ならびに回転数(N=) (c) 1(TNTZ_{HPT(N=1)})、(d) 5(TNTZ_{HPT(N=5)}) および(e) 10(TNTZ_{HPT(N=10)}) でHPT処理を施した場合の引張り強さ、0.2%耐力および伸び

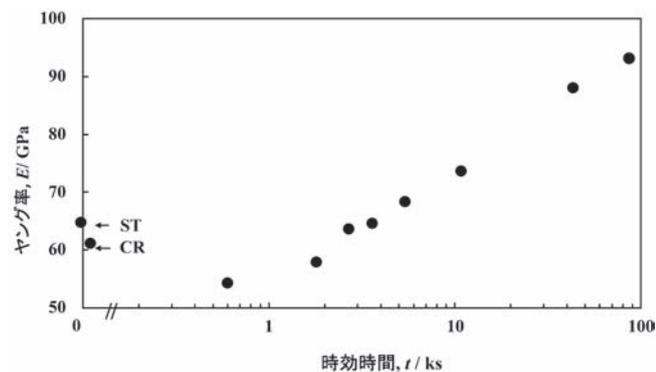


図8 冷間強圧延のまま(CR) および溶体化のまま(ST) のTNTZのヤング率ならびに冷間強圧延したTNTZの573Kにおける時効時間とヤング率との関係

4 低弾性率と骨機能

インプラントおよび骨の弾性率が類似であることが骨吸収を抑制し、骨の良好なリモデリングをもたらすことを実証することは、極めて重要である。そのための動物実験がなされている^{5,25)}。家兎脛骨に骨折モデルを作成し、低弾性率β型チタン合金であるTNTZ、ならびに従来からの実用実績が最も多いα+β型チタン合金であるTi-6Al-4V ELI合金およびSUS 316Lステンレス鋼製髓内釘および骨固定プレートを家兎脛骨に作成した骨折モデル治癒のため移植し、その治癒状況および骨のリモデリング状況を調査した例がある^{4,26)}。なお、その場合のTNTZ、Ti-6Al-4V ELI合金およびSUS 316Lステンレス鋼の弾性率(ヤング率)は、3点曲げ試験によって測定されているが、それぞれ、58GPa、108GPaおよび161GPaで、弾性率はTNTZで最も小さく、SUS 316Lステンレス鋼で最も大きい。髓内釘および骨固定プレートの移植実験の両者ともに、TNTZで骨吸収が最も抑制され、骨のリモデリングもTNTZで最も良好であることが示されている。図12⁵⁾にTNTZおよびSUS 316Lステンレス鋼製髓内釘を移

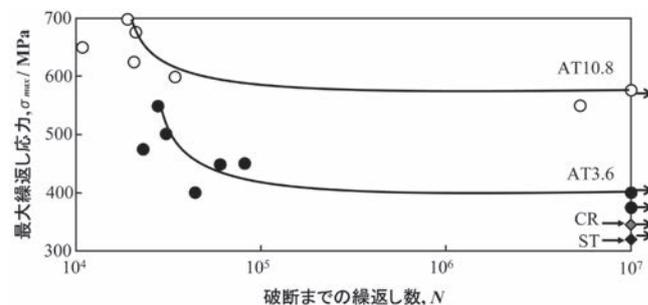


図9 冷間強圧延後573Kにて3.6ks(AT3.6) および10.8ks(AT10.8) 時効したTNTZ合金のS-N曲線ならびに冷間強圧延のままおよび溶体化のままのTNTZ合金の疲労限

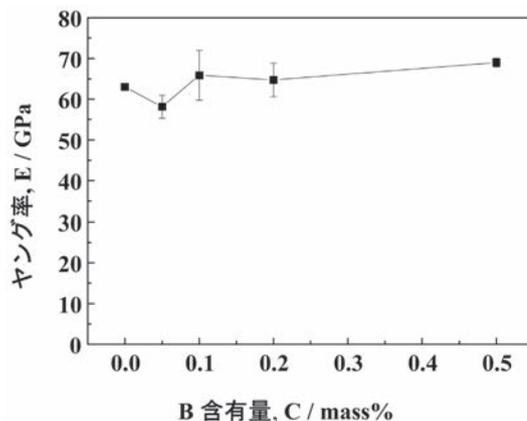


図10 TNTZにTiB₂を添加し冷間強圧延した場合のヤング率とB含有量との関係

植した家兎脛骨骨折モデルの移植後24週でのX線写真を示す。この図より、SUS 316Lステンレス鋼では、脛骨上部後方にて明確な骨吸収が生じており、TNTZではいずれの箇所においても骨吸収が生じていないことがわかる。また、この図より、SUS 316Lステンレス鋼では、脛骨中央部前方に仮骨が大きく形成されているが、この傾向はTNTZでは極めてわずかである。このことは、低弾性率であるTNTZの場合に骨のリモデリングも良好であることを示している。

動物実験により、低弾性率β型チタン合金が骨吸収の抑制や良好な骨のリモデリングに対して有効であることが実証されたが、それらに有効となる弾性率を明確とすることが望まれる。図13²⁶⁾は、溶体化ままでβ単相のTNTZ (TNTZ-ST)、それに時効処理を施しα相を析出させたTNTZ (TNTZ-AT) およびSUS 316Lステンレス鋼製骨固定プレートを家兎脛骨に移植し、52週後に摘出した脛骨に固定された骨固定プレ-

ートの外観写真である。各材料の骨固定プレートの上面および側面は新生骨に覆われており、TNTZ-STおよびTNTZ-ATでは螺子頭部、特に丸で囲んだ部分が多く新生骨に覆われていることがわかる。図14²⁶⁾は、上記各固定プレート下の骨の状態を示す顕微鏡写真である。骨プレート周辺における骨組織の萎縮は、すべての骨プレートで観察されるが、骨プレートのヤング率が高くなる程、萎縮が顕著に生じている。

以上より、弾性率が低いほど骨吸収が抑制され、骨のリモデリングがより良好となることがわかる。このことから、さらに弾性率が低いほうが、さらに骨吸収が抑制され、骨のリモデリングが良好となることが予測される。したがって、さらに弾性率を連続的に低くした場合の同様な実験が必要である。

5 多機能化

ここでは、形状記憶機能や超弾性機能に注目して記述する。ステントやカテーテルガイドワイヤー等では、形状記憶機能や超弾性機能が有効である。特に、超弾性機能は、重要である。この点で、形状記憶合金であるTiNiが注目を浴びており、そのステントやカテーテルガイドワイヤーへの実用化が進んでいる。しかし、TiNiは、金属アレルギー発症確率の高いNiを多量に含有しているために²⁷⁾、Niフリーの形状記憶機能や超弾性機能を発現するチタン合金の開発と実用化が求められている。β型チタン合金では、β相の安定

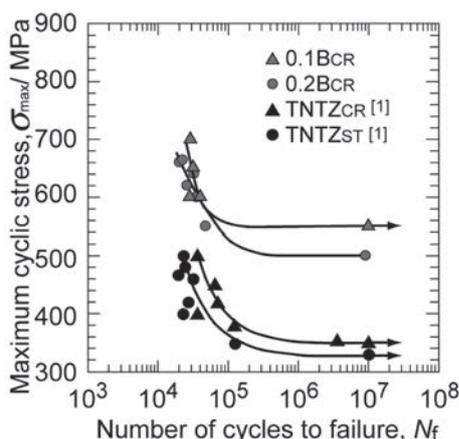


図11 冷間圧延したB添加TNTZのS-N曲線：溶体化ままTNTZ (TNTZ_{ST})のS-N曲線も併記してある

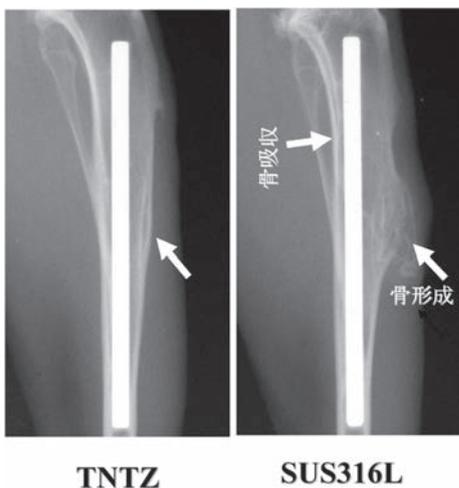


図12 TNTZおよびSUS 316Lステンレス鋼製髓内釘を家兎脛骨骨折モデルに移植後24週でのX線写真

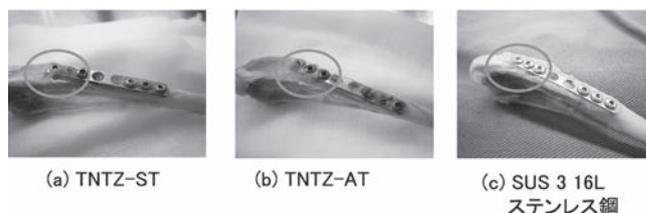


図13 移植後52週で摘出した兎脛骨に固定された(a) TNTZ-ST、(b) TNTZ-ATおよびSUS 316Lステンレス鋼製骨固定プレートの外観写真

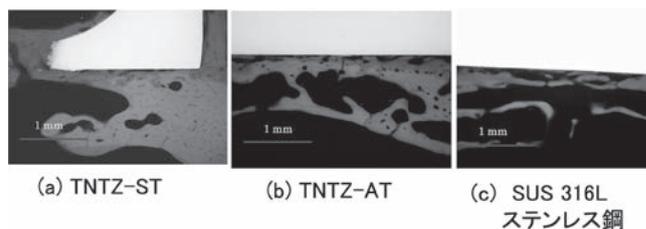


図14 移植後52週で摘出した兎脛骨に固定された(a) TNTZ-ST、(b) TNTZ-ATおよびSUS 316Lステンレス鋼製骨固定プレート周辺の骨の顕微鏡写真

度および加工熱処理を制御することにより、形状記憶機能や超弾性機能を発現させることができる。これまでに開発報告されているNiフリー形状記憶や超弾性合金は、いずれもβ型チタン合金で、多数の合金が報告されている²⁸⁾。それらのほとんどの合金では、得られる最大復元弾性歪は、3%程度と思われるが、Ti-Nb-Al系合金では、集合組織制御により、最大復元弾性歪が6%になることが報告されている²⁹⁾。また、Ti-Nb-Zr、Ti-Nb-Zr-Ta、Ti-Nb-Zr-Ta-OおよびTi-Nb-Zr-Ta-N系合金でも6%以上の最大復元歪が得られるとの報告がなされている³⁰⁾。

Ti-Nb系合金、Ti-Nb-Al系合金やTi-Zr-Nb系合金では、それらの形状記憶および超弾性機能へのTa、Zr、Au、Pt、Al、Sn、O、Cu、Si、B、N等の種々の元素の影響が調査・検討されている³¹⁻³⁴⁾。これらの元素のうち、Al、Si、Sn、O、Cu、B、N等はユビキタス元素であり元素戦略の観点からも興味深い。OおよびNは、侵入型元素でTi-Nb系合金やTi-Zr-Nb系合金の超弾性機能をより高める。

Niフリーβ型チタン合金の形状記憶機能および強度の両者を改善することは熱処理プロセスによっても可能である。例えば、Ti-6Mo-8Al (mol%) 合金では、低温 (773K) 時効により微細なω相を均一に析出させ、その後それよりも高温 (1023K) での時効によりω相上に微細なα相を析出させ、さらにそれよりも高温 (1123K) での時効でω相核を消滅させることで、図15³⁵⁾に示すように高強度とし、かつ完全形状回復が可能となる。

Ti-Nb-Ta-Zr系合金では、インパーやエリンパー特性が発現することが報告されている³⁶⁾。図16³⁷⁾に、TNTZを溶体化後10-90%までの圧下率で冷間圧延した場合の圧延方向での熱膨張曲線を示す。圧下率が小さい場合のTNTZは、低い温度域では熱膨張率が一定 (インパー特性) で高温域になる

と収縮し最少膨張率を示した後、温度上昇とともに膨張する。圧下率が大きくなると低温域から収縮が生じ、高温域になると最小熱膨張率を示し、温度上昇とともに膨張する。収縮の割合は、圧下率が大きいほど大きくなっている。この特異な現象は、熱および応力誘起マルテンサイト変態の可逆性に起因すると予測されている。

6 弾性率可変機能化

低弾性率であることは、上述したように骨吸収の抑制および良好な骨のリモデリングのために有効である、一方スプリングバックが大きくなり付形性に劣る傾向となる。前者は、患者側にとって望ましい点であるが、後者はインプラントを体内で必要な形に変形させ、その形を保つことが困難になることから外科医側にとっては望ましくない点である。弾性率が高い方がスプリングバックが小さくなる傾向があることから、付形性を増大させるためには、チタン合金の弾性率を高くすることが必要となる。この相反する弾性率特性を満たすためには、低弾性率チタン合金が、変形により高弾性率を示すようになれば良いと考えられる。すなわち、変形部分が高弾性率となり、そのほかの部分は低弾性率のままとなるチタン合金を開発することが望まれる。この概念を図17³⁸⁾に示す。低弾性率であるが変形により弾性率の高い相が誘起されるチタン合金の開発がこの要求を満たすと考えられる。β型チタン合金で加工誘起変態により生じる高弾性率相は、ω相である。加工誘起変態によりω相が生成するチタン合金としては、Ti-Cr系合金、Ti-V系合金やTi-Fe系合金が報告されている³⁹⁻⁴¹⁾。変形以前はより低弾性率で、変形後にはより高弾性率となる傾向が顕著な合金としてTi-12Cr合金が報告されている⁴²⁾。この合金では、弾性率は、溶体化 (ST) 状態

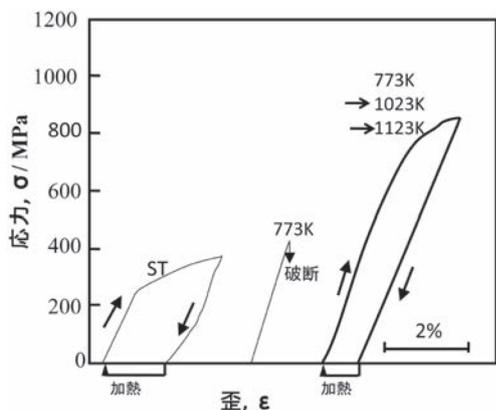


図15 種々の熱処理を施したTi-Mo-Al合金の負荷-除荷応力-歪曲線：STは、溶体化まます

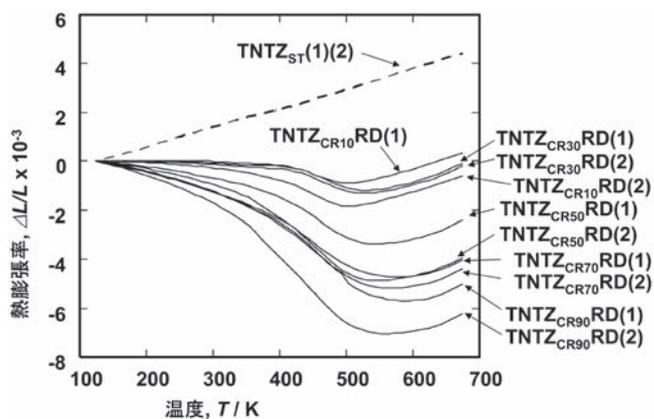


図16 溶体化処理(ST) および10%から90%の圧下率で圧延したTNTZ (各々TNTZ_{ST} および TNTZ_{CR10-90}) の熱膨張率と温度との関係：括弧内の数字は試験片番号を、RDは圧延方向であることを示す

約60GPaであるが、約90%の圧下率の圧延後には90GPa程度となる。変形後のさらなる高弾性率化が望まれる。

7 生体活性機能化

既に述べたが、チタン合金は、金属材料の中では、最も生体親和性が良好であるが、移植した場合の骨形成様式から判定すると生体不活性材料に分類され、生体活性でない。このため、チタン合金に生体活性機能を付与するため生体活性セラミックス修飾が施される。生体活性セラミックスとしては、主にハイドロキシアパタイトが注目されている。表面修飾法⁴³⁾には、種々あるが生体用β型チタン合金では、β変態点(βトランザス温度)が比較的低いため、適用する表面修飾法によっては、高温での工程が入ることで相変態を生じ、特に力学機能性が変化する懸念がある。

TNTZへリン酸カルシウム結晶化ガラスを被覆する手法であるディップコーティング処理⁴⁴⁾では、TNTZのβトランザス温度よりも高い温度での焼成工程が入るため、冷却過程でα相の析出が生じ、弾性率が上昇することが懸念される。図18⁴⁵⁾は、TNTZに溶体化処理ならびにディップコーティング処理によりリン酸カルシウム結晶化ガラスを5μmおよび20μmの厚さに被覆した場合のヤング率を示している。ディップコーティング処理によりヤング率が80GPa程度まで上昇している。一方、処理以前にα相等の第2相を析出させ高強度としていても、溶体化状態に近くなるため強度低下を生じ、処理後に目的とする強度が得られなくなることも想定される。この課題は、リン酸カルシウム結晶化ガラス皮膜の厚さを制御することで達成できる。TNTZにリン酸結晶化ガラスを5μmおよび20μmの厚さで修飾し、673Kの温度で時効した場合、リン酸結晶化ガラス修飾層の引張り接合強度は、リン酸結晶化ガラス修飾層の厚さが5μmでは時効時間に対してほとんど低下しないが、20μmでは時効時間が長く

なると顕著に低下する傾向となる⁴⁵⁾。後者の現象は、リン酸カルシウム結晶化ガラス修飾層の剥離や割れが生じることが原因であることが示されている。したがって、リン酸カルシウム結晶化ガラス修飾層の厚さを小さく制御することで、時効による同層の剥離や割れ現象を抑制でき、かつ強度の改善を達成することが可能となる。リン酸カルシウム結晶化ガラス修飾層厚さを小さく制御し、時効を施すことは、同修飾層の剥離や割れを伴わずに疲労強度を上昇させることも可能とする⁴⁶⁾。以上から、リン酸カルシウム結晶化ガラス修飾層厚さを小さく制御することは、焼成温度からの冷却速度を大きくしても同層の剥離や割れを抑制することも可能と考えられる。このことは、焼成温度からの冷却速度を大きくし、母相を溶体化状態とすることが可能となり、低弾性率を維持したままリン酸カルシウム結晶化ガラス修飾が達成できると考えられる。

図19⁴⁷⁾は、MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) により生体活性セラミックスをTNTZの表面に修飾する場合のプロセスの温度変化のみをTNTZに与えた後に測定したヤ

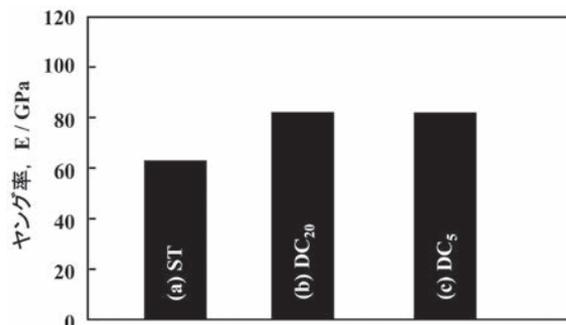


図18 TNTZに(a) 溶体化処理(ST) ならびにディップコーティング処理によりリン酸カルシウム結晶化ガラスを(b) 20 μm(DC₂₀) および(c) 5 μm(DC₅) の厚さに被覆した場合のヤング率

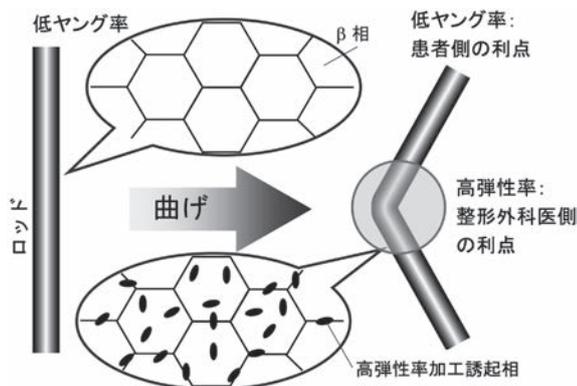


図17 局所弾性率上昇機能の概念図

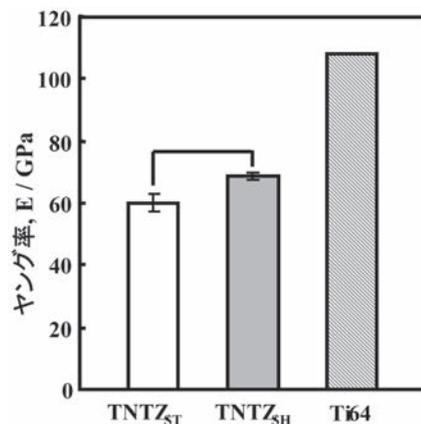


図19 TNTZに溶体化処理およびMOCVDを模擬した熱処理工程を施した場合(各々TNTZ_{ST}およびTNTZ_{SH}) ならびにTi-6Al-4V合金(Ti64)のヤング率

ング率と溶体化ままのTNTZおよびTi-6Al-4V合金のヤング率との比較を示している。MOCVDをTNTZに施した場合のヤング率の上昇は、比較的少ないことがわかる。

8 摩擦摩耗

チタンは、熱伝導率が低いことから摩擦摩耗特性に劣るとされる。したがって、チタン合金の摩擦摩耗特性を把握し、摩擦摩耗特性を改善することが望まれる。 β 型チタン合金は、溶体化時効処理により、 α 相や ω 相が析出し、特性が大きく変化することから、マイクロ組織の変化に伴う摩擦摩耗特性を知ることが重要である。図20および21⁴⁸⁾は、溶体化ままのTNTZ (TNTZ_{ST}) ならびに溶体化後598K (TNTZ_{598K})、673K (TNTZ_{673K}) および723K (TNTZ_{723K}) にて259.2ks時効したTNTZの大気中および疑似体液(リンゲル液) 中での摩擦摩耗試験での重量減少量をTi-6Al-4V合金の場合と比較して示している。なお、この場合の相手材は、アルミナボールである。図20の場合の摩擦摩耗条件は、負荷荷重1.96N、摺動速度3.14mm/sおよび摺動距離 1.57×10^7 mmである。一方、図21の場合の摩擦摩耗条件は、負荷荷重29.4N、摺動速度3.14mm/sおよび摺動距離 1.57×10^7 mmである。したがって、両図は、負荷荷重のみが低荷重および高荷重と異なった場合の摩擦摩耗試験での重力減少量である。また、TNTZ_{ST}、TNTZ_{598K} および TNTZ_{673K} のマイクロ組織は、各々 β 単相、(β 相+ ω 相) および (β 相+ α 相) となっている。いずれの試料の場合にも大気中の場合と比較して、リンゲル液中での重量減少量が小さくなっており、リンゲル液中で潤滑効果が大きいことがわかる。このことは、TNTZおよびTi-6Al-4V合金の摩擦摩耗機構が凝着摩耗に支配されていることを示唆している。また、低荷重および高荷重条件下で、各試料の重量減

少量の大きさの順番が異なる傾向が認められる。これは、このことは、各試料で摩耗率の大きいシビア摩耗から摩耗率の小さいマイルド摩耗へ遷移する摺動距離が負荷荷重により異なるためであると考えられる⁴⁸⁾。

さて、Ti-13Nb-13Zr合金を疑似体液であるハンクス溶液中および大気中で、相手材にクローム鋼を用い摩擦摩耗試験を行った結果では、ハンクス溶液中での摩擦摩耗率がより大きくなると報告されている⁴⁹⁾。この原因としてアブレーションおよび腐食の重複が挙げられている。

生体用 β 型チタン合金の摩擦摩耗抵抗を改善する手法として、大気中や窒素雰囲気中で加熱する表面酸化処理⁵⁰⁾ や窒化処理⁵¹⁾ が簡便である。酸化処理では、表面に形成される酸化物よりも、 α 相安定化元素である酸素の拡散浸透による表面近傍での高硬度である α 相析出領域の形成による摩擦摩耗抵抗の改善効果がより大きい。窒化処理では、表面に形成される窒化物であるTiNやTi₂Nにより摩擦摩耗抵抗が改善される。

上述のような表面硬化層を形成させるのとは異なり、硬質な酸化物や炭化物のセラミックス粒子を分散させることも生体用 β 型チタン合金の摩擦摩耗抵抗を改善する上で有効である。最近では、チタン合金にTiB粒子を分散させ、機械的性質や摩擦摩耗特性を改善しようとする試みが多くなされている。生体用 β 型チタン合金の摩擦摩耗特性の改善にもTiB粒子を分散する方法が研究されている。例えば、Ti-35Nb-7Zr-5Ta合金(TNZT)にB濃度で2%のTiBを分散させ、相手材にSS40C炭素鋼を用いて大気中での摩擦摩耗試験を行った結果では、TNZTの摩擦摩耗抵抗が著しく改善されている⁵²⁾。しかし、相手材に、より硬質なSi₃N₄を用いた場合には、TiB粒子が脱落し、3元アブレシブ摩耗となり逆にTNZTの摩擦摩耗抵抗は減少する⁵²⁾。したがって、硬質なセラミック

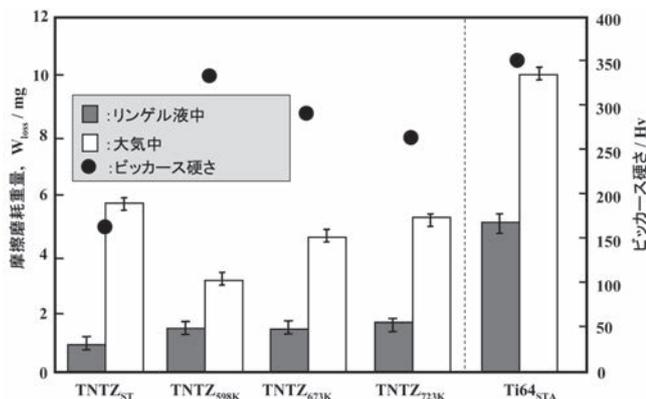


図20 溶体化処理(ST) 後598K、673Kおよび723Kにて259.2ksの時効処理を施したTNTZ(各々TNTZ_{ST}、TNTZ_{598K}およびTNTZ_{673K}) ならびに溶体化・時効処理を施したTi-6Al-4V合金(Ti64_{STA}) の負荷荷重1.96Nでの大気中および疑似体液(リンゲル液) 中での摩擦摩耗重量およびピッカース硬さ

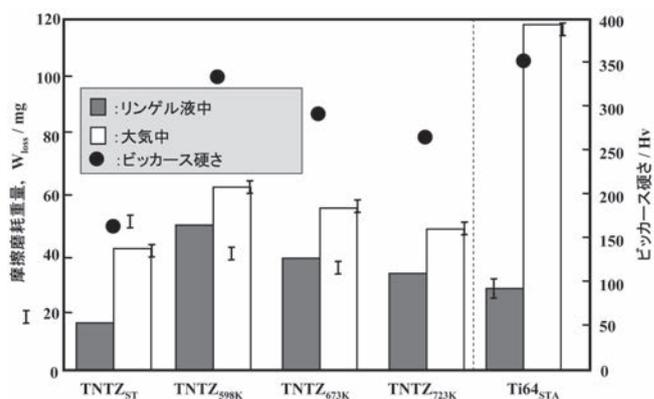


図21 溶体化処理(ST)、ST後598K、673Kおよび723Kにて259.2ksの時効処理を施したTNTZ(各々TNTZ_{ST}、TNTZ_{598K}およびTNTZ_{673K}) ならびに溶体化・時効処理を施したTi-6Al-4V合金(Ti64_{STA}) の負荷荷重29.4Nでの大気中および疑似体液(リンゲル液) 中での摩擦摩耗重量およびピッカース硬さ

ス粒子等を分散させた場合には、相手材により摩擦摩耗抵抗が改善されたり、低下したりするようであり注意を要する。

9 おわりに

生体用 β 型チタン合金に関しては、未だに新規組成合金や従前組成合金の組成最適化合金の研究・開発が続けられている。最近では、新合金の研究・開発に関する研究報告が新興国から多く出されるようになってきているようである。

本稿で触れた話題以外に、腐食、疲労特性、擬似生体内環境での力学機能評価、細胞との相互作用、血液適合性改善のための血液適合性高分子修飾、インプラントデバイス再置換型合金等多くの話題がある。今後は、セラミックスとの融合はもちろん、高分子との融合までが達成された生体用 β 型チタン合金を中心とする生体用金属基ソフトマテリアルの研究・開発への展開が期待される。

本論文で用いた成果の一部は、文部科学省グローバルCOEプログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点(東北大学)」、文部科学省大学間連携推進事業「生体バイオマテリアル高機能インターフェイス科学推進事業(東北大学-九州大学)」および軽金属奨学会教育研究資金の補助を受けて得られています。ここに深謝申し上げます。また、共同研究をして頂いた名城大学教授服部友一博士、大阪大学教授中野貴由博士、名古屋工業大学教授春日敏宏博士、名城大学准教授赤堀俊和博士および東北大学金属材料研究所助教仲井正昭博士に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) M.Niinomi : *Met.Mat.Trans A*, 33A (2002) , 477.
- 2) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也 : *日本金属学会誌*, 57 (1993) , 332.
- 3) M.Niinomi, M.Morinaga, Y.Kato and T.Yashiro : *Mater.Sci.Eng.A*, A243 (1998) , 244.
- 4) M.Niinomi : *JMBBM*, 1 (2008) , 30.
- 5) 服部友一, 森川圭造, 丹羽滋郎, 佐藤啓二, 新家光雄, 鈴木昭弘 : *日本臨床バイオメカニクス学会誌*, 23 (2002) , 299.
- 6) 金熙榮, 細田秀樹, 宮崎修一 : *軽金属*, 55 (2005) , 613.
- 7) T.Yamamuro : *生体材料*, 7 (1989) , 19.
- 8) 仲井正昭, 新家光雄, 宮本吾郎, 石本卓也 : *軽金属*, 60 (2020) , 342.
- 9) H.Matsumoto, S.Watanabe and S.Hanada : *Proc.MPMD Conf.*, *ASM Inter.*, (2006) , 9.
- 10) Y.L.Hao, S.L.Li, S.Y.Sun, C.Y.Zheng and R.Yang : *Acta Biomater.*, 3 (2008) , 277.
- 11) 新家光雄 : *未来材料*, 10 (2010) , 1.
- 12) M.Niinomi, T.Akahori and M.Nakai : *Mater.Sci.Eng.C*, C28 (2008) , 406.
- 13) M.Tane, S.Akita, T.Nakano, K.Hagihara, Y.Umakoshi and M.Niinomi : *Acta Mater.*, 56 (2008) , 2856.
- 14) I.H.Oh, N.Nomura, N.Masahashi and S.Hanada : *Scr. Mater.*, 49 (2003) , 1197.
- 15) 仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 山野井秀明, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆 : *粉体および粉末冶金*, 55 (2008) , 312.
- 16) 仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 山野井秀明, 伊津野真一, 原口直樹, 伊藤芳典, 小笠原忠司, 大西隆, 進藤拓 : *日本金属学会誌*, 72 (2008) , 839.
- 17) N.Nomura, T.Kohama, I.H.Oh, S.Hanada, A.Chiba, M.Kanehira and K.Sasaki : *Mater.Sci.Eng.C*, 25 (2005) , 330.
- 18) 石井大輔 : 未発表研究, (2010)
- 19) H.Yilmazer, M.Niinomi, T.Akahori, M.Nakai and H.Tsutsumi : *Proc.Int.Conf.PFAMXIII*, 2 (2009) , 1401.
- 20) 大友博文 : 未発表研究, (2004)
- 21) 新家光雄 : *バイオマテリアル*, 23 (2005) , 129.
- 22) M.Nakai, M.Niinomi and T.Oneda : *Mater.Trans.*, 投稿中.
- 23) X.Song, M.Niinomi, H.Tsutsumi, M.Nakai and L.Wang : *Mater.Sci.Eng.A*, 投稿中.
- 24) 米澤聡 : 未発表研究, (2010)
- 25) N.Sumitomo, K.Noritake, T.Hattori, K.Morikawa, S.Niwa, K.Sato and M.Niinomi : *J.Mater.Sci. : Mater. in Medicine*, 19 (2008) , 1581.
- 26) 伊藤宏晃, 蓑輪里美 : 未発表研究, (2010)
- 27) P.J.Uggowitzer, W.F.Bähre and M.O.Speidel : *Proc.Adv. Powder Metall., Part Mater.*, 3 (1997) , 18-113.
- 28) M.Niinomi : *STAM*, 4 (2003) , 445.
- 29) 細田秀樹 : *チタン合金の研究・開発の最前線*, *金属学会セミナー・テキスト*, (2004) , 9.
- 30) J.Kim, H.Hosoda and S.Miyazaki : *日本金属学会2007年春期講演大会講演概要集*, (2007) , 91.
- 31) K.Masumoto, Y.Horiuchi, T.Inamura, H.Hosoda, K.Wakashima, H.Y.Kim and S.Miyazaki : *Mater.Sci.Eng. A*, 438-440 (2006) , 835.
- 32) M.Tahara, H.Y.Kim, T.Inamura, H.Hosoda and S.Miyazaki : *Mater.Trans.*, 50 (2009) , 2726.
- 33) Y.Horiuchi, T.Inamura, H.Y.Kim, K.Wakashima, S.Miyazaki and H.Hosoda : *Mater.Trans.*, 48 (2007) , 407.

- 34) Y.Horiuchi, K.Nakayama, T.Inamura, H.Y.Kim, K.Wakashima, S.Miyazaki and H.Hosoda : Mater.Trans., 48 (2007) , 414.
- 35) H.Hosoda, M.Taniguchi, T.Inamura, H.Kanetaka and S.Miyazaki : Mater.Forum, 654-656 (2010) , 2150.
- 36) T.Saito et al. : Science, 300 (2003) , 464.
- 37) M.Nakai, M.Niinomi, T.Akahori, H.Tsutsumi, X.Feng and M.Ogawa : Mater.Trans., 50 (2009) , 423.
- 38) 仲井正昭, 新家光雄, 宮本吾郎, 石本卓也 : 軽金属, 60 (2020) 7, 342.
- 39) S.Hanada and O.Izumi : J.Mater.Sci., 21 (1986) , 4131.
- 40) H.Matsumoto, S.Watanabe, N.Masahashi and S.Hanada : Metall.Mater.Trans.A, 37 (2006) , 3239.
- 41) S.Hanada, Tyoshio and O.Izumi : J.Mater.Sci., 21 (1986) , 866.
- 42) M.Niinomi, M.Nakai and H.Tsutsumi : Proc.IMMC 2010, 掲載決定.
- 43) 新家光雄 : ふえらむ, 13 (2008) , 216.
- 44) T.Kasuga, M.Nogami and M.Niinomi : Adv.Eng.Mater., 7 (2003) 5, 498.
- 45) 新家光雄, 赤堀俊和, 山口智大, 春日敏宏, 福井壽男, 鈴木昭弘 : 日本金属学会誌, 67 (2003) , 604.
- 46) S.J.Li, M.Niinomi, T.Akahori, T.Kasuga, R.Yang and Y.L.Hao : Biomaterials, 25 (2004) , 3369.
- 47) H.Tsutsumi, M.Niinomi, T.Akahori, M.Nakai, K.Saito Saito, R.Tu, and Takashi Goto : Mater.Trans., 投稿中.
- 48) M.Niinomi, M.Nakai and T.Akahori : Biomedical Mater., 2 (2007) , S167.
- 49) P.Majumdar, S.B.Singh and M.Chakraborty : Wear, 264 (2008) , 1015.
- 50) 新家光雄, 赤堀俊和, 中村誠一郎, 福井壽男, 鈴木昭弘 : 鉄と鋼, 88 (2002) 9, 567.
- 51) T.Akahori, M.Niinomi, M.Nakai, H.Nishimura, Y.Takei, H.Fukui and M.Ogawa : Mater.Trans., 49 (2008) , 166.
- 52) S.Samuel, S, Nag, T.W.Scharf and R.Banerjee : Mater. Sci.Eng.C, 28 (2008) , 414

(2010年9月9日受付)