

## 硬組織親和型ベースバイオマテリアルの創出と骨融合制御

生体材料学部門  
赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、堤晴美

### 【概要】

現在まで、実用されている金属系バイオマテリアルのほとんどが構造用として既に応用されている材料を生体用として転用した場合が多い。近年、上記材料を硬組織（骨）代替材料として体内に埋入した患者において、繰り返し負荷等による破断および骨とバイオマテリアルとのヤング率の相違による骨吸収あるいは骨の薄化などの不具合が報告され、最悪の場合では、再手術を余儀なくされる。このように、バイオマテリアルには高力学機能性および生体親和性が強く要求される。そこで、Ti および Ti 合金に注目が集まつたが、同材料においても生体内においては生体活性を示さないことが本著者らにおいて既に報告されている。さらに、国内外において、金属系バイオマテリアルの研究・開発は、ほぼ Ti 合金に限られると言っても過言ではなく、他の金属を主眼に置いたバイオマテリアルの研究・開発はほとんど行われていないのが現状と言える。そこで、本研究では、Ti と同等の生体親和性を示すと共に、ヤング率が Ti よりさらに数 GPa 程度低い Zr に着目し、合金設計を行うことで、力学的特性のバランスに優れ、高生体親和性を有する新規な金属系ベースバイオマテリアル（基盤生体材料）の創出を目的としている。

### 【緒言】

現在、整形外科および歯科分野にて硬組織代替器具として用いられるバイオマテリアルは、主に金属材料であり、SUS316L ステンレス鋼、Co-Cr 合金、Ti および Ti 合金等が挙げられる。しかし、近年、SUS 316L ステンレス鋼では低耐食性、Co-Cr 合金では難加工性等の指摘により、それらの応用が制限されている。さらに、構成元素として使用されている Ni、Co および Cr のアレルギー性がヨーロッパを中心として懸念されていることからも<sup>1)</sup>、生体用金属材料としての使用に対する安全・安心への注目が全世界で高まっている。

近年、Ti 合金は、高比強度であり、優れた耐食性および生体適合性を示すことから、生体用金属材料として幅広く用いられるようになってきている<sup>2)</sup>。しかし、これまで用いられてきた Ti 合金は、構造用として開発されたそれらを生体用として転用した場合が多く、工業用純チタン（CP Ti）は当初、骨折用プレート、スクリュおよびワイヤー等に応用され、Ti-6mass%Al-4mass%V ELI 合金（以下、Ti64）を代表とする  $\alpha+\beta$  型 Ti 合金は、体重の数倍の荷重が時に負荷される等、高強度が要求される人工股関節等の硬組織代替器具に適応された。しかし、CP Ti では、同部位においても強度不足が指摘され、Ti64 では、同部位での機械的強度を満足する反面、その構成元素である V 単体での細胞毒性が指摘され、生体内での安全性が問題視された<sup>3)</sup>。

金属は、それ自体においてアレルギーや発癌といった毒性を直接示すことはない。毒性は、体内での腐食によってその表面から溶出した金属イオン、金属塩および生体分子との結合ならびに摩耗粉等により生じる<sup>4)</sup>。生体用金属材料は、過酷な生体内環境下であり、硬組織代替器具の腐食による金属イオンの溶出や繰返し荷重下で発生することが予想される摩耗粉等により毒性およびアレルギー反応を引き起こす可能性が高い。そのため、近年では、耐食性、耐摩耗性および生体適合性を兼ね備えた材料設計が重要視されている。

一方、1990 年代に、低ヤング率材料が骨組織との融合性や骨のリモデリングに有効であることが、有限要素法シミュレーションおよび動物実験を経て実証されてきている<sup>5)</sup>。既存の生体用金属材料のヤング率（SUS316L ステンレス鋼および Co-Cr 合金：200 GPa～、

$\alpha$ 型および $\alpha+\beta$ 型 Ti 合金 : 90~110 GPa 程度)<sup>4)</sup> は、皮質骨のヤング率 (10~30 GPa)<sup>6)</sup> と比較していずれも非常に高い。骨では、加わる負荷によって、ピエゾ電流が発生し、この刺激度合いによって骨芽細胞による骨形成および破骨細胞による骨吸収のバランスが大きく変化する<sup>7)</sup>。すなわち、生体用金属材料を硬組織代替器具として用いる際、上述したヤング率の相違によって骨に対する力学的ストレスの不足 (ストレスシールディング) により骨形成と骨吸収とのバランスが崩れることで、骨の萎縮が生じることが報告されている<sup>2)</sup>。このように、生体用金属材料として用いるためには、高強度、優れた耐摩耗性および耐食性を有し、細胞毒性およびアレルギー反応を示さない合金元素 (例えば、Ti、Nb、Ta および Zr 等) から構成され、低ヤング率を有することが次世代の生体用金属材料に求められている。

現在、Zr は、熱中性子吸収断面積が 0.18 barn と他金属に比べて著しく小さく、熱中性子の損失が少ないため、原子炉の炉心用部材として使用されている。また、硝酸環境での耐食性が優れていることから、再処理工程における溶解槽用材料としても実用化されている<sup>8)</sup>。

Zr 単体での引張強さは約 380 MPa<sup>9)</sup>であり、SUS316L ステンレス鋼の引張強さ (約 655 MPa)<sup>10)</sup> と比べて低く、また、Zr 単体では、硝酸環境での耐食性が十分とは言えず、そのため、添加元素による高耐食性合金の研究・開発が数多く行われた。その後、鉄 (Fe)、Cr および Ni の複合添加することで耐食性が改善されることが判明し、1952 年にて、ジルカロイ-2 (UNS Number R60802) が研究・開発された<sup>8)</sup>。同合金は現在においても、沸騰水型原子炉 (BWR) の燃料被覆管に使用されている。さらに、水素吸収率を減らすために、Ni 含有量を減らし、Fe および Cr 含有量を若干増加させたジルカロイ-4 (UNS Number R60804) も研究・開発された<sup>8)</sup>。同合金は、今日でも加圧水型原子炉 (PWR) の燃料被覆管に用いられている。

一方、1958 年、ジュネーブで開催された原子力平和利用会議において、旧ソ連は、Nb を含有する Zr 合金の原子力分野における応用に関して、多くの研究成果を公表した。その中で、Zr に対し、 $\beta$  安定化元素である Nb の添加によって、焼入れ・時効処理による強度改善の可能性が指摘されたことにより、Zr-Nb 系合金の研究が盛んに行われるようになった。その後、Zr に 2.5 mass%Nb を添加した Zr-2.5Nb 合金 (UNS Number R60901) が研究・開発され、良好な耐食性および機械的性質を示すことから、現在においても、原子炉の圧力管に使用されている<sup>8)</sup>。

このように、Zr は、主に原子力発電用材料に応用され、また、それに向けての研究・開発が数多く進められてきた。しかし、近年、Zr は Ti とほぼ同等の生体適合性を示し<sup>11)</sup>、そのヤング率が Ti よりさらに 15 GPa 程度低いことから<sup>12)</sup>、次世代の生体用金属材料としての応用が期待されている。さらに、Zr および Zr 合金表面に生成する酸化物層 (ジルコニア ( $ZrO_2$ )) は、非常に硬質であり、耐摩耗性に優れることが予想されることから、高い耐摩耗特性が必要とされる人工股関節摺動部材への適応が期待できる。実際に、上述した原子力発電用材料として研究・開発された Zr-2.5Nb 合金は現在、生体用金属材料として ASTM 規格に登録されているなど、その応用は拡大しつつある。しかし、上述したように、Zr は、原子力発電用材料として主に応用されており、生体用に向けた研究例はほとんどないのが現状である。したがって、Zr を生体用金属材料として応用するためには、生体内応用を十分に考慮した系統的な研究・開発が必要と言える。

Zr 単体を人工股関節やボーンプレート等に応用する場合、Ti 単体の場合と同様に強度不足による破損の可能性が高い。そこで、簡便に高強度化を図る手段として合金化が挙げられる。添加元素としては、生体適合性が良いとされる Nb、Ta および Pt が挙げられるが<sup>11)</sup>、生体適合性が高く、希少元素の中で比較的安価および低融点であり、少量の添加に

てミクロ組織の構成相が顕著に変化する Nb が着目されている<sup>13)</sup>。また、上述したように、Nb 含有量が比較的低い Zr-Nb 系合金の研究は過去多数行われているため、それらの研究成果を参照するとともに、さらに Nb 含有量を高めた同合金に関する調査・検討も、Ti 系材料と同様に、次世代の生体用金属材料としての可能性を模索する上で重要と考えられる。

近年、生体用金属材料に対して、さらなる機能性を付与するため、種々の表面改質処理が考案されている。表面改質処理は大きく分けて、骨との融合性を向上させる生体活性化処理および耐摩耗性を向上させる表面硬化処理等に分類されるが、本研究では後者に着目して説明を行う。人工股関節構成部品の 1 つである骨頭を例に挙げると、同部には高耐摩耗性が必要であり、同特性を向上させるには、その金属表面を硬化させるとともに、潤滑性を付与することが有効とされており、他の生体用金属材料において、種々の表面改質処理が考案されている<sup>14)</sup>。表面改質処理は、簡単に述べると、マトリックスの特性を維持した状態で、表面に化学組成あるいは構造の異なる層あるいは元素濃度傾斜層を付与する手法である<sup>15)</sup>。一般に、金属に限らずバイオマテリアルでは、その表面性状が特に重要であるため、表面改質処理はその用途に応じて多種存在する。金属材料に対する表面改質処理法として、酸化、窒化および炭化等の拡散処理ならびにイオン注入処理等、多数報告されている<sup>16)</sup>。特に、大気酸化処理は比較的簡便な方法であることから、耐摩耗性を容易に改善させる方法として幅広く応用されている<sup>17)</sup>。Ti および Ti 合金に対して、熱処理にて酸素を拡散させた場合、耐摩耗性が著しく向上することが報告されている<sup>17)</sup>。したがって、同材料と同様の結晶構造を有する Zr および Zr 合金においても、上記処理を施すことにより耐摩耗性の向上が期待できる。

一般的に摩耗は、アブレシブ摩耗、凝着摩耗、腐食摩耗および疲れ摩耗に大別される。中でも、アブレシブ摩耗は、摩耗面の一方が硬い場合および摩耗面間に硬い異物が介在する場合に生じる切削作用による摩耗である。凝着摩耗は、摩擦面の真実接触面積を構成する凝着部のせん断や破壊に起因する摩耗である。また、凝着摩耗は、さらに摩耗率の高いシビア摩耗および摩耗率の低いマイルド摩耗に分類できる<sup>18)</sup>。そのため、耐摩耗性を向上させるには、摩耗面の形態を摩耗率の低いマイルド摩耗状態で維持することが必要である。

近年、研究・開発された Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（以下、TNTZ）は、当初より生体に用いることを目的として合金設計された生体用β型 Ti 合金である<sup>19)</sup>。これまで、TNTZ の力学的特性および生体適合性に関する様々な研究報告が行われており<sup>20)</sup>、同合金の表面改質処理に関して、大気酸化処理を施すことにより、耐摩耗性が著しく改善するとの報告がある<sup>18)</sup>。したがって、上述したように、結晶構造が Ti と同様である Zr に対しても、大気酸化処理を施すことにより、耐摩耗性の改善が期待できる。しかし、表面酸化処理で形成される TiO<sub>2</sub> 被膜は非常に脆弱であるため、引張強度および疲労強度等の力学的特性の低下が危惧されるため、大気酸化処理条件（温度および保持時間等）による酸化層および酸素固溶層の制御が重要と考えられる。

そこで、本研究では、Nb 含有量を広範囲に変化させた Zr-Nb 系合金のミクロ組織および機械的性質を調査し、生体用金属材料として良好な機械的性質を有する組成を検討することを目的とする。さらに、良好な機械的性質を示す Zr-Nb 系合金に大気酸化処理を施し、その機械的性質を調査するとともに、大気中および擬似生体内環境中における摩擦摩耗特性を調査し、良好な表面処理プロセスを提案することも目的とする。

## 【Nb 含有量を広範囲に変化させた Zr-Nb 系合金のミクロ組織、機械的性質および生体適合性の変化】

本章では、Nb 含有量を広義に変化させた Zr-Nb 系合金のミクロ組織、機械的性質および生体適合性（細胞毒性および骨融合性）を調査し、良好な機械的性質を得るために最適な合金組成を検討することを目的とする。

**各合金の構成相** Fig. 1 に Zr-5~30Nb 合金（以下、Nb 含有量にて呼称）における XRD 結果を示す。5Nb、10Nb および 20Nb では、いずれも  $\alpha'$  相、 $\beta$  相および  $\omega$  相の回折ピークが確認できることから、これらのミクロ組織は、3 相もしくは 4 相の混合した組織であると考えられる。この場合、 $\alpha$  と  $\alpha'$  相との結晶構造は類似しているため、これらの 2 相を分離することは困難であった。30Nb では、不明のピークが若干見られるが、主に  $\beta$  相の回折ピークのみが確認できることから、同合金のミクロ組織は、 $\beta$  単相であると考えられる。ここで、5Nb、10Nb、20Nb および 30Nb において、同定できない回折ピークが存在している。これは、Ti と同様に  $\beta$  相の安定度に起因した  $\alpha''$  相の存在が示唆されるが、XRD 解析では同相の同定は困難であり、以後、詳細な調査・検討が必要である。上述した種々の供試材の構成相は、他の研究者が報告している構成相と若干相違する点がある<sup>21-26)</sup>。例えば、池田らによると、Zr-5mass%Nb 合金の構成相は、 $\alpha'$  相および  $\beta$  相、Zr-10mass%Nb 合金では、 $\beta$  相および  $\omega$  相、Zr-20mass%Nb 合金では、 $\beta$  単相を呈すと報告している<sup>22)</sup>。この相違は、熱処理条件（溶体化温度および冷却速度）および熱間加工（圧延率および圧延温度）に起因すると考えられる。5Nb では、10Nb および 20Nb と比較して、 $\alpha'$  相の回折ピーク強度が大きい。そこで、5Nb、10Nb および 20Nb における  $\alpha'$  相の体積率を半値幅法<sup>27)</sup>により定性的に算出したところ、体積率はそれぞれ約 58 %、11 % および 4 % であった。このことから、 $\beta$  安定化元素である Nb 含有量の最も低い 5Nb は、10Nb および 20Nb と比較して、 $\beta$  相安定度が低く、同相の体積率が最も高くなつたと考えられる。また、10Nb では、5Nb および 20Nb と比較して  $\omega$  相回折ピーク強度が大きい。ここで、Nb 含有量が比較的多い Ti-25mass%Nb 合金において、焼入れ時に  $\omega$  相が誘起することが報告されている<sup>24)</sup>。Zr は Ti と同様の結晶構造を有するため、Zr-Nb 系合金は、Ti-Nb 系合金と類似した傾向を示すと考えられる。したがって、比較的低い Nb 含有量を有する 10Nb では、20Nb および 30Nb と比較して  $\beta$  相の安定度が低く、 $\omega$  相が焼入れ時に誘起されやすいと考えられる。また、この傾向は、Zr-10Nb 合金における他の研究報告と一致する<sup>22, 25)</sup>。20Nb および 30Nb において、Nb 含有量が増加するに伴い、 $\alpha'$  相の回折ピーク強度が著しく小さくなり、特に 30Nb では、バックグラウンドとほぼ同等になることがわかる。これは、Zr に対して Nb が  $\beta$  相安定化元素であり、 $\beta$  相がより安定化されたことを示している。

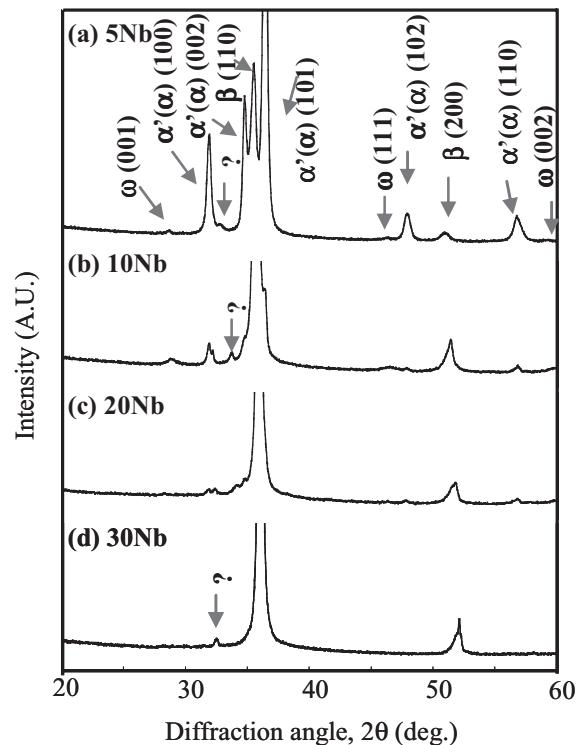


Fig. 1 XRD profiles of (a) 5Nb, (b) 10Nb, (c) 20Nb, and (d) 30Nb.

各合金の構成相

Fig. 1 に Zr-5~30Nb 合金（以下、Nb 含有量にて呼称）における XRD 結果を示す。5Nb、10Nb および 20Nb では、いずれも  $\alpha'$  相、 $\beta$  相および  $\omega$  相の回折ピークが確認できることから、これらのミクロ組織は、3 相もしくは 4 相の混合した組織であると考えられる。この場合、 $\alpha$  と  $\alpha'$  相との結晶構造は類似しているため、これらの 2 相を分離することは困難であった。30Nb では、不明のピークが若干見られるが、主に  $\beta$  相の回折ピークのみが確認できることから、同合金のミクロ組織は、 $\beta$  単相であると考えられる。ここで、5Nb、10Nb、20Nb および 30Nb において、同定できない回折ピークが存在している。これは、Ti と同様に  $\beta$  相の安定度に起因した  $\alpha''$  相の存在が示唆されるが、XRD 解析では同相の同定は困難であり、以後、詳細な調査・検討が必要である。上述した種々の供試材の構成相は、他の研究者が報告している構成相と若干相違する点がある<sup>21-26)</sup>。例えば、池田らによると、Zr-5mass%Nb 合金の構成相は、 $\alpha'$  相および  $\beta$  相、Zr-10mass%Nb 合金では、 $\beta$  相および  $\omega$  相、Zr-20mass%Nb 合金では、 $\beta$  単相を呈すと報告している<sup>22)</sup>。この相違は、熱処理条件（溶体化温度および冷却速度）および熱間加工（圧延率および圧延温度）に起因すると考えられる。5Nb では、10Nb および 20Nb と比較して、 $\alpha'$  相の回折ピーク強度が大きい。そこで、5Nb、10Nb および 20Nb における  $\alpha'$  相の体積率を半値幅法<sup>27)</sup>により定性的に算出したところ、体積率はそれぞれ約 58 %、11 % および 4 % であった。このことから、 $\beta$  安定化元素である Nb 含有量の最も低い 5Nb は、10Nb および 20Nb と比較して、 $\beta$  相安定度が低く、同相の体積率が最も高くなつたと考えられる。また、10Nb では、5Nb および 20Nb と比較して  $\omega$  相回折ピーク強度が大きい。ここで、Nb 含有量が比較的多い Ti-25mass%Nb 合金において、焼入れ時に  $\omega$  相が誘起することが報告されている<sup>24)</sup>。Zr は Ti と同様の結晶構造を有するため、Zr-Nb 系合金は、Ti-Nb 系合金と類似した傾向を示すと考えられる。したがって、比較的低い Nb 含有量を有する 10Nb では、20Nb および 30Nb と比較して  $\beta$  相の安定度が低く、 $\omega$  相が焼入れ時に誘起されやすいと考えられる。また、この傾向は、Zr-10Nb 合金における他の研究報告と一致する<sup>22, 25)</sup>。20Nb および 30Nb において、Nb 含有量が増加するに伴い、 $\alpha'$  相の回折ピーク強度が著しく小さくなり、特に 30Nb では、バックグラウンドとほぼ同等になることがわかる。これは、Zr に対して Nb が  $\beta$  相安定化元素であり、 $\beta$  相がより安定化されたことを示している。

**ミクロ組織** Fig. 2 に種々の供試材における光学顕微鏡によるミクロ組織を示す。いずれのミクロ組織においても、加工熱処理に伴う再結晶組織が観察され、等軸状の結晶粒（等軸相）が確認できる。5Nb および 10Nb では、等軸相の内部に多数の針状相が観察できる。XRD 解析の結果から、等軸相は  $\beta$  相、その内部の針状相は  $\alpha'$  相であると判断できる。また、20Nb においても、等軸相内に針状相が部分的に観察できる。この針状相の形状は、Ti-Nb 系合金の  $\alpha''$  相の形状と類似している<sup>28-30</sup>。また、前節の 20Nb における XRD 解析の結果にて、同定できない回折ピークが存在した。したがって、20Nb にて観察された針状相は、 $\alpha''$  相である可能性が示唆されるが、今後さらなる調査が必要である。20Nb および 30Nb における針状相は、ミクロ組織観察にてほとんど観察されないことから、ほぼ  $\beta$  相で構成されており、20Nb においても同体積率は 90 %以上を占めている。

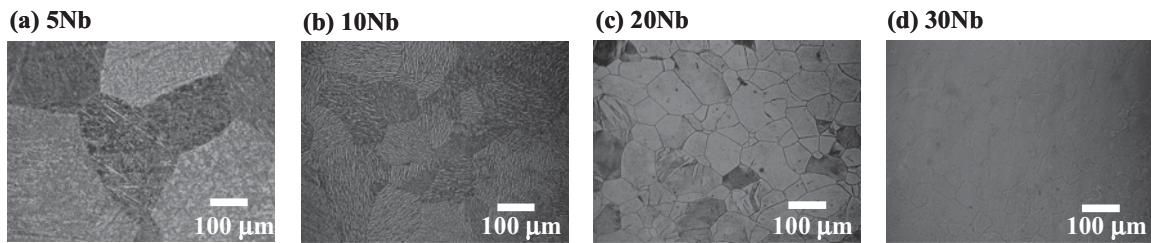


Fig. 2 Optical micrographs of (a) 5Nb, (b) 10Nb, (c) 20Nb, and (d) 30Nb.

Fig. 3 に各供試材における Nb 添加量と平均結晶粒径の関係を示す。平均結晶粒径はそれぞれ 215  $\mu\text{m}$ (5Nb)、85  $\mu\text{m}$ (10Nb)、52  $\mu\text{m}$ (20Nb) および 34  $\mu\text{m}$ (30Nb) であり、Nb 添加量が増加するのに伴い、著しく減少する傾向を示している。

Fig. 4 に代表例として、5Nb における TEM 観察による明視野像(BF)を示す。5Nb では、光学顕微鏡にて観察された針状相が BF においても観察できる。また、針状相内部には双晶と類似した組織が確認できる。Ti 合金では、針状相を呈する  $\alpha'$  相内に双晶が存在することが報告されている<sup>31</sup>。したがって、Ti と類似した結晶構造を有する Zr においても、同針状相内に双晶が存在すると考えられる。前節の XRD 解析および光学顕微鏡観察結果より、5Nb のミクロ組織は、 $\alpha'$  相、 $\omega$  相および  $\beta$  相の混合した組織と判断されたが、TEM 観察の結果より、同合金の構成相は  $\alpha'$  相、 $\omega$  相および  $\beta$  相と判断できる。また、前節の XRD 解析および光学顕微鏡観察結果より、10Nb および 20Nb のミクロ組織は、 $\alpha'$  相、 $\omega$  相および  $\beta$  相の混合相と判断されたが、上記の結果を考慮すると、これらの合金の構成相も 5Nb と同様に  $\alpha'$  相、 $\omega$  相および  $\beta$  相と考えられる。

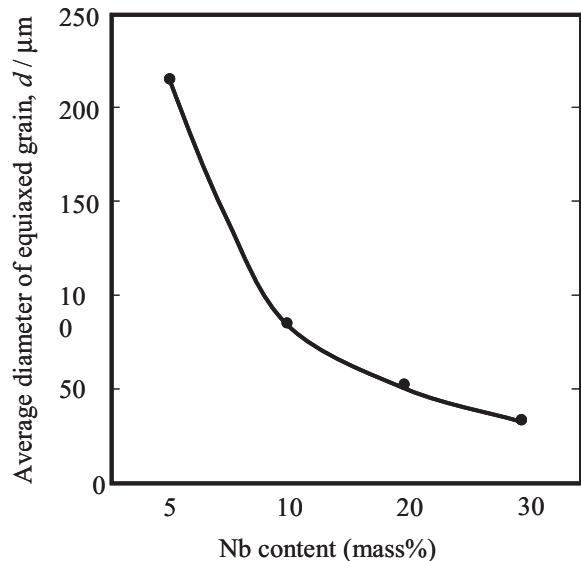
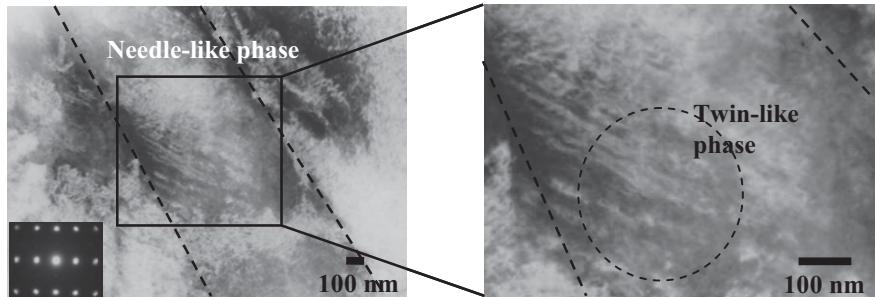


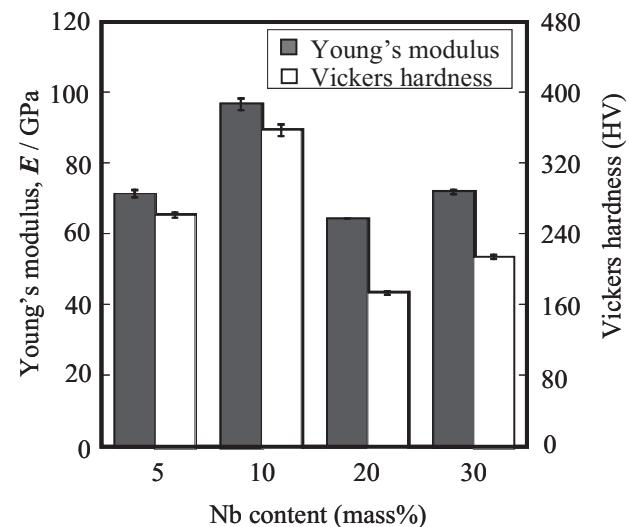
Fig. 3 Average diameters of equiaxed grains of 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb.

**硬さ、ヤング率および引張特性** Fig. 5 にビックカース硬さ試験および自由共振法により測定された各供試材におけるビックカース硬さおよびヤング率を示す。Nb 含有量が 10mass%

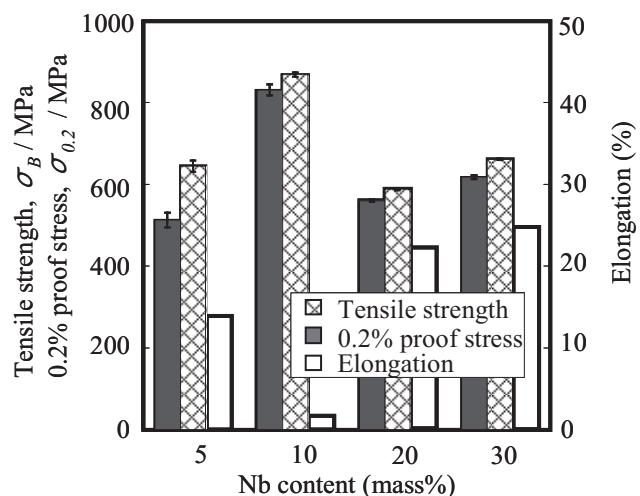


**Fig. 4 TEM bright field images of 5Nb along with its diffraction pattern.**

までの範囲では、同含有量が増加するに伴い、各供試材におけるビッカース硬さおよびヤング率は一様に増加する。しかし、Nb 含有量が 10mass%から 20mass% の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Zr-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は減少する。さらに Nb 含有量が 20mass%以上である Zr-Nb 系合金では、同含有量が増加するのに伴い、硬さおよびヤング率は緩やかに上昇する。Nb 含有量の変化に伴う各供試材の硬さおよびヤング率は、Ti-(Nb, V) 系合金の傾向と一致する<sup>32)</sup>。例えば、β相領域から急冷した Ti-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は、Nb 含有量が約 15mass%までの範囲では、同含有量が増加するに伴い一様に減少するが、同含有量が約 15mass%から 30mass%までの範囲では、同含有量が増加するに伴い、一様に増加する。これは、比較的低い Nb 含有量を有する Ti-Nb 系合金では、β相の安定度が低く、焼入れ時にω相が誘起されることに起因する。一般的に、ω相は脆化相と考えられており、同相が析出する場合、機械的強度は著しく上昇するが、同時に延性が著しく失われると報告されている<sup>33)</sup>。しかし、Nb 含有量が 30mass%から 40mass%の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Ti-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は減少する。これは、Ti に対し β 相安定化元素である Nb の含有量が増加したことにより、β 相の安定度が高くなり、焼入れ時に誘起する ω 相が減少したことおよびマルテンサイト変態開始温度が室温あるいはその温度付近に変化したことに起因する。さらに Nb 含有量が 40mass%以上である Ti-Nb 系合金では、同



**Fig. 5 Young's moduli and Vickers hardness of 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb.**

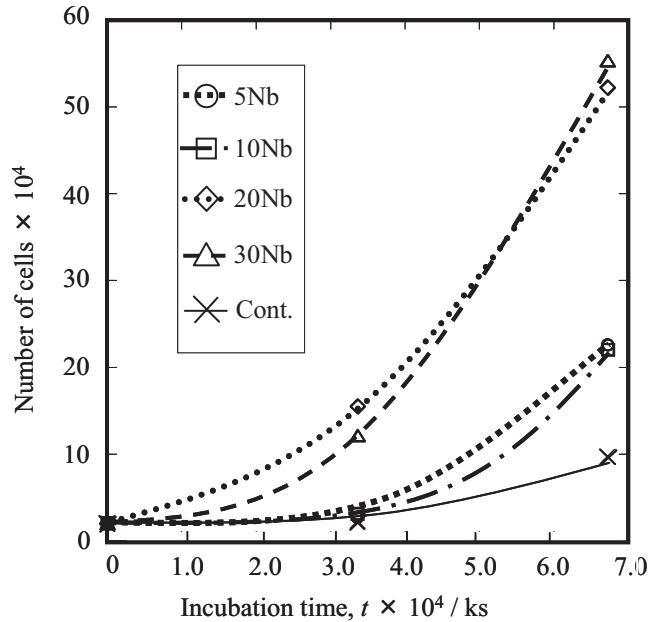


**Fig. 6 Tensile properties of 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb.**

含有量が増加するに伴い、硬さおよびヤング率は緩やかに上昇する<sup>32)</sup>。これは、NbのTiに対する固溶強化に起因する。以上、ZrはTiと同様の結晶構造を有するため、Zr-Nb系合金においても、上述したTi-(Nb, V)系合金と同様の傾向を示すと考えられる。

**Fig. 6**に引張試験により得られた各供試材における0.2%耐力、引張強さおよび伸びを示す。5Nbにおける0.2%耐力および引張強さの強度差は、10Nb、20Nbおよび30Nbのそれらに比べ大きい。これは、多量の $\alpha'$ 相を有する5Nbの高加工硬化能に起因すると考えられる<sup>34)</sup>。また、比較的多量の $\omega$ 相を有する10Nbの0.2%耐力(約860 MPa)および引張強さ(約870 MPa)は、5Nb、20Nbのそれらに比べ、著しく大きい。20mass%以上のNb含有量では、0.2%耐力および引張強さが、同量の増加に伴い、固溶強化に伴う緩やかな上昇を示すと考えられる。しかし、伸びに着目すると、5Nbでは約14%であるが、10Nbでは約1.1%と著しく減少する。しかし、20Nbおよび30Nbではそれぞれ約22%および25%と再び比較的大きな伸びを示す。10Nbにおいて、ヤング率(**Fig. 5**)、引張強さおよび0.2%耐力が上昇し、伸びが減少する傾向を示すのは、上述のように、焼入れ時に生成する $\omega$ 相に起因すると考えられる。強度・延性バランスに関して、 $\omega$ 相を有する場合、上述したように、同相が非常に脆化相であるため、機械的強度は著しく上昇するが、同時に延性が著しく失われる<sup>33)</sup>。したがって、 $\omega$ 相析出を抑制することが望ましい。前節のXRD解析の結果から、10Nbの $\omega$ 相の体積率は、5Nbおよび20Nbのそれと比較して大きいと述べた。したがって、10Nbでは、上記のような傾向が顕著に現れたことも支持できる。20Nbおよび30Nbはともに、主に $\beta$ 相を呈しているにもかかわらず、30Nbの引張強さおよび0.2%耐力が、20Nbのそれと比較して大きいのは、上述したように、NbのZrに対する固溶強化の影響と考えられる。20Nbおよび30Nbの伸びが、5Nbおよび10Nbのそれと比較して大きいのは、20Nbおよび30Nbの主な構成相が、面内異方性の小さいbcc構造が安定化することに起因すると考えられる。**Fig. 2-10**に各供試材の引張試験より得られた破断面中心部近傍における代表的なSEM写真を示す。10Nbの破断面は、延性破壊時に形成されるディンプル領域および比較的脆性的なファセット領域にて構成されている。一方、5Nb、20Nbおよび30Nbの各破断面はディンプルのみで構成されており、一般的な延性破壊を示していると考えられる。

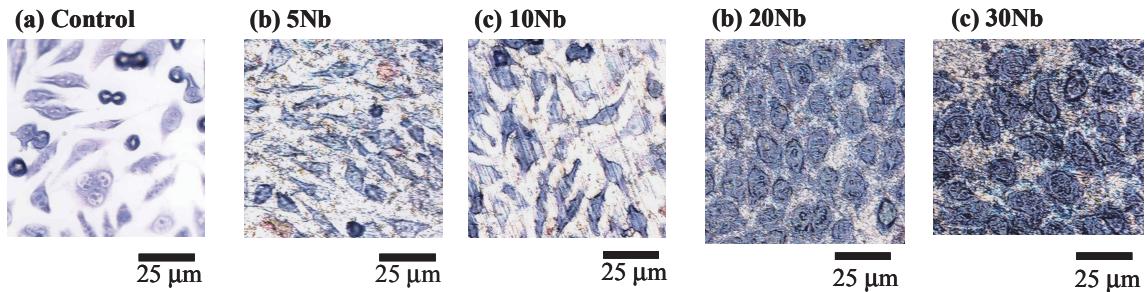
**細胞毒性** **Fig. 7**に各供試材における培養液浸漬時間に対する細胞数を示す。また、比較としてコントロールの同変化も同図に示す。各供試材の細胞数は、全体的にコントロールのそれと比較して増加傾向を示している。また、各供試材の細胞数は、Nb含有量が増加するに伴い増加し、特に長時間側においてその傾向は顕著となる。**Fig. 8**に各供試材およびコントロールにおける345.6 ks後のL-929細胞の光学顕微鏡写真をそれぞれ示す。各供試材の細胞の大きさおよびその形状は、コントロールのそれと類似しており、同傾向は、Nb含有量が増加するに伴い顕著となる。一般に、培養した細胞は、コントロールのそれで見られる形状を呈して



**Fig. 7 Number of cells on 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb along with control as a function of incubation time.**

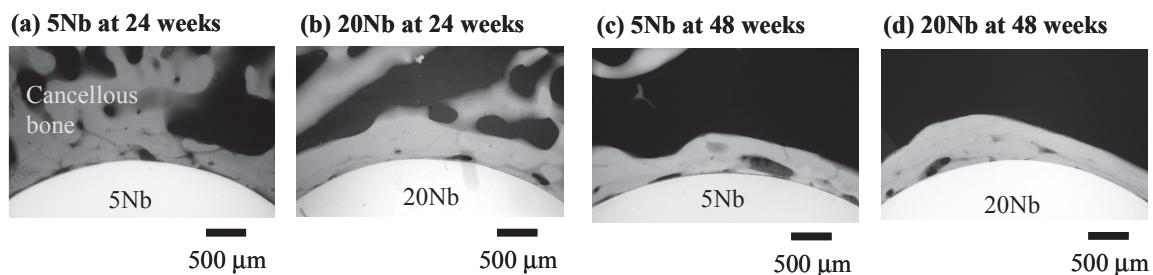
いるものほど良好な状態である。したがって、各供試材における細胞の生存状態は比較的良好であり、また、Nb 含有量が増加するに伴い、同状態は良好になると言える。

以上のことから、各供試材における細胞に対する毒性は低いと言える。



**Fig. 8 Optical micrographs of L-929 cells cultured on surfaces of 5Nb and 10Nb along with that of control.**

**骨融合性** Fig. 9 に術後 24 および 48 週間後の日本白色家兎の大脛骨外側顆部近傍における 5Nb および 20Nb の CMR 像を示す。5Nb では、術後 24 週は骨組織と試料との直接的な接触領域が僅かであるのがわかる。しかし、術後 48 週になると、術後 24 週の試料と比べ試料と骨組織との接触領域が非常に多くなることがわかる。20Nb では、埋入後 24 および 48 週のいずれの週においても、骨組織との接触領域に大きな差異は認められず、骨組織が試料の全集を取り巻いており、直接的な接触領域が最も多く、また比較的長く断続的に観察される。一般に材料の生体親和性は、移植された試料による刺激の有無、刺激の程度により、生体側に引き起こされる反応の相違によって、生体許容性、生体無害性および生体活性の 3 段階に評価される。生体許容性に属するものは、僅かに刺激性があるため、移植した試料の周囲に生体内から刺激性を隔離するため線維性被膜が形成され、骨組織との接触は生じない。生体無害性に属するものは、刺激性がないため、試料に対する骨組織の直接的な接触が生じる。生体活性に属するものは、骨組織との間に組織の分化を伴う積極的な相互作用を生ずるので、試料と骨組織との結合も生じる。この基準に従うと、5Nb および 20Nb は骨組織との接触が観察されたため、生体無害性であると判断される。また、今回の移植実験の結果、5Nb は、24 および 48 週のいずれの週においても試料と骨組織との直接的な接触が認められ、生体親和性は良好と判断できる。さらに、Nb 含有量の多い 20Nb は、いずれの週においても試料と骨組織との接触が最も多いことが認められ、生体親和性は 5Nb に比べ良好と判断できる。本実験では、20Nb および 5Nb の順に骨組織との接触が良好であると判断できることから、Zr-Nb 系合金では、Nb 含有量の増加に伴い、生体親和性は高くなると予想され、同量の制御により、骨との接触性を制御できると考えられる。



**Fig. 9 CMR of 5Nb and 20Nb at 24 and 48 weeks after implantation.**

以上のことから、ヤング率が最も低く、比較的良好な強度・延性バランスを示すとともに、細胞に対する毒性が低く、骨に対する融合性が高い 20Nb が、生体用金属材料として適当であることが示唆される。

### 【まとめ】

Nb 含有量を 5、10、20 および 30mass%に変化させた Zr-Nb 系合金のミクロ組織、機械的性質および生体適合性に及ぼす Nb 含有量の影響を調査・検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) XRD 解析および光学顕微鏡観察結果より、5Nb、10Nb および 20Nb の構成相は、いずれも  $\alpha'$  相、 $\omega$  相および  $\beta$  相であり、30Nb のそれはほぼ  $\beta$  単相と考えられる。
- 2) Zr-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は、Nb 含有量が 10mass%までの範囲では、同含有量が増加するに伴い、一様に増加する。しかし、Nb 含有量が 10mass%から 20mass%の範囲では、同含有量が増加するに伴い、Zr-Nb 系合金の硬さおよびヤング率は減少する。さらに Nb 含有量が 20mass%以上有する Zr-Nb 系合金では、同含有量が増加するに伴い、硬さおよびヤング率は緩やかに上昇する。
- 3) 5Nb における 0.2%耐力および引張強さの強度差は、10Nb、20Nb および 30Nb のそれらに比べ大きい。また、比較的多量の  $\omega$  相を有する 10Nb の 0.2%耐力（約 860 MPa）および引張強さ（約 870 MPa）は、5Nb、20Nb および 30Nb のそれらに比べ、著しく大きい。20 %以上の Nb 含有量では、0.2%耐力および引張強さが、同量の増加に伴い、固溶強化に伴う緩やかな上昇を示すと考えられる。伸びに着目すると、5Nb では約 14 %であるが、10Nb では約 1.1 %と著しく減少する。しかし、20Nb および 30Nb ではそれぞれ約 22 %および 25%と比較的大きな伸びを示す。
- 4) Nb 含有量の増加に伴い、Zr-Nb 系合金の細胞増殖数および骨接触性は向上する。このことから、本研究で用いた Zr-Nb 系合金は生体無害性材料と判断できる。

## 【大気酸化処理（AOP）を施した Zr-20Nb の表面層の同定および摩擦磨耗特性の変化】

本章では、前章にて比較的良好な強度・延性バランスおよび低いヤング率を示した 20Nb に大気酸化処理（AOP）を施し、その試験片表面に生成する酸化層、同層直下およびマトリックスのミクロ組織の変化、表面から試料内部における硬さ分布、生体適合性（骨融合性）および大気中および擬似生体内環境中における摩擦磨耗特性を調査・検討することを目的とする。

**AOP を施した 20Nb の表面層** Fig. 10 に 973K、1073K および 1173K で 21.6 ks 保持後空冷した AOP を施した 20Nb の試験片断面における光学顕微鏡写真を示す。973K、1073K および 1173K で AOP 処理した 20Nb（以後、処理温度を用いて AOP<sub>973K</sub>、AOP<sub>1073K</sub> および AOP<sub>1173K</sub> と呼称）のミクロ組織には、いずれも試験片表面にエッチングされていない酸化層と考えられる厚さ約 40 μm、130 μm および 240 μm の層（領域 B）がそれぞれ確認できる。同層には多数のクラックが存在し、そのクラックは AOP 温度が上昇するに伴い増加および成長する。また、同層直下近傍には、多数の針状相が観察され、O 富化層と考えられる層（領域 C）は、AOP 温度の増加に伴い拡大する。マトリックスと考えられる試験片内部（領域 D）の組織は、等軸相を呈しており、同相内部には粗大な針状相が存在する。

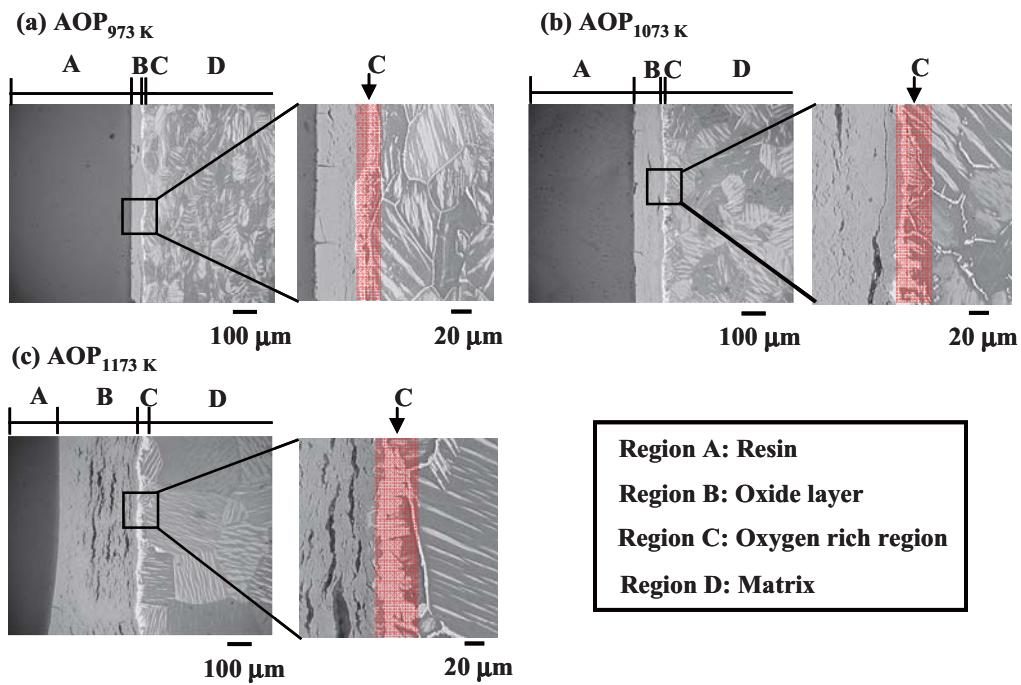
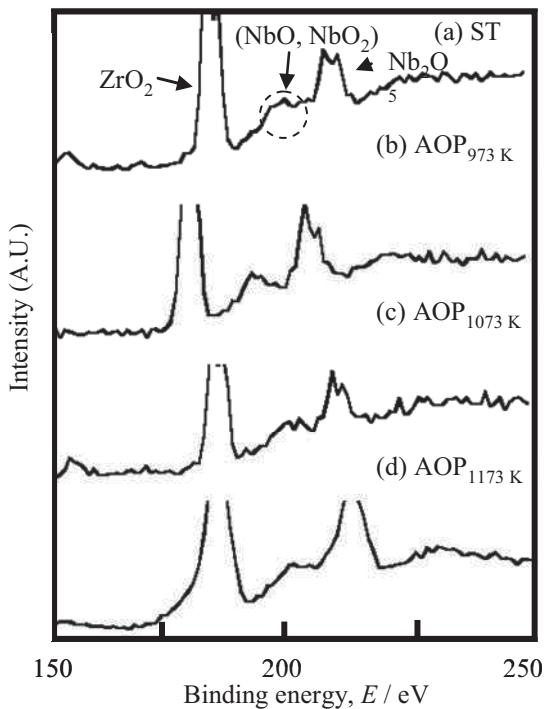


Fig. 10 Optical micrographs of cross-sections near specimen surfaces of 20Nb subjected to each AOP.

Fig. 11 に各 AOP を施した 20Nb および ST の試験片最表面の XPS プロファイルを示す。ST および種々の AOP を施した 20Nb 試験片最表面には、いずれの場合においても、主に ZrO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のピークが確認できる。また、同試験片最表面にて、NbO あるいは NbO<sub>2</sub> に類似する弱い回折ピークが存在しているが、明確な同定は困難である。したがって、ST および各 AOP を施した 20Nb 試験片最表面には、複数の酸化物の存在が示唆される。Fig. 12 に 1273 K における Zr-Nb-O<sub>3</sub> 元系平衡状態図<sup>35)</sup> を示す。同図からも、各 AOP を施した 20Nb 表面に生成し得る酸化相は、O 含有量に依存するが、ZrO<sub>2</sub>、NbO、NbO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であることが予想される。XPS の結果 (Fig. 11) からは、NbO および NbO<sub>2</sub> の分離は困難であったが、Fig. 12 を考慮に入れると、AOP による約 10 %以上の O 量で

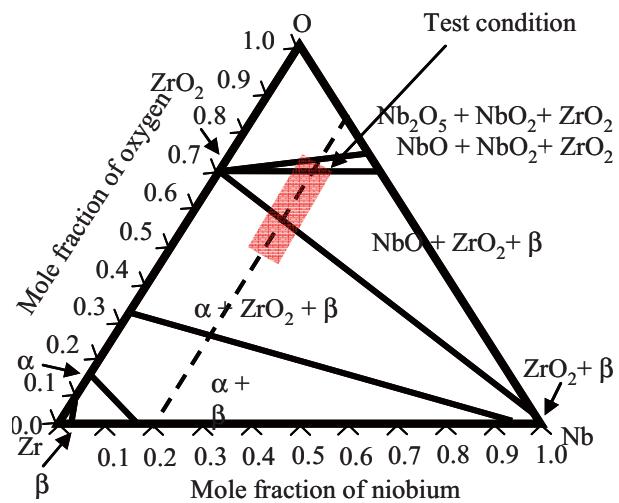


**Fig. 11 XPS profiles on surfaces of ST, AOP<sub>973</sub> K, AOP<sub>1073</sub> K, and AOP<sub>1173</sub> K.**

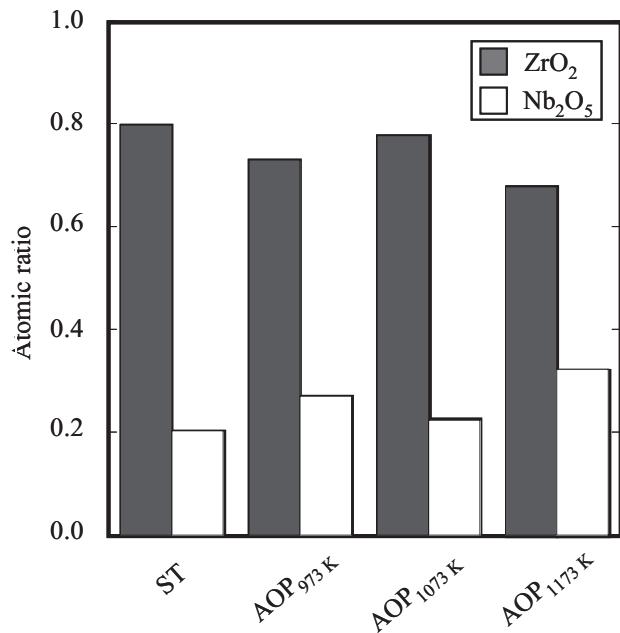
は、酸化数の異なる Nb 酸化物の生成が顕著化する。Fig. 13 に XPS 分析より算出した AOP<sub>973</sub> K、AOP<sub>1073</sub> K および AOP<sub>1173</sub> K の試験片最表面の構成相の原子比を示す。ここでは、同定が可能であった ZrO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみに着目して算出した。ST、AOP<sub>973</sub> K、AOP<sub>1073</sub> K および AOP<sub>1173</sub> K の試験片最表面の構成相の原子比は、いずれの場合においてもほぼ同等となっている。また、Fig. 14 に各 AOP を施した 20Nb の試験片表面の XRD プロファイルを示す。種々の AOP を施した 20Nb 試験片最表面には、いずれの場合においてもほぼ同様の傾向を示し、ZrO<sub>2</sub>、NbO、NbO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と考えられる回折ピークが多数確認できる。XPS 分析および XRD の結果より、各 AOP を施した 20Nb 試験片表面には、Fig. 3-2 の結果から厚さは異なると考えられるが、AOP 温度に依存せず同種の酸化層がほぼ同等の割合で生成すると考えられる。

表面から試験片内部における硬さ分布

Fig. 15 に各 AOP を施した 20Nb 試験片の表面から内部における硬さ分布を示す。また、比較として、溶体化処理した 20Nb (ST) の表面から内部における硬さの変化も同図中に示す。AOP<sub>973</sub> K、AOP<sub>1073</sub> K および AOP<sub>1173</sub> K の試



**Fig. 12 Calculated isothermal section of ternary phase diagram for Zr-Nb-O system at 1273 K.**



**Fig. 13 Atomic ratios obtained from XPS profiles of ST, AOP<sub>973</sub> K, AOP<sub>1073</sub> K, and AOP<sub>1173</sub> K.**

試験片最表面の硬さは、それぞれ約 930 HV、約 860 HV および約 890 HV を示し、いずれの試験片においても ST のそれ（約 200 HV）の約 4.5 倍である。試験片表面から内部にいくに伴い、AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> とともに硬さは急激に減少する。AOP<sub>973 K</sub> では、試験片表面から深さ 0.12 mm までは一様に硬さが減少し、それ以降では、試験片中心部まではほぼ一定の硬さを示す。AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> においても、試験片表面から深さ 0.06 mm および 0.16 mm のまでは一様に硬さが減少するが、それ以降では、硬さが再び上昇し、それぞれの酸化層直下近傍にて極大値（それぞれ約 680 HV および約 600 HV）を示す。これは、

厚い酸化層を有する AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> では、酸化層内に多数のクラックが存在したため、同領域では硬さが一旦減少するが、同領域を越えると緻密な酸化層および  $\alpha$ -case の生成により、硬さが再び上昇すると考えられる<sup>36)</sup>。一方、試験片中心部近傍（試験片表面から深さ約 1000  $\mu\text{m}$ ）の硬さは、それぞれ約 187 HV (AOP<sub>973 K</sub>)、約 189 HV (AOP<sub>1073 K</sub>) および約 214 HV (AOP<sub>1173 K</sub>) であり、AOP<sub>1173 K</sub> のみ、ST のそれ（約 187 HV）と比較して大きい。これは、973 K 以上の高温で AOP を施すことにより、Zr に対し  $\alpha$  相安定化元素である O が多量に拡散し、試験片中心部の  $\alpha$  相などの析出を促進させる要因と、O が試験片中心部まで拡散することによる固溶強化の両要因が考えられる。

**骨融合性** Fig. 16 に術後 13 週間後の日本白色家兎の大脳骨外側頸部近辺における AOP<sub>973 K</sub> および AOP<sub>1073 K</sub> の CMR 像を示す。AOP<sub>973 K</sub> および AOP<sub>1073 K</sub> では、いずれの試験片においても新生骨が試験片を取り巻くように形成され、試験片と骨組織が一部直接接觸しているのが観察できる。前章にて述べた基準を考慮すると、AOP<sub>973 K</sub> および AOP<sub>1073 K</sub> は生体無害性であると判断できる。しかし、AOP<sub>1073 K</sub> では、酸化層の脱落および酸化層内部もしくは酸化層およびマトリックス界面にクラックが多数存在することがわかる。前節にて述べたように、AOP<sub>1073 K</sub> の酸化層内には多数のクラックが存在するため、クラッ

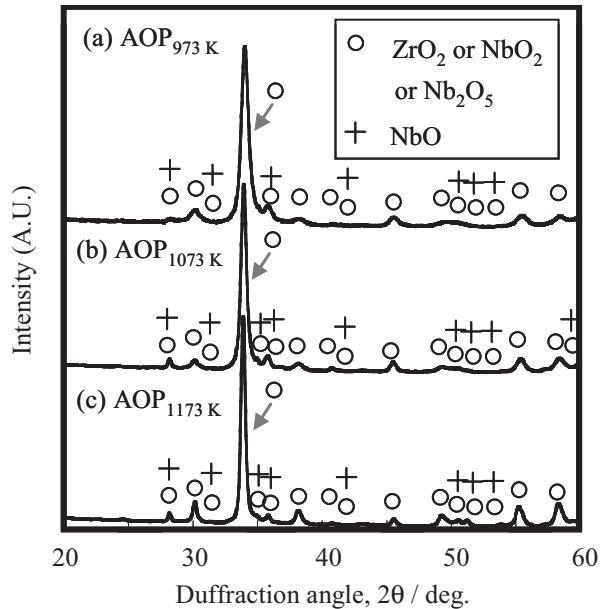


Fig. 14 XRD profiles on surface of AOP<sub>973 K</sub>, AOP<sub>1073 K</sub>, and AOP<sub>1173 K</sub>.

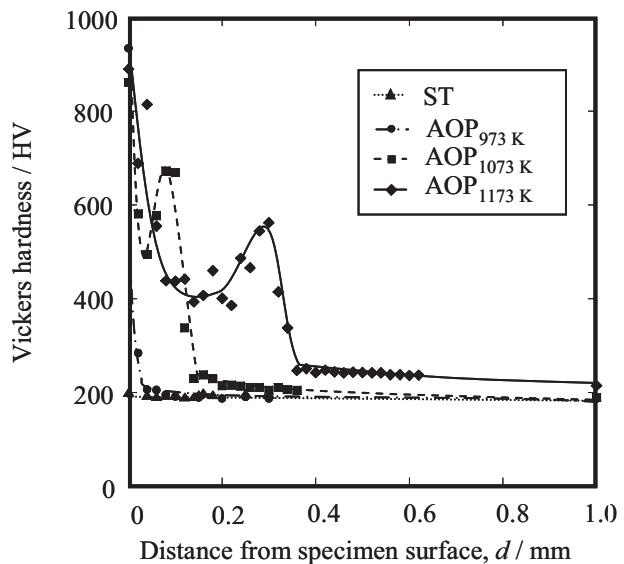


Fig. 15 Vickers hardness profiles on cross-section of 20Nb subjected to ST and each AOP as a function of distance from specimen surface.

クが合体および成長し、同クラック部より酸化層が容易に剥離すると考えられる。したがって、本研究で用いた 1073 K 以上で 21.6 ks 保持の AOP を適用した場合、上述したクラック領域に起因する酸化層の脱落の可能性が危惧される。また、実験方法にて述べたように、ST および各 AOP を施した 20Nb の細胞毒性は、表面性状を一定にすることが困難であったため行わなかった。しかし、各ミクロ組織観察から、それらの表面には同種の酸化層がほぼ同割合で生成していた。したがって、各 AOP を施した 20Nb の細胞毒性は、ST とほぼ同等であることが予想されるが、より明確化するためには、さらなる調査・検討が必要と考えられる。

以上のことから、ヤング率が最も低く、比較的良好な機械的性質および骨融合性を示す AOP<sub>973 K</sub> が生体用金属材料として適当であることが示唆される。

**摩耗量 ( $W_{loss}$ )** Fig. 17 に各 AOP を施した 20Nb および ST の大気中およびリンゲル液中における荷重 4.9 N での摩擦摩耗試験後の  $W_{loss}$  を示す。

AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> の大気中およびリンゲル液中での  $W_{loss}$  は、ST の大気中およびリンゲル液中でのそれに比べ、著しく小さい。これは、AOP によって、試験片表面に硬質な酸化層が生成されたためと考えられる。ST の場合、リンゲル液中の  $W_{loss}$  は、大気中のそれと比較して、約 3 倍程度増加する。一方、各 AOP を施した同合金の場合、リンゲル液中の  $W_{loss}$  は、大気中のそれと比較して約 25 %～測定限界値まで減少する。大気中およびリンゲル液中とともに、各 AOP を施した 20Nb では、AOP 温度が上昇するに伴い  $W_{loss}$  は若干増加する。

Fig. 18 に AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub>、AOP<sub>1173 K</sub> および ST のリンゲル液中での摩擦摩耗試験後における同液中の溶出元素量を示す。ST では、同合金の構成元素である Zr、および Nb ならびに相手材であるアルミニウムの構成元素である Al の溶出を明瞭に確認することができる。この場合、Zr、Nb および Al の溶出量はそれぞれ 3.7 ppm、0.96 ppm および 0.78 ppm である。一方、AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> の元素溶出量は、いずれも 0.2 ppm 以

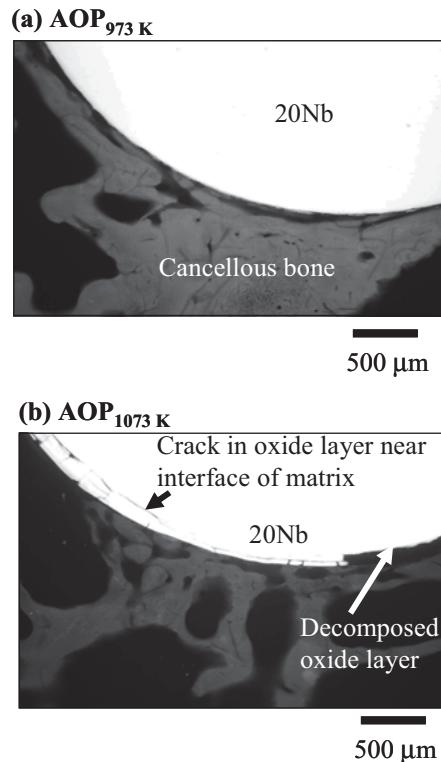


Fig. 16 CMR of AOP<sub>973 K</sub> and AOP<sub>1073 K</sub> at 13 weeks after implantation.

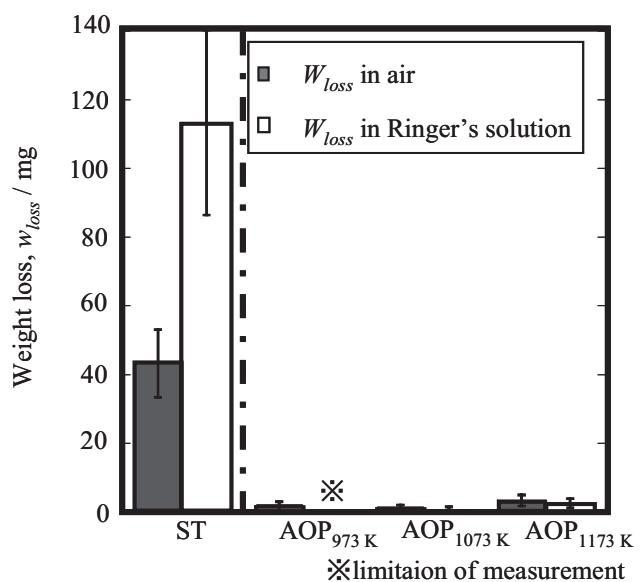


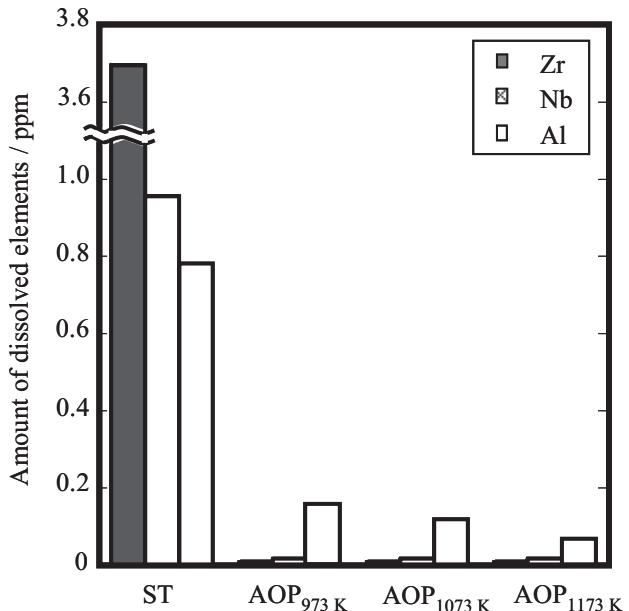
Fig. 17 Changes in weight losses ( $W_{loss}$ ) of 20Nb subjected to ST and each AOP obtained from friction wear tests in air and in Ringer's solution.

下と ST のそれと比較して著しく減少している。したがって、20Nb に AOP を施すことにより、摩擦摩耗によるリングル液中への元素溶出量を著しく抑制することが可能と言える。

### 【まとめ】

各 AOP を施した 20Nb 試験片表面に生成する酸化層、同層直下およびマトリックスのミクロ組織の変化（構成相および表面からの元素濃度分布）ならびにその機械的性質の変化を調査・検討した結果、以下の結果を得た。

- 1) AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> では、いずれも試験片表面にそれぞれ厚さ約 40 μm、130 μm および 240 μm の酸化層が生成する。同層内部には多数のクラックが観察され、そのクラックは AOP 温度が上昇するに伴い増加および成長する。また、同層直下近傍には、多数の針状相が観察され、その領域は、AOP 温度の増加に伴い拡大する。試験片表面から約 40 μm、130 μm および 240 μm 以降におけるミクロ組織は等軸相（β相）を呈しており、同相内部には粗大な針状相（α相）が存在する。酸化層および O 富化層の厚さおよび等軸相の平均結晶粒径は、AOP 温度が上昇するに伴い大きくなる。
- 2) AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> 試験片最表面付近には、同種の酸化物（ZrO<sub>2</sub>、NbO、NbO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）がほぼ同等の割合で存在すると考えられる。
- 3) AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> の試験片最表面の硬さは、それぞれ約 930 HV、約 860 HV および約 890 HV を示し、いずれの試験片においても ST のそれ（約 200 HV）の約 4.5 倍である。試験片表面から内部にいくに伴い、AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> ともに硬さは急激に減少する。AOP<sub>973 K</sub> では、試験片表面から深さ 0.12 mm までは一様に硬さが減少し、それ以降では、ほぼ一定硬さを示す。AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> においても、試験片表面から深さ 0.06 mm および 0.16 mm のまでは一様に硬さが減少するが、それ以降では、硬さが再び上昇し、それぞれの酸化膜直下近傍にて極大値（それぞれ約 680 HV および約 600 HV）を示す。
- 4) AOP<sub>973 K</sub> および AOP<sub>1073 K</sub> の骨接触性は良好である。しかし、AOP<sub>1073 K</sub> では酸化層内部のクラックに起因した酸化層の脱落が危惧される。
- 5) 荷重 4.9 N における摩擦摩耗試験では、各 AOP を施した 20Nb の  $W_{loss}$  は、ST のそれと比較して約 1/40～1/130 以下と著しく減少する。



**Fig. 18 Amount of dissolved elements released from 20Nb subjected to ST and each AOP and alumina ball obtained from friction wear tests in Ringer's solution.**

- 6) 荷重 4.9 N における摩擦摩耗試験後の AOP<sub>973 K</sub>、AOP<sub>1073 K</sub> および AOP<sub>1173 K</sub> のリンゲル液中への溶出元素量は、全ての元素で ST のそれと比較して著しく減少する。

### 【総括】

以上の研究成果より、溶体化処理状態における Zr-20Nb 合金が生体用金属材料として、比較的低いヤング率および良好な強度・延性バランスを有することが示された。また、同合金に対し AOP は、大気中および擬似生体内環境中における耐摩耗性向上に有効な手法であることも示された。この場合、Zr-20Nb 合金の耐摩耗性が著しく向上した要因として、試験片表面に硬化層である酸化物 (ZrO<sub>2</sub>、NbO、NbO<sub>2</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 層が生成したことで凝着摩耗の一種であるマイルド摩耗へ遷移することで、凝着物の剥離の抑制および相手材であるアルミナボールへの移着の低減ならびに摩耗粉の微細化などが挙げられる。今後、加工および加工熱処理を施した Zr-20Nb 合金および AOP を施した同合金のミクロ組織、機械的性質の最適化および力学的特性、特に、疲労特性の調査・検討が必要であると考えられる。また、AOP と類似した手法であるガス窒化処理を施した Zr-20Nb 合金の機械的性質、表面改質層、耐摩耗性および上記特性が興味深い研究課題であると考えられる。

### 【参考文献】

- 1) 門間改三：鉄鋼材料学，実教出版株式会社，(1981)，431-448.
- 2) 武田昭二，垣内英也，土井英暉，中村正明：非貴金属系合金を構成する純金属の細胞毒性について，歯科材料・器械，8 (1989)，648-652.
- 3) 塙隆夫：生体用金属材料開発・評価の現状と将来戦略，までりあ，43 (2004)，176-181.
- 4) 塙隆夫：金属系生体材料，工業材料，50 (2002)，26-29.
- 5) 成島尚之：生体材料としてのチタンおよびチタン合金，軽金属，55 (2005)，561-565.
- 6) J. E. Lemon: Perspectives on Biomaterials, O. C. C. Lin and E. Y. S. Cao eds., Elsevier, New York, NY, (1986), 1.
- 7) I. Yasuda: Experimental and Clinical Studies, Fuji Printing Co. LTD. Sapporo, (1984).
- 8) 日本機械学会編：ジルコニウム合金 ハンドブック.
- 9) 三浦実，小川和博：ジルコニウム及びジルコニウム合金，溶接学会誌，57 (1988)，107.
- 10) 石原一彦，畠中研一，山岡哲二，大矢裕一：バイオマテリアルサイエンス、東京化学同人株式会社、(2003)、38.
- 11) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: Design and mechanical properties of new beta type titanium alloys for implants materials, Mater. Sci. Eng. A243 (1998) 244 - 249.
- 12) ASTM F 2384-05, Annual Book of ASTM Standards (2008), Sec.13. Vol.13.01.
- 13) 渋谷秀雄，森永正彦，菊池圭一：ジルコニウム合金の電子構造に及ぼす合金元素の影響，日本原子力学会誌，40 (1998), 70-79.
- 14) 大野隆，鈴木敏之：チタン材料のガス窒化による表面改質，材料試験技術，45 (2000) , 25-30.
- 15) 塙隆夫：表面と表面改質，金属系バイオマテリアルの基礎と応用，アイピーシー (2000) , 312-323.
- 16) 中山武典，加藤淳，漆原亘，寺田好則：チタンの耐摩耗性改善表面処理技術，金属，

- 66 (1996), 986-989.
- 17) 中村誠一郎, 新家光雄, 福永啓一, 黒田大介, 鈴木昭弘, 福井壽男 : 表面処理を施した生体用  $\beta$  型チタン合金の疑似生体環境における摩擦磨耗特性, 材料とプロセス, **13** (2000), 657.
  - 18) 平塚健一 : 摩擦と磨耗, トライボロジー入門講座教材, **30** (1999), 47-66.
  - 19) 黒田大介, 新家光雄, 福井壽男, 森永雅彦, 鈴木昭弘, 長谷川二郎 : 鉄と鋼, 86 (2000), 32-39.
  - 20) 赤堀俊和, 新家光雄, 前川智哉, 福井嘉男, 鈴木昭弘 : 新生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金のミクロ組織と疲労特性, 日本金属学会誌, **66**, (2002), 715-722.
  - 21) K.N. Choo, Y.H. Kang, S.I. Pyun, V.F. Urbanic: Effect of composition and heat treatment on the microstructure and corrosion behavior of Zr-Nb alloys. J. Nuc. Mat 209 (1994) 226-235.
  - 22) M. Ikeda, T. Miyazaki, S. Doi, M. Ogawa: Phase constitution and heat treatment behavior of Zr-Nb alloys, Mat. Sci. Forum, **561-565** (2007), 1435-1440.
  - 23) W. Lin, H. Spalt, B.W. Batterman: Study of the  $\omega$  phase in Zr-Nb alloys by Mossbauer and x-ray diffuse scattering, Phy. Rev. B, **13**(1976), 5158-5170.
  - 24) S.L. Sass: The structure and decomposition of Zr and Ti B.C.C. solid solutions, J. Less-common Metals,**28** (1972), 157-173.
  - 25) J.C. Bolcich, H.A. Peretti, M. Ahlers: Omega and martensitic transformation in Zr-10Nb and Zr-10Nb-1Al, J.Nuc. Mat. **95** (1980), 311-313.
  - 26) G.K. Dey, S. Banerjee: Decomposition of the  $\beta$ -phase in Zr-20%Nb, J. Nuc. Mat. **125** (1984), 219-227.
  - 27) 早稲田嘉男, 松原英一郎, 篠田弘造 : 演習 X 線構造解析の基礎, 内田老鶴圃, (2008), 138-139.
  - 28) 河北直宏, 新家光雄, 赤堀俊和, 仲井正昭, 戸田裕之 : 生体用 Ti-Nb-Ta-Zr 系合金の弾性変形挙動, 修士論文.
  - 29) S. Hanada, M. Ozeki, O. Izumi:  
Deformation characteristics in  $\beta$  phase Ti-Nb alloys, Metall. Trans. A **16A** (1985), 789-795.
  - 30) Y.W. Choi, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki: Interfacial defects in Ti-Nb shape memory alloys, Acta Materia **56** (2008), 3088-3097.
  - 31) 古原忠, 牧正志 : Ti および Ti 合金の相変態, 金属, Vol.66, (1996), No.4.
  - 32) T. Okazaki, H. Matsumoto, S. Watanabe, S. Hanada: Beta To alloys with Low Young's Modulus, Mat. Trans. **45** (2004), 2776-2779.
  - 33) W.M. Rumball: Short communication, J. Less-Common Met. **38** (1974), 233-237.
  - 34) 松本洋明, 小平和生, 千葉晶彦 :  $\alpha'$ プロセッシング法で塑性加工した  $\alpha'$ マルテンサイト型チタン合金の組織と機械的特性, 日本金属学会誌, 12 (2008), 989-996.
  - 35) R.J.Perez, A.R.Massih: Thermodynamic evaluation of the Nb-O-Zr system, J.Nucl.Mat., **360** (2007), 242-254.
  - 36) S.Y.Sung, Y.J.Kim : Influence of Al contents on alpha-case formation of Ti-xAl alloys, Journal of Alloys and Compounds, **415** (2006), 93-98.

## 【発表論文】

- 1) 赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、堤晴美、“生体用ジルコニウム・ニオブ系合金の力学的生体親和性”、日本金属学会秋期大会、2008年9月。
- 2) 赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、堤晴美、“生体用 Ti 系および Zr 系合金の高力学機能化”、東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ「若手バイオマテリアル研究者の研究・開発動向」、2008年9月。
- 3) 赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、堤晴美、“生体用 Ti 系および Zr 系合金のミクロ組織と力学的特性”、バイオエンジニアリング講演会、2009年1月
- 4) 近藤祐介、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤晴美 “生体用 Zr-Nb 系合金の機械的性質と酸化挙動”、日本金属学会春期大会、2009年3月。
- 5) 近藤祐介、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤晴美、福井壽男 “表面改質処理を施した Zr-20Nb 合金の摩擦摩耗特性”、東北大学金属材料研究所講演会春期大会、2009年5月。
- 6) 近藤祐介、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤晴美、福井壽男 “大気酸化処理を施した生体用 Zr-Nb 合金の摩擦摩耗特性”、日本金属学会秋期大会、2009年9月。
- 7) 近藤祐介、新家光雄、赤堀俊和、仲井正昭、堤晴美、福井壽男、大津直史 “表面改質処理を施した Zr-20Nb 合金の摩擦摩耗特性”、東北大学金属材料研究所講演会秋期大会、2009年11月。
- 8) 赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、堤晴美、近藤祐介、戸高義一 “各種プロセスによる (Ti, Zr) 系金属バイオマテリアルの高力学機能化”、日本金属学会秋期大会、2010年3月。
- 9) T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai, H. Harumi, T. Hattori and H. Fukui, “Mechanical Performance of Newly Developed Titanium and Zirconium System Alloys for Biomedical Applications”, Materials Science Forum, 638-642(2010), pp. 495-500.

## Bone-contactability Control and Development of Bone-compatible Base-biomaterials

Department of Biomaterials Science  
T. Akahori, M. Niinomi, M. Nakai and H. Tsutsumi

### Abstract

Recently, metallic biomaterials such as Ti alloys have been used for artificial hip joints. The artificial hip joints are composed of a cup, head, and stem. The cup and head require high frictional wear characteristics, while stem requires excellent mechanical properties. Then, the materials with both high frictional wear characteristics and excellent mechanical properties are preferred as next generated metallic biomaterial. Recently, Zr-Nb alloys have been getting much attention for biomedical applications because of high biocompatibility, high corrosion resistance, low Young's modulus and high hardness of oxide ( $ZrO_2$ ). However, there are only few studies of frictional wear resistance of Zr-Nb alloys for biomaterial applications.

In this study, the microstructures, mechanical properties, and biocompatibilities of as-solutionized Zr-Nb alloys with different Nb contents were investigated. Furthermore, in addition these properties, the frictional wear characteristics of Zr-Nb alloys subjected to solution treatment and air-oxidizing process (AOP) were investigated. The following results were obtained.

Zr-5mass%Nb, Zr-10mass%Nb, and Zr-20mass%Nb alloys subjected to solution treatment (ST) are consisted of  $\alpha'$ ,  $\omega$ , and  $\beta$  phases while Zr-30mass%Nb alloy subjected to ST has single  $\beta$  phase. Young's modulus of Zr-20mass%Nb alloy is the lowest value of 63 GPa in the others. Elongation of Zr-20mass%Nb and Zr-30mass%Nb alloys subjected to ST is relatively high value of 22% and 24%, respectively. Cell proliferation and bone-bonding characteristics of Zr-Nb alloys are improved with increasing Nb content. Therefore, it is considered that Zr-Nb alloys have relatively high biocompatibility and belong to non-toxic metallic biomaterial. The same kinds of oxides with almost the same atomic ratios are formed on the surface of Zr-20mass%Nb alloy subjected to ST and each AOP. Vickers hardness of the specimen surface of Zr-20mass%Nb alloy subjected to each AOP are around 4.5 times larger than that of Zr-20mass%Nb alloy subjected to ST. Young's modulus of Zr-20mass%Nb alloy subjected to each AOP increases with increasing AOP up to 1073 K. 0.2% proof stress, tensile strength, and elongation of Zr-20mass%Nb alloy subjected to each AOP decrease proportionally with increasing AOP temperature. Bone-compatibility of Zr-20mass%Nb alloy subjected to each AOP is relatively excellent. Frictional wear loss of Zr-20mass%Nb alloy subjected to each AOP decreases drastically as compared to that of Zr-20mass%Nb alloy subjected to ST.