高延性・高強度を有する侵入型元素添加生体用コバルトクロムモリブデン合金の開発

東医歯大・生材研　野　村　直　之　　岩大・院　黒　須　信　吾,　佐　藤　嘉,　森　真　奈　美, 玉　山　友　紀　子
東北大・金研　千　葉　晶　彦

1.　はじめに

Co-Cr-Mo 合金は、耐食性、耐摩耗性、機械的特性に優れることから主に生体材料に使用される。Co-Cr-Mo 合金中の Cr および Mo は合金の耐食性を向上させることができるが、加工性に劣る hcp 構造を安定させる。そのため、本合金の加工性向上を目的として、Co-Cr-Mo 合金中に Ni を添加する手法がとられてきた。ところが体内での Ni イオンの溶出は発癌を誘発するものとして懸念される。そこで、Ni に変わる fcc 安定化元素として生体に毒性のない窒素に着目した。本研究では、窒素を添加した Co-29Cr-6Mo 合金の組織観察を行うことを目的とする。

2.　研究経過

2-1. 試料作製

各種金属原料および Cr_2N 粉末を公称組成が Co-29Cr-6Mo-xN(wt%) となるように秤量した。窒素添加量は Ar 雰囲気中では x=0-3.0、窒素雰囲気中では x=1.0 とした。これらの金属原料をアルミナ坩堝に充填後、高周波にて溶解し、水冷式銅製鋳型を用いて鋳造した。

2-2. 組織解析

作製した鋳造材を放電加工機にて切り出し、エメリー紙を用い 1000 番まで平行研磨した。その後、硫酸メタノール溶液を用いて電解研磨を施し、光学顕微鏡にて観察した。構成相の同定にはX線回折測定(XRD)を用いた。透過型電子顕微鏡(TEM)観察には、φ3 mm の薄片を厚さ 100 μm まで平行研磨し、硫酸メタノール溶液を用いてツインジェット研磨を行った試料を用いた。

3.　研究成果

3-1. 窒素添加量と窒素含有量の関係

作成した鋳造材の窒素量を分析した結果、窒素添加量と実際の窒素含有量は大きく異なる。また、Ar 雰囲気中より、窒素雰囲気中で作製することで、多くの窒素を含有させることが可能となった。

3-2. 組織観察

光学顕微鏡による組織観察の結果、窒素添加量にかかわらず、すべての鋳造材で粗大なデンドライト組織が観察される。

XRD により構成相の同定を行ったところ、無添加材ではほぼε相(hcp)を示すが、窒素添加量が増加するに従い、γ相(fcc)の割合が増加する。

また、極点図測定により鋳造材の配向を調査したところ、棒状試料の長手方向に対して (001)面が配向していることがわかる。他の鋳造材に対しても同様の傾向があった。

透過型電子顕微鏡観察の結果、窒素無添加材ではマルテンサイトや積層欠陥が観察された。一方、窒素を添加した 0.15N では、マルテンサイトは観察されない。積層欠陥は面積の狭いものが多いことから、窒素が積層欠陥エネルギーを上昇させていることが分かる(Fig. 3)

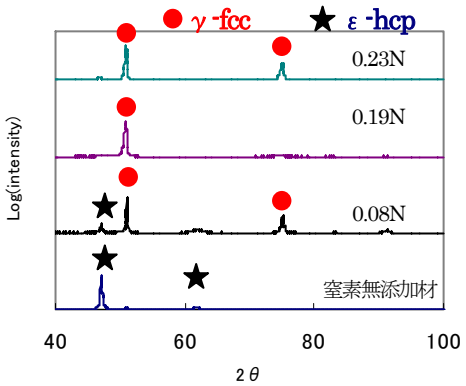

Fig. 1 窒素添加材の XRD プロファイル

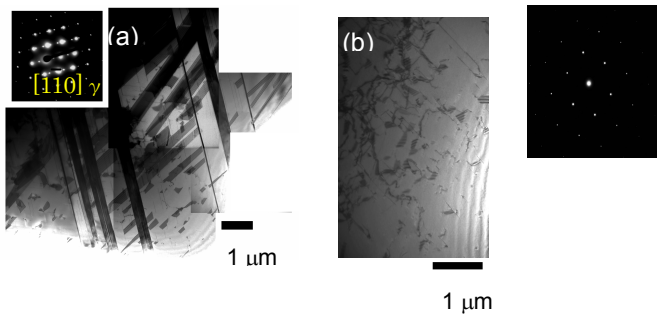

Fig. 2 TEM 像および電子線回折像
(a) 窒素無添加材, (b) 0.15N

4.　ま と め

Co-29Cr-6Mo 合金の組織に及ぼす窒素添加の影響について調査した結果、凝固組織の形態に大きな変化は無く、鋳造材の長手方向に対して (001) 面の配向がある。構成相に関しては、窒素量が増加するにつれて、γ相が安定化される。窒素量が増加するにつれて、εマルテンサイトおよび積層欠陥の形成が抑制される傾向がある。

医療用ポリマーを充填した多孔質チタンの力学特性

東北大・金研　仲井正昭、新家光雄、赤堀俊和
東京医歯大・生材研　塙隆夫、豊橋技科大・工　伊津野真一

１．　はじめに

整形外科領域では、生体用金属材料の進歩により骨折・骨再建等の手術後の早期離床あるいは早期社会復帰が可能になったとされているが、一方で、生体用金属材料の使用時には、骨に比べて高いヤング率に起因すると考えられる応力遮蔽による骨の脆弱化が深刻な問題となっている。

金属材料の低ヤング率化に極めて有効な手段のひとつとして、多孔質化が挙げられる。しかし、多孔質化には、機械的強度の低下を招くという問題点も存在する。この強度低下を抑制するためには、多孔質体空隙部への他材料の充填が有効と考えられる。このとき、充填物として低ヤング率の生体機能性物質を用いれば、多孔質化によりもたらされる低ヤング率を維持しつつ強度低下が抑制されると同時に、金属材料には本来備わっていない生体機能性が付与されることとなる。そこで、本研究では、医療用ポリマーのひとつであるポリメタクリル酸メチル（PMMA）を多孔質純チタン（pTi）に充填することにより pTi/PMMA 複合体を作製し、その力学特性について調査・検討を行った。

２．　研究経過

ガスアトマイズ法により作製した真球状の純チタン粉末を種々の温度にて真空焼結し、気孔率が異なる 6 種類の pTi（pTi45-22、pTi45-35、pTi150-38、pTi150-45、pTi250-45 および pTi250-50）を作製した。これらの pTi の名称は純チタン粉末の最大粒直径および pTi の気孔率と対応しており、例えば、pTi45-22 は最大粒直径 45 μm の純チタン粉末を用いて作製した気孔率 22%の pTi を示している。pTi から、ウォータージェット加工により、平板引張試験片（pTi 引張試験片）を切り出した。重合開始剤（アゾビスイソブチロニトリル）を適量加えたメタクリル酸メチルモノマー（MMA）溶液を試験管に注ぎ、そこに pTi 引張試験片を浸漬させた。真空デシケータ内で pTi 空隙部の気泡を取り除いた後、313 K の恒温槽中に試験管を設置し、MMA 溶液を重合させた。重合後、pTi 引張試験片を含む PMMA を試験管から取り出し、機械加工により余分な PMMA を取り除いて、平板引張試験片（pTi/PMMA 引張試験片）を作製した。pTi 引張試験片および pTi/PMMA 引張試験片について引張試験を行い、引張強さを求めた。

３．　研究成果

Fig. 1 に pTi 引張試験片および pTi/PMMA 引張試験片の引張強さと気孔率の関係を示す。参考として、図中に骨の引張強さ範囲（60−150 MPa）およびこれまでの研究で得られている PMMA の引張強さ（約 50 MPa）も併記してある。pTi 引張試験片および pTi/PMMA 引張試験片の引張強さは、気孔率の増大とともに低下している。骨の引張強さと比較すると、pTi 引張試験片の引張強さは、気孔率が約 30−40%のところで骨の引張強さと同程度になることがわかる。pTi 引張試験片の引張強さに及ぼす PMMA 充填の影響については、pTi150-45、pTi250-45 および pTi250-50 において顕著に認められ、PMMA 充填により引張強さが上昇している。このような PMMA 充填による pTi 引張試験片の引張強さの上昇は、PMMA の引張強さを基準として、pTi 引張試験片の引張強さが PMMA の引張強さよりも低い場合に顕著に認められる。

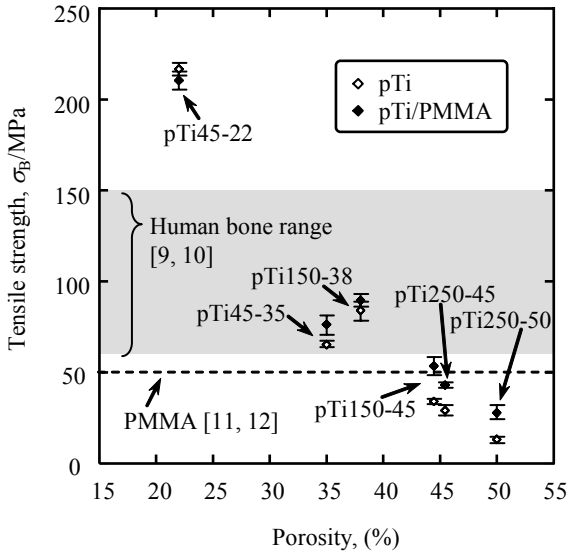

Fig. 1 Tensile strength of pTi and pTi/PMMA as a function of porosity.

４．　ま と め

真球状純チタン粉末を焼結した多孔質純チタン（pTi）の空隙部に医療用ポリマーのひとつであるポリメタクリル酸メチル（PMMA）を充填し、その引張強さに及ぼす影響を調査した。その結果、PMMA 充填による pTi の引張強さの上昇は、気孔率の増大とともに大きくなり、気孔率 40%以上で顕著に認められた。

５．　発表論文

“Development of Fabrication Process of Porous Titanium and Polymethylmethacrylate (PMMA) Composite Biomaterial ”, M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, H. Toda, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi, Proc. the 11th World Conference on Titanium (Ti-2007), (2007) 1497−1500.

高生体融合性人工関節用Ｚｒ系合金基盤材料の創出

東北大・金研　赤堀俊和、新家光雄、仲井正昭、
愛知学院大・歯学部　福井壽男、名城大・理工学部　服部友一

１．　はじめに

現在、硬組織代替インプラントでは、鉄（Fe）、コバルト（Co）およびチタン（Ti）を主成分とする金属製バイオマテリアルの応用が主流となっている。また、現在使用されている金属製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ものである。近年、上記材料により構成される硬組織（骨）代替インプラントを体内に埋入した場合、繰り返し負荷等による破断および骨と金属製バイオマテリアルとの弾性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ており、最悪の場合、再手術を余儀なくされる。したがって、金属製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求められている。このような背景から、金属製バイオマテリアルの中でも Ti および Ti 合金が最も注目されているが、同材料であっても生体活性を示さないことが報告されている。そこで、本研究では、Ti より優れた生体親和性を示すと共に、弾性率が Ti より 15 GPa 程度低いジルコニウム（Zr）に着目し、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）の創出を目的とした。

２．　研究経過

硬組織代替器具（例えば人工股関節）には、高力学的特性および生体親和性が必要であることから、主構成元素に Ti よりも良好な生体親和性を示す Zr を選択し、図 1 に示すように d 電子合金設計法により添加元素量を種々調整し、相安定性を変化させた Zr-Nb 系および Zr-Nb-(Ta, Ti, Mo)系合金を非消耗式アーク炉にて作製した。本年度は、供試材として Zr-XNb 合金（X: 5 - 30mass%）のみを用いた。各 Zr-XNb 合金につき、1000 K で 24 h 保持後水冷の均質化処理を行った。ミクロ組織の評価には、走査型電子顕微鏡（SEM）および X 線回折（XRD）装置を用いた。引張試験は、容量 98 kN のインストロン型試験機により、クロスヘッド速度 8.33 x 10^{-6} m/s で、室温（295 K）の大気中にて行った。疲労試験は、容量 50 kN の電気油圧式疲労試験機により、周波数 10 Hz および応力比 0.1 で室温（295 K）の大気中にて行った。細胞毒性試験は，マウス結合組織由来の L929 細胞を用い、2 日および 4 日培養後における細胞生存率を MTT 法（吸光度を用い細胞数測定）によって評価した。

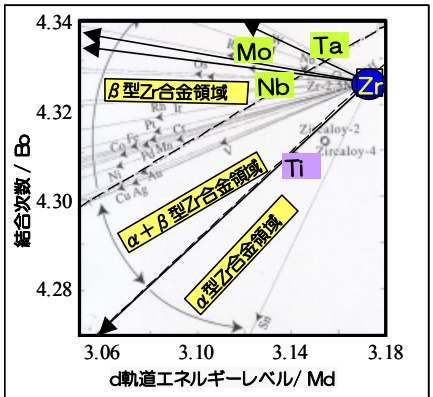

図１　α，α＋β型，β型Zr合金領域マップ中のＺｒに対する元素ベクトルと相安定寄与度

３．　研究成果

Nb 含有量が最も低い Zr-5mass%Nb 合金ではα＋β相の混合組織を呈していたが、同含有量が 10 mass%以上の場合ではβ単相組織を呈していた。Nb 含有量の増加に伴い、Zr-XNb 合金の引張強さは線形的に増加したが、伸びは逆に低下する傾向を示した。この中で、Zr-20mass%Nb 合金は、それぞれ約 480 MPa および約 16%の引張強さおよび伸びを示し、他の Zr-XNb 合金と比較して良好な強度・延性バランスを示していた。同合金のヤング率は、他の Zr-XNb 合金と比較して最も低い値（約 55 GPa）を示していた。また、その疲労限は、約 400 MPa であった。この場合、既存の生体用チタン合金の引張強さおよび疲労限と比較してやや低い値であったが、溶体化時効処理などの熱処理による析出強化や他のβ安定化元素の添加による固溶強化等により、強度を改善することが可能であると考えられる。細胞毒性に関しては、全ての Zr-XNb 合金において、4 日培養後の細胞数が 2 倍以上に増殖しており、Nb 含有量の変化に対する細胞毒性の有意な差は認められなかった。

４．　ま と め

Zr-XNb 合金において、Nb 含有量を変化させることにより、比較的良好な力学的特性および高生体親和性を有する合金設計が可能であり、また、その後の熱処理あるいは他のβ安定化元素の添加によるさらなる高力学特性化の可能性が見出された。

５．　発表（投稿）論文

近日中に投稿予定