

MAO 処理による TNTZ 合金の硬組織適合性の向上

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・堤 祐介

東京医科歯科大学・医歯学総合研究科・近藤亮太、蘇亜拉図
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・土居 壽、塙 隆夫
東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、堤 晴美、新家光雄

1. はじめに

骨折部内固定材や人工関節、歯科インプラントには Ti や Ti 合金が主に用いられている。Ti は、疑似体液中に浸漬すると自発的にその表面にリン酸カルシウムを形成する。このリン酸カルシウムの形成が、骨との早期な結合、すなわち優れた硬組織適合性の要因であることが知られている。近年では、材料と骨とのヤング率の乖離による荷重遮断から引き起こされる骨吸収の問題に対し、低ヤング率合金の開発が要求されている。低毒性元素である Ti、Nb、Ta および Zr から構成される特異な組成合金（以下 TNTZ 合金）は、これまでに提案されてきた金属系バイオマテリアルのうち、非常に低いヤング率を示し、実用化が大きく期待される。一方、この合金は、上述のリン酸カルシウム形成能が低いため、骨と早期に癒合することが要求される部位への応用に対しては、表面の改質が必須であるといえる。そこで、本研究では、Zr へのリン酸カルシウム形成能の付与に対して非常に優れた結果を示した表面処理法である、マイクロアーク陽極酸化（Micro-Arc Oxidation, MAO）処理を TNTZ 合金に適用することで、この問題を克服し、合金の硬組織適合性を改善することを目的とする。

2. 研究経過

試料に用いた TNTZ 合金は、東北大学金属材料研究所において作製された。本研究では、レビテーション溶解および熱間鍛造で成形した後、熱処理を施したものを用いた。この合金表面を #800 まで湿式研磨し、アセトンおよびエタノールで超音波洗浄を行った。MAO 処理ではディスク状の試験片を PTFE 製の電極ホルダーに固定し、作用極とした。対極には作用極と比較して十分な面積をもつステンレス板を用い、高電圧型直流電源にそれぞれ接続した。処理溶液にはグリセリン酸カルシウムと酢酸マグネシウムの混合溶液を用い、電流密度 188 Am^{-2} の定電流条件で陽極酸化を 8 min 行った。また、MAO 処理後の一部の試料に対し、5 M の NaOH もしくは H_2SO_4 水溶液に 80°C 、24 h の条件で浸漬し、化学処理とした。これらの表面処理を行った試料に対し、疑似体液である Hanks 溶液に 7 d 浸漬し、合金表面のリン酸カルシウム形成の挙動を SEM 観察および XRF 分析により評価した。また、XRD 測定を行い処理前後および Hanks 溶液浸漬後の表面の解析を行った。

3. 研究成果

MAO 処理では、通電中電位が上昇し、約 300 V 以上で微小なアークの発生が観察された。このため、TNTZ 合金は、他のバルブメタルと同様、MAO 処理が可能であることが示された。MAO 処理後および Hanks 溶液浸漬後の試料表面の SEM 像を図 1 に示す。MAO 処理後の試料表面は白色の酸化皮膜で覆われており、この酸化皮膜は SEM 観察から多孔質構造をもつことがわかった。7 d の Hanks 溶液浸漬後の表面は、未処理材と比較して非常に厚いリン酸カルシウムの層で覆われており、本研究における MAO 処理が TNTZ 合金の硬組織適合性の向上に有効であることが示された。

4. ま と め

TNTZ 合金への MAO 処理により形成された酸化皮膜層は、疑似体液である Hanks 溶液に対して非常に活性であり、大量のリン酸カルシウムが形成することが確認された。したがって、本処理により TNTZ 合金の硬組織適合性を大幅に改善することが可能であることが示された。

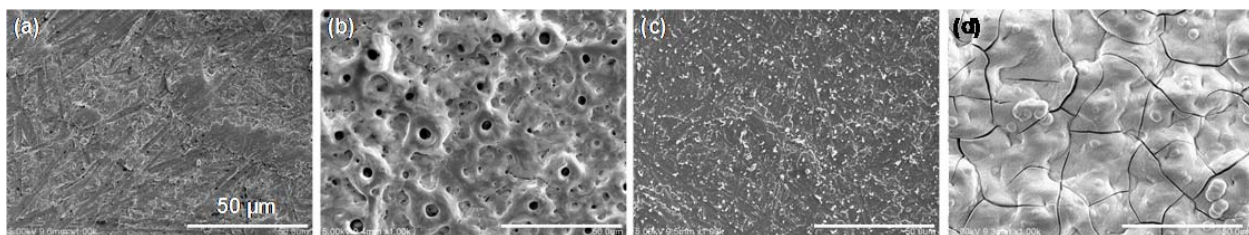


図 1 MAO 処理が及ぼす TNTZ 上でのリン酸カルシウム形成への影響

(a)未処理材、(b)MAO 処理材、(c)Hanks 溶液浸漬後の未処理材、(d)Hanks 溶液浸漬後の MAO 処理材

Ti 合金の液中でのフレッティング摩耗挙動

名古屋工業大学・三浦永理
名古屋工業大学・山田素子, 山田宗一郎

1. はじめに

人工関節や人工歯根, 歯科矯正器具等に使用される医療材料および生体硬組織代替材料で問題となるフレッティング摩耗について, その機械的条件を調査し, 表面損傷のメカニズムを検討する. Ti 合金や Co-Cr 合金, ステンレス鋼に代表される生体用金属材料は, 数多くの種類が開発されており, その用途も多岐に渡る. 生体に埋入または装着する物だけでも, 人工関節や歯根インプラント, 骨固定プレートやスクリュー, ガイドワイヤーやステント, 塞栓コイル, または歯科矯正ワイヤーとブラケット等が挙げられる. これら生体用金属材料は, 常に生体組織や体液内等の腐食環境下に置かれる. 加えて生体の活動による繰り返し荷重がかかる. その過酷な条件下で, 材料内部で起こる問題の一つがフレッティング摩耗である.

潤滑液や表面酸化等の環境因子の影響や接触面圧力等の力学的パラメータの影響, 内部組織変化, フレッティング摩耗とすべり摩耗との違いについてはまだ不明な点が多い. 本研究では, 摩擦条件変化による摩耗状態の変化を調査し, 摩耗損傷表面下の組織変化, 初期組織の影響などを電子顕微鏡観察や X 線回折実験によって明らかにしていく.

2. 研究経過

α 等軸の $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-7Nb について, ボールオンディスク型微小往復摩耗試験機にて 37°C の蒸留水中で摩耗試験を行った. 相手材はジルコニア, サイクル数は 10^5 とした. 300gf の荷重で試験した試料の表面組織は, 表面層の O 濃度の増加はスライディング摩耗に類似しているが, 表面脆化が著しく, 表面疲れや α 粒界での粒界割れが観察された. 表面の結晶粒微細化は見られず, 加工変形層が表面に形成されている事を示唆する. 微細化層が導入されない事は, スライディング摩耗の X 線回折による残留ひずみ測定でも明らかにされている.

3. 研究成果

本年度は, それぞれ α 型, $\alpha+\beta$ 型, そして β 型 Ti 合金である CP Ti, Ti-6Al-7Nb, Ti-Al-Mo-Zr-Nb 合金について, 37°C の人工唾液中で往復フレッティング摩耗試験を行った. 荷重を 300 gf, 目標往復振幅は約 100 μm , 振動数を 20 Hz, サイクル数は 10^5 とし, 相手材は Ti とした. 振幅は 0 μm から試験を開始し, 徐々に 20 μm , 30 μm , 40 μm , 50 μm と徐々に上昇させ, 最終的に 60 μm とした.

Fig. 1 に CP Ti の代表的な摩擦係数(μ)-時間曲線(t)を示す. 200 s 以降が 80 μm および 100 μm の往復振幅における曲線である. 80 μm を超えると摩擦係数の変動幅はほぼ一定となり, 曲線も時間に対しほぼ横ばいとなった. そこで, フレッティング摩耗試験で得られた CP Ti, Ti-6Al-7Nb, 並びに Ti-Al-Mo-Zr-Nb の平均摩擦係数 μ (帯状の摩擦係数の幅の中央値) を求めた結果と, ピンオンディスク摩耗試験で得られた動摩擦係数を Table 1 に示す. フレッティング摩耗の場合, 単相材である CP Ti と Ti-Al-Mo-Zr-Nb の μ は 2 相材である Ti-6Al-7Nb に比べ若干高い値を示し, いずれも $\mu = 0.7$ 程度であった. 前者は往復運動であり, 後者は一方向への回転運動であるという違いがあるが, ピンオンディスク試験の結果と比較すると, いずれの合金でもフレッティングによる摩擦係数の方が高く, 特に Ti-6Al-7Nb ではピンオンディスクとフレッティングの差が最も大きかった. この傾向は摩擦摩耗試験法の違いによるものであるのか, 材料によるものであるのかは未だ不明である. しかし, ピンオンディスク試験の結果では, 摩耗表面直下での加工変質層の変形挙動は, 定性的には結晶構造のみによって決定され, その程度は荷重, すなわち接触面積や接触応力が関与する事が示唆されており, 今後荷重依存性や摩耗量測定など更に詳細な調査を行う必要がある.

続いて, 試験後の摩耗痕の表面組織とその組成を EPMA で調査した. Fig. 2 に, 純水中で ZrO₂ を相手材

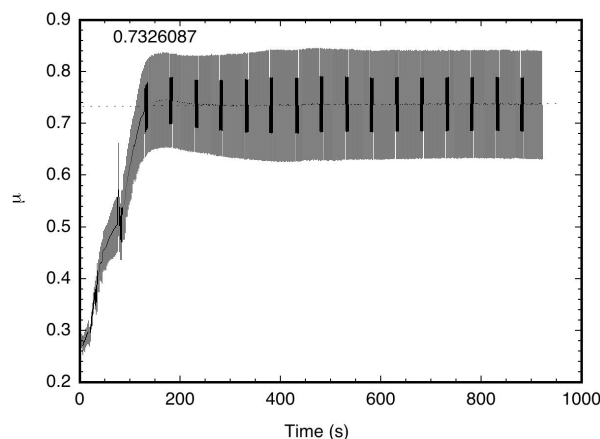


Fig. 1 CP Ti の摩擦係数-時間曲線.

Table 1 各材料の平均摩擦係数(300 gf)

	μ (fretting)	μ (pin-on-disk)
CP Ti (α)	0.73	0.51
Ti-6Al-7Nb ($\alpha+\beta$)	0.71	0.31
Ti-Al-Mo-Zr-Nb (β)	0.74	0.59

としてフレット試験を行った後の Ti-6Al-7Nb の摩耗痕の二次電子像 (SE) と反射電子像 (BSE) を示す。先に述べたように、フレット摩耗痕組織はスライディング摩耗と類似しているが、摩耗痕表面では表面脆化が著しく、表面の一定の厚さで剥離する表面疲れや、等軸 α 粒界での粒界割れが観察された。BSE 像では、 α と β のラメラ層部分は未加工部に比べて不明瞭となったが、等軸 α 相は未加工部とほぼ同じ粒径で観察された。すなわち、表面結晶粒微細化層は観察されず、加工変形層が表面に形成されていた。これは、ピンオンディスク試験で得られた摩耗表面と同じ傾向である。定量分析の結果、摩耗痕表面の O 濃度は 38 mol% と非常に高く、O の過飽和固溶が示唆された。

4. ま と め

人工唾液中での生体用 Ti 合金のフレット摩耗挙動を調査した。摺動方向の違いはあるが、フレット摩耗による平均摩擦係数は、組織や組成に関わらず $\mu = 0.7$ 付近を示し、同荷重で試験したピンオンディスク摩耗に比べて高い値を示した。また、摩耗表面からは高い O 濃度が検出され、表面の一定の厚さで剥離する表面疲れや、等軸 α 粒界での粒界割れが観察された。今後は、荷重依存性や摩耗量測定等、フレット摩耗挙動について更に調査を進める。

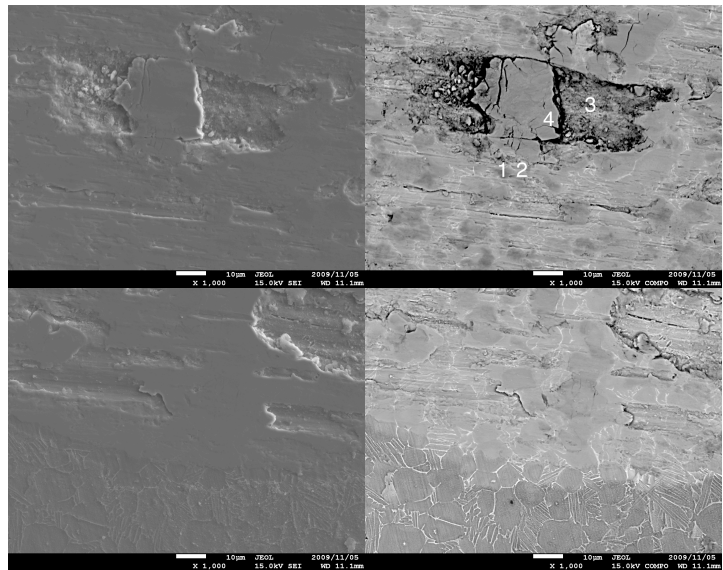


Fig. 2 フレット摩耗表面の SE 像 (左) と BSE 像 (右). 上が中心付近, 下が辺縁部の組織.

力学特性を局所的に制御した高機能化骨代替インプラント材料の創製

研究代表者名

大阪大学大学院工学研究科・石本 卓也

研究分担者名

大阪大学大学院工学研究科・中野 貴由

東北大学金属材料研究所・仲井 正昭、新家 光雄

1. はじめに

高齢化社会の進展にともない、骨粗鬆症に代表される骨疾患の重篤化や病状の多様化ならびに骨機能の低下や喪失といった事例が急増している。同時に、低下・喪失した骨機能を代替するための骨インプラント適用件数も増加の一途をたどっている。こうした背景に基づき、患者、施術者（整形外科医、歯科医など）の両側面からみたインプラントの高機能化が強く望まれている。つまり、患者の立場では、体内に埋入後、長期にわたって周囲組織に悪影響を与えない安全性が要求される。一方、施術者の立場では使用時のハンドリングの容易性が要求される。例えば、脊椎側弯症矯正用のロッドや骨折固定用の骨プレートは、施術者の手によって、患者の骨の形状に合わせて手術中のごく短時間で正確に曲げられ、角度調整される必要があることから、角度調整の容易さは手術精度に直結する重要な機能の一つとなる。

近年、生体為害性元素のない金属元素のみで構成され、かつ、体心立方構造（ β 相）を示すことで骨類似の低弾性率を発揮する Ti 基合金（Ti-Nb-Ta-Zr 合金）が開発された。こうした β 型 Ti 合金は、骨への応力遮蔽効果を抑制し、骨吸収や骨質劣化を防止し得る機能性インプラント用材料として期待されている。ところが、低弾性率化は応力遮蔽効果を抑制することで骨への悪影響を低減できる反面、インプラントを曲げて使用する際のスプリングバックが大きく、角度調整が困難になるという欠点を有する。そこで本研究では、低弾性率の β 相を母相とし、曲げ変形時に変形部のみを局所的に高弾性率化可能な Ti 合金製インプラント材料の創製を目的とした。高弾性率化のため、曲げ変形時の変形誘起相変態による β 母相中への高弾性率相（ ω 相等）の形成に着目した。

2. 研究経過

Ti と生体為害性の低い Zr からなる Ti-30Zr (mass%) をベースとし、Cr、Mo ならびにその両者を合計 7mass%以下で添加した合金を作製した。アーク溶解法にて原料金属を溶解、合金化し、最終的に溶体化処理を施した。さらに、変形誘起相変態挙動の解明のため、圧下率 10%で冷間圧延を施した。冷間圧延前後での試料の相同定・組織観察は X 線回折 (XRD)、透過電子顕微鏡観察 (TEM) にて行った。弾性率は自由共振法にて定量測定するとともに、細胞実験によって新規合金の生体適合性を評価した。

3. 研究成果

本研究で作製した合金は、溶体化後は組成によらず、XRD プロファイルにて β 相のみのピークが認められ、低弾性率相からなることが示された。実際に、弾性率は 60~70GPa と低値を示した。ただし、電子線回折パターンから、熱処理履歴に基づく少量の ω 相の形成が認められた。冷間圧延後では、変形誘起 α' 相が一部の組成の合金にて生じたことが XRD プロファイルから理解された。さらに電子線回折にて、冷間圧延の結果、変形双晶が生じており、多量の変形誘起 ω 相の形成が認められた。一方、変形誘起 ω 相変態が認められた合金において、弾性率は冷間圧延後に約 15%の統計学的有意な上昇を示した。 ω 相は β 相より高弾性率であると考えられていることから、本合金での冷間加工による弾性率上昇は、変形誘起 ω 相の形成に起因することが示唆された。

さらに、骨芽細胞様細胞 MC3T3E-1 の接着実験により、こうした合金系の生体適合性を評価した。一例として、7mass%Mo 添加材では、比較材として用いた cp-Ti、Ti-6Al-4V、SUS316L に対して同等以上の生体適合性を有することが示された。

4. ま と め

Ti-Zr-(Cr-Mo)合金は、良好な生体適合性、低弾性率、加工部において変形誘起 ω 相変態による高弾性率化の実現といった、局所的に弾性率制御した高機能化骨代替インプラント材料に不可欠な要件を兼ね備える可能性を秘めた材料として期待できる。