

生体用純チタンおよびチタン合金の組織と弾性率

村山洋之介*

Elastic modulus and structure of pure titanium and titanium alloy
for human body

Yonosuke MURAYAMA*

It is desirable that metallic implant materials consist of non-cytotoxic elements and have similar mechanical properties, especially young's modulus, with human bone. Titanium, niobium and chromium are recognized as non- or minimal-cytotoxic elements. However, young's modulus of titanium (106GPa), niobium (103GPa) and chromium (245GPa) is much higher than that of human bone (10GPa ~ 30GPa). Young's modulus of pure titanium, Ti-Nb and Ti-Cr alloys is investigated in relation to their microstructure. Young's modulus of pure titanium produced by powder metallurgy, changing parameters of mechanical grinding and sintering condition, decreases linearly from 110GPa to 27GPa with increasing amounts of pore. It is known that young's modulus of meta-stable beta titanium alloy containing beta-isomorphous alloy elements of niobium or tantalum is low, though it depends on amounts of alloy elements. Ti-Nb alloy and also Ti-Cr alloy produced by powder metallurgy in this experiment showed lower young's modulus than pure titanium. Thus, beta-eutectoid stabilized element of chromium was found to have the similar effect on the decrease of young's modulus of titanium alloy with beta-isomorphous element of niobium.

Key words : Biocompatible beta titanium alloy, Young's modulus, Pore, Beta-eutectoid element

1. はじめに

高齢化社会の到来と医療の発達に伴い、人工骨や人工歯根などといった人工補填材料の需要が、今後増加するものと予測されることから、生体との親和性がよく、毒性もないチタンをベースとした、生体用低弾性高強度チタン合金の開発が望まれている。

生体へのインプラント材料を念頭に置いた時、材料には基本的に要求される機能がある。第一に、生体に対して毒性のない元素によって合金が設計される必要があるということである。現在、金属材料の中で生体用に主として使用されている SUS316L や Ti-6Al-4V 合金は、合金元素の Ni や V のアレルギー - 性や発癌性が指摘されており、このような懸念の全くない元素で合金を開発されることが望まれている。第二に、インプラント材料として必要な力学物性を備えている必要がある。金属系材料は靱性においては信頼性があるが、骨との弾性率が大きく異なり、このことに起因する、破壊や骨吸収の問題がある。人骨の弾性率が 10 ~ 30 GPa

* 機械制御システム工学科 教授

といわれているのに対し、金属材料は弾性率が低いとされている Ti でも約 110 GPa である。第三に、インプラント材料は生体と直接接触することから、生体との結合や生体の成長に適した表面（界面）構造を有する必要がある。

ところで、動物の細胞に対して金属の毒性があるかどうかの調査によると、Ti, Zr, Nb, Ta, Sn, Cr は培養液への溶出量も少なく、イオン濃度を増加させても細胞は増殖し続けると報告されている。この中で、Zr は Ti と全率固溶する元素であり、性質も Ti に近い。Nb, Ta は開放型 安定化元素といわれる元素であり、Ti への添加量とともに、Ti 合金の弾性率は減少し、その後極小と極大を示すという複雑な挙動を示すことが報告されている。これは、相の相安定性と 相の相安定性との兼ね合いによるものである。最近、中性的元素である Sn を添加することによって 相を抑えた、低弾性高強度 Ti-Nb-Sn 合金も開発されている。また、Cr は共析型 安定化元素である。安定化元素としての効果は開放型よりも大きい、これまで弾性率との関係は調べられてこなかった。

このように、チタン合金の組成を適切に選ぶことによって低弾性を実現できる一方で、材料の組織形態、とりわけ密度、あるいはポアー（孔）の分布形態によっても弾性率は大きな影響を受けることが知られている。また、このようなポアーは、生体組織との接触界面においては、生体の成長侵入孔として、それにより強固な結合界面が実現可能ということで望ましい組織形態である。もとより、人体組織は一様ではなく、硬組織と軟組織が複雑に分布するなど、本質的に複合材料である。生体用インプラント材料も、合金元素、力学物性、表面構造がトータルとして適切なものとなるよう複合材料としての視点が必要である。組成においても組織形態においても内部から表面へと傾斜機能を持たせた材料が望まれると考える。そのような傾斜機能を持たせるには、粉末法が最適であるといえる。

そこで、本研究ではまず、純チタンをとりあげ粉末法によりポアー量を大きく制御し、ポアー量と弾性率との関係を明らかにするとともに、Ti-Nb 合金、Ti-Cr 合金をとりあげ、開放型のみならず共析型 安定化元素によっても、準安定 相チタン合金の弾性率を大幅に低減できることを示すことを目的とする。

2. 実験方法

純 Ti のポアー量の制御に関しては、高純度 Ti 粉末を単軸圧縮による負荷で圧粉成形し、真空中で常圧焼結するプロセスを基本とし、圧粉成型時の圧力を 100MPa と 500MPa、焼結時の温度と時間を 1000 1 時間から 1200 6 時間まで変え、ポアー量の制御を行った。圧粉成形を 40MPa の静水圧を利用し、また、単軸圧縮と静水圧を組み合わせることによって、ポアー量やポアー分布の制御を試みた。また、圧粉成形前に、遊星型ボールミルによるメカニカルグラインディング（MG）を行い、MG 時のエネルギーと時間、助剤（メチルアルコールあるいはステアリン酸）の有無、雰囲気（大気中あるいはアルゴン雰囲気中）の違いによってもポアー量の制御を試みた。さらに、1050 、80MPa、10 分の条件で放電プラズマ焼結（SPS）を行い、ポアー量と弾性率の関係を調べた。

Ti-Nb 合金と Ti-Cr 合金に関しては、純 Ti でポアー量が約 3%程度となり、ほぼバルク材となったプロセス、高純度の素粉末を混合後、500MPa で圧粉成形し、真空中で常圧焼結（1200 6 時間）を行い、ポアー量約 3%程度で、組成も均一となった試料で、弾性率に及ぼす 安定

化元素の効果を調べた。また、焼結条件 1000 1 時間で、ポアー量は 4%程度であるが組成の不均一な試料に関して力学物性を比較し、安定化元素添加の効果を調べた。

Ti-Nb 合金に関しては、溶解法ではあるが、Fedotov¹⁾が Nb 添加量と弾性率の関係を調べており、最近では、尾崎²⁾らが調べている。それによると、Ti-40mass%Nb 付近の準安定相の弾性率が極小を与える。本実験は粉末法であるので酸素の固溶量が溶解法よりも大きくなるが、これらの結果に倣って Ti-40mass%Nb 合金とした。

ところで、Nb あるいは、Ta, Mo, V などは開放型安定化元素と呼ばれるもので、Fedotov¹⁾の実験以来、高強度低弾性 Ti 合金の添加元素として多くの研究がある。しかし Cr, Fe などは共析型安定化元素と呼ばれるもので、安定化元素としては開放型よりも効果は大きいと思われるが、共析変態による金属間化合物の析出、あるいは相の生成による脆化の問題のためあまり研究されてこなかった。Ti-Cr 系の共析点は約 13mass%Cr であり、準安定相を作製するにはこの近辺が容易と思われるが、相生成を避ける必要があり、本研究では Ti-20mass%Cr 合金とした。

力学物性の評価は、エメリーパーで #2000 まで研磨した 3×3×9mm の角柱圧縮試験片にひずみゲージを貼り付け、室温にて、島津製オートグラフ AG-IS10kN で行った。弾性率の測定は段階的に応力を増し、一定応力下でのひずみを測定し算出した。また、初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ となるようクロスヘッド速度一定とし、圧縮試験により変形挙動を評価した。一部、引っ張り試験も行った。

3. 実験結果および考察

表 1 に、弾性率の測定を行った純チタンの、代表的な結果を固化成形プロセス条件とともにまとめて示した。充填率は光学顕微鏡による組織写真から、画像解析によりポアーの面積分率を測定し、それを 100%より差し引いたものをいう。固化成形プロセスにより 62%から 98%の充填率が得られた。充填率には圧粉圧力、MG 中の雰囲気が大きく影響する。圧面積分率を測定し、それを 100%より差し引いたものをいう。固化成形プロセスにより 62%から 98%の充填率が得られた。充填率には圧粉圧力、MG 中の雰囲気が大きく影響する。圧粉圧力が高いほど充填率は高くなった。本実験でアルゴン雰囲気中とあるが、ボールミル容器の密閉製が悪く、大気中の充填率と大差ない結果となった。粉末の酸化膜等の表面性

Table 1 Young's modulus and compact ratio of sintered pure titanium, and compacting and sintering condition in powder metallurgy.

MA 条件	圧粉方法と圧力	焼結条件	充填率 [%]	弾性率 [GPa]
	単軸負荷 100MPa	1000 1h	84	49.7
	単軸負荷 500MPa	1200 6h	98	103.5
	静水圧負荷 40MPa	1000 1h	86	57.6
	SPS 80MPa	1050 10min	92	121.1
アルゴン 1h	単軸負荷 500MPa	1000 1h	62	27.6
メチルアルコール 1cc 1h	単軸負荷 100MPa	1000 1h	72	61.7

状の制御によってポア一量と力学物性はさらに大きく制御しうる。

図1に充填率と弾性率の関係を示した。参考のために、JIS1種Tiの弾性率106.4GPaも充填率100%ととして一緒に示した。概ね、充填率の低下とともに弾性率も低下しており、充填率62%で弾性率は27.6GPaとなった。SPS焼結材の弾性率が極めて高くなっているが、この詳細については今のところ不明である。ただし、SPS焼結ではカーボン製のコンテナとポンチ間で負荷とプラズマ放電を行っており、カーバイドが形成された可能性もある。

圧縮試験および引っ張り試験によると、充填率の低いものは強度および伸びともに低かった。インプラント材として負荷がかかる場合、静的強度はもちろん疲労強度という点においても信頼性が得られねばならないが、ポア一量の制御による弾性率の低減には、そのような力学物性の点で問題がある。しかし、生体との界面構造としては有効であり、傾斜組織の検討が必要である。本実験においては、静水圧を利用することにより、円柱状試料の内部と外周部の充填率を変え、外周部に均一なポア一の分布を与えることができた。

以上のように、インプラント材を考える場合、外周部は粉末法のプロセス制御によりポア一量の多い組織とするのは有効であるが、コア部は充填率が高い方が望ましい。その場合、合金設計による弾性率の低減が望まれる。

図2は純TiとTi-40Nb合金の真応力-真ひずみ曲線を示している。いずれも素粉末を(Ti-Nbは混合後)単軸圧縮で500MPaの圧力で圧粉し、真空中で1200℃、6時間の常圧焼結を行ったものである。ポア一量と弾性率は図中に示したとおり、純Tiはポア一量約2%、弾性率103.5GPaであり、Ti-Nb合金はポア一量約3%、弾性率81GPaであった。まず純Tiは、降伏強度からすると約0.4mass%ほどの酸素が固溶している可能性があり、かなり強度が高くなっている。従って、Ti-Nb合金にも酸素が固溶していると思われる。Ti-40Nb合金の弾性率81GPaは、尾崎³⁾らの結果からすると高い。酸素は、弾性率を下げる方向に働くと思われることから、酸素の固溶以外の要因が考えられる。常圧焼結後の分析によると、Ti-37mass%Nbであった。Ti-Nb合金の弾性率はNb固溶量に非常に敏感であることから、このような組成のずれ、あるいは酸素以外の不純物混入によって弾性率が高めにでたもの

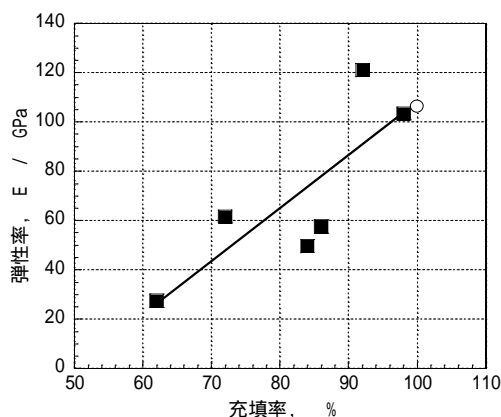


Fig 1 Young's modulus and filled-up ratio of pure titanium produced by powder metallurgy. Young's modulus of pure titanium of JIS grade 1 is marked by .

と思われる。そのため、Ti-37Nb合金にしては強度もかなり高めにてている。

Nbのような、開放型安定化元素は、Tiと金属間化合物を形成することなく、Nb量の高い組成では安定なTi合金を形成するのに比べ、Crのような共析型安定化元素は金属間化合物 Cr_2Ti を形成し、Cr量の高い領域では、Tiと Cr_2Ti の2相合金となる。素粉末をTi-20mass%Crとなるように混合し、50kNで2分間圧粉し、1000にて6時間焼結すると、未固溶のCrが観察された。図3は未固溶のCrのSEM写真であり、EPMA分析した結果を同時に示している。未固溶Crの中心部は、素粉末CrにTiが拡散し、焼結による反応が進行していることがうかがえる。今回は、素粉末を大気中で混合し圧粉焼結を行っているため、未固溶Crの酸素量は高くなっている。未固溶Crの周辺部および粒界に沿う部分は、反応の過程で Cr_2Ti が形成されたものと思われる。

図4はTi-20Cr合金の真応力-真ひずみ曲線である。素粉末を混合後、単軸圧縮で500MPa

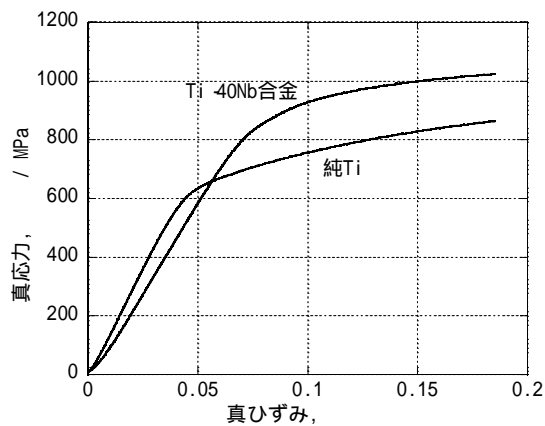


Fig. 2 True stress - true strain curves of pure titanium and Ti-40mass%Nb alloy.

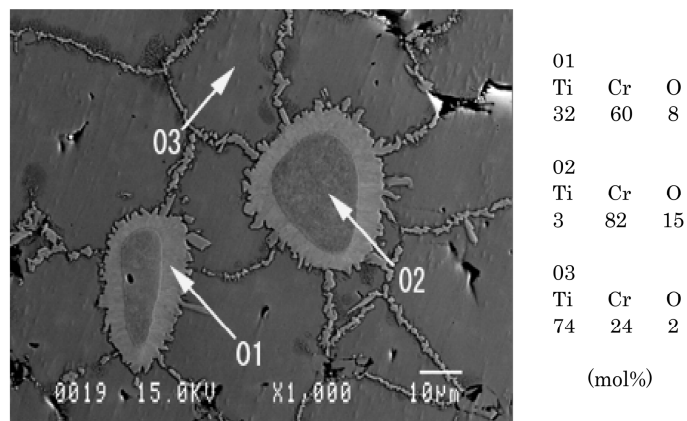


Fig. 3 SEM-EPMA analysis of Ti-20mass%Cr alloy sintered for 6 hours at 1000°C.

の圧力で圧粉し、真空中で 1200℃、6 時間の常圧焼結を行ったものである。ポアー量約 4% の均一な組織の合金となり、約 60GPa と弾性率の低減に成功した。Ti-20Cr 合金は 1000℃ の常圧焼結では単相とはならず、1200℃ での焼結で単相となった。このように、Ti-Cr 系は、極めて有望な合金系と考えられる。低弾性高強度合金とするには強度は低い、応力誘起マルテンサイト変態の利用や熱処理により、今後、改善の余地は十分あると思われる。

4. まとめ

1. 粉末法により純 Ti のポアー量制御を行いポアー量によって弾性率を大幅に低減できることを示した。
2. 粉末法により Ti-40Nb 合金を作製し、弾性率の低減を確認した。
3. あらたに共析型安定化元素である Ti-Cr 合金を作製し、Ti-20Cr 単相合金が大きく弾性率を低減できることを示した。

謝辞

本実験に協力をいただいた新潟工科大学元学生、田邊耕太君（現（株）ツバメックス）、松原康明君（現長野計器（株））、松谷一貴君（現（株）高純度物質研究所）に感謝いたします。本研究は平成 17 年度提案公募型技術開発研究事業（財団法人にいがた産業創造機構）として研究費を受け行われたものであり、本論文は、その成果報告書を手直したものであることを記すとともに、ここに深甚なる謝意を表します。

参考文献

1. S.G.Fedotov : Titanium and its Alloys, I.I.Kormilkov, Ed., Akademiya Nauk SSSR, 1963, (transl. IPST. Cat. No.1415, 1966, 199)
2. T.Ozaki, H.Matsumoto, S.Watanabe and S.Hanada : Materials Trans., 45-8 (2004), p.2776-2779
3. 尾崎智達 : 修士論文（東北大学）2004

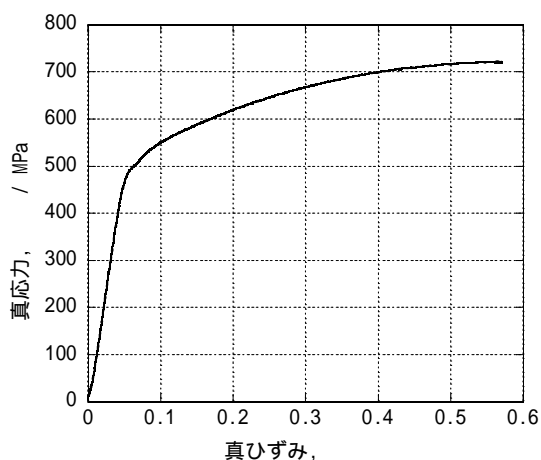


Fig. 4 True stress - true strain curves of Ti-20mass%Cr alloy.