Nb 含有量を変化させた生体用 Zr–Nb 系合金の機械的性質および生体親和性

赤堀 俊和¹ 新家 光雄² 仲井 正昭² 堤 晴美²
近藤 祐介^{3,*} 服部 友一¹ 福井 壽男⁴

¹名城大学理工学部

²東北大学金属材料研究所

³東北大学大学院工学研究科

⁴愛知学院大学歯学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 75, No. 8 (2011), pp. 445–451

© 2011 The Japan Institute of Metals

Mechanical Properties and Biocompatibilities of Zr–Nb System Alloys with Different Nb Contents for Biomedical Applications

Toshikazu Akahori¹, Mitsuo Niinomi², Masaaki Nakai², Harumi Tsutsumi²,
Yusuke Kondo^{3,*}, Tomokazu Hattori¹ and Hisao Fukui⁴

¹Faculty of Science and Technology, Meijo University, Nagoya 468–8502

²Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980–8577

³Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980–8579

⁴School of Dentistry, Aichi–Gakuin University, Nagoya 464–8650

The microstructures, mechanical properties, and biocompatibilities of as–solutionized Zr–Nb system alloys with different Nb contents for biomedical applications were investigated. The microstructures of Zr–5 mass%Nb, Zr–10 mass%Nb, and Zr–20 mass%Nb alloys subjected to solution treatment (ST) consist of α' , ω , and β phases while the microstructure of Zr–30 mass%Nb alloy subjected to ST consists of almost all single β phase. Young's modulus of Zr–20 mass%Nb alloy shows the lowest value of 63 GPa among the others alloys although the tensile strength and 0.2% proof stress decrease because of decrease in volume fraction of ω phase while Zr–10 mass%Nb alloy with a large amount of ω phase shows the highest values of Young's modulus, tensile strength, and 0.2% proof stress. The elongations of Zr–20 mass%Nb and Zr–30 mass%Nb alloys show relatively high values of 22% and 24%, respectively. The cell viability and bone–bonding characteristics of Zr–Nb system alloys are improved with increasing Nb content. Therefore, it is considered that Zr–Nb alloys have relatively high biocompatibility and belong to bio–inert metallic biomaterial.

(Received April 8, 2011; Accepted May 11, 2011)

Keywords: metallic biomaterial, beta–type zirconium alloy, microstructure, tensile properties, Young's modulus, cell viability, bone–compatibility

1. 緒 言

現在、ステンレス鋼および Co–Cr 系合金と比較して、生体親和性および耐食性に優れる Ti–6Al–4V ELI 合金 (Ti64) を中心とする Ti 系材料が人工股関節や人工歯根等を構成する生体用金属材料として主に使用されている。しかし、Ti64 は、生体に対して毒性を示すとされる V を含むため、同合金の生体に対する安全性が危惧されている¹⁾。また、Ti64 を含め現在使用されている生体用金属材料は、いずれも皮質骨と比較して高いヤング率を有するため、ストレスシールドに起因する骨吸収を発生させることが問題視

されている²⁾。近年、Ti とほぼ同等の高い生体適合性を示す Zr が、次世代の生体用金属材料として注目されている。その中で、Zr に対して β 安定化元素である Nb を添加した Zr–Nb 系合金では、Nb 含有量によりその機械的性質が著しく変化することが予想されることから、同含有量の制御により良好な強度・延性バランスを得ることが可能と考えられる。実際に原子力発電用材料として研究・開発された Zr–2.5Nb 合金が、現在、生体用金属材料として、ASTM 規格³⁾に登録されており、また、最近では MRI 画像に影響するアーチファクトを抑制させた Zr 合金の研究報告⁴⁾があるなど、その応用は拡大しつつある。そこで、本研究では、Nb 含有量を 5 mass% から 30 mass% の範囲で変化させた 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、生体用金属材料として良好な特性

* 東北大学大学院生、現在：新日本製鐵㈱ (Graduate Student, Tohoku University, Present address: Nippon Steel Corporation)

Table 1 Chemical compositions of Zr-Nb system alloys.
(mass%)

	Nb	O	N	Zr
Zr-5Nb (5Nb)	4.85	0.038	0.003	bal.
Zr-10Nb (10Nb)	9.84	0.042	0.001	bal.
Zr-20Nb (20Nb)	19.7	0.13	0.005	bal.
Zr-30Nb (30Nb)	29.5	0.049	0.004	bal.

を得るための最適な合金組成を検討することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材として、Nb 含有量を 5 mass% (5Nb), 10 mass% (10Nb), 20 mass% (20Nb) および 30 mass% (30Nb) に変化させた計 4 水準の Zr-Nb 系合金を選択した。Table 1 に本研究に用いた供試材の組成分析の結果を示す。

供試材の原料として、Zr (99.8%) および Nb (99.9%) の純金属小片を用い、それらを上述した種々の組成となるように、総重量 200 g にそれぞれ秤量した。供試材の作製には、浮溶溶解炉を用い、高純度 (5 N) アルゴンガス雰囲気中にて、インゴットを溶製した。各インゴットにつき、アルゴン雰囲気中にて 1273 K で 21.6 ks 保持後、水冷の均質化処理を施した後、同雰囲気中にて、保持温度 1123 K での熱間鍛造にて直方体状に成形後、最終的に熱間鍛造と同雰囲気および保持温度において熱間圧延 (加工率: 約 80%) により、厚さ 3.0 mm の板材に成形した。最終的に、5Nb, 10Nb, 20Nb および 30Nb の同板材に対し、各 β 変態点より 50 K 高い温度である 1133, 1078, 963 K および 1108 K にて 3.6 ks 保持後、水冷の溶体化処理を施した。なお、各供試材の β 変態点は、Zr-Nb の 2 元系平衡状態図およびミクロ組織変化により定めた。

また、後述する骨融合性試験には、供試材として 5Nb および 20Nb を代表的に選択した。上述した供試材の原料を用い、それぞれ総重量 50 g に秤量し、上述と同様の方法にてインゴットに溶製した。各溶体化処理した供試材より直径 5.0 mm および長さ 10 mm の円柱形状試験片を機械加工にて切り出した。

2.2 ミクロ組織評価

各供試材より、1 辺 5.0 mm で厚さ 3.0 mm の正方形試験片を機械加工にて切り出し、硬化性ポリエチレン樹脂により樹脂埋めを行い、ミクロ組織観察用試料とした。各試料表面に、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨を行った後、直径 0.3 μm を有する SiO_2 懸濁液によるバフ研磨を施し、鏡面仕上げとした。その後、10% フッ酸・45% 硝酸水溶液により同試料表面を腐食し、光学顕微鏡を用いてミクロ組織を観察し、結晶粒を円近似することで、平均結晶粒直径を算出した。

各供試材から機械加工により、1 辺 10 mm で厚さ 1.5 mm の正方形試験片を切り出し、その試験片表面に、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨を行い、X 線回折 (XRD)

用試料に供した。XRD では、管球に Cu-K α を用い、管電流 40 mA および管電圧 40 kV の条件にて、走査角度 20°~60°で行った。

各供試材より、ワイヤー放電加工にて 1 辺 3.0 mm で厚さ 3.0 mm の正方形試験片を切り出し、その試料表面に対し、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨を施し、その厚さを約 0.05 mm に調整した。その後、同試料を、ディンブラーを用いて厚さ約 0.02 mm まで鏡面仕上げし、最終的にイオンミリングにて中心部付近に数十 μm の小穴をあけ、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用の薄膜試料とした。TEM 観察は、加速電圧 200 kV にて行った。

2.3 機械的性質評価

各供試材より、1 辺 5.0 mm で厚さ 3.0 mm の正方形試験片を機械加工にて切り出し、その試験片表面に、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨を行い、ビッカース硬さ試験に供した。ビッカース硬さ測定は、マイクロビッカース硬度計にて、押し込み荷重 4.9 N および保持時間 15 s の条件で行った。また、各試験片につき 10 箇所測定を行い、得られた値の最小値および最大値を除いた 8 点の平均値をビッカース硬さ (HV) とした。

各供試材より、ワイヤー放電加工にて長さ 40 mm、幅 10 mm および厚さ 1.5 mm のヤング率測定用板状試験片ならびに長さ 40 mm、幅 3.0 mm および厚さ 1.5 mm の引張試験用板状試験片 (標点間距離 13 mm) にそれぞれ加工した。各板状試験片平行部表面に、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨を施し、表面粗さを一定にした後、ヤング率測定および引張試験 (各評価試験回数: 5) にそれぞれ供した。ヤング率測定試験は自由共振法を用い、また、引張試験はインストロン型引張試験機 (容量: 20 kN) を用い、室温 (295 K) の大気中にてそれぞれ行った。この場合、引張試験では、クロスヘッド速度 8.33×10^{-6} m/s にて行い、荷重は試験機のロードセルにより検出し、歪みは板状試験片の平行部に直接貼り付けた歪みゲージおよび読取り顕微鏡を用いて測定した。

2.4 細胞毒性試験

各供試材より、1 辺 10 mm で厚さ 2.0 mm の正方形試験片を機械加工にて切り出し、その試験片表面に、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨を施し、表面粗さを一定にした後、細胞毒性試験に供した。細胞毒性試験には、マウス結合組織由来の L-929 細胞を用いた。細胞培養液には、最小必須培地 (MEM) にウシ胎児血清 10%, ペニシリン 100 U/mL およびストレプトマイシン 100 mg/L を加えた溶液を用いた。種々の試験片を、24 ウェルマイクロプレート内に配置し、 2×10^4 cell/mL になるように細胞培養液から調製した細胞浮遊液を各ウェルに 1000 μL ずつ接種した。培養条件は 310 K の 5% CO_2 雰囲気にて 432 ks 保持とした。なお、コントロールは、L-929 細胞をウシ胎児血清が 10% になるように添加した Eagle's MEM 培養液中で培養した。各試験片における接種後 172.8 ks および 345.6 ks 後における細胞増殖を測定するため、MEM を 1000 μL 入れた新しい 24 ウェルマイクロプレートに試験片を移し替えた。細胞増

殖数測定には、各ウェルに Cell Titer 96 Aqueous One Solution Reagent を 200 μ L 加え、7.2 ks 培養後、96 ウェルマイクロプレートに 100 μ L ずつ移し、Microplate Reader を用い、波長 492 nm の吸光度から決定した。

2.5 骨接触性試験

大腿骨外側顆部における骨融合性を評価するための実験動物として、日本白色家兎を用いた。この場合、骨形成がエストロゲン(女性ホルモン)の影響を強く受けること、また成長期は骨形成が旺盛であることから、生後 1 年程度の成熟した雄(体重 2.5~3 kg)を使用した。各試験片の移植は、ネブタールを用いて静脈麻酔を行い、皮下に鎮痛剤としてキシロカインを注射した。皮切を加え、大腿骨外側顆部を露出させ、大腿骨外側顆部に試料を移植する小孔を正確に設けるため、先に直径 2.8 mm のガイドピンで穿孔した。ドリルで直径 5.2 mm の骨孔を穿ち、左右の大腿骨顆部に、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨にて表面粗さを一定にし、オートクレーブ処理した 5Nb および 20Nb の円柱状試料を移植した。術後 24 週および 48 週にて家兎を屠殺し、同試料が移植されたまま大腿骨顆部を切断し標本として採取した。その後、採取した大腿骨顆部に、防腐処理および染色処理を行い、メタクリル酸メチルにより包埋し、骨標本を作製した。また、5Nb および 20Nb の 2 つの骨標本として精密切断機で厚さ約 300 μ m の薄切片を作製した。その後、加圧回転式の精密研磨機を用いて約 150 μ m まで研磨し、仕上げに #2000 までのエメリー紙による湿式研磨を行い、薄切標本を作製した。さらに、薄切標本を顕微 X 線(CMR)装置に設置し、電圧 15 kV、電流 0.3 mA および照射時間 900 s の条件にて円柱状試料近傍の骨形成および繊維性組織の介在を撮影した。

3. 実験結果および考察

3.1 各合金の構成相およびミクロ組織

Fig. 1 に各供試材における XRD 結果を示す。5Nb, 10Nb および 20Nb では、いずれも α' 相, β 相および ω 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 相の混合した組織と考えられる。この場合、 α および α' 相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 β 相の回折ピークのみが観察される。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、準安定 Ti 合金と同様に β 相の安定度起因した α'' 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⁵⁻¹⁰⁾。例えば、池田らによると、Zr-5 mass%Nb 合金の構成相は、 α' 相および β 相、Zr-10 mass%Nb 合金では、 β 相および ω 相、Zr-20 mass%Nb 合金では、 β 単相を呈すると報告している⁶⁾。この相違は、熱処理条件(溶体化温度および冷却速度)および熱間加工条件(圧延率および圧延温度)

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

に起因すると考えられる。5Nb では、10Nb および 20Nb と比較して、 α' 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 α' 相の体積率を X 線強度の半値幅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、 β 相安定化元素である Nb 含有量の最も低い 5Nb では、10Nb および 20Nb と比較して、 β 相安定度が低く、同相の体積率が最も高くなったと考えられる。また、10Nb では、5Nb および 20Nb と比較して ω 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-25 mass%Nb 合金において、焼入れ時に ω 相が誘起することが報告されている⁸⁾。Zr は Ti と同じ IV 族に属し、同結晶構造を有するため、Zr-Nb 系合金は Ti-Nb 系合金と類似したミクロ組織変化を示したと考えられる。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 β 相の安定度が低く、 ω 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^{6,9)}。20Nb および 30Nb において、Nb 含有量が増加するのに伴い、 α' 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 β 相安定化元素であり、 β 相がより安定化されたことを示している。

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される。XRD 解析の結果から、等軸相は β 相、そ

の内部の針状相は α' 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 α'' 相の形状と類似している^{11,12}。また、前節の 20Nb における XRD 解析の結果に

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

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

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、 α'' 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 β 相で構成されており、20Nb においても同体積率は 90% 以上である。

Fig. 3 に各供試材における Nb 添加量と平均結晶粒直径との関係を示す。平均結晶粒直径はそれぞれ 215 μm (5Nb), 85 μm (10Nb), 52 μm (20Nb) および 34 μm (30Nb) であり、Nb 添加量が増加するに伴い、著しく減少する傾向を示している。

Fig. 4 に 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 α' 相内に双晶が存在することが報告されている¹³。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、 α' 相、 ω 相および β 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 α' 相、 ω 相および β 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、 α' 相、 ω 相および β 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 α' 相、 ω 相および β 相と考えられる。

3.2 硬さ、ヤング率および引張特性

Fig. 5 に各供試材におけるビッカース硬さおよびヤング率を示す。Nb 含有量が 10 mass% 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 10 mass% から 20 mass% 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 20 mass% 以上である 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。Nb 含有量の変化に伴う各供試材の硬さおよびヤング率の変化の傾向は、Ti-(Nb, V) 系合金の傾向

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

と一致する¹⁴⁾。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 15 mass% までの範囲では、同含有量が増加するのに伴い一様に減少するが、同含有量が約 15 mass% から 30 mass% までの範囲では、同含有量が増加するのに伴い、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¹⁴⁾。しかし、Nb 含有量が 30 mass% から 40 mass% の範囲では、同含有量が増加するのに伴い、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 40 mass% 以上である Ti-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。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 α 相を有する 5Nb の高加工硬化能に起因すると考えられる¹⁵⁾。また、比較的多量の ω 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 mass% 以上の Nb 含有量では、0.2% 耐力および引張強さが、Nb 含有量の増加に伴い、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

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

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

Fig. 7 SEM fractographs of (a) 5Nb, (b) 10Nb, (c) 20Nb, and (d) 30Nb.

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 ω 相に起因すると考えられる. 強度・延性バランスに関して, ω 相を有する場合, 上述したように, 同相が非常に脆化的であるため, 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. したがって, ω 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 ω 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とも一致する. 20Nb および 30Nb はともに, 主に β 相のみで構成され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. 5Nb および 10Nb と比較して 20Nb および 30Nb が大きい伸びを示したのは, これらの合金が面内異方性の小さい bcc 構造を有する β 相により構成されているからであると考えられる. Fig. 7 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.

3.3 細胞毒性

Fig. 8 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 含有量が増加するのに伴い増加し, 特に長時間側においてその傾向が顕著となる. Fig. 9 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 含有量が増加するのに伴い顕著となる. 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, Nb 含有量が増加するのに伴い, 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.

3.4 骨接触性

Fig. 10 に術後 24 週間および 48 週間後の日本白色家兎の大腿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 週では, 骨組織と試料との直接的な接触領域が僅かであることがわかる. 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 週および 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, 骨組織が試料の全周を取り巻いており, 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場合では, 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場合では, 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. 生体活性に属する場合では, 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じるので, 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 では, 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 では, 24 週お

Fig. 8 Number of cells on 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb along with control as a function of incubation time.

Fig. 9 Optical micrographs of L-929 cells cultured on surfaces of 5Nb, 10Nb, 20Nb, and 30Nb along with that of control.

Fig. 10 CMR images of 5Nb and 20Nb at 24 and 48 weeks after implantation.

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 では、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、生体親和性が 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、同含有量の制御により、骨との接触性を制御できると考えられる。

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。

4. 結 言

Nb 含有量を 5, 10, 20 および 30 mass% 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、以下の結果を得た。

(1) 5Nb, 10Nb および 20Nb の構成相は、いずれも α' 相、 ω 相および β 相であり、30Nb のそれはほぼ β 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 10 mass% 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 10 mass% から 20 mass% 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 20 mass% 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。

(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 ω 相を有する 10Nb の 0.2% 耐力および引張強さは、5Nb, 20Nb および 30Nb のそれらに比べ、著しく大きい。5Nb の伸びは約 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 系合金の生体親和性は既存の生体用金属材料と同等かそれ以上と考えられる。

本研究の一部は、科研費(19760481)、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)」、東北大学金属材料研究所金属ガラス総合研究センター共同研究、同大学同研究所ナノマテリアル事業、文部科学省特別研究教育経費大学間連携事業「生体バイオマテリアル高機能インターフェース科学推進事業(東北大学、九州大学)」からの助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) S. Takeda, H. Kakiuchi, H. Doi and M. Nakamura: Jpn. Soc. Dental Mater. Device **8**(1989) 648-652.
- 2) T. Hanawa: Mater. Japan **43**(2004) 176-181.
- 3) ASTM F 2384-05, Annual Book of ASTM Standards, (2008).
- 4) N. Nomura, Y. Tanaka, Suyalatu, R. Kondo, H. Doi, Y. Tsutsumi and T. Hanawa: Mater. Trans. **50**(2010) 2466-2472.
- 5) K. N. Choo, Y. H. Kang, S. I. Pyun and V. F. Urbanic: J. Nucl. Mater. **209**(1994) 226-235.
- 6) M. Ikeda, T. Miyazaki, S. Doi and M. Ogawa: Mater. Sci. Forum **561-565**(2007) 1435-1440.
- 7) W. Lin, H. Spalt and B. W. Batterman: Phy. Rev. B **13**(1976) 5158-5170.
- 8) S. L. Sass: J. Less-Common Met. **28**(1972) 157-173.
- 9) J. C. Bolcich, H. A. Peretti and M. Ahlers: J. Nucl. Mater. **95**(1980) 311-313.
- 10) G. K. Dey and S. Banerjee: J. Nucl. Mater. **125**(1984) 219-227.
- 11) S. Hanada, M. Ozeki and O. Izumi: Metall. Trans. A **16**(1985) 789-795.
- 12) Y. W. Chai, H. Y. Kim, H. Hosoda and S. Miyazaki: Acta Mater. **56**(2008) 3088-3097.
- 13) T. Furuhashi and T. Maki: Phase Transformation of Ti and Ti-Alloy, Metal **66**(1996) 287-296.
- 14) T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mater. Trans. **45**(2004) 2776-2779.
- 15) H. Matsumoto, K. Kodaira and A. Chiba: J. Japan Inst. Metals **12**(2008) 989-996.