生体用 Ti 合金の生体内模擬環境下における耐食性

岡崎 義光* 伊藤 敦夫*
立石 哲也* 伊藤 喜昌**

*通産省工業技術院機械技術研究所

**^(株)神戸製鋼所技術開発本部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 57, No. 3 (1993), pp. 347-355

Corrosion Resistance of Titanium Alloys for Medical Implants in Physiological Saline Solution

Yoshimitsu Okazaki*, Atsuo Ito*,
Tetsuya Tateishi* and Yoshimasa Ito**

*Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology,
Ministry of International Trade and Industry, Tsukuba, Ibaraki

**Technical Development group Kobe Steel, LTD, Wakinohamacho, Kobe

The effect of alloying elements on the corrosion resistance of titanium alloys for medical implants was investigated by immersion tests in an aerated 5% HCl solution for 864 ks at 310 K and anodic polarization measurements in a phosphate buffer solution containing chloride (PBS(-)). The concentration of released Ti in the 5% HCl solution decreased with increasing Zr, Ta, and Pd contents in the range from 10 to 15, 2 to 4 and 0 to 0.2%, respectively, although Nb and Sn had an adverse effect in the range from 4 to 8 and 10 to 15 mass%, respectively. However, Zr and Sn alloying over 15% in Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd and Ti-(15~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd, respectively, showed very little difference in the concentration of released Ti, compared with those less than 15%. Especially combined alloying of 0.2%Pd and (2~4%)Ta remarkably decreased the concentration of released Ti in the 5% HCl solution. N addition into the Pd-free Ti-10%Zr-4%Nb-2%Ta-0.1%O alloy increased the concentration of released Ti. The critical current density for passivation (I_c) of the titanium alloys in the PBS(-) decreased with increasing Zr, Nb, Ta and Pd contents. The I_c values in the PBS(-) decreased as those in the 5% HCl solution decreased. The concentration of released Ti from the Ti-15%Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd and Ti-15%Sn-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd alloys in the 5% HCl solution were less than that from the Ti-6%Al-4%V ELI alloy by a factor of 52~520.

(Received August 19, 1992)

Keywords: titanium alloy, medical implant, concentration of released titanium, anodic polarization curve, phosphate buffer solution, effect of alloying element

I. 緒 言

V と Al 以外の生体適合性の優れた合金元素を Ti に添加した生体用 Ti 合金の合金設計の指針を得ることを目的として、組織、機械的性質、酸性溶液中でのアノード分極特性などに関する一連の研究を行ってきた⁽¹⁾⁽²⁾。本研究では、生体内模擬環境下での耐食性を評価するため、5 mass% 塩酸溶液中での浸漬試験および擬似体液である塩化物含有リン酸緩衝液 (Phosphate buffer solution containing chloride) PBS(-) 中でのアノード分極試験などを行ったので、その結果について報告する。

II. 実験方法

1. 供試合金

細胞毒性が報告されていない Zr, Sn, Nb, Tb, Pd, O, N などを合金元素として添加した、種々の Ti-(0~20 mass%)Zr-(0~20%)Sn-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.2%)Pd-(0~0.15%)N-(0~0.2%)O 合金を真空アーク溶解により溶製した。0.6 kg の鋳塊を 1373 K で 7.2 ks 保持後、 β および α - β 鍛造により直径 15 mm の丸棒とした。鍛造後、973 K で 7.2 ks の焼鈍を行った。

本実験に用いた試料の化学組成は、前報⁽²⁾および前々報⁽¹⁾に示した通りである。

2. 浸漬試験

供試材より 10 mm×10 mm×5 mm の試験片を作製し、バフ研磨後、超音波洗浄した試験片、5 mass% 塩酸 10⁻³ m³ (1 L) および磁気攪拌子を 10⁻³ m³ (1 L) 三角フラスコに投入し、310 K (37°C) のスターラー付き恒温水槽に入れ、8.33 s⁻¹ (500 rpm) で 864 ks (10 d) 攪拌する浸漬試験を行った。さらに 172.8 ks (48 h) ごとに溶液のサンプリングを行い、ICP 発光分光分析装置 (Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometer) で、溶出 Ti 濃度を測定した。

3. 擬似体液環境下でのアノード分極試験

供試材より切り出した 10×10×5 mm の試験片を用いて、310 K, pH 7.4 の擬似体液 PBS (—) (超純水 1 L 中, NaCl: 8 g, KCl: 0.2 g, NaHPO₄·12H₂O: 2.9 g, KH₂PO₄: 0.2 g) 中でアノード分極試験を行った。試料表面を 1×10⁻⁴ m² (1 cm²) だけ残しその他の部分をエポキシ樹脂で被覆し、#600 までの耐水研磨、エタノール中超音波洗浄 (5 min ごとに 3 回) を行った。溶液は 3.33×10⁻⁶ m³/s (200 cm³/min) の流量で 3.6 ks 純素素 (99.9998% 以上, O₂<0.3 mass ppm) 脱気した。アノード分極試験は、5% 硫酸中で -1.0~-0.9 V で 300~900 s (主に 600 s) のカソード処理を行い、脱気した超純水で十分洗浄した後、自然電位が安定した後 (約 300 s 保持), -0.8~5 V まで掃引速度 6.67×10⁻⁴ V/s (40 mV/min) の条件で行った。この際、対極には白金電極、参照電極には飽和甘こう電極 (SCE) を用いた。ただし、測定中は電解液表面に純素素ガスを吹き付けることにより、酸素の混入を防いだ。また、試験に際して、表面仕上げ後、試料を測定まで約 86.4 ks (1d) オートデシケータ内に保持した。

III. 実験結果および考察

1. 溶出曲線

310 K, 大気飽和状態の 5% 塩酸中で 864 ks (10d) の浸漬試験を行い、5% 塩酸 1 L 中に溶出した溶出 Ti 濃度を ICP を用いて測定することにより、浸漬初期の溶出挙動に及ぼす合金元素の効果を調べた。

Ti-(10~15%)Zr-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.2%)Pd 合金を用いて測定した溶出曲線が、Fig. 1 に示されている。Ti-(10~15%)Zr-8%Nb-2%Ta 合金では、Zr 量の増加にともない溶出した Ti 量は、減少しているが、浸漬初期の溶出量が多く、浸漬時間が増加するにつれて溶解速度が一定に近づく曲線になっている。その他の合金系では、溶出 Ti 濃度が、浸漬時間に比例して直線的に増加しているが、Ta, Pd の添加により Ti の溶出量は急激に減少している。特に 0.2%Pd の添加効果が著しく、Ti-10%Zr-8%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金の溶出 Ti 量はかなり少ない。また 10%Zr を同量の Sn で置換した Ti-10%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金の溶出 Ti 量も少なくなっている。Nb の添加に関しては、4 から 8% へ増加するにつれて、Ti の溶出量に増加する傾向が見られ、前報⁽²⁾で報告したアノード分極試験における不動電流密度 I_c の変化とは逆の傾向が得られたが、その理由については明らかにできなかった。

Fig. 1 Effect of Zr, Nb, Ta and Sn contents on the concentration of released Ti from Ti-(10~15%)Zr-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.2%)Pd and Ti-10%Sn-(4~8%)Nb-2%Ta-0.2%Pd alloys immersed in the aerated 5 mass% HCl solution at 310 K.

た。

Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd の Zr 系合金と Zr を Sn で置換した Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd の Sn 系合金の溶出曲線を Fig. 2 に示した。Zr を 15 から 20% へ増加させた場合には、864 ks (10d) 浸漬後の溶出 Ti 量がわずかに低くなる程度で大きな変化は認められなかつ

Fig. 2 Effect of Zr, Sn and Ta contents on the concentration of released Ti from Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd and Ti-(10~15%)Sn-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd alloys in a 5% HCl solution at 310 K.

た. Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金を用いて, Sn の効果を検討したが, 10から15%へ増加した場合には, 溶出 Ti 量に増加する傾向がみられるが, 15から20%では Zr と同様に大きな変化は見られない.

Ti-15%Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd の Zr 系合金と Zr を同量の Sn で置換した Sn 系合金を用いて 0.2%Pd が添加された場合の Ta の効果を検討した. Zr 系合金と Sn 系合金のいずれにおいても, 4%Ta の添加により Ti の溶出濃度は減少するが, 特に Zr 系合金では, 864 ks 浸漬中に溶出した Ti の濃度は, 0.1 mass ppm で, ほとんど溶出していない.

Ti-6%Al-4%V ELI 合金と Zr 系合金および Sn 系合金の溶出曲線の比較を Fig. 3 に示した. 310 K, 大気飽和状態の 5% 塩酸中に, 864 ks (10d) 間の浸漬試験において溶出した Ti の濃度は, Ti-6%Al-4%V ELI 合金が 52 ppm であるのに対して, Ti-15%Sn-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd の Sn 系合金では 0.6~1 ppm, Ti-15%Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd の Zr 系合金では 0.1~0.4 ppm と非常に少なく, 生体内の厳しい環境においても優れた耐食性を示すと考えられる. 特に, Ti-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd 合金の 5% 塩酸中における Ti の溶出量は, Ti-6%Al-4%V ELI 合金の約 1/500 に相当している.

Ti-(10~15%)Zr-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.2%)Pd 合金と Ti-10%Sn-8%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金を 864 ks (10d) 間浸漬した後の SEM 組織を Fig. 4 に示した. いずれの合金においても白く見える β 相に比べ α 相が溶出している. Ti-6%Al-4%V ELI 合金, Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%

Fig. 3 Comparison of the concentration of released Ti from Ti-6%Al-4%V ELI, Ti-15%Sn-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd and Ti-15%Zr-4%Nb-(2~4%)Ta alloys in an aerated 5% HCl solution at 310 K.

Pd の Zr 系合金および Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd の Sn 系合金を 864 ks (10d) 間浸漬した後の SEM 組織を Fig. 5 に比較して示した. Ti-6%Al-4%V ELI 合金では, 試料全面が溶出しているのに対して, Zr 系合金では, α 相がわずかに溶出している. Sn 系合金では, Zr 系と類似しているが, 溶出領域が多くなっているようである. Sn を 20% 添加した Sn 系合金では, 黒く見える α 相の優先溶解によるピットが見られる.

2. 擬似体液中のアノード分極特性

リンゲル溶液に代表される擬似体液⁽³⁾は, 器官や組織を浸している血清などの体液成分を近似するもので, Na^+ , Cl^- を主成分とし少量の K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} などの陽イオン成分を加え, さらに NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 などの緩衝剤の添加により pH を 7.4 に調節する.

本研究では, 生体模擬環境下での耐食性を評価するため, 細胞に不可欠な無機塩が血清や組織液と等張になるように配合された PBS(-) 溶液を用いて, $-0.8 \text{ V} \sim 5 \text{ V}$ まで $6.67 \times 10^{-4} \text{ V/s}$ (40 mV/min) の掃引速度でアノード分極試験を行った.

Fig. 6 に, pH=7.4 の脱気した PBS(-) 中 (溶存酸素濃度: 0.1 mass ppm 以下) で測定されたアノード分極曲線を示した. Fig. 6 には, SUS316 鋼, Ti-6%Al-4%V ELI 合金, Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金および Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金の 310 K におけるアノード分極曲線が比較して示されている. 前報において報告した酸性溶液中でのアノード分極曲線に比べ, 活性溶解域が狭く不動態化のピークが低くなっている. SUS316 鋼では, 不動態域がかなり狭く, 不動態皮膜の溶解による電流密度の増加が見られる. Ti 系合金の比較では, 5% 塩酸などの酸性溶液中ほど顕著な差は認められないが, Ti-6%Al-4%V ELI 合金では, 明瞭な不動態化のピークが認められず, 0.8 V 以上の電位領域では Sn 系合金の電流密度の方が低く耐食性がわずかに優れ, Zr 系合金では, 電流密度が 5 V まで常に低い値を示し耐食性は良好である.

Ti-(5~15%)Zr-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.02%)Pd 系合金による Zr, Nb, Ta, Pd の添加効果および Zr を同量の Sn で置換した時の置換効果が Fig. 7(a) (b) に示されている. Ta, Pd の添加により耐食性は改善されるが, Zr の効果は小さい.

Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金と Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金を用いて, アノード分極特性に及ぼす Zr と Sn の効果を調べた結果が Fig. 8 に示されている. 5% 塩酸の結果と同様に Zr の添加量が増加するにつれて, 不動態化電流密度 I_c は低下する傾向にあるが, 逆に Sn の添加量の増加に伴い I_c 値は上昇する傾向を示している. 20% Sn 添加合金では, 不動態皮膜の溶解による電流密度の急激な増加がみられる.

不動態化電流密度 I_c 値が低いほど, 不動態化し易く耐食性は良好であるが, 擬似体液 PBS(-) 中で測定された I_c 値に対する Pd, Ta, Nb, Zr, Sn の効果を, Fig. 9 にまとめて示した.

Pd, Ta, Zr の添加により I_c 値はわずかに減少する. Zr 系合金および Sn 系合金のいずれにおいても, Nb の添加効果は小さく, Sn の添加では I_c 値にわずかに上昇する傾向が見られ

Fig. 4 SEM micrographs of Ti-(10~15%)Zr-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.2%)Pd and Ti-10%Sn-8%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloys immersed in an aerated 5% HCl for 864 ks at 310 K.

る。

侵入型元素である N と O の I_c に対する効果が、Fig. 10 に示されているが、0.2%O が添加された Zr 系および Sn 系合金では、N の効果は小さく、また 0.05%N と 0.2%~0.3%O が複合添加された Zr 系合金でも O の効果はほとんど見られない。ただし、図中□で表されているが、0.2%O が添加されていない Sn 系合金の I_c 値は高くなっている。

5%塩酸および 5 mass%硫酸溶液中で測定された I_c 値と擬似体液 PBS(-)中における I_c 値の関係を Fig. 11 に示した。5%硫酸および 5%塩酸中で I_c 値が低い合金ほど擬似体液 PBS(-)中においても低い値を示している。不動態保持電流密度 $I_{0.6}$ の PBS(-)と 5%硫酸および 5%塩酸中での比較が、Fig. 12(a)(b)にそれぞれ示されている。図中●は、Ti-6%Al-4%V ELI 合金の値を表しているが、 I_c と同様、酸性環境中で $I_{0.6}$ 値が低い合金では、PBS(-)中でも低い値になっている。

これらの結果より、酸性環境および擬似体液環境のいずれに

おいても耐食性が良い合金は、体内の厳しい環境下でも優れた耐食性を示すことが考えられる。

3. 5%塩酸溶液中での溶出曲線に及ぼす窒素と酸素の効果

Ti-10%Zr-4%Nb-2%Ta-0.1%O 合金を用いて、溶出曲線に及ぼす窒素の効果調べた結果を Fig. 13 に示す。0.14%の窒素が添加された場合には、溶出 Ti 濃度にかかなりの増加が見られる。図には比較のため、Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O 合金に同量の窒素を添加した結果もともに示した。15%の Zr 添加による効果も関係しているが、0.14%N が添加された場合でも、0.2%Pd が添加されている場合には、0.2%Pd の添加効果が著しいため Ti の溶出量はかなり少なくなっている。

Ti-10%Zr-4%Nb-2%Ta-0.1%O 合金の浸漬前の SEM 組織と 5%塩酸中に 864 ks(10d) 浸漬した後の SEM 組織を、それぞれ Fig. 14(a), (b) に示した。(b)に見られるように、 α 相と

Fig. 5 SEM micrographs of Ti-6%Al-4%V ELI, Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd and Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloys immersed in an aerated 5% HCl for 864 ks at 310 K.

Fig. 6 Comparison of the anodic polarization curves for Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloy, Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloy, Ti-6%Al-4%V ELI alloy, and SUS316L stainless steel in a deaerated PBS(-) at 310 K.

β 相が溶出している。

0.2%Pd が添加された場合の窒素と酸素の複合添加効果を詳細に検討するため、Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金を用いて溶出挙動に及ぼす O と N の効果を、さらに Zr を同量の Sn で置換した Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O 合金を用いて、N の効果を調べた。その結果が、Fig. 15 に示されている。0.2%Pd と 0.2%O が添加された Sn 系合金では、N の効果はほとんど見られず、Zr 系合金では、N 量が増加するにつれてほんのわずかに Ti の溶出量に増加する傾向が見られる。また、0.05%N を添加した Zr 系合金を用いて、O を 0.2~0.3% 増加させた場合にも大きな変化は認められなかった。

4. 耐食性と細胞適合性

著者らは、Zr, Nb, Ta, Sn, Pd を添加した生体用 Ti 合金の細胞適合性は、Ti-6%Al-4%V ELI 合金に比べ優れていることおよび 310 K, 5% 塩酸中に 864 ks (10d) 間浸漬した後の溶出 Ti

Fig. 7 Anodic polarization curves of Ti-(5~15%)Zr-(4~8%)Nb-(2~4%)Ta-(0~0.2%)Pd alloys in a deaerated PBS(-) at 310 K. (a): effect of Zr and Nb contents, (b): effect of Ta and Pd contents.

Fig. 8 Effect of Zr and Sn contents on anodic polarization curves of Ti-(15~20%)Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd and Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloys in a deaerated PBS(-) at 310 K.

濃度と細胞相対増殖率の間には、Fig. 16 に示したような負の相関があり、溶出 Ti 量が少ない合金ほど細胞相対増殖率の値が大きく細胞適合性が高いことを報告している⁽⁴⁾、この結果は、金属がイオンとなって溶出する際の溶出量の増加に伴い、細胞毒性が増大するため、金属イオンの溶出量が少なく耐食性が優れた合金ほど細胞適合性が優れていることと関係していると考えられる。

Fig. 9 Effect of Zr, Nb, Ta, Pd and Sn contents on critical current density for passivation in a deaerated PBS(-) at 310 K.

Fig. 10 Effect of nitrogen and oxygen contents on critical current density for passivation in a deaerated PBS(-) at 310 K.

5. 生体用新 Ti 合金と Ti-6%Al-4%V ELI 合金の特性比較

Zr, Sn, Nb, Ta, Pd を添加した生体用候補合金と Ti-6%Al-4%V ELI 合金のアノード分極試験および 864 ks の浸漬試験などによる耐食性、機械的性質およびマウス骨原性細胞 MCT-E1 による細胞適合性⁽⁴⁾の比較を Table 1 にまとめて示した。骨原性細胞 MC3T3-E1 は、マウスの新生仔頭蓋冠から樹立された株細胞である。Ti に、Zr, Nb, Ta, Pd を合金化することにより、耐食性がかなり増加し、Sn と Zr の添加により強度が直線的に増加する。Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金と Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd 合金の耐食性および細胞適合性は、Ti-6%Al-4%V ELI 合金よりかなり優れている。室温強度は、Ti-6%Al-4%V ELI 合金と同等以上を有し、延性と絞り値が Ti-6%Al-4%V ELI 合金よりかなり高い。さらに、耐食性を低下させずに高強度化を図るには、N, O など

Fig. 11 Comparison of critical current density for passivation in a PBS(-) and in the acid solutions.

Fig. 12 Comparison of passive current density at 0.6 V vs. SCE in a PBS(-) and in the acid solutions. (a): 5% H_2SO_4 , (b) 5% HCl.

の侵入型元素の複合添加が有効である。

インプラント用材料は、約 393 K (120°C) の超純水中で滅菌した後、埋入される。また細胞適合性評価試験⁽⁴⁾においても、オートクレーブを用いた 393 K での超純水抽出が行われる。

オートクレーブを用い、393 K の超純水中で 43.2 ks (12 h)

Fig. 13 Effect of 0.14%N addition on the concentration of released Ti from Ti-10%Zr-4%Nb-2%Ta-0.1%O alloys and Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd-0.2%O-0.14%N alloy in an aerated 5% HCl.

Fig. 14 SEM micrographs of Ti-10%Zr-4%Nb-2%Ta-0.13%O-0.14%N alloy. (a) before immersing, (b) after immersing for 864 ks in 5% HCl solution at 310 K.

Fig. 15 Effect of nitrogen and oxygen contents on the concentration of released Ti from Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd and Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloy in a 5%HCl solution at 310 K.

の抽出を行った時、Ti-(10~20%)Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%PdのSn系合金では、Ti-Zr系合金に比べ酸化傾向がやや大きく表面がわずかに褐色に変化したため、抽出後の試料表面をESCAを用いて分析した。ESCAによる分析にはパーキン・エルマー社製の装置(PHI5400)を用い、出力400 W、分析領域 $\phi 1.1$ mmのMgK α 線をX線源とし、Ar⁺スパッタ電圧3 kV、スパッタ速度SiO₂で0.067 nm/s(40 Å/min)の条件で行った。試料の最外表面の広領域サーベイスペクトルをFig. 17(a)に、720 sのAr⁺スパッタによる皮膜/合金界面付近のサーベイスペクトルをFig. 17(b)に、試料表面から合金中へAr⁺スパッタした時のO, Ti, Snの濃度変化(at%)をFig. 17(c)に示した。(a)および(c)より、褐色の膜は、Nb, Taを含まないTiとSnから成る酸化皮膜であることがわかり、生体内の使用に対して大きな問題にはならないことがわかった。

IV. 結 言

VとAl以外の生体適合性の良い元素をTiに添加した生体用Ti合金の生体内模擬環境下での耐食性に及ぼす合金元素の

Fig. 16 Relationship between relative growth rate of L929 and MC3T3-E1 cells, and the concentration of released Ti in a aerated 5 mass% HCl solution after immersing for 864 ks at 310 K.

効果を検討し、以下の結論を得た。

(1) 310 K、大気飽和状態の5%塩酸中に864 ks(10d)浸漬した場合の浸漬初期に溶出したTiの濃度は、Zr, Ta, Pdの添加により減少し、特にTaとPdの添加効果が著しかった。Nbの添加に関しては、4%から8%へ増加するにつれて溶出Ti濃度に増加する傾向が見られた。10%~15%のSnの添加では、添加量が増加するにつれて、溶出Ti量に増加する傾向が見られたが、15%~20%では大きな差は認められなかった。

(2) 5%塩酸中に864 ks(10d)間浸漬した時の溶出Ti濃度は、Ti-6%Al-4%V ELI合金が52 ppmであるのに対して、Ti-15%Sn-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%PdのSn系合金では0.6~1 ppm、Ti-15%Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%PdのZr系合金では、0.1~0.4 ppmと非常に少なく、生体内の厳しい環境下においても優れた耐食性を示すことがわかった。特にTi-15%Zr-4%Nb-4%Ta-0.2%Pd合金のTiの溶出量は、Ti-6%Al-4%V ELI合金の約1/500であった。

(3) 擬似体液PBS(-)中で測定された I_c 値は、Pd, Ta, Zr添加によりわずかに減少し、Nbの添加効果は小さく、逆にSnの添加では I_c 値に増加する傾向が見られ、5%塩酸および5%硫酸中で I_c 値が低い合金ほどPBS(-)中でも低い値を示していた。

(4) Pdが添加されていない合金では、Nの添加により5%

Table 1 Comparison of various characteristics between new titanium alloys for medical implants and Ti-6%Al-4%V ELI alloy.

Alloy (mass%)	Corrosion resistance			Mechanical properties				Biocompatibility
	5%HCl	PBS(—)	Released Ti in 5%HCl (mass ppm)	0.2% Proof strength $\sigma_{0.2\%PS}$ /MPa	Tensile strength σ_{UTS} /MPa	Total elongation (%)	Reduction of area (%)	Relative groth rate of MC3T3-E1 cells
	I_c /Am ⁻²							
Ti-6%Al-4%V ELI	0.5	0.06	52	795	860	10	25	1.00
Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd	1.5	0.18	1.0	883	990	14	49	1.48
Ti-15%Zr-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd	0.14	0.07	0.4	671	726	24	55	1.65

I_c : Critical current density for passivation.

Fig. 17 ESCA spectra (a, b) and depth profiles (c) for the oxide films formed during extraction of Ti-15%Sn-4%Nb-2%Ta-0.2%Pd alloy.

塩酸中に溶出した Ti の濃度は増加したが、0.2%Pd が添加された合金系では、N と O の添加された場合でも溶出 Ti 濃度に大きな差は認められなかった。

(5) Ti に Zr, Sn, Nb, Ta, Pd を合金化することにより、機械的性質、耐食性、細胞適合性の点で、Ti-6%Al-4%V ELI 合金より優れた Ti-15%Zr-4%Nb-(2~4%)Ta-0.2%Pd の Zr 系および Zr を Sn で置換した Sn 系合金などの生体用新 Ti 合金を開発できることが明らかになった。

文 献

- (1) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也: 日本金属学誌, **57**(1993), 332.
- (2) 岡崎義光, 伊藤敦夫, 立石哲也, 伊藤喜昌: 日本金属学会誌, **57**(1993), 338.
- (3) 岩波生物学辞典第 3 版, 岩波書店, (1983), 707.
- (4) 伊藤敦夫, 岡崎義光, 立石哲也, 伊藤喜昌: 歯科材料・器材, Special Issue 19, **11**(1992), 66.