524 金属ガラス生体材料の創製

Metallic Glass Bio-Material Development

王 新敏 秦 風香 和田 武 孫 根洙 木村 久道 (東北大金研)

楊 賢金 (天津大学) 井上 明久 (東北大 WPI)

X.M.Wang F.X.Qin T.Wada K.S.Son H.Kimura. Institute for Materials Research,
Tohoku University 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai Japan

A. Inoue. Tohoku University, WPI 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai Japan

X.J.Yang. Tianjin University, 92Weijin road nankaiqu Tianjin China

まえがき

バイオマテリアル(Bio-Material)とは“ヒトの細胞に接触して用いられる治療用材料”と定義され、日本で『生体材料』と言っている。現在、使用されている生体材料は金属、セラミックス、合成高分子、天然高分子に分類されている。これらの生体材料を用いて、治療のための手術器具や血液バッグなどのほか、インプラントの人工骨や人工血管および人工臓器など、様々な分野で応用している。

金属系バイオマテリアルはステンレス鋼、コバルト-クロム合金、チタン合金、チタン-ニッケル系形状記憶合金および歯科用貴金属などがある。これらの材料の最大の特徴は優れた機械的性質である。ところが、金属系バイオマテリアルの中に添加元素により生体に毒性反応がよく行われている。体内に埋め込まれる金属材料の溶出物や材料の摩耗によって生じた金属イオンは、体内の核酸やタンパク質などの生体分子と反応すると、細胞障害や発ガンなどが発生する。例えば、優れた力学特性を持つ生体材料としてよく使用されているステンレス鋼、コバルト-クロム合金、記憶合金及び6-4チタン(Ti-6Al-4V)合金などの金属系バイオマテリアルの中で、問題となっている強い毒性反応を行う元素はニッケルやバナジウムやクロムなどである。これらの毒元素が多く含まれているため、患者さんに上述のような病気で新しい苦痛を与えている。更に、金属材料の毒性の問題だけではなく、人工関節の耐摩耗性が不足で発生された摩耗粉が人体組織への炎症反応の問題、人工骨格へHAPの成長が不適合の問題などは、材料開発者が解決しなければならないことである。それで、ニッケル、バナジウム、クロムなどの毒性元素を含まない人体に毒性が認められない合金、人工器官の表面に生体適合性を改善する表面活性化膜の成長技術の開発が非常に期待されている。

近年、数多くの研究結果により生体適応性に優しい元素をチタン基に添加して、作製したニッケル、バナジウム、クロムフリーの生体に専用のチタン結晶合金、特に力学特性が抜群の金属ガラス合金及び青の表面の活性化処理技術の開発が注目されている。

本研究の目的は毒性元素Niが含まれていない合金で高強度、低ヤング率、高疲労特性、高耐食性、生体適応性が良好な新規な金属ガラスを開発することである。さらに、強固で、安定なアパタイトを成長することができる金属ガラス表面の作製技術を確認し、複雑な形状の金属ガラス製品の作製技術を開発するこ

とである。具体的な研究内容として、(1)アパタイト粒子等骨成長を誘導する元素を含んだ新規なTi基金属ガラスの創製、(2)金属ガラスの表面活性化膜生成の研究、(3)骨の類似性を有するポーラス状バルク金属ガラスの作製技術開発(4)難加工の金属ガラスにより人体器官への作製技術の確立を行う。最終目標としてFig.1に示したように体内用の人工歯根、歯冠、人工関節、プレート及び生体細胞に接触する体外用の医療機器などに応用する。

Fig.1 Application example

研究結果

(1) 新規な $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{14}$ 金属ガラス⁽¹⁾組成を見出した。Fig.2に示したこの組成の最大直径は7mmある。

Fig.2 Critical diameters (mm) of rod samples with full glassy structure for $(\text{TiZr})_{50}(\text{CuPd})_{50}$ alloys

この合金の機械的性質の圧縮強度、硬度、ヤング率はそれぞれ2000MPa、580Hv、90GPaである。このような高強度、高硬度およびしなやか性を持つ金属ガラス合金は汎用のTi合金材料より耐摩耗性をはじめ、人工骨格、人工関節、人工歯根などの応用により力学性

を期待することができる。更に $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{14}$ 金属ガラス合金に骨成長の誘導元素 1% (at) の Ca や HAP を添加して、4 金属ガラスのバルクを作製した。それを基盤としてその後のアパタイトが成長できると考えられる。

新規な $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{14}$ 金属ガラス合金の耐食性は従来の人工骨材料の $\text{Ti}_{90}\text{Al}_{10}\text{V}_4$ (wt%) 合金よりよいことが確認された⁽²⁾。Fig. 3 に示したのはハンス溶液の中アノード分極曲線である。急冷铸造バルクおよび 693K と 723K×10min の熱処理を行うことにより、耐食性が上昇したことがわかった。この温度でナノ結晶粒子が生成したので、強度が上がるだけではなく、693K の場合塑性伸びも起こることが見られた。

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curve of $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{14}$ in Hanks solution

(2) 金属ガラスの表面活性化膜生成ができた。以上の無毒性、高強度、高弾性、優れた耐食性を有する新規な金属ガラスを用いて、われわれは水熱法を用いて、根状の $\text{CaTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}+\text{Ti}_2\text{Al}$ 活性化膜 (GIL) を生成して、更に、その表面に緻密な HAP 膜の快速生成技術を確認した。Fig. 4 に示したのは $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{14}$ 金属ガラス合金を水熱処理処置で表面に GIL 膜を生成して、更に緻密な HAP 膜を生成した積層の SEM 像である。この生体活性膜と金属ガラスの界面を大きく拡散した連続層、あるいは積層とするものは金属ガラス合金中の成分を種にして根の生えた成長層とし、更にそれを低温で成長させることができるので、応力集中が避けられ、結果として割れを防ぐことが可能になる。

Fig. 4 Surface processing of $\text{Ti}_{40}\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{10}\text{Pd}_{14}$

(3) 骨の類似性を有するポーラス状バルク金属がラ

スの作製技術を開発した。ポーラス金属ガラスは金属ガラスそのものの特徴である高強度及び高耐食性を有しているうえ、ポアによる表面積増大や生体組織親和サイト形成が期待されるため、生体材料として利用できると考えられる。作製のために加圧含浸法-スパーサとする酸化粉末を焼結して、その空隙に溶解した金属ガラス生成のできる合金を高圧で圧入した後、急冷させ、得られた金属ガラスと酸化粉末複合材料を一定濃度の酸化溶液に浸漬し、酸化粉末のみ除去することでポーラス金属ガラスを得る技術を開発した。更に高圧雰囲気法及び粉末冶金焼結法なども開発した。Fig. 5 は加圧含浸法により作製したポーラス金属ガラスの断面とポア壁である。ポアが存在するポーラス金属ガラスの機械的性質をコントロールすることができる。Fig. 6 に示されたように 20GPa のヤング率を確認し、人間の大腿骨のヤング率に最も近いものが得られた。

Fig. 5 Strain-Stress curve of Pd-Porous BMG and its cross section (a) and pore wall (b)

(4) 難加工の金属ガラスにより人体器官への作製技術の確立は応用に極めて重要である。金属ガラスは結晶合金の焼入れ相当の高強度、高硬度を有し、伸び率が低いため、冷間塑性変形や切削加工は困難である。

Fig. 6 BMGs for biomedical implants and parts for medical devices

そのため、われわれは金属ガラスの作製技術—中空铸造法、溶湯接合法、フォトエッチング法、射出成形法、表面処理法、及び切削により表面変質層の制御、切削専用工具の開発などの方法を確認したことにより Fig. 6 に示した人工器官の人工指関節、プレート、人工歯根、頭骨固定器具と医療器具の内視鏡先端探索部のアダプタ、血管治療用モータ減速用の歯車系列を作製することができた。

参考文献

- 1) L. Zhu, X. M. Wang, F. X. Qin, A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A, 459 (2007) 233-237
- 2) F. X. Qin, X. M. Wang, A. Kwashima, S. I. Zhu, H. Kimura, A. Inoue, Mater. Trans. Vol. 47 No. 8 (2006) 1934-1937