

技術資料



Technical Data

生体用 β 型チタン合金 TNCZ の開発

日下恵太*, 小柳禎彦*, 高林宏之*

Development of β Type Titanium Alloy 'TNCZ' for Biomedical Applications

Keita Hinoshita, Yoshihiko Koyanagi, and Hiroyuki Takabayashi

Synopsis

Titanium and titanium alloys are widely used in biomedical applications because they have biocompatibility and corrosion resistance against body fluid. β -type titanium alloys which have low Young's modulus are expected to be suitable for implant materials. In general, it is necessary that lower Young's modulus of β -type titanium alloys highly include Nb and Ta, which have high melting points. Therefore, it is difficult to produce a large size ingot in conventional melting methods for titanium and titanium alloys.

In order to develop new β -type titanium alloys for biomedical applications such as implant materials, optimization of chemical composition of Ti-Nb-Cr-Zr alloy system (Ta free) was carried out. As a result of consideration, Ti-20Nb-5Cr-4Zr alloy, "TNCZ" was developed. The Young's modulus of TNCZ is about 65 GPa after solution treatment and is lower than that of the conventional β -type titanium alloys (ex. Ti-22V-4Al, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al).

1. はじめに

チタン合金は鋼に比べて比強度や耐食性に優れていることに加え、その生体適合性の高さから、医療分野で広く用いられている。高齢化社会のますますの進行に伴い、生体用チタン合金の市場は持続的な成長が予測されている¹⁾。

現在、インプラント用チタン合金には $\alpha + \beta$ 型合金の代表である Ti-6Al-4V 合金が広く使用されているが、V イオンは細胞毒性の問題があるため、生体適合性に優れる Zr, Nb, Ta などを使用したチタン合金の開発も行われている²⁾。さらに、インプラントに使用する際には、インプラント材が骨に比較してヤング率が高く、その差が大きいと骨への荷重伝達をインプラントが遮蔽してしまい（応力遮蔽効果）、骨密度の低下を引き起こすことが知られている。このため、チタン合金のヤング率を低下

させ、骨のヤング率に近づけることが望ましい。一般的にチタン合金の中では、bcc- β 相からなる β 型チタン合金が、hcp- α 相からなる α 型チタン合金、および α 相と β 相との 2 相からなる $\alpha + \beta$ 型チタン合金に比べてヤング率が低い。このため、 β 型チタン合金をさらに低ヤング率化するための材料研究が盛んに行われている³⁾。その中でも Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金⁴⁾ がよく知られている。

しかし、このような生体用低ヤング率チタン合金は Ta（融点 3,020 °C）や Nb（融点 2,469 °C）といった高融点金属を多量に含んでおり、一般的なチタン合金の溶解方法では溶け残りや偏析が発生しやすく製造性が悪いため、小型インゴットや粉末焼結などでの製造に限られている。このような背景から、溶解製造性を考慮した低ヤング率チタン合金の開発が必要となっていた。

そこで、著者らは生体適合性および低ヤング率を有し

2015年6月1日受付

* 大同特殊鋼(株)研究開発本部 (Daido Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

つつ溶解製造性に優れたβ型チタン合金「TNCZ」を開発したので、その特性について紹介する。

2. 合金設計

(1) 合金元素の選択

前述の背景に基づく合金設計として、生体適合性、β相の安定性、ヤング率および融点の観点から合金元素の選択および適切な比率を選定する必要があった。本研究においては、生体適合性が良く、比較的lowヤング率が得られるTi-Nb系をベースとし、溶解製造性を考慮してTa未使用を前提とした。この場合、β単相をTi-Nb2系系で得るには多量(30-40 wt%程度)のNb添加が必要となる。Nbの多量添加はTa同様に溶け残りや偏析が強く懸念されるため、Nb以外のβ安定化元素の添加が必要となる。このβ安定化元素には、Ti合金の融点低下能が大きく、かつ毒性の低いCrを選択した。また、Tiと同族元素であり、生体適合性が良好であるとともにα相およびβ相の両方を安定化させる効果があるZrを利用し、Ti-Nb-Cr-Zr系での合金設計を行った。

(2) Ti-Nb-Cr-Zr系合金における低ヤング率組成の調査

Zrを添加元素として利用したβ型チタン合金の研究例は多く、その添加量は3~5 wt%である場合が殆どである。このため、本研究ではZr添加を4 wt%とし、Ti-XNb-YCr-4Zr合金における最適組成の調査を行った。ボタンアーク溶解にてTi-(15-25)Nb-(3-7)Cr-4Zr合金の少量のインゴット(100g)を作製し、鍛造、溶体化処理後のヤング率を測定した。その結果をFig. 1に示す。Ti-20Nb-5Cr-4Zr合金およびTi-25Nb-4Cr-4Zr合金において低いヤング率(67 GPa)を示したが、溶解製造性の観点からNb添加量を抑えたTi-20Nb-5Cr-4Zr合金を最適成分として選定した。この合金の融点は1700℃以下となり、従来の一般的なチタン合金と同等であった。

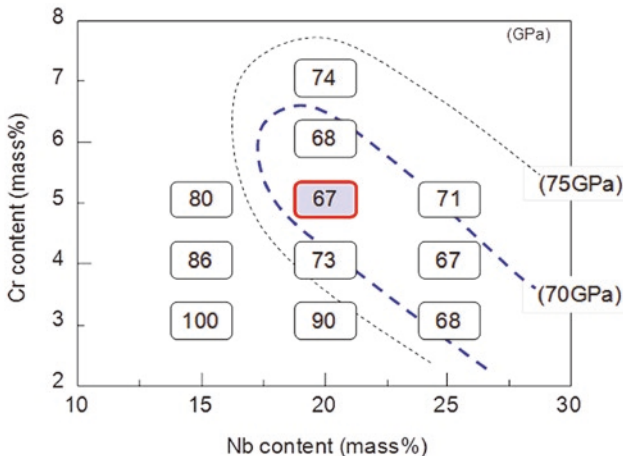


Fig. 1. Young's modulus of Ti-Nb-Cr-Zr alloy.

3. 開発合金の特性

(1) 実験方法

Ti-20Nb-5Cr-4Zr (TNCZ) 合金をレビテーション溶解にて実施した。熱間鍛造にて直径20 mmまで加工後、溶体化処理をβトランザスより高い1073 Kにて1 hr実施し、β単相組織を得た。この丸棒材から物性値、熱間加工性、引張特性、冷間加工性および細胞適合性を調査した。

(2) 物性値

Table 1にてTNCZ合金の物性値を他の一般的なチタン合金と比較した。TNCZ合金は溶体化状態でヤング率が65 GPaを有する低ヤング率の合金であり、一般的なチタン合金と比較すると、Nb添加量の影響により、やや密度は高く5.2 g/cm³である。

Table 1. Physical properties.

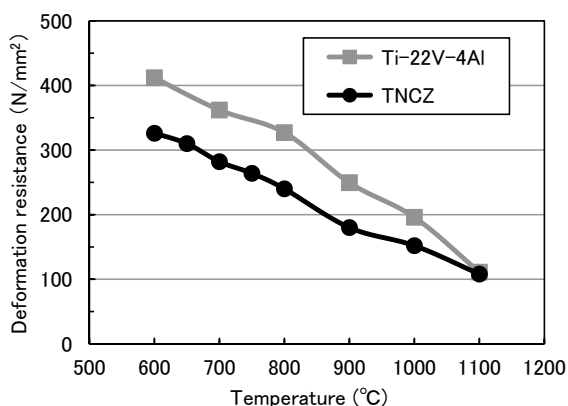
| Alloy | TNCZ | Pure Ti | Ti-6-4 ELI | Ti-15-3-3-3 |
|--------------------------------|------|---------|------------|-------------|
| Type | β | α | α+β | β |
| β transus (°C) | 710 | 880 | 985 | 750 |
| Density (g/cm ³) | 5.2 | 4.52 | 4.43 | 4.76 |
| Young's modulus (GPa) | 65 | 110 | 108 | 83 |
| Electric resistance (μΩm) | 1.29 | 0.55 | 1.71 | 1.48 |
| Specific heat (J/g·K) | 0.43 | 0.52 | 0.54 | 0.5 |
| Thermal conductivity (W/(m·K)) | 6.8 | 17.1 | 7.1 | 8.1 |

(3) 熱間加工性

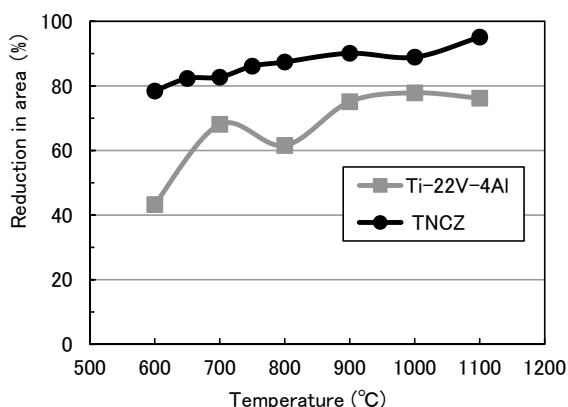
Fig. 2に高温高速引張試験の結果を示す。比較材としてVを含んだ一般的なβ型チタン合金であるTi-22V-4Al合金を用いた。TNCZの変形抵抗および絞りは、Ti-22V-4Al合金と比較して変形抵抗は同等以下、絞りは同等以上の値を示し、優れた熱間加工性を有している。このため、丸棒や板材などの様々な形状に熱間加工が可能である。

(4) 引張特性

Table 2およびFig. 3に溶体化状態での引張特性を示す。TNCZは一般的なβ型チタン合金であるTi-22V-4Al合金およびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al (Ti-15-3-3-3)合金よりも引張強度は低いものの、溶体化状態で約720 MPaの引張強さが得られる。また伸び、絞りは一般的なβ型チタン合金と同等以上の高延性の合金であることが分かる。



(a) Deformation resistance



(b) Reduction in area

Fig. 2. High temperature-high speed tensile test.

Table 2. Tensile properties of TNCZ alloy.

| Alloy | Tensile strength (MPa) | 0.2 % Proof strength (MPa) | Elongation (%) | Reduction in area (%) |
|----------------------------|------------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|
| TNCZ (as solution treated) | 719 | 698 | 14 | 81 |

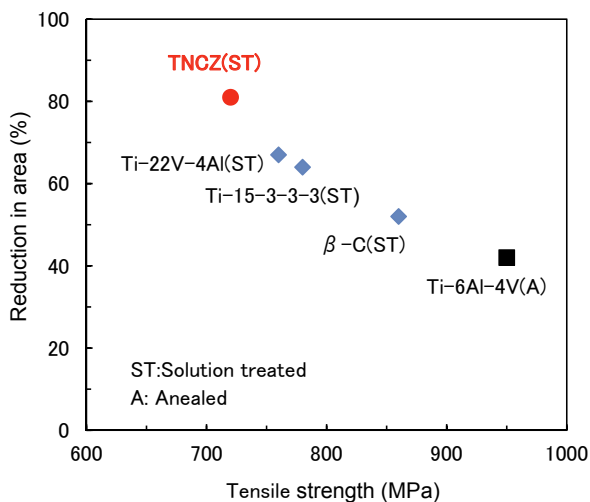


Fig. 3. Tensile strength and reduction in area.

(5) 冷間加工性

Fig. 4 に圧縮応力-歪曲線を示す。TNCZ 合金は、Ti-22V-4Al 合金および Ti-15-3-3-3 合金などの一般的な β 型チタン合金と比べ、圧縮限界は同等かつ変形抵抗はやや低い値を示しており、優れた冷間加工性を有している。このため、薄板や細線などの形状に冷間加工が可能であり、線材については 90 % 以上の冷間伸線が可能であることを確認している。

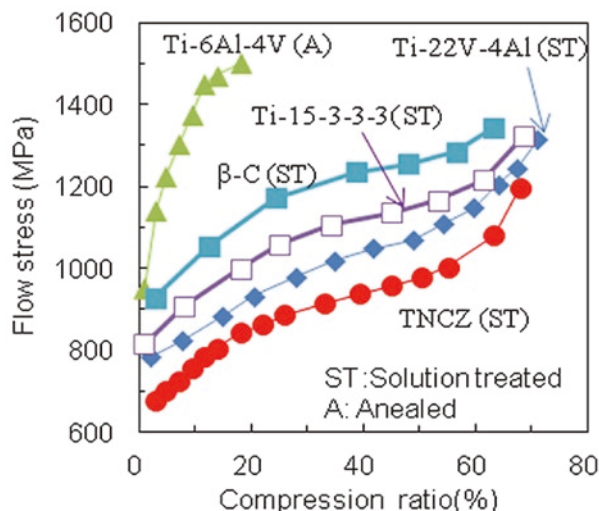


Fig. 4. Compression curves at room temperature.

(6) 細胞適合性

JIS T0301 法に準拠し、チャイニーズハムスター肺線維芽組織由来 V79 細胞を用い、細胞適合性を評価した。陽性対象材料には V を、陰性対象材料には純 Ti 2 種を用い、コロニー形成率を調査した結果を Fig. 5 に示す。陰性対象材料の V は細胞の増殖を阻害しコロニー形成率はほぼ 0 となるが、TNCZ 合金は生体用として用いられている純 Ti 2 種や Ti-6Al-4V ELI 材と同程度のコロニー形成率を示しており、既存の生体用チタン合金と同程度の細胞適合性を有していることが分かる。

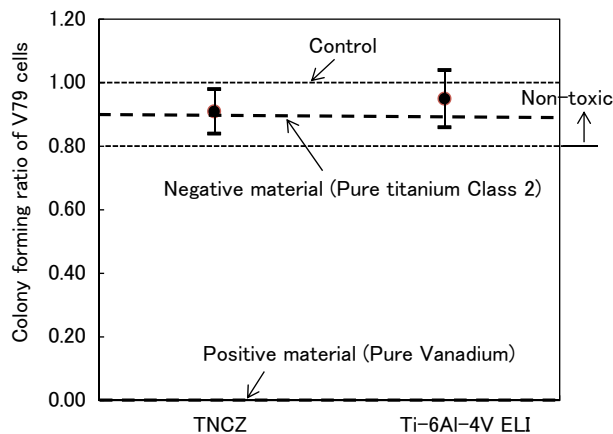


Fig. 5. Biocompatibility of TNCZ in V79 cells in accordance with JIST301.

4. 今後の展開

本開発材の用途はその生体適合性とヤング率の低さを生かし、主にカテーテルガイドワイヤー、ガイドピン、ステントなどに代表される医療機器を想定しているが、その他医療用途に限らず様々な分野での活用を目指して用途開発を進めていく。

5. 特許

本開発材については国内外で特許を取得済みである。日本国内「特許第5045185号」、米国「US8512486」、欧州「EP1842933」。

(文献)

- 1) ふえらむ, 20(2015), 5, 166.
- 2) 岡崎義光: 素形材, 54(2013), 3, 9.
- 3) 仲井正昭: まてりあ, 51(2012), 309.
- 4) 新家光雄: 電気製鋼, 73(2012), 113.