

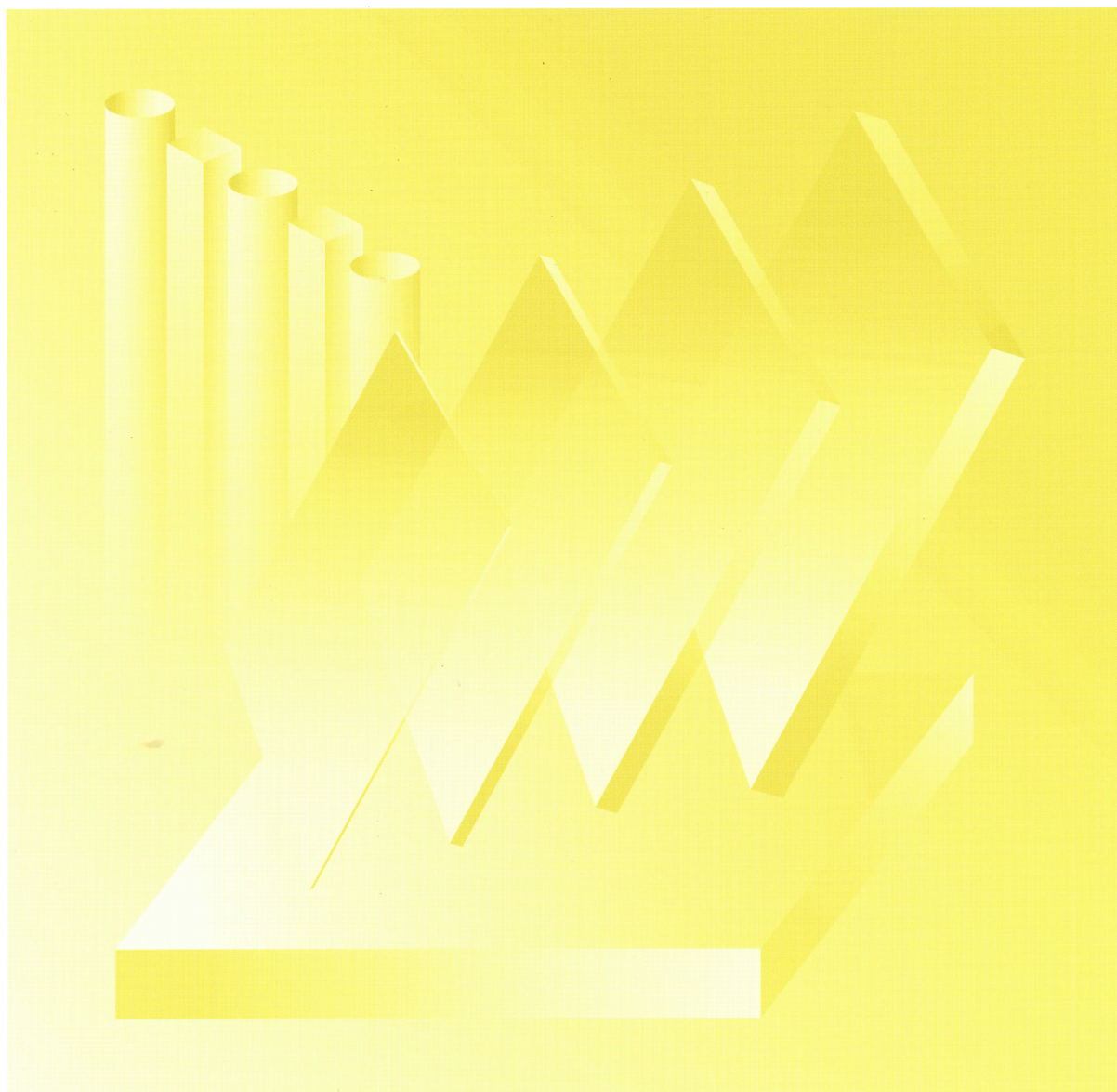
# 特殊鋼

2019  
Vol.68 No.5

9

*The Special Steel*

特集／金属系バイオマテリアルのやさしい解説



# 3. チタンとチタン合金

大阪大学大学院 工学研究科 なか の たか よし  
マテリアル生産科学専攻 教授 **中野 貴田**

## まえがき

チタン (Ti) およびTi合金は、優れた生体適合性、力学的信頼性、耐食性のため、整形外科用デバイス (人工関節、骨折固定器具、脊椎固定器具等)、歯科用インプラントとして最も広く使用されている金属系バイオマテリアルである<sup>1), 2)</sup>。Ti (合金) は、オッセオインテグレーション (光学顕微鏡レベルで骨と結合していること) を示す唯一の金属種とされる。本稿ではチタン、チタン合金のバイオマテリアルとしての適用を概説するとともに、β型チタン合金の結晶方位制御による新たなバイオマテリアル応用手法を紹介する。

## ◇ バイオマテリアルとしてのチタンならびにチタン合金

Tiは高温では体心立方 (bcc) 構造を示すβ相、低温では六方最密 (hcp) 構造を示すα相をそれぞれ安定相に持つ。

1940年代にTiの量産が可能なクロール法の確立とともに、Tiのインプラントとしての適用検討が始まり、動物実験や臨床研究による安全性、生体適合性の検証を経て、現在最も多く利用される金属種となった<sup>3)</sup>。初期には、純Ti (commercially pure (CP) Ti) が用いられたが、高強度化の要請から、航空宇宙用のTi-6Al-4V (mass%, 以降同様) 合金が骨インプラントデバイスとして転用され、さらに、生体毒性の懸念があるVをNbに置換したTi-6Al-7Nbが開発された。これら素材は、α相と残留β相からなる、(α+β) 型Tiに属し、現在使用されているTi合金の多くが (α+β) 型である。ところが、(α+β) 型Tiはヤング率 (約110GPa) が骨のヤング率 (10~30GPa) と比較して著しく高く、高ヤング率のインプラント側に対し、荷重が優先的に負荷されることから、骨に対して健全な応力状態が保たれない“応力遮蔽”<sup>4)</sup>が生じる。結果として、骨吸収や骨質劣化が誘発され骨折

スクが上昇する一因となる。応力遮蔽を抑制するためには、インプラント用金属系バイオマテリアルの低ヤング率化が重要になる。

## ◇ β型チタン合金の特徴

近年、β相の安定化元素であるMoやNbを添加し、室温でβ相を安定化させたβ型Ti合金が数多く開発されている<sup>5)</sup>。中でも、特定の組成に制御されたβ型Ti合金は相安定性の低下を示し、これに由来する弾性スティフネス定数の低下により低ヤング率が進む。こうしたβ型Ti合金は、多結晶体においても約60~90GPa程度の低ヤング率を示す。さらに、β型Ti合金単結晶 (部材の全体にわたって原子配列が規則的かつ一様であり、結晶粒界が存在しない状態) は、合金組成に依存して原子配列の異方性を反映したヤング率の異方性を発現する場合があります、その際、<001>方位にて最小のヤング率となる<sup>6)</sup>。

β型Ti合金のヤング率を支配する弾性スティフネス定数ならびに単結晶における異方性因子 ( $E_{001}/E_{111}$ ) は、添加元素によらず、1原子あたりの価電子数 ( $e/a$ ) によって系統的に記述できる<sup>6)</sup>。

ここで、図1 (a) に示すように弾性スティフネス定数  $c'$  {110}面における<110>方位へのシェアーに対応) は  $e/a$ の減少にともない低下し、その一方で  $c_{44}$ は  $e/a$ に対して大きな変化を示さない。 $c'$ の低下は式 (1) より<001>へのヤング率 ( $E_{001}$ ) の低減をもたらす。

$$E_{001} = \frac{9}{1/B + 3/c'} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \quad (1)$$

これを設計指針とすると、 $e/a$ を低くするような合金元素添加が、<001>でのより低いヤング率につながる。ISOにより規格化され、薬事承認されたβ型Ti合金であるTi-15Mo-5Zr-3Al合金は、 $e/a$ が4.10と低値を示すことから、単結晶体における強い結晶方位依存性と<001>方位での低ヤング率

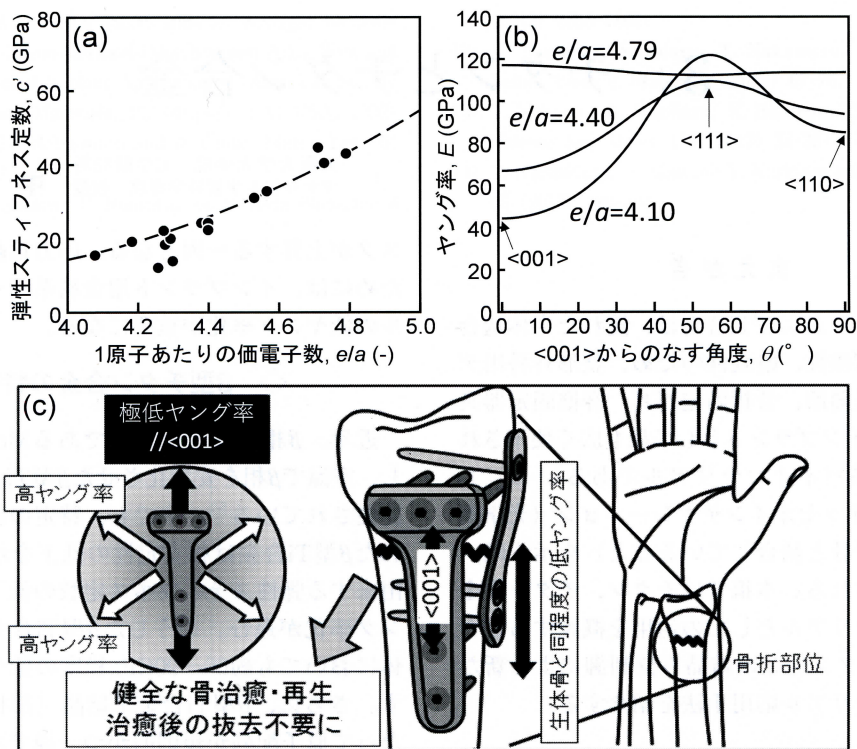


図 1  $\beta$ 型Ti合金の弾性定数の変化と骨インプラントへの応用  
 (a) 弾性スティフネス定数 $c'$ の $e/a$ 依存性、(b)  $e/a$ の低下にともなう結晶方位依存性の増加と $\langle 001 \rangle$ に平行なヤング率の低下、(c) 骨応力遮蔽を低減するための $\langle 001 \rangle$ 方位に沿った $\beta$ 型Ti合金インプラントの応用例

の発現が期待される。多結晶体では約90GPaを示すTi-15Mo-5Zr-3Al合金 ( $e/a=4.10$ )は、浮遊帯域溶融 (floating zone; FZ) 法にて育成した単結晶では、 $c'$ の低下が生じ、 $E_{001}$ が44.4GPaまで低減することが明らかとなっている (図 1 (b))<sup>7)</sup>。すなわち、単結晶化によって $\langle 001 \rangle$ にて多結晶体の半分程度のヤング率を示し、さらには、 $(\alpha+\beta)$ 型Tiに対しては60%ものヤング率の低下が実現される。単結晶の $\langle 001 \rangle$ を骨の最大主応力ベクトル方向に対して平行に埋入することで応力遮蔽を抑制し得る (図 1 (c)) ことから、 $\beta$ 型Ti合金単結晶は低ヤング率インプラント用素材として現在注目を集めている。この応力遮蔽抑制は、生体骨への埋入試験によって実証が進みつつある。ただし、FZ法では、特定の方向に $\langle 001 \rangle$ を優先的に配向させた大きな部材を作製することは不可能であり、ヒト用の人工股関節等に単結晶インプラントを適用することができない。さらに、近年その要求が急速に拡大している、患者ごとの骨格形状にフィットす

るテーラーメイドインプラントの短リードタイムでの供給に対応することができない。

#### ◇ チタン合金へのadditive manufacturingの適用

こうした課題の解決には、近年注目されている、金属付加製造 (additive manufacturing; AM) 法 (金属3Dプリンタとも呼ばれる) の活用が期待されている<sup>8)</sup>。本手法は、三次元CAD (computer-aided design) データから作成した二次元スライスデータに基づいて、ボトムアップで三次元構造体を作製する手法であり、本来は、従来型の casting 法や切削加工では実現困難な三次元複雑形状を有する構造体の形成を得意とするテクノロジーとして開発されてきた。中でも粉末床溶融結合 (powder bed fusion) 法は、出発材料である合金粉末の薄い層を、レーザービームや電子線を熱源として選択的に溶融/凝固させ、その繰り返しにより多層を積み上げることで、三次元構造体を作製する

手法であり、近年医療デバイスの開発に用いられ始めている。

TiおよびTi合金は活性な金属材料であり酸素を含む他元素との反応性が高く、切削加工性も必ずしも良好であるとは言えない。さらに、金属元素としては高価であることから、特定の高機能・高付加価値部品への適用が期待される素材であると言える。こうした特徴から、TiおよびTi合金は、金属AMに最も相性の良い金属材料といえる。したがって、(1) AMはモールドレスであることから、Ti (合金) へのコンタミネーションが少ない、(2) (ニア) ネットシェープでの造形が可能であることから、切削加工性の劣るTi (合金) において加工を最小限に抑えることが可能、(3) 電子ビームでは高真空、レーザービームでは密閉性を高めた状態での不活性ガス(アルゴン、窒素など)雰囲気中で造形するため、酸素をはじめとする不純物元素の混入を最小限にとどめることが可能、(4) AMによる一体造形により部品点数を少なくでき、溶接点数を削減可能(Ti (合金) は雰囲気により著しく溶接性が低下する)、(5) Ti (合金) は医療用デバイス等のテーラーメイド化が必要な少量多品種3D製品に使用され、AMによる高付加価値化が可能、といった利点がある。

こうした優位性に基づき、実際に金属AMを用いて、患者骨格に対応したテーラーメイドインプラントや、構造最適化計算に基づく特定の形態を有する多孔体もしくは格子構造の形成により力学機能を自在に制御可能な骨置換材が実現され始め、見かけのヤング率を低下させた各種Ti合金製多孔質骨置換材が提案されている。

#### ◇ additive manufacturingによるチタン合金の結晶方位制御と機能発現

金属AMは材質(組織)パラメータの制御においても極めて有力な手段である。材質パラメータには、前述の単結晶化に関連する結晶集合組織を含む。これは、金属AM特有の、溶融池単位での熱流束の特異な方向性や、layer-by-layerでの造形ならではの繰返し溶融/凝固と熱履歴に基づく。

例えば、レーザー積層造形(selective laser melting, SLM)法によるTi-15Mo-5Zr-3Al合金の単結晶化は、溶融池内での凝固挙動を、レーザー走査条

件によって適切にしかも部位ごとに制御することが可能である<sup>9)</sup>。特に、スキャンストラテジー(積層ごとのレーザー走査パターンを組み合わせ)が造形体中での結晶方位を支配し、X方向のみの往復(スキャンストラテジーX)にて造形した場合、造形方向に<110>、レーザー走査方向に<001>が優先配向化するが、層毎に走査方向を90°ずつ回転(スキャンストラテジーXY)させた場合、造形方向と2つのレーザー走査方向すべてに<001>が優先配向化する。こうした結晶集合組織形成の結果、<001>が優先結晶配向した方位においては低ヤング率化が達成され、<110>優先結晶配向方向では中程度のヤング率を示す(図1(b)を参照)。すなわち、金属AMによるβ型Ti合金の材質制御と異方性機能付与による低ヤング率化が実現される。単結晶化インプラントデバイスは、応力遮蔽抑制に効果的な新素材として期待される。さらには、SLM法によって生体用ステンレスSUS316Lの著しい耐食性向上と、人工的には形成不可能な、結晶方位の異なる2層からなる100μm周期の微細な層状組織形成による力学特性の向上も実現している<sup>10)</sup>。

#### むすび

TiおよびTi合金は、バイオマテリアル素材として、これまで同様に今後も重要な位置を占めることは疑う余地がない。合金設計や金属AMの適用により、患者毎、さらには適用部位毎に最適化されたTi合金製インプラントデバイスの実現が可能となると期待される。

#### 参考文献

- 1) M. Niinomi ed.: Metals for Biomedical Devices (2nd Edition), Woodhead Publishing (2019)
- 2) 山岡哲二、大矢裕一、中野貴由、石原一彦: バイオマテリアルサイエンス—基礎から臨床まで 第2版、東京化学同人(2018)
- 3) T. Hanawa: Titanium-tissue interface reaction and its control with surface treatment, Front. Bioeng. Biotechnol. 7 (2019) 170
- 4) R. Huiskes, H. Weinans, B.V. Rietbergen: The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials, Clin. Orthop. Relat. Res. 274 (1992) 124-134
- 5) M. Niinomi: Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, J. Mech. Behav. Biomed.

- Mater. 1 (2008) 30-42
- 6) M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima: Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals, *Acta Mater.* 56 (2008) 2856-2863
  - 7) S.-H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano: Biocompatible Low Young's modulus achieved by strong crystallographic elastic anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy single crystal, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 14 (2012) 48-54
  - 8) 中野貴由: チタンのAdditive Manufacturing (付加製造)、*軽金属* 67 (2017) 470-480
  - 9) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S.-H. Sun, T. Nakano: Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus, *Scripta Mater.* 132 (2017) 34-38
  - 10) S.-H. Sun, T. Ishimoto, K. Hagihara, Y. Tsutsumi, T. Hanawa, T. Nakano: Excellent mechanical and corrosion properties of austenitic stainless steel with a unique crystallographic lamellar microstructure via selective laser melting, *Scripta Mater.* 159 (2018) 89-93

