

# 新しく設計した歯科用 $\beta$ 型チタン合金の機械的性質と細胞毒性\*1

赤堀俊和<sup>1</sup> 新家光雄<sup>1</sup> 原田雅章<sup>1,\*2</sup> 武田淳仁<sup>1</sup>  
戸田裕之<sup>1</sup> 桂成基<sup>2</sup> 竹内力<sup>3</sup> 福井壽男<sup>4</sup>

<sup>1</sup>豊橋技術科学大学生産システム工学系

<sup>2</sup>山八歯材工業株式会社

<sup>3</sup>有限会社竹内可鍛工業所

<sup>4</sup>愛知学院大学歯学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 1 (2005), pp. 96-102

© 2005 The Japan Institute of Metals

## Mechanical Properties and Cyto-Toxicity of Newly Designed $\beta$ Type Ti Alloys for Dental Applications

Toshikazu Akahori<sup>1</sup>, Mitsuo Niinomi<sup>1</sup>, Masaaki Harada<sup>1,\*2</sup>, Junji Takeda<sup>1</sup>, Hiroyuki Toda<sup>1</sup>, Sigeki Katsura<sup>2</sup>, Tsutomu Takeuchi<sup>3</sup> and Hisao Fukui<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

<sup>2</sup>Yamahachi Dental Co., Toyohashi 441-8132

<sup>3</sup>Takeuchi-Katan Ltd., Co., Toyohashi 443-0105

<sup>4</sup>School of Dentistry, Aichi-Gakuin University, Nagoya 464-8650

Ti-29Nb-13Zr-2Cr, Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe, Ti-29Nb-10Zr-0.5Si, Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe and Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si were newly designed for dental applications. These alloys were designed based on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ), replacing relatively high melting point element, Ta, with beta stabilizing elements such as Cr, Fe and Si, which would lower the melting point of the alloy. Their melting points, mechanical properties, and cytotoxicity were investigated in this study. The following results were obtained.

Melting points of designed alloys decrease about 50 to 370 K as compared with that of TNTZ, and Ti-29Nb-13Zr-2Cr has the lowest melting point around 2050 K.

Vickers hardness of the surface of each designed alloy cast into modified magnesia based investment material is in the range of 400HV to 500HV, which is lower than that of TNTZ (around 560HV).

Balances of the strength and the ductility of Ti-29Nb-13Zr-2Cr, Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe and Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe are nearly equal to those of TNTZ.

Cell viability of each designed alloy is excellent.

(Received June 16, 2004; Accepted November 10, 2004)

**Keywords:** beta titanium alloy, casting, melting point, surface reaction layer, tensile properties, biocompatibility

## 1. 緒 言

近年、強固な不動態皮膜により、過酷な環境下においても優れた耐食性を示す CP チタンおよび Ti-6Al-4V ELI 合金に代表されるチタン材料が生体材料として主に用いられている。しかし、生体材料としての応用を考慮した場合、純チタンは強度不足、Ti-6Al-4V ELI 合金は構成元素の生体への毒性が指摘されるなど、強度や為害性に関する諸問題が残存

している<sup>1)</sup>。このようなことから、無毒性、高強度および皮質骨に近い弾性率を有する Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金、Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金および Ti-15Mo 合金等の  $\beta$  型チタン合金が現在主に研究・開発されている<sup>2)</sup>。

著者らが研究開発した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金は、生体に対して無毒性な元素で構成され、かつ低弾性を有する  $\beta$  型チタン合金である<sup>3)</sup>。溶体化状態における同合金の力学的特性は、CP チタンより優れるものの、既存の生体用チタン合金より低い。しかし、その後の加工熱処理により力学的特性の制御が比較的容易であり、既存の生体用チタン合金と比べ、遜色ない力学的特性を示すようになる<sup>4,5)</sup>。そのため、外科での応用だけでなく、歯科での応用、特に人工歯根等の応用が可能と考えられる。しかし、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金は Ta 等の高融点元素を多量に含有しているため、従来の

\*1 2003年3月28日日本金属学会春期大会、2004年3月30日日本金属学会春期大会および2004年10月11日日本金属学会秋期大会において一部発表

\*2 豊橋技術科学大学大学院生(現在:リンナイ㈱)(Graduate Student, Toyohashi University of Technology, Present Address: Rinnai Co.)

歯科用チタン材料である CP チタンおよび Ti-6Al-4V ELI 合金と比較して、その融点が約 2300 K と極めて高い。このため、鑄造製品がその大部分を占める歯科分野への Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の応用を考慮した場合、鑄型との反応が著しく、歯科精密鑄造した本合金の表面に焼つきおよび表面反応層の形成などを生じ、その機械的性質および寸法精度に大きく影響を及ぼすことが危惧される。

そこで、本研究では、既存の Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の組成から、高融点である Ta を排除し、全率固溶型元素である Zr 添加量を増加させ、新たに  $\beta$  共析型元素である Cr, Fe および Si などの低融点化元素を添加した  $\beta$  型チタン合金を作製し、低融点化した新しい歯科用チタン合金の開発およびその機械的性質を調査することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1 合金設計

分極抵抗および生体適合性が高く、かつチタンに添加することで溶解終了温度が著しく低下する添加元素として、 $\beta$  共析型元素である Cr, Fe および Si の 3 元素を選択した<sup>6,7)</sup>。

合金設計には、チタンと種々の合金元素との結合の強さを、結合次数(以後、*Bo* 値と称す)および *d* 軌道エネルギーレベル(以後、*Md* 値と称す)の 2 つの合金パラメータを用いて、 $\alpha$  型、 $\alpha+\beta$  型および  $\beta$  型チタン合金に種別する DV-Xa クラスタ法<sup>8)</sup>を用いた。本研究では、各設計合金の力学的特性を Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金と同等とすることを目的として、各設計合金の *Bo* 値および *Md* 値を Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の値(*Bo* 値 : 2.87, *Md* 値 : 2.46)の近傍となるように添加元素量を制御した。設計合金は、Ti, Nb および Zr を基本組成とし、Cr を加えた Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金、Fe を加えた Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe 合金および Si を加えた Ti-29Nb-10Zr-0.5Si 合金、また 5 元系合金として、Cr および Fe を加えた Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金、Cr および Si を加えた Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si 合金である。

### 2.2 設計合金の作製

各設計合金は、総質量 45 g となるように構成純金属を秤量した後、非消耗電極式アーク溶解炉を用いて高純度アルゴンガス雰囲気中にて溶製を行った。溶製によるマイクロ偏析等を避けるため、溶製したボタンインゴットを上下逆にし再溶製する工程を 5 回行った。Table 1 に Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金および作製した Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金、Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe 合金および Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金の

化学組成を代表的に示す。本設計合金の化学組成は、公称組成とほぼ同等であるが、若干酸素量が高い。

### 2.3 鑄型工程

埋没材には、チタンおよびチタン合金との反応を軽減する目的で、市販のマグネシア系埋没材からシリカ系の膨張材およびアルミナを除去し、主基材であるマグネシアを微細化させた改良型埋没材を用いた<sup>9)</sup>。

鑄造には、市販の歯科用真空加圧式鑄造機であるオートキャスト HC-III (G.C.(株)製)を使用した。トリアーク炉にて溶製した各設計合金のボタンインゴットを同鑄造機のチャンパー内の銅ルツボに置き、アルゴン雰囲気中にてタングステン電極を用い、300 A の直流アークにより溶解した。その後、設計合金の形状がドーム状に遷移してから 8 s 後にて、鑄型へアルゴン加圧鑄造(0.89 MPa)した。鑄込み後、鑄造機から鑄型を取り出し、大気中にて 3.6 ks 程度冷却後、鑄型を木槌で破砕し、鑄造体を取り出した。鑄造体の表面にサンドブラストによる研掃を施し、平均表面粗さ(2  $\mu\text{m}$ )を一定とした。

### 2.4 融点測定

各設計合金の融点測定には、約 2500 K まで温度測定可能な直径  $\phi 0.4$  mm の W5Re-W26Re 熱電対を用いた。

上記鑄造機用の銅ルツボの中心に、直径  $\phi 6$  mm の穴を作製し、改良型埋没材でコーティングした W5Re-W26Re 熱電対を挿入した。同ルツボにて、各設計合金を溶解し、各設計合金が完全に溶解した後、アークを停止し、溶湯からの熱分析曲線を X-Y レコーダーにて記録した。本研究では、各設計合金の融点を、冷却過程の初期遷移点である凝固開始温度とした。

### 2.5 ミクロ組織評価

ミクロ組織観察には、後述するビッカース硬さ試験後の試験片を用い、二酸化シリコン懸濁液によるバフ研磨によって鏡面に仕上げた後、5%フッ酸水溶液により試験片表面を腐食させ、光学顕微鏡およびエネルギー分散型 X 線分析(EDX)装置付随の走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。

構成相の同定には、立方体型試験片を用い、その表面から内部(160  $\mu\text{m}$ )にかけて、20  $\mu\text{m}$  間隔で研磨を行い、各部位における X 線回折を行った。X 線回折には、Cu-K $\alpha$  管球を用い、電圧 40 kV、電流 30 mA、回折角  $2\theta = 30 \sim 80^\circ$  および送り速度  $2\theta = 1^\circ/\text{min}$  の条件で行った。

鑄造欠陥(収縮欠陥および空孔)の評価には、 $\phi 3$  mm の引

Table 1 Chemical compositions of various designed Ti alloys and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ).

	Ti	Nb	Ta	Zr	Cr	Fe	C	N	O
Ti-29Nb-13Zr-2Cr	Bal.	28.98	—	13.12	1.73	—	0.009	0.097	0.16
Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe	Bal.	29.06	—	14.94	—	1.38	0.010	0.055	0.10
Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe	Bal.	28.97	—	10.00	0.41	0.45	0.007	0.020	0.067
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)	Bal.	29.2	12.2	4.3	—	0.05	0.02	0.04	0.1

(mass%)

張試験片の標点間部を機械加工にて切断し、鋳込み方向に対して垂直になるように試料を樹脂埋めし、#1500 までのエメリー紙による湿式研磨後、二酸化シリコン懸濁液によるパフ研磨によって鏡面仕上とし、光学顕微鏡を用いて観察した。鋳造欠陥評価では、光学顕微鏡写真から、画像解析により各設計合金における鋳造欠陥の体積率を測定した。

## 2.6 試験片

各設計合金の鋳造まま材における引張特性、硬さおよび細胞毒性の評価に用いる試験片を鋳造するため、標点間部直径および距離がそれぞれ  $\phi 3$  mm および 14 mm のダンベル型引張試験片 (Fig. 1(a))、1 辺 15 mm の立方体型試験片 (Fig. 1(b)) および測定部直径および長さがそれぞれ  $\phi 15$  mm および 12 mm の段付円柱型試験片 (Fig. 1(c)) を機械加工にてアクリル板から作製し、ワックスパターンとした。また、細胞毒性評価に用いる段付円柱型試験片の下部に位置する直径および長さがそれぞれ  $\phi 11$  mm および 12 mm の円柱部は試料固定部であり、上部円柱のみが後述する組織培養液中に暴露される。試験片ワックスパターンに湯道および湯口を装着し、ロストワックス法<sup>10)</sup>により鋳型を作製後、鋳造を行った。鋳造後サンドブラストにて鋳造体表面を研掃後、機械加工にて湯口部を切断した。

## 2.7 ビッカース硬さ試験

ビッカース硬さ試験は、引張試験と同形状の試料のつかみ部断面を #1500 までエメリー紙による湿式研磨後、試験片表面(鋳肌)近傍からその内部にかけて、20  $\mu$ m 間隔で約 500  $\mu$ m まで千鳥足状に測定を行った。測定には、マイクロビッカース硬さ試験機を用い、荷重 200 g および保持時間 15 s にて行った。

## 2.8 引張試験

引張試験には、容量 9.8 kN のインストロン型試験機を用い、クロスヘッド速度  $8.33 \times 10^{-6}$  m/s で室温 (295 K) の大気中にて行った。荷重の測定は、試験機のロードセルにより行い、変位の測定は試験片の標点間部に直接取り付けけた歪ゲージおよび読取顕微鏡にて行った。

引張試験後の破面観察には、SEM を用いた。また、破面観察用試料は、引張試験片の破断面から約 3 mm の部位を機

械加工により切断し、アセトンによる超音波洗浄を行った。

## 2.9 細胞毒性評価

細胞毒性評価では、重量が均一となるように #1200 までのエメリー紙による湿式研磨を施した段付円柱状試験片を、試料ビンに敷きつめたジルコニア球上に試料を置き、オートクレーブ滅菌を行った。各試料を洗浄後、液量と試料表面との比が 5 mL/cm<sup>3</sup> となるように血清無添加の培養液 (Earle 塩類溶液使用の Eagle's MEM) を加え、240 rpm の巡回条件下で 7 および 14 日間抽出した。抽出液は 0.22  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過し、抽出液と濾液とに分離した後、細胞毒性試験に供した。

細胞毒性試験については、マウス結合組織由来の L929 細胞を 10% ウシ胎児血清と 100 unit Penicillin と 100  $\mu$ m/L Streptomycin 添加した培養液 (Earle 塩類溶液使用の Eagle's MEM) で  $2 \times 10^4$  cell/mL の細胞懸濁液を作製し、96 ウエルのマルチプレートの各ウェルに 100  $\mu$ L ずつ播種した後、310 K の炭酸ガスインキュベータ中で 24 時間培養した。その後、ウシ胎児血清を 10% になるように添加した抽出液および濾液と液交換し、引き続き 7 日および 14 日間 310 K の炭酸ガスインキュベータ中で培養した。本研究では、細胞に栄養を多く与えるためウシ胎児血清を添加し、また、感染予防のため 100 unit Penicillin と 100  $\mu$ m/L Streptomycin の 2 種類の抗生物質を添加した。コントロールは L929 細胞をウシ胎児血清を 10% になるように添加した Eagle's MEM 培養液中で培養した。各培養期間後に MTT 法<sup>11)</sup> (MTT 法は細胞内のミトコンドリア脱水素酵素の基質で、培養液に MTT を添加しておくとも MTT が還元されてホルマゼン色素が生成し、ここで生成するホルマゼン色素量は細胞数とよく相関することを利用した細胞毒性試験である。マイクロプレートリーダーを用いて 450 nm の吸光度で測定する。) によって細胞生存率を測定した。細胞生存率は実験群の吸光度を求め、試料未添加の対象群の吸光度に際し、百分率で求めた。なお、測定は各条件で 3 回測定した。

細胞生存率は各溶液での平均値を算出し、t 検定を用いて母平均の差を検定した。また、抽出液と濾液、あるいは 7 日および 14 日間抽出した場合の相関を単回帰分析により算出した。

また、本研究では、抽出した各溶液中に溶出した元素の種

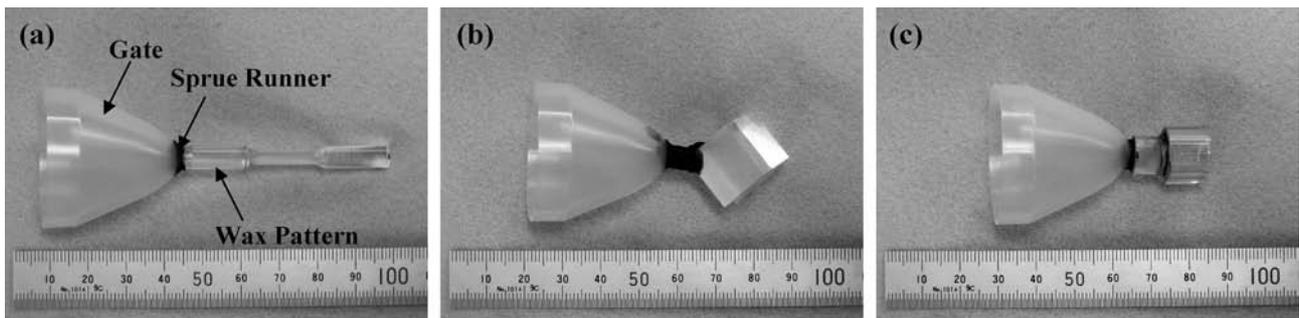


Fig. 1 Photographs of the wax patterns for (a) tensile test, (b) evaluation of surface reaction layer and (c) evaluation of cytotoxicity.

類およびその量ならびに磨耗粉の同定は行わなかった。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 設計合金の融点

Fig. 2 に各設計合金および Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(以後、TNTZ と称す)合金の溶解後の熱分析曲線を示す。各設計合金の冷却初期に現れる凝固開始温度は、TNTZ 合金のそれと比較して約 50 K~370 K の範囲で低下している。中でも、Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金においては、約 2050 K と最も低い融点を示している。また例として Fig. 3 に示すように、各設計合金における鋳型材との剥離性は、TNTZ 合金のそれより良好であることから、鋳造時における鋳型と各設計合金との反応性が低下したと考えられる。この良好な鋳型材との剥離傾向は他の設計合金においてもほぼ同様であった。このことより、TNTZ 合金から、高融点である Ta を排除し、低融点化元素である Cr, Fe および Si を添加することによって、各設計合金の融点を同合金のそれより低下させることが可能であり、さらなる添加元素量の制御により、既存の生体用チタン合金である Ti-6Al-4V 合金のそれ(1920 K)と同等とすることが可能と考えられる。

#### 3.2 ミクロ組織と表面反応層

各設計合金のミクロ組織は、鋳造体表面から内部へ成長するデンドライト組織となっており、TNTZ 合金ではより粗

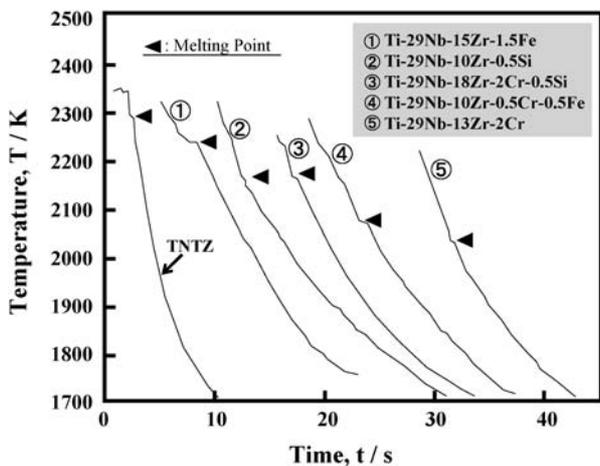


Fig. 2 Cooling curves of various designed Ti alloys and TNTZ.

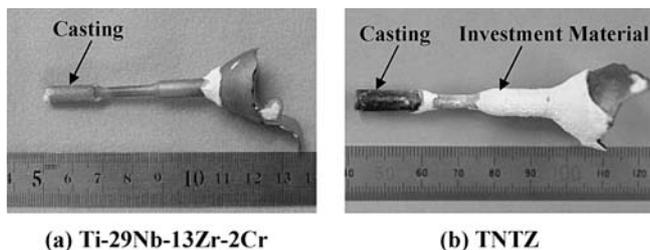


Fig. 3 Appearances of the cast tensile specimens of (a) Ti-29Nb-13Zr-2Cr and (b) Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ).

大な同組織を呈している(Fig. 4)。さらに、各設計合金の鋳造体表面に 100  $\mu\text{m}$  以上の厚さを有する  $\alpha$  ケース層が形成される。ミクロ組織および  $\alpha$  ケース形成の傾向は他の設計合金においてもほぼ同様であった。 $\alpha$  ケース層は、鋳造時において鋳型材から  $\alpha$  安定化元素である酸素が進入し、表面近傍にて多量に固溶することで形成される酸素富化層である。一般に、チタン材料に酸素が固溶するとその強度は、線形的に上昇する<sup>12)</sup>。したがって、 $\alpha$  ケース層を有する各鋳造合金の引張強さおよび 0.2% 耐力は同層を有さない同合金と比較して上昇傾向を示し、実際に TNTZ 合金の  $\alpha$  ケース層を除去した場合、伸びが若干改善される<sup>13)</sup>。

Fig. 5 に Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金および Ti-29Nb-10Zr-2Cr-0.5Si 合金を用いて鋳造した立方体試験片の鋳造体表面からその内部(約 160  $\mu\text{m}$ )にかけての X 線回折結果を代表的に示す。いずれの設計合金においても、鋳造体表面では、 $\text{TiO}_2$ 、 $\alpha$  相および  $\beta$  相が確認される。また、鋳造体内部(試料表面から約 160  $\mu\text{m}$ )では、 $\alpha$  相および  $\beta$  相が確認できる。全ての設計合金において、鋳造体表面における  $\text{TiO}_2$  の回折ピークは、それぞれ試料表面から 20  $\mu\text{m}$  付近において減少あるいは消滅する。同鋳型材を用いて鋳造した TNTZ 合金における  $\text{TiO}_2$  は、試料表面から内部約 100  $\mu\text{m}$  の間に存在する<sup>13)</sup>。

Fig. 6 に各設計合金および TNTZ 合金の引張試験片におけるつかみ部断面における鋳造体表面近傍から内部(約 500  $\mu\text{m}$ )にかけてのビッカース硬さを示す。各設計合金のビッカース硬さは、鋳造体表面から内部にかけてほぼ一定の割合で減少し、約 200  $\mu\text{m}$  以上で一定の値を示す。これは、上述のように鋳造時における鋳型との反応により形成される表面反応層(酸化層および  $\alpha$  ケース層)と考えられ、その厚さは TNTZ 合金のそれとほぼ同等である。しかし、各設計合金の試験片表面近傍のビッカース硬さは 400Hv から 500Hv の範囲内に分布しているのに対して、TNTZ 合金のそれは約 560Hv と最も高い値を示している。これは、各設計合金の融点が TNTZ 合金のそれより低いため、鋳型との反応性が低く、酸素の拡散が抑制されたことに起因すると考えられる。

#### 3.4 引張特性

Fig. 7 に各設計合金および TNTZ 合金の引張強さ、0.2% 耐力および伸びを示す。Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金を除く全ての設計合金の引張強さは、700 MPa を超えており

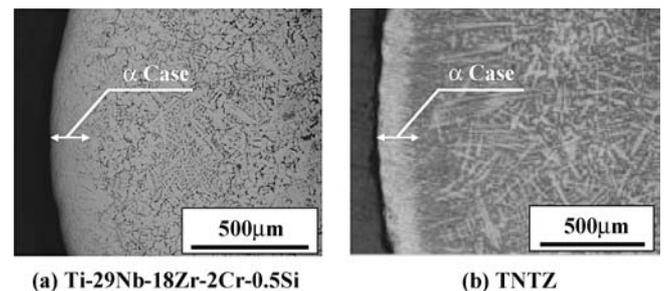


Fig. 4 Optical micrographs of cross sections of (a) Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si and (b) TNTZ.  $\leftrightarrow$  indicates the thickness of the  $\alpha$ -case.

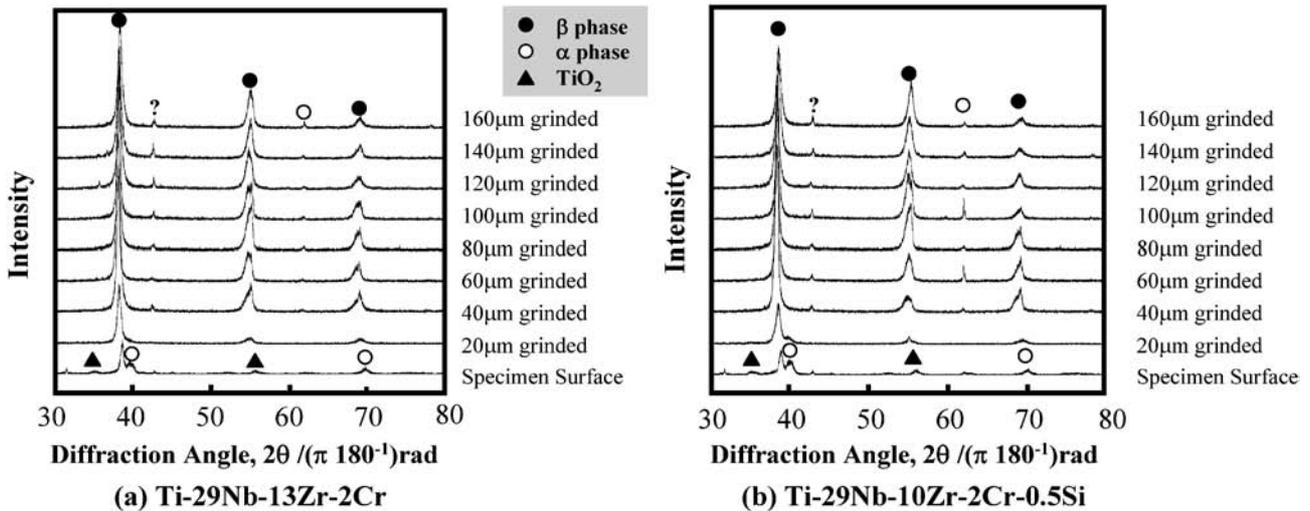


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of (a) Ti-29Nb-13Zr-2Cr and (b) Ti-29Nb-10Zr-2Cr-0.5Si as a function of the distance from the specimen surface.

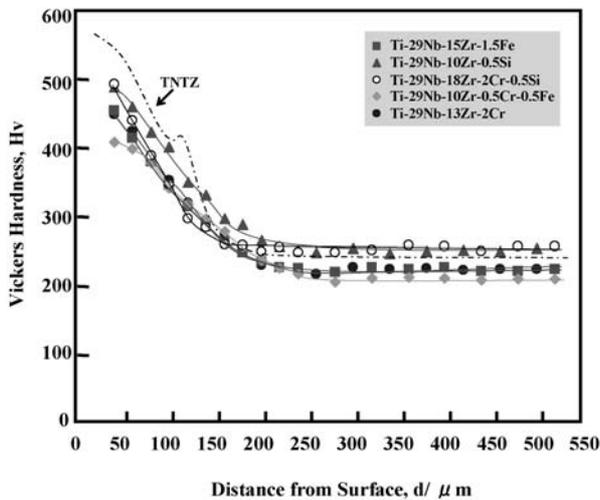


Fig. 6 Vickers hardness of various designed Ti alloys and TNTZ as a function of the distance from the specimen surface.

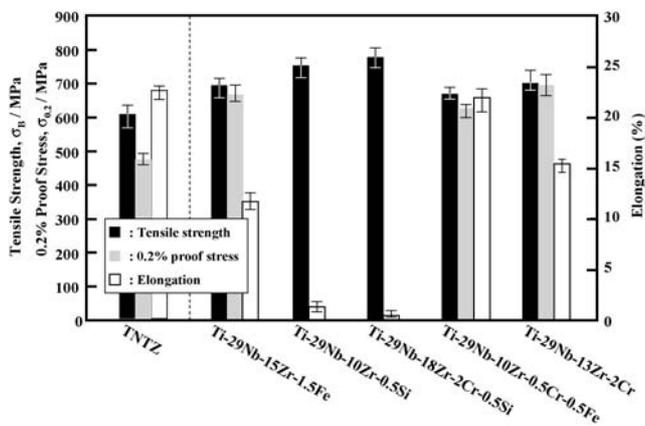


Fig. 7 Tensile properties of various designed Ti alloys and TNTZ.

TNTZ 合金の引張強さより約 100 MPa 上昇する。各設計合金の 0.2% 耐力は、Si を含有する合金系を除く Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金、Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe 合金および Ti-29Nb-

10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金において、600 MPa 以上を示し、TNTZ 合金のそれと比較して、100 MPa 程度上昇している。10% 以上の伸びを示している設計合金として、Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金、Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe 合金および Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金が挙げられる。中でも、Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金の伸びは 21% と最も高い値を示し、TNTZ 合金のそれ(約 23%) とほぼ同等である。しかし、Si を含有する各設計合金の伸びは、3% 以下を示し著しく脆化する。以上のことより、Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金および Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金の強度延性バランスは TNTZ 合金のそれより良好と考えられる。しかしながら、溶体化時効処理を施した既存の歯科用チタン材料である Ti-6Al-4V ELI 合金の引張強さおよび伸びはそれぞれ約 1000 MPa および約 20% であり<sup>14)</sup>、設計合金より優れている。このことから、各設計合金の最適な加工熱処理条件を調査する必要があると言える。

各設計合金の引張試験片の標点間部断面より得られた铸造欠陥の体積率は、6%~11% を示し、TNTZ 合金のそれ(10%) と比較して、低下もしくは同等の値を示す(Fig. 8)。溶解した合金をそのまま凝固させた場合における鬆の発生傾向は、その合金の融点が低下することに従い減少する<sup>15)</sup>。そのため、融点の上昇に伴い铸造欠陥率が増加し、設計合金の中で最も融点が高い Ti-29Nb-10Zr-0.5Si 合金と TNTZ 合金との铸造欠陥率がほぼ同等となったと考えられる。また、設計合金の構成元素である Fe および Si が湯流れ性を低下させる<sup>16)</sup> ため、Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金を除く設計合金の铸造欠陥率がやや上昇したと考えられる。

高い伸びを示した Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金および脆化傾向を示した Ti-29Nb-10Zr-0.5Si 合金における引張試験後の引張破面写真を Fig. 9 に代表的に示す。Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金の破面形態は、主に等軸ディンプルを有する延性破壊を呈する。この傾向は、Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe 合金および Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金においてもほぼ同等であった。高い伸びを示した Ti-29Nb-13Zr-2Cr 合金、Ti-29Nb-

15Zr-1.5Fe 合金および Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe 合金の平均デンプル直径は、それぞれ 176  $\mu\text{m}$ , 94  $\mu\text{m}$  および 220  $\mu\text{m}$  であった。これに対して、著しい脆化傾向を示した Ti-29Nb-10Zr-0.5Si 合金の破面形態は、脆性的な粒界破壊である。Fig. 10 に Ti-29Nb-10Zr-0.5Si 合金における  $\beta$  粒界近傍および粒内における Si 濃度の変化を示す。 $\beta$  粒界近傍にて、Si 濃度が著しく上昇する。したがって、この場合、シリサイド ( $\text{Ti}_3\text{Si}$ ) が  $\beta$  粒界に沿って析出したために、粒界を起点に割れが発生したと考えられる。この傾向は、Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si 合金においてもほぼ同等であった。

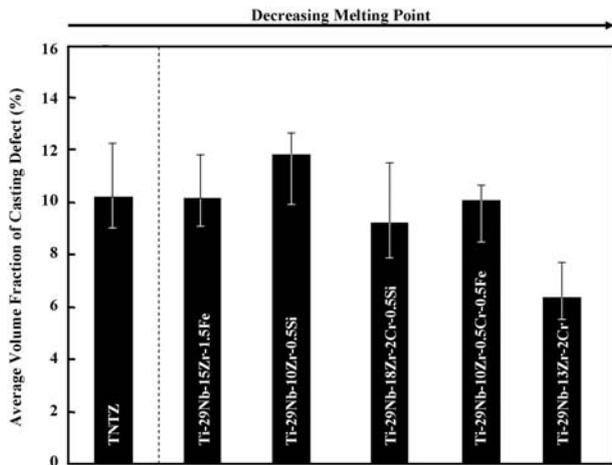


Fig. 8 Average volume fractions of the casting defects in various designed Ti alloys and TNTZ at the cross sections of the tensile test specimens.

### 3.5 細胞毒性

Fig. 11 に各設計合金および TNTZ 合金の抽出ままおよびろ過した抽出溶液における細胞生存率を示す。抽出ままの抽出溶液における各設計合金の細胞生存率は、TNTZ 合金と比較して、抽出期間 7 日では 10% 以上高く、抽出期間 14 日ではほぼ同等あるいはやや低い値を示す。また、ろ過した抽出溶液における各設計合金の細胞生存率は、TNTZ 合金と比較して、抽出期間 7 日ではやや低い値を示す。抽出期間 14 日では、Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si 合金を除き、ほぼ同等あるいはやや低下する。CP チタンを用いた同試験では、

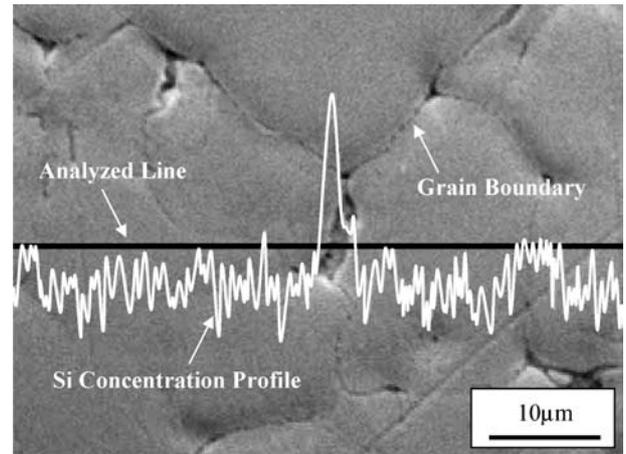


Fig. 10 SEM micrograph and Si concentration profile of Ti-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si.

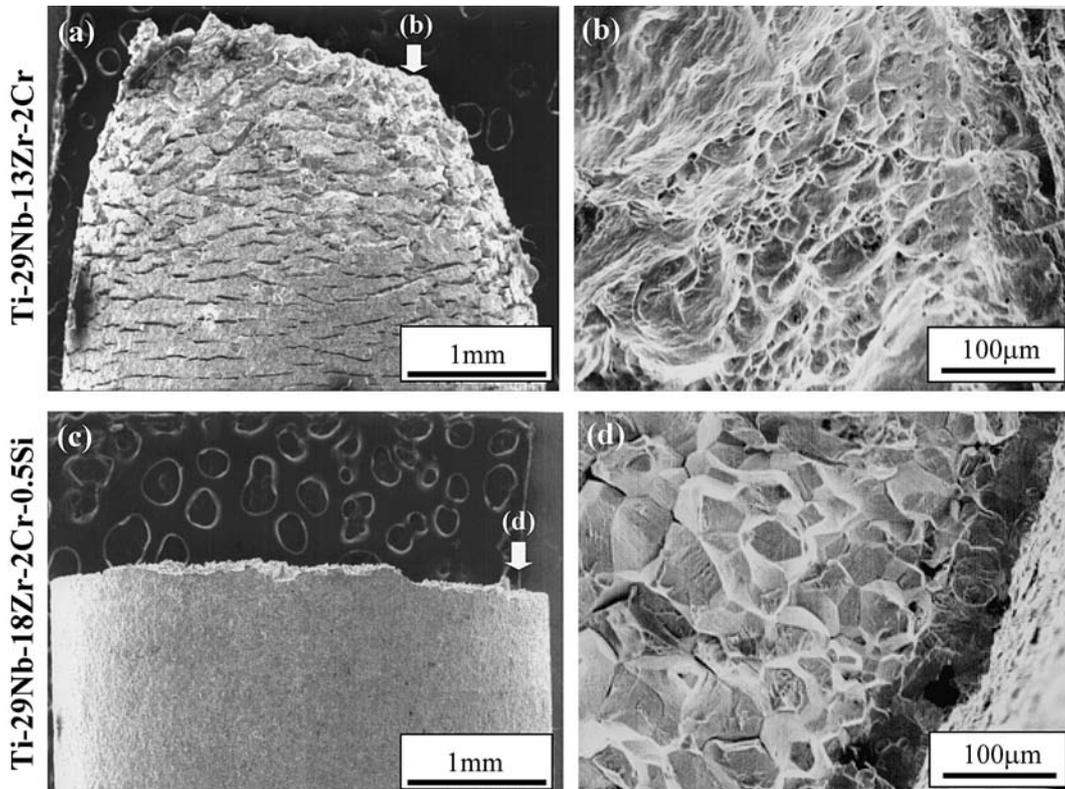


Fig. 9 SEM micrographs of appearances (left) and fractographs (right) of Ti-29Nb-13Zr-2Cr and Ti-29Nb-18Cr-0.5Si obtained from the tensile test specimens.

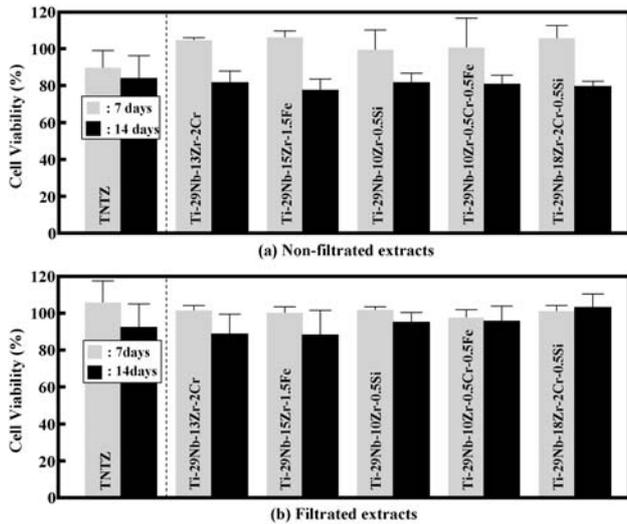


Fig. 11 Comparisons of cell viability of various designed Ti alloys and TNTZ evaluated by MTT assay; (a) non-filtrated extracts and (b) filtrated extracts.

TNTZ合金の細胞生存率はCPチタンと遜色ないと報告されている<sup>17)</sup>。そのため、設計合金の細胞毒性は良好と言える。抽出液では各条件において、ばらつきは濾液に比較して大きい。抽出液および濾液とのt検定を用いた母平均の差の検定では、いずれの条件間にも統計学的有意差は認められなかった。

各設計合金において、抽出期間14日のろ過した抽出溶液における細胞生存率は、抽出ままの抽出溶液のそれと比較して、上昇する。この原因として、同溶液中に、各設計合金から溶出した金属イオンだけでなく、摩耗により生じた微細な摩耗粉が多数存在するため、さらなる金属イオン溶出が生じ、細胞生存率を低下させたことや摩耗粉自体が細胞生存率を低下させたと考えられる。そのため、歯科用金属材料としての応用を考慮する場合、摩擦摩耗特性も重要な特性の一つと考えられ、今後調査検討する必要があると考えられる。

以上の融点、機械的性質および細胞生存率の結果から判断して、Ti-29Nb-13Zr-2Cr合金は、次世代の歯科精密铸造用チタン合金として有望視できる。しかし、実際の応用を考慮した場合、耐食性等の特性を詳細かつ系統的に調査・検討することが必要と考えられる。

#### 4. 結 言

近年、開発された生体用 $\beta$ 型チタン合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ)合金から、高融点元素であるTaを排除し、生体親和性を十分に考慮した上で、チタンに対してその融点を低下させる $\beta$ 共析型元素であるCr, FeおよびSiを選

択し、DV-Xa クラスタ法にて設計したTi-29Nb-13Zr-2Cr合金、Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe合金、Ti-29Nb-10Zr-0.5Si合金、Ti-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe合金およびTi-29Nb-18Zr-2Cr-0.5Si合金の融点、機械的性質および細胞毒性を調査・検討した結果、以下に示す結言を得た。

(1) 各設計合金の融点は、TNTZ合金のそれと比較して約50K~370K低下し、中でもTi-29Nb-13Zr-2Cr合金の融点は、約2050Kと最も低い値を示す。

(2) 改良型マグネシア埋没材を用いて铸造した各設計合金の铸肌表面のピッカース硬さは、400Hv~500Hvの範囲内にあり、TNTZ合金(約560Hv)より低い値を示す。

(3) 各設計合金の引張強さは、TNTZ合金(約600MPa)と比較して、80MPa~180MPaの範囲で上昇する。また、各設計合金の0.2%耐力は、TNTZ合金と比較して、100MPa程度上昇する。Ti-29Nb-13Zr-2Cr合金、Ti-29Nb-15Zr-1.5Fe合金およびTi-29Nb-10Zr-0.5Cr-0.5Fe合金において、10%以上の伸びを示す。

(4) 各設計合金の铸造体表面に形成されるTiO<sub>2</sub>および $\alpha$ 相の回折ピークは、それぞれ試料表面20 $\mu$ mおよび40 $\mu$ mにて減少あるいは消滅する。

(5) 各設計合金の細胞生存率は、TNTZ合金の比較して遜色なく、良好な生体適合性を有すると考えられる。

#### 文 献

- 1) Y. Okazaki, K. Kyo, Y. Ito, E. Nishimura and T. Tateishi: *Materia Japan* **36**(1997) 1092-1099.
- 2) D. M. Brunette, P. T. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen: *Metallurgy and Technology Titanium and Titanium Alloys*, (Titanium in Medicine, Springer-Verlag Berlin, 2001) 25-50.
- 3) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, H. Suzuki and J. Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane* **86**(2000) 40-46.
- 4) T. Akahori, M. Niinomi, T. Maekawa, K. Fukui and A. Suzuki: *J. Japan Inst. Metals* **66**(2002) 715-722.
- 5) T. Akahori, M. Niinomi, K. Ishimizu, K. Fukui and A. Suzuki: *J. Japan Inst. Metals* **67**(2003) 652-660.
- 6) H. Kawahara: *J. Japan Inst. Metals* **31**(1992) 1033-1039.
- 7) S. G. Steinemann: in *Evaluation of Biomaterials*, ed. by G. D. Winter, J. L. Leray and K. de Groot, (John Wiley & Sons Ltd., New York, 1980) 1-34.
- 8) M. Morinaga, J. Saito and M. Morishita: *J. J. I. L. M* **42**(1992) 416-422.
- 9) M. Niinomi: *J. J. Foundry Eng. Soc.* **73**(2001) 798-804.
- 10) J. Takahashi: *J. J. Soc. Biomaterials* **13**(1995) 131-135.
- 11) T. Mosmann: *J. Immunol Methods* **65**(1983) 55-63.
- 12) C. Ouchi: *Materia Japan* **37**(1998) 22-26.
- 13) M. Niinomi: T. Akahori, T. Manabe, T. Takeuchi, S. Katsura, H. Fukui and H. Suzuki: *Tetsu-to-Hagane* **90**(2004) 154-161.
- 14) T. Akahori, M. Niinomi, K. Fukunaga and I. Inagaki: *Metall. Mater. Trans. A* **31A**(2000) 1949-1959.
- 15) H. Doi, T. Yoneyama, I. Kobayashi, T. Nakano and I. Hamanaka: *J. J. Soc. Dental Mater. Devices* **18**(1999) 122-127.
- 16) A. Kato and C. Ouchi: *Current Adv. Mater. Process.* **6**(1993) 1584.
- 17) D. Kuroda, M. Niinomi, H. Fukui, M. Morinaga, H. Suzuki and J. Hasegawa: *Tetsu-to-Hagane* **86**(2000) 32-39.