

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/156934 A1**

- (51) 国際特許分類:  
A61L 27/00 (2006.01) A61K 6/04 (2006.01)  
A61B 17/56 (2006.01) A61L 31/00 (2006.01)  
A61F 2/07 (2013.01) A61C 8/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057705
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-061443 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番  
1 号 Tokyo (JP). 国立大学法人東京医科歯科大学  
(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION  
TOKYO MEDICAL AND DENTAL UNIVERSITY)  
[JP/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目 5 番  
4 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高久 茜(TAKAKU, Akane); 〒1358710 東  
京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株式会社 I H  
I 内 Tokyo (JP). 田中 勇太(TANAKA, Yuta); 〒  
1358710 東京都江東区豊洲三丁目 1 番 1 号 株  
式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 埴 隆夫(HANAWA,  
Takao); 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目 5 番  
4 5 号 国立大学法人東京医科歯科大学内  
Tokyo (JP). 野村 直之(NOMURA, Naoyuki); 〒  
1138510 東京都文京区湯島一丁目 5 番 4 5 号  
国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et  
al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号  
虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BIOCOMPATIBLE ZIRCONIUM ALLOY AND BIOMEDICAL INSTRUMENT USING SAME

(54) 発明の名称: 生体用ジルコニウム合金およびそれを用いた生体用医療器具

(57) Abstract: A biocompatible zirconium alloy that comprises Zr as the main component and contains Ta in an amount greater than 15 mass%.

(57) 要約: Zr を主成分とし、Ta を 15 質量%を超える範囲で含有する生体用ジルコニウム合金。



WO 2014/156934 A1

## 明 細 書

発明の名称：

生体用ジルコニウム合金およびそれを用いた生体用医療器具

### 技術分野

[0001] 本発明は生体用ジルコニウム合金およびそれを用いた生体用医療器具に関する。

### 背景技術

[0002] 金属材料は主に力学的信頼性の点から多くの医療用デバイスに使用されており、中でも人工股関節、人工膝関節、ボーンプレート、人工歯根等のインプラント材料には、硬組織適合性に優れる純Ti、Ti合金が用いられている。しかし、これらの金属材料は磁気共鳴診断（MRI）装置による画像診断時に次のような点が問題視されている。

[0003] 体内に金属材料が留置された状態でMRIを行うと、部材周囲にアーチファクトと呼ばれる画像欠損が生じ、部材の骨癒合評価や位置確認を困難にする。アーチファクトの原因は、インプラント材料の磁化率と生体組織が持つ負の磁化率とのミスマッチにあり、その解決策として常磁性金属材料の低磁化率化もしくは負の磁化率を持つ金属材料の適用が挙げられる。負の磁化率を持つ反磁性金属材料（たとえば、金合金）は、強度に難があるため、本発明者らは常磁性金属材料により低磁化率化を試みた。

[0004] ジルコニウム（Zr）はTiよりも機械的強度の面で劣るものの、Tiより低い細胞毒性と磁化率を有することから、Zrを主成分とする生体用低磁化率合金を提案するに至った。Ti合金を骨固定具の素材として適用した場合、骨固定具が骨に癒着してしまい、骨癒合後に抜去しにくくなる問題が近年報告されている。本発明のZr基合金は素材表面に骨の主成分であるリン酸カルシウムを形成しない性質を有するため、上記問題を解消する。

[0005] Ti基合金は、その弾性率（約100～200GPa）が皮質骨の弾性率（約20GPa）よりもはるかに大きい。この弾性率ギャップは、骨への過

重負荷遮蔽（ストレスシールディング）を引き起こし、結果的に骨萎縮を引き起こす。したがって、できるだけ皮質骨に近い低弾性Zr合金を開発できれば、抜去しやすく、ストレスシールディングが発生しにくい骨固定具用素材としても提供できる。

[0006] Zr基合金の磁化率や弾性率については、合金化元素や構成相の制御により大きく変化する可能性がある。これに関して、従来、いくつかの提案がなされている。

例えば、特許文献1には、周期型元素周期表における第4～6族の主遷移金属のうち、Zrを主成分とし、該主成分よりも含有率の少ない副成分として、Zr以外の前記主遷移金属（Ti、V、Cr、Nb、Mo、Hf、Ta、W）の少なくとも1種を0.5～15質量%含むことを特徴とする生体用金属材料が記載されている。

例えば、特許文献2には、Zrを主成分とし、Nbを15質量%超25質量%以下の範囲で含む生体用ジルコニウム合金が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-75413号公報

特許文献2：特開2012-66017号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 医療分野では高解像度撮影のためMRIの高磁場化が進んでおり、今後より一層の低磁化率合金が求められる。特許文献1または2に記載のものに代表される従来の生体用ジルコニウム合金等は、磁化率および強度に改善の余地があった。

[0009] 本発明は上記の課題を解決することを目的としている。

すなわち、本発明の目的は、磁化率が低く、強度が高い生体用ジルコニウム合金およびそれを用いた生体用医療器具を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は以下の(1)～(15)である。

(1) Zrを主成分とし、Taを15質量%を超える範囲で含有する生体用ジルコニウム合金。

(2) Zrを主成分とし、Taを16～35質量%含有する、上記(1)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(3) Zrを主成分とし、Taを16～24質量%含有する、上記(2)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(4) Zrを主成分とし、Taを16～19質量%含有する、上記(3)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(5) Zrを主成分とし、Taを25～35質量%含有する、上記(2)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(6) Zrを主成分とし、Taを40～50質量%含有する、上記(1)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(7) Taを15質量%を超えて50質量%以下含有し、残部がZr及び不可避免的不純物からなり、構成相が、 $\omega$ 相と $\beta$ -Ta相のいずれか一方と、 $\alpha'$ 相と、を含む、上記(1)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(8) Taを16～19質量%含有し、前記構成相が、 $\omega$ 相と $\alpha'$ 相とを含み、骨固定具に用いられる、上記(7)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(9) Taを25～35質量%含有し、前記構成相が、 $\beta$ -Ta相と $\alpha'$ 相とを含み、骨固定具に用いられる、上記(7)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(10) Taを16～35質量%含有する、上記(7)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(11) Taを16～24質量%含有する、上記(10)に記載の生体用ジルコニウム合金。

(12) Taを20～22質量%含有し、前記構成相が、 $\omega$ 相と $\alpha'$ 相とを

含む、上記（１１）に記載の生体用ジルコニウム合金。

（１３）Ｔａを２５～２８質量％含有する、上記（９）に記載の生体用ジルコニウム合金。

（１４）Ｔａを４０～５０質量％含有し、前記構成相が、 $\beta$ -Ｔａ相と $\alpha'$ 相とを含む、上記（７）に記載の生体用ジルコニウム合金。

（１５）上記（１）～（１４）のいずれかに記載の生体用ジルコニウム合金を用いた生体用医療器具。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、磁化率が低く、強度が高い生体用ジルコニウム合金およびそれを用いた生体用医療器具を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1] Ｔａ含有率と磁化率との関係の測定結果を示すグラフである。

[図2] Ｔａ含有率と硬さとの関係の測定結果を示すグラフである。

[図3] Ｔａ含有率と弾性率との関係の測定結果を示すグラフである。

[図4A] 比較例３のＸＲＤ結果を示すグラフである。

[図4B] 実施例２のＸＲＤ結果を示すグラフである。

[図4C] 実施例５のＸＲＤ結果を示すグラフである。

[図4D] 実施例７のＸＲＤ結果を示すグラフである。

[図4E] 実施例８のＸＲＤ結果を示すグラフである。

[図5A] 比較例１の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5B] 比較例２の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5C] 比較例３の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5D] 実施例１の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5E] 実施例２の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5F] 実施例３の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5G] 実施例５の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図5H] 実施例７の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

[図6] 骨固定具の構成を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本発明について説明する。

本発明は、Zrを主成分とし、Taを15質量%を超える範囲で含有する生体用ジルコニウム合金である。

このような生体用ジルコニウム合金を、以下では「本発明の合金」ともいう。

[0014] 本発明の合金の各成分について説明する。

なお、本発明の合金におけるC含有率およびS含有率は高周波燃焼－赤外線吸収法によって測定して得た値とし、Si含有率は二酸化ケイ素重量法によって測定して得た値とし、O含有率は赤外線吸収法によって測定して得た値とし、N含有率は熱伝導度法によって測定して得た値とし、その他の成分の含有率はICP－AES法によって測定して得た値とする。

[0015] <Zr>

本発明の合金はZrを主成分として含む。「主成分」とは30質量%以上の含有率であることを意味するものとする。本発明の合金は、Zrを40質量%以上含むことが好ましく、50質量%以上含むことがより好ましく、60質量%以上含むことがより好ましく、65質量%以上含むことがさらに好ましい。このような場合、低磁化率かつ、強度がより高い本発明の合金を得ることができるからである。

以下、特に断りがない限り、「主成分」とは、上記のような意味で用いるものとする。

[0016] また、本発明の合金はZrを主成分とし、Taを特定範囲で含み、その他は不可避免の不純物からなることが好ましい。不可避免の不純物とは、意図的に添加しなくても原料や製造工程等から混入する可能性がある成分を意味する。

[0017] <Ta>

本発明の合金はTaを15質量%を超える範囲で含有する。

Zrを主成分とし、Taを15質量%を超える範囲で含有すると、磁化率

が低く、強度が高い生体用ジルコニウム合金が得られることを、本発明者は見出した。本発明の合金におけるT a含有率は、15質量%を超えて50質量%以下であることが好ましい。

本発明の合金におけるT a含有率は16～35質量%であることがより好ましい。磁化率がより低く、強度がより高い生体用ジルコニウム合金が得られるからである。

[0018] また、本発明の合金は、T aを16～24質量%含有するものであることが好ましい。このような場合、本発明の合金は、磁化率がさらに低くなることを本発明者は見出した。磁化率が低いほどMRI診断時のアーチファクトが小さくなるので好ましい。また、T aを16～24質量%含有することで、X線造影性が高い合金が得られる。なお、T aを20～22質量%含有することで、強度をより向上させることができる。

[0019] また、本発明の合金は、T aを16～19質量%含有するものであることが好ましい。このような場合、本発明の合金は、磁化率が低く、強度が高いことに加えて、弾性率が低いことを本発明者は見出した。弾性率が低いと、例えば本発明の合金を骨固定具として用いた場合に、荷重負荷が骨組織に伝わりやすく、骨吸収が抑制されて、骨収縮が抑制されるという効果を奏する。

[0020] また、本発明の合金は、T aを25～35質量%含有するものであることが好ましい。このような場合、本発明の合金は、磁化率が低く、強度が高いことに加えて、弾性率が低いことを本発明者は見出した。なお、T aを25～28質量%含有することで、弾性率をより低下させることができる。

[0021] また、本発明の合金は、T aを40～50質量%含有するものであることが好ましい。このような場合、本発明の合金は、磁化率がさらに低くなることを本発明者は見出した。磁化率が低いほどMRI診断時のアーチファクトが小さくなるので好ましい。また、T aを40～50質量%含有することで、X線造影性が高い合金が得られる。

[0022] 次に、本発明の合金における不純物成分について説明する。

本発明の合金において、B、C、N、O、Na、Mg、Si、P、S、K、CaおよびMn等是不純物成分である。これらの含有率は低いほど好ましい。

[0023] <組織>

Zr単体は、その結晶相が、常温では $\alpha$ 相（最密六方晶）であり、862℃を変態点としてそれより高温では $\beta$ 相（体心立方晶）である。

Zrを主成分としTaを含む合金は、その結晶相が、常温ではZrとTaとにより形成される $\alpha'$ 相と呼ばれる相であり、更に高温では $\beta$ 相である。

$\beta$ 相が現れている高温域から室温まで急冷すると、 $\alpha'$ 相が出現せず、 $\beta$ 相が凍結（焼き入れ）されることがある。更に、これを温度を上げて焼き戻しすると、ZrとTaとにより形成される $\omega$ 相と呼ばれる相（六方晶）が $\beta$ 相の中に出現することがある。 $\omega$ 相は、高温域の $\beta$ 相から焼き入れしただけで、焼き戻しをしなくても出現することもある。また、 $\beta$ 相が現れている高温域にある該合金を室温に放置して冷却することで、急冷しなくても、 $\omega$ 相が $\beta$ 相の中に出現することがある。該合金における $\omega$ 相の出現のしやすさは、Taの含有率と関係する。

本発明の合金は、 $\alpha'$ 相、 $\beta$ -Ta相および $\omega$ 相の組織を備え得る。これらの組織はXRDを用いて確認することができる。

本発明の合金が、Taを15質量%を超えて50質量%以下含有し、残部がZr及び不可避免的不純物からなる場合には、構成相が、 $\omega$ 相と $\beta$ -Ta相のいずれか一方と、 $\alpha'$ 相と、を含む。

本発明の合金が、Taを16～19質量%含有し、残部がZr及び不可避免的不純物からなる場合には、構成相が、 $\omega$ 相と $\alpha'$ 相とを含む。

本発明の合金が、Taを25～35質量%含有し、残部がZr及び不可避免的不純物からなる場合には、構成相が、 $\beta$ -Ta相と $\alpha'$ 相とを含む。

本発明の合金が、Taを16～35質量%含有し、残部がZr及び不可避免的不純物からなる場合には、構成相が、 $\omega$ 相と $\beta$ -Ta相のいずれか一方と、 $\alpha'$ 相と、を含む。

本発明の合金が、 $T_a$ を16～24質量%含有し、残部が $Z_r$ 及び不可避免の不純物からなる場合には、構成相が、 $\omega$ 相と $\beta-T_a$ 相のいずれか一方と、 $\alpha'$ 相と、を含む。

本発明の合金が、 $T_a$ を20～22質量%含有し、残部が $Z_r$ 及び不可避免の不純物からなる場合には、構成相が、 $\omega$ 相と $\alpha'$ 相とを含む。

本発明の合金が、 $T_a$ を25～28質量%含有し、残部が $Z_r$ 及び不可避免の不純物からなる場合には、構成相が、 $\beta-T_a$ 相と $\alpha'$ 相とを含む。

本発明の合金が、 $T_a$ を40～50質量%含有し、残部が $Z_r$ 及び不可避免の不純物からなる場合には、構成相が、 $\beta-T_a$ 相と $\alpha'$ 相とを含む。

本発明者は鋭意検討し、これら組織の存在割合が、本発明の合金の磁化率、強度（硬さ）および弾性率に影響を及ぼすことを見出した。また、主として $\alpha'$ 相および $\beta-T_a$ 相からなり、 $\alpha'$ 相に対して $\beta-T_a$ 相の体積率が多くなると、磁化率が低く、弾性率の高い合金が得られることを見出した。

#### [0024] <製造方法>

本発明の合金の製造方法は特に限定されない。

例えば、 $Z_r$ 99.5質量%、 $T_a$ 99.5質量%の溶解原料を用い、 $A_r$ 雰囲気中で非消耗電極式アーク溶解法にて合金を溶製した。鑄造しただけの状態、本発明の合金を得ることができる。

#### [0025] <生体用医療器具>

本発明の合金を用いて生体用医療器具を得ることができる。

このような生体用医療器具を「本発明の器具」ともいう。

[0026] 本発明の器具は、例えば、 $Z_r$ および $T_a$ を含む原料を溶解した後、所定の形状に凝固させて製造することができる。凝固後、必要に応じて切削、研削のような機械加工、各種ブラスト処理のような表面処理等を施してもよい。

[0027] 生体用医療器具の具体例としては、動脈瘤治療用器具（クリップ、塞栓用コイル、ステントグラフト等）、ステント（血管用、胆管用、膵管用、気管用、食道用、腸管用等）、体内留置デバイス（止血クリップ、人工弁等）、

医療用器具（MRI対応手術器具、装置（内視鏡等）等）、骨固定器具（例えば骨接合板、骨接合用くぎ、骨接合用ねじ、骨固定用プレート、髄内釘等）が挙げられる。

## 実施例

[0028] 次に、本発明の実施例および比較例を説明する。

### 〈Zr-Ta合金の溶製〉

Zr 99.5質量%、Ta 99.5質量%の溶解原料を用い、Ar雰囲気中で非消耗電極式アーク溶解法にて合金を溶製した。合金の偏析を防ぐため、3度溶解を行い、その都度、インゴットを反転させた。

これにより、9組成のZr-Ta合金（各350g、約500mm×400mm×15mm）のインゴットを得た。9個の合金におけるTaの目標組成は、10質量%、13質量%、15質量%、18質量%、20質量%、22質量%、25質量%、30質量%、35質量%、40質量%、および50質量%であり、残部はいずれもZrである。

[0029] そして、各合金について、鋳造しただけの状態、構成相の同定、硬さ測定、弾性率測定、磁化率測定を行った。

### [0030] 〈構成相の同定〉

各合金について、X線回折（XRD）による相同定を行った。耐水研磨紙で機械研磨した面を測定面とし、加速電圧40kV、電流30mA（大気中、室温）、測定範囲（ $2\theta$ ） $20\sim 120^\circ$ 、走査速度 $1.2^\circ/\text{min}$ の条件の下、測定を行った。

測定結果を表1に示す。

### [0031] 〈磁化率測定〉

磁気天秤MSB-MK1（Sherwood Scientific LTD社製）を用いて、大気中かつ室温中にてエバンス法によって、各合金の磁化率を測定した。サンプルは、インゴットから $\phi 3\text{mm}\times 25\text{mm}$ の丸棒を切り出したものを用いた。また、同一組成のサンプルについて2回測定し、それらの平均値を各組成の合金における磁化率とした。

測定結果を表 1 および図 1 に示す。なお、図 1 中の 0 質量% Ta の値には文献値を用いた。

[0032] <硬さ測定>

J I S Z 2244 に則り、ビッカース硬さ試験機を用い、30 kgf、15 s の条件の下、硬さを測定した。サンプルは、インゴットから 10 mm×10 mm×5 mm に切り出したものを樹脂埋めしたものをを用いた。また、同一組成のサンプルについて 5 回測定し、それらの平均値を各組成の合金における硬さとした。

測定結果を表 1 および図 2 に示す。なお、図 2 中の 0 質量% Ta のプロットは、溶解原料の純 Zr をアーク溶解鑄造したものである。

[0033] <弾性率測定>

J E - R T (日本テクノプラス社製) を用いて、大気中かつ室温中にて自由共振法によって、各合金の弾性率を測定した。サンプルは、インゴットから  $\phi 3 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$  の丸棒を切り出したものをを用いた。また、同一組成のサンプルについて 2 回測定し、それらの平均値を各組成の合金における弾性率とした。

測定結果を表 1 および図 3 に示す。なお、図 3 中の 0 質量% Ta の値には文献値を用いた。

[0034]

[表1]

|      | 組成(質量%) |    | 構成相                     | 磁化率                                            | 弾性率 | 硬さ  |
|------|---------|----|-------------------------|------------------------------------------------|-----|-----|
|      | Ta      | Zr |                         | $10^{-6} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$<br>(c.g.s) | GPa | HV  |
| 比較例1 | 10      | 残部 | $\alpha'$               | 1.05                                           | 95  | 305 |
| 比較例2 | 13      | 残部 | $\alpha'$               | 1.03                                           | 93  | 348 |
| 比較例3 | 15      | 残部 | $\alpha'$               | 1.08                                           | 87  | 356 |
| 実施例1 | 18      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\omega$    | 1.09                                           | 78  | 364 |
| 実施例2 | 20      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\omega$    | 1.00                                           | 105 | 419 |
| 実施例3 | 22      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\omega$    | 0.90                                           | 110 | 423 |
| 実施例4 | 25      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\beta$ -Ta | 1.07                                           | 81  | 372 |
| 実施例5 | 30      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\beta$ -Ta | 1.02                                           | 90  | 403 |
| 実施例6 | 35      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\beta$ -Ta | 1.04                                           | 95  | 357 |
| 実施例7 | 40      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\beta$ -Ta | 0.94                                           | 108 | 334 |
| 実施例8 | 50      | 残部 | $\alpha'$ 、 $\beta$ -Ta | 0.94                                           | 117 | 295 |

[0035] 図1に示すように、磁化率は10質量% Taの添加により大きく減少し、10質量% Ta～15質量% Ta合金ではほぼ一定値を示した後、20質量% Ta合金で $1.00 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ まで減少した。25質量% Ta合金で増加に転じるが、その後はTa添加量の増加とともに漸減した。40質量% Ta、50質量% Ta合金で磁化率は $0.94 \times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{g}$ に達した。

[0036] 図2に示すように、ビッカース硬さはTa量の増加とともに増大し、20質量% Ta合金で最大となった後、単調に減少した。

[0037] 図3に示すように、弾性率はTa量の増加とともに減少し、18質量% Ta合金で極小に達した後、増加に転じ、20質量% Ta合金で極大となった。20質量% Ta合金以降で再び減少し、25質量% Ta合金で最小値を示した後、弾性率は増加に転じた。測定した試料の中では50質量% Ta合金が最大であり、その値は純Zrの弾性率よりも大きかった。

[0038] 表1に示すように、全組成を通じて $\alpha'$ 相が認められ、20質量% Ta合金では $\omega$ 相が、25質量%以上の合金は $\beta$ -Ta相が新たに出現した。一方

、全組成を通じて、 $\beta$ -Zr相由来のピークはXRDで検出されなかった。図4Aから図4Eは、比較例3、実施例2、5、7及び8のXRD結果を示すグラフである。図5Aから図5Hは、比較例1、2、3、実施例1、2、3、5及び7の走査型電子顕微鏡による金属組織の写真である。

硬さと弾性率は、唯一 $\omega$ 相が認められた20質量%Ta合金で極大値を示す。また、磁化率については極小値を示すことから、 $\omega$ 相は高硬度化、高弾性率化、低磁化率化に寄与すると予想される。

[0039]  $\beta$ -Ta相が認められた30質量%Ta合金以降では、Ta添加量の増加にともない $\beta$ -Taの割合が増加し、その結果、硬さと磁化率は低下し、弾性率は増加した。したがって、 $\beta$ -Ta相は高弾性率化、低磁化率化の効果の点で $\omega$ 相と同じであるものの、硬度については低下させる傾向にあった。

[0040] 実施例1～8の合金の磁化率は、全組成領域でMRI撮影が問題なく行える値であり、同様に開発が進められているZr-Mo合金やZr-Nb合金と比べても、同等もしくは低値である。また、実施例1から8の合金については、骨固定具等の生体用医療機器に適用可能である。図6は、骨固定具10の構成を示す図である。骨固定具10は、骨12を固定するための骨接合板10aと、骨接合用ねじ10bと、を備えている。

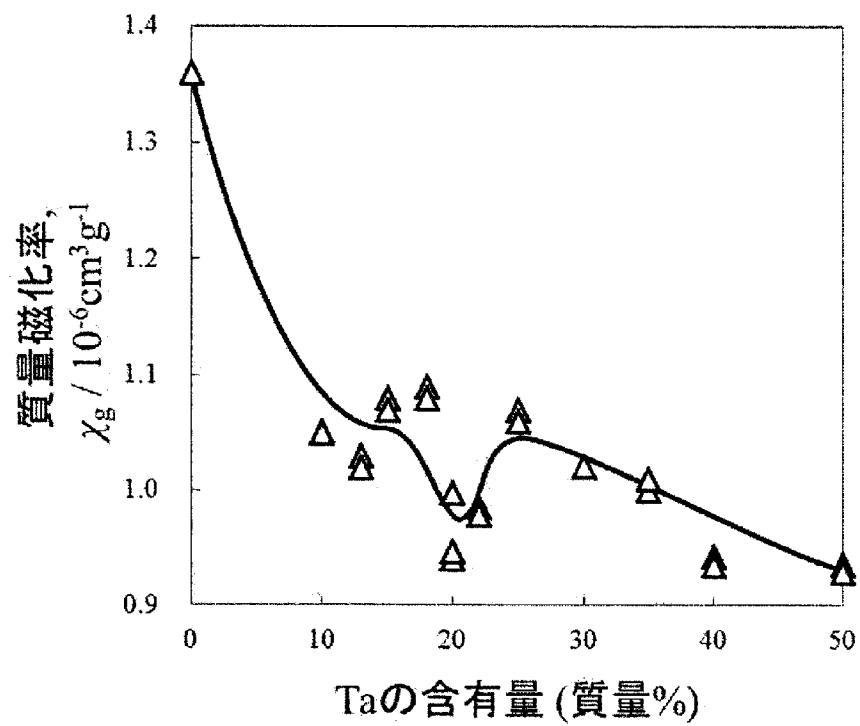
### 産業上の利用可能性

[0041] 本発明の生体用ジルコニウム合金は、磁化率が低く、強度が高いことから、骨固定具等の生体用医療器具に有用なものである。

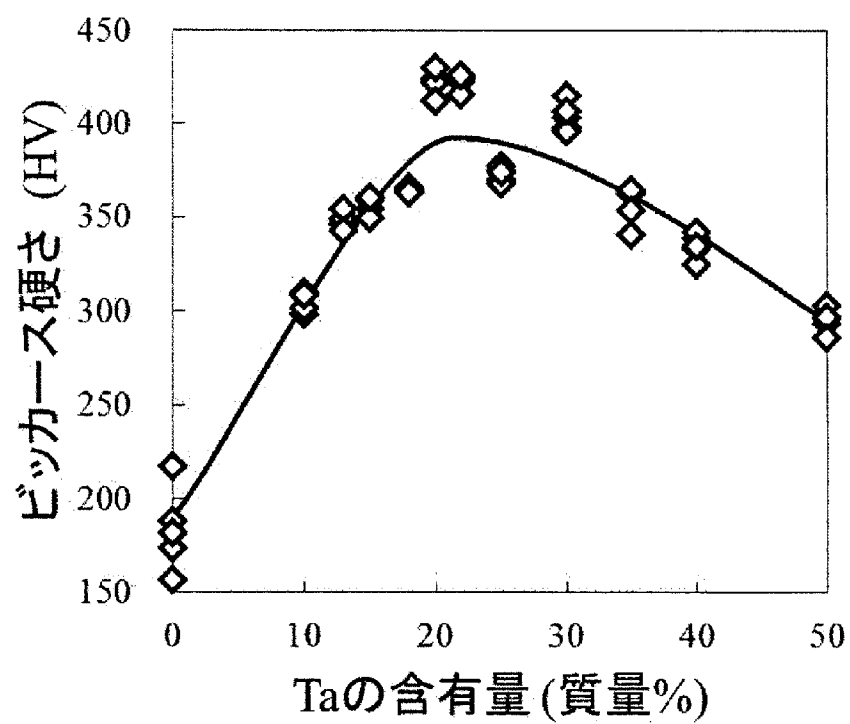
### 請求の範囲

- [請求項1]           Zrを主成分とし、Taを15質量%を超える範囲で含有する生体用ジルコニウム合金。
- [請求項2]           Zrを主成分とし、Taを16～35質量%含有する、請求項1に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項3]           Zrを主成分とし、Taを16～24質量%含有する、請求項2に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項4]           Zrを主成分とし、Taを16～19質量%含有する、請求項3に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項5]           Zrを主成分とし、Taを25～35質量%含有する、請求項2に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項6]           Zrを主成分とし、Taを40～50質量%含有する、請求項1に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項7]           Taを15質量%を超えて50質量%以下含有し、残部がZr及び不可避的不純物からなり、  
                    構成相が、 $\omega$ 相と $\beta$ -Ta相のいずれか一方と、 $\alpha'$ 相と、を含む、請求項1に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項8]           Taを16～19質量%含有し、前記構成相が、 $\omega$ 相と $\alpha'$ 相とを含み、骨固定具に用いられる、請求項7に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項9]           Taを25～35質量%含有し、前記構成相が、 $\beta$ -Ta相と $\alpha'$ 相とを含み、骨固定具に用いられる、請求項7に記載の生体用ジルコニウム合金。
- [請求項10]           請求項1～9のいずれか一項に記載の生体用ジルコニウム合金を用いた生体用医療器具。

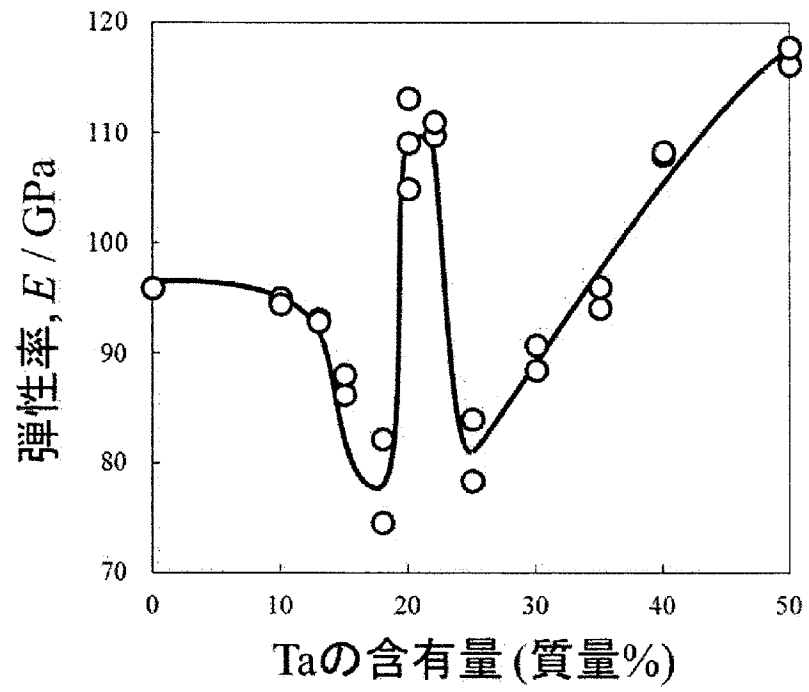
[図1]



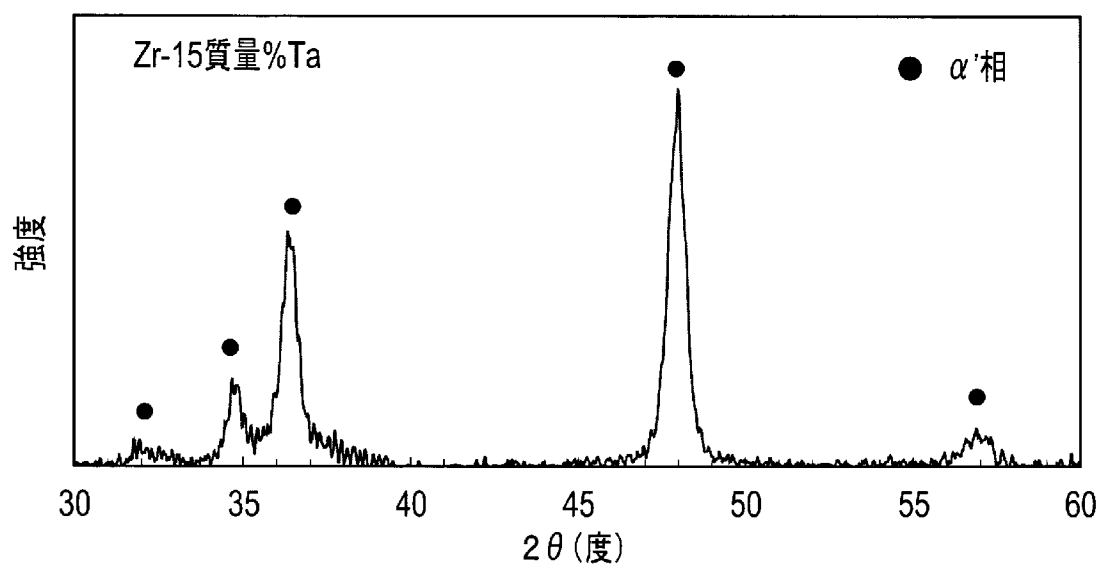
[図2]



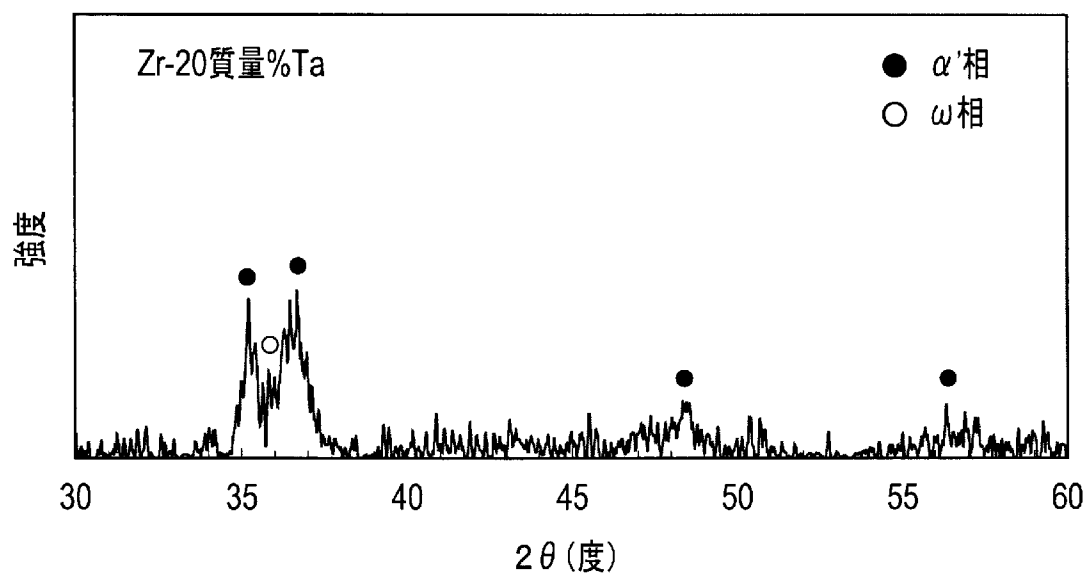
[図3]



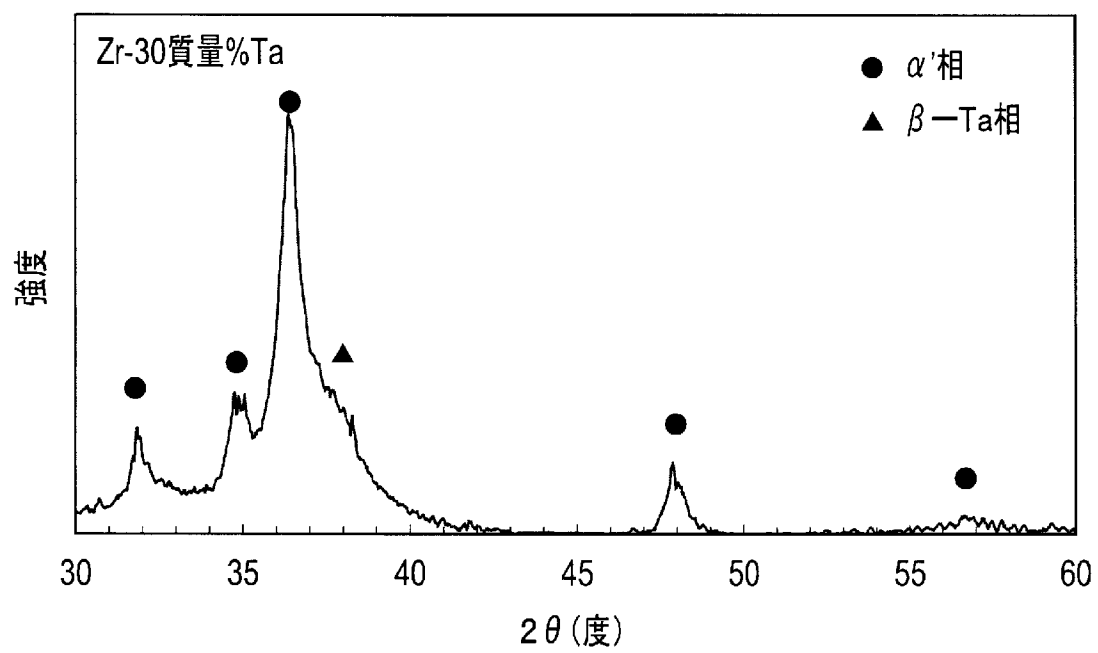
[図4A]



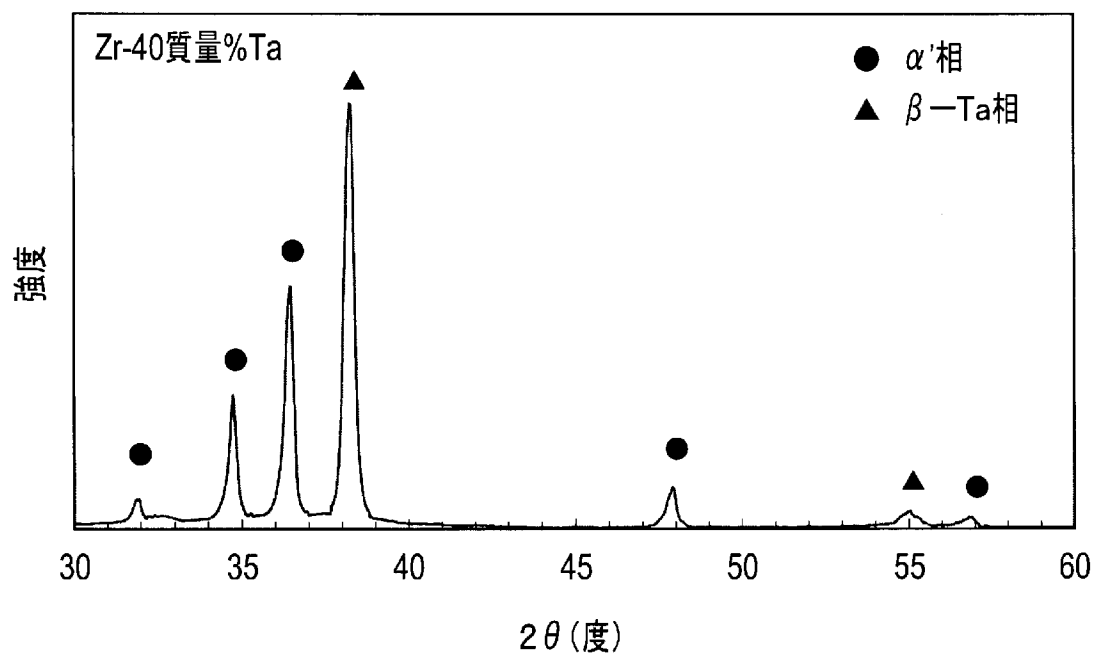
[図4B]



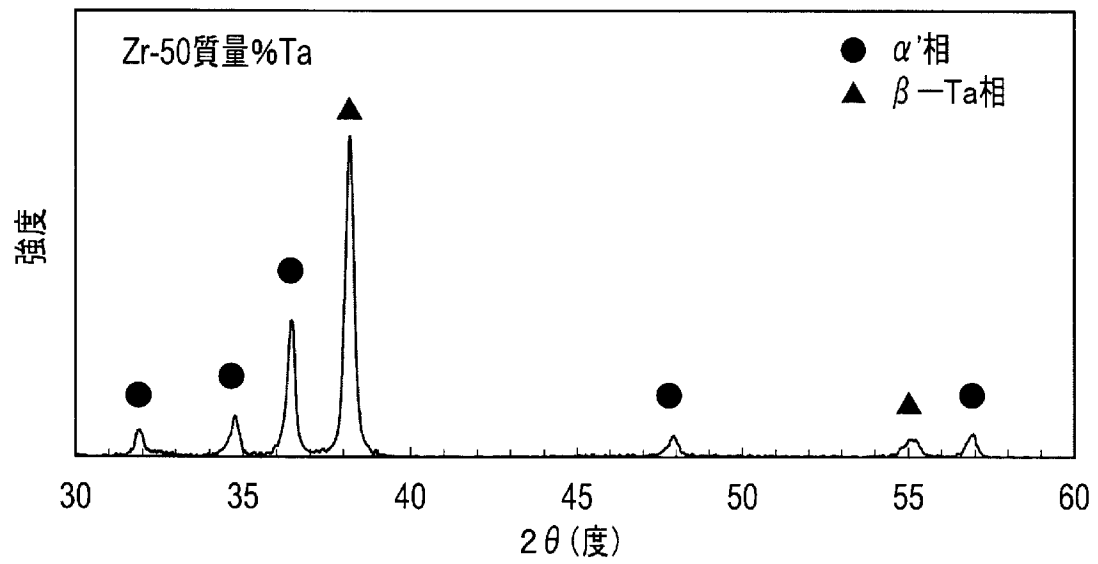
[図4C]



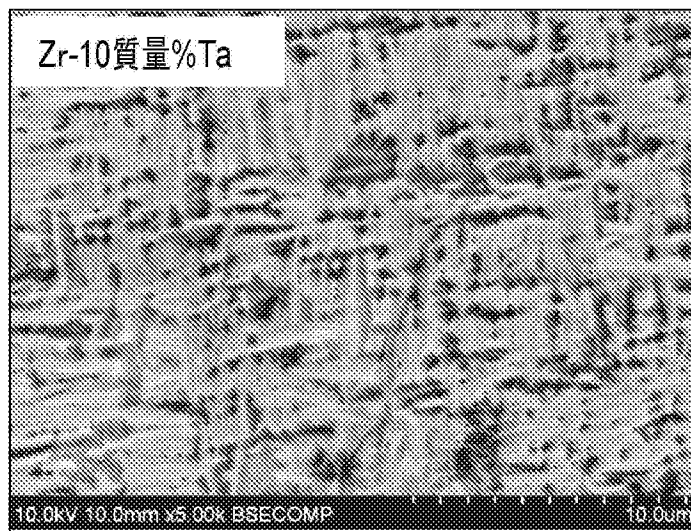
[図4D]



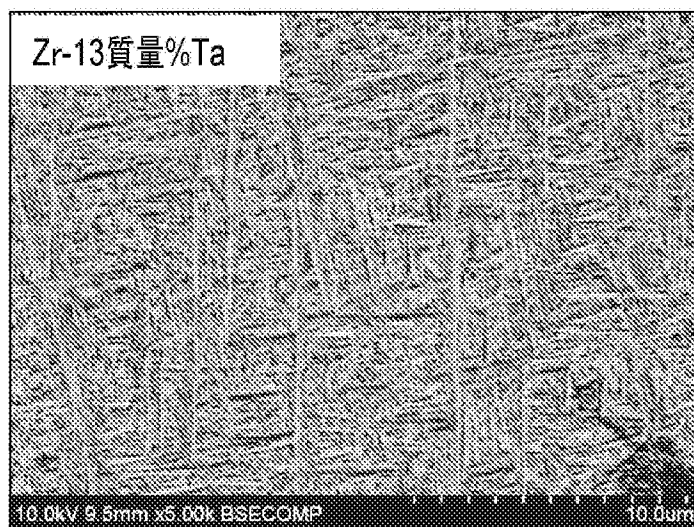
[図4E]



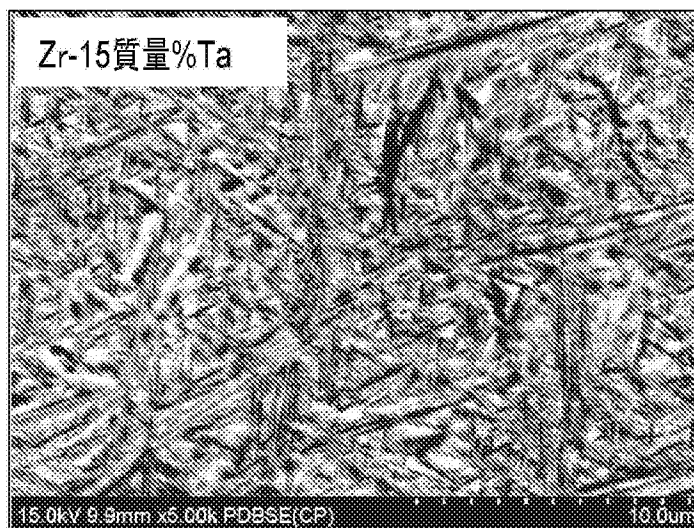
[図5A]



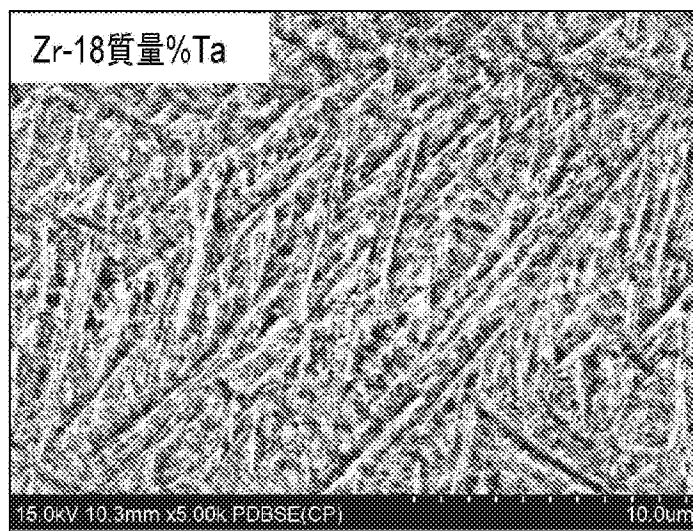
[図5B]



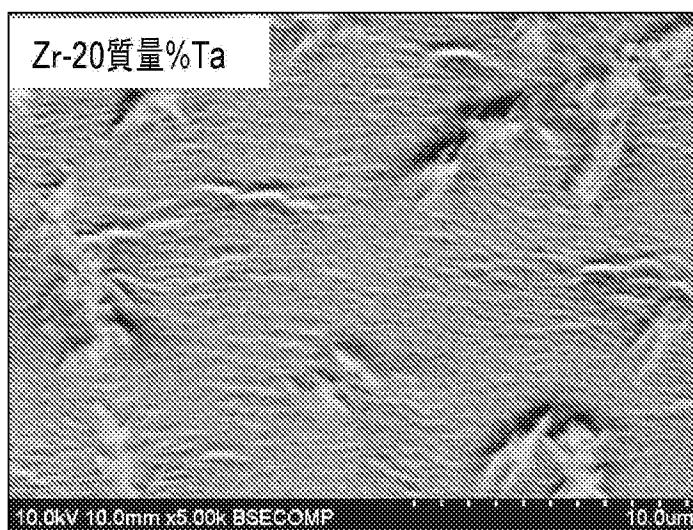
[図5C]



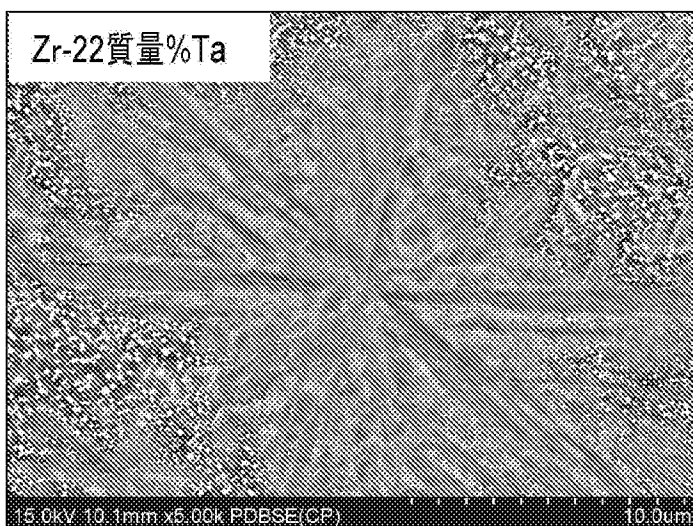
[図5D]



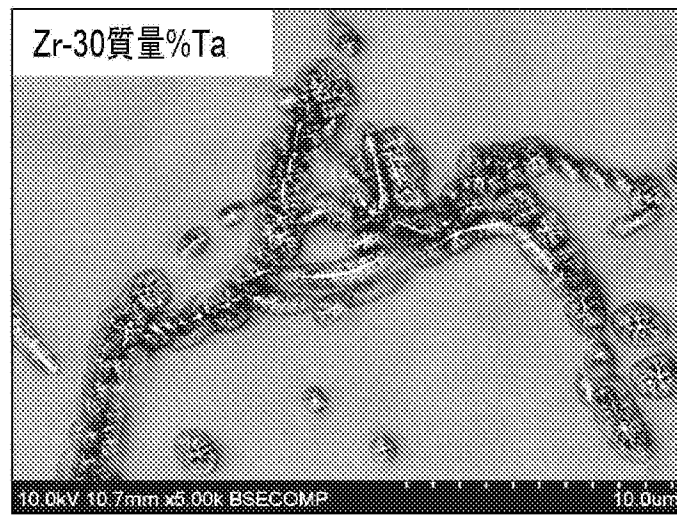
[図5E]



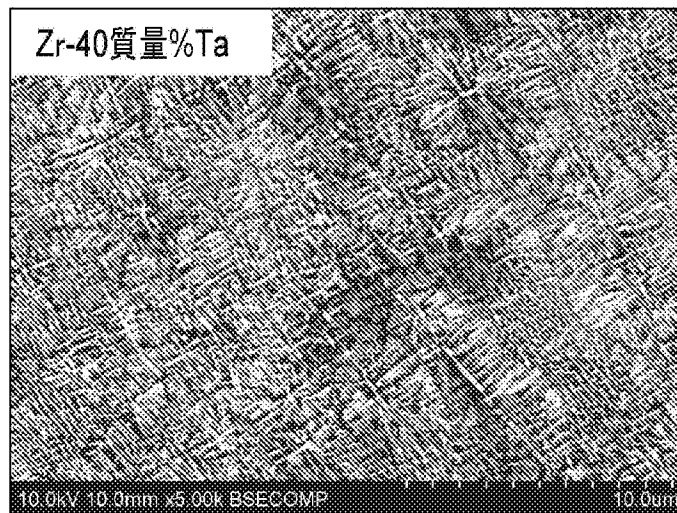
[図5F]



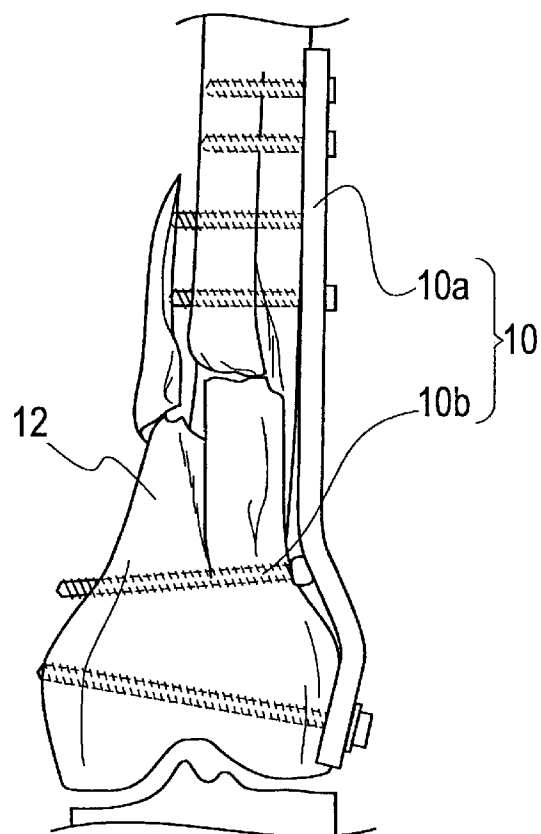
[図5G]



[図5H]



[図6]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057705

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61L27/00(2006.01)i, A61B17/56(2006.01)i, A61F2/07(2013.01)i, A61K6/04(2006.01)i, A61L31/00(2006.01)i, A61C8/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61L27/00, A61B17/56, A61F2/07, A61K6/04, A61L31/00, A61C8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/MEDLINE/EMBASE/BIOSIS (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII), WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X/Y       | JP 2001-003127 A (Terumo Corp.),<br>09 January 2001 (09.01.2001),<br>& US 6767418 B1 & EP 1046722 A1                                                                                                                                    | 1-10/1-10             |
| X/Y       | JP 2001-003126 A (Terumo Corp.),<br>09 January 2001 (09.01.2001),<br>& US 6767418 B1 & EP 1046722 A1                                                                                                                                    | 1-10/1-10             |
| X/Y       | Kyuhong Lee, et al, Anisotropic mechanical properties of tantalum-continuous-fiber-reinforced amorphous matrix composites fabricated by liquid pressing process Materials Science and Engineering A., 2010, Vol.527 No.7-8 p.1875-1881. | 1-10/1-10             |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 June, 2014 (06.06.14)

Date of mailing of the international search report  
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | Yosuke TAKANO et al., "Zr-Nb, Zr-Ta no Taishokusei ni Oyobosu Kin", Japanese Society for Biomaterials Symposium 2008 Yokoshu, page 223(P151)                                                                             | 1-10                  |
| Y         | Yusuke TSUTSUMI et al., "Evaluation of corrosion resistance of Zr-Nb and Zr-Ta alloys in simulated body fluid", The Journal of the Japanese Society for Dental Materials and Devices, 2008, vol.27, no.5, page 402(A-31) | 1-10                  |
| A         | Takao HANAWA, "Stent-yo Kinzoku Zairyo", The Japanese Journal of Artificial Organs, 2006, vol.35, no.1, pages 193 to 196                                                                                                 | 1-10                  |
| A         | US 2012/0171516 A1 (CHANG HSIN-PEI),<br>05 July 2012 (05.07.2012),<br>& CN 102534489 A                                                                                                                                   | 1-10                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61L27/00(2006.01)i, A61B17/56(2006.01)i, A61F2/07(2013.01)i, A61K6/04(2006.01)i,  
A61L31/00(2006.01)i, A61C8/00(2006.01)n

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A61L27/00, A61B17/56, A61F2/07, A61K6/04, A61L31/00, A61C8/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2014年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2014年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2014年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S ( S T N ) , J S T P l u s / J M E D P l u s / J S  
T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I ) , W P I

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                      | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X/Y             | JP 2001-003127 A (テルモ株式会社) 2001.1.9<br>& US 6767418 B1 & EP 1046722 A1 | 1-10 / 1-10    |
| X/Y             | JP 2001-003126 A (テルモ株式会社) 2001.1.9<br>& US 6767418 B1 & EP 1046722 A1 | 1-10 / 1-10    |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2014

国際調査報告の発送日

17.06.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡邊 倫子

電話番号 03-3581-1101 内線 3452

4 C

3764

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                  |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
| X / Y                 | Kyuhong Lee, et al,<br>Anisotropic mechanical properties of tantalum·continuous·fiber·reinforced<br>amorphous matrix composites fabricated by liquid pressing process<br>Materials Science and Engineering A., 2010, Vol.527 No.7-8 p.1875-1881. | 1-10 / 1-10    |
| Y                     | 高野陽如、他<br>Zr - Nb,Zr - Ta の耐食性に及ぼす金<br>日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2008 予稿集, p.223 (P151)                                                                                                                                                                 | 1-10           |
| Y                     | 堤祐介、他<br>擬似体液中における Zr·Nb および Zr·Ta 合金の耐食性評価<br>歯科材料・器械, 2008, Vol.27 No.5, p.402(A-31)                                                                                                                                                           | 1-10           |
| A                     | 埴 隆夫、<br>ステント用金属材料<br>人工臓器, 2006, Vol.35 No.1, p.193-196                                                                                                                                                                                         | 1-10           |
| A                     | US 2012/0171516 A1 (CHANG HSIN·PEI) 2012.7.5<br>& CN 102534489 A                                                                                                                                                                                 | 1-10           |