

令和元年5月17日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06485

研究課題名(和文)チタン合金インプラント表面への有害元素低減・高骨親和性皮膜の形成

研究課題名(英文) Fabrication of film on the surface of Titanium alloy for the suppression of harmful metallic ion release and improvement of osseointegration

研究代表者

宮部 さやか (Miyabe, Sayaka)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：50584132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：TiやTi合金のアルカリ加熱処理は生体材料として使用する際の生体適合性を向上させる表面処理の1つである。通常、この処理でのアルカリ溶液浸漬は自然浸漬であり電位制御は行われない。本研究ではTi6Al4V合金のアルカリ処理を行う際に方形波パルス電位制御を行うことで、骨親和性の向上および有害元素低減を試みた。電位制御の有無に関わらず、試料表面にはナノスケールの網目状構造のチタン酸ナトリウムが形成された。アルカリ処理の際に方形波パルス電位制御を行うことによって自然浸漬試料よりも微細な網目構造が形成され、皮膜中のVを低減することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、通常電位制御を行わないアルカリ加熱処理中に方形波電位印加による電気化学的制御を行う、方形波パルス電位アルカリ加熱処理を実施することによって、電位が網目状酸化皮膜形成に及ぼす影響が検討された。本研究により、金属インプラント表面への高骨親和性皮膜形成および有害成分除去の両者が同時に達成されたことから、金属インプラントの生体適合性向上および長期使用信頼性を向上させる表面処理として、金属インプラントの表面処理への適用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The Alkali and heat treatment on Ti and its alloys is one of the surface treatments to improve biocompatibility of metals and alloys applied as biomaterials. Conventionally, the process is performed without potential control. In the present study, the authors examined the alkali and heat treatment on Ti-6Al-4V alloy with potential pulse polarization, to improve osseointegration and to suppress the release of harmful metallic ions. Regardless of potential control, fine network structures of nano-scale were generated on the surface of alkali and heat treated samples. The surface layers were identified as sodium titanate. The network structure formed by potential pulse polarization was finer and thinner than that formed on the immersed sample. The V content of sample with potential pulse polarization was less than that of sample immersed in the NaOH solution without potential pulse polarization.

研究分野：生体材料学

キーワード：金属バイオマテリアル 電位制御 チタン合金 アルカリ加熱処理 骨親和性 表面処理 ミクロ構造 有害元素低減

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、人工関節や人工歯根に使用される金属材料として Ti や Ti 合金が広く用いられている。中でも Ti6Al4V は耐食性の良い Ti に Al と V の合金元素を添加することで機械的性質、熱処理性などのバランスのよい + 型 Ti 合金として幅広く使用されている。しかしながら Ti6Al4V の添加元素のうち特に V の毒性が問題視されており、インプラント損傷による溶液中へのイオン溶出などが懸念される^[1,2]。また、金属インプラントは、骨との結合性を高めたい場合には骨との接触面に対し様々な表面処理が行われる。このうち代表的な表面処理方法として、小久保らの発表したアルカリ加熱処理がある^[3,4]。アルカリ加熱処理は、高濃度のアルカリ溶液中に Ti や Ti 合金を浸漬させ加熱処理を行うことでナノサイズの網目構造を有する骨親和性皮膜が作製される表面処理方法であり、現在インプラントの表面処理として実用化もされているが、試料をアルカリ溶液に浸漬させる際は自然浸漬処理であり、積極的に電位を制御することは行われていない。

2. 研究の目的

本研究課題ではアルカリ加熱処理の際に電位制御を試みる。Ti6Al4V の自然浸漬電位は図 1 に示すように V の溶解域に対し卑な電位となり、電位制御を行わない場合には活発な V 溶解は期待できない。そこでアルカリ溶液浸漬中の電位を V の溶解域と皮膜形成電位に適切に制御することによってインプラント皮膜からの有害元素である V の低減を試みる。また、皮膜形成時に電位制御を行うことによって生じる反応を制御し、皮膜形成の際の反応の促進・抑制により皮膜形成速度および網目構造を制御できると考えられる。本研究課題ではアルカリ加熱処理の際に電位制御を行うことで、皮膜の形成促進や構造制御による骨親和性向上および有害元素低減を同時に達成する皮膜を形成することを目的としている。

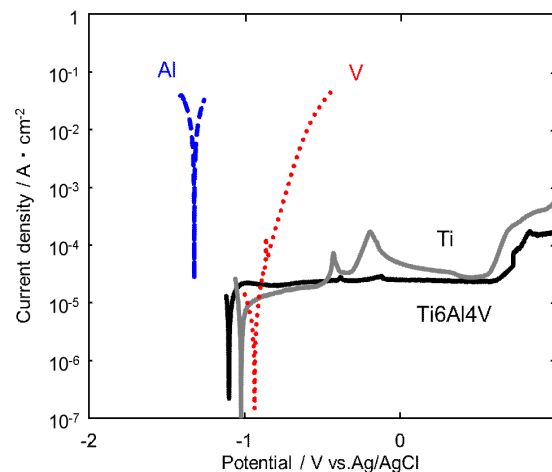


図 1 5M NaOH 溶液中での Ti6Al4V, Ti, Al, V の分極試験結果.

3. 研究の方法

Ti6Al4V 合金板より $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}^3$ の試料を切り出し、鏡面研磨後、アセトン、エタノール、蒸留水中で超音波洗浄を行った。アルカリ溶液処理には 5 M NaOH 水溶液を用い、浸漬処理、定電位保持処理 (-1100 mV 保持、-750 mV 保持)、方形波電位パルス処理を施した 4 種類の試料を作製した。定電位保持処理および方形波電位パルス処理は白金板を対極とする 3 電極セルを用いて行なった。定電位保持処理は -1100 mV または -750 mV に定電位分極を行い、方形波電位パルス処理は低電位 (E_L) -1100 mV、高電位 (E_H) -750 mV、 E_L の印加時間 (t_L) を 2 s、 E_H の印加時間 (t_H) を 5 s として繰り返し、電位印加を行った。各試料のアルカリ溶液処理は 24 時間とした。アルカリ溶液処理後の各試料に対し、600 °C、1 時間の熱処理を施した。その後骨親和性評価のため、試料を擬似体液 (SBF 溶液) 中に浸漬し、37 °C、5% CO₂ 環境のインキュベータ内にて 7 日間保持した。形成した皮膜の形態観察には電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、相同定には X 線回折装置 (XRD)、組成分析には電子マイクロアナライザ (EPMA)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いた。

4. 研究成果

電位制御の有無に関わらず、本研究課題で作製した各アルカリ加熱処理試料はいずれも網目状構造のチタン酸ナトリウムを形成していた (図 2)。形成した網目状構造の細かさは処理条件によって異なっており、自然浸漬試料、-1100 mV 定電位保持試料、-750 mV 定電位保持試料、方形波電位パルス試料の順に細かく緻密になっていることが確認された (図 3)。また、皮膜厚さは -1100 mV 定電位保持試料、-750 mV 定電位保持試料ともに自然浸漬試料よりも減少しており、特に -750 mV 定電位保持試料では膜厚の顕著な減少が認められた。一方、方形波電位パルス試料では自然浸漬試料と同程度の膜厚であった。アルカリ処理の際に電位制御を行わない自然浸

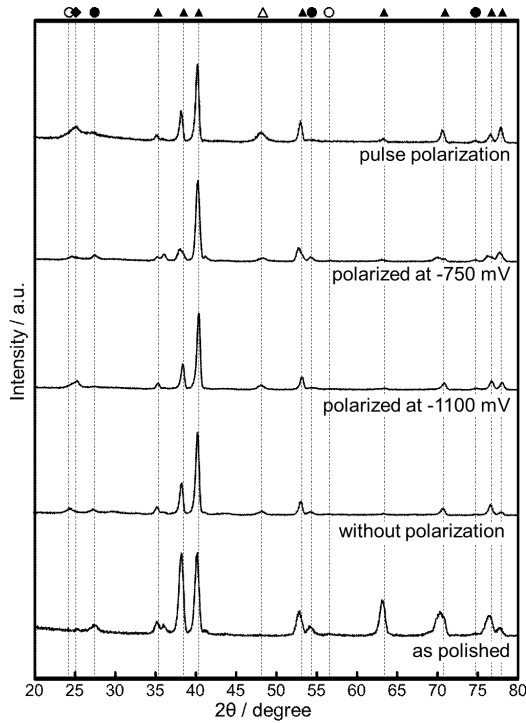


図 2 熱処理基板およびアルカリ加熱処理後の各試料の XRD 回折パターン。 : Ti, : $\text{TiO}_2(\text{anatase})$, : $\text{TiO}_2(\text{rutile})$, : Na_2TiO_3 , : $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$.

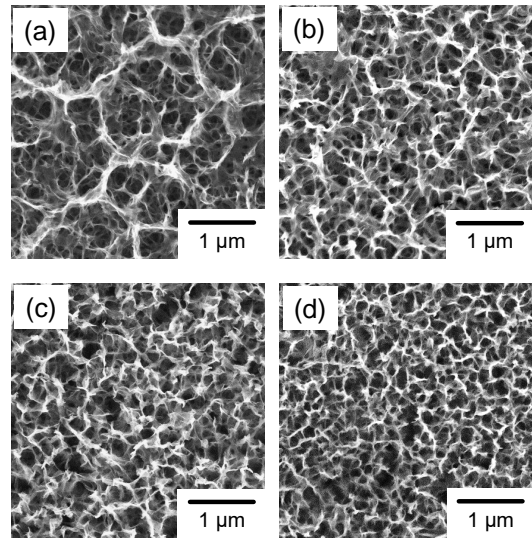


図 3 アルカリ加熱処理後の各試料の表面 FE-SEM 像; (a) 自然浸漬試料, (b) -1100 mV 定電位保持試料, (c) -750 mV 定電位保持試料, (d) 方形波パルス電位試料.

漬処理試料でもアルカリ処理を施していない基板の組成と比較して α 相・ β 相共に Al と V の低減が確認されるが、方形波電位パルス試料では特に V の減少が認められた。Ti6Al4V 合金では β 相に V が多く含まれており、特に β 相に関してはアルカリ処理を施していない基板では V 含有量が約 13% であるのに対し、方形波電位パルス試料では約 3% にまで減少しており、アルカリ処理中の電位制御によって皮膜中に含まれる V のさらなる低減が可能であることが明らかとなった (図 4)。SBF 溶液浸漬後、アルカリ処理を施していない基板には析出物はほとんど観察されなかったのに対し、自然浸漬試料および方形波電位パルス試料表面には白色の析出物が観察された。白色析出物はハイドロキシアパタイト(HAp)であることが確認され、方形波電位パルス処理を施した試料において自然浸漬試料よりも多くの HAp の析出が認められた。このことは方形波電位パルス試料に形成したチタン酸ナトリウムの網目状構造が自然浸漬試料と比較し細密化していたことによるものと考えられる。以上のように、アルカリ加熱処理中に方形波電位パルス制御を行うことによって、皮膜からの有害元素である V の低減およびさらなる骨親和性向上を実現した。

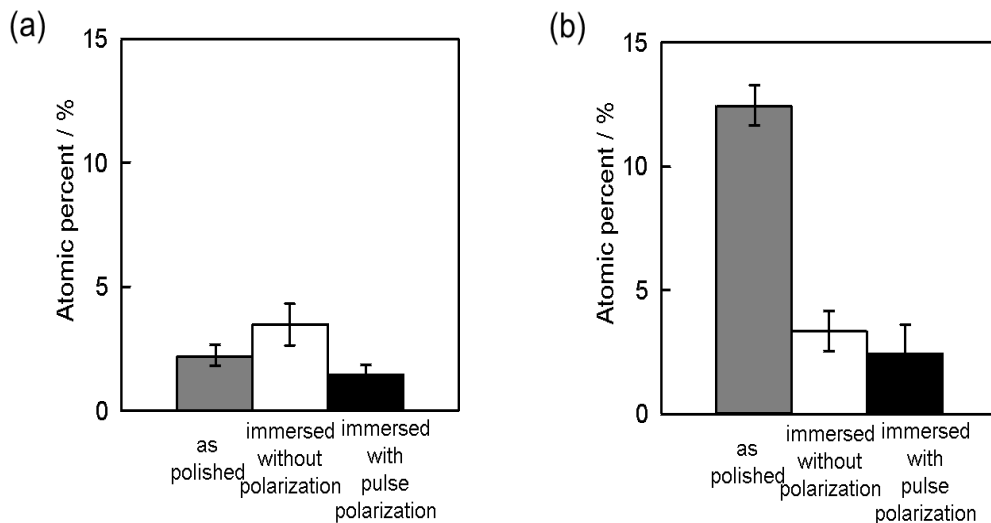


図 4 アルカリ加熱処理後の各試料表面の V 含有量; (a) α 相, (b) β 相.

<引用文献>

- [1] Y. Okazaki et al. Biomaterials, 26 (2005), pp. 11-21.
- [2] M. Caicedo et al. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 86 (2008), pp. 905-913.
- [3] T. Kokubo et al. Journal of the American Ceramic Society, 79 (1996), pp.1127-1129.
- [4] T. Kokubo et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 15 (2004), pp. 99-107.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- [1] S. Miyabe, I. Suetake, S. Fujimoto, Application of potential pulse polarization to the alkali and heat treatment on Ti-6Al-4V alloy, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress (2016), reviewed, doi: 10.3389

〔学会発表〕(計 9 件)

- [1] S. Miyabe, I. Suetake and S. Fujimoto
“Fabrication of fine network structure on Ti-6Al-4V alloy by the Alkali and heat treatment in NaOH aqueous solution containing organic compound”,
28th Annual Conference of the European Society for Biomaterials 2017, 2017
- [2] 宮部さやか、末竹樹、藤本慎司、
“アルカリ加熱処理により Ti6Al4V 合金表面に形成する皮膜形態の溶液による制御”
日本金属学会 2017 年春期講演大会(第 160 回), 2017
- [3] 宮部さやか、末竹樹、藤本慎司、
“電気化学プロセスを用いたアルカリ加熱処理による Ti6Al4V 表面への酸化皮膜形成”
日本バイオマテリアル学会 シンポジウム 2016, 2016
- [4] 宮部さやか、末竹樹、藤本慎司、
“Ti6Al4V 合金表面上でのアルカリ加熱処理による酸化被膜形成へ及ぼす電位制御の影響”
日本金属学会 2016 年秋期講演大会(第 159 回), 2016
- [5] 宮部さやか、末竹樹、藤本慎司、
“アルカリ加熱処理による Ti6Al4V 合金表面酸化皮膜の性状へ及ぼす電位制御の影響”
日本バイオマテリアル学会関西ブロック 第 11 回関西若手研究発表会, 2016
- [6] S. Miyabe, I. Suetake and S. Fujimoto,
“Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by the alkali and heat treatment with potential pulse polarization”,
9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9), 2016
- [7] S. Miyabe, I. Suetake and S. Fujimoto
“Application of potential pulse polarization to the alkali and heat treatment on Ti-6Al-4V alloy.”
10th World Biomaterials Congress, 2016
- [8] 末竹樹、宮部さやか、藤本慎司、
“アルカリ加熱処理によって Ti6Al4V 合金表面に形成する皮膜形態に及ぼすエチレングリコール添加の影響”
日本金属学会 2015 年秋期講演大会(第 157 回), 2015
- [9] 末竹樹、宮部さやか、藤本慎司、
“アルカリ加熱処理により Ti 合金表面に形成する皮膜形態へのエチレングリコール添加の影響”
日本バイオマテリアル学会関西ブロック 第 10 回関西若手研究発表会, 2015

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。