

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K17032

研究課題名（和文）熱拡散を応用したチタンのマルチファンクション化表面改質法の確立

研究課題名（英文）Establishment of a multifunctional surface modification method for titanium using thermal diffusion

研究代表者

山口 洋史（Yamaguchi, Hirofumi）

東北大学・大学病院・助教

研究者番号：80876475

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：生体用金属材料であるチタンの新たな表面改質法として、熱拡散によりチタン表層を合金化することを考案した。鉄をチタン表層から熱拡散させ、チタン表層に傾斜構造を有するTi-Fe拡散層を形成することに成功した。また、その表面は高耐摩耗性を示すことが分かった。さらに、銀をチタン表層から熱拡散させ、チタン表層にTi-Ag拡散層を形成することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来、チタンの物性向上のための合金化や表面処理では、一つのチタンに複数の機能を付与することはできなかったが、熱拡散では元素を付着させた部位のみで拡散が起こるため、必要な部位を選択して複数の金属元素を同時に拡散させることが可能と考えられる。また、形成される拡散層は傾斜構造を有するため曲げに強く、コーティングで課題であった剥離の問題を解決できる。さらに、熱拡散の熱処理温度はチタンの融点よりもはるかに低いため、チタン製の医療機器の形状を変えることなく応用することが可能である。

研究成果の概要（英文）：Alloying the titanium surface layer by thermal diffusion was devised as a new surface modification method for titanium, which is a metallic material for biomedical applications. Ti-Fe diffusion layer with a graded structure was formed on the titanium surface layer by thermally diffusing iron from the titanium surface layer. Also, the surface was found to exhibit high wear resistance. Furthermore, silver was thermally diffused from the titanium surface layer to form a Ti-Ag diffusion layer on the titanium surface layer.

研究分野：歯科生体材料

キーワード：チタン 熱拡散 傾斜構造

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタンは優れた生体親和性、耐食性、比強度などを有し、生体用金属材料として主に硬組織代替材料や硬組織固定用デバイスに使用される。歯科分野でも歯科インプラントや、金属床のフレーム、クラスプ、メタルクラウンに使用されている。

チタンは用途に応じて合金化や表面処理を行い、特定の機能を付与して応用される。しかし、Ti-6Al-4V合金を例に挙げると、Ti-6Al-4V合金は高強度を有するが、耐食性や生体適合性は純チタン(cpTi)より低下するように、合金化は長所と短所を併せ持つ。また、表面処理ではコーティング被膜と母材との間に界面が存在するため剥離が生ずること、表面改質層の脆化、コスト、作業工程の複雑さが問題になることが多い。

チタンはその特性として硬さが小さく、活性かつ熱伝導率が低い金属であるため、摩耗熱によって相手材との凝着を生じやすく耐摩耗性に劣ることが知られている。報告者はこれまでの研究で、チタンの耐摩耗性の改善には鉄による合金化が効果的であることを見出した。またこれを応用し、チタンの表層のみを鉄の熱拡散で合金化させる表面改質法を考案した。金属の熱拡散とは、異種金属同士を接触させた状態で熱処理することで、互いの金属元素がもう一方の金属内に侵入(拡散)し、合金化するものである。チタン表面に鉄を付着させ熱拡散させたところ、両者を融解させることなく、チタン表層のみを鉄で合金化させることに成功した。この拡散合金層は表面から内部へ連続的に鉄濃度が減少する傾斜構造を有し、剥離を生じる原因となる界面が存在しなかった。また熱処理時間をコントロールすることで、拡散層の厚みおよび表層に出現するTi-Fe合金の鉄濃度を制御できることが分かった。

熱拡散による表面改質は、熱処理条件を変えれば鉄以外の金属でも可能であると考えられる。チタンに鉄以外の金属元素を熱拡散させた研究はこれまでにないため、新たに銀をチタン表層より熱拡散させ、チタン表層にバイオフィルム形成抑制能を有するTi-Ag合金の傾斜拡散層の形成を試みることを考案した。これらを応用し、チタンに鉄、銀を同時に熱拡散させることができればチタンの多機能化が実現する。従来、チタンの物性向上のための合金化や表面処理では、一つのチタンに複数の機能を付与することはできなかったが、熱拡散では元素を付着させた部位のみで拡散が起こるため、必要な部位を選択して異なる機能を付与できる。また、形成される拡散層は傾斜構造を有するため曲げに強く、コーティングで課題であった剥離の問題を解決できる。さらに、熱拡散の熱処理温度はチタンの融点よりもはるかに低いため、チタン製の医療機器の形状を変えることなく応用することが可能である。

2. 研究の目的

本研究では、チタンのマルチファンクション化を実現することを目的とする。チタンに拡散させる鉄以外の元素として新たに銀を選択し、抗菌性を有する傾斜Ti-Ag拡散層をチタン表面に形成することを目指す。またこれまでとは異なる熱処理条件でも鉄の拡散を行い、鉄の熱拡散によるチタンの表面改質法の妥当性を確認する。鉄、銀の拡散データを基に、2種類の金属元素を同時に拡散させ、チタンが部位特異的に異なる機能を持つ表面改質法の確立を目指す。

3. 研究の方法

(1)試料の作製

バルクとして50×50×1.0 mmのJIS1種チタン板状試料を用いた。電解めっき、または蒸着法により、板状試料に鉄、銀を付着(コーティング)させた。

(2)熱処理

熱処理温度、係留時間を定め、炉心管の真空度を十分に上げた後、アルゴンガスを導入し、試料を熱処理した。熱処理後の試料はアルゴンガスを噴射し十分に冷却した。

(3)断面観察

熱処理後の試料を切断し、断面を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

(4)元素分析

SEMに付属したエネルギー分散形X線分析装置(EDS)で、切断した試料の断面の元素分析を行った。また、表面から深さ方向へのライン分析を行った。

(5)X線回折

X線回折装置を用いて管電圧30 kV、管電流10 mAのCu K線で試料表層部のX線回折を行った。測定条件は、 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ 、ステップ幅を 0.03° とした。

(6)摩耗試験

摩耗試験では、往復摩耗試験機を用いた。耐摩耗性の評価は、表面粗さ形状測定機を用いて測

定した試料の摩耗痕の深さと、SEMで観察した摩耗痕のSEM像、万能投影機を用いて測定した摩耗痕の長さで評価した。

4. 研究成果

(1) Ti-Fe 拡散層

過去に 900 の熱処理温度で熱拡散を行っていたため、本研究では熱処理条件を熱処理温度 700、800、熱処理時間 5、10、20、30 とした。断面観察の結果すべての条件で鉄がチタン表層から内部に向けて拡散した Ti-Fe 合金拡散層を形成していた。熱処理時間が長いほど拡散層の厚みは大きくなった。900 の結果と比較すると、熱処理温度が高いほど拡散層の厚みが大きくなった(図 1)。鉄の拡散では熱処理温度が高いほど、また熱処理時間が長いほど拡散層の厚みが大きくなることがわかった。



図 1 チタン表層の拡散合金層 (左より 700 °C -10 分、800 °C -10 分、900 °C -10 分)

ライン分析の結果、すべての条件で鉄が表層から内部に拡散するにつれて、鉄の濃度は緩やかに減少した。チタンの濃度は表層から内部へ緩やかに上昇した。これより Ti-Fe 合金拡散層は界面の存在しない傾斜構造を形成していることが明らかになった。

X線回折の結果、熱処理温度 700 °C において、熱処理時間 5 分の合金相は α 、10、20 分では α 、30 分では α +TiFe だった。また 800 °C、5 分の合金相は α 、10、20、30 分では α だった。

摩耗試験の結果、摩耗痕深さはすべての条件で 10 μ m 以下であり、コントロールである純チタンの摩耗痕深さ (22.5 μ m) と比較して耐摩耗性が改善した。この中で表層の合金相が α であった条件では摩耗痕深さが 0 だった。バルクである Ti-Fe 合金では、合金相が α を示す組成で耐摩耗性が改善したが、摩耗痕深さが 0 となる条件はなかった。鉄の熱拡散により傾斜構造を有する Ti-Fe 合金層を形成することで、チタンの耐摩耗性が著しく向上することが分かった。一方 900 °C で熱処理を行った場合も、熱処理時間 10、20 分の時に最表層の合金相が α を示したが、摩耗痕深さは 0 にはならなかった。熱拡散現象は一般に温度が高いほど拡散速度が速いことが知られている。これより熱処理温度 900 °C では 700、800 °C の時と比較して鉄がチタン内部へ拡散する速度が速く、合金相は α を示したものの、鉄濃度の低い α 相を形成していたと考えられる。Ti-Fe 合金の α 相は鉄濃度が高いほど硬さが大きくなるため、900 °C の α 相は 700、800 °C と比較して硬さが十分でなかったため摩耗痕深さが 0 にならなかった可能性がある。

(2) Ti-Ag 拡散層

試料制作にあたりチタン表層に銀を付着させる方法を検討した。チタン表層には酸化被膜が形成されている。酸化被膜を除去せずに銀を付着させると、熱処理の際に銀とともに酸素が内部に拡散させるため純粋な Ti-Ag 合金層を得ることができない。鉄の拡散では電解めっき法により酸化膜を除去し鉄を付着させることで良好な結果が得られた。銀でも同様の方法で付着を試みたが、電解めっき法では適切な付着を得ることができなかった。そこで付着法について改めて検討し、新たに真空蒸着法による付着を試みた。蒸着後の試料を解析した結果、良好な付着が得られていることが分かった。この試料に対し熱処理を行うと銀がチタン内部に拡散している様子が確認された。

本研究ではチタンに鉄を熱拡散させることで傾斜構造を有する Ti-Fe 拡散層を形成できることが明らかになった。またその表面は、条件によりバルク以上に高耐摩耗性を示すことがわかった。しかし、Ti-Fe 拡散層が傾斜構造を有することで、なぜバルク以上の耐摩耗性を示したのかは分かっておらず、今後も追加実験や詳細な構造解析を行いその機序を明らかにする必要がある。また、銀の拡散については最適な抗菌性を持つ表面が得られる条件は明らかになっていないことから、熱処理温度、熱処理時間を変えながら条件により拡散層の構造、表層の合金層、抗菌性がどのように変化するかを調べる必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|