

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656430

研究課題名(和文) NiTi の表層域ポーラス化と Ni イオン溶出抑制

研究課題名(英文) Formation of porous surface on NiTi and suppression of Ni ion release

研究代表者

上田 恭介 (UEDA, Kyosuke)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40507901

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円、(間接経費) 930,000 円

研究成果の概要(和文)：金属浴浸漬法を NiTi 合金に適用することにより、表面から Ni を除去したポーラス層を作製することができた。反応層の Ni 濃度は基板側から段階的に減少し、内側は Ti₂Ni 相、表層は α-Ti 相となった。これらの試料からの 1mass% 乳酸中への金属イオン溶出量は、Mg 浴浸漬試料においては、ポーラス化による表面積の増大にも関わらず Ni イオン溶出量は未処理試料と同程度であった。二段階熱酸化法によるアナターゼ皮膜形成によっても、Ni イオン溶出量を抑制することができた。

研究成果の概要(英文)：A dealloying Ni surface having a porous structure was prepared from NiTi alloys through immersion in molten metals. The concentration of Ni from the NiTi substrate to the surface was decreased in a stepwise manner forming an inner Ti₂Ni layer and outer α-Ti layer on the substrate. The amounts of metallic ions eluted from these specimens to 1mass% lactic acid solution were evaluated. Despite the increased surface area of the dealloyed specimen, Ni ion elution was suppressed to the same level as that in the non-treated NiTi substrate. The anatase layer formed by two-step thermal oxidation suppressed the Ni ion release from the dealloyed substrate.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：ニッケルチタン ポーラス アナターゼ イオン溶出 表面改質 光触媒 水接触角 傾斜機能

1. 研究開始当初の背景

NiTi 合金は形状記憶特性および超弾性を有するため、ステントや歯列矯正ワイヤーなどの生体埋入、医療用デバイスとして利用されている。しかし Ni を 50 at% 含有することから、人体に長期間埋入する場合には Ni イオン溶出によるアレルギー反応が懸念される。Ni フリー形状記憶 Ti 合金の開発が行われているが、NiTi と同等の特性を得ることは難しい。Ni イオン溶出低減を目的とした表面処理として、ガス窒化法、プラズマイオン注入法、H₂O₂ を用いた酸化処理等の研究が行われている。これらの方法は最表面に Ni フリー皮膜の形成が可能であるが、その領域の厚さは数百 nm 程度であり、十分とは言えない。

脱成分処理(デアロイング)は一般に、貴金属から卑金属を酸等の水溶液に選択溶出させるものである。この手法は簡便であるものの、選択溶解(腐食)であるため、貴金属を中心とした限られた合金系に対してのみ適用可能である。NiTi 合金からの脱 Ni 層形成に関しては、フッ酸や塩酸中において NiTi 合金から Ni が優先溶出することは報告されているものの、Ni フリーにすることはできない。

一方、連携研究者である東北大金属材料研究所、加藤准教授らが独自に考案した「冶金学的微小ポーラス金属作成方法」(特願 2010-016322)は、ある金属の溶湯に多元合金の固体を浸漬すると、多元合金から特定の成分だけが溶湯に溶け出し、デアロイングが生じる現象(溶融金属浸漬法)である。更に、得られる表面はポーラス形状を有している。申請者はこれまでに、NiTi 合金に対してこの溶融金属浸漬法を適用することにより、表層から Ni が除去された微小ポーラス層(表層域ポーラス化 NiTi 合金)を作製することに成功した。本プロセスは溶融金属を用いるため、水溶液よりも高温で反応させることができることから反応速度が大きい、複雑形状を有する基板にも適用可能、といった特徴を有している。表面のみを脱 Ni 化することができるため、NiTi 合金の形状記憶特性や超弾性、機械的特性を維持することができることと予想される。更に、表面にポーラス化層を形成できるため、表面積を大きくすることが可能であり、硬組織代替デバイスにおいては、骨の進入による高い骨との密着が期待される。

ところで、当グループでは工業用純 Ti (CP Ti)の二段階熱酸化法によるアナターゼ皮膜形成に関する研究を行ってきた。一段階目処理として Ar-CO 雰囲気にて CP Ti を熱処理することで、表面に Ti(C,O)層を形成し、二段階目処理として大気中にて Ti(C,O)皮膜を熱処理することでアナターゼ層が得られる。TiO₂ の多形であるアナターゼは光触媒能を有することが知られており、二段階熱酸化法により CP Ti 上に作製されたアナターゼ皮膜においても紫外光照射により光触媒能を示し、水接触角が低下(光誘起超親水性)することが明らかとなっている。本法は基板との優れた密

着力を有する結晶質相を得ることができ、更にガスを用いた熱処理であるため、複雑形状に対してもアナターゼ皮膜を形成することができる。この二段階熱酸化を表層域ポーラス化 NiTi 合金に適用することにより、大面積を有し、かつ光触媒能を有する表面を構築できると考えた。表層域ポーラス化 NiTi 合金の表層域は脱 Ni が行われているため、Ti となっていることが予想される。そのため、これまで実績のある CP Ti への本法の適用と同様、アナターゼ皮膜を作製することが可能であると予想される。

2. 研究の目的

本研究では、溶融金属浸漬法による NiTi 合金からの脱 Ni 表層域ポーラス化およびポーラス表面への二段階熱酸化法によるアナターゼ皮膜形成を行った。これらの処理により、NiTi からの Ni イオン溶出量の低減を目的とした。具体的には、以下の3項目について検討および評価を行った。

- (1) 表層域ポーラス化処理における金属浴浸漬条件が、形成されるポーラス層厚さ、組成および形態に及ぼす影響の調査
- (2) 二段階熱酸化法による脱 Ni ポーラス表面へのアナターゼ皮膜形成
- (3) 擬似体液中における Ni イオン溶出量測定

3. 研究の方法

- (1) 表層域ポーラス化 NiTi 合金に及ぼす作製条件の影響調査

表層域ポーラス化処理は 金属浴による合金成分除去処理、合金成分含有金属浴成分の酸洗、の2つの工程からなる(図1)。

金属浴による合金成分除去処理

本工程は、金属原子同士の親和性(混合熱 ΔH_{mix})の差を利用したものであり、Ni とは親和性が高く、Ti とは親和性が低い元素の選択が必要である。更に、本プロセスは固相における反応であるため、NiTi 合金の融点以下で液相となることが求められる。そこで本研究では、これらの条件を満たす金属浴として、Ce、Mg およびこれらの合金を用いた。表1に、正則溶液モデルを適用した Ce、Mg と Ti、

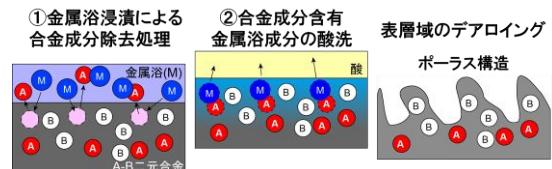


図1 表層域ポーラス化処理の模式図

表1 Ti, Ni と Ce, Mg の混合熱(ΔH_{mix}) / kJ·mol⁻¹

	Ce	Mg
Ti	18	16
Ni	-28	-4

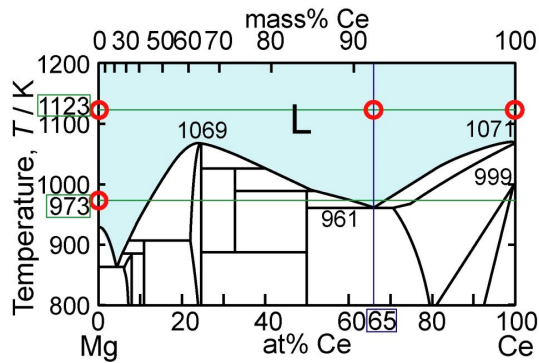


図2 Mg-Ce 二元系状態図および本研究における実験条件

Ni 1 mol を混合した際の混合熱を示す。図2に Mg-Ce 系状態図および本研究において実施した浴成分および温度を示す。

NiTi 棒($\phi 7.8$ mm)から 1.2 mm の厚さで切り出したコイン状の試料上部に $\phi 2$ mm の穴を開けた。表面を#1500 まで湿式研磨後、エタノール中および超純水中にて超音波洗浄した(As-polished 材)。Ti 製坩堝に各金属浴組成となるように Mg および Ce を入れ、He ガス雰囲気中高周波溶解炉にて所定の温度に保持して金属浴を作製した。Ti 細線を用いて As-polished 材を金属浴中に所定の時間浸漬後、金属浴から引き上げ、冷却した。

合金成分含有金属浴成分の酸洗

本工程は、にて試料表面に残存した金属浴およびその中に溶出した Ni を、酸を用いて除去するものである。試料 1 枚あたり 50 ml 以上となるように調整した酸溶液中に の処理を施した試料を室温で 0.6 ks 浸漬し、気泡の発生が収まった後、酸溶液を新しくして更に 2.7 ks 浸漬した。Ce 含有浴を用いた場合においては、体積比 $H_2O : HNO_3 : HCl = 15 : 8 : 3$ の混酸を、Mg 浴を用いた場合においては、 $H_2O : HCl = 9 : 1$ の混酸をそれぞれ用いた。酸洗後、エタノールおよび超純水にて試料を超音波洗浄した。

作製した試料の相同定は α -2 θ 法および θ -2 θ 法を用いた XRD により行った。表面および断面形態は SEM により観察した。反応層の組成は SEM に付随する EDX により分析した。

(2) 二段階熱酸化法による脱 Ni ポーラス層へのアナターゼ皮膜形成

二段階熱酸化法によるアナターゼ皮膜形成は、一段階目を Ar-CO 雰囲気中()、二段階目を大気中()にて処理した。

一段階目処理

一段階目処理は雰囲気制御型模型電気抵抗炉を用い、全ガス圧を大気圧として Ar-1%CO 雰囲気中、1073 K、保持時間 0 ks の条件にて行った。ここで、保持時間 0 ks とは、試料温度が所定の温度に到達直後に降温を開始したことを表している。

二段階目処理

二段階目処理はマッフル炉を用い、大気中にて 573 K、86.4 ks および 873 K、0 ks の 2

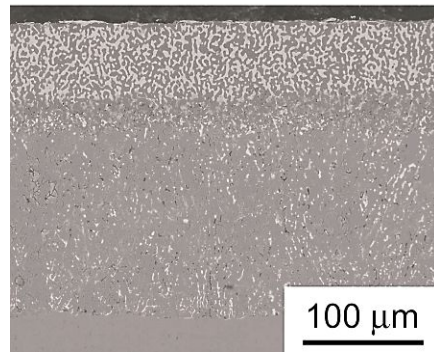


図3 Ce 浴に 1073 K、240s 浸漬後 NiTi 合金の断面 SEM 写真

条件にて行った。

(3) 擬似体液中における Ni イオン溶出量測定

JIS T0304 「金属系生体材料の溶出試験方法」に準拠し、1 mass% 乳酸 15 ml 中に試料を 1 枚浸漬し、310 K のシェイキングバス内にて最大 604.8 ks (1 週間)保持した。1 mass% 乳酸中に溶出した Ni および Ti イオン濃度は ICP-MS により測定した。

4. 研究成果

(1) 表層域ポーラス化 NiTi 合金に及ぼす作製条件の影響調査

図3に、Ce 浴に 1073 K にて 240 s 浸漬後試料の断面 SEM 写真を示す。図中の白色部分は EDX の結果から Ce である。表面から数百 μ m の領域まで Ce が進入していることが分かる。この試料に残存している金属浴成分を酸洗した後の表面 SEM 写真を図4に、断面 SEM および EDX による組成プロファイルを図5に示す。表面からはミクロンオーダーのポアを有するポーラス構造を作製できることが明らかとなった。断面からは、反応層は 3 つの領域に分かれており、試料表面から順

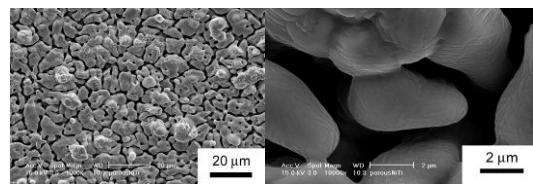


図4 Porous NiTi の表面 SEM 写真

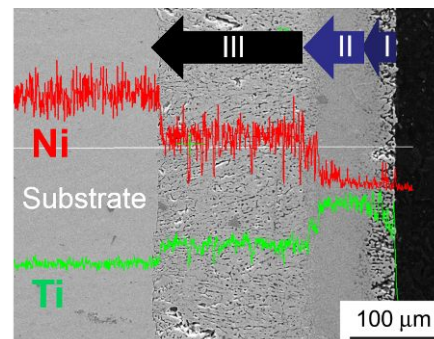


図5 Porous NiTi の断面 SEM 写真および組成プロファイル

にミクロンオーダーのポアを有する I 層(厚さ約 20 μm)、微細なポアを有する II 層(厚さ約 60 μm)、基板方向に伸展したポアを有する III 層(厚さ約 120 μm)となっていた。基板側から段階的に Ni 濃度が減少し、III 層では 50~30 at%、I, II 層ではおよそ 3 at%以下まで減少していた。なお、図 5 の試料からは、浴成分である Ce は、EDX レベルでは検出されなかった。これはすなわち、合金成分含有金属浴成分の酸洗が十分に行われていたことを示している。XRD による各層の構成相を調査した結果、I, II 層は α -Ti 相、III 層は Ti_2Ni 相であり、EDX による組成分析結果とも一致していた。

図 6 に、浴組成を Ce のみ、Ce-35Mg および Mg のみと変化させて 1123 K にて 240 s 浸漬し、残存浴成分除去を行った試料の表面および断面 SEM 写真を示す。断面写真中には、EDX および XRD により測定した組成プロファイルおよび生成相を示す。Ce-35Mg 浴浸漬試料においても、Ce のみの場合と同様、段階的に Ni 濃度が減少したポーラス状の反応層

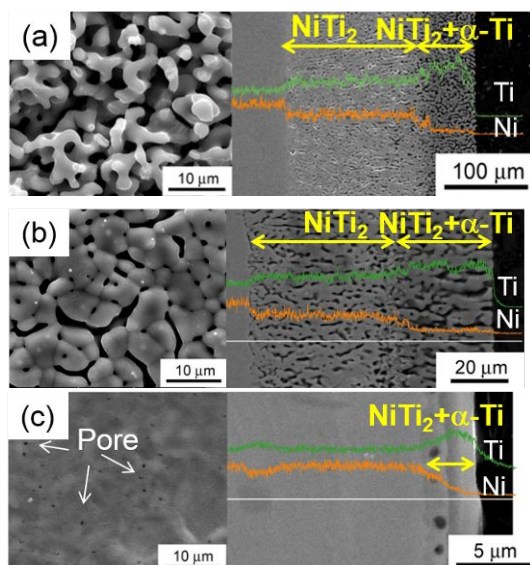


図 6 (a) Ce, (b) Ce-35Mg, (c) Mg 浴中に 1123 K, 240 s 浸漬して作製した試料の表面・断面 SEM 写真、組成プロファイルおよび生成相

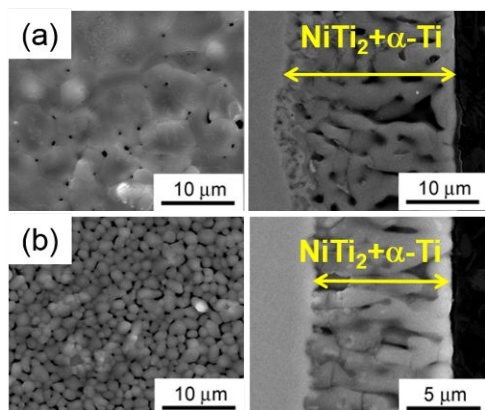


図 7 (a) 1173 K, (b) 973 K にて Mg 浴中に 600 s 浸漬して作製した試料の表面・断面 SEM 写真および生成相

を得ることができた。しかし、反応層の厚さは半分程度まで減少していた。一方、Mg 浴浸漬試料においては、表層からの脱 Ni は確認されたものの、反応層厚さは数 μm 程度であった。Mg 浴に関しては、浴浸漬時間を 600 s まで増加させたところ、厚さ 20 μm 程度のポーラス状の反応層を得ることができた(図 7 (a))。ただし、最表面には密な層が形成されており、ポア径も小さくなっていた。浴温度を 973 K にして処理を行った試料(図 7(b))に関しては、1123 K 処理材と比較して厚さは小さくなったものの、最表面までポアを有する反応層を得ることができた。なお、表面から EDX により測定した Ni 濃度は 5 at% 程度であり、脱 Ni も確認された。この違いについての理由は現時点では明らかになっていないが、Ti の α - β 変態が関連していると考えている。Ti-数 at%Ni 組成において、973 K は β 変態温度以下であり、 α -Ti と Ti_2Ni 共存領域となる。一方、1123 K では β -Ti であり、その後の冷却により α -Ti となる。この相変態が最表面の物質移動に影響を与えたと予想している。これは、図 5 に示したように Ce 浴浸漬において I 層が形成された原因とも関連する。

(2) 二段階熱酸化法による脱 Ni ポーラス層へのアナターゼ皮膜形成

Ce 浴浸漬により作製した脱 Ni ポーラス層(PorousNiTi)を基板として、二段階熱酸化法を適用した結果について示す。

図 8 に、PorousNiTi に一段階目処理および二段階目処理(573 K, 873 K)を施した試料の α -2 θ XRD パターンを示す。一段階目処理により TiC からわずかに高角にシフトしたピークが確認された。これまでの当グループの研究から、CP Ti に対して一段階目処理を行った場合、XRD 分析により TiC からわずかに高角にシフトしたピークが確認されたこと、XPS 分析から皮膜中に炭素および酸素が検出されたこと、から生成相は TiC に酸素が一部置換した $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$ となることが明らかとなっている。本研究においても一段階目処理により $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$ 相が生成したと考えられる。二段階目処理を 573 K で行った際には、酸化物相としてアナターゼ相が検出された。一方、873 K で行った際には、アナターゼおよびルチルの混相が検出された。

図 9 に、上記の試料の表面・断面 SEM 写真および EDX による組成プロファイルを示す。一段階目処理後においては、表面および断面ともに処理前後で大きな変化は見られなかった。一方、二段階目処理後では、いずれの処理温度においても粒子のネッキングが観察され、特に 873 K 処理材において顕著であった。組成プロファイルから、酸素は III 領域まで検出されたことから、III 領域まで酸化が行われていたと予想される。ポーラス体表面への皮膜形成であったため、酸化層厚さを正確に測定することはできなかったが、鏡面研磨 CP Ti 上において同様の処理を行った

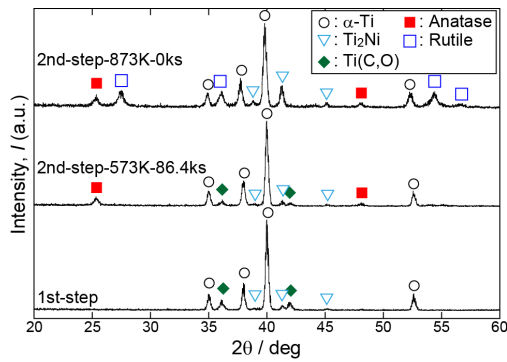


図 8 PorousNiTi に一段階目処理および二段階目処理(573 K, 873 K)を施した試料表面の生成相

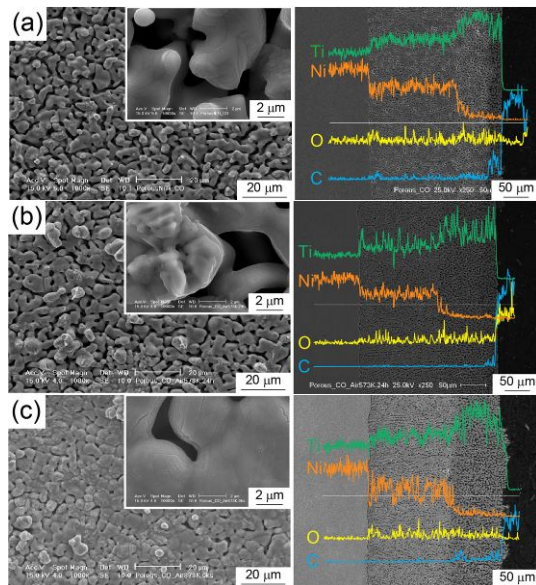


図 9 PorousNiTi に(a) 一段階目処理および二段階目処理(b) 573 K, (c) 873 K)を施した試料の表面・断面 SEM 写真および組成プロファイル

場合、二段階目処理 573 K では数百 nm 程度、873 K では 1 μm 程度の皮膜厚さであることが明らかとなっており、本研究においても同程度の皮膜厚さであったと予想される。

これらの試料に対して、光触媒能を調査するために、UV 照射後における水接触角の測定を試みた。未処理(PorousNiTi)においては、水滴が表面に残存したが、二段階熱処理後においては、水滴はポーラス内に浸透していき、接触角を測定することはできなかった。これらの結果は、二段階熱処理により形成された皮膜が光触媒能を有していることを示唆するものである。

(3) 擬似体液中における Ni イオン溶出量測定
浴浸漬条件を変化させて作製した試料から、1mass%乳酸中 1 週間の間に溶出した Ni および Ti イオン量を図 10 に示す。Ce のみおよび Ce-35Mg 浴浸漬により作製された試料からは、50 ~ 100 μg の Ni イオン溶出が確認され、この値は As-polished の 3 μg と比較して高い値であった。ただし、Ce 含有浴浸漬においては図 5 に示したように、反応層厚さは

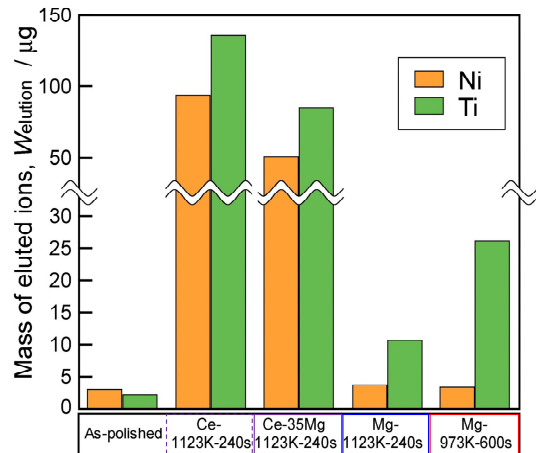


図 10 As-polished および各浴条件にて脱 Ni ポーラス化処理を施した試料から 1mass%乳酸中 1 週間浸漬により溶出した Ni および Ti イオン濃度

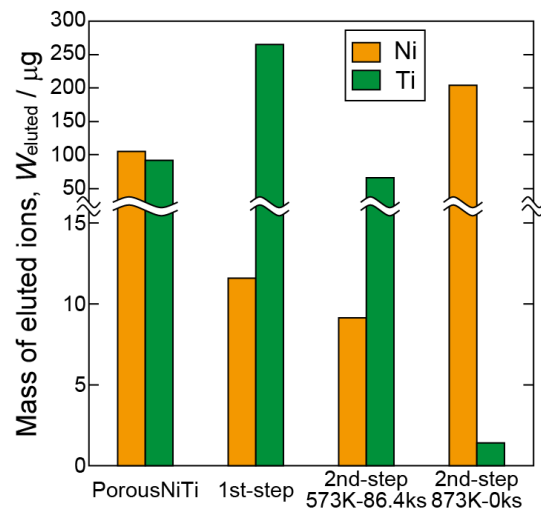


図 11 PorousNiTi および一段階目処理、二段階目処理(573 K, 873 K)を施した試料から 1mass%乳酸中 1 週間浸漬により溶出した Ni および Ti イオン濃度

数百 μm 程度あり、画像処理から算出された表面積は As-polished の 10^5 倍程度である。すなわち、ポーラス化による表面積の増大により Ni イオン溶出量は増加したが、単位面積あたりの溶出量は As-polished よりも小さいことが分かった。一方、Mg 浴浸漬試料においては、特に 973 K、600 s 処理ではポーラス形態が維持されつつ、Ni イオン溶出量は As-polished と同程度であった。このことから、ポーラス化による表面積の増大にもよらず、Ni イオン溶出を抑えることができたと考えられる。

図 11 に、PorousNiTi およびそこに二段階熱処理を施した試料からの Ni および Ti イオン溶出量を示す。一段階目処理および二段階目 573 K 処理により、Ni イオン溶出量は減少した。しかし、二段階目 873 K 処理においては、PorousNiTi よりも Ni イオン溶出量は増加し

た。As-polished においても、873 K 熱処理後においては Ni イオン溶出量の増加が確認されている。以上のことから、Ni イオン溶出量低減には、熱処理温度の最適化が必要であることが示唆された。

(4) まとめ

金属浴組成、浸漬条件、熱処理温度を適切に選択することにより、NiTi 合金の表面積を増大させつつ、Ni イオン溶出を抑制した脱 Ni ポーラス表面を作製することができた。Mg 浴浸漬により作製された脱 Ni ポーラス表面への二段階熱酸化処理を施すことにより、ポーラス化による表面積を増大させつつ、As-polished よりも Ni イオン溶出を抑制した表面を作製できると予想される。本プロセスにより作製したポーラス表面は、薬剤徐放型ステントや光触媒の担体としての応用が期待される。そのためには今後、脱 Ni ポーラス化処理が母材の機械的特性に及ぼす影響を調査することが必要である。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) 成島 尚之, 上田 恭介, 佐渡 翔太: “セラミックスコーティングによる金属系バイオマテリアル表面の高機能化”, 機能材料 **33(9)** (2013) 33–39. (査読あり)
- (2) N. Umetsu, S. Sado, K. Ueda, K. Tajima and T. Narushima: “Formation of anatase on commercially pure Ti by two-step thermal oxidation using N₂-CO gas”, Mater. Trans. **54** (2013) 1302–1307. (査読あり)
DOI: 10.2320/matertrans.ME201315
- (3) K. Ueda, S. Nakaoka, and T. Narushima: “β-grain refinement of α+β-type Ti-4.5Al-6Nb-2Fe-2Mn alloy by using rare-earth-oxide precipitates”, Mater. Trans. **54** (2013) 161–168. (査読あり)
DOI: 10.2320/matertrans.ME201207

〔学会発表〕(計 16 件)

- (1) S. Sado, K. Ueda, T. Narushima, M. Kawano, K. Ogasawara: “Photocatalytic evaluation of anatase layer formed on Ti alloys by thermal oxidation”, International Symposium on Eco Topia Science 2013, 2013 年 12 月 14 日, 名古屋大学, 名古屋.
- (2) 上田 恭介, 廣橋 正博, 橋本 龍真, 和田 武, 加藤 秀実, 成島 尚之: “溶融金属浸漬法による NiTi のポーラス表面形成とその応用”, SMA シンポジウム 2013, 2013 年 11 月 14 日, ホテル華乃湯, 仙台.
- (3) 佐渡 翔太, 上田 恭介, 成島 尚之: “二段階熱酸化法により作製したチタン上チタニア皮膜の評価”, 日本金属学会第 153 回大会(2013 年秋期), 2013 年 9 月 17 日, 金沢大学, 金沢.

- (4) K. Ueda, M. Hirohashi, T. Narushima, T. Wada and H. Kato: “Dealloying of NiTi by immersion in metallic melt”, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM8), 2013 年 8 月 9 日, Hilton Waikoloa Village, Waikoloa, Hawaii, USA.
- (5) 上田 恭介, 橋本 龍真, 成島 尚之, 和田 武, 加藤 秀実: “溶融金属浸漬法による NiTi のポーラス化と金属イオン溶出”, 日本金属学会 第 152 回大会(2013 年春期), 2013 年 3 月 29 日, 東京理科大学, 東京.
- (6) 上田 恭介, 我妻由貴, 青木翔, 成島尚之, 山下文祥, 石川浩司: “NiTi 合金中の非金属介在物”, SMA シンポジウム 2012, 2012 年 11 月 29 日, 神戸国際ビジネスセンター, 神戸.
- (7) 上田 恭介, 廣橋 正博, 成島 尚之, 和田 武, 加藤 秀実: “溶融金属浸漬法による NiTi からの Ni 除去”, 日本金属学会第 151 回大会(2012 年秋期), 2012 年 9 月 18 日, 愛媛大学, 松山.

〔図書〕(計 1 件)

- (1) M. Hirohashi, K. Ueda, T. Wada, T. Narushima and H. Kato: “Surface improvement for biocompatibility of biomedical Ti alloy by dealloying in metallic melt”, in Advances in Metallic Biomaterials Technology, Ed. by M. Niinomi, T. Narushima and M. Nakai. Springer-Verlag GmbH, Heidelberg. (2014) 出版確定

6 . 研究組織

- (1)研究代表者
上田 恭介 (UEDA, Kyosuke)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 4 0 5 0 7 9 0 1
- (2)研究分担者
無し
- (3)連携研究者
成島 尚之 (NARUSHIMA, Takayuki)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 2 0 1 9 8 3 9 4

加藤 秀実 (KATO, Hidemi)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号: 8 0 3 2 3 0 9 6