

令和元年6月18日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05962

研究課題名(和文) 歯科用インプラントへの燃焼炎法によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成と破壊強度評価

研究課題名(英文) Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films on Dental Implant by Flame Combustion and Evaluation of Fracture of Synthesized Films

研究代表者

高橋 護 (TAKAHASHI, Mamoru)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：90261651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、燃焼炎により界面はく離を抑制しながらナノ結晶ダイヤモンド皮膜を歯科インプラント用Ti基板上ならび歯科インプラントに合成することを目的に実験を行った。また、得られた合成皮膜の接合強度を検討するため引っかき試験を行った。その結果、歯科インプラント用Ti基板上へ燃焼炎によってナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成が可能となった。また、合成皮膜の接合強度を評価した。さらに、合成条件を変化させることによりナノ結晶ダイヤモンド皮膜の形態が変化することを確認し、合成皮膜の界面はく離に影響を及ぼすことを確認した。また、ナノ結晶ダイヤモンド皮膜の界面はく離を完全に抑制することが可能な合成条件を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、医療界では歯科用インプラントの需要が増加している。しかしながら、歯科用インプラントは使用している間に腐食し、さらには様々な荷重が掛かることで、インプラントが破損してしまうことが問題となっている。このことから、インプラントを取り換えなければならないといった問題が発生する。本研究では、これらの問題を解決するため歯科インプラント用Ti基板上ならび歯科インプラント上に高硬度、耐摩耗性、耐腐食性に優れているナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を行った。本研究で得られた成果は、インプラントの破損の抑制により長寿命につながると考えられ、インプラントへの新たな皮膜技術につながるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, to obtain nanocrystalline diamond films and to achieve good adhesion, diamond films were deposited on Ti substrate surface and dental implant by flame combustion. To obtain the bonding strength of synthesized films, the scratch test was performed. The microcrystalline diamond films and nanocrystalline diamond films were synthesized on Ti substrate surface by flame combustion. The bonding strength of synthesized films was discussed by the scratch test. The nanocrystalline diamond films and the delamination of synthesized films were affected by the synthesis conditions. The delamination of the nanocrystalline diamond films was completely prevented.

研究分野：機械工学

キーワード：ダイヤモンド皮膜 材料加工・処理 表面・界面物性

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

1. 研究開始当初の背景

(1)ダイヤモンドは高硬度、耐摩耗性、低摩擦係数等の優れた性質を有するため、機械切削の工具等の工業用に幅広く利用されている。また、切削性能や工具寿命の向上、高速切削かつ切削時間の短縮を目的に、化学気相堆積法(CVD法)によるダイヤモンド皮膜のさらなる開発が盛んに行われている。近年では、耐摩耗性、工作物の加工表面の粗さ精度、切削寿命をさらに向上させるためダイヤモンド結晶のナノ結晶化が求められ、研究開発が進められている。さらには、ダイヤモンド結晶のナノ結晶化により、最近ではバイオデバイス等への適用に関する研究も行われている。しかしながら、これらのダイヤモンド皮膜の合成において、通常の合成法等では装置が大掛かりなものとなり、ダイヤモンドを成長させる時間が非常に長時間にわたるといった問題がある。

(2)一方、医療界に目を向けると事故や疾病さらには高齢化が進んだことによって、生体用インプラントの需要が増加しており、特に、歯科用インプラントの需要が増加している。しかしながら、歯科用インプラント材料には通常金属が使用されているが、使用している間に歯科用インプラントが腐食し、さらに様々な荷重が掛かることで、インプラントが破損してしまうことが問題となっている。また、インプラント材料が金属アレルギーを引き起こすといった報告があり、金属材料の生体への毒性および適合性も問題となっている。以上のことから、インプラントを取り換えなければならないといった問題が発生する。特に近年、これらの問題を解決するため歯科用インプラント上に高硬度、耐摩耗性、耐腐食性に優れているダイヤモンドを金属上に皮膜する研究が注目されている。ここで、ナノサイズのダイヤモンドには毒性が無く、炎症を起こさないことが明らかになってきている。しかしながら、未だ歯科用インプラントの破損等でインプラントそのものの長寿命を得ることが難しい等の問題が存在する。

(3)ここで、申請者らは、CVD法の一種であり大気中でのアセチレン-酸素の燃焼炎によるダイヤモンド合成に着目してきた。燃焼炎法は、装置が安定、安全、安価であり、合成速度が他の方法に比べて10倍程と格段に速く、また、平面や凹凸面にも合成可能である等様々な工業的に有利な特徴を有している。よって申請者らは、この燃焼炎によるダイヤモンド合成法を応用して、モリブデン(Mo)基板や切削工具等で使用されているタングステンカーバイド(WC)基板表面にダイヤモンド皮膜が初めから強固に接合されるような合成を試みてきた。しかし、ダイヤモンド合成後に熱応力により界面はく離が発生する問題があった。

(4)そこで、界面はく離の抑制を考慮した新たな合成方法として、ダイヤモンドの合成途中に皮膜の表面温度を変化させる合成法を提案し、界面はく離を防ぐ合成法を確立してきた。さらには、ダイヤモンド結晶のナノ結晶化に関しても研究を行い、ナノ結晶ダイヤモンドの合成を可能としてきた。

(5)しかしながら、燃焼炎法による歯科用インプラント材料上に接合強度を高めナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施し、その破壊強度の効果を評価している研究は見あたらない。

2. 研究の目的

本研究では、現在まで確立してきた合成方法、ならびに最適条件を応用して、燃焼炎法により界面はく離を抑制しながらダイヤモンド結晶のナノ結晶化を行ったダイヤモンド皮膜をチタン(Ti)基板上に合成し、その接合強度の定量化を行う。また、実際に使用されている歯科用インプラント(Ti)表面にナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を行い、その皮膜の破壊強度の評価を行うことを目的とする。そのため、燃焼炎法により様々な合成条件を用いたダイヤモンド皮膜合成を行い、以下のことを明らかにする。

基礎実験としてTi基板上への燃焼炎によるダイヤモンド皮膜の合成、接合の可能性

Ti基板上への燃焼炎法によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成、接合の可能性

ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施したTi基板の引っかかり試験によるダイヤモンド皮膜の接合強度の定量化

実際に使用されている歯科用インプラント表面(Ti)へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成
ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施した歯科用インプラントの破壊強度の評価

3. 研究の方法

(1)ダイヤモンド結晶の超微細化についてメタン-水素ガスに窒素が有効であることが研究されている。さらに、申請者らは、高純度アセチレン-酸素に窒素を添加した際、窒素がダイヤモンド合成に影響を与えることを明らかにし、混合ガスに窒素を添加することで、ダイヤモンド結晶の微細化が可能であることを確認している。したがって、本研究においても高純度アセチレン-酸素を用いた燃焼炎によりダイヤモンドを合成する際に窒素に注目し、高純度アセチレン-酸素に窒素を添加することで、ダイヤモンド結晶の微細化が可能と考えた。また、燃焼炎の白心から基板表面までの距離を変化させることでダイヤモンド結晶の成長速度をコントロールすることが可能とわかっており、ダイヤモンド結晶の微細化が可能と考えた。

(2) 図1に示すような燃焼炎法によりダイヤモンドを合成することが可能な実験装置を使用する。この実験装置は窒素を添加することが可能である。この装置によりTi基板上に、燃焼炎法によりナノ結晶ダイヤモンド合成を行う。この際、ナノ結晶ダイヤモンドが合成可能な添加する窒素の流量、ならびにダイヤモンド結晶の成長速度をコントロールできる燃焼炎の白心から基板表面までの距離を変化させ、ナノ結晶ダイヤモンドが合成可能な最適値を求める。

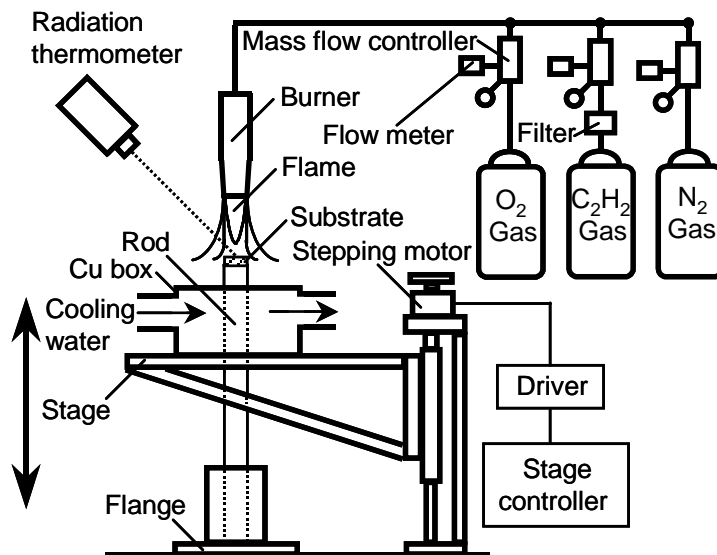


図1 燃焼炎によるダイヤモンド皮膜合成装置

申請者は接合強度が高いダイヤモンドを合成してきた。そこで、これら最適な合成条件を応用してTi基板上にダイヤモンドの合成を行い、その接合状況を確認する。

基板の表面形状がダイヤモンド皮膜の接合に影響を与えることがわかっている。そのため、ダイヤモンドを合成する前に基板表面のスクラッチング処理を施し、その影響を接合状況により確認し、最適な前処理条件を決定する。

合成されたダイヤモンド皮膜を走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折装置 (XRD) によりその結晶形状や成分等の特性を評価する。

(2) 引っかかり試験装置を用いてナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施したTi基板の引っかかり試験を行い、はく離が生じる限界荷重を測定する。ここで、垂直方向から荷重をかけたダイヤモンド圧子により合成皮膜試料をステッピングモータである一定速度で水平方向に移動させ行う。

得られた限界荷重と引っかかり痕からせん断応力を求め、ナノ結晶ダイヤモンド皮膜を施したTiの接合強度を定量的に求める。

(3) Ti基板上で得られたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成条件を応用して、実際に使用されている歯科用インプラント (Ti) 上にナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を行う。

歯科用インプラント (Ti) 上に合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の破壊強度試験を行い、その評価を行う。

4. 研究成果

(1) 基礎実験としてTi基板上への燃焼炎によるダイヤモンド皮膜の合成、接合の可能性について検討した。まず、通常市販されているアセチレン-酸素ガスを使用し合成を行い、ダイヤモンド皮膜の合成が可能か確かめた。

ここで、基板の表面形状がダイヤモンド皮膜の接合に影響を与えることがわかっている。そのため、ダイヤモンドを合成する前にTi基板の前処理として基板表面のスクラッチング処理を施し合成を行った。この際、スクラッチング処理に使用するエメリーペーパーの粒度を変化させ基板表面の粗さを変化させた。このような合成条件と現在まで確立してきた合成方法ならびに最適条件を応用して、燃焼炎によりダイヤモンド合成を行った結果、合成途中で冷却が上手くいかずTiの表面の温度が急激に上昇してしまう現象が発生した。そのため冷却が効率良く行えるように装置等の改良を行った。さらに、燃焼炎の白心から基板表面までの距離も合成されたダイヤモンドに影響を及ぼすこともわかっており、この距離を変化させ合成を行った。その結果、図2に示すように、Ti基板上にダイヤモンド皮膜を合成することが可能となった。しかしながら、合成後に合成皮膜の界面はく離が発生し、はく離を完全に抑制することができなかった。

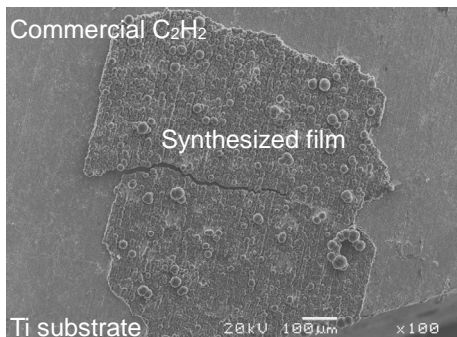


図2 Ti 基板上に通常のアセチレン用いた燃焼炎により合成したはく離が発生したダイヤモンド皮膜の SEM 画像

また、上述のようなパラメータを変化させ合成を行うことで、合成されたダイヤモンド皮膜の形態が変化することを確認した。さらに、これらパラメータを変化させることでダイヤモンド皮膜のはく離に影響を与えることを確認した。この際、合成温度に関してさらなる調査を行い、合成後の皮膜の界面はく離を完全に抑制することが可能なパラメータを確立することができた。その結果、図3に示すように、Ti 基板上に、はく離が発生していないダイヤモンド皮膜を合成することが可能となった。

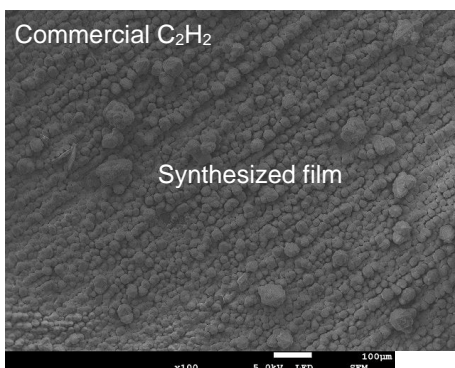


図3 Ti 基板上に通常のアセチレン用いた燃焼炎により合成したはく離が発生していないダイヤモンド皮膜の SEM 画像

(2) Ti 基板上で得られたダイヤモンド合成条件を適用して Ti 基板上への燃焼炎によるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成、接合の可能性について検討した。この際、高純度アセチレンを用い窒素を高純度アセチレン - 酸素ガスに添加し、合成を行った。また、Ti 基板の前処理として基板表面のスクラッチング処理を施し基板表面を粗くし、基板表面の形態を変化させ合成を行った。その結果、最適な窒素流量ならびに基板の前処理条件において、Ti 基板上にナノ結晶ダイヤモンドを合成することが可能となった。しかしながら、この際も合成後に合成皮膜の界面はく離が発生し、はく離を完全に抑制することができなかった。

また、上述のようなパラメータを変化させ合成を行うことで、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の形態が変化することを確認した。さらに、これらパラメータを変化させることでダイヤモンド皮膜のはく離に影響を与えることを確認した。この際、通常市販されているアセチレン - 酸素ガスを使用した際にはく離を完全に抑制できる合成温度を適用し、合成を行った。ここで、合成後の皮膜のはく離を完全に抑制することが可能なパラメータを確立することができた。その結果、図4に示すように、最適な窒素流量ならびに基板の前処理条件において、Ti 基板上に、はく離が発生していないナノ結晶ダイヤモンド皮膜を合成することが可能となった。

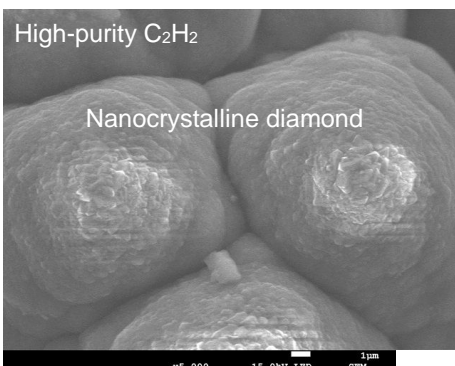


図4 Ti 基板上に高純度アセチレン用いた燃焼炎により合成したはく離が発生していないナノ結晶ダイヤモンド皮膜の SEM 画像

Ti 基板上に合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜の引っかかり試験を引っかかり試験装置により行い、接合強度について検討した。この際のダイヤモンド圧子による引っかかりによって生じるナノ結晶ダイヤモンド皮膜の表面の引っかかり痕の結果を図5に示す。ここで、合成されたナノ結晶ダイヤモンド皮膜に対して、引っかかり試験を行った際に得られた結果から接合強度の評価を行った。

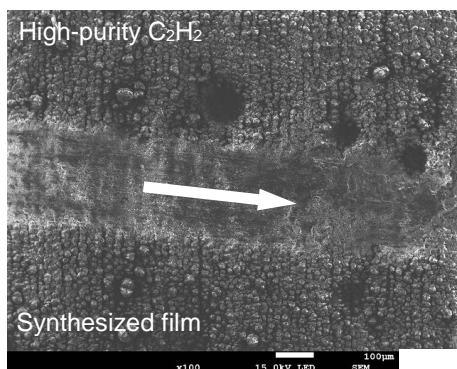


図5 Ti合金基板上のナノ結晶ダイヤモンド皮膜の引っかかり痕のSEM画像

(3) ここで、現在、実際に使用されている歯科用インプラント(Ti)を用意し、燃焼炎によるダイヤモンド合成を行うための実験装置に適用できるように、図6に示すように試料を製作した。

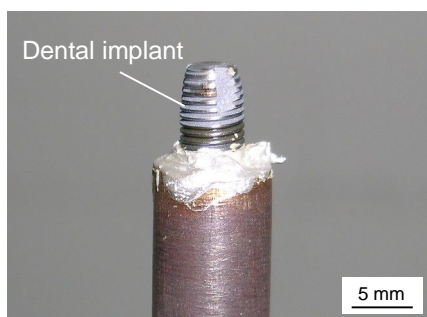


図6 製作した歯科用インプラント試料

ここで、現在まで得られた最適な合成条件を適用して実際に使用されている歯科用インプラント(Ti)上へナノ結晶ダイヤモンド皮膜の合成を図7のように行った。しかし、歯科用インプラントが今までの基板よりとても小さく、形状が複雑になるため十分に冷却効果が得られず、ナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成が難しくなり、ダイヤモンド皮膜合成までは至らなかった。よって、さらなる冷却効率の向上をはかりダイヤモンド皮膜合成を行う必要があることがわかった。



図7 燃焼炎による製作した歯科用インプラント試料へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成実験画像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

高橋 護, 歯科インプラント用 Ti 基板表面への燃焼炎法によるダイヤモンド被膜合成に及ぼす基板表面粗さの影響, 臨床バイオメカニクス, Vol. 40, 2019 年, 掲載決定

〔学会発表〕(計4件)

高橋 護, 藤田龍矢, 柳 貴仁, 山田 丈, 神谷 修, 歯科インプラント用 Ti 基板表面への燃焼炎法によるダイヤモンド皮膜合成に及ぼす諸影響, 第45回日本臨床バイオメカニクス学

会，2018年11月16日

高橋 護，藤田龍矢，柳 貴仁，神谷 修，燃烧炎による歯科インプラント用 Ti 基板表面へのナノ結晶ダイヤモンド皮膜合成，日本機械学会第 26 回機械材料・材料加工技術講演会（M&P2018），2018年11月3日

藤田龍矢，高橋 護，神谷 修，歯科インプラント用 Ti 表面への燃烧炎ダイヤモンド皮膜合成に影響を及ぼす諸因子，第 51 回日本生体医工学会東北支部大会，2017年12月2日

高橋 護，藤田龍矢，神谷 修，燃烧炎による歯科インプラント用 Ti 基板表面へのダイヤモンド皮膜合成，日本機械学会東北支部第 53 期秋期講演会，2017年9月30日

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。