

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22560700

研究課題名(和文) 生体用チタン合金陽極酸化皮膜の強度と機能性を向上させる水熱処理法
 研究課題名(英文) Hydrothermal treatment for improvements in the strength and functions of anodic oxidation films formed on the biomaterial titanium alloy.

研究代表者

田中 康弘 (TANAKA YASUHIRO)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：10217086

研究成果の概要(和文)：

($\alpha + \beta$) 2相型のTi-6Al-7Nb合金に対して陽極酸化による酸化皮膜生成、カルシウムイオンの皮膜中への取り込み、酸化皮膜の水熱処理によって、生体親和性の向上が見込める優れた酸化皮膜形成を目指した。 α 相と β 相間で孔径に差はあるものの、ナノチューブ構造酸化皮膜が形成され、ナノチューブ中へカルシウムを導入することに成功した。カルシウムイオン含有化成液中でのマイクロアーク酸化で酸化皮膜中へカルシウムを導入できた。化成液の違いは酸化皮膜の相構成だけでなく、界面構造や欠陥構造にも影響することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：

The purpose of this study is formation of excellent surface oxide films to improve the biocompatibility on a Ti-6Al-7Nb ($\alpha + \beta$) 2 phase-type alloy by means of anodic oxidation, involving Ca cation and hydrothermal process. Nano-tube surface film was generated even there was some difference in tube diameter between α and β phases. And Ca was incorporated into the nano-tube structure. Micro-arc oxidation process in the chemical solution containing Ca ion made the surface film containing Ca cation. We find that ingredients of the chemical solutions affected phases in the oxide film and the structure of the interface and defects.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	950,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：バイオマテリアル

1. 研究開始当初の背景

歯科用チタンインプラントでは、生体親和性向上を目的として顎骨埋入部表面に陽極酸化の一手法であるマイクロアーク酸化(MAO)処理した製品が広く利用されている。我々は該当製品の表面酸化物層断面構造を

TEM観察し、多孔性の表面酸化物層は微結晶のアナターゼと非晶質リン酸チタンと混晶組織となっていることを報告した((1)Y Tanaka: J. Mater. Sci. 40(2005), 3081)。

近年、様々な陽極酸化処理法が開発されている。ナノオーダーの細口径を有する TiO₂

ナノチューブ層を純チタン表面に生成する陽極酸化処理法は、ナノ構造のハイドロキシアパタイト(HAp)を誘導する生体活性を有することが報告され((2)S-H Oh, et al: Biomaterials 26(2005), 4938)、チタンの生体親和性を向上させる画期的な手法として注目されている((3)M Geetha, et al: Prog. Mater. Sci. 54 (2009), 397)。

本研究の目的の一つは、水熱処理による陽極酸化皮膜の改質である。具体的にはアモルファス相酸化皮膜の結晶化、酸化チタンナノ結晶分率向上、Ca イオンやリン酸イオン取り込みによる表面酸化皮膜のアパタイトへの転化技術を確認し、骨誘導などの機能性を向上させる。

一方で、光触媒作用が注目される二酸化チタンの発ガン性リスクは、2006年にヒトに対する発ガン性が分類できない「グループ3」から、ヒトに対する発ガン性が疑われる「グループ2B」へと見方が変わった。

チタンはHAp析出を誘導するオッセオインテグレーションの作用を持ち、適切な表面酸化物によって作用が向上するため、表面酸化処理は必須となる。しかし、二酸化チタンの発ガン性リスクが問題視され始めた今日、表面皮膜の酸化チタンがチタン基材に強固に密着し脱落しないことが、新たな重要評価因子となる。人体に埋入したまま長期間の信頼性と安全性が保証されなければならない。そこで水熱処理による結晶化で酸化皮膜とチタン基板間に強固な界面を作り出すことについて検討する。

表面酸化物の断面構造評価は、多くの場合走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行われている。しかし、金属と酸化物間の化学結合状態を解析する時、原子レベルの分解能が必要である。金属/酸化物異種界面の断面構造TEM観察によって化学結合状態や界面構造を原子レベルで評価することである。平成21年度にはSEM機能を備えたFIB(デュアルビーム(DB)FIB)が工学部に設置された。FIBを利用した断面TEM観察試料作製は飛躍的に本研究課題を前進させ、強固な密着性と生体親和性が向上した高機能表面処理インプラントの実現に大きく貢献する。

2. 研究の目的

生体中に埋入する硬組織代替材料であるチタンの表面処理で生成される酸化チタンは骨再生促進因子としての正の評価と、発ガン性リスク物質としての負の評価が入り交じっている。インプラントの長期安全性を確保する観点から表面酸化物がチタン基材と強固に結合した状態が求められる。本研究では、陽極酸化と水熱処理を組合せ、強固かつ機能性を持つチタン表面酸化皮膜の構築手法を開発する。我々が得意とする集束イオ

ンビーム加工観察装置(FIB)と透過型電子顕微鏡(TEM)観察を併用したチタン合金基板と生成皮膜間結合状態の原子レベル解析を行う。

3. 研究の方法

(1)陽極酸化処理および水熱処理

NaF などフッ化物イオンを含む電解液を用いて、チタンの陽極酸化処理を行うとナノチューブ TiO₂ 表面酸化物層が生成する。一方、数百Vの陽極電圧で放電酸化させるMAO処理ではマイクロサイズの細孔が表面に形成する。これら酸化皮膜の大部分を占めるアモルファス相をアナターゼ、アパタイトなど機能性を発揮する結晶相へ変換させる、または骨誘導を期待できるカルシウムイオンの取り込みを目指す水熱処理を行った。

(2)アパタイト生成性能試験

陽極酸化・水熱処理した試料を擬似体液であるハックス液中に浸漬し、37°Cで最大4週間保持する。リン酸カルシウム析出状態のSEM観察による評価より、HApの析出挙動つまりオッセオインテグレーションを評価した。

(3)表面構造SEM観察・FIB断面加工断面構造SEM観察

陽極酸化+水熱処理で生成した機能性を有する表面酸化物、ハックス液浸漬後の析出物の微細構造をFE-SEMを用いて観察した。またFIBの切削加工機能を利用して断面を切り出し、断面構造のSEM観察を行った。FESEM-EDXを利用して断面組織中のフッ素、リン、カルシウムなどの元素分布をマイクロレベルで解明した。

(4)酸化皮膜構造断面TEM観察

複雑な表面形態を持つ機能性酸化皮膜とチタン基板をTEM観察するための断面薄膜試料作製はFIBを利用して作製し、香川大学工学部のFE-TEMで断面構造観察を行い、酸化皮膜中に生成するナノ結晶の構造と分布、原子レベルの断面構造の解明を行い、フッ化物、カルシウムイオンの分布をTEM-EDXを用いてナノレベルで解明した。界面構造観察より、強固な結合を有する表面酸化皮膜の生成条件を検討し、酸化皮膜中のフッ化物、カルシウムイオン分布とHAp析出挙動の関係を考察し、より生体親和性に優れたチタン表面酸化皮膜を形成できる陽極酸化処理法を検討した。

擬似体液に浸漬し表面酸化皮膜上にHApを析出させた試料についても断面TEM観察を行い、HAp析出の核生成サイトを探索した。

(5)研究の総括

以上の実験・研究を通じてチタン表面の機能性酸化皮膜がチタン基材と強固に結合するために必要な水熱処理プロセス、生体親和性の向上した酸化皮膜作製プロセスの

確立を目指した。

4. 研究成果

(1) 二種類の陽極酸化法に着目して Ti-6Al-7Nb ($\alpha + \beta$) 2 相合金の多孔質酸化皮膜生成を行った。

① ナノチューブ生成酸化処理

フッ化物イオン含有化成液中、電圧 20 V で陽極酸化すると約 70 nm 孔径ナノチューブ構造が生成された。ナノチューブは下地が α 相の箇所では生成するが、下地が β 相の箇所では孔径が小さいナノチューブとなった。ニオブ含有アモルファス酸化チタン生成皮膜は、フッ化物イオンに対する溶解性が低いことが原因と思われる。グリセロリン酸カルシウム液中で 150~180°C の範囲で水熱処理することで、ナノチューブ表面にリン酸カルシウムゲルを析出させた。

② カルシウムイオン含有酸化皮膜生成

カルシウムイオン濃度 150 mM 以上のグリセロリン酸カルシウムや酢酸カルシウムを化成液として電圧 500 V でマイクロアーク酸化 (MAO) を行うと下地に関係なく数ミクロンの孔径の多孔質酸化皮膜が形成され、皮膜中にカルシウムを取り込むことができた。グリセロリン酸カルシウムのカルシウム溶解度は 70 mM 程度なので、リン酸を添加して酸性雰囲気にする必要があった。STEM-EDX マッピングの結果、酸化皮膜中のカルシウムはチタンと相分離傾向にあり、酸化カルシウムは非晶質相として存在することがわかった。一方酸化チタンは化成液中のアニオンの影響を受け、酢酸カルシウムではルチルまたはアナターゼの酸化チタン、グリセロリン酸カルシウムではリン酸イオンの影響を受け、非晶質相として存在することを見いだした。

グリセロリン酸カルシウムと酢酸カルシウムについて MAO 皮膜と下地金属間の界面構造を比較した。

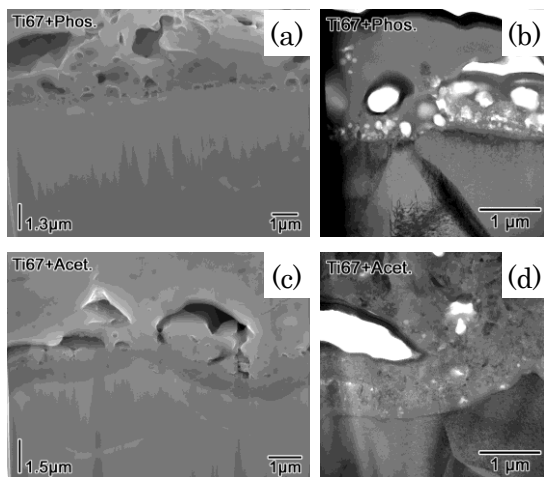


図 1 : Ti-6Al-7Nb 基板と MAO 酸化皮膜の界面断面観察結果. (a, b) グリセロリン酸カルシウム化成液、(c, d) 酢酸カルシウム化成液、(a, c) 断面 SEM 像、(b, d) 断面 TEM 像

造を比較した。その一例を図 1 に示す。図 1 (a, b) に見られるように一方グリセロリン酸カルシウムでは界面に多数のポア欠陥が生成した。酢酸カルシウムによる酸化皮膜では、図 1 (c, d) に見られるように、バリア層的な構造が存在することがわかった。化成液によって界面構造は変化し、バリア層の存在下、基板と酸化物界面のポア欠陥が減少することから、バリア層の有無は界面強度を支配する一因子と考えられる。

(2) ナノチューブ構造へのカルシウムイオン取り込みを目指した水熱処理

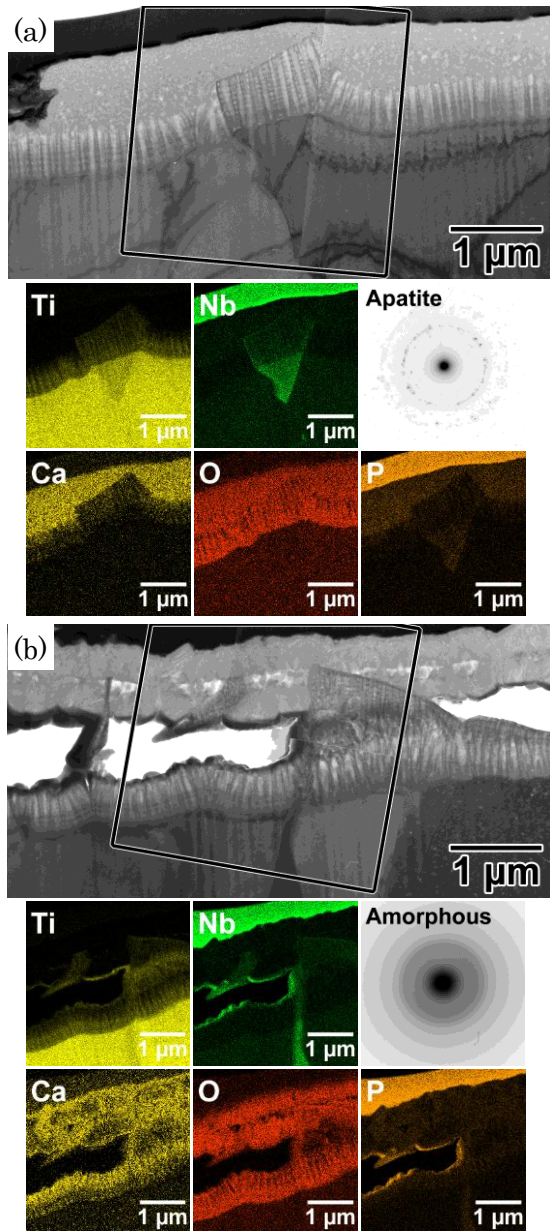


図 2 : Ti-6Al-7Nb 基板上に生成したナノチューブ中にカルシウム取り込みを図った一例. (a) 水熱処理後 HANKS 液に浸漬した。(b) 水熱処理なしに HANKS 液に浸漬した。

ナノチューブ孔内にリン酸カルシウムを取り込ませることを目的としてグリセロールリン酸カルシウム溶液を用いて水熱処理を行った。水熱処理によってナノチューブ生成酸化皮膜上にゲル状のリン酸カルシウム非晶質相が生成された。疑似体液の一種である HANKS 液に浸漬して、水熱処理の有無によるアパタイト析出生成能を評価した。FE-TEM による断面観察および元素分布分析結果を図 2 に示す。図 2 (a) の水熱処理後に HANKS 液に 1 週間浸漬した試料では表面に微結晶のヒドロキシアパタイトの析出が確認できた。一方、図 2 (b) の水熱処理を行っていない場合、表面にはアモルファスのリン酸カルシウム相が析出した。一方でナノチューブ内のカルシウム分布を見ると、水熱処理を省く (b) の方でナノチューブ内へのカルシウムの分布が確認できた。これは水熱処理で表面に生成するゲル膜が原因と考えられ、ナノチューブ細孔内へのカルシウム取り込みは長期間の自然浸漬が有効であることが判明した。

以上のように、各種の酸化皮膜生成法、改質法を用いて、生体用 Ti-6Al-7Nb 合金の酸化皮膜に Ca イオンを取り込んだ機能性酸化皮膜を作製した。界面微細構造を断面 TEM 観察法で評価し、化成液の界面欠陥構造への影響を明らかにし、ナノチューブへのカルシウム含有構造を作製した。一方で機械的性質の評価が十分に行えていない。今後は FIB 加工によるナノピラー構造を作製し、ナノピラー圧縮試験などを駆使して機械的強度の評価を行う必要がある。一方で作製皮膜状で繊維芽細胞の培養試験なども行っていく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. Y. Tanaka, Y. Fukuchi, L. Fei; Cross-sectional TEM observations and elemental mapping on anodic oxidation surface films of titanium alloy, Proc. of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (accepted), 査読有.
2. R. Ueji, Y. Takagi, N. Tsuchida, K. Shinagawa, Y. Tanaka, T. Mizuguchi; Crystallographic Orientation Dependence of ϵ Martensite Transformation during Tensile Deformation of Polycrystalline 30%Mn Austenitic Steel, Materials Science & Engineering A, 576, 14-20, 2013, 査読有.
3. X. Kong, D. Hu, P. Weng, T. Ishii, Y.

Tanaka, Q. Feng; Transformation of potassium Lindquist hexaniobate to various potassium niobates: solvothermal synthesis and structural evolution mechanism, Dalton Transactions, 42, 7699-7709, 2013, 査読有.

4. T. Mizuguchi, R. Ueji, H. Miyagawa, Y. Tanaka, K. Shinagawa; Fracture Behavior Transition by change of Strain Rate in Dislocation-induced Si Steels, 706-709, 2187-2192, 2012, 査読有.

5. X. Kong, D. Hu, Y. Ishikawa, Y. Tanaka, Q. Feng; Solvothermal Soft Chemical Synthesis and Characterization of Nanostructured $Ba_{1-x}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xTiO_3$ Plate-like Particles with Crystal-axis-orientation, Chemistry of Materials, 23, 397-3986, 2011, 査読有.

6. R. Ueji, Y. Okitsu, T. Nakamura, Y. Takagi, Y. Tanaka; Mechanical properties of 15%Mn steel with fine lamellar structure consisting of ferrite and austenite, Journal of Physics: Conference Series, 240, 012029, 2010, 査読有.

7. Y. Tanaka, M. Kondo, N. Miyazaki, R. Ueji; Deformation behavior of pure titanium at a wide range of strain rates, Journal of Physics: Conference Series, 240, 012021, 2010, 査読有.

[学会発表] (計 69 件)

1. Y. Tanaka, Y. Fukuchi, L. Fei; Cross-sectional TEM observations and elemental mapping on anodic oxidation surface films of titanium alloy, The 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, 2013 Aug, Hawaii.

2. 田中康弘, 福地優介, 羅菲: 陽極酸化処理で表面改質したチタン合金の断面 TEM 観察と元素分布分析, 日本金属学会第 152 回春期講演大会, 2013 年 3 月 29 日, 東京理科大.

3. 馮旗, 孔新剛, 胡登衛, 田中康弘: $Ba_{1-x}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xTiO_3$ メソクリスタルのソルボサーマル合成と反応メカニズム, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013 年 1 月 10 日, 仙台.

4. Dengwei Hu, Yasuhiro Tanaka, Qi Feng: Topotactic synthesis of $Na_{0.5}Bi_{10.5}Ti_{103}$ mesocrystal plate-like particles from layered titanate precursor, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会. 2013 年 1 月 10 日, 仙台.

5. 馮旗, 孔新剛, 胡登衛, 田中康弘, 石井知彦: ニオブ酸カリウムのソルボサーマル合成と粒子形状制御, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012 年 9 月 20 日,

名古屋.

6. 田中康弘, 羅菲: Ca イオン含有溶液中
でマイクロアーク酸化処理したチタンの酸化
皮膜微細構造, 日本金属学会第 150 回春期講
演大会, 2012 年 3 月 29 日, 横浜国大.

7. 田中康弘, 堀江道広, 吉田達人, 水口隆,
品川一成, 上路林太郎: 純 Ti の高速引張変
形時の強度-延性バランス向上とそれに与え
る変形双晶の効果, 日本金属学会第 149 回秋
期講演大会, 2011 年 11 月 7 日, 沖縄.

8. 田中康弘, 福地優介, 羅菲, 今井琢也:
電気化学的に生成した Ti-6Al-7Nb 合金表面
酸化皮膜の微細構造, 軽金属学会 60 周年記
念事業中国四国支部記念講演大会, 2011 年 9
月 12 日, 松山.

9. 馮旗, 孔新剛, 胡登衛, 石川善恵, 田中
康弘: ソルボサンマルソフト化学法による配
向性 $Ba_{1-x}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xTiO_3$ 板状粒子の合成と評
価, 日本セラミックス協会第 24 回秋季シン
ポジウム, 2011 年 9 月 7 日, 札幌.

10. 羅菲, 今井琢也, 田中康弘: マイクロア
ーク酸化処理によって Ti 及び Ti-6Al-7Nb 合
金に生成する表面皮膜の断面構造評価, 日本
鉄鋼協会第 54 回・日本金属学会第 51 回中国
四国支部講演大会, 2011 年 8 月 8 日, 岡山理
科大学.

11. 田中康弘, 今井琢也, 中桐祥伸, 水口隆,
足立善一, 樋口鎮央, 和田主実: Hunks 液中
で分極試験した Ti 材に生成する表面皮膜の
断面 TEM 観察, 日本金属学会第 147 回秋期講
演大会, 2010 年 9 月 26 日, 北海道大学.

12. 今井琢也, 中桐祥伸, 田中康弘, 足立善
一, 樋口鎮央, 和田主実: イオンプレーティ
ング処理 Ti 材のハンクス液中分極試験と断
面構造観察, 日本鉄鋼協会第 53 回・日本金
属学会第 50 回中国四国支部講演大会, 2010
年 8 月 10 日, 山口大学.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 康弘 (TANAKA YASUHIRO)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号: 10217086

(2) 研究分担者

馮 旗 (FENG QI)

香川大学・工学部・教授

研究者番号: 80274356

石川 善恵 (FENG QI)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号: 20509129