

328 酸素拡散処理を施した Ni-Ti 形状記憶合金の表面特性と耐食性の評価

慶応大学[院] ○菅原博勝 五藤寛丈

慶応大学 小茂鳥潤

Effect of Thermal Oxidation Treatment on Biocompatibility
of Ni-Ti Shape Memory Alloy

Hirotake GOTO* and Jun KOMOTORI**

1 緒 言

形状記憶合金(Shape Memory Alloy)のなかで Ni-Ti 系合金は、通常の形状記憶効果や超弾性などの機能に加え、Ti 系生体材料に近い優れた腐食特性を有することから、医療分野における応用が期待されている。

しかしながら、合金の主成分である Ni が体内で溶出することで細胞毒性反応やアレルギー反応が起こることが懸念され、現状における臨床応用は、国内では歯科分野における歯列矯正ワイヤーや胸部外科分野におけるステントなど一部に限られている。

このような Ni-Ti 合金を生体材料として実用化するために、その表面を改質し、耐食性の向上を目指した研究が近年行われているが、成功を収めているとは言いがたい¹⁾³⁾。そこで本研究では、窒素 80%、酸素 20% の高温雰囲気中で酸素拡散処理を施した試験片を準備し、試料表面の性状を詳細に分析した。

2 実験方法

2-1 供試材

供試材としては $\phi 12.5\text{mm} \times 3\text{mm}$ に機械加工した Ni-Ti 合金(Ni-49.2at.%Ti)を用いた。一方の端面を耐水エメリー紙(#320-#1200)とアルミナ粉末($0.3\mu\text{m}$)を用いて鏡面状に仕上げた後、 $300^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度において 30 分の酸素拡散処理を施した。なお、その際の炉内の雰囲気は窒素 80%、酸素 20% となるよう調節した。以下、このような処理を TO (Thermal Oxidation) 処理と呼ぶ。

2-2 表面性状の分析

TO 処理前後における粗さの変化は触針式粗さ計を用いて測定した。また、表面様相の変化は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)により詳細に観察した。表面近傍における酸素濃度の測定および化学結合状態の分析に関しては、X 線光電子分光法(XPS)を用いて行った。

3 結果および考察

3-1 表面観察および粗さ測定

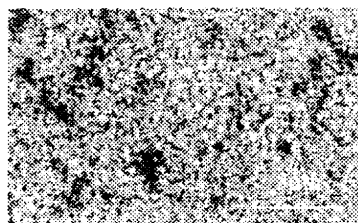
各温度で TO 処理を施した試料表面のマクロ観察を行った結果、比較的低温で処理を施した試料の場合には TO 処理前の光沢が維持されているのに対し、処理温度が 600°C を超えると、その光沢が失われていることが確認された。

これらの試験片に対して、触針式粗さ計を用いて平均表面粗さ R_a を測定した結果、処理温度が 500°C 以下の試験片の場合には、研磨を施した試験片とほぼ同程度の表面粗さであるのに対し、処理温度が 600°C を超えると表面粗さは著しく大きくなっていることが明らかとなった。そこで次に SEM によりこれらの試料の表面観察を行った。表面粗さの測定結果と同様、処理温度が $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の試験片の場合には、その様相は研磨を施したのみの試験片(polished series)と大きな差は認められなかった。それに対して、処理温度が 600°C を超えると微細な凹凸が多数観察される(Fig.1)。このような凹凸は処理温度の上昇とともに次第に顕著になることがわかる。

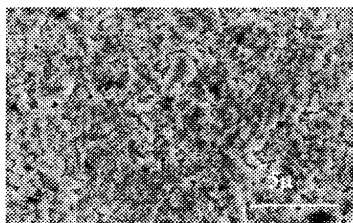
3-2 酸素拡散処理による表面改質層の性状分析

TO 処理により形成された表面改質層の構成元素を調べるため、XPS を用いて、試料表面から深さ方向への元素濃度と化学結合状態の変化を分析した。Fig.2 に光電子スペクトルのピーク面積から求めた Ti, Ni および O 元素の濃度とスパッタリング時間との関係を示す。同図から、(i) いずれの試験片においても、TO 処理を施すことにより酸素が合金中に拡散していること、(ii) かかる拡散層は TO 処理温度の上昇に伴い次第に厚くなっていることがわかる。なお 700°C 以上で TO 処理を施した試料の場合には、5000 秒のスパッタ処理を施した後にも Ti と O 元素のピークのみが検出され、母材と考えられる Ti と Ni のピークの出現は認められなかった。このことは高温で TO 処理を施した試験片の表面に形成されている酸化物層が極めて厚いことを示すものである。

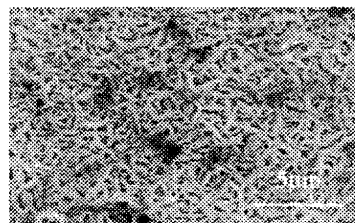
さらに Fig.2 において、Ni 元素に注目すると、表面近



(a) 600TO series



(b) 700TO series



(c) 800TO series

Fig.1. FE-SEM micrographs of the TO-treated surface.

傍ではその存在がほとんど認められないことがわかる。生体に対するアレルギー反応や毒性という観点からは、TO 処理を施すことにより、部材表面には Ni フリー層が形成されると言う事実は非常に重要である。しかしながら、Fig.2 に示した縦軸の元素濃度はあくまで相対的な量である。したがって、Ni の存在の有無を検討するためには、XPS から得られる光電子スペクトルのピークに注目する必要がある。

そこで、Fig.3 に各供試材について、Ni の存在を表す 852.9eV 周辺のスペクトルの変化を示す。同図から、300TO series および 400TO series の場合には、極わずかではあるが、表面近傍に Ni のピークが確認されるのに対して、500℃以上で TO 処理を施した試験片の場合には、最表面から Ni のピークが全く検出されないことがわかる。

既に述べた通り、Ni-Ti 合金は優れた耐食性を示すものの合金の主成分である Ni の毒性が懸念され実用化の妨げとなっている。しかしながら、本研究で提案した TO 処理を施し、その表面に Ni フリー層を形成させれば、腐食反応が生じた場合にも Ni の溶出が抑制できるものと考えられる。

4 結 言

本研究では、Ni-Ti 形状記憶合金に対して、生体適合性の改善を目的として、TO 処理を施した。以下にその結論を示す。

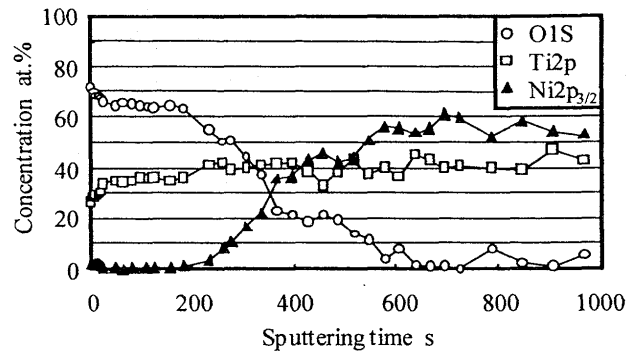
(1) TO 処理を施した Ni-Ti 合金の酸化の形態や表面の相様は、処理温度により異なる。

(2) 500℃以上で TO 処理を施すことで、Ni フリーの Ti 酸化物層を合金表面に形成させることが可能となる。このことは、合金からの Ni イオン溶出を抑制する可能性を示すものであり、生体適合性の改善に対して有効であるということを示唆するものである。

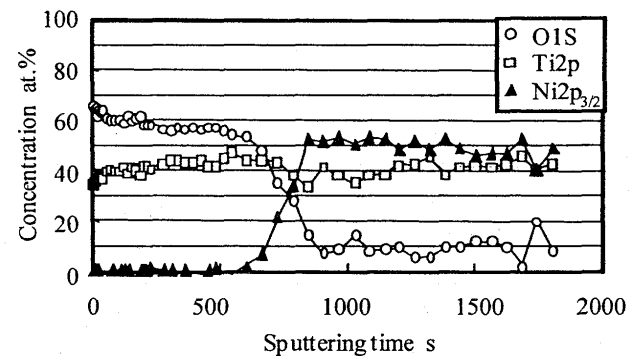
参 考 文 献

- Christine Trepanier, Maryam Tabrizian, Locine Yahia, Luc Bilodeau and Dominique L.Piron, *J. Biom. Mater. Res.*, **43**, 433-440(1998).
- L. Tan, R. A. Dodd, W. C. Crone, *Biomaterials*, **24**, 3931(2003).
- G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar. B. Blanpain, J. Van Humbeeck, *Biomaterials*, **23**, 4863(2002).

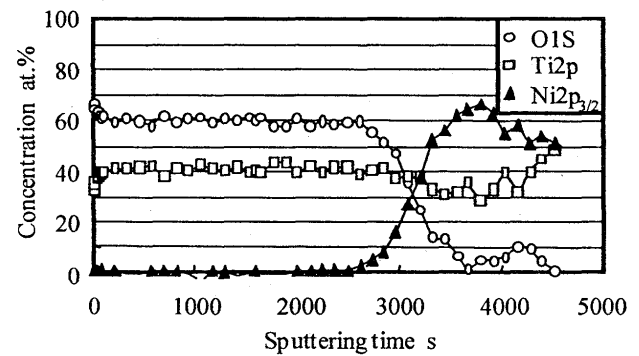
史, 佐久間俊雄, 工学院大学総合研究所年報, **10**, 13-22(2003).



(a) 400TO series



(a) 500TO series



(a) 600TO series

Fig.2. XPS depth profile of the TO-treated sample.

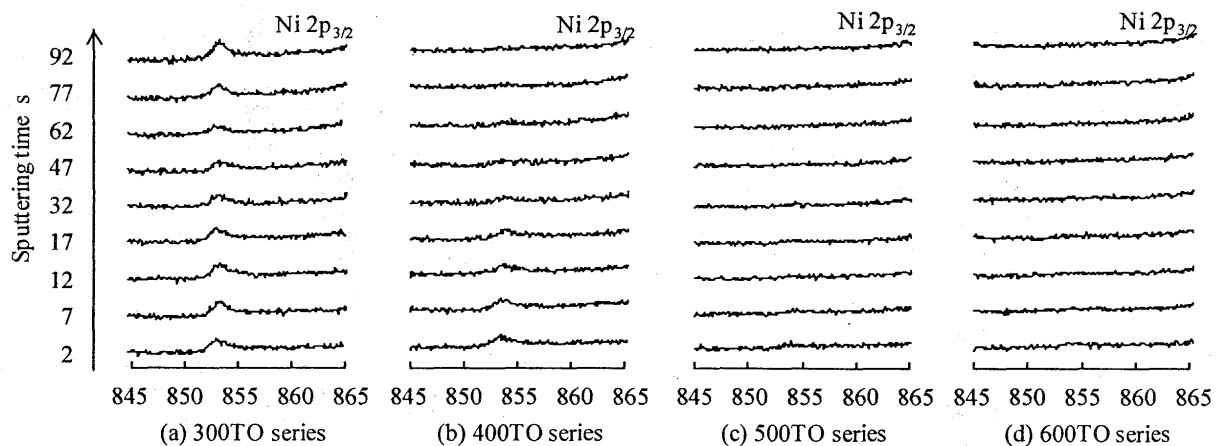


Fig.3. Ni 2p_{3/2} XPS spectra of Ni-Ti oxidised.