

## 研究課題名

食中毒原因菌サルモネラ硫化水素産生を用いて各種金属の Oligodynamic action を解明

### 研究代表者名

鈴鹿医療科学大学・保健衛生学部・翠川 裕

### 研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・仲井 正昭

東北大学・金属材料研究所・新家 光雄

### 1. はじめに

現在、食品衛生対策としての台所用品に加え、肌着、靴下およびバス・トイレ用品など、様々な抗菌加工製品が市場に多く出回っている。抗菌加工を施したプラスチック製品、金属製品およびセラミックス製品の表面における細菌に対する抗菌性試験方法およびそれらの抗菌効果は JIS Z 2801 : 2010 により規定されている。この方法では、大腸菌あるいは黄色ブドウ球菌を用い、試験片に接触させた菌液と接触させなかった菌液に含まれる菌数の差により抗菌性が評価される。しかし、この方法は、費用と労力の負担が大きいことが課題として挙げられる。そこで、これらの課題を克服するため、従来の大腸菌の代わる細菌として、硫化水素を産生するサルモネラ菌に注目し、硫化水素の酸化還元反応を利用した新しい抗菌性試験方法を考案した。本研究では、抗菌作用を有することが知られている銅を用いて、この新しい抗菌性試験方法の有用性について検証した。

### 2. 研究経過

硫黄源と鉄源とを含む培地(DHL 培地)にサルモネラ菌を接種し、塩化第 2 銅水溶液あるいは塩化アルミニウム水溶液に浸漬させておいた透明プラスチックで DHL 培地を部分的に覆い、サルモネラ菌を 37℃で 24 時間培養した。次に、サルモネラ菌を接種した DHL 培地に塩化第 2 銅水溶液を滴下し、滴下部分を透明プラスチックで覆った後、サルモネラ菌を 37℃で 24 時間培養した。比較として、従来法である Kirby-Bauer 法による抗菌性試験も実施した。

### 3. 研究成果

サルモネラ菌により硫化水素が産生されると DHL 培地中の鉄源との反応が生じ、嫌気状態において黒色の硫化鉄が形成される。塩化アルミニウム水溶液に浸漬した透明プラスチックで DHL 培地を覆いサルモネラ菌を培養した場合、硫化鉄の形成による黒色変化が認められるが、塩化第 2 銅水溶液に透明プラスチックを浸漬させた場合、そのような黒色変化は認められない(図 1)。この黒色変化の有無は、銅イオンとアルミニウムイオンとが有する抗菌効果の違いに依存し、銅イオンの存在下ではサルモネラ菌の硫化水素の産生が停止するために硫化鉄の形成が認められないと考えられる。さらに、塩化第 2 銅水溶液を滴下した部分を透明プラスチックで覆い、サルモネラ菌を培養すると、滴下部分に明瞭な阻止円が形成される。サルモネラ菌を用いた新しい抗菌性試験方法は、従来 Kirby-Bauer 法に比べて、阻止円の輪郭が明瞭であるため、定量性が高く、阻止円の大きさにより抗菌性を定量的に求めることが可能になると考えられる(図 2)。



図1 塩化第2銅水溶液および塩化アルミニウム水溶液に浸漬させた透明プラスチックを用いた場合の新法による抗菌性試験結果

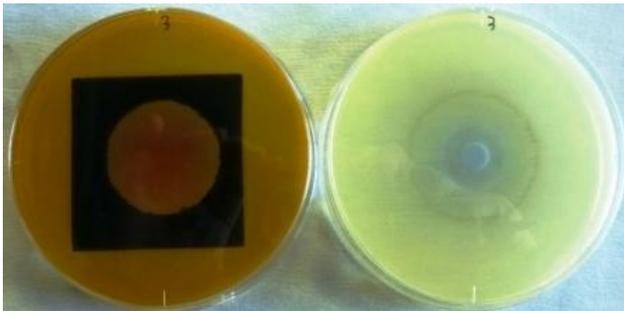


図2 塩化第2銅水溶液を滴下した場合の新法および従来法による抗菌性試験結果; (a) 新法, (b) 従来法

## 種々の熱処理した Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の擬似口腔内での耐食性評価

研究代表者名

東京歯科大学・歯科理工学講座・武本真治

研究分担者名

東京歯科大学・歯科理工学講座・河田英司  
東北大学・金属材料研究所・仲井正昭、新家光雄

## 1. はじめに

チタンやチタン合金は生体親和性に優れることから整形外科領域や歯科領域で広く応用されている。歯科領域においては、歯科用インプラントや固定性義歯、義歯床として使用されている。特に、歯科インプラントボディは顎骨へ固定され、上部構造に負荷される咬合力に耐えることが重要である。また、インプラントのアバットメントは上皮組織と強固に結合することにより口腔内の温度変化、pH 変化、食物残渣の付着の過酷な環境にも影響されない材料が重要である。

歯科インプラントの脱離の原因の一つとしてインプラント周囲炎が挙げられている。インプラント周囲炎はインプラント周囲骨の吸収が進行することによってインプラントボディの脱離に繋がるものである。この脱離したインプラントには歯周病と同様の歯周病原性菌の付着が認められている。一部のインプラントボディでは、変色や腐食を伴っていたとの報告もある。代表的な歯周病原性菌として *Prophococcus gingivalis* があるが、この特徴として揮発性硫化物を生成することが知られている。したがって、口腔環境下で使用されるチタン合金の硫化物に対する腐食挙動は興味深い。

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金（単位 mass%、以下 TNTZ）は、無毒性・低アレルギー元素から構成される金属バイオマテリアルとして開発され、良好な力学的強度－延性のバランスを示すことから、歯科インプラントや補綴装置への応用が期待されている。この TNTZ を歯科領域で応用するためには、口腔環境下での耐食性試験は必須である。本研究では、TNTZ の口腔内での補綴装置への応用を検討するために、硫化物に対する腐食挙動について変色および表面分析により評価した。

## 2. 研究経過

試料には  $\phi 16\text{mm}$  に鍛造した TNTZ 棒から厚さ約 1.3mm に切断し、鏡面研磨まで仕上げて用いた。参照試料として、純チタン（TI：JIS2 種、東京チタニウム）、Ti-6Al-4V（TAV、東京チタニウム）、Ti-6Al-7Nb（TNB、ジーシー）を同様に研磨して用いた。硫化物を含む溶液は、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬）を 0.10 mol/L になるように超純水（MilliQ<sup>®</sup>）に溶解して用いた（pH 11.8、MQS と表記）。この溶液 25mL に試料を浸漬し、37°C の恒温槽中に 1 日静置した。1 日後、試料を溶液から取り出し、蒸留水中で超音波洗浄し、乾燥させた。また、硫化物を含まない超純水に浸漬した試料を対照試料として用いた（MQ）。

試料は溶液に浸漬前後の色彩（CIE L\*a\*b\*）を色彩計により計測し、色差（ $\Delta E^*ab$ ）を算出することで変色程度を評価した。いくつかの試料に関しては、X 線光電子分光分析装置（XPS）で表面元素分析を行った。

## 3. 研究成果

Fig.1 に MQ および MQS に 1 日浸漬したチタン合金の色差（ $\Delta E^*ab$ ）を示す。MQ に浸漬したチタン合金の  $\Delta E^*ab$  はいずれも 0.3 以下であった。一方で、MQS に浸漬した TI、TAV および TNB の  $\Delta E^*ab$  はそれぞれ 17.9、15.2 および 17.6 であったが、TNTZ では 0.2 であった。したがって、硫化物の存在下で TNTZ は他のチタン合金より耐変色性に優れることが明らかになった。

MQS に浸漬した試料で変色程度が大きかった TI、TAV および TNB では、それぞれの合金構成元素（Ti2p、Al2p、V2p、Nb3d）の酸化状態のみが確認され、硫化物を含む溶液中での酸化が進行していることが明らかになった。TNTZ では合金構成元素のいずれのスペクトル（Ti2p、Nb3d、Zr3d、Ta4f）にも酸化状態の他に金属状態が確認された。したがって、TNTZ は硫化物を含む溶液中でも、試験した他の合金よりも酸化の進行を抑制して耐食性に優れると考える。

## 4. まとめ

TNTZ は硫化物を含む溶液中で市販の純チタンや Ti-6Al-4V、Ti-6Al-7Nb 合金よりも優れた耐食性を示すことが明らかになった。

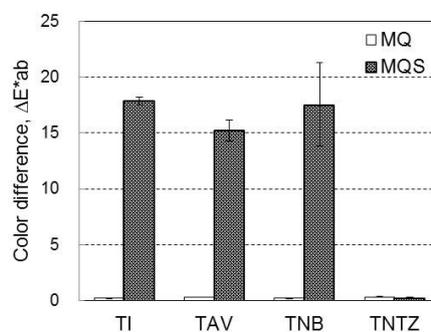


Fig. 1 Color difference of titanium alloys immersed in solutions with or without  $\text{Na}_2\text{S}$

## 研究課題名 生体活性処理後の TNTZ 合金の力学的特性評価

研究代表者名

東京工業大学・応用セラミック研究所・松下伸広

研究分担者名

東京工業大学・応用セラミック研究所・武末江莉

### 1. はじめに

少子高齢化社会に伴い、人工関節、人工歯根等の生体材料の需要が高まってきている中、次世代インプラント材料として Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金が東北大学の新家らにより開発された。この合金は毒性元素を含まず、低ヤング率を示す等の利点を持つものの、骨等への生体組織への接合性が乏しいという欠点を持つ。この欠点を補うために、本研究では電気化学法、水熱法、水熱電気化学法の3つの溶液プロセスにより生体活性ナノセラミックス層を表面に形成し、合金の生体活性の向上を試みた。疑似体液を用いたSBF試験による生体活性評価を行ったところ、表面構造、組成、濡れ性などの要因により生体活性が異なることが判明した。本材料の実用化を考慮すると、材料の生体活性能だけでなく力学的強度も評価する必要があるため、合金—セラミック層間の引張強度と表面処理前後のヤング率の変化について実験が必要である。

### 2. 研究経過

東北大学金属材料研究所の新家研究室にて、合金—セラミック層間の引張試験および表面処理前後のヤング率の変化測定を行った。測定に用いた試料は、15mA/cm<sup>2</sup>で2時間の電気化学法処理後の試料(E)、90℃及び150℃で2時間水熱処理後の試料(H-90, H-150)、15mA/cm<sup>2</sup>の通電下のもと90℃及び150℃で2時間水熱電気化学処理後の試料(HE-90, HE-150)、15mA/cm<sup>2</sup>の通電下のもと90℃で1及び0.5時間水熱電気化学処理後の試料(HE-90-1h, HE-90-0.5h)である。試料はφ10mmに鋳型し#500の研磨紙で研磨した後に表面処理を行った。引張試験では、接着材としてスーパーボンドを使用し、ASTM F 1147-05に則り行われた。引張試験後、破面観察により破断面を特定した。ヤング率測定では、自由共振法を用い、表面処理前後のヤング率の変化を調査した。

### 3. 研究成果

#### <引張試験>

引張強度は電気化学法>水熱電気化学法>水熱法の順で強く、表面のひび割れがこの結果に影響を及ぼしていることが示唆された。それぞれの強度は電気化学法で約30MPa、水熱電気化学法で10~17MPa程度、水熱法で5~10MPa程度であった。また、破面観察により、破壊はセラミック層内で起こっていることが判明した。

#### <ヤング率測定>

全てのサンプルにおいて、表面処理前後でヤング率に大きな変化は観察されなかった。

### 4. まとめ

電気化学処理された試料の引張強度が一番高かった理由として、表面に割れや剥がれが少なかったことが挙げられる。電気化学処理では高温が必要でないため、熱応力による割れが発生しにくかったことも理由に挙げられる。水熱処理された試料の引張強度が一番低かった理由も熱応力による割れ・剥がれが寄与したためだと考えられる。水熱電気化学処理後の試料において、引張強度が改善された理由としては、吉村らが提唱した Growing Integrated Layers(GIL)構造が理由として考えられる<sup>[1]</sup>。GILは水熱電気化学法を用いた場合に観察されるセラミック層のことであり、基板からセラミック層が生えた様に成長するため、基板—セラミック層間の接着強度が強い点の特徴である。このため、水熱電気化学処理された試料の引張強度は強くなったと考えられる。

ヤング率が表面処理前後で変化しなかった理由としては、表面処理が基板表層のわずか1~10μm程度だけであったために、基板全体のヤング率への影響が少なかったと考えられる。

#### <参考文献>

M. Yoshimura, T. Onoki, M. Fukuhara, X. wang, K. Nakata and T. Kuroda, *Mater. Sci. Eng. B*, **148**, 1-3, 2-6 (2008)

# 研究課題名 β型 Ti 合金の相安定性が及ぼす摩擦摩耗挙動への影響

研究代表者名  
兵庫県立大学・工学研究科・三浦永理

研究分担者名  
名古屋工業大学・おもひ領域・山田素子

## 1. はじめに

Ti 合金は、優れた機械的特性や生体適合性を有していることから、インプラント材料として広く使用されている。複数の部品で構成されたインプラント材料では、部材間で振幅 数  $\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  程度の微小な振動(フレットィング)による繰り返し滑り摩擦が起こり、部材の表面損傷や破損の原因となる。破損したインプラントの再置換には手術が必要となり、生体に大きな負担がかかることから、材料そのものの長寿命化が求められる。本研究では、単相 Ti 合金と  $\alpha+\beta$  相 Ti 合金のフレットィング摩耗試験後の表面損傷と、その力学特性、摩耗挙動との関連を調査する事を目的とした。

## 2. 研究経過

$\alpha + \beta$  型合金である Ti-6Al-7Nb と  $\beta$  型 Ti-Nb-Zr-Mo-Al を人工体液中でスライディング摩耗試験を行い、摩擦摩耗表面下の塑性流動層をマイクロビームX線を用いた表面X線回折法によって調査すると、合金組成や相の数にかかわらず、 $\beta$  相の回折ピークの定性的変化は同じく、極めて小さいピークシフトを持つ  $\beta 2$  相が表れた。 $\omega$  相や報告されているマルテンサイト相とも一致せず、またこの相では負荷荷重の増加や摩耗痕の部位の変化に伴い徐々に  $\beta$  から  $\beta 2$  へのシフトが起こる。また、 $\beta$  相と  $\beta 2$  相の積分ピーク幅よりひずみ量を比較すると、 $\beta 2$  相はひずみが少なかった。これらのX線回折の結果から、フレットィング摩耗にも、相の塑性流動性または相の安定性が摩擦摩耗挙動に関与すると考えられた。

そこで、Ti-Nb (Nb = 10 ~ 50 mass%)合金をアーク溶解で作製した。得られた鋳造材を  $\beta$  域で焼鈍後、水冷して2相~ $\beta$  単相を得た。焼鈍材は板状に切り出し鏡面研磨後、Hank's液あるいは純水中にて、相手材を  $\text{ZrO}_2$  とした板状試料のフレットィング摩耗試験を行い、摩擦係数並びに摩耗量の荷重依存性を調査した。摩耗後の試料は、SEMやTEMの摩耗面観察、EPMAやXPSによる組成分析を行った。

## 3. 研究成果

Ti-xNb 合金の摩擦係数の硬さ依存性は、 $H_v = 250$  付近を極小値をとして単相合金は  $H_v$  が低く、摩擦係数は硬さに反比例し、二相合金は  $H_v$  が高く摩擦係数は硬さに比例し上昇した。比摩耗と硬さの関係では、摩擦係数のような凹型ではなく、Fig 1 に示す様に  $H_v$  に比例して摩耗量が増加した。すなわち、硬い材料ほど耐摩耗性が下がる傾向がみられた。一般的に、硬度が高い材料の耐摩耗性は高い傾向があり、CP Ti や Ti-6Al-7Nb のスライディング摩耗の場合でも同様の傾向がみられていたが、本研究で行ったフレットィング摩耗の場合は逆の傾向を示している。Fig. 2 に、引張り試験で得た破断伸びと摩耗量の関係を示す。この図で見られる様に、延性の高いものほど、摩耗においては摩耗量が小さい。すなわち、フレットィング摩耗においては、摩耗量に材料の延性が影響を及ぼしていることが示された。

## 4. まとめ

一般的にスライディング摩耗では、高硬度である方が耐摩耗性が高いとされているが、フレットィング摩耗では硬度上昇に伴い摩耗量が増加した。摩耗量は材料の塑性変形能と相関があることが示された。

## 5. 謝辞

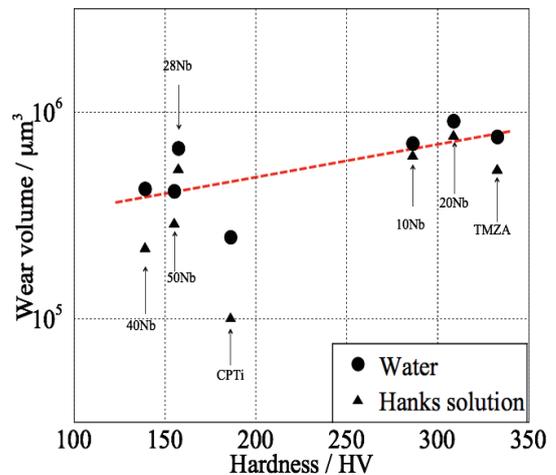


Fig. 1 摩耗量と硬さの関係

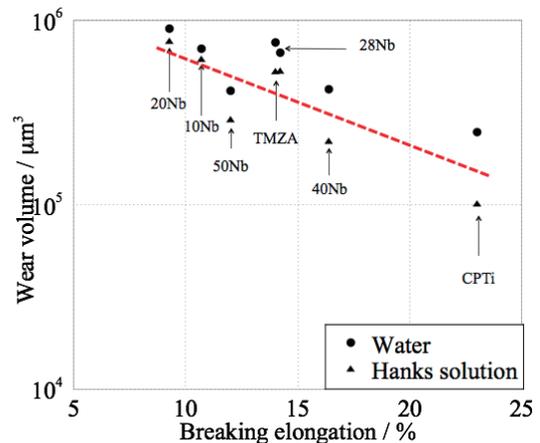


Fig. 2 摩擦係数と硬さの関係

試料作製に関し、ご助言、ご協力を頂いた湯蓋邦夫准教授を初めとする結晶作製ステーションの方々、分析でご尽力いただいた村上義弘技術職員、大村和世技術職員、成田一生技術職員を始めとする性能評価研究ステーションの方々に、厚くお礼申し上げます。

## 研究課題名

高圧ねじり加工による Co-Cr-Mo 合金のナノ組織制御および力学的特性の向上

研究代表者名

九州大学大学院・工学研究院・堀田 善治

## 1. はじめに

Co-Cr-Mo (CCM) 合金は、優れた力学的特性および生体適合性を有することから、医療用デバイスの材料として整形外科、循環器外科および歯科など、幅広い領域で実用化されている。しかし、これら医療用デバイスの高性能化・安全性向上には、本合金のさらなる高硬度化および高強度化など力学的特性の向上が不可欠である。一方、金属材料の力学的特性向上には、組織の微細化が有効であることが知られている。また、特に本合金では、ひずみ誘起  $\epsilon$  マルテンサイト相の形成が高硬度化および高強度化に有効であることが知られている。

本研究では、HPT 加工を用いて母相である  $\gamma$  相中に適切な体積率の  $\epsilon$  相を生成し、かつ組織を超微細化することにより、CCM 合金の力学的特性を改善することを目的とした。

## 2. 研究経過

溶体化処理（処理温度 1473 K、処理時間 3.6 ks）を行った CCM 合金に対して、回転数  $N$  を変化させて HPT 加工（回転速度 1 rpm、圧力 6 GPa）を施した。HPT 加工の回転数は、 $N=0.25$ 、0.5、1、5 とした。また、回転数  $N=5$  で HPT 加工を施した試料の一部については、HPT 加工後に短時間の溶体化処理（処理温度 1473 K、処理時間 0.6 ks）を施した。各試料の微細構造は、透過型電子顕微鏡法（TEM）および電子線後方散乱法（EBSD）を用いて解析した。また、各試料の力学的特性について評価するため、引張試験を行った。

## 3. 研究成果

図 1 に (a) HPT 加工前および HPT 加工後 (b)  $N=0.5$ 、(c)  $N=1$ 、(d)  $N=5$  の CCM 合金の TEM 明視野像を示す。回転数の増加にともない、結晶粒界がより鮮明になると同時に、結晶粒径が微細化していることがわかる。回転数  $N=5$  の場合の結晶粒径は、約 50 nm であった。また、EBSD 解析結果から、HPT 加工前は、母相である  $\gamma$  相の体積率が 99%であったのに対して、HPT 加工後は、回転数の増加に伴って  $\gamma$  相が減少し、 $\epsilon$  マルテンサイト相が増加することがわかった。回転数  $N=5$  の場合の  $\epsilon$  マルテンサイト相の体積率は 83%であった。以上の結果から、CCM 合金に対して HPT 加工を施すことにより、組織のナノメートルオーダーへの微細化と  $\epsilon$  マルテンサイト相の形成制御が可能であることが明らかとなった。

図 2 に HPT 加工後 ( $N=0.25$ ) の CCM 合金について、同一試料内の異なる場所で観察した TEM 明視野像、暗視野像およびナノビーム電子回折像を示す。HPT 加工後の CCM 合金には、双晶と  $\epsilon$  マルテンサイト相の形成により微細化したと思われる箇所（図 2 (a)）と母相である  $\gamma$  相が伸長し、それが分断されて微細化したと思われる箇所（図 2 (b)）が存在することがわかる。これらの結果から、HPT 加工による CCM 合金の組織の微細化は、異なる二つのメカニズムによるものであることが示唆された。

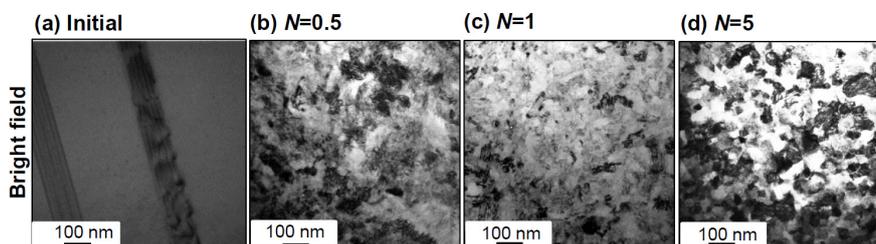
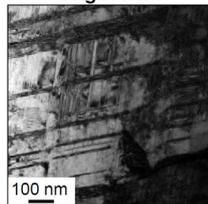


図 1 HPT 加工前後の CCM 合金の TEM 明視野像

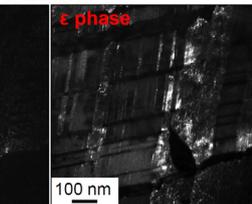
## (a) Measurement area A

Bright field



$\gamma$  phase

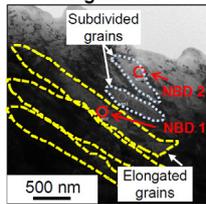
Dark field



$\epsilon$  phase

## (b) Measurement area B

Bright field



Nano-beam diffraction

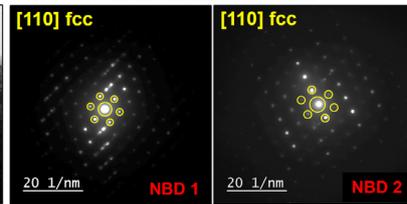


図 2 HPT 加工後 ( $N=0.25$ ) の CCM 合金について、同一試料内の異なる場所で観察した TEM 明視野像、暗視野像およびナノビーム電子回折像

HPT 加工前後の CCM 合金の引張特性の相当ひずみ $\epsilon_{eq}$ 依存性を図 3 に示す。相当ひずみが  $0 \leq \epsilon_{eq} \leq 2.25$  の範囲で引張強さおよび 0.2%耐力は顕著に増加し、伸びは減少した。また、相当ひずみが  $2.25 < \epsilon_{eq} \leq 9$  の範囲では、引張強さ、0.2%耐力および伸びは一定であった。この時の引張強さおよび 0.2%耐力は約 1680 MPa および 1530 MPa であり、冷間圧延を施した場合に比べ、それぞれ約 400 MPa 程度高い。これらの結果から、HPT 加工による微細組織制御は、CCM 合金の引張強度改善に対して有効であることが示唆された。これに対して、この時の伸びは約 2%であり、冷間圧延を施した場合と同程度である。これは、 $\epsilon$  マルテンサイト相の形成が伸びに対して著しく悪影響を及ぼしているためである。一方、相当ひずみが  $9 < \epsilon_{eq}$  の範囲では、引張強さおよび 0.2%耐力はわずかに減少し、伸びは増加した。これは、亜粒界における転位の吸収により、転位密度が減少したためであると考えられるが、今後、詳細に調査する必要がある。

HPT 加工を施した CCM 合金の伸びを改善するため、回転数  $N = 5$  で HPT 加工を施した試料について、短時間の溶体化処理 (short time ST) を施した。図 4 に HPT 加工前後および HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の引張特性を示す。HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施した場合の引張強さおよび 0.2%耐力は、それぞれ約 1190 MPa および約 870 MPa であり、HPT 加工のみを施した場合に比べて減少した。この時の伸びは、約 17%であり、HPT 加工のみを施した場合に比べて大幅に増加した。これら結果から、HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施すことにより、冷間圧延を施した場合と同程度の引張強さおよび 0.2%耐力と HPT 加工を施していない場合と同程度の伸びを両立できることがわかった。

図 5 に (a) HPT 加工後 ( $N = 5$ ) および (b) HPT 加工後 ( $N = 5$ ) に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の EBSD phase map を示す。短時間の溶体化処理を施すことにより、 $\epsilon$  マルテンサイト相が減少していることがわかる。一方、EBSD phase map 中の黒色部は、微細化 (あるいは高ひずみ) によりデータが取得できなかった部分である。つまり、HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施すことにより、ナノメートルオーダーの微細組織を維持しつつ、 $\epsilon$  マルテンサイト相を減少させることができたと考えられる。この  $\epsilon$  マルテンサイト相の減少およびナノメートルオーダーの微細組織の維持が高強度および高延性の両立に寄与したと考えられるが、今後、詳細に調査する必要がある。

#### 4. まとめ

CCM 合金の力学的特性を改善することを目的とし、HPT 加工を用いて CCM 合金の微細組織制御を行った。本研究により、HPT 加工を施すことで CCM 合金の組織をナノメートルオーダーへ微細化するとともに、 $\epsilon$  マルテンサイト相の形成を制御可能であることが明らかとなった。また、本組織の微細化は、異なる二つのメカニズムによるものであることが示唆された。さらに、HPT 加工による微細組織制御は、CCM 合金の引張強度改善に対して有効であるが、著しい伸びの低下を引き起こすことが示された。これに対して、HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施し、ナノメートルオーダーの微細組織を維持しつつ、 $\epsilon$  マルテンサイト相を減少させることにより、冷間圧延を施した場合と同程度の引張強さおよび 0.2%耐力と HPT 加工を施していない場合と同程度の伸びを両立できることがわかった。

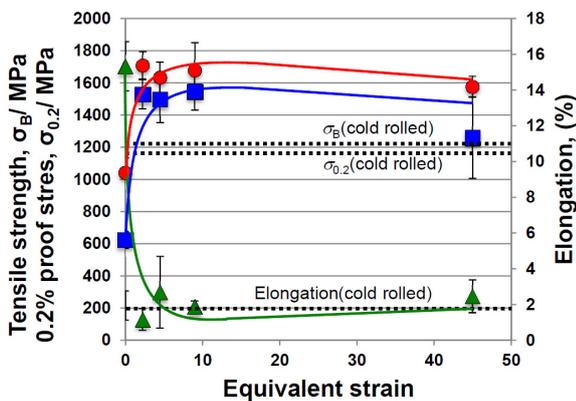


図 3 HPT 加工前後の CCM 合金の引張特性の相当ひずみ依存性

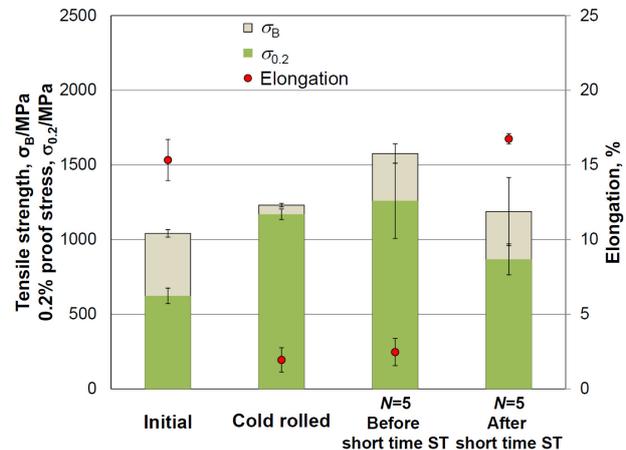


図 4 HPT 加工前後および HPT 加工後に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の引張特性

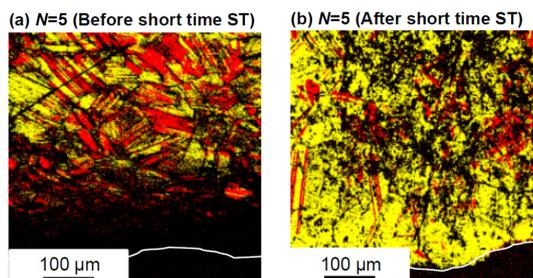


図 5 HPT 加工後 ( $N = 5$ ) および (b) HPT 加工後 ( $N = 5$ ) に短時間の溶体化処理を施した CCM 合金の EBSD phase map

## 研究課題名 CVD 法により合成した TiO<sub>2</sub> 膜の生体適合性の評価

研究代表者名  
東京都市大学工学部 桃沢 愛

### 1. はじめに

チタンは、機械的性質に優れている他優れた耐食性を持ち、生体内に埋入した際にオッセオインテグレーションという他の金属材料にはない生体適合性を示すため、歯科インプラント材として最も使用頻度が高い材料である。そして、その表面性状によって生体適合性が影響されることが広く知られている。また、TiO<sub>2</sub>の光触媒作用による抗菌性も、高い生体適合性と共にインプラント埋植後のオッセオインテグレーションのためには重要なファクターである。

本研究課題では、後藤研究室の開発したレーザーCVD法を用いて様々な表面形態を持つTiO<sub>2</sub>膜を作成して、その作成条件と膜の特性を明らかにした上で、その膜質と生体適合性および抗菌性の関係を解明することを目的とする。

### 2. 研究経過

原料にはTi(dpm)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub>を用い、470 Kで気化させた。基板にはZrO<sub>2</sub>基板を用いた。キャリアガスとしてArガスを用いてレーザーCVD法により基板の表面にTiO<sub>2</sub>薄膜のコーティングを行った。レーザーの出力は4~6.5 kW、成膜圧は190~1200 Paの範囲で変化させた。成膜時間は600 sに設定し、成膜温度は、放射温度計を用いて測定した。膜の相同定にはX線回折(XRD)を用い、膜の微細構造は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

作成した試料については、本年度はその生体適合性についての検証を行った。試料をプレートに入れ、細胞数が4.7×10<sup>4</sup> cells/mlの骨芽細胞の培養液を注入して、インキュベータ内(室温310 K, CO<sub>2</sub>濃度5%)で保管した。共焦点レーザー顕微鏡を用いて細胞の伸展の観察を行った。

### 3. 研究成果

Fig.1にレーザー出力6 kW、成膜圧800 Paの時、Fig.2にレーザー出力5 kW、成膜圧190 Paの時のTiO<sub>2</sub>膜の微細構造を示す。成膜温度はそれぞれ1004 K、1007 Kと殆ど同じであったが、図で示される通り微細構造、膜厚共に大きく異なる結果となった。これは、成膜圧の違いおよびレーザー出力の違いの影響によるものと考えられる。

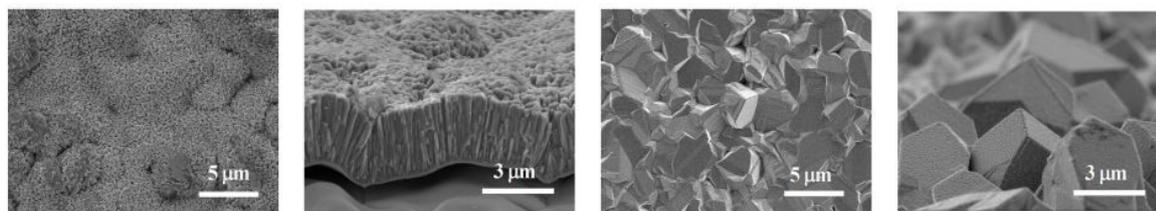


Fig.1 Surface and cross-sectional SEM image of TiO<sub>2</sub> films prepared at 1004 K, 800 Pa.

Fig.2 Surface and cross-sectional SEM image of TiO<sub>2</sub> films prepared at 1007 K, 190 Pa.

細胞付着性については、TiO<sub>2</sub>膜の表面形状によって差異があり、Fig.1のように細かい凹凸が満遍なく存在する表面形状をもつ場合の方が、骨芽細胞が付着・成長しやすい傾向があった。

### 4. まとめ

ZrO<sub>2</sub>基板上にレーザーCVDによりTiO<sub>2</sub>薄膜のコーティングを行い、その膜質および生体適合性について観察を行った。次年度は特に成膜圧の高い領域での薄膜を作成し、実験条件と膜の性質の関係について検証する。また、膜質と抗菌性および漂白性についての実験を行う。