

氏名（本籍地）	Dayangku Noorfazidah Binti AWANG SHRI (マレーシア)			
学位の種類	博士（工学）			
学位記番号	博甲第7097号			
学位授与年月日	平成26年7月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Surface Characterization and Biocompatibility of Nanostructured TiNi Alloys Processed by High-Pressure Torsion (高圧ねじり加工で作製したナノ構造 TiNi 合金の表面評価と生体適合性)			
主査	筑波大学教授	Ph.D.	土谷 浩一	
副査	筑波大学教授	工学博士	目 義雄	
副査	筑波大学准教授	博士(工学)	山本玲子	
副査	筑波大学准教授	工学博士	金 熙榮	

論 文 の 要 旨

TiNi合金は優れた超弾性・形状記憶特性を示すとともに耐食性にも優れているため、ステント、ガイドワイヤー、血栓フィルターなどの医療デバイス用金属材料として最も重要なものの一つとなっている。しかし、先進国における平均寿命の上昇により体内留置型医療デバイスの使用年数が長くなる事が予想され、より一層耐食性、生体適合性に優れた材料開発や表面改質の必要性が指摘されている。一方で、TiNi合金は冷間圧延、線引き、高圧ねじり加工などによる強加工により、ナノ結晶化／非晶質化することが報告されている。一般に金属材料では組織微細化や非晶質化により耐食性が向上する場合が多い。本論文ではこの点に着目し、TiNi合金に対して、超強加工法の一つである高圧ねじり加工 (high-pressure torsion, 以下 HPT と記す) を適用し、それによる構造・組織変化と生体適合性や耐食性、Niイオン溶出量の変化について詳細に調べた。

試料としては Ti-50.0mol%Ni, Ti-50.9mol%Ni の2種類の組成の合金を用いた。これらの試料について、圧力 5 GPa, アンビル回転速度 1 rpm で回転数 (N) を 0.25 回転, 0.5 回転, 1 回転, 5 回転, 10 回転と変化させて HPT 加工を施した。HPT 加工前後の構造変化はX線回折により調べた。また加工後の試料の硬さをマイクロビッカース試験で調べた。加工前の試料は Ti-50.0mol%Ni はマルテンサイト相、Ti-50.9mol%Ni はオーステナイト相であった。いずれの合金も HPT 加工により回折ピーク強度が減少するとともに半値幅が著しく増加し、ナノ結晶化／非晶質化する事を示した。また硬さも加工とともに顕著に増加する傾向を示した。

生体適合性に与える組織極微細化の影響について調べるため、L929 マウス線維芽細胞を E-MEM-10vol%FBS 培養液を用いて加工前後の試料上で7日間培養し、コロニー形成率の変化を測定した。また細胞培養前後の培養液について ICP-MS により Ni イオン溶出量を測定した。さらにアルブミンとヴィトロネクチンを用いたタンパク質吸着性についても調べたほか、試料表面の自然酸化膜の化学組成を XPS により調べた。

その結果コロニー形成率はいずれの試料についても polystyrene のコントロールよりも高く、また HPT 加工前の試料にくらべ、 $N=0.5\sim 1$ の試料で高くなる傾向を示した。また Ni イオンの培養液中への溶出量は 0.25 回転以上

の HPT 加工により顕著に減少し、強加工によるナノ結晶化／非晶質化が Ni イオンの溶出抑制に非常に有効であることが示された。アルブミンとヴィトロネクチンの吸着特性は 0.5 回転までの HPT 加工により増加するがさらに加工度を増すと 5 回転までは低下の傾向を示し、その後再び上昇するという挙動を示した。以上により、HPT 加工後のコロニー形成率の変化は、Ni イオン溶出量の低下と、タンパク質の吸着特性の複合効果により説明できると考えられる。

これらの結果については HPT 加工による微細組織変化による試料表面の自然酸化膜の性状変化が影響している可能性がある。そこで、細胞培養前後の試料について HPT 加工が自然酸化膜の組成と各元素の状態について高分解 XPS を用いて系統的に調べた。その結果、0.25 回転までの試料表面の酸化膜から得られるスペクトルには金属 Ni と NiO に対応するピークが見られたが、0.5 回転以上の加工では $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に対応するピークが顕著に見られるようになった。これは強加工による転位など高密度格子欠陥の導入が Ni 原子の拡散を促進し、酸化膜における $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の生成を容易にするためと考えられる。さらに、HPT 加工が培養液中での耐食性に与える影響をより直接的に検証するために、培養液中での分極曲線の測定も行い、加工により回路電位や腐食電流が低化する事を示した。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

医療デバイス材料として非常に重要な材料である TiNi 合金について、高圧ねじり加工による微細組織の変化が、細胞適合性、タンパク質吸着特性に与える影響を系統的に調べた研究は他に類を見ない。特に Ni イオンの溶出量が HPT 加工により大きく減少するという知見は、先進国における長寿命化に対応する為の体内留置デバイスの新しい表面処理法へとつながる可能性がある。さらに表面酸化膜の組成や原子の存在状態についても詳細に調べ、材料組織との関連について考察するなど、学術的にも工学的にも重要な知見が得られている。

〔最終試験結果〕

平成 26 年 6 月 18 日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。