

氏名	劉 永 興
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第2811号
学位授与の日付	平成16年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科生体機能科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Titanium Oxide Nanostructures Fabricated on Titanium Substrates via Glass Coatings and their <i>in vitro</i> Bioactivity (ガラス被覆によりチタン基板に生成させたナノ構造酸化チタンとその生体活性)
論文審査委員	教授 尾坂明義 教授 三浦嘉也 教授 三宅通博

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

The present thesis described a novel approach to fabricate nano rod array or nano crystallite structures of titania or titanates on metallic titanium substrates, with respect to the biomedical applications.

1. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ glass was coated on titanium substrates to evolve nano- or sub- μm scale arrays of rutile TiO_2 . The influence of the physical and chemical state of the substrate was investigated. Glass phase topotaxy growth (GPT) was proposed where the dissolution of rutile in to the glass coating and subsequently the topotaxy growth on the titanium substrate plays a critical role in the structural evolution of rutile rod arrays.
2. Potassium metaborate and its derivatives were coated on titanium substrates to evolve highly oriented, nano-scale potassium titanate $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ rod arrays. The influence of change in compositions of the potassium borates to the structures was investigated. The *in vitro* bioactivity of the $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanorod arrays were proved where apatite deposited within one day accompanying the release of potassium ions from the crystallites into SBF and the arrays were covered with apatite layers in three days. Ion exchange between the potassium ions in the crystal and calcium ions in SBF is proposed to favor the deposition of apatite.
3. Bioactive glass $30\text{CaO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{TiO}_2$ was coated on titanium substrates in similar way. This glass coating layer was crystallized during the coating process at 700°C for 30 min, and the coating layer deposited apatite in SBF within 3 d. Biologically-toxic B element was removed from the glass coating by soaking in HCl solution and a highly porous titania layer with interconnected pores was left on the substrate. The resulted titania layer was so bioactive that whole surface was covered with apatite in SBF within 1 d. This activity was attributed to the calcium ions present in the residual matrix. The hydrolyzed titania that precipitated from the glass coating, i.e., Ti-OH groups, or even polymerized Ti-OH groups are supposed to contribute to the apatite deposition.
4. The same glass coating was derived on the titanium substrate. When the coating was removed thoroughly due to soaking in hot water for a week, a rutile layer was obtained which consisted of shorter (<100 nm) rutile rods (~50 nm in width). This rutile layer induced apatite formation within 3 d when soaked in SBF, irrespective of the heating temperature and heating time at coating. Such *in vitro* bioactivity in both experiments 3 and 4 was attributed to many Ti-OH groups on the crystallite surface that were derived from hydrolysis of the bonds at the crystallite-flux (matrix) interface like (rutile) Ti-O-B or -Ca (the borate matrix). Crystallographic resemblance in the Ca site for the apatite and the oxygen site for rutile was suggested to be also a beneficial factor for the apatite deposition.

論文審査結果の要旨

近年酸化チタン系材料は光化学触媒能で注目されているが、生体材料としても優れた面を持つ。本研究は、極めて簡便な方法で金属チタン基板上に nm から μm サイズのルチル型酸化チタンまたはチタン酸カリウムロッドの生成を可能にさせ、その生体適合性を評価したものである。

1. 約 $100\mu\text{m}$ の $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ガラス粉末を金属チタン基板に約 1mm 厚の層状に展開し、 700°C で 30 分間焼成した。ガラス層を温水で洗浄除去して、基板に対してほぼ直角方向に配向成長した、太さ $2\sim 0.5\mu\text{m}$ ・長さ $\sim 10\mu\text{m}$ のルチル型酸化チタンロッドの集合体（アレイ）を得た。このナノ微細構造の生成には、ガラス中へのチタンイオンの溶解・析出並びに金属チタンとルチルとのトポタキシーが関与するものと結論し、これを Glass phase topotaxy growth (GPT) 機構と名付けた。
2. $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 及びそれとわずかに組成の異なる結晶性粉体、及び酸洗したチタン基板を用いて 1 と同様の焼成を施し、太さ $\sim 50\text{nm}$ 長さ $15\mu\text{m}$ の $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ロッドの集合体を得た。このロッドは金属粒子の特定結晶面方向に成長しており、1 と同様の機構が成立する。ヒト体液を模した擬似体液を用いる *in vitro* 実験で、アパタイトの析出を確認し、生体親和性にも極めて優れていることを実証した。
3. まず、温水で崩壊しかつ優れた生体親和性を示す $30\text{CaO}\cdot 40\text{B}_2\text{O}_3\cdot 30\text{TiO}_2$ ガラス系を新たに設計した。このガラス粉体を用い 1・2 と同様の処理を施し、所望の絡み合い型多孔質ルチル層を得た。このルチル層は、擬似体液中では 1 日でアパタイトを析出した。これは層内になんらかの形で残存するカルシウムイオンの効果であると結論した。
4. さらに、3 で得た試料を長時間温水で浸漬し表面層を取り除き、nm サイズのルチル短矩形ロッド層を得た。このルチル層は擬似体液中 3 日以内にアパタイトを析出した。3・4 のいずれの場合も、マトリクスと析出ルチル結晶との界面での結合 Ti-O-B,Ca がマトリクス溶出時に切断される結果、ルチル表面に多量の Ti-OH 基が残存するためであると示唆している。

以上のように、本研究では各種のガラスや結晶化ガラスを利用して金属チタン表面に多彩な微細構造を創成し、それらの生体適合性の優れていることを系統的に実証した。これらは、医用材料としてはもとより多くの応用的可能性を有すると考えられる。よって、本論文は博士（学術）の学位論文として価値あるものと認める。