Au マーカー法を用いた Ti-(Nb, Ta)合金の酸化膜形成機構の解明 兵庫県立大学 工学研究科 三浦 永理

1 研究の背景と目的

水熱法や陽極酸化によって形成される Ti 基板上の TiO₂ 被膜は, ナノポーラスをもつカラム構造を持つ事が知られており, その生体 安全性の高さから, 医療材料への応用が期待されている.

申請者らは、高温酸化による酸化被膜は、サブミクロンサイズの TiO2層と空隙層によるパイ皮構造を持つ事を明らかにしており、更 に、基板に Nb や Ta 等の高融点金属を添加することにより、酸素 配位数の大きい複合酸化物が生成し、緻密な酸化膜が生成する可能 性を見出している.これらの酸化膜は明度が高く、白色に近い色合 いを持ち、特に合金基板上に形成する緻密な酸化膜は、耐剥離性や



 Fig. 1
 白色化処理した

 Ti クラウン試作品

耐摩耗性も高い事から, Fig.1に示したクラウン等,歯科材料としての応用が期待される. これまでの結果,酸化プロセスの違いや添加元素による酸化皮膜の微細組織制御により, Ti 上の酸化膜の形態や可視光分光特性は大きく変化することが想定される.しかしながら,これ ら高温酸化被膜の形成機構は分かっていない.金属基板上に成長する酸化膜の形成機構を知る ためには,酸化膜形成過程において金属元素と酸素の挙動,すなわち拡散挙動を知ることが重 要である.

そこで、本研究課題では、パイ皮構造酸化膜を形成する Commercially Pure Ti (CP Ti, grade 2)と、 緻密な酸化膜を形成する 2 種類の Ti-Nb-Ta-Zr 合金について、Au マーカー法による酸 化物構成元素の拡散方向の調査を行い、また Nb 添加による Ti-xNb 合金酸化膜の形成挙動から、酸化被膜形成機構について考察を行った.

2 研究方法·研究内容

供試材には, β 型 Ti 合金 Ti-36Nb-2Ta-3Zr(製品名: Gummetal®)と Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(TNTZ), ならびに, Commercially Pure Ti (CP Ti, grade 2)を用いた. そ

れぞれ φ 15 mm と φ 10 mm の棒材を厚さ約 1 mm に切断し, 供試まま材あるいは真空中で 1073 K x 1.8 ks の条件で均質化 して高温酸化前の基板材とした. これら基板材をエメリー紙か らコロイダルシリカまで研磨紙,表面を鏡面にして脱脂後, Au マーカーを試料表面の半分に挿入し,その後大気中にて高温酸 化処理を行った. Au コーティングは,マグネトロンスパッタ 装置で Au ターゲット(99.99%)を用いて行った. Au マーカー を被覆した基板の写真を Fig. 2 に示す. 図の右側が Au マーカ ーを被覆した面である. 酸化させた試料は,断面観察を走査顕 微鏡(SEM)で行い,また元素分析を電子線マイクロアナライザ (EPMA)で行った.

続いて、Ti の高温酸化膜の組織に及ぼす添加元素の影響を明 らかにするため、Ti-xNb 合金(x = 1 ~ 32 mol%)を作製し、高 温酸化処理を行った. 合金の溶製はアーク溶解で行い、as-cast の状態で厚さ約1 mm 程度の板状にスライスし、前述の Ti 合 金と同様鏡面にした後酸化した. 酸化条件は同じく大気炉中で 保持温度 1273 K,保持時間 3.6 ks とした. 酸化試料は、表面



Fig. 2 半面に Au マーカーを被 覆した Gummetal 基板表面



Fig. 3 Fig. 2 の後酸化した Gummetal 表面

にて X 線回折による相同定を行い,前述と同じく SEM による断面観察並びに EPMA による 元素分析を行った.

3 研究成果

Fig.3 に、Au コーティングを施した後に高温酸化処理を行った Gummetal の熱処理後の 写真を示す.Fig. 3に見られる様に、試料のAuマーカーを挿入していない左半面は酸化皮 膜形成により明るい色をしているのに対し、Auマーカーのある右半面は光沢の無い黒灰色 の被膜が形成された.

Fig. 4 に, CP Ti, TNTZ と Gummetal における, Au マーカー挿入試料とマーカー無しの 試料断面の反射電子像と線分析結果を示す. 断面観察の結果, Au マーカーを挿入して高温 酸化により白色化した試料は,形成される酸化膜の厚さは,マーカ-無しの面と比較して 1/10~1/2 程度と著しく低くなった. これは酸化処理時に基板上の Au の存在による Ti 表面 への酸素の供給抑制が主な要因と考えられる. Fig. 4 (a)と(d)でみられる様に,特に皮膜厚 さの低下が著しいのは CP Ti であった. Fig. 4 (a)では,酸化膜は Au マーカー上に成長して いるのが観察されることから,酸化は Ti の外向拡散により進行する,すなわち, Ti の表 面への拡散が酸化反応を支配していることを示している. 一方で,Fig. 4 (b)~(e)に見られ る様に,Ti-Nb-Ta-Zr 合金では基板/酸化物界面だけで無く,酸化物中にも Au のピークが検 出された. これは, Au マーカーを介し酸素が金属基板方向へ拡散し酸化反応が進む,いわ ゆる内向拡散が同時に起こったことを示している. これは合金化により酸化物形成機構が 変化した事を示しており,それが合金化による高温酸化膜の緻密化にも関係していると考 えられる.



Fig. 4 TiO₂/CP Ti 界面の組成像と線分析結果. (a) CP Ti, Au マーカー有り, (b) TNTZ, Au マーカー有り, (c) Gummetal, Au マーカー有り, 以下 Au マーカー無しでそれぞれ(d) CP Ti, (e) TNTZ, (f) Gummetal

以上の結果を踏まえ、添加元素の酸化膜形成挙動への影響を系統的に調査するため、複 合酸化膜の成分であり、TNTZ 合金や Gummetal で最も添加量の多い Nb に注目し、 Ti-xNb(x = 1 ~ 32 mol%)合金を作製し、高温酸化処理を施した.酸化温度 1273 K,保持時間 3.6 ks の高温酸化処理後の X 線回折プロファイルを Fig. 5 に示す.x = 10 mol%では TiO₂のみ、x = 20 mol%を超えると TiO₂ と TiNb₂O₇の二相が形成された.そこで、得ら れた X 線回折ピークから、Nb 量が x = 20 mol%以上の結果について、TiO₂の(110)ピーク と TiNb₂O₇の(110)ピークそれぞれの回折強度を Nb 量に対してプロットしたものを Fig. 6 に示す.グラフから分かる様に、Nb 添加量の増加に伴い TiO₂ ピーク強度が直線的に著し



 Fig. 5
 Ti-xNb 合金の高温酸化膜表面の X 線回

 折プロファイル.





く減少し、TiNb₂O₇のピーク強度は同じく直 線的に変化するが、徐々に増加した.

Fig. 7 に, Ti-xNb 合金酸化膜の SEM 断面 組織を示す. 断面組織に見られる様に, x = 1 ~ 10 では, 界面近傍の酸化物相側に界面に沿 って空隙層が観察された. また, Nb 添加量 の増加に伴い, 形成された酸化被膜の厚さは 減少する傾向があった. 一方, x = 20 ~ 32Nb では, 先の TNTZ と同様な緻密な酸化膜が形 成され, その厚さは Nb 添加量の増加に伴い 増加した.

Fig. 8 と 9 に, Ti-10Nb と Ti-20Nb の酸化 膜の EPMA による元素マッピングをそれぞ れ示す. Fig. 8 の Ti-10Nb の場合, 界面に平 行に分布する空隙の周辺に Nb の濃化が見ら れ、また金属基板の組織とは形態が異なった. 一方, Fig. 9 の Ti-20Nb の場合, 界面付近の 空隙層は消失し, BSE 像の濃淡で示される基 板の2層組織は酸化膜内でも連続して踏襲さ れていた.元素マップからも分かるとおり、 Nb と Ti は各相に明瞭に分配されており、金 属基板と酸化膜では元素分布に連続性が見ら れた. すなわち, Ti-20Nb では, TNTZ や Gummetal と同様に、基板と酸化膜で組織連 続性が見られた.これらの結果から、TNTZ や Gummetal で見られた酸化膜の緻密化や 組織連続性は、TiへのNb 添加の影響が大き いことが示された.

Nb 添加量の増加に伴う酸化物の単相から 複相への変化は,状態図で説明出来る.TiO₂ と Nb₂O₅の擬二元系状態図では,TiO₂は Nb₂O₅に対し固溶限を持ち,その濃度は1273 Kにおいて Nb₂O₅で14.5 mol%, Nb 濃度に

換算すると13 mol%である.従って,基板のTi-Nb 合金のNb 濃度の増加に伴い,酸化物 も基板のNb 濃度を反映した酸化物相を形成し,TiO₂とTiNb₂O₇の二相共存領域に入ると, 基板連続性が現れ酸化膜も緻密化すると説明出来る.また,この単相から二相共存組織へ の変化は不連続であり,低Nb 濃度におけるTiO₂のTiサイトに拡散の遅いNb が固溶す るような状態では,酸化膜の成長速度が低下しても緻密化は起こらない.また,CPTiの Au マーカー法の結果が示す様に,TiO₂の形成がTiの外向拡散によって起こり,x < 10 mol%では同様にTiとNbの外向拡散が酸化物形成に関与すると考えられ、また界面付近



Fig. 7 高温酸化した Ti-xNb 合金の酸化膜/基板断面の SEM 画像.

の空隙層の形成や,その周辺での Nb の濃 化から,(Ti, Nb)O2の形成は TiO2と同様に 空孔律速の反応である事が示唆される.す なわち,酸化進行時に Ti と Nb の酸化膜へ の流入量が異なることから,界面付近での Nb の濃化が見られたと考えられる.一方, 高 Nb 濃度の二相領域では,TNTZ 同様内 向拡散と外向拡散が同時に起こると推測さ れ,従って TiO2 と TiNb2O7への相分離に おける化学ポテンシャルの違いが酸化膜形 成挙動に影響を与えたと推測される.

4 生活や産業への貢献および波及効果

これらの合金の酸化物被覆は、高い生体 安全性を持ち、基板と密着性が高く、高い 紫外域の波長吸収性、特殊な可視光分光特 性を持つなどの優れた性質を持ち、医療材 料分野にとって大きなブレークスルーをも たらす可能性がある.本研究で得られた結 果を材料設計の指針とし、TiO2多孔性サブ ミクロンレイヤー構造体を利用した薬剤徐 放性材料や、金属の延性・展性を持ち、患者 の歯の色に合わせられる高機能人工歯材料 など、用途に応じた優れた機能を付与可能 な生体材料としての応用が期待できる.



Fig. 8 Ti-10Nb の断面 BSE 像と元素マッピング(右 上:BSE, 右下:O, 左上:Ti, 左下:Nb)



 Fig. 9 Ti-20Nb の断面 BSE 像と元素マッピング(右上:BSE,右下:O,左上:Ti,左下:Nb)