

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04086

研究課題名(和文)炭/酸化混合チタン膜によるチタン合金の高機能化と表面ナノ構造の創製

研究課題名(英文)High Functionalization of Titanium Alloys by Carbon/Oxide Mixed Titanium Films and Creation of Nanostructured Surfaces

研究代表者

中村 雅史(Nakamura, Masashi)

茨城大学・理工学研究科(工学野)・教授

研究者番号：60302329

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、チタンやチタン合金のさらなる工業的利用を拡大するためにチタンの高機能化を検討した。チタン基材上に成膜したTiC膜やTiN膜などの硬質皮膜をアノード酸化や熱酸化することによる高機能皮膜の創製について検討した。その結果、熱酸化温度や硬質膜の元素含有量を変えることで、チタンよりも耐摩耗性に優れ、光触媒性にも優れた特性を持つ高機能膜を創製することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、優れた特性を有し工業的に広く用いられるチタン(Ti)およびその合金の欠点である耐摩擦摩耗性改善し、さらに光触媒性を具備した高機能なTiを作成できた。すなわち、PVD法などで成膜される硬質のTiCやTiNコーティングを熱酸化処理することで、TiO₂が有する光触媒性の機能を併せ持つ高機能な皮膜を創製することができた。この結果からTiのさらなる利用拡大が期待できるため本研究の社会的意義は大きいと思われる。また、熱酸化温度による耐摩耗性と光触媒効果の影響を定量的に評価し、構造解析も行い実証的に検討した点で学術的意義も大きいと思われる。

研究成果の概要(英文)：In this study, high-performance titanium was examined in order to expand the industrial use of titanium and titanium alloys. It was examined whether anodic oxidation or thermal oxidation of hard coatings such as TiC and TiN films deposited on titanium substrates can produce high-performance coatings. As a result, by changing the thermal oxidation temperature and the elemental content of the hard film, it was possible to create high-performance films with superior wear resistance and photocatalytic properties to those of titanium.

研究分野：表面改質

キーワード：表面改質 Ti PVD 光触媒性 耐摩耗性

1. 研究開始当初の背景

近年、チタンおよびその合金（以降、「Ti」）は高強度、軽量、良好な高温特性、生体適合性、高耐食性などの優れた性質のため、輸送機器、生物医学分野、航空宇宙および化学産業などにおいてその使用が増加している。しかしながら、Ti は高い摩擦係数、比較的低い硬度および低い耐摩耗性のようなトライボロジー的な問題から応用が制限されており、この特性を改善できればチタンの潜在的な用途を拡大させることができると考えられる。

一方、表面改質技術は種々の成膜方法が開発され工業的に広く応用されている。その中で PVD（物理蒸着）法や CVD（化学蒸着）法などのドライプロセスによって成膜される炭化チタン（TiC）コーティングは、非常に高い融点および熱安定性、低摩擦係数、高い電気および熱伝導率、低密度、高硬度および高耐摩耗性、耐腐食性および良好な生体適合性のために、工業的および医学的用途に広く使用されている。

一方、酸化チタン（TiO₂）は光触媒として機能することがよく知られており、環境問題やエネルギー問題への意識の高まりから注目され、脱臭、抗菌、空気浄化、防汚、セルフクリーニング、水処理など環境分野への幅広い応用が試みられている。しかし、TiO₂ には耐摩耗性が低い、光触媒性能の可視光応答性が低い、粉末を所望の基材に固定化する必要がある、などいくつかの課題が存在する。最近では TiO₂ に炭素(C)や窒素(N)をドーピングして可視光応答性を向上させる研究や、インプラントの骨適合性の向上のために Ti 基材上の TiO₂ を利用する研究などが行なわれている。しかしながら、TiO₂ 膜の摩擦摩耗性向上に関する研究は少ない。

さらに一方で、固体表面の微細凹凸構造の制御およびその物性に関する研究が注目されている。特に濡れ性は材料表面の材料的な因子や幾何学的形状に強く依存する。Ti の生体適合性の研究では表面微細構造が細胞接着や分化に至るまでの骨形成に影響を及ぼすことが報告されている。しかしながら、Ti は加工性が悪いことから切削や塑性加工等によるナノレベルの表面微細凹凸構造の創製が困難である。

2. 研究の目的

本研究ではドライプロセス表面改質法である UBM スパッタリングとウェットプロセス表面改質法であるアノード酸化などを複合化させて TiC 膜に酸素を混合させた「TiO/TiO₂ 混合膜（Ti(C,O)膜）」を創製し、TiC の高い硬度や優れた耐摩耗性および潤滑性と、TiO₂ の光触媒性の両者の特性が最適に発現するように制御した皮膜を開発する。また、得られた皮膜をナノメートルオーダーで表面凹凸微細構造化し、生体適合性（骨伝導性、生体親和性）にも優れる高機能化膜を創製する。すなわち機械的特性、可視光応答性を保証し、耐摩擦摩耗性を飛躍的に向上させたチタンおよびチタン合金を開発する。

3. 研究の方法

(1) 供試材

供試材として純チタンを用いた。チタン基板上への成膜工程の模式図を図 1 に示す。Ti 基板上に工程 ①～③ で Ti(C,O)混合膜を創製した。工程 ①では、UBMS(Unbalanced magnetron sputtering)装置での反応性スパッタによりチタンと炭素量の比率を種々変えて TiC 膜を成膜した。工程 ②では、TiC 膜をアノード酸化することで Ti(C,O)混合膜を創製した。工程 ③では皮膜の構造を安定化させるため熱処理を行なった。さらに工程 ①から工程 ③のみ（図 1 中の青い矢印）でも Ti(C,O)混合膜を創製した。

(2) 実験方法

上記の成膜工程で得られた各皮膜について、その硬さをダイナミック超微硬度計で測定し、硬さに対する C 量、アノード酸化、熱酸化処理等の影響を調べた。また、ボールオンディスク摩擦摩耗試験機による摩擦摩耗評価を行った。さらに、皮膜の表面性状を走査電子顕微鏡 SEM または電解放出型走査電子顕微鏡 FE-SEM により観察した。表面粗さや摩耗痕の観察をレーザー顕微鏡により行った。また元素の定量分析を X 線光電子分光装置 XPS、結晶構造解析を X 線回折装置 XRD およびラマン分光装置で実施した。また、Ti(C,O)膜の光触媒性評価を調べるため、濡れ性試験を実施し、膜の構造による親水性、撥水性への影響を調べ、さらに紫外線照射とメチレンブルー溶液の色素変化測定による有機物分解反応試験を実施した。なお本報告については工程 ①～③の熱酸化処

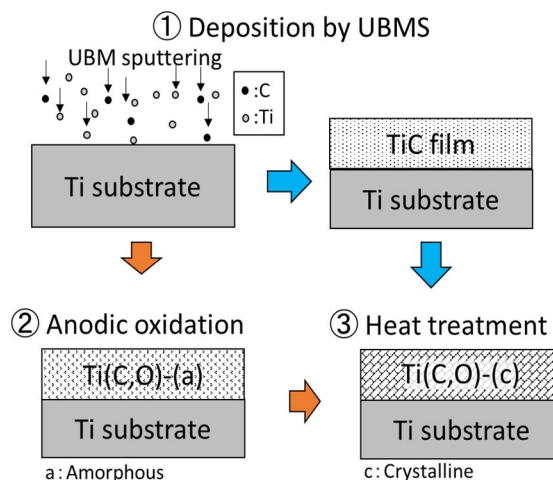


図 1 Schematic of the deposition process of Ti(C,O) films

理による研究成果について報告する。

4. 研究成果

図 2 に Ti(C,O)膜混合膜の硬さの測定結果の一例を示す。図中の試験片記号の C9 や C46 の数値は TiC 膜の炭素量を表している。図 2 より Ti(C,O)の硬さは、非熱酸化では炭素含有量が多い方が大きい。一方、炭素含有量の相違によって熱酸化温度に対する硬さの変化に相違が認められる。例えば、炭素含有量が多い C46 材の硬さは非熱酸化の場合が最も大きい。熱酸化温度が高くなるほど急激に小さくなっている。一方、炭素含有量が少ない C9 材の硬さはある熱酸化温度までは上昇し、その後緩やかに減少する。また、両者ともに 973 K あたりで非熱酸化材と同様な硬さとなる。

図 3 に Ti 基板、熱酸化 TiC 膜に対する摩擦摩耗試験後の各摩耗痕のレーザー顕微鏡による観察結果と、摩耗痕の断面プロファイルの一例 (C46 材のみ) を示す。まず、図 3(a) に示す Ti 基材では摩耗が非常に大きいことが分かる。一方、図 3(b) と (c) には熱酸化処理した C46 材の観察結果を示すが、熱酸化温度によって摩耗の程度に相違が認められる。すなわち、C46 材では熱酸化温度 A K では摩耗がほぼ見られず、B K では大きく摩耗している。このことから C46 材は低い熱酸化温度の A K においては耐摩耗性が良好には発現することが理解された。このような耐摩耗性の相違は炭素含有量の違いによっても認められた。

次に、熱酸化処理を施した TiC 膜の光触媒性を調べるために有機物分解試験を行った。図 4 に UV 照射時間と色差の変化の関係の一例を示す。熱酸化処理を施した供試材では、熱酸化温度の違いにより色差の変化が異なっている。すなわち C46 材では、熱酸化温度が最も高い 973 K では UV 照射時間が経過しても色差が増加しなかった。熱酸化温度が B K の場合は色差の変化が大きかった。すなわち B K の温度で光触媒の機能が良好に発現することが分かった。また、光触媒機能の良し悪しは、炭素含有量によっても異なっていた。

次に、酸化 Ti(C,O)膜の耐摩耗性や光触媒性が熱酸化温度や炭素含有量によって異なる要因を調査するために、各皮膜の結晶構造を調べた。この結果から TiC 膜は熱酸化によって TiO₂ 膜に変化していることが分かった。熱酸化温度が A K の場合は、炭素含有量が少ない皮膜は Ti、TiC

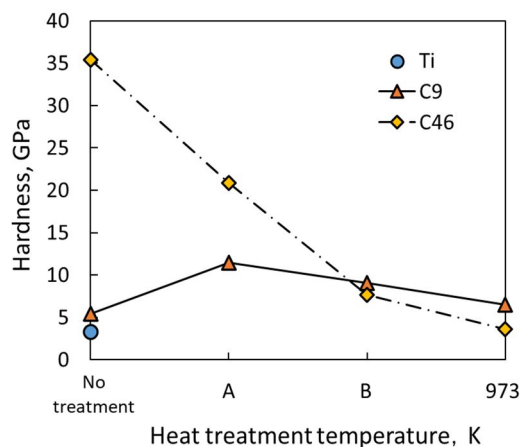


図 2 Relationship between hardness and thermal oxidation temperature of Ti(C,O).

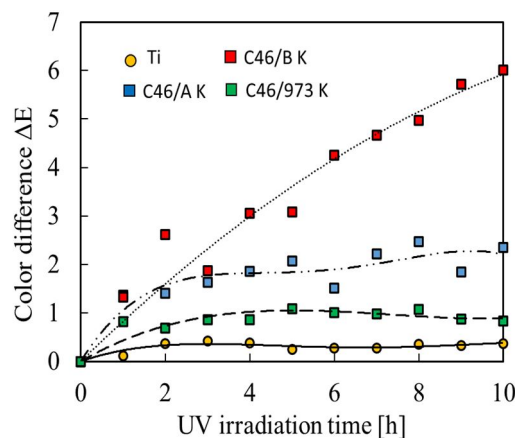


図 4 Relationship between UV irradiation time and solution color difference change.

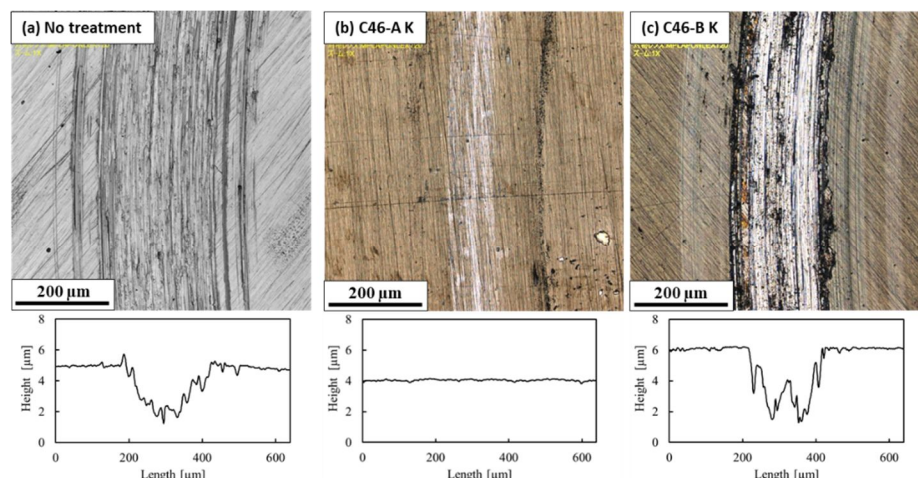


図 3 Laser microscopic observations of wear tracks after friction and wear tests and cross-sectional profiles of the wear tracks

および TiO_2 のピークが観察されたが、炭素含有量が多い皮膜は TiO_2 のピークのみを示した。一方 B K で熱酸化を行った供試材は、すべての炭素含有量において TiO_2 のピークが観察されたほか、炭素含有量によって、 TiO_2 の結晶構造が異なっていた。973K の場合は、炭素含有量に関わらず、すべて TiO_2 に変化していた。このことから、酸化 TiC 膜の硬さや耐摩耗性は皮膜中の TiC の結晶、光触媒性は TiO_2 の結晶に依存することが示唆された。

本報告では、炭素含有量の異なる TiC 膜を熱酸化処理することで $\text{Ti}(\text{C},\text{O})$ 膜を作成した結果について纏めた。このほかに TiC 膜をアノード酸化した場合についても検討しているが、結果のバラツキが大きいためアノード酸化条件の再検討が必要である。一方、微細構造の検討については本研究期間内では行っておらず、今後の課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉野 純, 中村 雅史
2. 発表標題 TiC/TiO ₂ 混合膜によるチタンの高機能化に関する研究
3. 学会等名 第28回 茨城講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大隅翔吾, 中村雅史
2. 発表標題 高機能TiC/TiO ₂ 混合膜の創製
3. 学会等名 表面技術協会, 第140回講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	崎野 純子 (Sakino Junko) (40272116)	茨城大学・理工学研究科(工学野)・技術職員 (12101)	
研究分担者	阿相 英孝 (Hidetaka Asoh) (80338277)	工学院大学・先進工学部・教授 (32613)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------