

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06777

研究課題名(和文) 高審美性被膜を有する2元系Ti合金の創製と酸化被膜形成機構の解明

研究課題名(英文) Fabrication of binary Ti alloy with high esthetic coating and elucidation of oxide layer formation mechanism

研究代表者

三浦 永理 (Miura-Fujiwara, Eri)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70315258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Ti-xNb合金(x=1-32 mol%)の空气中1273K、3.6 ksの高温酸化を調べ、TiへのNb添加がその高酸化挙動とその酸化物マイクロ組織に及ぼす影響を検討した。ポイド層を持つ酸化物層が1mol% Nbから10mol%NbまでTi-xNb基板上に形成され、Ti-13Nb以降では酸化物層の緻密化が確認された。これはルチル型TiO₂からTiO₂とTiNb₂O₇への相分離と対応しており、緻密な酸化物層の形成がTiO₂からTiNb₂O₇への相分離に起因することを示している。各Ti-xNb合金の酸化物成長速度の結果は、Ti中のNb拡散が緻密な酸化物層形成の律速過程であることを示唆した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Tiの耐酸化性向上へ寄与する添加元素の効果に関しては不明な点が多い。表面処理や添加元素による色調や酸化膜構造への影響を一つ一つ明らかにすることで、Ti合金の酸化膜生成機構が明らかになると期待される。本研究により、新たなTi合金/酸化被膜複合材料という新たなカテゴリーを提案し、生体用材料としてのTi合金の更なる可能性を示す事に学術的な意義がある。日本は歯科材料を含む生体材料への安全性への要求は元来高く、審美性への関心も高い。Tiとその酸化物TiO₂は元来生体安全性の高い素材であり、審美歯科材料から高い生体親和性をもつ生体構造材まで、幅広い用途への応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, high-temperature oxidation at 1273 K for 3.6 ks in the air of Ti-xNb alloys (x = 1-32 mol%) was investigated to discuss the effect of Nb addition to Ti on its high-oxidation behavior, and on its oxide microstructure. From the results of the SEM observation, an oxide layer with a void layer was formed on Ti-xNb substrate from 1 mol%Nb up to 10 mol%Nb. However, densification of the oxide layer was confirmed at Ti-13Nb. Then, the dense oxide layer was formed up to 32 mol%Nb. XRD results indicated that only rutile-type TiO₂ was identified from 1 mol% Nb up to 10 mol%Nb, then both TiO₂ and TiNb₂O₇ were formed from 13 mol%Nb to 32 mol%Nb. These results indicate that dense oxide layer formation attributes to phase separation from TiO₂ to TiNb₂O₇. The maximum exfoliation resistance of the oxide layer was obtained at 20 mol%Nb. The results of oxide growth rate at each Ti-xNb alloys suggested that Nb diffusion in Ti may rate-determining process of the dense oxide layer formation.

研究分野：生体材料学，材料加工学

キーワード：チタン合金 生体材料 高温酸化 耐酸化性 複合材料 歯科材料 審美性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

病気や事故などで欠損したり機能が失われたりした生体組織の代替としての生体材料には、高分子材料や無機材料、金属材料からなる様々な素材が用いられる。そのような組織代替材料は、衰えたり失われたりした機能の回復が目的で開発されたものである。しかしながら、近年では、機能回復だけでなく、外観、すなわち「見た目」の回復も、患者のQOL(Quality of life, 生活の質)向上の見地から重要視されるようになってきた。すなわち、人工骨が生体骨の代替として体重を支えるという様な機能回復だけでなく、欠損部位を補い「外観を健全な状態に見せる」事も、「外観」という機能の回復という意味で医療材料として重要な開発目的となり得る。

すなわち、一般的に「審美」とは、「美醜を見分けること」と定義されている⁽¹⁾。しかしここでいう「審美性」とは、上記のような欠損機能回復の場合において、「健全状態と近い状態に治療部位の外観を保つこと」と定義出来る。特に歯科分野においては、審美性について古くから関心が高く、硬組織代替材料としての力学的性質と同等に審美性は重要視されてきた。例として、陶材焼付鑄造冠やレジン前装冠は強度や靱性、加工性に優れる金属を支台歯とし、前面を歯と色が近い陶材やレジンで被覆し欠損部を補綴している。さらに近年では、優れた無機材料やレジン(樹脂材料)、無機-有機複合材料の開発、CAD / CAM (computer-aided-design / computer-aided-manufacturing)等の加工機器の発展が進み、患者の審美性への関心の高まりに合わせるため、一体化成形オールセラミッククラウン(歯冠)や連結冠(ブリッジ)がシェアを広げつつある。

審美性が重要視されるが故に歯科補綴部材の非金属化が進んでいるが、これら材料は機械的性質や耐久性はまだ金属には及ばず、臨床現場では金属製のニーズは高い。更に、インプラントや矯正アーチワイヤ等、靱性や弾性、強度に優れる金属の機械的性質を利用する歯科用部材も多い。そのため臨床でしばしば聞かれるのが、金属の優れた機械的性質や耐久性等⁽²⁾を持ちながら、歯と同様な白さを持つ材料、「白い金属」への要望である。

この要望に応えるべく、申請者らは、純Tiや生体用型Ti合金Ti-Nb-Ta-Zr合金において、1000前後の高温酸化処理によって生成する白色被膜による合金の白色化を行い、歯冠として遜色無い白さを持ち、かつ被膜の耐剥離性を向上させる白色化処理条件を見出した⁽³⁻⁸⁾。Fig. 1は申請者らの研究成果から得られたTi製ブリッジの試作品である。Fig. 2に示す様に、Ti合金の白色化処理によって表面の可視光波長域の反射率が著しく上昇し、オペークレジンと同等以上の白さと、かつ緻密で界面連続性が高く硬質な被膜剥離強度を持つ被膜が得られている。この緻密な白色被膜は耐摩耗性に優れ⁽⁹⁾、金属表面のぬれ性を改善し、骨芽細胞の活性も損なわない⁽¹⁰⁾。加えて、この白色化処理は簡便で、補綴物製造のポストプロセスであるため、技工所での最終工程やチェアサイドでの装着前の処理が可能であり、設備投資も安価である。これまでに申請者らが確立したTi合金白色化技術は、人工歯冠支台歯のオペーク処理や矯正ブラケット、義歯床、歯根インプラント上部構造等への適用が期待出来る。しかし、白色化の要望がより高いワイヤや臼歯部歯冠の歯科部材に適用範囲を広げるには、まだ課題がある。

その一つとして、被膜の色調のパリエーションが挙げられる。隣接する健全歯と違和感なく補綴するためには、患者の歯冠色に合う色調(明度と彩度)に調整する必要がある。主に白さを担う明度と黄方向の色相は膜厚で制御可能であるが、黄方向の色相は特に日本人歯冠色において高く、現在の被膜では色度が不十分である。被膜色は被膜の構成酸化物の組成で決まり、酸化物の彩度が低いのが原因である。

加えて、本技術は歯科矯正ワイヤへの適用の声も高いが、ワイヤの様な比表面積が大きく、かつ大変形を伴う用途への適用の課題として、成膜過程における基板の機械的性質の低下が挙げられる。この原因として、酸化処理時の酸素の拡散によるTi合金基板の脆化が主な原因である事が分かっている。

これらの課題の解決策として、白色被膜生成機能を持つ新たな合金の開発があげられるが、その為にはTi合金の酸化膜形成機構を明らかにする必要がある。

参考文献:

1. 西尾実 他編: 岩波国語辞典第6版, (2000).

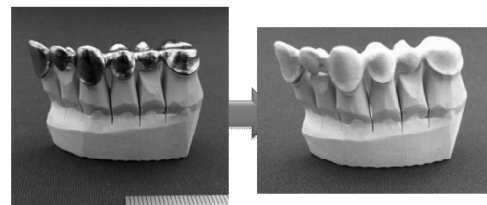


Fig. 1 Tiブリッジの試作品。左:白色化処理前、右:白色化処理後。

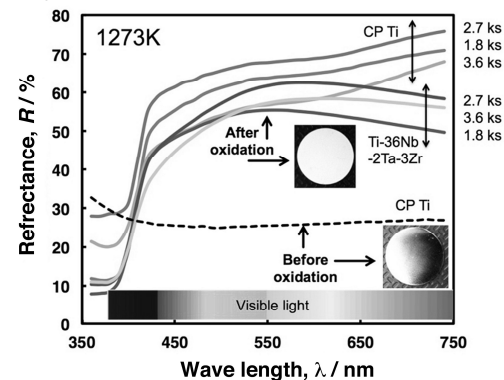


Fig. 2 白色化処理したTi-Nb-Ta-Zr合金の可視光域における分光反射率と試料表面写真

2. 成島尚之: 軽金属, 55, pp. 561-565, (2005).
3. E. Miura-Fujiwara, *et al.*: Proc. Ti-2011 conference, Science Press Beijing, III, pp.2116-2120, (2012).
4. E. Miura-Fujiwara *et al.*: Proc. PRICM-8, pp. 1543-1550, (2013).
5. E. Miura-Fujiwara *et al.*: J. J. App. Phys. (JJAP), 53(11S), 11RD02-1-8, (2014).
6. 三浦永理: チタン, 62(4), pp. 286-292, (2014).
7. 三浦永理 他: 特願 2012-007589
8. Eri Miura *et al.*: U.S. Patent Application No. 13/602,995
9. E. Miura-Fujiwara, *et al.*: Metall. Mat. Trans. A
10. A. Obata, E. Miura-Fujiwara *et al.*: Adv. Mater. Sci. Eng., ID501621, (2013).

2. 研究の目的

延性・展性や靱性を備える金属材料は硬組織代替材料として必要不可欠な素材であるが、歯科においては、その金属色が補綴物の審美性を損なう欠点と認識されている。審美性が重要視されるが故に歯科補綴部材の非金属化が進んでいるが、耐久性や操作性の観点からも臨床現場では金属製のニーズは高く、アーチワイヤなど金属製が必須の部材も存在する。申請者らは、生体用合金 Ti-Nb-Ta-Zr 合金の白色皮膜形成技術を確立したが、Ti 合金の酸化皮膜形成機構については未知の部分が多く、よりシンプルな系での調査が必要である。また、基板合金組成が限定的なことから、用途が限定される問題があった。機械的性質や酸化膜の色調のバリエーション化に対応するには、酸化機構を理解した上で、基板の材料設計から考慮する必要がある。そこで本応募研究課題では、Ti-Nb 合金を始めとする 2 元系 Ti 合金を作製し、その酸化挙動や審美性の組成依存性を明らかにするとともに、合金ならびに酸化物/合金複合材の力学特性や機能性の情報を得る。これらの研究成果より、機械的性質においてレジンやセラミックスに比べて優位で、かつ審美性においても優位な新たな歯科用酸化物/Ti 合金複合材料の創製を行い、その被膜形成メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

酸化被膜の形成機構の解明と白色化可能な Ti 合金系の拡大を目標とし、白色化が可能な 2 元系合金の探索を行う。先行研究の Ti-Nb-Ta-Zr 合金白色被膜は、粒径 200 nm 程度の TiO₂ 相と TiNb₂O₇ 相で構成されており、黄色味を帯びた白色は、酸化物の波長 550 ~ 650 nm 付近の反射と結晶粒サイズに起因する Mie 散乱での全可視光波長域からの反射によるものと考えられる。まず、これまでに得られた白色化処理の知見から、被膜成分を構成する Ti に Nb, Mo, Ta 等を添加した 2 元系合金を作製し、その被膜形成挙動と特性を分光測色、密着強度試験、硬さ試験、ナノインデント、摩耗試験等で調査し、X 線回折法、断面観察及び表面観察を走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡、電子線プローブマイクロアナライザー等を用いて、被膜形成における添加元素の効果を明らかにする。様々な被膜作製条件における合金自体の力学特性並びに酸化物/合金複合材の力学特性を調査し、審美性や耐剥離性だけでなく複合材としての力学特性に優れる合金系とその耐剥離性向上の原因を探った。

4. 研究成果

酸化被膜の耐剥離性に及ぼす酸化膜組織の影響:

XRD の相同定や剥離強度試験の結果から、Ti-Nb 合金の耐剥離性には Nb 添加量が影響していることが示唆される。Nb 濃度 10 mol% 以下では、TiO₂ 単相酸化被膜が生成されており、耐剥離性は低い値を示した。この結果は、過去の CP Ti 酸化被膜の報告と傾向として近いものの、本研究の Ti-Nb の場合は試験不可能であり、CP Ti 酸化膜の耐剥離性よりも低い。一方、酸化被膜が 2 相になる 13 mol% Nb 以上では、20 mol% Nb において約 68MPa と大きく向上した。2 相化による耐剥離性の向上は TNTZ で報告されている。よって、Ti-Nb 合金における耐剥離性の向上は酸化被膜の 2 相化によることが示唆される。ひいては同様の相構成と酸化膜組織を持つ TNTZ 合金においても、酸化被膜の複相化および耐剥離性の向上は Nb 添加の寄与が最も大きいと考えられる。しかし、TNTZ 合金における Ti と Nb の比率は 7 : 2 であり、本研究での Ti-20 mol% Nb の比率とは異なる。よって Ta や Zr も耐剥離性に少なからず寄与していることが示唆された。更に、Nb 添加量が被膜の耐剥離性に及ぼす因子として、生成される酸化物の構造や組織、基板/酸化物界面構造に加えて、酸化前の基板の表面粗さ、基板と酸化物の原始体積差や熱膨張係数差、膜厚厚さ等が挙げられる。20 mol% Nb 以上での Nb 添加量の増加に伴う剥離応力の減少は、特に膜厚の肥厚化が関与していると推察される。また、18 mol% Nb から 20 mol% Nb での剥離応力上昇の原因については、Fig. 10 の TEM-BF 像では界面での明瞭なポイド形成は 13 mol% Nb で既に観察されず、微細化層の厚さや濃度分布の存在が関与している可能性が考えられる。ただし、これまでの STEM-EDS 観察では、N 濃化層や明瞭な Nb 濃化層の存在は確認されていない。今後 STEM-EDS によるより詳細な酸化膜/基板界面付近の組成分析及び高分解能観察等を行う必要がある。

Ti合金の耐酸化性向上：

膜厚の Nb 依存性では、 $x = 15$ において Nb 添加量増加に伴い膜厚が減少し耐酸化性が向上した。過去の報告から、理由として以下の 2 つが考えられる：(1) TiO_2 中では酸素空孔を介し酸素が拡散する。Ti (4 価)より価数の大きい Nb (5 価)を添加することにより酸素空孔を減らすため、原子価制御の原理によって耐酸化性が向上する。(2) Nb 添加により被膜/基板界面付近に Ti の窒化物層が形成され、拡散障壁として作用し酸素の拡散が抑制される。

そこで、被膜/基板界面付近における N の存在を確認するため、Ti-1, 5, 13, 26 mol%Nb 合金の酸化被膜について、GD-OES による深さ方向の定性分析を行った。Fig. 3 にスパッタ時間 t と Ti, Nb, O, N の強度 I の関係を示す。過去の報告同様、いずれの組成においても、界面付近とみられる Ti の強度が上昇すると同時に、N のピークが検出された。ただし、26 mol%Nb は Nb 量に伴い酸化膜厚が肥厚化する組成域にある。その点を考慮すると、 TiO_2 体積分率の高い 15 mol%Nb 以下の組成域において、Nb 添加による膜厚減少に主に寄与するのは、(2)の窒化物層による拡散障壁より、むしろ(1)の Nb の TiO_2 固溶に伴う酸素空孔減少の影響が強いと考えられる。

ここで、本研究で得られた知見を基に、Ti-Nb 合金の高温酸化膜の形成機構を考察した。Fig. 4 に酸化被膜形成過程の模式図を示す。Fig. 4(a)に示す $x = 10$ のとき、CP Ti と同様に Ti の外向拡散が支配的であり、空孔は内方へ移動する。これらの空孔が消滅せず、凝集することで被膜/基板界面に Kirkendall void が形成し、空隙を有する酸化被膜が形成されたと考えられる¹³⁻¹⁸⁾。

Fig. 4(b)の $x = 13$ のときは、拡散速度の低い Nb の添加量増加に伴い Ti の外向拡散が抑制され、それによって O の内方拡散が支配的になると考えられる。そのため、Kirkendall void の形成が抑制され、基板表面から内部へ連続的に酸化することで、酸化被膜が緻密化したと考えられる。

結論

- 1) XRD の結果、酸化被膜は $x = 10$ で TiO_2 、 $x = 13$ で TiO_2 、 TiNb_2O_7 形成し相分離が起こった。これは TiO_2 - Nb_2O_5 平衡状態での TiO_2 への Nb 過飽和固溶による相分離によく対応する。
- 2) 剥離強度は、 $x = 20$ で最大値 70 MPa を示し、Nb 添加量増加に伴い減少した。
- 3) $x = 10$ では、空隙が多い酸化膜が形成されたのに対し、 $x = 13$ では緻密な酸化膜が形成された。
- 4) $x = 15$ では、Nb 添加量増加に伴い、膜厚は減少した。また、 $x = 18$ で膜厚は増加した。
- 5) $x = 1, 5, 13, 20, 26$ において酸化は放物線則に従っていた。
- 6) Ti-Nb 合金の高温酸化過程は熱活性化過程であり、 $x = 1, 5, 13$ では O、 $x = 20, 26$ では Ti または Nb の拡散が律速過程であった。

13 mol%以上の Nb 添加により、Ti の外向拡散を抑制し生成酸化物を 2 相化することで、組織緻密化と界面における連続的な酸化が起こり、Ti-Nb 合金の耐剥離性が向上したと考えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

1. 小川裕也, 三浦永理: Ti-Nb 合金の高温酸化挙動と酸化被膜の構造, 日本金属学会誌, 82(7), pp. 232-239, (2018). 査読有
2. 三浦永理: 研究報告: CP Ti 並びに Ti-Nb-Ta-Zr 合金の高温酸化膜の界面組織観察, チタン, 66(2), pp. 123-127, (2018).
3. 三浦永理: 研究報告: ショットピーニングと大気圧プラズマ処理による Ti-Nb-Ta-Zr 合金の表面酸化, チタン, 66(4), 286-291, (2018).
4. 三浦永理, 原田大志, 田中良宣, 菊池丈幸, 山崎徹: 高温酸化による多層構造を利用した真空ゾルゲル法による $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合被膜の創製, 日本金属学会誌, 82(3), (2018), pp. 70-77. 査読有

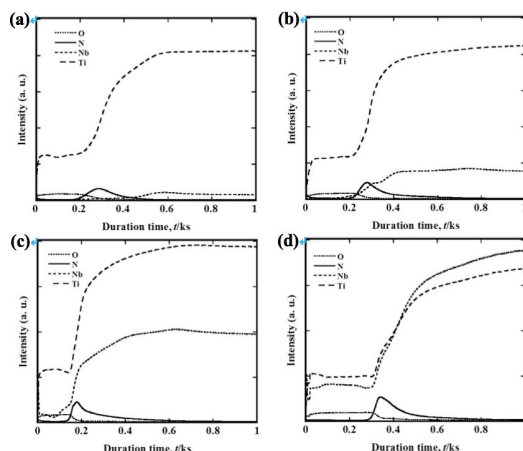


Fig. 3 Depth profiles of Ti, Nb, O, and N from oxide layer to substrate through oxide/metal interface measured by GD-OES.

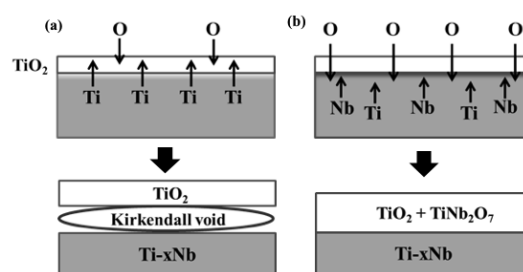


Fig. 4 Schematic illustration of oxide layer formation.

(a) $x \leq 10$, (b) $13 \leq x$.

5. E. Miura-Fujiwara, Y. Suzuki, M. Ito, M. Yamada, S. Matsutake, S. Takashima, H. Sato, Y. Watanabe: Effects of shot-peening and atmospheric-pressure plasma on aesthetic improvement of Ti-Nb-Ta-Zr alloy for dental applications, Japanese Journal of Applied Physics, 57(1S), 01AG05, (2018). 査読有
6. E. Miura-Fujiwara, Y. Tanaka, H. Harada, T. Kikuchi, T. Yamasaki: Fabrication of TiO₂/SiO₂ Composite Coating via a High-Temperature Self-Organizing Microporous TiO₂ Layer on Ti, Mater. Trans., 57(12), pp. 2008-2014 (2016). 査読有
7. E. Miura-Fujiwara, Y. Tanaka, T. Kikuchi, H. Harada, T. Yamasaki: Fabrication of hybrid coating using self-organizing TiO₂ layer on Ti, Proceedings of PRICM9, pp. 72-74, (2016). 査読有

投稿中 4本

〔学会発表〕(計30件)

1. E. Miura-Fujiwara, K. Uchida, A. Tanaka, N. Ohtsu: Oxidation behavior and oxide layer microstructure of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr and Ti-6Al-7Nb alloys, AST2019, 6/4/2019.
2. E. Miura-Fujiwara, Y. Ogawa, T. Yamasaki: Effect of Nb addition on high-temperature oxidation behavior, oxide layer structure, and its exfoliation resistance of Ti-Nb Alloys, The 14th world conference of Titanium (Ti-2019), Niece, France, 6/12/2019.
3. Naho Mitsuiishi, Eri Miura-Fujiwara, Motoko Yamada, Tadachika Chiba, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe, Michiko Ito, Seigo Takashima, Masaaki Nakai, Toshikazu Akahori, Masaki Tanaka, Mitsuo Niinomi, Tsutomu Takeuchi: Investigation of the Whitening Process for TNTZ Orthodontic Wire, The 14th world conference of Titanium (Ti-2019), Niece, France, 6/10-14/2019.
4. (Invited) 三浦永理, 原田宏貴, 内田恭兵: 歯科材料応用を旨とした自己酸化被膜 Ti 合金の界面構造観察, 顕微鏡学会, 6/17/2019.
5. Naho Mitsuiishi, Eri Miura-Fujiwara, Motoko Yamada, Tadachika Chiba, Hisashi Sato, Yoshimi Watanabe, Michiko Ito, Seigo Takashima, Masaaki Nakai, Toshikazu Akahori, Masaki Tanaka, Mitsuo Niinomi and Tsutomu Takeuchi: Application of Atmospheric-Pressure Plasma Treatment to Coat Ti-Alloy Orthodontic Wire with White Oxide Layer, ISPlasma2019/IC-PLANTS2019, Nagoya Institute of Technology, Nagoya, Japan, 3/18/2019.
6. 内田恭兵, 三浦永理, 山崎徹, 大津直史: 陽極酸化を用いた TNTZ 合金上への白色被膜形成に及ぼす電圧の影響, 日本金属学会秋期講演会, 東北大学川内キャンパス, 139, 9/21/2018.
7. 原田宏貴, 三浦永理, 山崎徹: Ti-Ta 合金の高温酸化挙動と耐剥離性の組成依存性, 日本金属学会秋期講演会, 東北大学川内キャンパス, P156, 9/19/2018.
8. (Invited) Eri Miura-Fujiwara, Ayaka Watanabe, Yasuhiro Tanaka, Thoru Yamasaki: Wear behavior and mechanical properties of Ti-Mo alloys in Hanks balanced salt solution, Thermec2018, Cité des Sciences et de l'industrie, Paris, France, 7/12/2018.
9. Naho Mitsuiishi, Eri Miura-Fujiwara, Motoko Yamada, Michiko Ito, Tadachika Chiba, Hisashi Sato, Masaaki Nakai, Toshikazu Akahori, Seigo Takashima, Yoshimi Watanabe, Mitsuo Niinomi and Tsutomu Takeuchi: White oxide coating of β Ti-alloy orthodontic wire by atmospheric-pressure plasma treatment, ISFGMs2018(15th International Symposium on Functionally Graded Materials), Kitakyushu international conference center, Kitakyushu, Fukuoka Japan, 8/6/2018, poster P-25.
10. 三浦永理: チタン合金の酸化膜構造と耐剥離性, 第1回日本金属学会第4分野講演会「金属系バイオマテリアルサイエンスの新展開」, 沖縄県青年会館大ホール, 10/27/2018.
11. 三ツ石 奈穂, 三浦 永理, 山田 素子, 伊藤 美智子, 知場 三周, 佐藤 尚, 仲井 正昭, 赤堀 俊和, 田中 将己, 高島 成剛, 渡辺 義見, 新家 光雄, 竹内 力: チタン合金製歯科矯正ワイヤの大気圧プラズマ照射による白色化, 軽金属学会東海支部ポスター講演会, ウィンク愛知, 10/31/2018
12. 三ツ石 奈穂, 三浦 永理, 山田 素子, 伊藤 美智子, 知場 三周, 佐藤 尚, 仲井 正昭, 赤堀 俊和, 田中 将己, 高島 成剛, 渡辺 義見, 新家 光雄, 竹内 力: 大気圧プラズマ処理による白色酸化膜を有する歯科矯正ワイヤの研究開発, 平成30年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会, 名古屋工業研究所, 12/3/2018.
13. 内田恭兵, 三浦永理, 山崎徹, 平野雄馬, 大津直史: TNTZ 合金の陽極酸化による白色被膜形成に及ぼす電流密度の影響, 日本金属学会春期講演会, 千葉工業大学新習志野キャンパス, P84, 3/19-21/2018(3/19). (学生ポスター受賞)
14. 三浦永理: Ti 合金の酸化厚膜コーティング技術の開発, 2017 年度第2回粉体グリーンプロセス研究会講演会, 豊岡市民プラザ, 12/25/2017.
15. 原田大志, 三浦永理, 菊池丈幸, 山崎徹: 真空ゾルゲル法で作製した TiO₂/SiO₂ 複合材料の耐剥離性向上と機能化, 軽金属学会第133回秋期大会, 宇都宮大学陽東キャンパス, 88, 11/5/2017.
16. 小川裕也, 三浦永理, 山崎徹: Ti 合金の高温酸化挙動と酸化被膜の構造におよぼす Nb 添加の影響, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 北海道大学, 9/7/2017.
17. 内田恭兵, 平野雄馬, 三浦永理, 山崎徹, 大津直史: 陽極酸化による TNTZ 合金白色被膜の生成及び酸化処理条件の影響, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 北海道大学, 9/6/2017.
18. E. Miura-Fujiwara, S. Matsutake, Y. Suzuki, M. Ito, M. Yamada, S. Takashima, H. Sato, Y. Watanabe: Oxidation of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr Alloy by Atmospheric Pressure Plasma Treatment, Biomaterials International 2017, #1143, Fukuoka International Convention Center, Fukuoka Japan, 8/23/2017.
19. (Invited) Eri Miura-Fujiwara, Hiroshi Harada, Takeyuki Kikuchi: TiO₂/SiO₂ composite coating on Ti substrate fabricated by sol-gel method, FiMPART'17, Bordeaux, France, 7/11/2017.
20. Yu Suzuki, Motoko Yamada, Yoshimi Watanabe, Hisashi Sato, Eri Miura-Fujiwara, Michiko Ito, Seigo Takashima: Effects of Shot Peening and Atmospheric Pressure Plasma on Aesthetic Improvement of Ti Alloy for Dental Applications, ISPlasma2017/IC-PLANTS2017, Chubu University, poster 03P31, 3/3/2017.

21. 三浦永理, 渡辺義見, 春日敏宏, 新家光雄: CP Ti 並びに Ti-Nb-Ta-Zr 合金の高温酸化膜の界面組織観察, 軽金属学会第 130 回春期大会, 大阪大学吹田キャンパス, 5/29/2016.
22. 松武真平, 石川晶, 三浦永理, 山崎徹, 渡辺義見, 春日敏宏, 新家光雄: Ti 合金酸化膜の色調および耐剥離性に及ぼす表面形態の影響, 軽金属学会第 130 回春期大会, 大阪大学吹田キャンパス, 5/28/2016.
23. 石川晶, 松武真平, 三浦永理, 山崎徹, 渡辺義見, 春日敏宏, 新家光雄: 歯科矯正用 β 型 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金ワイヤーの白色化熱処理条件の検討, 軽金属学会第 130 回春期大会, 大阪大学吹田キャンパス, 5/28/2016.
24. 原田大志, 田中良宜, 三浦永理, 山崎徹: 真空ゾルゲル法による $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合材料の創製と色調並びに耐剥離性の評価, 軽金属学会第 130 回春期大会, 大阪大学吹田キャンパス, 5/28/2016.
25. (Invited) Eri Miura-Fujiwara, Yoshimi Watanabe, Toshihiro Kasuga, Thoru Yamasaki, Mitsuo Niinomi: Titanium oxide coating on Ti-based alloys for dental application, Thermec2016, Messe Graz, Graz, Austria, 6/1/2016.
26. Eri Miura-Fujiwara, Yoshinobu Tanaka, Takeyuki Kikuchi, Hiroshi Harada, Thoru Yamasaki: Fabrication of hybrid coating using self-organizing TiO_2 layer on Ti, PRICM9, Kyoto Convention Center, 8/2/2016.
27. 小川裕也, 三浦永理, 山崎徹: Ti の高温酸化膜の構造と耐剥離性に及ぼす Nb 添加の影響, 日本金属学会秋期大会, 大阪大学豊中キャンパス, 9/21/2016.
28. 原田大志, 三浦永理, 山崎徹: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合材料の耐剥離性向上を目指した TiO_2 被膜の制御, 軽金属学会関西支部若手研究者・院生による研究発表会, 大阪府立大学 I-site なんば, 12/21/2016.
29. 小川裕也, 三浦永理, 山崎徹: Ti-Nb 合金の高温酸化膜の構造と耐剥離性に及ぼす Nb 添加の影響, 軽金属学会関西支部若手研究者・院生による研究発表会ポスターセッション, 大阪府立大学 I-site なんば, 12/21/2016.
30. 三浦永理: 高温酸化とゾルゲル法を併用した Ti 被覆 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合層状被膜の作製, 粉体グリーンプロセス研究会, 姫路じばさんビル, 12/26/2016.

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 白色構造体及びその製造方法
 発明者: 三浦永理, 内田恭兵, 大津直史
 権利者: 兵庫県立大学, 北見工業大学
 種類: 特許
 番号: 2017-244190
 出願年: 2017
 国内外の別: 国内

名称: 高温酸化 TiO_2 の自己組織化層状組織を利用した複合層状構造体
 発明者: 三浦永理, 菊池丈幸
 権利者: 兵庫県立大学
 種類: 特許
 番号: 2017-19729
 出願年: 2017
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/emiura/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 山崎徹
 ローマ字氏名: Tohru Yamasaki
 所属研究機関名: 兵庫県立大学
 部局名: 工学研究科
 職名: 教授
 研究者番号(8桁): 30137252

(2)研究協力者

都尾元宣(朝日大学歯学部教授) Motonobu Miyao
 菊池丈幸(兵庫県立大学工学研究科准教授) Takeyuki Kikuchi
 大津直史(北見工業大学工学研究科教授) Naofumi Ohtsu
 渡辺義見(名古屋工業大学工学研究科教授) Yoshimi Watanabe
 新家光雄(東北大学名誉教授, 名城大学, 大阪大学) Mitsuo Niinomi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。