

# XPS による TiNbSn 合金表面酸化物の解析

○大村 和世<sup>a)</sup>、正橋 直哉<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> 東北大学 金属材料研究所、<sup>b)</sup> 東北大学 名誉教授

## 1. はじめに

高齢化・長寿化に伴い、健康的な生活水準を維持するために、安全で安心な生活を営むに資する生体材料のニーズが高まってきている。X線光電子分光分析(XPS)において、純Ti(CP Ti)、Ti6Al4V合金、CoCrMo合金などの医療用材料の分析依頼は非常に多いが、昨今、花田・正橋らが開発し、2021年6月に厚生労働省の薬事承認を得て実用化に成功したTiNbSn合金<sup>[1]</sup>の分析依頼が増加している。この合金は加工性、低い細胞毒性、高強度、生体骨に近いヤング率など、人工股関節として優れた特性を持っている。さらに、その表面に骨伝導性<sup>[2]</sup>・抗菌性<sup>[3]</sup>・耐摩耗性<sup>[4]</sup>等を付与するために陽極酸化により酸化処理を施す研究が展開されている。陽極酸化時の成膜温度範囲において、Ti、Nb、Snの酸化物標準生成自由エネルギーは、Ti>Nb>Snであり、酸化物としてTiO<sub>2</sub>が熱力学的に安定に存在することが予想されるが、実際には最表面からNbとSnが検出されており、基板界面との反応と溶液側界面における反応のカイネティクスや構造は未解明な部分が多い。本報告では、XPSにより、TiNbSn合金の最表面酸化層の組成を明らかにすべく検討を行ったので、報告する。

## 2. 実験

プラズマ溶解法で溶製したTiNbSn合金(Ti-22.0 at% Nb-2.1 at% Sn)を、1423 K\_24h / 1223 K\_2 hで、真空中にて熱処理後に、スウェーピング加工、溝ロール圧延を施して厚さ1 mmの板材を作製した。板材から25 × 25 mmの試料を切り出し、#1500までエメリー紙で表面を研磨した後、1 μmおよび0.3 μmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を使用してバフ研磨を行い、エタノール中で超音波洗浄を施した。このTiNbSn合金(自然酸化膜)と陽極酸化を施したTiNbSn(陽極酸化膜)を試料とした。陽極酸化では、0.4 mm φ TiNbSn合金ワイヤーをスポット溶接して、これをアノード電極とした。作用極に試料、対極に白金100メッシュ電極、参照極にAg/AgCl電極を用い、チラーで冷却しながら50 mM 酒石酸ナトリウム+0.7 M 過酸化水素電解浴中にて1、5分間の陽極酸化を施した。直流電源を用いて設定電圧(最大500 V)に達するまでは50 mA/cm<sup>2</sup>の定電流制御を優先させ、設定電圧に到達後は定電圧制御に切り替わるように制御した。成膜後は試料を純水で洗浄して室温で乾燥させた。

スペクトルの取得には、XPS(島津 Kratos: AXIS-ultra DLD)を用いた。X線は単色化AlKα線(1486.6 eV)を用い、出力は15 kV-10 mA、分析面積は110 μm径とした。サーベイススペクトル(Pass Energy: 160 eV)および検出元素のナロースペクトル(Pass Energy: 20 eV)を取得した。いずれの測定も帯電中和機構でチャージアップを補正した。スペクトル解析には、Casa XPSソフトウェア(ver. 2.3.25)を用いた。Shirley法でバックグラウンドを除去し、装置付属の相対感度係数を用いて半定量計算を行った。エネルギー軸の補正は、吸着炭素C1s(C-C,C-H)=284.8 eVにて行った。深さ方向の元素分布を調査するため、試料を傾斜させて角度分解スペクトルを取得した。光電子放出角(θ:試料法線と検出器がなす角)は0、15、30、45、60、75°とした。

## 3. 結果と考察

Fig.1にTiNbSn合金自然酸化膜のXPSナロースペクトル(a:Ti2p, b:Nb3d, c:Sn3d)を示す。最表面である光電子放出角75°ではTiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>といった高価数の酸化物由来のピークのみが検出されたが、放出角が小さくなるにつれ、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiOやNbO<sub>2</sub>などの低価数酸化物および金属由来のピークが増加した。これらを波形分離して、各元素の化学状態分率を算出した結果、検出された金属状態(酸化物ではない状態)の割合は、

Sn>Nb>Tiであった。合金元素の酸化物標準生成自由エネルギーはTi>Nb>Snであり、この三元素の中ではTiは最も酸化物を形成しやすくSnは酸化物を形成しにくいことがわかる。酸化皮膜との界面近傍の母材合金はTi濃度が低下していた。これは酸化反応に基板からTiが優先的に供給されたためと考えられる。また、TiとNbの酸化物は表面側ほど高価数の酸化物が増加しており、Snの酸化物は4価のみ検出された。これに対し、Fig.2に示すTiNbSn合金の1min陽極酸化膜では、すべての光電子放出角においてTiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>に帰属されるピークのみが検出され、陽極酸化処理により、XPS検出深さ以上の厚さの酸化膜が生成していた。これは5min陽極酸化膜でも同様の結果であった。

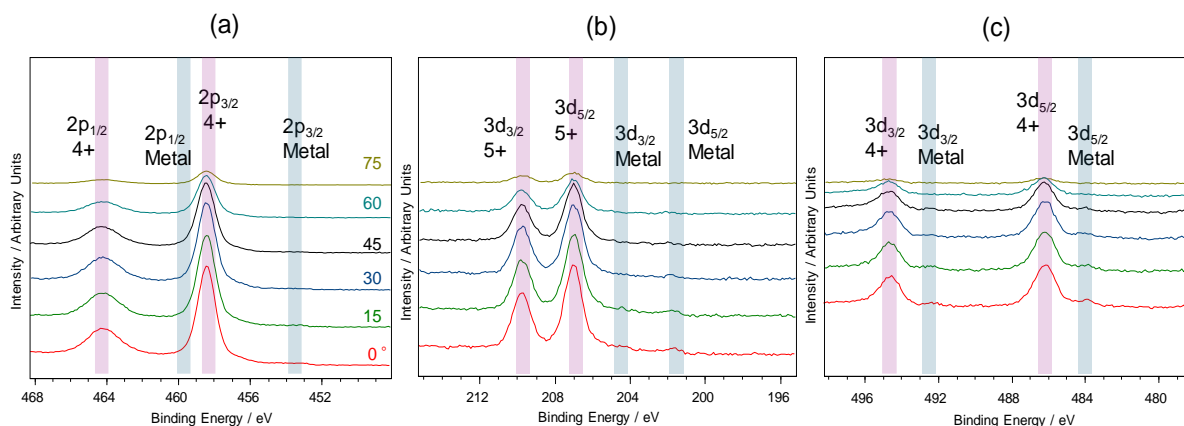


Fig.1 TiNbSn合金基板上自然酸化膜のXPSナローズペクトル：

(a)Ti2p、(b)Nb3d、(c)Sn3d

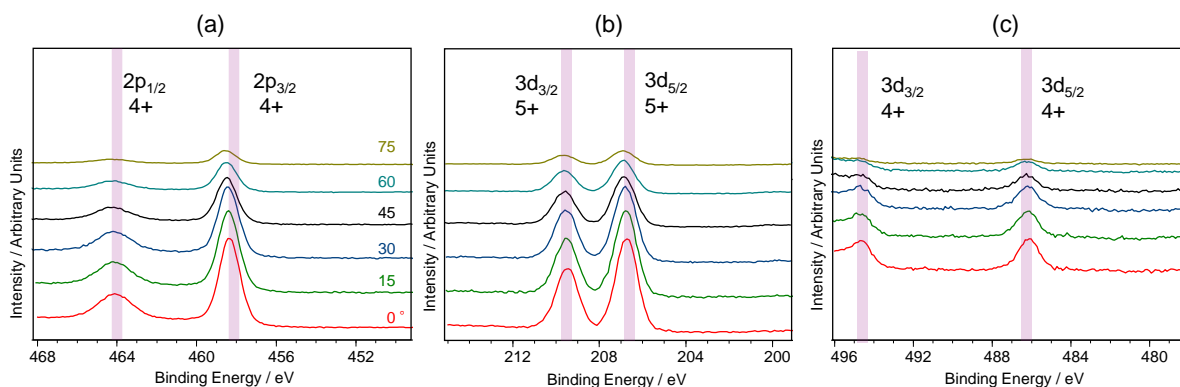


Fig.2 TiNbSn合金基板上1min陽極酸化膜のXPSナローズペクトル：

(a)Ti2p、(b)Nb3d、(c)Sn3d

Fig.3にTiNbSn合金自然酸化膜、1minおよび5min陽極酸化膜のTi、Nb、Snの金属状態を除外した酸化物物総量の100分率を示す。自然酸化膜では、Ti酸化物が80%超を占めるとともに、Sn酸化物が合金組成よりも多く検出された。これに対し陽極酸化膜ではTiの割合が少なく、Nbが多いことがわかる。陽極酸化時間が長くなるとSnの割合が減少し、母材合金組成であるNb-22 at.%、Sn-2.1 at.%に近づいており、陽極酸化でNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の生成が増加したことがわかった。

大気中での自然酸化では、最表面に生成した酸化物は結晶性が低いアモルファスに近い状態と推測される。本実験の場合、反応時間は十分にあり、表面での金属イオンの酸化反応が律速であるが、熱などのエネルギーが供給されていない状態であるため、反応性に乏しく結晶質の酸化物の形成には至っていない。さらに Nb は  $\beta$  安定化元素であり Ti との結合性は強固であると考えられる。一方で Sn は Ti に対して中性元素で低融点であることから、Nb よりも拡散しやすいと考えられる。このために自然酸化膜では最も反応性が高い Ti の酸化が優先的に起こり、母材合金組成と比較して Sn 酸化物が Nb 酸化物よりも高い割合で生成したと推測される。

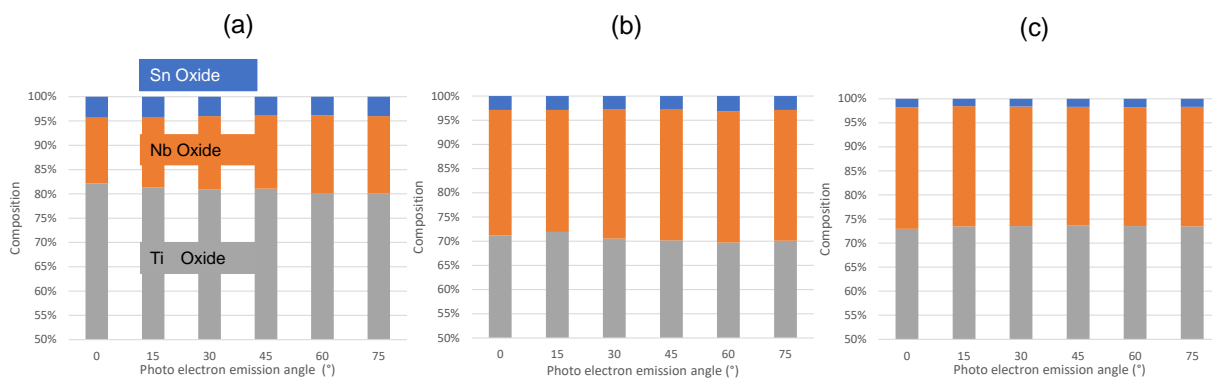


Fig.3 TiNbSn 合金基板上的酸化物分率：(a)自然酸化膜、(b)1 min 陽極酸化膜、(c)5 min 陽極酸化膜

TiNbSn 合金の陽極酸化では、酸化膜の絶縁破壊により火花放電が発生する<sup>[4]</sup>。火花放電に伴う温度上昇によりイオン移動が促進され、電極表面は過酸化水素を含有した電解浴のため過剰な酸素が供給されている状態である。TiNbSn 合金の陽極酸化で生成する酸化物は、4 価の  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  と 5 価の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  であり、酸素供給過多の状態では、多くの酸素イオンを効率的に消費できる  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  が十分に生成されたため、陽極酸化膜で Nb 酸化物の生成が促進されたと考えられる。1 min から 5 min で  $\text{SnO}_2$  の割合が減少したのは、もともと  $\text{SnO}_2$  が多い自然酸化膜が生成している材料を陽極酸化したためで、本来の組成に近づいたものと推察される。

#### 4. 結論

TiNbSn 自然酸化膜では酸化物の標準生成自由エネルギーが大きい Ti の酸化物の分率が高く、Sn が Nb よりも優先して酸化されることが分かった。TiNbSn 合金の陽極酸化膜では、陽極酸化中に過剰な酸素が基板に供給されるため、価数が 5 価で酸化物形成の酸素消費効率が高い Nb の酸化が促進されることが分かった。

#### 謝辞

本報告の内容は、令和 5 年度金属材料研究所テクニカルセンター技術開発助成の支援を受けて行った。

#### 参考文献

- [1] S. Hanada, N. Masahashi, T.K. Jung, S. Semboshi., *Mater. Sci. Eng. A*, 802 (2021) 140645.
- [2] N. Masahashi, Y. Mori, H. Tanaka, A. Kogure, H. Inoue, K. Ohmura, Y. Kodama, M. Nishijima, E. Itoi, S. Hanada, *Mater. Sci. Eng. C* 98 (2019) 753-763.
- [3] H. Kurishima, Y. Mori, K. Ishii, T. Mokudai, S. Fujimori, E. Ishii, E. Itoi, S. Hanada, N. Masahashi, T. Aizawa, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 10 (2022) 883335.
- [4] M. Kubota, N. Masahashi, H. Inoue, Y. Michiyama, K. Ohmura, S. Hanada, *Surf. Coat. Technol.* 462 (2023) 129492.