

# 雰囲気型熱処理による高密着性二酸化チタン皮膜の 形成技術の確立 <sub>吉田</sub>昌史 (大同大学)

# Formation of Titanium Dioxide with High Adhesion by Atmosphere Heat Treatment Masashi Yoshida (Daido University)

## Abstract :

This paper presents novel method for production of anatase titanium dioxide films with high adhesion. Pure titanium and TiN coated pure titanium samples were heated at 400 to 650 °C for 5 to 20 h under atmosphere. The only rutile dioxide films were formed in the sample surface, and the anatase dioxide films was not obtained in this method. An attempt was made to form the anatase titanium films on pure titanium surfaces by a powder packing method using anatase dioxide titanium powders. The anatase titanium dioxide films can be obtained in this method. There was no significant peeling of the formed films from the sample appearances.

## 1. はじめに

アナターゼ型酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を金属表面に被覆することで,光触媒効果に起因する有害化学 物質の分解、抗菌性などの特性を付与することができる。このため、光触媒は環境浄化材料として 注目されている。TiO<sub>2</sub>膜のTi基材上への固定化法はゾル・ゲル法が中心であるが、複雑形状の部材 に対しては均質な膜を作製することが困難であることや膜の耐剥離性が乏しいという問題がある。 図1は石原産業株式会社製の光触媒TiO<sub>2</sub>チタニアゾルを用いてディップコーティング法を施した後 のTiの外観であり、比較として未処理のものも示している。未処理のTiと比較すると、ディップ コーティングしたものは表面が荒れており、浸漬回数を増やすことにより、表面は平滑化している ように見える。図2はディップコーティングしたTiに対してX線回折を行った結果であり、26°付近 と48°付近の2箇所で、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>を確認することができた。このことから、Ti表面には アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>が被覆されていることは明らかである。ディップコーティング法は浸漬のみ の簡便な方法だが、図3に示すように、試験片に触れる程度の軽い衝撃で、皮膜は剥離してしまっ ている。5回および10回浸漬したものどちらも同程度の衝撃で剥離が起こっており、ディップコー ティング法で形成した皮膜は極めて密着性が低いといえる。



10 回浸漬

図1 ディップコーティング前後のTi表面の外観



図2 ディップコーティングしたTi試料のX線回折結果



図3 ディップコーティング後のTiに対し軽い衝撃を付与

光触媒の利用拡大にはTiO<sub>2</sub>の高活性化は勿論のこと、Ti表面に強固に結合したTiO<sub>2</sub>膜の形成プロセスを確立する必要がある。これには、膜厚や皮膜とTi基材との界面構造、結晶品質や結晶粒子サイズなどの表面構造を緻密に制御することが重要である。TiO<sub>2</sub>膜形成や高活性化プロセスの研究報告は多くあるが<sup>1-4</sup>、雰囲気熱処理で膜厚や表面・界面構造を緻密に制御し、耐剥離性向上を図ることや高活性化膜を形成する研究はほとんど見当たらない。そこで本研究では、Ti基材上へのTiO<sub>2</sub>膜の形成に対して、産業界で既に多くの実績があり、複雑形状の部品の大量処理が可能である雰囲気熱処理(拡散熱処理)を適用し、高活性・高密着性を有する膜の形成プロセスについて検討した。

## 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置

本研究では、マッフル炉(株式会社いすゞ製作所社製)と管状炉(フルテック株式会社)の熱処理炉 を用いた。マッフル炉、管状炉ともにk熱電対を用いて、加熱ヒーターの近傍の温度を測定した。 マッフル炉は大気加熱のみで使用し、管状炉は雰囲気を制御しながら加熱するために使用した。管 状炉の構成を図4に示す。装置はヒーター、石英管、温度計、真空計、真空ポンプで構成されてい る。管状チューブには片封じの石英管(φ43-L60)を用いた。ポンプにはロータリー型真空ポンプ を用い、数Pa程度まで減圧が可能である。



#### 2.2 試料

株式会社ニラコ社製(TI-453514)の純Tiおよび2種の純チタンにTiNコーティングをしたものを使 用した。試料形状は、純Tiでは30 mm×10 mm×1 mmとし、TiNコーティングしたものは10 mm× 10 mm×1 mmとした。熱処理前にはアセトンにより洗浄を施した。TiNコーティングは株式会社ス タンダードテストピースに依頼し、作製してもらった。TiNのコーティングにはPVD法を用い、成 膜温度は約500 °C、TiNの膜厚は約3  $\mu$ m、硬度は2000~3000 HVであった。

アナターゼ型酸化チタンの生成を促進するため、TiO<sub>2</sub>粉末内に試料を埋没させた状態で加熱する実験も行った。TiO<sub>2</sub>粉末は石原産業株式会社製のものを用い、平均粒径は約4µmであった。

#### 2.3 実験条件

マッフル炉および管状炉を用いてTiO₂皮膜の生成を試みた。処理時間5~20 h、処理温度400~ 650℃、TiO₂粉末が0~20gの条件で熱処理を行い、TiO₂皮膜の生成条件について調査した。熱処 理後の試料については、金属顕微鏡による断面組織観察、走査型電子顕微鏡による表面観察、X線 回折による構成相の同定、エネルギー分散型X線分光分析による試験片の表面および断面の成分分 析を行った。なお、X線回折の測定条件は、X線管球:Cu kα、電圧40 kV、電流20 mA、走査速 度2°/minとした。

#### 3. 実験結果

### 3.1 純Tiの大気加熱

図5に大気中で400℃~600℃、20 h加熱した試料に対してX線回折を行った結果を示す。処理前 および400℃ではTiのピークしか確認できないが、500℃以上からルチル型のTiO₂の生成が確認さ れた。しかしながら、アナターゼ型のTiO₂を確認することはできなかった。このことから、純Ti の大気加熱のみではアナターゼ型TiO₂を生成することは困難であると考えられる。



#### 3.2 TiNコーティングした純Tiの大気加熱

TiNの酸化により光触媒活性の高いアナターゼ型TiO₂結晶微粒子を生成できることが報告されて いる<sup>5)</sup>。そこで本研究でも純Tiの表面にTiNを生成させた試料を大気加熱し、アナターゼ型TiO₂皮 膜が形成できるかどうか調査した。加熱条件は処理温度450℃~650℃とし、20 hの大気加熱を 行った。図6にX線回折の結果を示す。図6のX線回折では、550℃以上でルチル型のTiO₂の生成が 確認されたが、純Tiの大気加熱のときと同様にアナターゼ型のTiO₂の形成は認められなかった。

#### 3.3 TiNコーティングした純Tiの大気加熱処理後の表面観察および分析結果

走査型電子顕微鏡による表面観察およびエネルギー分散型X線装置を用いて表面の成分分析をお こなった。表1に試料表面の成分分析結果をそれぞれ示す。TiNコーティングした純Tiを処理温度 450℃、処理時間20hの条件で加熱した試料に対して成分分析を行ったところ、酸素が検出された。 図6のX線回折ではTiO₂の明確なピークは認められなかったが、450℃の処理温度でも試料の最表 面は酸化されていると考えられる。図7は処理後の試料表面を観察した結果である。未処理の純Ti



図6 大気加熱後の純TiのX線回折結果

表1 処理後の表面の成分

	Ti(%)	N (%)	0 (%)
処理前	68.44	31.56	-
450°C 20h	49. 22	11. 39	39.99





純 Ti 650℃ 20 h



イ 図7 走査型電子顕微鏡による表面観察結果

の表面は平滑であるが、処理後の純TiあるいはTiNコーティングした純Tiでは処理前よりも凹凸が 確認できる。加熱した純Tiでは明瞭な結晶が確認でき、正方晶であることからルチル型のTiO2で あると推察される。TiNコーティングした純Tiの表面には、微細結晶が生成されていることがわか る。この結晶は微細であるためX線回折では検出できなかったものと考えられる。一方、成分分析 の結果では酸素が検出されたことから、何らかの酸化物が生成されていると考えられる。錦織ら<sup>5)</sup> はTiNを450℃で大気加熱し、結晶サイズが数nm程度のアナターゼ型TiO2を得ている。本研究にお いても、数nm程度の微細結晶が最表面で観察できたことから、アナターゼ型TiO2が生成されてい る可能性がある。成分分析で酸素の成分が検出できたものの、X線回折でその存在が確認できな かったことから、現時点では断定することはできない。今後、微小角入射X線回折法を用いて分析 し、その生成物を明らかにする必要があると思われる。

#### 3.4 粉末パックを用いた酸化処理

アナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末を20gをアルミナ坩堝内に入れ、TiNコーティングした純Ti試料をTiO<sub>2</sub>粉 末内に投入した。試料を投入したアルミナ坩堝をマッフル炉と管状炉に設置し、650℃、10h加熱 した。マッフル炉は大気中で加熱し、管状炉は10Pa以下の減圧雰囲気中で加熱した。図8は処理し た後のX線回折結果である。減圧雰囲気下で処理した試料にはアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の形成は認められ ず、ルチル型のTiO<sub>2</sub>のみ生成された。一方、大気加熱中ではルチル型は勿論のこと、アナターゼ 型TiO<sub>2</sub>も確認できた。図9には坩堝内に入れマッフル炉と管状炉で処理した後のアナターゼ型TiO<sub>2</sub> 粉末の外観を示している。大気加熱した粉末は処理前と大きな変化がないのに対して、真空加熱し た粉末は色が黒に変化していた。TiO<sub>2</sub>に酸素欠損サイトが存在すると、通常の白色酸化チタンと 異なり、黒色を呈することが報告されている<sup>6)</sup>。本実験でも粉末が白色から黒色に変化していたこ とから、粉末には酸素欠損サイトが存在している可能性がある。すなわち、粉末が酸素供給源とし て働いていたことを示唆した結果であるといえる。これらの結果から、真空加熱では、粉末から多 くの酸素が試験片に供給されたが酸化が十分ではなかったことがわかる。それに対して、大気加熱 ではアナターゼ型が生成されているが、酸素の供給源は大気とTiO<sub>2</sub>粉末からであることが考えら れる。



図8 TiO2粉末内で加熱処理したときのX線回折結果



未処理

大気中 650 ℃ 10 h 減圧中 650 ℃ 10 h 図9 アナターゼ型TiO<sub>2</sub>粉末の加熱前後の外観

#### 3.5 処理後の断面観察

粉末パック法によりアナターゼ型TiO₂の皮膜が生成された試料の断面を観察した。試料はTiN コーティングした純Tiを用い、大気中で650℃、10 h加熱したものを用いた。この結果を図9に示 す。試料外観からは皮膜の大きなはく離などは見られなかったが、断面観察結果からは部分的に剥 離している箇所が複数あった。また、図10に示すように平滑な皮膜が形成され皮膜内に亀裂・はく 離などが存在しない箇所も確認できた。今後、熱処理条件を最適化することで皮膜の密着性をさら に改善していく必要がある。



図10 加熱処理後の断面観察結果

## 4. まとめ

本研究では、Ti基材上への高い密着性を持つアナターゼ型TiO₂膜の形成を目的とし、雰囲気熱 処理(拡散熱処理)で皮膜形成を目指した。得られた結果を以下に示す。

- 純TiとTiNコーティングした純Tiを加熱した.この結果、ルチル型のTiO2が生成されるのみで、アナターゼ型TiO2は生成されなかった。走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光分析を用いて処理後の表面を詳細に調査した結果、試料の最表面にアナターゼ型のTiO2の微細結晶が生成されていた可能性がある。今後より詳細に表面を調査する必要がある。
- 2. 粉末パック法による熱処理で、アナターゼ型TiO2の皮膜の生成に成功した。これは、TiO2 粉末からの酸素供給により、アナターゼ型TiO2が生成されたものと考えられる。減圧雰囲 気ではアナターゼ型TiO2は生成されなかった。大気からの酸素供給とTiO2粉末からの酸素

供給との複合することでアナターゼ型TiO2皮膜が生成できることがわかった。

 試料外観からは皮膜の大きなはく離などは見られなかったが、断面観察結果からは部分的に 剥離している箇所が複数あった。今後、熱処理条件を最適化することで皮膜の密着性をさら に改善していく必要がある。

## 参考文献

- 1) 大脇健史,森川健志,青木恒勇,旭良司,多賀康訓,磯村典武:窒素ドープ型酸化チタン可視 光応答光触媒の解析,表面科学,第24巻,1号 (2003) pp. 25-30.
- 2) T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga : Band-Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Nitrogen Doping, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40 (2001) pp. L561-L563.
- 3)伊藤誉,早田圭吾,杉本隆史:アナターゼ型TiO₂被覆によるチタン合金の表面改質,日本金属 学会誌,第70巻,11号 (2006) 936-939.
- 4) 西川治光:ヒドロキシアパタイトと酸化チタンの環境浄化機能-活性ラジカルの生成-,先進 セラミックスセンター年報,第3巻 (2014) pp. 17-22.
- 5) 錦織広昌,武井雅斗,沖恭一,鷹野昇太,田中伸明,藤井恒男:チタン板表面に作製した酸化 膜の光触媒活性,信州大学環境科学年報,第35巻,(2013) pp. 8-12.
- 6) 才田隆広:化学還元法を用いた還元性酸化チタンの合成,豊田研究報告,第69巻 (2016) pp. 143-144.