

© 1991 ISIJ

論 文

チタンの陽極酸化に及ぼす表面状態の影響

北山 司郎*・志田 善明*²・村山順一郎*³

Effect of Surface Condition on the Anodizing Behavior of Titanium

Shiroh KITAYAMA, Yoshiaki SHIDA and Jun'ichiro MURAYAMA

Synopsis :

The influence of surface condition on the anodization coloring behavior of titanium has been studied. It was found that uniform coloring was observed on polished surfaces while multiple coloring was observed on pickled surfaces. From the relationship obtained between crystal orientation of base metal and anodized film thickness, it was concluded that the film growth was faster on prism surfaces and was slower on basal surfaces. It was also confirmed by in-depth analysis of anodized surface on Ti alloy that the film was of inward growth type.

Key words : titanium; nonferrous metal; anodization; surface condition; diffusion; oxidation; surface analysis.

1. 緒 言

陽極酸化は、しばしばバルブ金属と呼ばれる Al, Zr, Ti, Nb, Ta, Hf などに適用され、これらの陽極酸化皮膜はカソード電流は流すがアノード電流は通さない半導体的な性質がある。陽極酸化で形成される皮膜厚さが約 300 nm 以下の場合、膜表面で反射した光と膜-母材界面で反射した光との干渉作用で種々の発色を呈する。この酸化皮膜厚さ(色)は、電圧の制御で比較的容易に変化させることができる。チタンの発色に用いることができる電解質は多種多様であるが、塩化物やふっ化物等のハロゲンイオンを含む溶液では皮膜破壊を生じやすくなるため利用できない¹⁾とされている。

陽極酸化処理は発色を利用して装飾品、工芸品に使われてきたが、最近では建築用内外装板、モニュメント等に用いられている^{2)~4)}。また、耐摩耗性塗料密着性向上の下地処理⁵⁾や水素吸収防止手段^{6)~8)}としても用いら

れている。

チタンの陽極酸化皮膜の厚さ及び組成を検討した例⁹⁾¹⁰⁾や、最近では厚膜化を検討した例も報告されている¹¹⁾が、表面状態の影響を報告した例は少ない。そこで、本報告では下地処理として研磨及びエッチングを採り上げ、(1)皮膜厚さに及ぼす陽極酸化電圧及び下地処理の影響、(2)陽極酸化挙動(陽極酸化効率、結晶方位依存性、皮膜の成長挙動)について報告する。

2. 実 験 方 法

2・1 供試材

供試材は3種類の純チタン及び1種類のチタン合金を用い、試験片形状はすべて板状である。供試材の化学成分を Table 1 に示す。

供試材 No. 1 は冷延焼鈍板(厚さ 0.7 mm)で陽極酸化発色に及ぼす前処理条件の影響の検討、陽極酸化効率の検討に、供試材 No. 2 (真空溶解鑄塊より切り出した

Table 1. Chemical compositions (mass%).

TP. No.	Specimen	C	H	O	N	Fe	Al	Mo	V	Ti
1	Cold rolled	0.008	0.0030	0.108	0.0064	0.053	—	—	—	Bal.
2	As cast	0.003	0.0005	0.062	0.0077	0.070	—	—	—	Bal.
3	As hot rolled	0.005	0.0011	0.310	0.0060	0.210	—	—	—	Bal.
4	As cast	0.007	0.0005	0.110	0.0070	0.060	7.80	1.10	1.08	Bal.

昭和 61 年 10 月日本金属学会にて発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)未来技術研究所 Ph. D. (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

*³ 住金テクノリサーチ(株)表面解析チーム 工博 (Surface Analysis Section, Sumikin Techno Research Ltd.)

Table 2. Anodizing condition.

Electrolyte	10 vol% H ₃ PO ₄ + 10 g/l Dextrin in distilled water
Voltage	15~95 V
Counter electrode	CP titanium sheet or SUS304 stainless steel sheet
Anodizing time	30~180 s
Temperature	RT

Table 3. Surface-finish conditions before anodizing.

TP. No.	Surface-condition	
1	① Wet paper polished	② Paper polished and pickled
2	① Mirror polished	② Mirror polished and pickled
3	① Mirror polished	② Mirror polished and pickled
4	① Mirror polished	② Mirror polished and pickled

鋳片, 厚さ 5 mm) は陽極酸化皮膜厚さに及ぼす電解電圧及びエッチングの影響と, 皮膜厚さと結晶面との関係の調査に, No. 3 (熱延板, 厚さ 5 mm) は陽極酸化に及ぼす結晶配向の影響の検討に, No. 4 (真空溶解鋳塊より切り出した鋳片, 厚さ 5 mm) は皮膜成長方向の検討に用いた。

2.2 陽極酸化条件

電解溶液はりん酸浴を用い, 直流定電圧発生装置 (発生電圧 0~125 V, 最大電流 1.25 A) で陽極酸化を行った。単なるりん酸溶液では約 90 V で皮膜破壊を生じるので, 皮膜破壊電圧を上げるためデキストリンを添加した 10 vol% りん酸 + 10 g/l デキストリン浴を用いた。陽極酸化中の対極には通常純チタン板 (板厚×幅×長さ: 0.7×100×200(mm)) を用い, 陽極酸化中の皮膜形成効率を調べる場合のみ SUS304 ステンレス板 (0.7×100×200(mm)) を用いた。陽極酸化条件を Table 2 に, 陽極酸化前のチタン表面状態を Table 3 に示す。エッチングは硝ふっ酸水溶液 (3 vol% HF + 15 vol% HNO₃ + 82 vol% H₂O : 室温) を用いた。

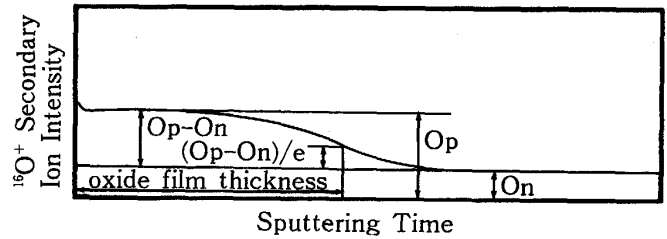
2.3 調査方法

(1) 発色状況の判定

発色状況は目視観察で, ミクロ組織観察は光学顕微鏡で行った。

(2) 陽極酸化皮膜厚さと皮膜成分の測定

陽極酸化で形成される皮膜厚さは極めて薄いため, Applied Research Laboratories 社製 IMMA を用いスパッタリング時間から換算し算出した。IMMA による皮膜厚さは, 経験上皮膜を表面から厚み方向にスパッタリングした際の酸素イオン強度の最大値 (O_p) と定常値 (O_n) との差を自然対数の常数 (e) で割った値 ($(O_p - O_n)/e$) の酸素イオン強度となる表面からの距離 (この場合はスパッタリングタイム) とした (Fig. 1



O_p : Peak intensity of oxygen O_n : Base intensity of oxygen

Fig. 1. Definition of oxide film thickness by IMMA.

参照)。あらかじめ鏡面研磨後陽極酸化したチタンのスパッタリング深さを Rank Taylor Hobson 社製タリステップ (触針式段差測定器) で測定し, スパッタリング速度を求め校正データとし, エッチング材の皮膜厚さは IMMA 測定データから決定した。

チタン合金の陽極酸化皮膜の成分分析は, 日立製 H-3 型 SIMS を用いて行った。

(3) 結晶配向

鋳塊の粗大結晶粒の結晶面の決定は, X 線背面ラウエ法で行った。測定は理学電機製 D-3F 型 X 線回折装置を用い, タングステンターゲット, 35 V, 15 mA の条件で, 異なる発色面を内径 0.5 mm のコリメーターを用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 発色に及ぼす下地処理の影響

チタンを直流定電圧の条件で陽極酸化すると, 急激に電流が立ち上がった後, 電圧が設定電圧になると共に電流は減少し, チタン表面が着色し陽極酸化皮膜が形成さ

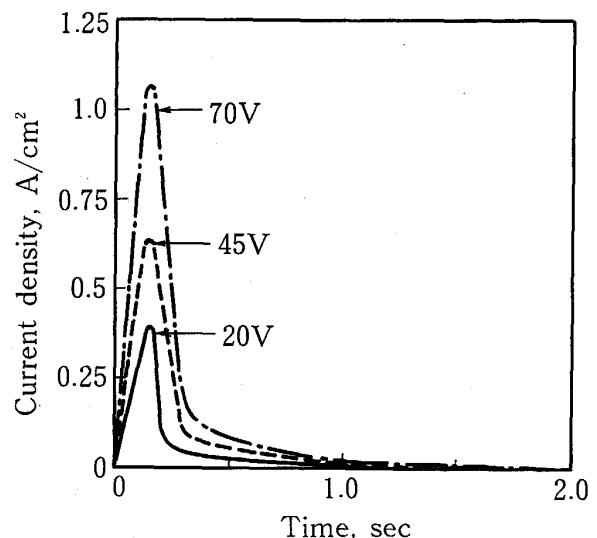


Fig. 2. Initial anodic current change during anodizing (TP. No. 1: paper polished).

れるのが観察されアノードピーク電流密度は、電圧には比例した (Fig. 2). 試料 No. 1 の陽極酸化電圧による発色の変化を Photo. 1 に示す. 電流が減少し 10^{-4}A/cm^2 オーダーの微小電流になってからは着色の変化は認められなかった.

次に硝ふっ酸エッチング後陽極酸化を行うと、発色研磨材の様子とは異なっていた. エッチング後陽極酸化した試料外観を Photo. 1 に合わせて示す. 光学顕微鏡を用いてミクロ組織観察を行うと、研磨面に陽極酸化した組織は2色以上の発色をしており、色の境界は結晶粒界に沿って認められた (Photo. 2). マクロ的に見た場合、研磨材の発色と異なって見えたのは、ミクロ的に見える色が混合してその中間色に見えるためと判明した.

研磨材の発色が均一であること、エッチング材の発色が不均一となることの理由は次のように考えられる.

研磨ままの面は、比較的均一な加工層で覆われている. そのため陽極酸化発色は均一となる. 一方多結晶であるチタンをエッチングすると、異なる結晶面が表面に現れる. その際、陽極酸化皮膜の成長が容易な面では皮膜が厚くなり、反対に皮膜の成長が容易でない面では皮膜厚さが薄くなる. そのためエッチング面では多色となる.

3.2 陽極酸化皮膜厚さに及ぼす下地処理の影響

3.1 で述べた結晶粒ごとの発色の違いを調べるため、粗大結晶粒の鋳片 (試料 No. 2) を用いて、同様の陽極酸化条件で発色を試みたところ、冷延板を用いたと同様に鏡面研磨材では均一発色が、鏡面研磨後エッチング材は同一試料の表面で多色の発色が認められた (Photo. 3). IMMA による陽極酸化皮膜厚さの測定結果を電圧及び表面仕上げの影響として Fig. 3 に示す.

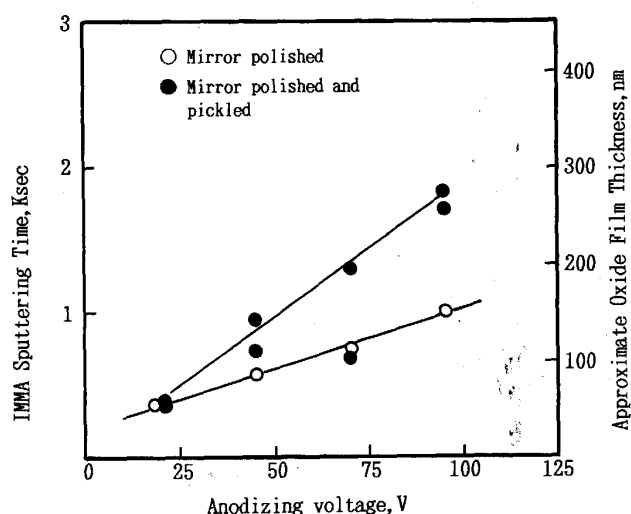


Fig. 3. Effects of anodizing voltage and surface preparations on oxide film thickness (TP. No. 2: mirror polished).

エッチング後陽極酸化した皮膜厚さは当然ながら結晶粒 (色) によって異なり、しかも鏡面研磨後陽極酸化した皮膜厚さに対し同等かそれ以上の厚さであった. エッチング材の最大皮膜厚さと鏡面研磨材の皮膜厚さとの差は、電圧の上昇と共に増大した. 鏡面研磨材の皮膜厚さは電圧と直線関係にあり、エッチング材の最大皮膜厚さも電圧に対し直線関係を示した. 電圧 (V) と皮膜厚さ (d) との関係式は以下に示すように、エッチング材の最大皮膜厚さの電圧依存性は鏡面研磨材の約2倍の値となった.

①鏡面研磨材

$$d = 1.27 V + 30.35$$

②エッチング材 (最大皮膜厚さ)

$$d = 2.93 V - 2.35$$

d : 皮膜厚さ [nm]

V : 電圧 [V]

陽極酸化皮膜厚さの電圧依存性については 2 nm/V^3 の報告例があるが、今回得られた鏡面研磨材の電圧依存性はこの値より小さく、エッチング材の最大皮膜厚さの電圧依存性はこの値より大であった.

陽極酸化で得られる色は、干渉色であることを述べた. このことを利用して、今回 IMMA 測定結果から得られた皮膜厚さの妥当性を検討した. 光の干渉は皮膜を通り皮膜-母材界面で反射した光と皮膜表面で反射した光との位相が一致した場合に、その波長に固有の色となって見える. その関係から式 (1) を満足する1回反射の光との干渉から計算した皮膜厚さと今回の実験結果とを比較した結果を Fig. 4 に示す. Fig. 4 の結果から今回得た

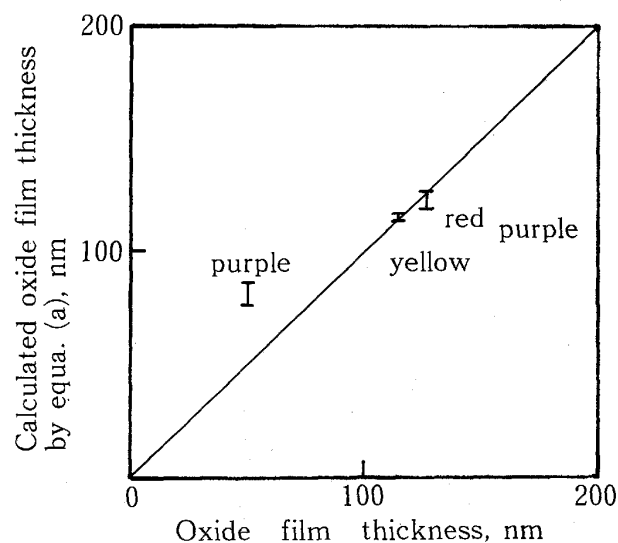
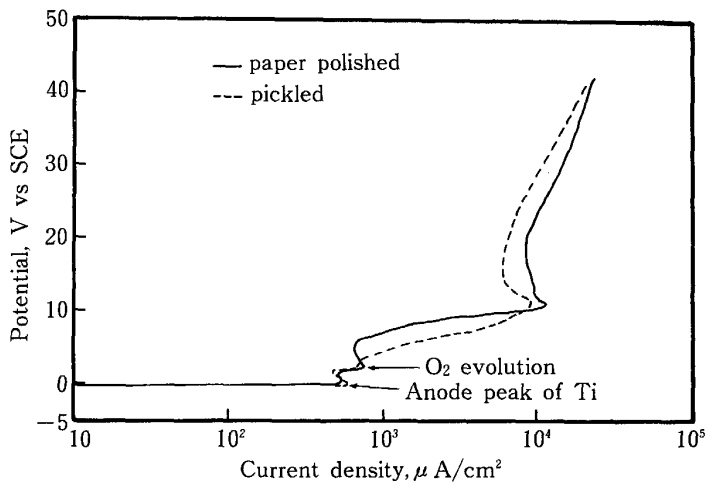


Fig. 4. Corelation between measured oxide film thickness and calculated oxide film thickness by equation (a) (TP. No. 2: mirror polished).



10 vol% H₃PO₄ + 10 g/l dextrin RT Sweep rate : 0.6 V/min
Fig. 5. Polarization curves of titanium in phosphoric acid solution.

皮膜厚さはほぼ妥当な値であると言える。

$$m \times (\lambda \times n) = d \quad \dots\dots\dots (1)$$

λ : 波長 [nm]

n : 屈折率 [= 2.52]

d : 皮膜厚さ [nm]

m : 整数 [1, 2, 3, ……]

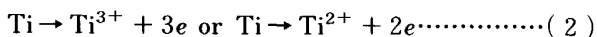
3.3 陽極酸化中の電気化学的測定結果

陽極酸化は溶液の電気分解で発生する酸素と反応して生ずるのであるから、チタンの表面状態によって酸素の発生状態が異なるか否かを調べるため、チタンをりん酸+デキストリン溶液中でアノード分極した。分極測定結果を、Fig. 5 に示す。酸素は理想的には 1.3 V (vs. NHE) から発生し始めるが、アノード分極曲線には二つのピークが認められた。第一のピークはチタンのアノード溶解を示すピークであり、第二のピークが酸素発生を示すピークである。エッチング材とペーパー研磨仕上げ材との酸素発生電位には大きな差は認められなかった。

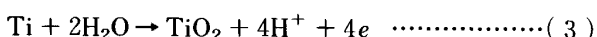
陽極酸化過程で皮膜が形成された後の、電流の経時変化を Fig. 6 に示す。アノード電流ピークは陽極酸化電圧にほぼ比例して増加した (Fig. 2 参照) が、大半の皮膜が形成された後の電流の減衰は、電圧によらずほぼ同様に時間の対数に対し直線的であった。

次に、チタンの陽極酸化中のチタンの皮膜形成効率を調べた。陽極酸化過程の反応は、以下の反応によって進行すると考えられる。

Ti の溶解反応



Ti の酸化皮膜形成反応



酸化皮膜形成反応の効率を見るために、印加電圧と試料の表面状態をパラメーターに陽極酸化中のチタン溶出

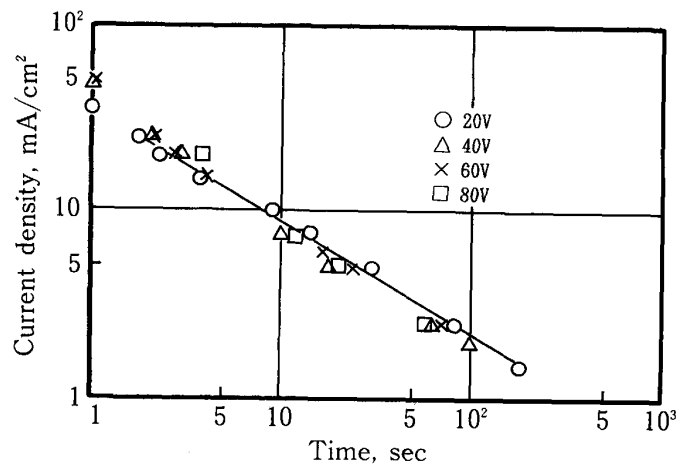


Fig. 6. Anodic current change during anodizing (TP. No. 2 : mirror polished).

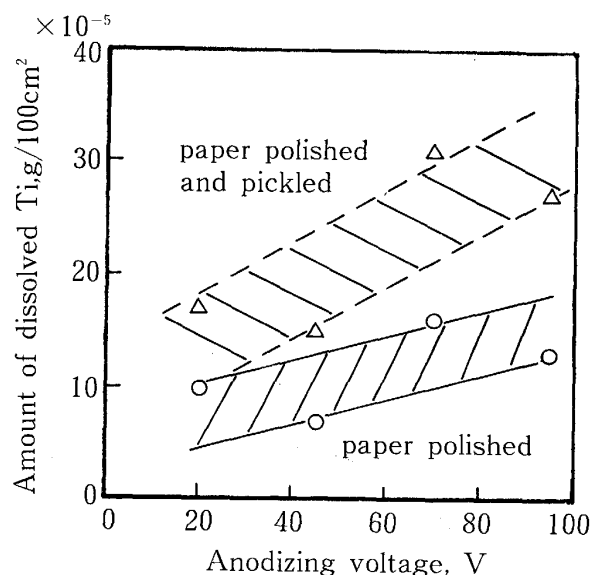


Fig. 7. Amount of dissolved Ti during anodizing.

量を測定した。結果を Fig. 7 に示す。陽極酸化電圧の増加と共に溶出量は増加する傾向となった。

次に Fig. 7 の結果を用いて、チタンの陽極酸化皮膜形成効率を算出した。陽極では(2)及び(3)式の反応が起こる。すなわち理想的に(3)のみが起こるとすると4ファラデーで1モルの陽極酸化皮膜が形成されることになり、陽極酸化中に通電した電気量を測定することで、理想条件での酸化皮膜厚さは(4)式で算出される。チタン薄膜上に形成した陽極酸化皮膜を TEM 観察すると、低電圧ではブロードなリングが認められたが電圧 70 V で生成した皮膜は多結晶を示すリングパターンのみが認められ (Photo. 4 参照)、皮膜と素地との特定の方位関係は認められなかった。70 V で形成された皮膜はアナターゼ型と同定されたので、皮膜の密度はアナターゼの値を用いた。

$$d = (M/\rho) \times (C/4F) \dots\dots\dots (4)$$

d : 皮膜厚さ [cm]

M : TiO_2 1 モル重量 [48 + 16 × 2 = 80 g/mol]

ρ : TiO_2 (アナターゼ型) の密度 [= 3.9 g/cm³]¹²⁾

C : 陽極酸化に要した電気量

F : ファラデー定数 [= 96500 C]

溶出量と陽極酸化後の重量増とを加えた値を試験片表

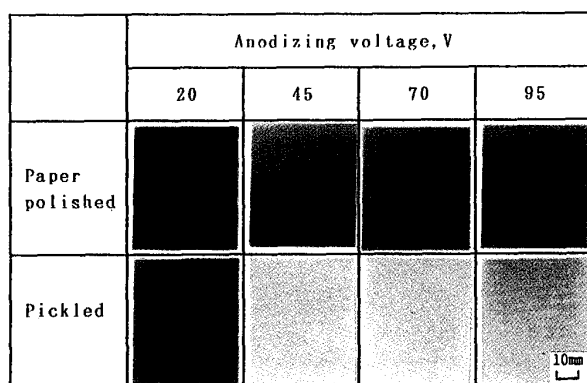


Photo. 1. Coloring behavior of cold rolled Ti sheet (TP. No. 1).

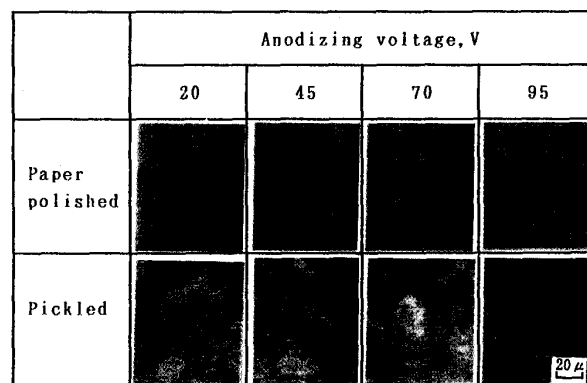


Photo. 2. Color micrographs of anodized cold rolled Ti sheet (TP. No. 1).

面に生成した酸化皮膜中の酸素の重量とし、この酸素重量から得られる皮膜厚さと(4)式に通電電気量を代入して得られる理想皮膜重量との比率を皮膜形成効率として試算した。計算結果を Table 4 に示す。エッチング材の皮膜形成効率は 52~89% と研磨材の形成効率の 32~50% より大であった。

3.4 陽極酸化皮膜厚さ(発色)に及ぼす結晶配向の影響

3.1 及び 3.2 項でエッチング後陽極酸化すると、酸化皮膜の成長が結晶粒によって異なることを明らかにしたが、その原因は結晶配向の影響と推定された。そこで、粗大粒の鋳片を 45~95 V で陽極酸化し、酸化皮膜厚さの厚い面及び薄い面について、X 線背面ラウエ法で結晶面を決定することを試みた。

背面ラウエ解析結果を Fig. 8 に示す。陽極酸化皮膜厚さが薄くなる面は、皮膜厚さの厚い面に比べ底面に近い面であることが判明した。

さらに、熱延板を用い、底面極及び鍾面極が分散している圧延面、及び柱面極が集積している圧延方向及び圧

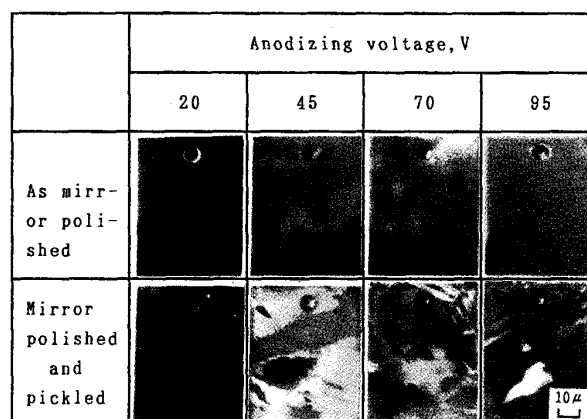


Photo. 3. Appearances of as cast Ti anodizing (TP. No. 2).

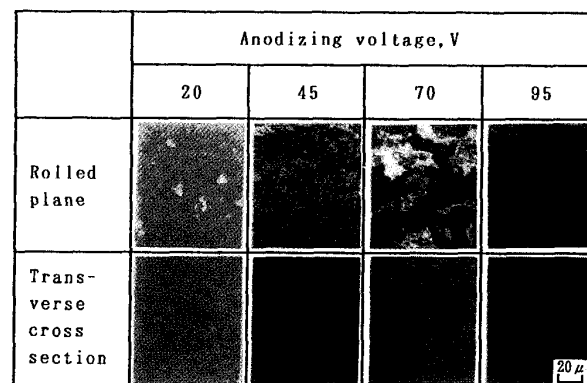


Photo. 5. Color micrographs of as hot rolled Ti plate by anodizing (TP. No. 3).

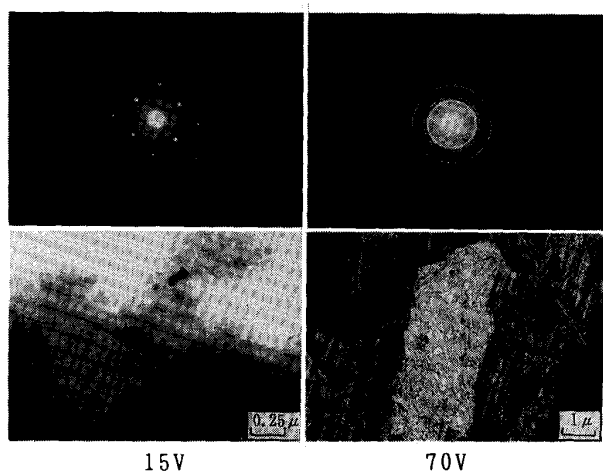


Photo. 4. Electron micrographs and diffraction patterns of anodized Ti oxide film (TP. No. 1).

Table 4. Anodizing efficiency (%) of Ti in phosphoric acid + dextrin solution.

Anodizing voltage [V]	Paper polished	Pickled
20	32	92
45	46	52
70	50	73
95	48	89

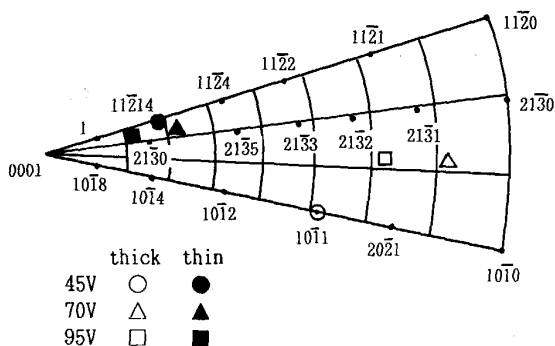


Fig. 8. Effect of crystallographic orientation on anodized Ti oxide film thickness (results of X-ray raue method analysis of TP. No. 2).

延面に直角な断面をそれぞれエッチング後陽極酸化した。熱延板の集合組織を Fig. 9 に、陽極酸化後のミクロ組織を Photo. 5 に示す。底面及び錘面極が分散している圧延面の発色は多色となっているのに対し、柱面極が集積している圧延方向及び圧延面に直角な面の結晶粒はすべて同一の発色で、しかも圧延面の厚い皮膜厚さの発色と同一色となった。この実験事実から、柱面は発色が容易な面であることが確認された。

3.5 チタン合金の陽極酸化皮膜の元素分析結果

Ti-8Al-1Mo-1V 合金を陽極酸化し、その皮膜を SIMS で元素分析した。陽極酸化皮膜の成分の分析結果

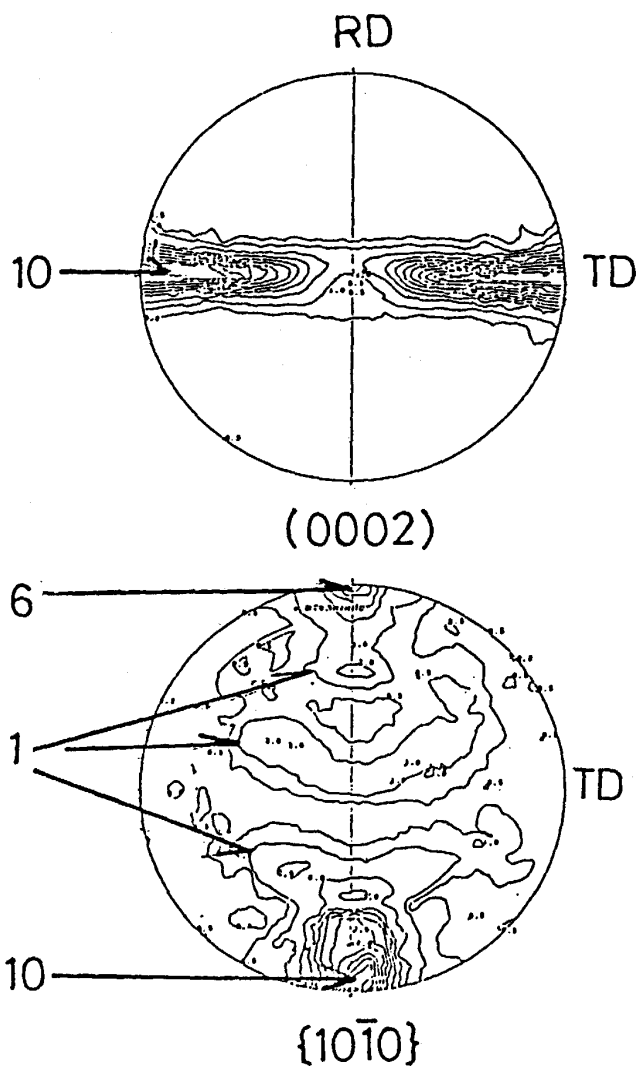


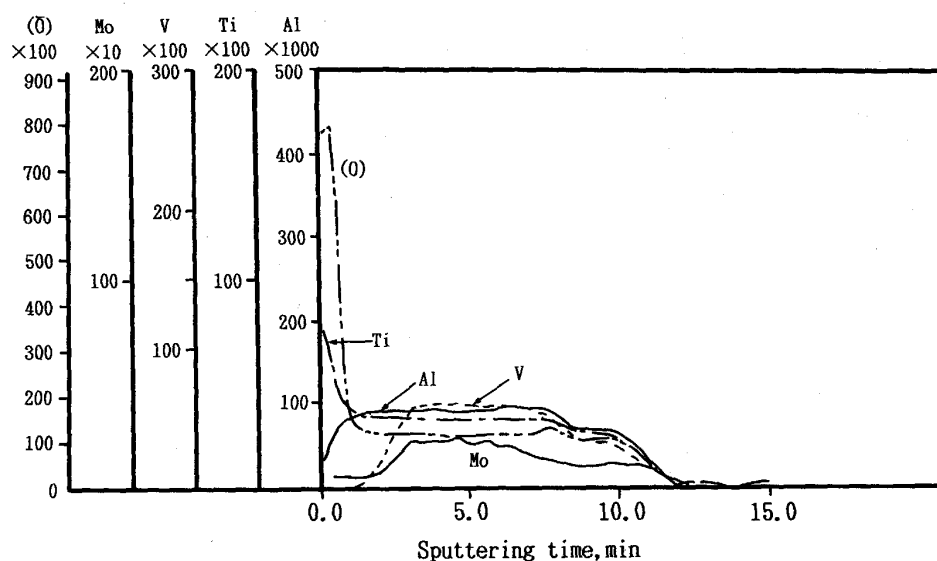
Fig. 9. Pole figures of hot rolled plate (No. 3) (numbers in figure: indication of diffraction strength).

を Fig. 10 に示す。皮膜表面部を除き、元素の皮膜中の分布を見ると O, Al, Ti, V 及び Mo の 2 次イオン強度はほぼ一定であった。

4. 考 察

陽極酸化皮膜の成長方向と、成長の律速過程について検討した結果を述べる。

陽極酸化皮膜の成長方向を、3.5 項の Ti-8Al-1Mo-1V の元素分析結果をもとに考察する。仮に皮膜の成長が外方成長であれば、金属成分の濃度分布は乱れるが皮膜-母材界面から皮膜表面に向かって濃度勾配が認められるはずであるが、ほぼ一定であったことから皮膜の大半は内方成長型と考えられ、チタンの陽極酸化皮膜の成長は酸素が皮膜内を内方にイオン移動することによると結論できる。



N_2^+ 15 kV 100 nA Sweep area : 4%

Fig. 10. Results of titanium oxide film analysis by SIMS (TP. No. 4 : mirror polished).

また生成した酸化皮膜は結晶面によって厚みの異なることが確認されたが、その不均一が生じるためには拡散の異方性がどこかに生ずることが必要である。まず、陽極酸化で生成した皮膜であるが Photo. 4 の結果から明らかなように低電圧の場合は非晶質であり、高電圧の場合は TiO_2 (アナターゼ) であった。非晶質では皮膜内に拡散の方向性はないと考えられ、アナターゼの結晶構造は正方晶であり若干異方性があると言えるが、生成している陽極酸化皮膜は Photo. 4 の結果から多結晶でランダム方位であり、皮膜は素地と特定の方位関係なく成長していると考えられる。このように TiO_2 により拡散の異方性が生ずるとは考えにくい。一方、金属素地は六方晶であり明らかに拡散の異方性が予想される。VYKNOSETS ら¹³⁾ は Ti 単結晶上に陽極酸化皮膜を形成させた後、加熱拡散させて結晶方位と酸素の拡散速度との関係を求めた結果、 c 軸に平行な拡散速度 (D_{cD}) と c 軸に垂直な拡散速度 (D_{cO}) との比 D_{cD}/D_{cO} は 0.88 となり、 c 軸に平行な酸素の拡散速度が遅いことを報告している。これは高温 (560~610°C) での結果であり、陽極酸化のような低温ではさらに異方性が生ずることも予想される。したがって異方性の原因は素地金属中への酸素の拡散によると考えると結果をよく説明できる。従来、高温下でのルチル型 TiO_2 の成長は、 TiO_2 中の格子欠陥と関係があり酸素イオン空孔の拡散に律速されると一般に考えられている。しかしながら、陽極酸化皮膜の成長は低温でしかも皮膜中に高い電位勾配が生じており、ルチル型 TiO_2 の成長と同様の考えが適用できるかという点については検討が必要である。Fig. 2 から

分かるように大半の皮膜厚さは 1 s 以内に生成する。恐らく大きな電位勾配下で酸素イオンの内方拡散が極めて早く生じているものと考えられる。すなわち、金属中の酸素拡散の方が皮膜中より遅いことは十分考えられる。金属素地に酸素が吸収されているのが早いほど酸化物/金属界面の内方移動は早く、皮膜成長が促進されるといったメカニズムが一つの推論として考えられる。しかし上記の考察は推定の議論が多く、一つの可能性を示唆するにすぎないと言え、今後さらに確証と検討が必要と考えられる。

なお、電流効率がエッチング材で大きいのも酸素発生が少ないことを意味しており、酸化物成長が大きい部分があることで酸素が有効に材料中に取り込まれることと関係しているのかもしれない。

5. 結 言

純チタン及びチタン合金を用いて陽極酸化を行い、陽極酸化及び陽極酸化挙動に及ぼす下地処理の影響として研磨及びエッチングを取り上げて検討した結果、以下のことが判明した。

(1) 多結晶チタン表面を鏡面あるいはペーパー研磨後陽極酸化すると均一発色となるが、エッチング後行くと結晶粒によって色が異なる。

(2) 研磨面に形成される陽極酸化皮膜及びエッチング面に形成される最大皮膜厚さは、印加直流電圧に対して直線的に増加し、後者に生成する最大皮膜厚さの電圧依存性は前者の約 2 倍となる。

(3) エッチング面で形成される陽極酸化皮膜厚さは表

面結晶粒の方位により異なり、同一陽極酸化条件でも柱面上に形成される皮膜厚さは底面上のそれよりも厚い。

(4)陽極酸化皮膜は皮膜厚さが薄い場合はアモルファス、厚い場合は多結晶のアナターゼ型となっており、大半が内方成長型であることが確認された。

6. お わ り に

本実験の遂行は、当時住友金属工業(株)総合技術研究所非鉄材料研究室(現:小倉製鉄所分塊工場勤務)の向井一範氏の協力に負うところ大であり、ここに謝意を表するしだいである。

文 献

- 1) A. ALADJEM: J. Mat. Sci., **8** (1973), p. 688
- 2) 長瀬邦夫: 金属, **58** (1988), p. 38
- 3) 押山道夫: アルミニウム研究会誌 (1986), p. 7

- 4) 山口英俊, 佐藤広士: 表面技術, **40** (1989), p. 64
- 5) 電気化学便覧第4版(電気化学協会編)(1985), p. 370 [丸善]
- 6) R. L. JACOBS and J. A. McMASTER: Materials Performance, **11** (1972), p. 33
- 7) J. A. McMASTER: Materials Performance, **20** (1979), p. 28
- 8) W. J. NEIL: Materials Performance, **21** (1980), p. 28
- 9) P. C. S. HAYFIELD: Proc. Second International Conference on Titanium (1976), p. 2405
- 10) E. A. GARCIA and C. O. De GONZALEZ: Proc. Sixth International Conference on Titanium (1988), p. 1823
- 11) 広地通明, 松永英之, 大中 隆, 山田喜久夫, 伊東征司, 田中雅美: 表面処理技術協会第76回講演大会要旨集 (1987), p. 120
- 12) 坂本正志: セラミックス, **21** (1986), p. 312
- 13) V. B. VYKHODETS, S. M. KLOTSMAN, T. Ye KURENNYKH, L. D. KURMAYEVA, A. D. LEVIN, V. A. PAVLOV, M. A. PLEKHANOV and L. V. SMIRNOV: Phys. Met. Metall., **63** (1987), p. 127