

陽極酸化チタンの X 線応力評価

江副真悠* 西田真之**

X-rays Stress Measurement of the Anodized Titanium Plate

Mayu EZOE* Masayuki NISHIDA**

ABSTRACT

Titanium is used in various industrial fields. There are various coloration processes to improve added values of titanium. In this study, residual stresses in various anodized titanium plates were estimated by the X-ray diffraction method. Thin polished titanium plates were flowed in phosphating solution with a current of 16V. Diffraction profiles from the anodizing sample and the titanium substrate were compared. From these experimental results, both diffraction profiles matched exactly, and there was no diffraction peaks from the anodized film on the titanium surface. On the other hand, results of the stress measurement from titanium substrates showed good linearities in $2\theta\text{-sin}^2\psi$ diagrams. The compressive residual stresses in the titanium substrate were reduced by an anodized treatment. Thicknesses of anodized films were measured in this study. In the point of view of an absorption of X-ray beams, the low incident angle method by the X-ray diffraction was employed to estimate thicknesses of anodized film on the titanium substrate. From this investigation, it was found that the thickness value of the anodized film was about 400 nm.

Keywords : Anodizing films, Titanium, X-ray diffraction method, Film thicknesses

1. はじめに

チタンは高強度，軽量，高耐食性を有する金属で，航空や海洋，原子力などの様々な分野で使用されている⁽¹⁾。チタンはその優れた特性からそのまま使用されることも多いが，付加価値を向上させるために各種着色処理がなされている。その中で陽極酸化法が最も使用されている。しかし，着色性の向上に関する研究は数多くされているが，応力状態などの工業的見地からの研究は少ない。そこで本研究では X 線応力測定法を用いて陽極酸化法を行ったチタンの材料強度への影響を探る。

2. X 線応力測定

X 線応力測定法は X 線回折によって測定される。格子間隔を一種のゲージとして扱い，材料表面の応力状態を非破壊・非接触で測定する手法である。弾性論の基本的な応力-ひずみの関係から基礎式が導かれ次

式となり $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 法として知られ，広く用いられている⁽²⁾。

$$\sigma_x = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \cdot \frac{\partial(\theta\psi)}{\partial(\sin^2\psi)} \cdot \frac{\pi}{180} \quad (1)$$

E はヤング率， ν はポアソン比， θ_0 は無応力状態の回折角度である。

本研究では陽極酸化膜による材料表面の応力状態の変化を調べる。チタン表面の応力状態を測定するために $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 法で並傾法を用いた。

Table1 に X 線応力測定条件を示す。また，応力値算出のための応力定数は 277 MPa/deg を用いた⁽³⁾。この値は日本材料学会 X 線委員会の HP よりクリーナーモデルを用いて計算した。

3. 試験片と実験方法

本研究では陽極酸化の方法として，酸化剤に 20% のりん酸水溶液を用い，電極はアノード，カソードの両極をチタン材とした。

* 一般科 教授

** 専攻科 機械システム工学専攻

Table 1 Conditions of X-ray stress measurement

Characteristic X-ray	CuK α
X-ray optics	Parallel beam
Tube voltage	40 kV
Tube current	20 mA
$\sin^2\psi$	0 ~ 0.6
hkl plane	213
Diffraction angle	$2\theta = 139.7^\circ$
Fixed time	10 sec
Filter	Ni
Irradiated area	2×4 mm

電圧を 16 V に調整して陽極酸化膜の色を変化させ、酸化させる時間で膜厚を制御することとした。Fig.1 に本研究で用いた陽極酸化の略図を示す。陽極酸化の前準備として、チタン表面を流水で洗い流しながらエメリー研磨を行う。エメリー研磨終了後、バフ研磨を行い、表面を鏡面に仕上げる。そして、表面をアセトンで脱脂し、その後 Fig.2 に示す通電状態の溶液に 30 分漬けておく。陽極酸化後に流水で洗い流し乾燥させる。その後、応力測定、膜厚測定を行う。応力測定は鏡面状に仕上げた直後と陽極酸化後に行っている。

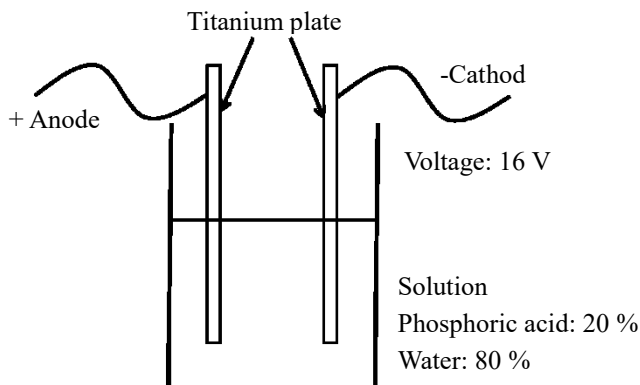


Fig.1 Schematic diagram of anodizing system

今回の測定においてあらかじめ陽極酸化前のサンプルと陽極酸化後のサンプルを X 線で測定し、回折線プロファイルを確認した。その結果、陽極酸化により着色されたサンプルにおいて陽極酸化の前後で回折線プロファイルはほぼ完全に一致し、膜からの回折線は確認されなかった。これを、Fig.2 に示す。そのため、本報告ではチタン基板側の応力変化などを評価し、陽極酸化の影響を調べることにした。

また、陽極酸化膜の膜厚測定を行った。初めに、チタン基板上にエポキシ系の接着剤を塗布し、オーブン内で 100 °C、30 分で硬化させた。このチタン基板に陽極酸化を行い、着色後に接着剤を剥がした状態のサンプルを Fig.3 に示す。その後図中の矢印部分を表面粗さ計で測定し、膜厚測定を試みた。Fig.3 より十分な厚さ

の陽極酸化膜が形成され、青色に発色していることが確認できる。Fig.4 に表面粗さの測定結果を示す。図中の太字の矢印付近に酸化膜とチタン基板の境界があるが、表面粗さの測定結果には表われていない。

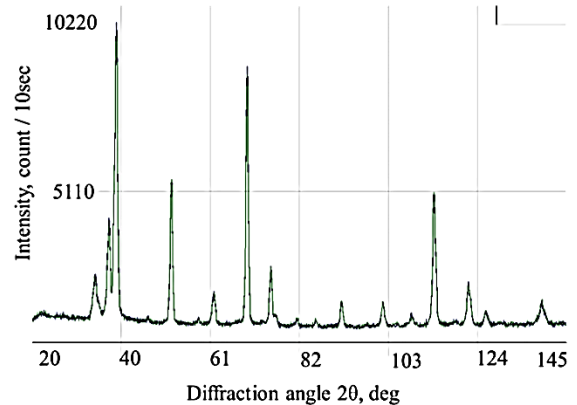


Fig.2 Diffraction profile of the anodizing surface and the untreated surface



Fig.3 Anodized sample and measurement position

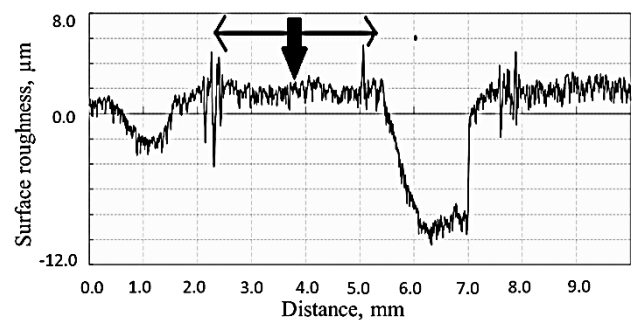


Fig.4 Result of surface roughness measurement

次に、陽極酸化終了後のサンプルの半面をバフ研磨で研磨する。膜が除去できたとし、Fig.5 中の矢印部分

を表面粗さ計で測定, 膜厚測定を試みた. Fig.6 に表面粗さの測定結果を示す. Fig.6 の図中のように僅かに段差が確認できた. しかし, 結果として, 膜厚は約 $0.3 \mu\text{m}$ と推測され, 陽極酸化膜の膜厚は表面粗さ計の精度(約 $1 \mu\text{m}$)よりも薄いと考えられる.



Fig.5 The measurement sample of the level difference: The anodized area and the polished area can be observed

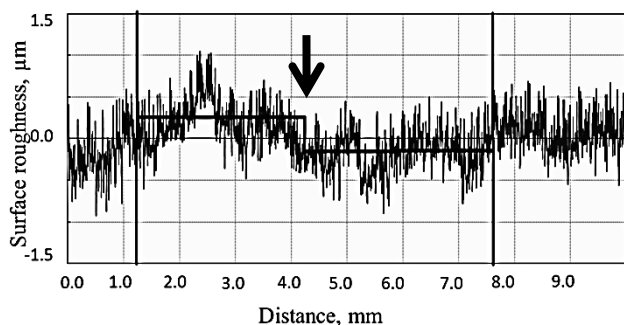


Fig.6 Results of surface roughness measurement

Fig.4, Fig.6 から, 陽極酸化皮膜は Fig.7 に示すようにチタン基板上に積層されるのではなく, 基板表面から内部に向かって膜が形成されていくのではないかと考えている. そのために表面粗さ計では測定できなかったと推測される. そこで X 線回折による低角入射法を用いて膜厚算出を試みた.

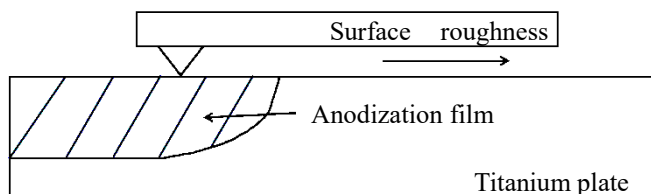


Fig.7 Schematic diagram of the anodized surface and the titanium substrate

4. X 線回折による低角入射法を用いた膜厚算出

本研究では, X 線回折による低入射法を用いて, チタン基材上の陽極酸化膜の膜厚を推定した. Fig.8 は, X 線回折による低入射角法の概略図を示す. 入射 X 線の角度を低角度に固定し, 受信カウンターを $2\theta = 5^\circ$

$\sim 45^\circ$ で動かした. ほとんどの場合, この低角入射法は, 薄膜の特性調査に有用である. 本研究では, この方法をチタン基材上の陽極酸化皮膜の厚さの推定に適用した. Table.2 に, X 線回折による低角入射法の条件を示す.

Table.2 Conditions of the low incident angle method by X-ray diffraction

Characteristic X-ray	CuK α
X-ray optics	Parallel beam
Tube voltage	40kV
Tube current	20mA
Incident angle	$\alpha = 1 - 20^\circ$
Scanning region	$2\theta = 5 - 45^\circ$
Fixed time	3 sec
Filter	Ni
Irradiated area	$2 \times 4 \text{ mm}$

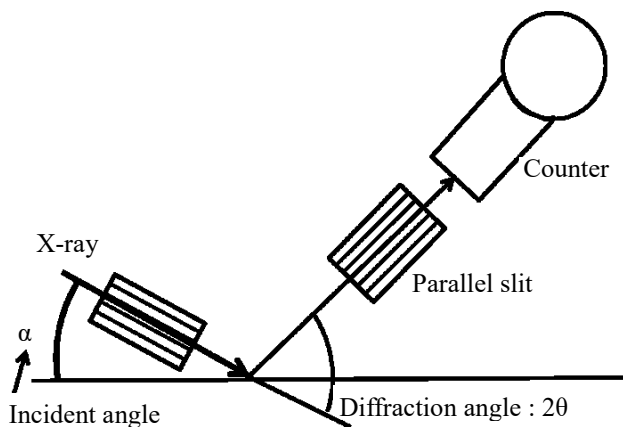


Fig.8 X-ray diffraction by the low incident angle method

Fig.9,10 および 11 は, X 線回折による低角入射法の結果である. これらの結果では, 2 つのピーク線図が描かれており, 1 つが陽極酸化膜からの回折線ピーク, もう一方がチタン基板表面からの回折線ピークである.

Fig.9 は, 入射角 $\alpha = 1^\circ$ の場合である. Fig.9 の結果から, 陽極酸化膜またはチタン基板のいずれからも回折線ピークは存在しなかった. 通常, チタン 100, 002 及び 101 面からの回折線ピークは, $2\theta = 30^\circ$ から 45° まで現れる. しかし, Fig.9 の結果から, この領域に回折線ピークは存在しない. さらに, 陽極酸化された回折線プロファイルとチタン基板の回折線プロファイルとの差異も, 明確には得られなかった. Fig.10 は, $\alpha = 12^\circ$ の場合の結果を示す. これらの結果から, $2\theta = 5^\circ \sim 45^\circ$ のチタンピークが得られた. これらの回折ピークは, 100, 200 及び 101 面からのものであった. 特に, 陽極酸化膜とチタン基板表面との間のピーク強度の差がこ

の結果から明確に観察される。チタン基板表面からのピーク強度は、陽極酸化膜からのピーク強度よりも大きかった。この傾向は、100, 002 および 101 面の3つのピークにおいて同じであった。Fig.11 は、 $\alpha = 18^\circ$ の場合の結果を示す。3つのピークが非常にはっきりと現れた。しかし、3つのピークのピーク強度は、陽極酸化膜およびチタン基板と一致する。3つのピークのそれぞれにおけるピーク形状と強度の差を得ることは困難である。Fig.11 のこれらの結果は、陽極酸化膜とチタン基板との間の2つの回折線プロファイルが完全に重なる Fig.2 の結果と同じであった。したがって、チタン基板上に生成した陽極酸化膜の影響は、X線回折による低角入射法では、 $\alpha = 7 \sim 15^\circ$ のX線入射角からのみ現れた。

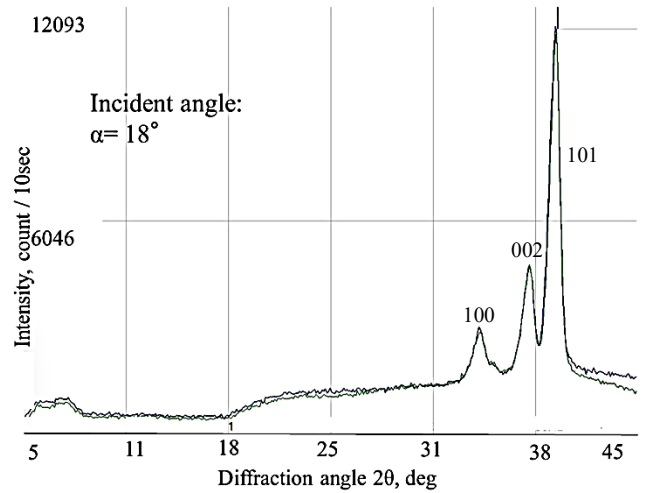


Fig.11 Results of the X-ray diffraction by the low incident angle method: The case of $\alpha = 18^\circ$

Fig.12 は、ピーク強度と X 線入射角との間の関係を示す。この結果は、100 面のピーク ($2\theta = 34.8^\circ$) から生成される。これは Fig.10 や Fig.11 の3つのピーク例であり、002 面と 101 面の他ピークの結果も同様の傾向を示す。Fig.2 に陽極酸化処理した試験片とチタン基板の結果をプロットしている。実線は陽極酸化された試験片の結果で、点線はチタン基板の結果である。チタン基板の場合、X線入射角 $\alpha = 7^\circ$ 付近にピーク強度が現れ、入射角 α でピーク強度が増加した。入射角が $\alpha = 15^\circ$ のとき、強度は最大強度となった。陽極酸化された試験片の場合、傾向はチタン基板と同じであり、曲線の形状はどちらの場合もほぼ同じである。しかし、チタン基板の曲線と比較して、陽極酸化された試験片の曲線は α 約 3° 右にシフトする。これらの傾向は、002 ピークおよび 101 ピークからの他の結果で確認される。チタン基板の曲線と陽極酸化された曲線との間のこの差は、チタン基板上に陽極酸化膜が存在することに起因すると考えられる。

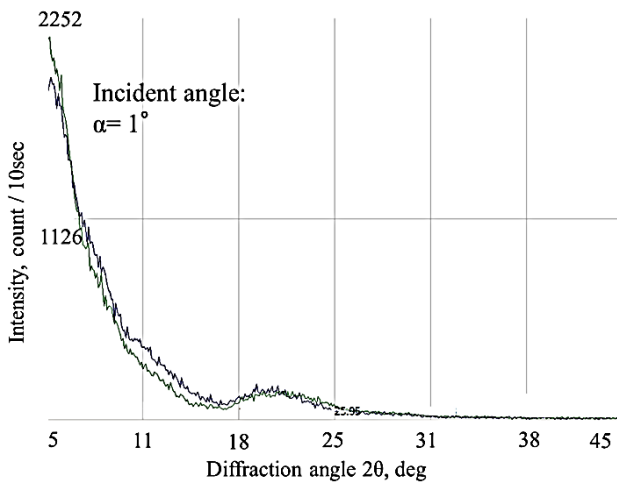


Fig.9 Results of the X-ray diffraction by the low incident angle method: The case of $\alpha = 1^\circ$

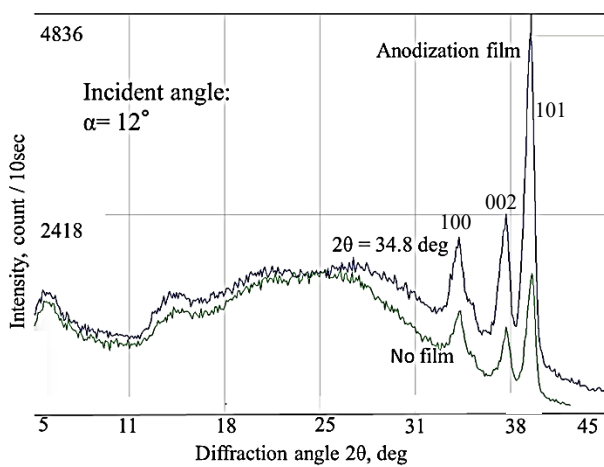


Fig.10 Results of the X-ray diffraction by the low incident angle method: The case of $\alpha = 12^\circ$

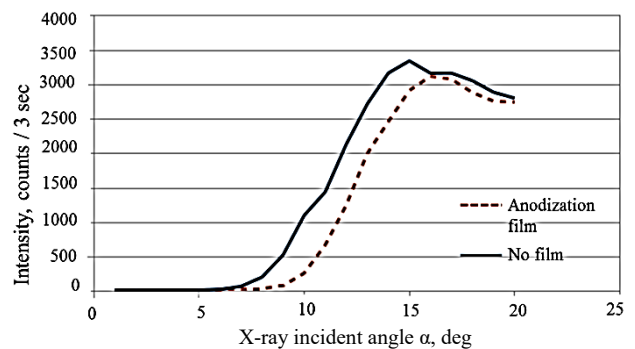


Fig.12 A typical relationship between peak intensities and X-ray incident angles

本研究では、上記の現象を X 線吸収の観点から考察し、X 線侵入深さは $1/e$ に減衰した強度で定義した。Fig.13 には、(a) チタン基板および (b) 陽極酸化された試験片の X 線侵入深さの模式図が示されている。Fig.14 は、曲線の基本的な概念の概略図を示す。

Fig.13 から、X 線の入射角度を α とした場合、チタン基板の侵入深さは A となる。X 線の強度を I_A とする。陽極酸化された試験片の場合、チタン基板への実際の侵入深さは B となった。この場合の X 線の強度を I_B とする。X 線が陽極酸化膜に吸収され、チタン基板の侵入深さが小さいため、 I_B は I_A よりも弱かった。Fig.14 から、チタン基板のピーク強度を I_A で示す。陽極酸化試料の場合、X 線が同じ入射角 α で入射したとき、入射した X 線は陽極酸化膜によって吸収された。したがって、X 線強度は I_B よりも弱く、侵入深さが浅く (Fig.13 参照)、陽極酸化膜の吸収により強度 I_B' となった。

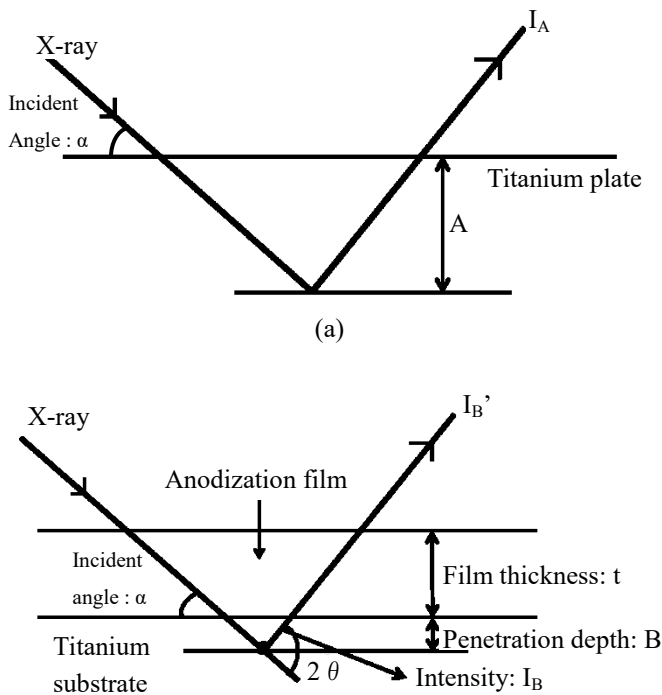


Fig.13 Schematic diagram of X-ray penetration depths in; (a) the non-anodized sample, (b) the anodized sample

一方、これらの X 線強度の低下は X 線入射角 α 、陽極酸化膜の厚さ t 、陽極酸化膜およびチタンの質量吸収係数に依存する。したがって、必要なパラメータが定義され、計算値が実験結果と一致すれば、チタン基板上の陽極酸化膜の厚さを推定することができる。本研究では、次の吸収式を使用し、いくつかの厚さの陽極酸化膜でシミュレーションを行った。

$$I_A' = I_B \exp -\{(\mu/\rho)_{TiO_2} \rho_{TiO_2} L\},$$

$$L = \{(1/\sin \alpha) + (1/\sin(2\theta - \alpha))\} \quad (2)$$

$(\mu/\rho)_{TiO_2}$ は TiO_2 の質量吸収係数、 ρ_{TiO_2} は TiO_2 の密度である。

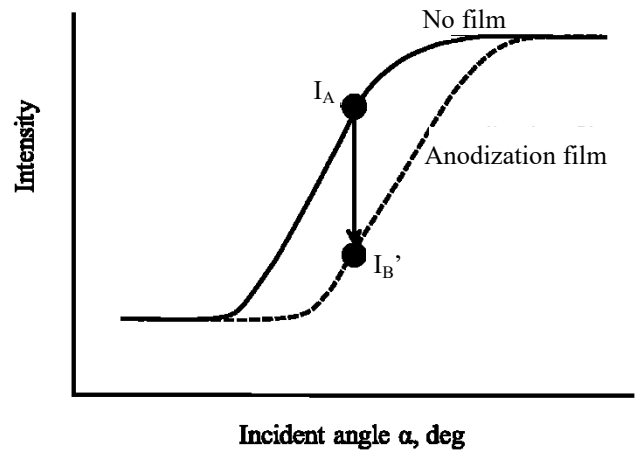


Fig.14 The schematic diagram of the basic thinking of the curve line shifting

式 (2) のシミュレーション結果を Fig.15 に示す。実験値は実線でプロットしている。点線は、陽極酸化膜のいくつかの厚さから計算される。これらの結果から、チタン基板上の陽極酸化膜の厚さは約 400 nm であると予想される。この 400 nm の値は、Fig.6 の実験結果と同じ順序である。

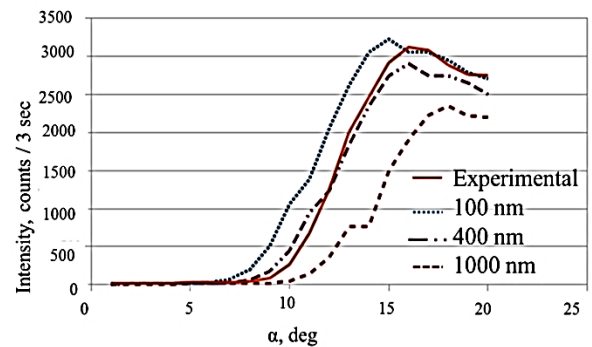


Fig.15 Results of the calculated X-ray intensity by Eq. (1)

Fig.16 は、X 線応力測定の結果を示す。チタン基板について $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 線図をプロットした。この結果から、 $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 線図はわずかに下に凸の曲線を描く。通常この曲線は、表面から内部領域への残留応力分布の存在を証明している。チタン基板表面にバフ研磨を施すと、チタン表面の下に圧縮残留応力が発生した。したがって、表面近傍の圧縮残留応力は深い位置よりも大きくなる。これらの傾向は、Fig.16 の 2 つの回帰線によって説明された。Fig.17 は、陽極酸化された試験片の $2\theta\text{-sin}^2\psi$ 図を示す。1 日陽極処理した試料と 5 日間陽極酸化した試料の結果を Fig.17 に示す。これらの結果が

ら、陽極酸化した試験片ではデータの散乱や曲線が改善され、回帰直線の直線性も改善された。X線残留応力測定の結果を Table 3 に示す。すべての試験片に圧縮残留応力が存在した。陽極酸化されていない試験片の圧縮残留応力は、陽極酸化試料よりも約 40 MPa 大きかった。回折線プロファイルの半値幅も陽極酸化された試験片では減少した。Fig.18 は、陽極酸化処理と残留応力値の変化との間の関係についての考え方の概略図を示す。これらの応力変化は、チタン表面の陽極酸化処理によってチタン表面近傍の圧縮残留応力値が陽極酸化膜にとってかわられたため、陽極酸化試料の圧縮残留応力が減少したと考える。

Table 3 Half maximum width and stress value

	H.W.	Stress value
Emery polishing	2.47°	-361MPa
1day anodization	1.64°	-322MPa

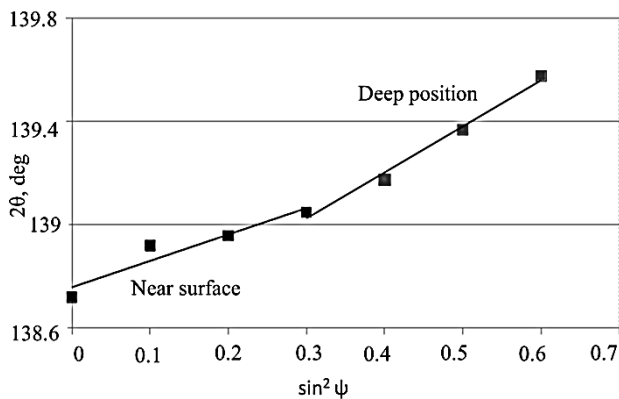
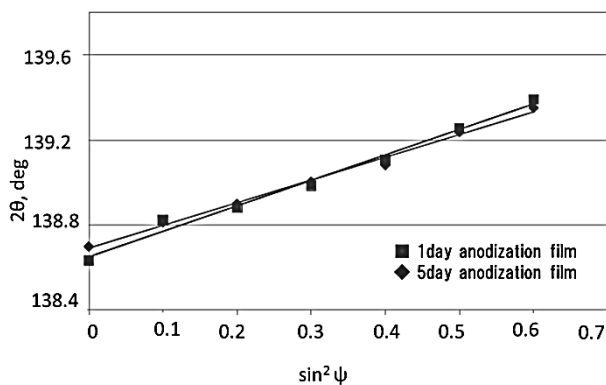


Fig.16 2θ-sin²ψ diagram of polished titanium



Fi.17 2θ-sin²ψ diagram of 1day and 5day anodization film

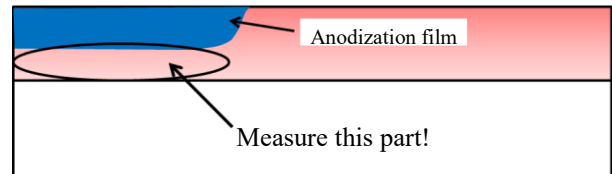


Fig.18 Reason for reduction of stress value

5. まとめ

- 1) 陽極酸化膜からの回折プロファイルはなかった。
- 2) 陽極酸化皮膜の厚さは、X線回折の低入射角法により約 400nm である。
- 3) 陽極酸化処理により、チタン基材の圧縮残留応力が低減された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 25420037 の助成を受けたものです。ここに謝意を表します。

参考文献

- (1) (社)日本チタン協会:「チタンの加工技術」, 日刊工業新聞社, (2003), pp190-191
- (2) 社団法人日本材料学会:「X線応力測定法標準(2002年版)-鉄鋼編-」, 社団法人日本材料学会, (2002), pp28
- (3) Web page of JSMS committee on X-ray Study of Mechanical Behavior of Materials: <http://www.jsms.jp>