

チタンの加熱処理と陽極酸化

Heat Treatment and Anodic Oxidation of Titanium

石田 慎一*, 大 中 隆*, 伊 藤 征司郎**
Shin-ichi Ishida*, Takashi Onaka*, Seisirō Itō**

1. 緒 言

著者らは、チタンの厚膜形陽極酸化皮膜の作製を目的として、これまでに、リン酸、硫酸の各単独溶液やこれらの混合溶液¹⁾、あるいはこれらの溶液のそれぞれに過酸化水素を添加した溶液^{2),3)}を電解浴として、チタンの陽極酸化を行い、そのときの電解挙動と生成した皮膜の性状について検討してきた。その結果、リン酸—硫酸—過酸化水素系の混合電解浴中、火花放電が発生する電圧以上の電圧で陽極酸化すると、 μm オーダーの厚さを有する均一な灰色系の美しい陽極酸化皮膜が得られることがわかった。この皮膜は、素地との密着性や、耐摩耗性に優れ、また、工業生産性もよいことから建築用材料などとして用いられているが、孔径が $1\sim 5\mu\text{m}$ 程度の多孔質皮膜であるため、汚れが付着しやすいこと、さらに、高温、強酸性したでの耐食性には問題があると考えられることなどの問題がある。

他方、チタンを大気中で加熱処理すると、温度に比例した厚さの薄膜形酸化皮膜が生成する^{4),5)}が、この熱酸

化皮膜は陽極酸化皮膜よりも耐食性がよいといわれている^{6)~8)}。この理由は、熱酸化皮膜の方が陽極酸化皮膜よりも均一で密な皮膜が得られるためと考えられている。さらに、F. Armanetら⁹⁾は、熱酸化皮膜を陽極酸化すると、熱酸化皮膜の外側に陽極酸化皮膜が形成されると報告している。これらのことを考え合わせると、ただ単に陽極酸化するよりも、素材をあらかじめ加熱処理しておいて陽極酸化する方が、より耐食性の良好な厚膜形皮膜が得られることが期待される。

そこで、今回は、チタン材に高耐食性厚膜形陽極酸化皮膜を形成させることを目的として、リン酸—硫酸—過酸化水素系混合浴中、チタンを陽極酸化する際の加熱処理の影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

使用したチタン材はJIS1種に相当する工業用純チタン材(大きさ $30\times 50\times 0.8\text{mm}$)をトリクロロエチレンで脱脂したものである。

2.2 加熱処理

加熱処理は、電気炉を用いて、大気中、 $300\sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲で1時間行った。

2.3 陽極酸化

陽極酸化は、 25g/L のリン酸と 35g/L の硫酸と 10g/L の過酸化水素水の混合浴を電解浴として、飽和カロメル電極を参照電極、カーボンを対極としてチタン板の電位を 0V から 50V まで 0.1V//sec の走査速度で電位走査する方法と、同浴中で 3A/Dm^2 の定電流密度で所定の電圧まで昇圧して行う方法で行った。浴温度はいずれも 20°C である。

* (株)日本アルミ 技術研究所

(〒520-32 滋賀県甲賀郡甲西町小砂町1番地)

Technical Research Laboratories, Nippon Aluminium Co., LTD.

(1, Kosuna, Kosei-cho, Koga-gun, Shiga 520-32)

** 近畿大学理工学部応用化学科

(〒577 東大阪市小若江3-4-1)

Department of Applied Chemistry, Faculty of science and Engineering, Kinki University

(3-4-1, Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577)

2.4 測定

得られた皮膜について、皮膜厚さ、色彩およびX線回折測定と、皮膜表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。これらの測定や観察の方法は、既報¹¹⁻¹³⁾と同様である。

3. 結果および考察

3.1 電解挙動

300~700℃で加熱処理したチタン板をリン酸-硫酸一過酸化水素系混合浴中、0.1V/secの速度で0Vから50Vまでアノード分極したときの分極曲線を図1に示す。

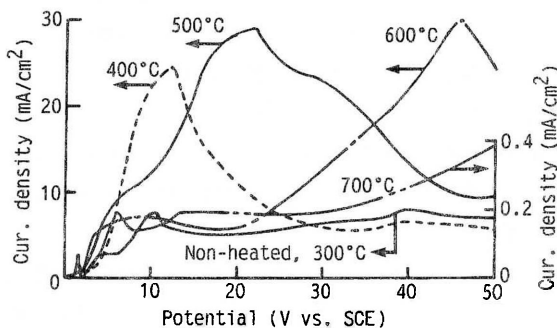


Fig.1 Anodic polarization curves

なお、図には加熱処理していない場合の曲線も示した。

チタンのアノード分極曲線についての報告はいくつかあるが¹⁰⁻¹⁴⁾、加熱処理していない場合および300℃で加熱処理した場合のアノード分極曲線は、これらの報告例とよく一致している。これらのアノード分極曲線における2V付近のピークはチタンの陽極反応と陽極酸化反応によるものであり、10V付近で再びピークが生じるのは、水の電気分解反応による酸素ガスの発生によるものと考えられる。一方、加熱処理すると、2V付近のピークが消失しているが、これは加熱処理によって生成した酸化皮膜によってチタンの溶解が妨害されたためと考えられる。また、400~600℃の温度で加熱処理した場合は、水の電気分解反応に基づく電流が多くなっているが、700℃の場合は逆に少なくなっている。

400~700℃で加熱処理したチタン板をリン酸-硫酸一過酸化水素系混合浴中、3 A/Dm²の定電流密度で陽極酸化したときの電圧-時間曲線を図2に示す。

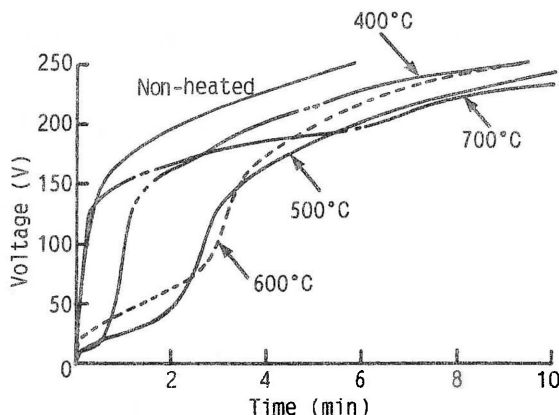


Fig.2 Electrolytic voltage - time curves

加熱処理していない場合は、電解開始とともに直線的に電圧が上昇し、135V付近より火花放電が認められ、その付近より電圧の上昇速度が遅くなっている。400~600℃で加熱処理した場合は、20V付近より、約30秒~3分間、電圧の上昇が遅くなったのち、直線的に上昇し、135V付近で火花放電が発生しはじめ、電圧の上昇速度も再び遅くなっている。700℃で加熱処理した場合は、135V付近で火花放電が開始するまでは、加熱処理していないものと同様に電圧は上昇しているが、その後、急激に上昇速度が遅くなっている。これらのことから、加熱処理は、水の電気分解反応を優先的に起こさせ、陽極酸化反応を抑制する方向に作用するといえる。その理由は、加熱処理によって緻密な熱酸化皮膜が生成し、これがバリアーとなって陽極酸化に必要な酸素の供給を低下させるためと考えられる。また、このことは、熱酸化皮膜の表面で水の電気分解反応を起こさせることにつながってくる。

3.2 皮膜厚さ

加熱処理したチタン板を3 A/dm²の定電流密度で所定の電圧まで昇圧して得た皮膜の厚さとそのときの電圧との関係を図3に示す。

150V以上で陽極酸化したものは、加熱処理の有無や加熱温度に関係なく、1 μm以上の厚膜が得られ、電圧の上昇にともなってほぼ直線的に増加している。なお、700℃で加熱処理したものだけは150V以下でも4 μm程度の厚さを示しているが、これは、700℃ですでに4 μm程度の厚さの皮膜が生成しているためである。

— 論 文 —

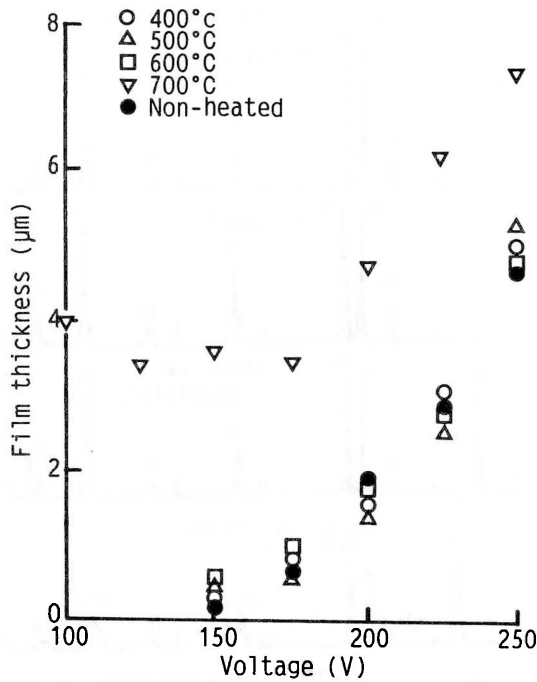


Fig.3 Relation between film thickness and electrolytic voltage

3.3 皮膜の色

チタン板を300℃、400℃、600℃および700℃で加熱処理すると、それぞれ赤、黄、青紫、青および灰色に着色した。これらを陽極酸化したときの皮膜の色は、いずれも150V以上で灰色になり、加熱処理していないものと同様であった。

3.4 皮膜の表面状態

400～700℃で加熱処理したときの表面状態を図4に示す。

400℃では部分的に粒状物質が認められ、300℃で加熱処理した場合も同様であった。500℃および600℃では全面均一に粒状物質が認められるが、700℃では、凹凸が認められる。500℃で加熱処理したチタン板を所定の電圧で陽極酸化して得た皮膜のSEM写真の一部を図5に示す。

100V皮膜では皮膜の一部がふくれて割れたような形態を示しているが、これは、既報¹⁵⁾やJ.-L. Delplanckeら¹⁶⁾の報告などにおいても認められた形態で、先に生成した絶縁皮膜を破壊しながら、新たな皮膜が形成される場合に認められるものである。したがって、本実験では、

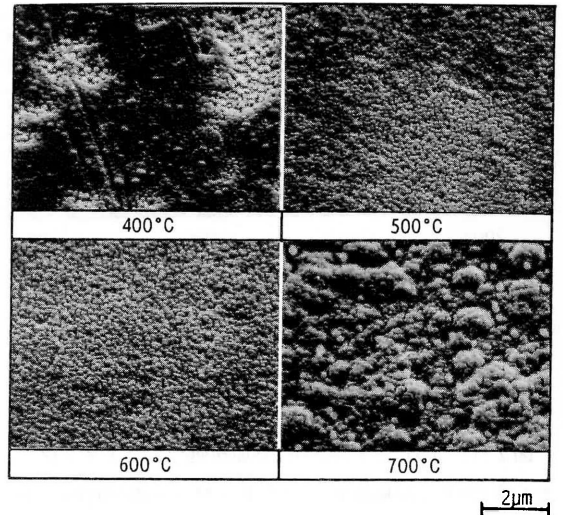


Fig.4 SEM photographs of the heated sample

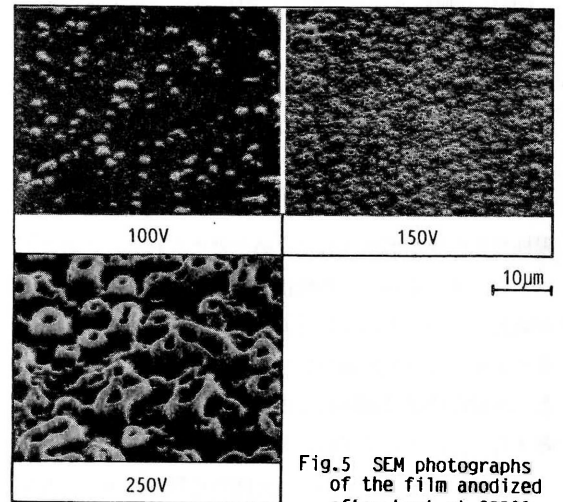


Fig.5 SEM photographs of the film anodized after heat at 500°C

加熱処理によって形成された熱酸化皮膜の下から、陽極酸化皮膜が形成されていくと考えられる。150V以上では多孔質皮膜となっており、その孔の形態は加熱処理していないもの³⁾と同様である。以上のような、陽極酸化電圧による皮膜の表面状態の変化は400℃および600℃で加熱処理した場合も同様であったが、700℃で加熱処理した場合は、175V以下で陽極酸化しても、加熱処理しただけの表面状態(図4)と同様であった。しかし、200Vで陽極酸化すると図6に示すように鎖状につながった孔と孔壁が生成し、250Vではほぼ全面に孔が認められる。これは、700℃で加熱処理して生成した熱酸

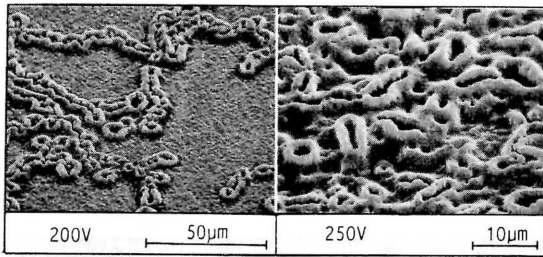


Fig.6 SEM photographs of the film anodized after heat at 700°C

化皮膜が厚く、ち密であるために、絶縁破壊されにくいと考えられる。

3. 5 皮膜組成

図7は、500°Cおよび700°Cで加熱処理したチタン材と、それを250Vで陽極酸化したチタン材のX線回折図である。

500°Cで加熱処理した場合、陽極酸化前のは素地と類似のパターンを示しているが、陽極酸化後はアナターズ形酸化チタン(IV)のピークの一部が認められる。700°Cで加熱処理した場合は、陽極酸化前のはルチル形のピークが認められるが、陽極酸化後はアナターズ形のピークも認められる。これは、熱酸化皮膜の上に陽極酸化皮膜が形成されたためと考えられる。このことは、3. 4で述べた、熱酸化皮膜の下から陽極酸化皮膜が成長していくという考えと、一見、矛盾しているようであるが、火花放電がはじまり、皮膜がより成長すると、熱酸化皮膜は陽極酸化皮膜の下側に押しやられると考えることによって理解できる。

以上のことから、あらかじめ加熱処理したのち、陽極酸化して得た皮膜は多孔質皮膜と素地との間にち密な絶縁皮膜が存在するので耐食性などの向上が期待されると考えられる。

4. 総 括

チタン材をあらかじめ300~700°Cで加熱処理したのち、リン酸一硫酸一過酸化水素系混合浴中で陽極酸化した。その結果、加熱処理しても火花放電が発生しはじめる電圧はほとんど変化しないが、電圧の上昇は遅くなった。600°C以下で加熱処理した場合は、150V以上の電圧で陽極酸化しても、加熱処理していないものと同様の多孔質皮膜の表面状態であったが、700°Cで加熱処理した

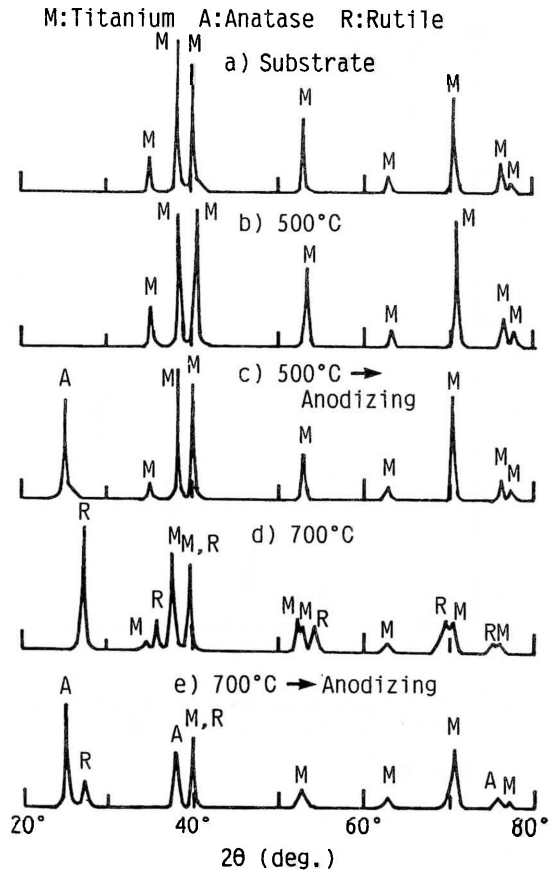


Fig.7 X-ray diffraction patterns

場合は、200V以上から部分的に孔が形成し、250Vではほぼ全面に孔が形成していた。これらの結果やX線回折の結果から、あらかじめ加熱処理したのち陽極酸化すると、多孔質皮膜と素地との間にち密な熱酸化皮膜が存在すると考えられた。

文 献

- 1) 伊藤征司郎、肥塚浩一、廣地通明、大中隆、松永英幸、羽田忠義：色材、61, 599(1988)
- 2) 羽田忠義、伊藤征司郎、松永英幸、廣地通明：材料技術、9, 344(1991)
- 3) 伊藤征司郎、羽田忠義、肥塚浩一：材料技術、10, 152(1992)
- 4) P.-A. Mausli, S. G. Steinemann, J. P. Simpson : Proc. 6th World Conf. Titanium, 1988. Part 4, 1759(1989)

一論 文一

- 5) A. M. Chaze, C. Coddet, G. Beranger : Proc. 6th World Conf. Titanium, 1988. Part 4, 1765 (1989)
- 6) Z. Li, Q. Wu, Y. Wu, W. Wang : Proc. 6th World Conf. Titanium, 1988. Part 4, 1713(1989)
- 7) Y. Wu, Z. Li, Q. Wu, W. Wang : Proc. 6th World Conf. Titanium, 1988. Part 4, 1717(1989)
- 8) 福塚敏夫、下郡一利、佐藤広士、上窪文生：チタニウム・ジルコニウム、**28**,75(1980)
- 9) F. Armanet, R. Caplain, M. Clavel, G. Beranger : Proc. 6th World Conf. Titanium, 1988. Part 4, 1941(1989)
- 10) M. M.-Hukovic, M. C. Ceric : Surface technology, **24**,273(1985)
- 11) Y. J. Kim, R. A. Oriani : CORROSION-NACE, **43**,239(1987)
- 12) 光松文雄、林弘一郎、石樽郁雄：岐阜県工業技術センター研究報告、[21],10(1989)
- 13) 柴田俊夫、朱耀灿：第38回腐食防食討論会講演集、B-203,123(1991)
- 14) M. Lavy, G. N. Sklover : J. Electrochem. Soc., **166**,323(1969)
- 15) 羽田忠義、伊藤征司郎、石田慎一、吉村長蔵：色材、**66**,273(1993)
- 16) J.-L. Delplancke, R. Winand : Electrochimica Acta, **33**,1539(1988)