

チタン表面酸化膜の構造解析

0014219 新日本製鐵(株) 先端技術研究所 木村正雄、

新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 金子道郎

0016434 (株)日鉄テクノリサーチ 太田典明

0002072 JASRI 佐藤真直

- ・実施課題番号：2007A1925
- ・実施課題名：チタン表面酸化膜の構造解析
- ・実験責任者所属機関及び氏名：新日本製鐵(株) 先端技術研究所 木村正雄
- ・使用ビームライン：BL46XU

1. 背景・目的

チタンは軽量かつ耐食性の優れた材料として、航空機や化学プラント等の構造材料に、また表面色の多彩さによる意匠性を活かしてチタン建材等に、と広く活用されている。その耐食性および意匠性はチタン表面に形成される膜厚数 nm のチタン酸化物層（不動態皮膜）による。

今までに、外装材に使用されたチタン板に孔食、すきま腐食等の局部腐食が発生した例は報告されていないが、長期間大気暴露されたチタン板の表面が暗い金色に変わるケースが報告されている。変色は、チタン表面の酸化チタン層の厚みが、ごくわずかではあるが増加した結果（数十 nm 以上）、干渉作用によって生じるものであり、外装材としてのチタンの防食機能に問題はない。ただし、変色はチタン外装材の意匠性を損なう場合が考えられる。

大気環境中に長期間暴露した際に生じる変色の機構解明を進めた^{1,2}。冷間圧延後、真空焼鈍を行った工業用の第一種の純チタンを用いて、海塩粒子、紫外線照射、酸性雨の 3 つの影響を調べた。その結果、pH が約 4.5 以下の酸性溶液中で変色が発生し、特に、冷間圧延中に圧延油に起因すると考えられる TiC がチタン表面に形成されている場合に、変色が著しく促進されることが明らかになった。そこで、このチタン板を、硝酸とフッ酸の混合溶液中で酸洗処理し、TiC を溶解させて耐変色性を調べたところ、耐変色性が向上することが判明した。ただし、その度合いは酸洗液組成に大きく依存した²。これらのチタン板では、変色の原因となる TiC が溶解除去されていることから、酸洗によって形成されるチタン表面の皮膜の状態と耐変色性が密接に関わっていることが考えられる。材料の信頼性向上のためには、酸洗処理により生じる表面反応メカニズムを明らかにすることが重要であり、このために各種酸洗処理を施したチタン板表面皮膜の測定を行った。

2. 実験方法

酸洗後に形成される膜は数 nm と非常に薄いことが予想されるので、Grazing Incidence X-ray Scattering³法によりその構造を評価した。試料表面への X 線入射角 (α_i) を高精度に制御して全反射近傍の角度に保ち X 線侵入深さを皮膜の膜厚レベルに抑制した。光学系の概略を Fig.1 に示す。試料を回折計の試料ステージ上に試料表面を ϕ 軸（試料回転軸）に対し垂直になるように配

置した。試料が完全部分浴とするために試料位置でのビームが $0.1\text{H}\times 0.7\text{W}$ になるように入射 X 線スリットを設定した。X 線のエネルギー (E) はチタンの全反射臨界角 (α_c) が 0.2° 程度になる $E = 12\text{KeV}$ に設定した。

測定は、最初に反射率の測定を行い、入射角を全反射条件近傍に保ち、 2θ 走査面を試料表面に対し垂直面内として散乱 X 線の強度を測定した。試料表面の照射域の広がりによる 2θ 角度分解能の劣化に対処するために発散角度 0.13deg のソーラスリットを用いた。

前回 (2006B) の測定の結果、マクロ的な反りや凹凸が測定に影響を与えることが判明したため、今回は厚さの大きい試料を用意した。試料として、 $30\times 80\times 7\text{mm}$ のチタン板を鏡面研磨し、その後、硝酸/フッ酸比の異なる溶液で処理した。

3. 結果

硝酸とフッ酸の混合溶液により酸洗処理した試料について、GIXS 法により測定された回折図形の例を Fig.2 に示す。X 線の入射角度をチタンおよびチタン酸化物の臨界角度より小さく保った ($\alpha_i < \alpha_c$) にもかかわらず、回折図形には下地のチタンからの強い回折ピークが観察されている (Fig.2 中 ∇ 印のピーク)。回折図形の $2\theta=3 - 30\text{deg}$ 付近に、強度は弱いブロードなピークが明瞭に観察できた。このブロードなピークはチタン皮膜由来と考えられ、以下の方法 4 により、その構造評価を試みた。Fig.2 の回折図形を解析処理して、下地のチタンからの回折ピークを除去し、表面皮膜由来のみと考えられる回折強度を得た。そして、BG を除去した後、 TiO_2 を仮定した form factor からの振動成分を求め、そのフーリエ変換から皮膜中の原子相関を求めた。その結果、皮膜が anatase 型に類似した構造を有することを示唆する結果を得た。つまり、本測定方法により、チタン表面の数 nm 程度の酸化物皮膜の構造が測定可能であることが明らかになった。

酸洗処理による表面の荒れが比較的少ない試料については、測定された反射率曲線から 2nm 程度の TiO_x 皮膜が形成されていることが確認できた。

4. まとめ

GIXS 法と表面研磨した厚さの大きな試料を用いることにより、チタン表面の数 nm 程度の酸化物皮膜の構造が測定可能であることが明らかになった。今後、各種酸洗処理の試料について測定を継続し、処理条件とチタン表面皮膜の構造の関連性を明らかにしていく。

参考文献

- ¹ M. Kaneko, K. Takahashi, T. Hayashi, M. I., K. Tokuno, and K. Kimura, in *Environmental and metallurgical factors affecting discoloration of titanium sheets in atmospheric environments*, Granada, Spain, 2002, p. 26.
- ² K. Takahashi, M. Kaneko, T. Hayashi, J. Tamenari, and H. Shimizu, in *Surface Morphology and Discoloration Behavior of Titanium Sheets Pickled in Nitric-Hydrofluoric Acid Solutions*, Hamburg, Germany, 2003 (WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA), p. 3117-3124.
- ³ W. C. Marra, P. Eisenberger, and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927-6933 (1979).
- ⁴ M. Sato, M. Kimura, M. Yamashita, H. Konishi, S. Fujimoto, Y. Tabira, T. Doi, M. Nagoshi, S. Suzuki, T. Kamimura, T. Nakayama, and T. Ohtsuka, in *Atomic-Structure Characterization of Passive Film of Fe by Grazing Incident X-ray Scattering at SPring-8*, Paris, France, 2005 (Elsevier B.V.).

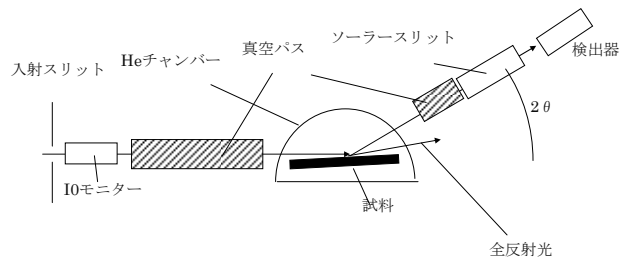


Fig.1 実験に用いた GIXS 光学系の模式図

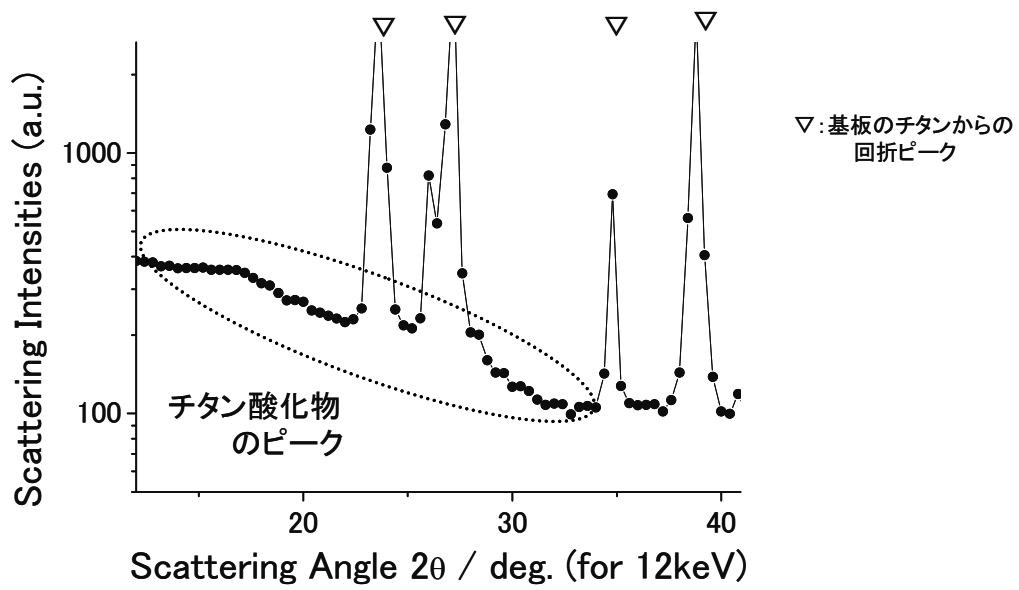


Fig.2 GIXS 法により測定された試料の回折強度 ($E=12\text{keV}$, $\alpha_i=0.2\text{deg.}$)