

# レーザー法によるカラーチタンの作製と皮膜構造

下野 功, 菅原 智明, 田谷 嘉浩, 加賀 壽  
田中 壽晃\*, 相馬 英明\*

## Preparation and Surface Structure of Color Titanium Plates by Laser Irradiation Method

Isao Shimon, Tomoaki Sugawara, Yoshihiro Taya, Hisashi Kaga,  
Toshiaki Tanaka and Hideaki Souma

### 要 旨

チタンの意匠性の向上を目的とし、レーザー法によるカラーチタンの作製法を開発し、主にX線回折法とオージェ電子分光分析法を用いて皮膜構造の解析を行った。レーザー照射条件を変えることにより、色相の異なるカラーチタンを作製できることが分かった。皮膜は2つの層からなり、試料最表面の第1層はルチル構造型のTiO<sub>2</sub>、第2層はTiO<sub>2</sub>とTi<sub>2</sub>OとOを固溶したα-Tiからなる。第1層と第2層を合計した厚さはエネルギー密度による色相の変化を定性的に説明できることから、光の干渉は最表面で反射した光と、第2層と母材との界面で反射した光とによって生じていると考えられる。

### 1. 緒 言

金属の表面に適当な厚さの透明な酸化皮膜を形成すると、光の干渉によって種々の色の発色が可能となることが知られている。既に種々の色のカラーチタンやカラーステンレスが商品化されており、建造物の屋根などへと応用されている<sup>1)</sup>。一般に、カラーチタンの作製方法として、加熱酸化法と陽極酸化法が知られている<sup>1)</sup>。

本研究ではチタン板にレーザー光を照射して表面を局部的に加熱酸化するという新しい方法でカラーチタンの作製を試みた。この方法の特徴は、レーザー光の照射条件を変えることにより種々の色の発色が可能であり、またレーザーの照射位置をコンピューター制御することにより絵や文字を描くことができることである。

さらに本研究では、カラーチタンの酸化皮膜に単純なモデルを適用し、主にX線回折法とオージェ

電子分光分析法を用いて皮膜構造の解析を行い、光の干渉機構について考察した。

### 2. 実験方法

本研究では、炭酸ガスレーザー加工機（三菱電機製）を用いてチタン板にレーザー光を照射して、カラーチタンを作製した。図1にレーザー法によるカラーチタン作製の概略図を示す。試料の作製条件は出力1000W、デフォーカス距離10mm、X軸走査幅5.3mm、X軸走査周波数10Hzとした。アシストガスにはArとO<sub>2</sub>を用い、両者の割合が99:1で、全流量が30ℓ/minとなるように調整した。色相の異なる試料を作製する目的で、レーザーのY軸方向への移動速度を100, 200, 300, 400mm/minと変化させ、レーザーの照射エネルギー密度の異なる4種類の試料(2.8, 3.8, 5.7, 11.3kJ/cm<sup>2</sup>)を作製した。

\* (財)室蘭テクノセンター

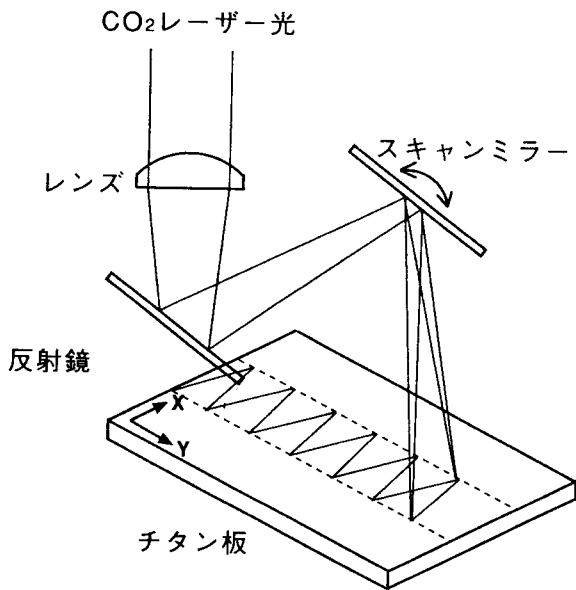


図1 レーザー法によるカラーチタンの作製

作製した試料の色相は、分光測色計（ミノルタカメラ製，CM-2002型）を用いて測定した。

試料表面の酸化物相を同定するために、X線回折（XRD，日本電子製，JDX-8020）測定を行った。XRD測定は、通常の $\theta$ と $2\theta$ を駆動させる $\theta$ - $2\theta$ 法と、 $\theta$ を小さな値に固定して $2\theta$ のみを駆動させる薄膜X線法で行った。X線源にはCu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )を用いた。管電圧は40 kV，管電流は25mA（薄膜X線法は40mA）とした。その他の測定条件は、 $\theta$ - $2\theta$ 法の場合，ステップ幅  $0.04^\circ$ ，各ステップでの計数時間 5 sec，発散スリット  $1^\circ$ ，散乱スリット  $1^\circ$ ，受光スリット  $0.2\text{mm}$ とした。薄膜X線法の場合，ステップ幅  $0.04^\circ$ ，計数時間15sec，発散スリット  $0.25^\circ$ ，散乱スリットなし，受光スリットなしで測定を行った。比較のために，陽極酸化法で作製した青色の試料についても $\theta$ - $2\theta$ 法によるXRD測定を行った。

皮膜の深さ方向に対するTiとOの相対濃度のディーププロファイルを求めるために，オージェ電子分光（AES，日本電子製，JAMP-7100E）分析を行った。分析条件は一次電子加速電圧 5 kV，一次電子ビーム電流  $4 \times 10^{-8} \text{ A}$ ，一次電子ビーム直径  $10 \mu\text{m}$ で行った。スパッタ条件は，Ar イオン加速電圧 3 kV，電子エミッション電流  $3 \times 10^{-5} \text{ A}$ ，スキャンモードでのスパッタ速度は  $\text{SiO}_2$  換算で  $10\text{nm}/\text{min}$ ，スポットモードでのスパッ

タ速度は  $\text{SiO}_2$  換算で  $37\text{nm}/\text{min}$ で行った。ここで，スパッタ速度の小さいスキャンモードは皮膜厚が薄いと考えられる  $2.8$ と  $3.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料，スパッタ速度の大きいスポットモードは皮膜厚が厚いと考えられる  $5.7$ と  $11.3\text{kJ}/\text{cm}^2$ の試料に対して適用した。TiとOの相対濃度は， $\text{TiO}_2$ 粉末のスペクトルを測定し，その強度比が  $\text{Ti} : \text{O} = 1 : 2$ となるような係数を用いて求めた。

### 3. 試験結果及び考察

#### 3.1 レーザー照射条件による色相の変化

本研究で作製した4種類の試料の色相を分光測色計を用いて測定し， $a^*b^*$ 座標上へプロットした結果を図2に示す。 $3.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ は青みがかった紫色をしており，それよりもエネルギー密度の小さい  $2.8\text{kJ}/\text{cm}^2$ は赤みがかった紫色，エネルギー密度の大きい  $5.7\text{kJ}/\text{cm}^2$ は青色であった。 $11.3\text{kJ}/\text{cm}^2$ は黄色の領域に位置するが， $a^*$ 値  $b^*$ 値ともに小さく，むしろ灰色に近い色であった。この結果から，レーザー光のエネルギー密度を変えることにより，色相の異なるカラーチタンを作製することが可能であることが分かった。

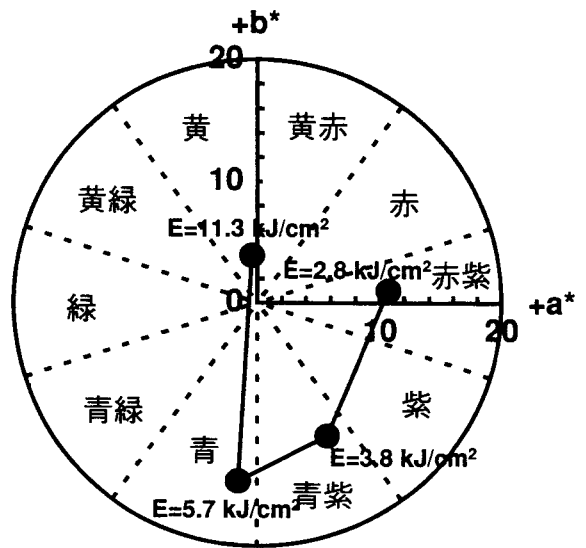


図2 エネルギー密度によるカラーチタンの色相変化

#### 3.2 X線回折法による皮膜構造の解析

皮膜の構造を解析するにあたり，まずはじめにTi-O系状態図<sup>2)</sup>の調査を行った。Ti-O系状態図によると， $\alpha$ -Tiは約28原子%のOを固溶することができ，Oの濃度が $\alpha$ -Tiへの固溶限界を超

えると  $Ti_2O$  が生成する。さらに O の濃度が増えると、 $Ti_nO_{2n-1}$  ( $n=1, 2, 3 \dots$ ) の一般式で表されるマグネリ相が生成し、 $Ti:O=1:2$  となると  $TiO_2$  が生成する。 $TiO_2$  にはルチル、アナターゼ、ブルカイトと呼ばれる3種類の異なる結晶構造を持つ相<sup>3)</sup>が存在する。

これらの知見を踏まえ、色相の異なる4種類の試料の皮膜構造を明らかにする目的で、XRD測定を行った。 $\theta-2\theta$ 法で測定したXRDパターンを図3に示す。主な回折ピークは $\alpha-Ti$ の回折ピーク(JCPDS 5-682)に帰属される。また、全ての試料に低強度ではあるがルチル構造型 $TiO_2$ (JCPDS 21-1276)の回折ピークも見られる。27°付近の(110)面の回折ピークに注目すると、エネルギー密度が高くなるに従いピーク強度は強くなること分かる。11.3kJ/cm<sup>2</sup>の試料からは(211)面や(220)面の回折ピークも見られる。

一方、エネルギー密度が高くなるに従い、 $\alpha-Ti$ の(002)面、(102)面、及び(103)面の回折ピーク強度は弱くなり、低角度側にショルダージョルダが見られるようになる。これは、 $\alpha-Ti$ よりもc軸長の長い $Ti_2O$ (JCPDS 11-218)の存在を示唆している。

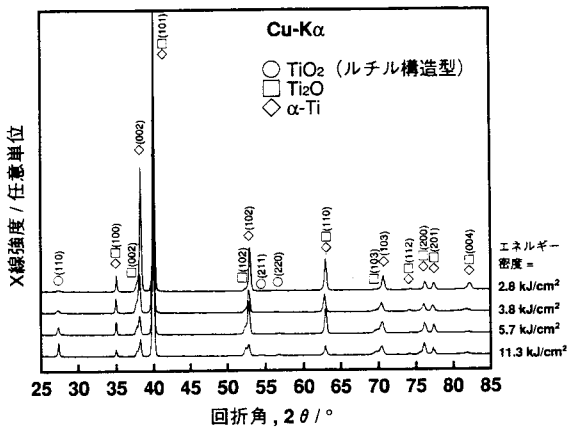


図3 エネルギー密度によるカラーチタンのXRDパターン変化

表面に生成した酸化物相をより明確にするために、エネルギー密度の低い2.8kJ/cm<sup>2</sup>の試料に対して、薄膜X線法による測定を行った。図4に $\theta$ を0.5, 1.0, 3.0°と固定して測定したXRDパターンと、比較のため $\theta-2\theta$ 法で測定したXRDパターンを示す。 $\theta-2\theta$ 法と比較して、薄膜X線法で測定したXRDパターンからは27°付近の $TiO_2$ の回折ピークがより明確に観察される。

また、 $Ti_2O$ の存在による(002)面と(102)面の回折ピークの低角度側に現れるショルダージョルダもより明確に見られるようになる。この結果から、試料表面には $TiO_2$ と $Ti_2O$ が存在することがより明確となった。

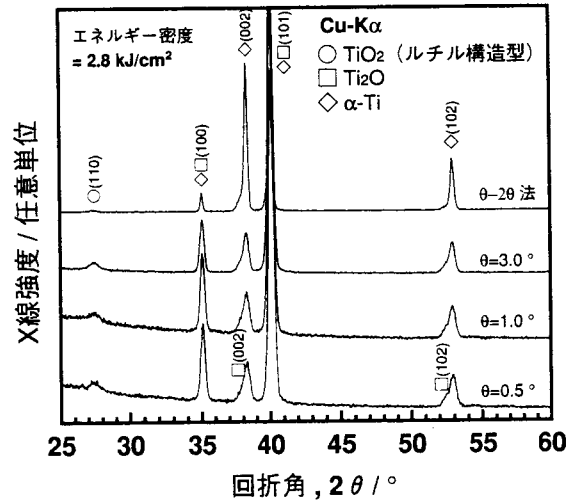


図4 薄膜法と $\theta-2\theta$ 法で測定したカラーチタンのXRDパターン

$\alpha-Ti$ の(102)面、 $Ti_2O$ の(102)面、及び $TiO_2$ の(110)面の各ピーク強度を用いて求めた、レーザーの照射エネルギー密度による $Ti_2O$ と $TiO_2$ の強度比の変化を図5に示す。エネルギー密度が高くなるに従い、 $Ti_2O$ と $TiO_2$ のピーク強度は大きくなること分かる。このことは、エネルギー密度が高くなるに従い、表面の酸化皮膜の厚さが増大していることを示唆している。

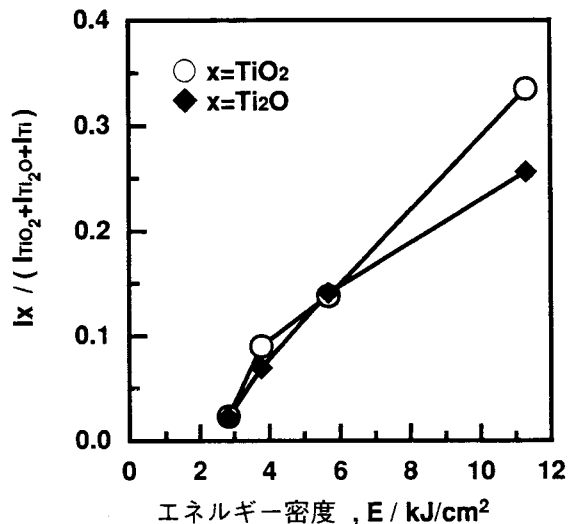


図5 レーザーの照射エネルギー密度による回折ピーク強度比の変化

前述したように、カラーチタンの他の作製法として陽極酸化法が知られている。本研究との比較のために、陽極酸化法により作製したカラーチタン（共伸機工製）のXRD測定も行った。XRDパターンに現れた全ての回折ピークは $\alpha$ -Tiに帰属され、 $Ti_2O$ や $TiO_2$ の回折ピークは見られなかった。この結果から、陽極酸化法で形成された酸化皮膜は非晶質と推察され、加熱酸化法の酸化皮膜は陽極酸化法の酸化皮膜とは結晶性が異なることが明らかとなった。

### 3.3 オージェ電子分光法による皮膜構造の解析

次に、AES分析法を用いて皮膜構造の解析を行った。11.3kJ/cm<sup>2</sup>の試料を用いた場合の、スパッタ時間による代表的なTiとOのスペクトルの変化を図6に示す。500eV付近のOのスペクトルに注目すると、11min後には強度が約1/2となり、100min後にはほとんど検出されなくなるこ

とが分かる。一方、Tiのスペクトルに注目すると、370eVと415eV付近に2本のピークが存在

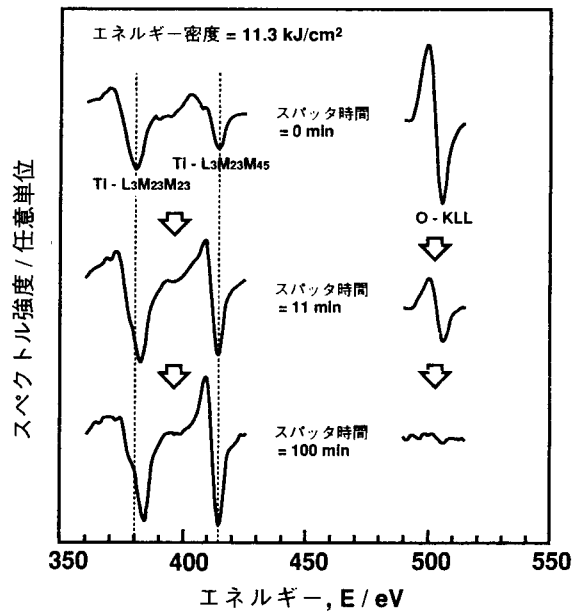


図6 スパッタ時間によるTi及びOのオージェ電子スペクトルの変化

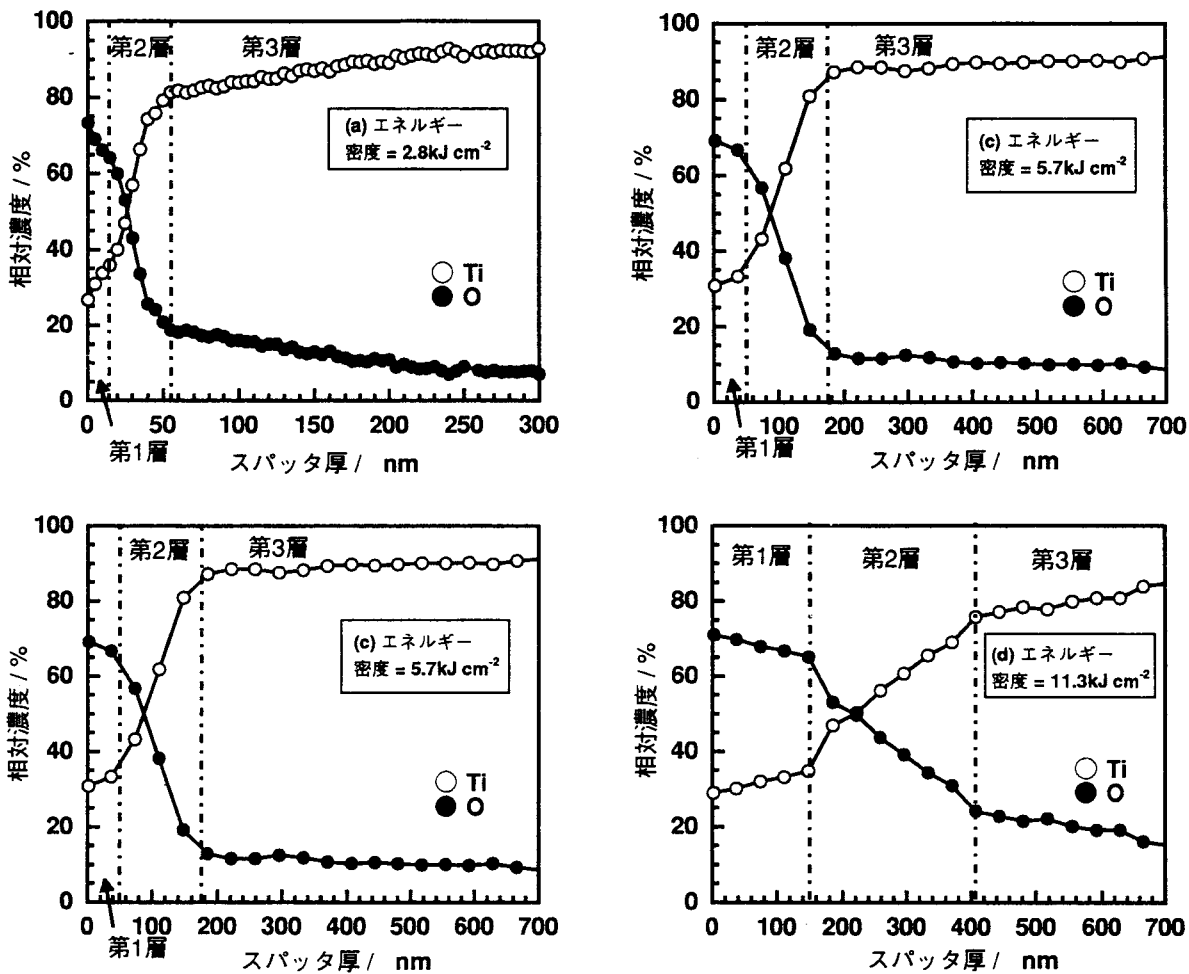


図7 スパッタ厚によるTiとOの相対濃度変化

し、スパッタ時間が0 minでは370eVのピークが強く見られるが、11min後にはほぼ等しくなり、100min後には370eVのピークが2本にスプリットして415eVのピークが強くなることから。0 min後のTiのスペクトル形状は通常のTiO<sub>2</sub>粉末を測定した場合のスペクトル形状に類似し、100min後では金属Ti板を測定した場合のスペクトル形状に類似する。このスペクトル形状の変化からも、試料最表面にTiO<sub>2</sub>が存在することが裏付けられた。

415eV付近のTiのピーク強度と500eV付近のOのピーク強度を用いて求めた、深さ方向に対するTiとOの相対濃度を図7の(a)から(d)に示す。各試料とも、最表面の相対濃度はほぼTi:O=1:2になっており、TiO<sub>2</sub>が形成されていると考えられる。4種類の試料とも、スパッタ厚が大きくなるに従いOの濃度は減少し、逆にTiの濃度は増加する傾向を示す。

スパッタ厚に対してOの濃度、Tiの濃度ともに勾配が急激に変化する点が2箇所存在し、3つの領域に分けることができる。便宜上、3つの領域を最表面から第1層、第2層、第3層と呼ぶことにする。前述のXRD測定の結果と併せて、酸化皮膜の構造として図8のようなモデルを提案する。試料の最表面近傍の第1層はルチル構造型TiO<sub>2</sub>からなる。第2層はTiO<sub>2</sub>とTi<sub>2</sub>OとOを固溶したα-Tiからなる。TiO<sub>2</sub>は第3層に近づくに従い減少し、一方α-Tiは第3層に近づくに従い

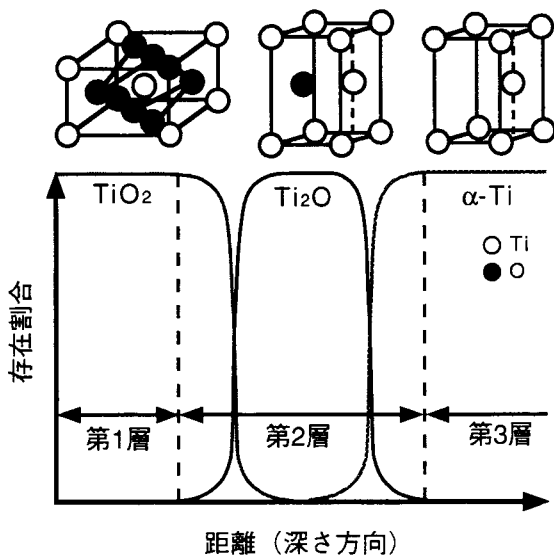


図8 カラーチタンの皮膜構造モデル

増加するものと考えられる。Ti<sub>2</sub>Oは第2層のほぼ中央で最も高い濃度となり、第1層や第3層に近づくに従い減少しているものと考えられる。第3層は母材であるα-Tiからなり、内部へ向かうに従いOの濃度は徐々に減少する。

### 3.4 光の干渉機構

光の干渉に寄与している試料表面の皮膜を明らかにすることは、光の干渉機構を考察する上で重要と考えられる。しかしながら、前述したように試料表面の酸化皮膜は単一相ではなく、また厚みも不均一である。そこで、便宜上図9に示すような単純なモデル<sup>4)</sup>を仮定して、近似により光の反射が起こっている位置を求めることにした。

皮膜の屈折率nは光の入射角θと屈折角φを用いて、次のように定義される。

$$n = \sin \theta / \sin \phi \quad \dots\dots\dots (1)$$

この皮膜に入射角θで光が入射した場合、皮膜表面、及び皮膜と金属基板との境界面で反射した二つの光の行路差Dは以下のようにして導かれる。

$$AB + BC = 2d / \cos \phi \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\begin{aligned} A'C &= AC \sin \theta = 2d \tan \phi \sin \theta \\ &= 2nd \sin^2 \phi / \cos \phi \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D &= n(AB + BC) - A'C \\ &= 2nd(1 - \sin^2 \phi) / \cos \phi \\ &= 2nd \cos \phi = 2d \sqrt{(n^2 - \sin^2 \theta)} \quad \dots (4) \end{aligned}$$

行路差Dが波長λの整数倍mに等しいときに光の干渉が生じ、そのときの皮膜の厚さdと光の波長λとの関係は、以下の式で表される。

$$2d \sqrt{(n^2 - \sin^2 \theta)} = m \lambda \quad \dots\dots\dots (5)$$

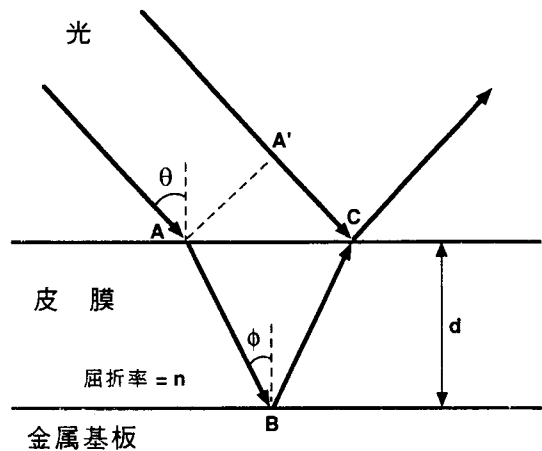


図9 皮膜による光の干渉モデル

(5)式を用いて、一次の可視光が干渉を起こす皮膜厚を求めることができる。 $\theta$ は分光測色計を用いて色相を測定したときの条件に基づき $8^\circ$ とする。屈折率 $n$ は厳密には波長依存性を有しており、定数と見なすことはできない。また、本研究で作製した試料表面の酸化皮膜は複雑であり、 $Ti_2O_3$ の屈折率も不明である。しかし、荒い近似ではあるが屈折率 $n$ にはルチル構造型  $TiO_2$ の代表値である2.71を用いることとする。(5)式に可視光の波長(約380~780nm)を代入すると、一次の可視光が干渉を起こす皮膜厚は70~140nmと求められる。

この結果に基づき、光の反射は皮膜のどの位置で起こっているのかを考察した。レーザーの照射エネルギー密度による第1層と(第1層+第2層)の厚みの変化を図10に示す。図中には、前述した一次の光が干渉を起こす皮膜厚の範囲を記載した。第1層の厚さは非常に薄く、11.3 kJ/cm<sup>2</sup>の試料でようやく光が干渉を起こす皮膜厚に達する。光の反射が第1層と第2層の境界で生じているとすると、2.8と3.8と5.7 kJ/cm<sup>2</sup>の試料で発色が見られることを説明できない。一方、2.8と3.8と5.7 kJ/cm<sup>2</sup>の試料の(第1層+第2層)の厚さは光が干渉を起こす皮膜厚の近傍に存在し、11.3 kJ/cm<sup>2</sup>の試料では皮膜厚が厚すぎるために灰色となることも定性的に説明できる。

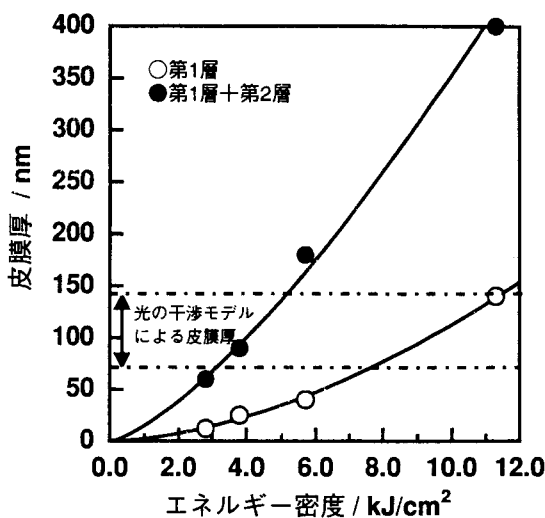


図10 レーザーの照射エネルギー密度による皮膜厚変化

以上の結果から、光の反射は試料の最表面と第2層と母材との界面で生じ、この二つの反射光が干渉を起こしていると考え、本研究で用いた4種類の試料の色相の変化をうまく説明できること

が分かった。

#### 4. ま と め

レーザー法を用いてカラーチタンを作製し、皮膜構造を解析することにより、以下のことが明らかとなった。

- (1) レーザーの照射エネルギー密度を変えることにより、色相の異なるカラーチタンの作製が可能となった。
- (2) カラーチタン表面に形成された皮膜は2つの層からなる。試料最表面の第1層はルチル構造型の  $TiO_2$ 、第2層は  $TiO_2$ と  $Ti_2O_3$ と  $\alpha-Ti$  からなる。ここで、第2層近傍の  $\alpha-Ti$  はOを固溶しており、内部に向かうに従いOは徐々に減少する傾向を示す。
- (3) 皮膜厚が第1層単独の厚さであるとする、エネルギー密度による色相の変化を説明できない。一方、第1層と第2層の合計の厚さはエネルギー密度による色相の変化を定性的に説明できることから、光の干渉は最表面で反射した光と、第2層と母材の界面で反射した光とによって生じていると考えられる。

#### 謝 辞

本研究は、北海道科学・産業技術振興財団の産学等共同研究開発事業により実施されたものであり、同財団関係各位に深く感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) 日経ニューマテリアル (日経B P社), 1月9日号 (1989), P44
- 2) P. G. Wahlbeck and P. W. Gilles : J. Am. Ceram., Vol. 49, No.4 (1966), P181
- 3) 清野 学 : 酸化チタン—物性と応用技術— (技報堂出版), (1996), P44
- 4) 兵藤申一監修 : 工学基礎物理 (森北出版), (1980), P116