

# チタンおよびチタン合金の接着強度に及ぼす 陽極酸化後の真空熱処理の影響

稲葉 輝彦\*・西岡 敏明\*・時實 正治\*<sup>2</sup>

The Effects of Vacuum Heat Treatments on Bonding Strength of Anodically Oxidized Titanium and a Titanium Alloy

Teruhiko INABA, Toshiaki NISHIOKA and Masaharu TOKIZANE

**Synopsis :** The studies on surface morphology of an anodically oxidized pure titanium and a titanium alloy (Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al), as well as its changes during vacuum heat treatments, were carried out in order to obtain an improved bonding ability of the surfaces of these materials. The anodically oxidized titanium and the titanium alloy showed oxide films accompanied by the numerous holes and grooves, respectively. These oxide films included phosphorus which is a constituent of the solution used for the anodic oxidation. During the vacuum heat treatment at higher temperatures, such as 1173K, the oxide films disappeared by diffusion of oxygen atom into the titanium bulk which has a large oxygen solubility. At the same time,  $Ti_3P$  particles were preferentially precipitated in the holes or grooves. It is worth to note that, these specimens showed appreciably higher bonding strength than the original materials polished by #150 polishing paper. Such an improvement of these specimens in bonding strength presumes to be the results of anchoring effects of the glue in the holes and grooves of the surfaces.

**Key words :** titanium ; titanium alloy ; anodic oxidation ; heat treatment ; oxygen diffusion ;  $Ti_3P$  precipitation ; bonding strength.

## 1. 緒言

構造用接着剤を用いた接着接合は、高い接合強度を有するため、航空機や自動車を始めとする各種産業分野において広く適用されている<sup>1)~4)</sup>。接着による接合は、異種材料の接合が可能であること、ボルトやリベットなどを用いた機械的接合に比べ接合部の応力集中が小さいこと、また、接合部の気密性や絶縁性が確保されるといった多くの特徴<sup>5)</sup>をもっている。

本研究は、このような接着接合技術を、民生分野へも用途範囲が広がっているチタンに広く適用することを目的としており、接着強度を高めるためのチタンの表面処理について検討したものである。

接着強度は、通常、接着表面のあらさやぬれ性を高めることにより増大<sup>6)</sup>する。接着強度が表面あらさの影響を受ける理由は、機械的接着（接着表面の空げきに接着剤が浸入固化しその投びょう効果により結合する接着<sup>7)</sup>）の効果によるものと思われるが、著者らは、このような機械的接着の効果を大きく期待できるチタン表面の形成法として、火花放電発生電圧以上の電圧で行う陽極酸化に着目した。

火花放電発生電圧以上の電圧で純チタンを陽極酸化すると、表面に多孔質な酸化皮膜を形成する<sup>8)9)</sup>。しかしながら、

このような表面に接着を行った場合、酸化皮膜が母材のチタンに比べて脆弱であること、あるいは酸化皮膜と母材との界面で剥離が生じることなどにより、大きな接着強度が得られない可能性がある。これに対し筆者らは、陽極酸化後真空加熱することにより接着強度が増大すると予想した。ところが、陽極酸化皮膜の真空加熱による変化に関しては不明な点が多く、また、チタン合金に関しては、これまでに火花放電発生電圧以上の電圧で陽極酸化した報告<sup>10)</sup>はほとんどみあたらない。

そこで本報は、純チタンならびにTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を、火花放電が発生する臨界値以上の電圧で陽極酸化し、酸化皮膜の形態を明らかにすると共にこれらの酸化皮膜の真空加熱による変化を検討した。また、陽極酸化後真空加熱処理がチタンの接着強度の増大に寄与するかどうかあわせて検討した。

## 2. 実験方法

供試材は、純チタンならびに $\beta$ 単相領域で溶体化処理したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金であり、いずれも厚み1mmの市販材である。これらの試料の表面あらさ（算術表面あらさRa）は、それぞれ0.20 $\mu$ mおよび0.50 $\mu$ mであった。純チタ

平成6年11月2日受付 平成7年3月3日受理 (Received on Nov. 2, 1994; Accepted on Mar. 3, 1995)

\* 兵庫県立工業技術センター機械金属工業指導所 (Technical Center for Machinery and Metals, Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research Hirata, Miki 673-04)

\* 2 立命館大学理工学部 (Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University)

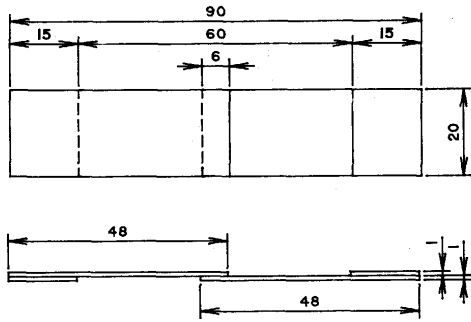


Fig. 1. Dimensions of the specimen offered to the tensile shear fracture test.

ンの不純物含有量 (mass%) は、O: 0.08%, N: <0.01%, H: 0.002%, Fe: 0.05%, また、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の合金元素と不純物含有量 (mass%) は、V: 14.9%, Cr: 2.94%, Sn: 2.84%, Al: 2.97%, C: 0.009%, Fe: 0.15%, N: 0.006%, O: 0.113%, H: 0.014%であった。

陽極酸化は、室温に保持したりん酸 ( $0.26\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) - 硫酸 ( $0.36\text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 水溶液中で試料を陽極とし、所定の電圧まで電流密度  $0.5\text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$  一定で昇圧し処理を行った。用いた電源は、交流 (60Hz) を半波整流した直流電源である。

陽極酸化後の加熱処理は、 $7\times 10^{-4}\text{ Pa}$  ( $5\times 10^{-6}\text{ torr}$ ) に継続排気した真空炉中で、573Kから1173Kの種々の温度で3.6 ks保持後炉冷とした。

酸化皮膜の形態観察および分析には、エネルギー分散X線分析装置 (EDS) を装着した走査型電子顕微鏡 (SEM) およびX線回折装置を用いた。

接着は、真空炉から取り出した試料にただちに接着剤を塗布して重ね合わせ、接着部を1.6MPa-60s加圧した後、引続いて大気浴恒温槽中で接着部が動かない程度の加圧を加えながら403Kで3.6ks加熱保持することにより行った。また、真空加熱しない試料では、接着面をアセトンを用いて十分脱脂洗浄した後、ただちに前述の接着処理を行った。用いた接着剤は、エポキシ系の熱硬化型構造用接着剤S/W2214 (住友スリーエム株式会社製) である。

接着強度は、Fig. 1 に示した形状および寸法の引張試験片を用い、引張りせん断接着強さを求めることにより評価した。引張試験は、試験片の両端15mmをそれぞれつかみ部とし、つかみ部には厚み1mmのチタン板をそえることにより接着面と引張軸とを一致させ、インストロン製モデル1186 (スクリー式) 試験機を用いてクロスヘッド移動速度  $33.3\text{ }\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $2\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) で行った。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 陽極酸化後の表面形態と生成相

Fig. 2 に、 $0.5\text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$  の電流密度で純チタンと Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を陽極酸化したときの電圧 (実効電圧) 変

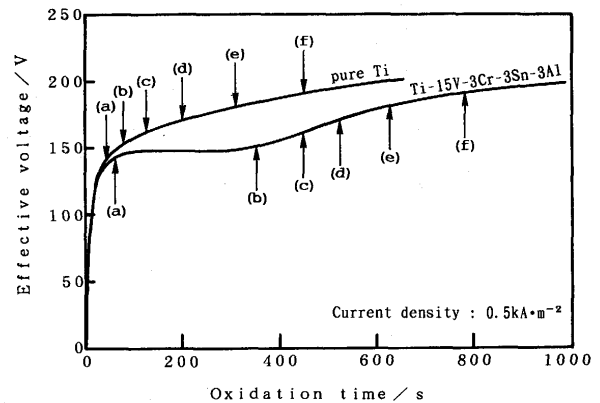


Fig. 2. Change of the effective voltage during anodic oxidation under a constant current density of  $0.5\text{ kA}\cdot\text{m}^{-2}$ . From (a) to (f) refer to Fig. 3, 4, 5 and 6.

化を示す。陽極酸化を開始すると、純チタン、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金共に急速な電圧の上昇が認められ、試料表面は、金色、青色、紫色と順次色相が変化した。この発色は、酸化皮膜の厚みがおおよそ  $1\times 10^{-2}\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$  の範囲のときに認められるもので、光の干渉作用によるものである<sup>11)</sup>。陽極酸化により生成する酸化皮膜は絶縁性皮膜であり、電圧が高くなるとそれまでに生成した酸化皮膜は電場に耐えられなくなり、溶液とチタン母材との間に火花放電が発生するようになる<sup>11)</sup>。本研究では、純チタン、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金共に100V近傍で火花放電の発生が観察された。火花放電発生後、電圧の上昇は徐々に緩慢となるが、Fig. 2 に示したように、純チタンと Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金では電圧の上昇する挙動に違いが認められた。すなわち、純チタンでは連続的に電圧が上昇するが、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金では、電圧変化の認められない段階があり、その後連続的に電圧が上昇した。この電圧変化が生じなくなる時の電圧は147Vであった。

Fig. 3 および Fig. 4 に、140Vから190Vの各電圧で陽極酸化した純チタンおよび Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の表面形態を示す。純チタンでは、Fig. 3 に示したように、酸化皮膜には孔が多数存在している。これらの孔は、電圧が高くなるに従って、大きくなると共に周辺に盛り上がりが生じ、いわゆるクレーター状を呈するようになる。一方、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金では、溝状のくぼみをもつ酸化皮膜が生じた (Fig. 4 (b)) 後に純チタンと同様のクレーター状の酸化皮膜に移行 (Fig. 4 (c) ~ (d)) した。この溝を有した酸化皮膜が生成する電圧範囲を検討したところ、Fig. 2 で示した電圧変化の生じない過程で主として生成することが明らかとなった。なお、これらの酸化皮膜をSEM-EDSにより元素分析したところ、いずれも陽極酸化電解液の成分であるPが検出された。この結果は、りん酸を用いて陽極酸化した他の研究<sup>12)</sup>における分析結果と一致する。

Fig. 5 および Fig. 6 に、140Vから190Vの各電圧で陽極酸化した純チタンおよび Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金のX線回折

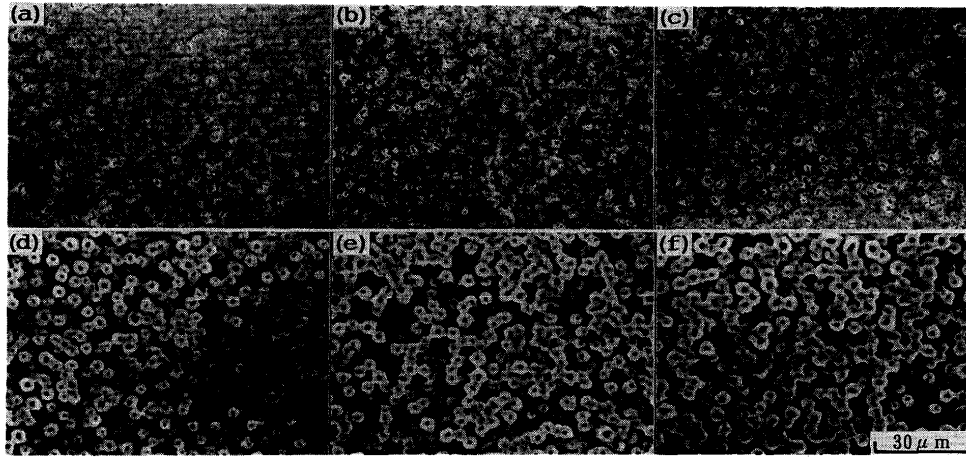


Fig. 3. Surface morphology of the pure Ti specimens after the anodic oxidation. The effective voltages are (a) 140V, (b) 150V, (c) 160V, (d) 170V, (e) 180V and (f) 190V.

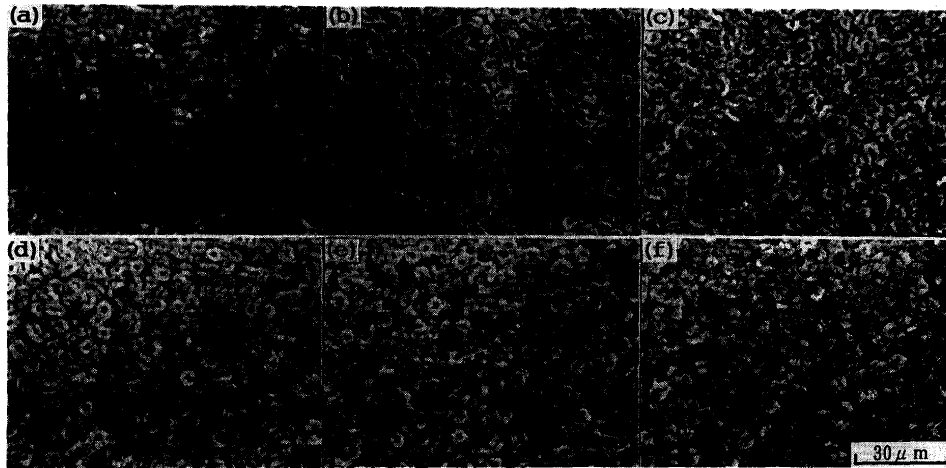


Fig. 4. Surface morphology of the Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy specimens after the anodic oxidation. The effective voltages are (a) 140V, (b) 150V, (c) 160V, (d) 170V, (e) 180V and (f) 190V.

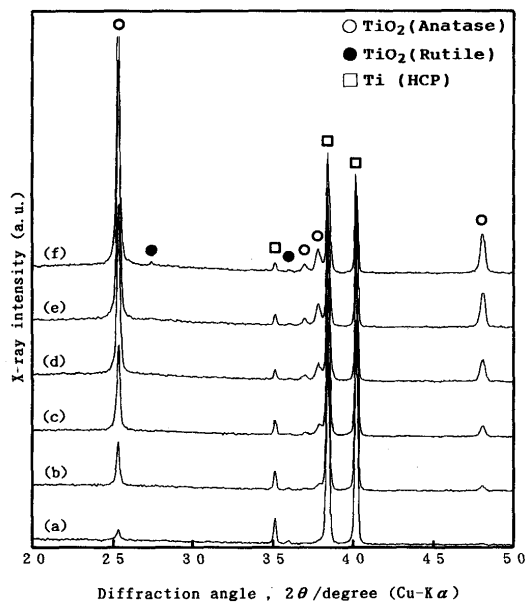


Fig. 5. The results of X-ray diffraction of the pure Ti after the anodic oxidation under various effective voltage of (a) 140V, (b) 150V, (c) 160V, (d) 170V, (e) 180V and (f) 190V.

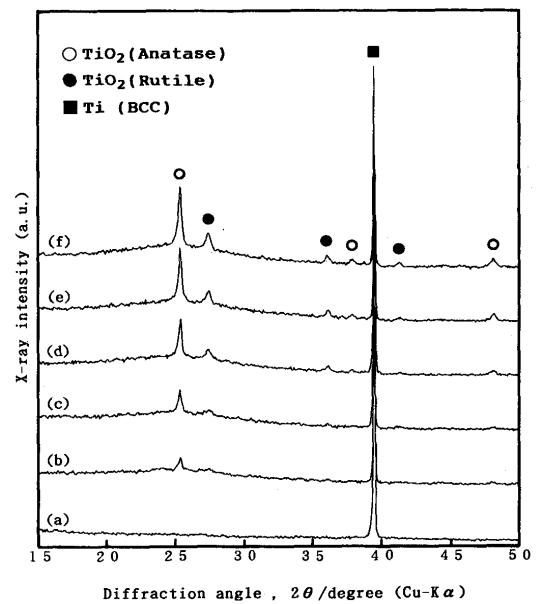


Fig. 6. The results of X-ray diffraction of the Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy after the anodic oxidation under various effective voltage of (a) 140V, (b) 150V, (c) 160V, (d) 170V, (e) 180V and (f) 190V.

図形を示す。純チタン、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金共にAnatase型およびRutile型TiO<sub>2</sub>による回折線が認められ、これらの回折線強度は、陽極酸化電圧が高くなるに従って増大する。陽極酸化皮膜の構造に関するこれまでの報告<sup>13)</sup>から、酸化皮膜は、Anatase型、Rutile型およびアモルファスTiO<sub>2</sub>からなることが知られているが、本研究においてもFig. 5およびFig. 6の回折図形からわかるように2θが25°近傍の回折線が拡がっており、これより、本研究で生成した酸化皮膜も、Anatase型、Rutile型およびアモルファスTiO<sub>2</sub>からなることと推定される。なお、この段階ではP化合物による回折線は、従来の報告<sup>9)10)</sup>と同様に認められなかった。

接着強度は、接着剤が接着表面の空げきに浸入固化し、それによる投びょう効果で増大すると考えられるが、このような効果は、クレーター状の孔をもつ酸化皮膜あるいは溝状のくぼみをもつ酸化皮膜では大きくなると期待できる。そこで、本研究では、180Vで陽極酸化した純チタンならびに147Vに達してから120s(以後単に147Vと略記する)陽極酸化したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を用いて、真空加熱による酸化皮膜の変化ならびに接着強度におよぼす真空加熱の影響を検討した。なお、これらの条件で生成した陽極酸化皮膜の厚みは、純チタンでは約4μm、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金では約3μmであった。

### 3・2 真空加熱による酸化皮膜の変化

Fig. 7 およびFig. 8 に、180Vで陽極酸化した純チタンならびに147Vで陽極酸化したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を、673

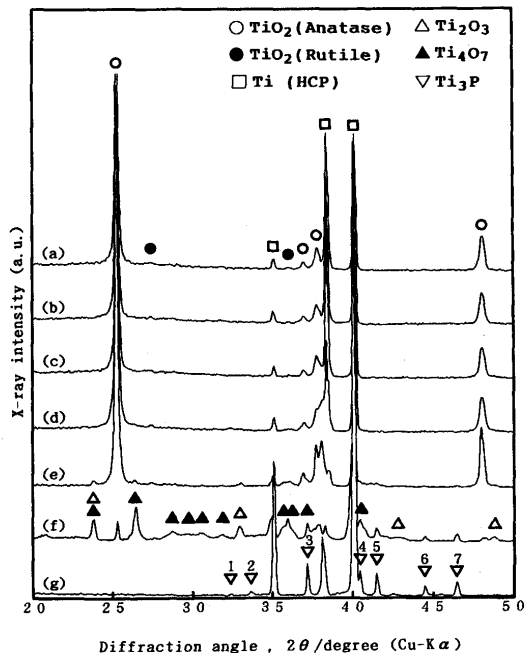


Fig. 7. The results of X-ray diffraction of the up to 180V anodically oxidized pure Ti after vacuum heat treatment at various temperatures. (a) As anodic oxidation, (b) 673K, (c) 773K, (d) 873K, (e) 973K, (f) 1073K and (g) 1173K. (INDEX 1: (301), 2: (311), 3: (321), 4: (420), 5: (411), 6: (421) (222), 7: (312) (510))

Kから1173Kまでの各温度で3.6ks真空加熱したときのX線回折図形を示す。Fig. 7 およびFig. 8 から明らかなように、純チタンおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の陽極酸化皮膜は、真空加熱により同様の相変化が起こる。すなわち、Anatase型TiO<sub>2</sub>による回折線強度は、加熱温度が高くなるに従って増大するが、1073Kで加熱するとその回折線強度は著しく低下し、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の生成による回折線が認められるようになる。そして1173Kで加熱した場合には、酸化チタンによる回折線はすべて認められなくなり、回折図形は、母材のTiによる回折線およびTi<sub>3</sub>P(正方晶、a軸0.9964nm、c軸0.49887nm<sup>14)</sup>)による回折線のみとなる。

1173Kで真空加熱を施すと試料表面はいずれも母相とTi<sub>3</sub>Pの二相となるが、これらの試料表面を、SEM-EDSにより分析した一例をFig. 9に示す。多くのEDS分析を行った結果、Ti<sub>3</sub>Pは、純チタンでは一部の孔中において粗大に析出する傾向が認められ、また、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金では溝部に連続して析出することが明らかとなった。

Fig. 7 ~ Fig. 9 に示した一連の酸化皮膜の変化は、以下に述べる機構により生じたものと考えられる。まず、酸化皮膜の還元に関しては、Tiの酸化物標準生成自由エネルギーと温度との関係<sup>15)</sup>よりTiO<sub>2</sub>の酸素解離圧は極めて小さいことが明らかで、本研究における真空度(7×10<sup>-4</sup>Pa)では1173Kで加熱してもTiO<sub>2</sub>を還元できない。したがって、酸化皮膜の消失は、皮膜中のOが酸素溶解度の高い母材へ拡散した

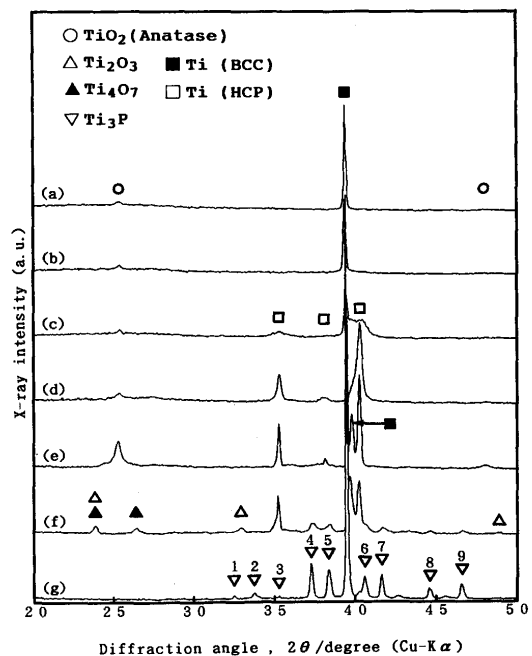


Fig. 8. The results of X-ray diffraction of the up to 147V for 120s anodically oxidized Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy after vacuum heat treatment at various temperatures. (a) As anodic oxidation, (b) 673K, (c) 773K, (d) 873K, (e) 973K, (f) 1073K and (g) 1173K. (INDEX 1: (301), 2: (311), 3: (002) (400), 4: (321), 5: (112) (330), 6: (420), 7: (411), 8: (421) (222), 9: (312) (510))

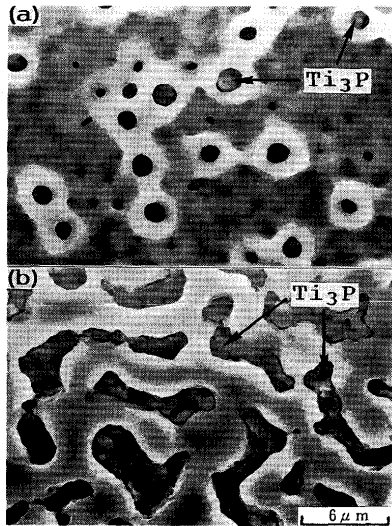


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the anodically oxidized specimens vacuum heat treated at 1173K for 3.6ks. (a) The pure Ti. (b) The Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy.

ことにより進行したと考えられる。なお、加熱によりAnatase型 $\text{TiO}_2$ の回折線強度がいったん増大した理由は、酸化皮膜中に存在したアモルファス $\text{TiO}_2$ のAnatase型 $\text{TiO}_2$ への結晶化によるものと推定される。次に、 $\text{Ti}_3\text{P}$ の析出に関してであるが、Pは、Ti-P二元系状態図<sup>16)</sup>に示されているように、 $\beta$ 中への溶解度は最大0.3at% (1768K)であり、また $\alpha$ 中へはほとんど溶解せず、Ti- $\text{Ti}_3\text{P}$ 共晶を形成する。したがって、Pは、Ti中へほとんど溶解できないため、 $\text{Ti}_3\text{P}$ として析出したものと考えられる。なお、 $\text{Ti}_3\text{P}$ が孔中あるいは溝部といった場所に優先的に析出した理由は、現在のところ明らかではない。

### 3・3 接着強度に及ぼす真空加熱の影響

Fig.10に、180Vで陽極酸化した純チタンならびに147Vで陽極酸化したTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の、引張りせん断接着強さ（以後接着強さと略記する）に及ぼす真空加熱の影響を示す。なお、陽極酸化を施さずに接着した純チタンお

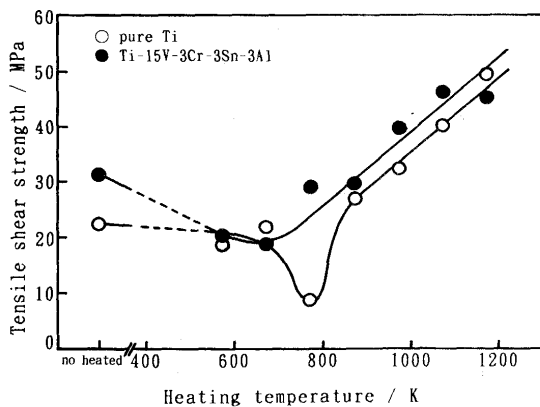


Fig. 10. The effects of the temperatures of the vacuum heat treatments on the tensile shear strength of the bonded specimens.

よびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の接着強さは、それぞれ37.4 MPaおよび36.2MPaであった。また、引張軸と直角方向に#150の研磨紙で研磨後接着した純チタンおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の接着強さは、それぞれ40.6MPaおよび40.3 MPaであった。陽極酸化後の接着強さは、純チタン、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金共に陽極酸化を施さなかった場合に比べて低値となる。また、接着強さは、図から明らかなように陽極酸化後700Kあるいは800K以下の温度で加熱するとさらに低下する。しかしながら、約900K以上の温度では、加熱温度が高くなるに従って接着強さは増大し、1173Kで加熱した場合には、前述した研磨後接着したとき以上の接着強さとなった。

これらの試料のせん断破壊挙動を検討するため、SEMによる破面観察を行った。その結果、陽極酸化後あるいは700 K~800K以下の温度で加熱した試料では、いずれも酸化皮膜が母材との界面部分で剥離することにより破断に至ることが明らかとなった。このような酸化皮膜の剥離が生じるのは、接着強度に比べて酸化皮膜と母材との密着強度が低いためである。900K以上の温度で加熱すると、純チタン、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金共に酸化皮膜の剥離は徐々に認められなくなり、1173Kで加熱した試料では、Fig.11に一例を示したように、接着剤の剥離した領域（図中のa）および接着剤自体の破壊した領域（図中のb）が観察され、破断形態は酸化皮膜の剥離から接着剤自体の剥離および破壊に移行することが明らかとなった。なお、純チタンでは接着剤が剥離しないことにより破壊が母材側に進展した領域（Fig. 11(a)中央部）も一部に観察された。Fig.12は、1173Kで真空加熱した純チタンおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の接着

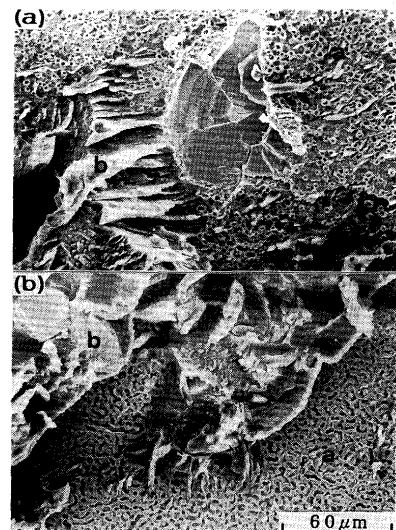


Fig. 11. Fracture surface morphology of the bonded specimens.

(a) The pure Ti specimen bonded the material vacuum heated at 1173K for 3.6ks after the anodic oxidation.  
(b) The Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy specimen bonded the material vacuum heated at 1173K for 3.6ks after the anodic oxidation.

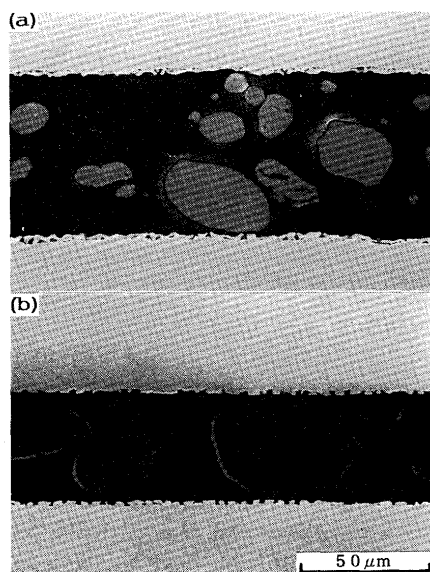


Fig. 12. Vertical section of the bonded specimens. (a) The pure Ti (Effective voltage: 180V. Vacuum heating at 1173K for 3.6ks.) (b) The Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy (Effective voltage: 147V. Vacuum heating at 1173K for 3.6ks.)

部断面であるが、接着剤はいずれも孔（深さ約 $2.5\mu\text{m}$ ）および溝（深さ約 $1.5\mu\text{m}$ ）の内部に浸入し固化している。これらの試料は、陽極酸化を施さなかった試料に比べて高い接着強さを示したが、これは、投じよう効果により接着剤と接着面が強固に機械的接着し、接着剤の剥離が抑制されたことによるものと考えられる。

陽極酸化した試料はいずれもFig.12に示した形態で強固に接着するが、酸化皮膜が存在すると、前述したように酸化皮膜と母材との界面部分でせん断破壊が優先的に生じ、接着強さは低値を示す。したがって、陽極酸化後真空加熱したときの接着強さは酸化皮膜の消失過程に依存しており、高い接着強さを得るためには、酸化皮膜を消失させることが必要である。

#### 4. 結言

純チタンおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を、陽極酸化後

真空加熱し、酸化皮膜の変化を明らかにすると共に接着強度に及ぼす影響を検討した。得られた結果は以下のとおりである。

(1) 火花放電発生電圧以上の電圧で陽極酸化すると、純チタンでは孔を有した酸化皮膜が生成し、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金ではいったん溝を有した酸化皮膜が生成した後に孔を有した酸化皮膜が生成した。これらの酸化皮膜は、陽極酸化電解液の成分であるPを含有していた。

(2) 陽極酸化後1173Kで真空加熱すると、酸化皮膜は消失し、また、酸化皮膜中のPは、 $\text{Ti}_3\text{P}$ として孔中あるいは溝部に優先的に析出した。

(3) 陽極酸化した純チタンおよびTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金の接着強さは、酸化皮膜と母材との密着強度に依存しており、真空加熱により酸化皮膜が消失すると、研磨後接着したとき以上の接着強さとなった。この接着強さの増大は、接着剤の投じよう効果によることが明らかとなった。

終わりに、チタンの陽極酸化処理に関して種々の助言をいただきました株式会社日本アルミ技術研究所 大中隆博士ならびに故石田慎一博士に感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 小野昌孝：日本金属学会会報，28 (1989)，p.819
- 2) 芦田 正：接着の技術，13 (1993)，p.27
- 3) 原賀康介：接着の技術，13 (1993)，p.32
- 4) 永田宏二：接着の技術，13 (1993)，p.38
- 5) 大坪 悟：接着の技術，13 (1993)，p.16
- 6) 柳原栄一：接着の技術，13 (1993)，p.8
- 7) JISハンドブック接着，(1993)，p.15 [日本規格協会]
- 8) 加藤 誠，長沼勝義，山田 守，園田 勉，垣見英信，小林茂夫，河合達志：名古屋工業技術試験所報告，40 (1991)，p.269
- 9) 伊藤征司郎，羽田忠義，肥塚浩一：材料技術，10 (1992)，p.152
- 10) 伊藤征司郎，羽田忠義，石田慎一，吉村長蔵：表面技術協会第87回講演大会要旨集，(1993)，p.210
- 11) 伊藤征司郎：表面改質技術総覧（材料技術研究協会編），(1993)，p.113 [産業技術サービスセンター]
- 12) 石田洋治，古谷修一：表面技術協会第79回講演大会要旨集，(1989)，p.260
- 13) 小林賢三，清水健一，安村尚道：表面技術協会第81回講演大会要旨集，(1990)，p.221
- 14) P.J.Ahlzen, Y.Andersson, S.Rundqvist and R.Tellgren: J. Less-Common Met., 172 (1991), p.206
- 15) 改訂4版金属便覧（日本金属学会編），(1982)，p.166 [丸善]
- 16) Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T.B.Massalsky, (1990), ASM