

高温 X 線回折測定によるチタン材表面の結晶性評価

近藤 千尋^{*1)}

Crystalline Evaluation of Titanium Material Surface by High Temperature X-ray Diffraction Measurement

KONDO Chihiro^{*1)}

当所では、平成 30 年度に全自動多目的 X 線回折装置 (SmartLab) を導入した。この装置から得られる X 線回折プロファイルを読み解くことで、結晶性試料の定性分析、定量分析、結晶子サイズ、結晶格子歪、結晶化度、配向性評価など多面的な解析評価が可能となる。本技術資料では、SmartLab の機能の一つである高温測定に焦点を当て、チタン材加熱時の結晶構造変化を追跡した結果について報告する。

1. 緒言

X 線回折法は、結晶性物質に固有の結晶構造情報を得るための非破壊的分析手法である¹⁾。中でも高温状態を保持しながら分析する高温 X 線回折法は、高温下で物質に起こる相転移や化学反応、合成・分解・劣化プロセスなどを In-situ 観察するための有用な手段である。

光触媒や色素増感太陽電池の材料として用いられる酸化チタンには、室温で安定な主な結晶相としてルチル型とアナターゼ型がある。上記材料としての活性は、ルチル型よりもアナターゼ型の方が高いと言われているが²⁾、熱処理過程で高温になるとアナターゼ型からルチル型への相転移が起こるため、相転移温度の把握は極めて重要である。

そこで、高温測定機能を有する X 線回折 (XRD) 装置を用いて、チタン材加熱時の結晶構造変化の追跡を試みた。

2. 測定原理

2.1 X 線回折現象¹⁾

X 線を結晶性物質に照射すると、結晶格子面の各層に配置している原子から X 線が散乱される。散乱された X 線が相互に干渉して特定の方向で強め合うと、強い回折 X 線波が観測される。これらの回折 X 線は、図 1 に示されるようにブラッグ (Bragg) の式に基づいて発生する。

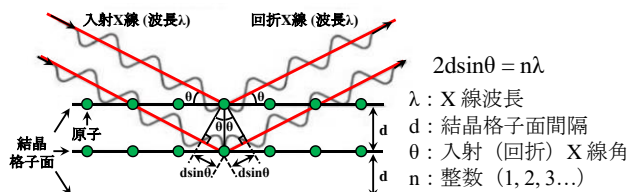


図 1 ブラッグの式

2.2 X 線回折装置の構成³⁾

XRD 装置は、主に X 線源部、入射光学系部、ゴニオメーター (試料台部)、受光光学系部、検出部から成る (図 2)。

また、測定に用いられる走査軸として、X 線源を走査する ω 軸、検出器を走査する 2θ 軸、 2θ 軸と直角する方向へ検出器を走査する $2\theta\gamma$ 軸 (インプレーン軸)、 ϕ 軸 (面内回転軸)、 χ 軸 (あおり軸) の計 5 軸から構成されている。

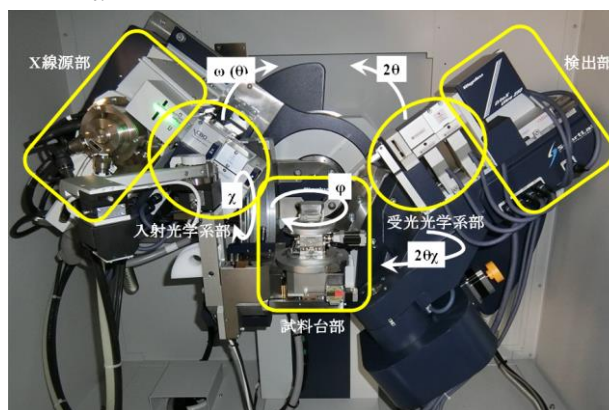


図 2 X 線回折装置の主要部

2.3 X 線回折装置の光学系⁴⁾

XRD 装置の光学系を大別すると、集中法光学系と平行ビーム光学系があり (図 3)、試料に適した光学系を選択する必要がある。今回は、試料の表面形状や光学系の幾何学的な制限を受けない平行ビーム光学系により測定を行った。

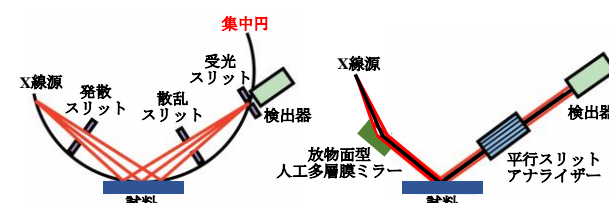


図 3 集中法光学系 (左図) と平行ビーム光学系 (右図)

*1) 機械・計測・エネルギーグループ

3. 実験方法

3.1 試料

試料片として、厚さ 1 mm の純チタン圧延板(純度 99.5%)を脱脂処理して 20×20 mm のサイズに切り出したものと、脱脂処理、陽極酸化処理後に同サイズに切り出したものの 2 種類を用いた。なお、チタン板の陽極酸化処理に際しては、1 wt% リン酸水溶液中、チタン板を陰極として電流密度 0.5 A/dm² で 10 分間電解処理することで被膜形成させた。

3.2 高温 X 線回折装置

測定にあたっては、(株)リガク製全自動多目的 X 線回折装置 (SmartLab) にドーム型高温装置 (DHS 1100) を装着したものを用いた。図 4 に装置の外観とドーム型高温装置を示す。ドーム部はグラファイト製で、最大 1100 °C までの昇温が可能である。

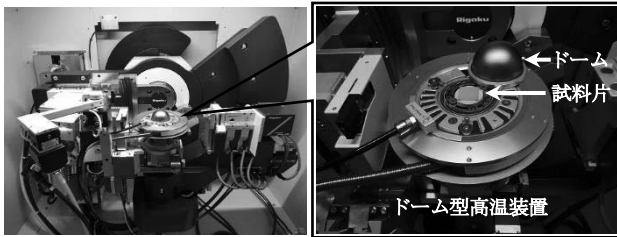


図 4 ドーム型高温装置を装着した X 線回折装置外観

3.3 測定条件

表 1 に高温測定条件を、図 5 に温度履歴を示す。加熱前後(室温)および 300 °C から 800 °C まで 100 °C 毎に昇温・60 分間温度保持後について、毎回、試料位置調整を行った後に測定した。なお、測定は大気中で行った。

本測定は、2.3 節で述べた平行ビーム光学系 (2 θ / θ スキャン) で行い、X 線源として Cu-K α 線、管球出力として管電圧 40 kV、管電流 200 mA、スキャン範囲 5 °-90 °、スキャン速度 10 °/分、スキャンステップ 0.1°とした。

表 1 高温測定条件

測定温度	加熱前(室温), 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 加熱後(室温)
温度保持時間	60 分
測定時間	8.5 分
温度上昇率	100 °C/分
測定雰囲気	大気中

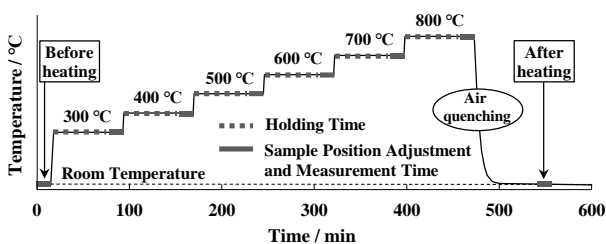


図 5 温度履歴

4. 結果および考察

4.1 チタン板の定性分析結果

表 1 の条件で測定した各温度におけるチタン板の X 線回折プロファイルを図 6 に示す。なお、図中の記号やミラー指数は、主要なもののみを記載している。加熱前は α -Ti 相のピークのみであったが、600 °C から α -Ti 相ピークが減少する一方、ルチル TiO₂ 相 (1,1,0) 面のピークが出現し、800 °C までピークの増大が続いた。また、アナターゼ TiO₂ 相 (1,0,1) 面のピークは、700 °C でわずかに認められた。

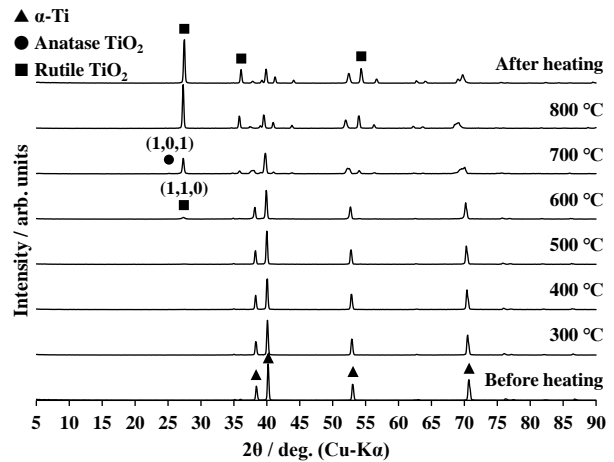


図 6 チタン板の X 線回折プロファイル

4.2 陽極酸化処理チタン板の定性分析結果

4.1 節同様、陽極酸化処理チタン板の X 線回折プロファイルを図 7 に示す。陽極酸化処理したものは、加熱前の段階でアナターゼ TiO₂ 相 (1,0,1) 面ピークが確認された(アナターゼ型 TiO₂ であることは、顕微レーザーラマン分光測定装置(日本分光(株)製 NRS-7500)により判断した(表 2, 図 8))。600 °C から α -Ti 相ピークの減少とともに、アナターゼ TiO₂ 相 (1,0,1) 面ピークの増大とルチル TiO₂ 相 (1,1,0) 面ピークの出現が見られ、800 °C まで両ピークの増大が続いた。

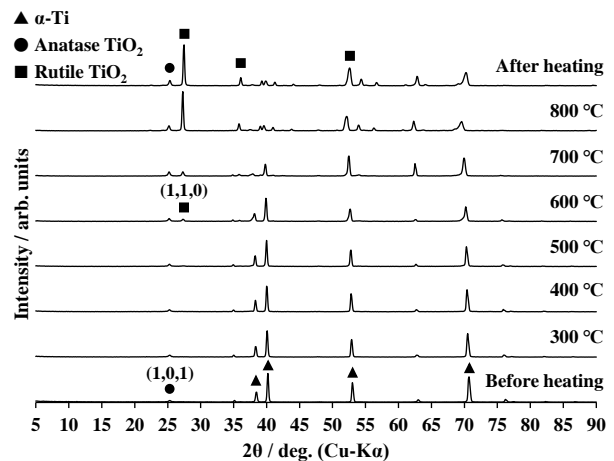


図 7 陽極酸化処理チタン板の X 線回折プロファイル

表 2 ラマンスペクトル測定条件

レーザー励起波長	回折格子	対物レンズ	レーザー強度	露光時間	積算回数
532 nm	1800 本/mm	20 倍	5.3 mW	10 秒	2 回

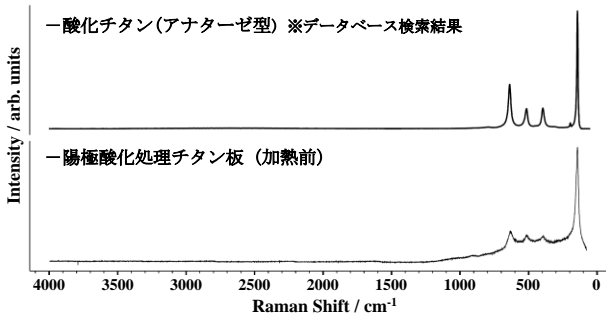


図 8 陽極酸化処理チタン板のラマンスペクトル

4.3 X線回折プロファイルからの情報

図6と図7のX線回折プロファイルで、低角領域を重ね書きしたものを図9と図10に示す。昇温の進行とともに、X線回折角 2θ が低角側へシフトしていることから、2.1節で述べたブラッグの式より、アナターゼ型・ルチル型ともに結晶の格子面間隔 d が大きくなっている(試料の熱膨張が起こっている)ことが示唆される。また、加熱後に室温に戻すと、X線回折角が高角シフトしているため、常温の格子面間隔に戻ったことが伺える。さらに、詳細な検討は割愛するが、昇温に伴い、ルチル TiO_2 相(1,1,0)面のピーク強度の増大とともに、ピーク半値幅が小さくなっていることから、結晶量の増加とともに結晶子サイズが大きくなっていることが推測される。上記のようなX線回折角や半値幅の変化は、他のピーク領域でも随所で確認できる。

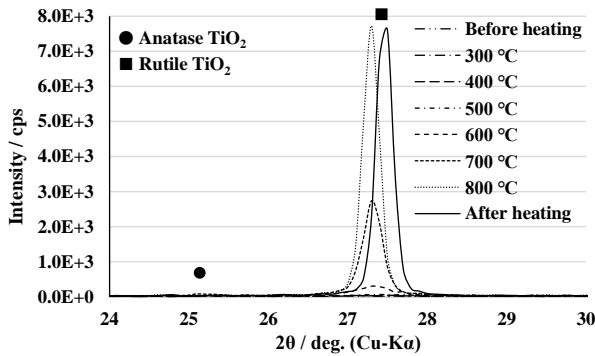


図 9 図6の低角領域重ね書き

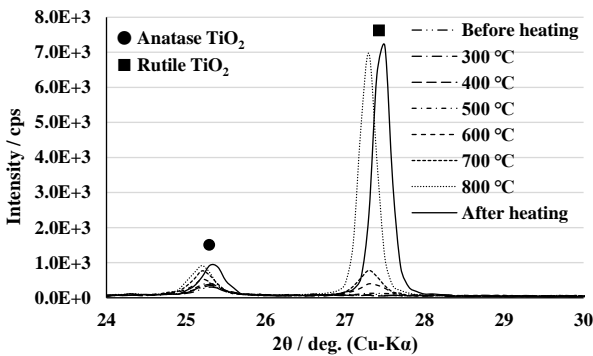


図 10 図7の低角領域重ね書き

5. 結言

加熱処理とX線回折分析を組み合わせた高温X線回折測定により、チタンからアナターゼ型・ルチル型酸化チタンへの相転移挙動を把握することができた。さらに、測定により得られたX線回折角やピーク形状などの情報から、加熱時の結晶状態に関する考察もできた。本技術により、バッチ処理の予備試験として利用が見込めること、また、高温下での結晶状態をIn-situ観察できることを確認した。

本装置は、高温測定以外にも、薄膜測定やインプレーン測定、さらには微小部測定用のユニットも付属しているので、引き続きSmartLabの機能を活かした解析評価の提案を進めていきたい。

なお、本研究で使用した全自動多目的X線回折装置(SmartLab)および顕微レーザーラマン分光測定装置は、公益財団法人JKAの「機械工業振興補助事業」により導入、設置したものである。



参考文献

- 1) 日本分析化学会：粉末X線解析の実際, 1-14, 朝倉書店, 2002
- 2) Yasuhiro Yamada and Yoshihiko Kanemitsu: Determination of electron and hole lifetimes of rutile and anatase TiO_2 single crystals, Applied Physics Letters, 101, 133907, 2012
- 3) 稲葉克彦：九州大学中央分析センター センターニュース 112, Vol.30, No.2, 2, 2011
- 4) 西郷真理：九州大学中央分析センター センターニュース 116, Vol.31, No.2, 1-2, 2012