

# 真空焼鈍した工業用純チタン板の大気環境中における耐変色性の改善

高橋 一浩\*・金子 道郎\*・林 照彦\*・武藤 泉\*<sup>2</sup>・爲成 純一\*<sup>3</sup>・徳野 清則\*<sup>3</sup>

Improvement of Discoloration Resistance of Vacuum Annealed Commercially Pure Titanium Sheets in Atmospheric Environments

Kazuhiro TAKAHASHI, Michio KANEKO, Teruhiko HAYASHI, Izumi MUTO, Junichi TAMENARI and Kiyonori TOKUNO

**Synopsis :** Titanium has been applied to roofs and walls of buildings. It is known that titanium used as architectural material discolors in atmospheric environments. This discoloration is mainly caused by interference color due to the growth of oxide film on the surface of titanium. Authors have proposed a discoloration mechanism, in which TiC begins to dissolve by acid rain, turning into an oxide, and an oxide film grows. In this paper, the formation and reduction mechanism of TiC was examined on the surface of titanium cold rolled sheets finished with vacuum annealing. An atomic bond between Ti and C in cold rolled sheets was detected with XPS, and it was found that C is unremovable by degreasing process. A large amount of TiC is formed on titanium surface vacuum annealed at lower temperature than 600°C. In this case, a discoloration index is as large as 25 after a discoloration accelerating test, in which titanium sheet is immersed in sulfuric acid solution for several days. On the other hand, when TiC is reduced with raising the vacuum annealing temperature to 650°C, C on the surface area diffuses into the inside of the titanium sheet and the surface C concentration decreases. Consequently, the discoloration index also decreases to one-third of that processed with lower annealing temperature. In addition, this modified annealing process was confirmed to be effective uniformly in the commercial large sized cold rolled coils. The discoloration level is equivalent to that of the polished surface titanium.

**Key words:** titanium; architectural material; titanium carbide; TiC; acid rain; discoloration; cold rolling; vacuum annealing; annealing temperature.

## 1. 緒言

建築物の外装に使用されているチタンの色調が経年変化する現象、いわゆる変色が起きる場合がある<sup>1-6)</sup>。著者らは前報<sup>7)</sup>にて、この変色現象はチタン表面の酸化皮膜厚みが増加して(数十nm以上)起きる干渉色が主な原因であり、外的要因である酸性雨によってチタン表層の炭化チタン(以降TiC)が溶出・加水分解されて酸化物となり皮膜厚みが増加する機構を報告した。また原らも硫酸ナトリウム水溶液中および人工海水中にてアノード分極したときチタン表層にTiCが存在する場合にアノード電流にピークが現れて酸化皮膜厚さが増加することから変色はTiCが原因となっていると報告している<sup>6)</sup>。このように、この変色現象は酸化皮膜厚みの増加であることから、チタンそのものの防食機能を損なうものではないと言える。

工業用純チタンJIS1種薄板(以降チタン板)の冷間圧延以降の工程は一般的に冷間圧延コイルを洗浄した後に真空あるいはアルゴン雰囲気にて焼鈍する“真空焼鈍仕上げ”と、冷間圧延コイルを大気焼鈍してアルカリ溶融塩(ソル

ト)に浸漬した後に硝フッ酸酸洗にてデスクールする“酸洗仕上げ”がある<sup>8)</sup>。上述のTiCはチタン板を製造する過程で形成されており、この炭素(以降C)の主な供給源は冷間圧延の潤滑油であり、その後の焼鈍時の入熱によって変化していると考えられる<sup>7,9)</sup>。

著者らは、Fig. 1の工程で製造される“真空焼鈍仕上げ”において、TiCの形成機構を冷間圧延後のCの存在状態や真空焼鈍時のCの挙動から詳細に解析して、耐変色性を改善するためのTiC抑制条件を明らかにした。本報では、TiCの形成機構と抑制方法を述べるとともに、その効果を実機コイルにて確認した結果も合わせて報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

冷間圧延まま表面の分析および冷間圧延後の真空焼鈍試験に供した板は、潤滑油としてニート油を用いたセンジミア圧延機によって工業用純チタンJIS1種を3.5mmから0.5mm厚さに冷間圧延した後、アルカリ洗浄、そしてアセト

平成15年4月30日受付 平成16年2月18日受理 (Received on Apr. 30, 2003; Accepted on Feb. 18, 2004)

\* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 3434 Shimata Hikari 743-8510)

\* 2 新日本製鐵(株)光技術研究部(現:新日鐵住金ステンレス(株)研究センター)(Hikari R&D Lab., Nippon Steel Corp., now Research & Development Center, Nippon Steel & Sumikin Stainless Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株)チタン事業部(Titanium Division, Nippon Steel Corp.)

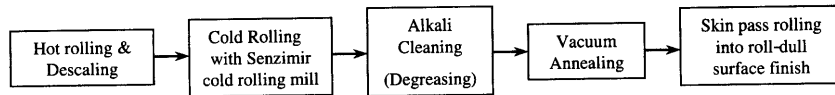


Fig. 1. Manufacturing procedure of vacuum annealed titanium coil and roll-dull surface finish.

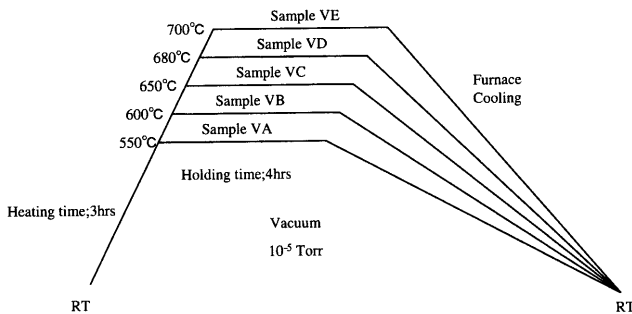


Fig. 2. Vacuum annealing conditions of sample code VA, VB, VC, VD, and VE.

Table 1. Immersion condition as accelerating discoloration test.

Solution	Sulfuric acid solution, pH3.0 or 4.0
Temperature	60°C (333K)
Period	3, 7 and 14 days

2.2 変色促進試験

上記真空焼鈍板 VA, VB, VC, VD, 実機試験コイルおよび研磨板の変色促進試験は Table 1 に示す条件で実施した。著者らは海塩粒子 (CCT 試験), 紫外線照射 (人工海水中で紫外線照射) および酸性雨 (硫酸で pH を調整した模擬酸性雨に浸漬) の影響について実験した結果, 酸性雨でのみチタン板は変色し, その変色程度は pH4.5 以下で大きく増加し pH が低いほど変色することが判った<sup>1,2,7)</sup>。また環境省の発表している国内降水の平均 pH は 4.7~4.9 であり<sup>11)</sup>, pH が 4.5 以下の酸性雨が降る可能性は十分に考えられる。以上より, 酸性雨を模擬して耐変色性を促進評価するために, pH 3.0 または pH 4.0 の硫酸水溶液にチタン板を浸漬する方法を採用した。pH 3.0 による促進試験はより厳しい変色環境 (つまり, より変色を促進させる環境) でチタン板を評価するために採用した。具体的な手順は次の通りである。pH 3.0 または pH 4.0 に調整した 50 mL の硫酸水溶液に洗浄したチタン板 50 mm×25 mm を浸漬して容器内に密閉し, 温度 60°C で 3~14 日間浸漬保持した。これによってチタン板の変色が促進される環境を模擬し, 浸漬前後のチタン板表面の色調変化 (色差 ΔE\*ab, (1) 式を参照) によって変色を評価した。色差が大きいほど変色したことを示す。なお, この変色促進試験方法は前報他<sup>1-4,7)</sup>と同一である。

色調は JIS Z8729 の L\*a\*b\* 表色系にて表し, ミノルタ社製色彩色差計 CR-200b によって光源 C で測定した値を用いた。

$$\Delta E^*ab = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \dots\dots\dots (1)$$

ここで ΔL\* は浸漬前後の L\* の変化量, Δa\* は浸漬前後の a\* の変化量, Δb\* は浸漬前後の b\* の変化量であり, L\* は暗~明, a\* は緑~赤, b\* は青~黄を示す指標である。上記測定機の簡単な原理を説明する。まず被測定物に対してあらゆる方向から光を照射し, 被測定物からの垂直方向の反射光を受光する。そして, その受光を内装された分光感度センサーで測定して L\*a\*b\* の値を算出する。

2.3 表面分析方法

2.3.1 冷間圧延まま板の表面分析

TiC 形成のもとになる C が冷間圧延後にどのような結合

ン中超音波洗浄して用いた。

真空焼鈍時に C が拡散しチタン (以降 Ti) と反応することから<sup>7,9)</sup>, C の挙動と耐変色性への影響を検討するために, サイズが 0.5 mm×60 mm×70 mm の上記冷間圧延-洗浄材を 10<sup>-5</sup> Torr 台の真空雰囲気中にて, 550, 600, 650, 680, 700°C の 5 水準の温度まで 3 時間で昇温して 4 時間保持した後, 真空中でそのまま冷却した。Fig. 2 にそのヒートパターンと試料の記号を示す。以降, 真空焼鈍の温度が低い順に試料 VA, VB, VC, VD, VE とする。一般的な純チタンの焼鈍温度として 600~800°C が知られており<sup>8)</sup>, 本実験の保持温度は概ねその範囲内である。

また建築物の外装材は防眩性 (眩しくないこと) が要求されることから, チタン板の表面を荒らして光を乱反射させるために Fig. 1 に示したように表面を荒らした圧延ロールにてスキンパス圧延する, いわゆるロールダル仕上げ<sup>10)</sup>が施される場合がある。本研究ではそのロールダル仕上げの耐変色性への影響を評価するために, ロールダル仕上げ (スキンパス圧延) 前後のコイルも試験に供した。

さらに工業用純チタン JIS1 種の重量数トンのコイル (形状は板厚 0.3~0.5 mm で幅が 1 m 前後) を 5 個用いて, 工業生産設備にて実機試験を実施した。実機試験コイルは, 上記真空焼鈍温度の影響を検討した結果をもとに耐変色性が安定していた温度域である 650~700°C 間で約 4 時間保持されるように真空焼鈍した。なお, 炉内の真空度は 10<sup>-5</sup> Torr 台であった。これらのコイルは Fig. 1 の工程に沿ってスキンパス圧延を実施した後, 各コイルの長手方向のトップ・中間・ボトム, 幅方向のエッジ・四分の一・センターの計 9 箇所を後述する変色促進試験にて評価することによって, 工業製品として耐変色性の安定性を確認した。

比較材として, 表面の影響を取り除くために真空焼鈍板の表層を数十 μm 以上研磨にて除去して #600 湿式研磨で仕上げた板 (以降, 研磨板) を用いた。

状態で存在しているかをX線光電子分光（以降 XPS）により分析した。最表面の他に6.3分と18.5分スパッタリングした表面も同様に分析した。ここでXPSはパーキンエルマー社製 PHI-5500型装置を用いて出力15kV、27mA、MgK $\alpha$ 線(1253.6eV)にて0.8mm $\phi$ 面積を分析した。また薄膜法X線回折測定も実施しTiCや他の炭化物などの化合物が存在するか否かを調べた。なお、薄膜法X線回折測定は2・3・2項で述べる条件で実施した。

Fig. 1に示したように冷間圧延された板はその後に真空焼鈍される。真空焼鈍時には昇温と温度保持の過程でチタン板の表面から真空中へCなどの軽元素が蒸発することが考えられることから、高温でのガス放出特性を調べた。厚さ0.5mmの冷間圧延まま板を、長さ40mm、幅15mm（表面積が約13cm<sup>2</sup>）に切断した後、アセトン中で超音波洗浄し冷風乾燥した試料を用いた。真空中で加熱し放出されたガスの種類と量を四重極質量分析計で分析した。昇温速度は200°C/hで実施した。

### 2・3・2 真空焼鈍後の表面分析

真空焼鈍後の板の表面を薄膜法X線回折測定することによって、TiCの回折ピーク強度そのもの、またはTiの回折ピークとの相対強度により、その表面のTiC存在量を比較した。測定には理学電機社製X線回折装置RAD-3C型を用いており、CuK $\alpha$ 線、管電圧40kV、管電流40mA、ドライブングスリット0.2°、入射角1°の諸条件で実施した。X線の入射深さは、X線の強度から計算すると約0.42 $\mu$ mである。

またグロー放電発光分光分析（以降GDS）によって真空焼鈍後のCの侵入深さを比較した。測定にはJOBIN YVON社製（仏）JY5000RF-PSS型を用いて、放電範囲直径4mm、分析時間300秒、サンプリング時間0.25秒にて実施した。アルゴンガスにてスパッタリングして深さ方向の濃度分布を分析した。スパッタリング速度は工業用純チタンJIS1種を200秒間スパッタリングした後の深さを実測して求めた。

### 2・3・3 変色促進試験後の表面分析

上記変色促進試験後のチタン板の一部は、薄膜法X線回折測定とGDSにて表面を分析し、酸化物の形成や酸素（以降O）濃度の変化を比較した。測定条件は上述の通りである。

## 3. 実験結果

### 3・1 真空焼鈍後の変色促進試験結果

Fig. 3に冷間圧延-洗浄板を真空焼鈍した試料VA, VB, VC, VD, VEの変色促進試験結果を示す。変色促進試験条件は、硫酸水溶液 pH3.0, 温度60°C, 浸漬日数3日と7日である。真空焼鈍温度が600°C以下と低い試料VAとVBの色差 $\Delta E^*ab$ は20を超えており、変色促進試験前には金

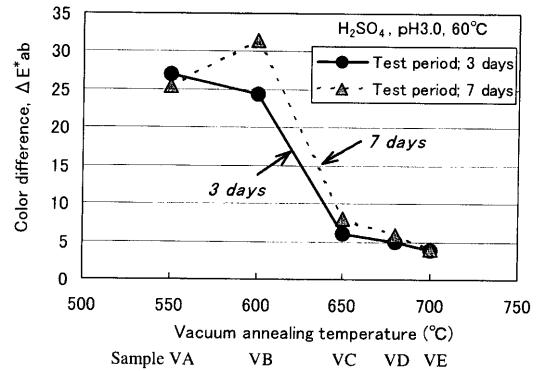


Fig. 3. Effect of vacuum annealing temperatures on color difference after the accelerating discoloration test (pH 3.0, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C, 3 and 7 d).

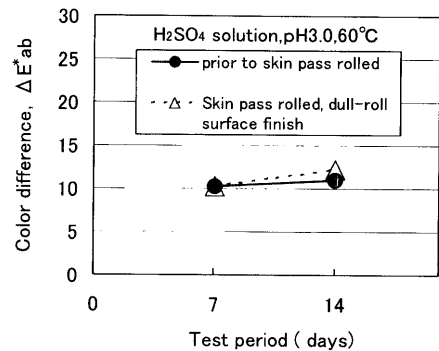


Fig. 4. Effect of skin pass rolling (roll-dull surface finish) on color difference after the accelerating discoloration test (pH 3.0, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C, 7 and 14 d).

属色であった色調が試験後には暗い金色~暗い紫色に変化する<sup>7)</sup>。これに対して真空焼鈍温度が650~700°Cと高い試料VC, VD, VEの色差は低い場合（試料VB, VB）の三分の一以下に減少し、変色促進試験後の色調も僅かに黄色味を帯びる程度にとどまる。したがって、真空焼鈍温度が高い方が変色しない結果である。

Fig. 4に、真空焼鈍後にスキンパス圧延にてロールダル仕上げを施した場合の変色促進試験結果を示す。ロールダル仕上げ前後で、色差に差はなく、防眩性を高めるためのロールダル仕上げによって耐変色性は変化しない。

### 3・2 冷間圧延まま板の表面分析結果

Fig. 5に冷間圧延後に洗浄したチタン板表面のCとTiのXPSによる結合状態分析の結果を示す。ここで Fig. 5の左欄はC, 右欄はTiの結合エネルギーのスペクトルであり、a)とd)は初期表面, b)とe)は6.3分スパッタリング後, c)とf)は18.5分スパッタリング後の結果である。初期表面では冷間圧延時の潤滑油そのものと考えられるC-C, C-H, C-O結合のブロードなピークの他に弱いカーバイドのピークが観察され、TiはTiO<sub>2</sub>で存在している。スパッタリング後の表面では炭化物のピークが強くなり、TiはTiOとTiCの重なったピークと金属Tiのピークが観察される。ここでスパッタリング深さは時間6.3分と18.5分で各々SiO<sub>2</sub>換算にて17nmと50nmである。SiO<sub>2</sub>換算の深さとはSiO<sub>2</sub>

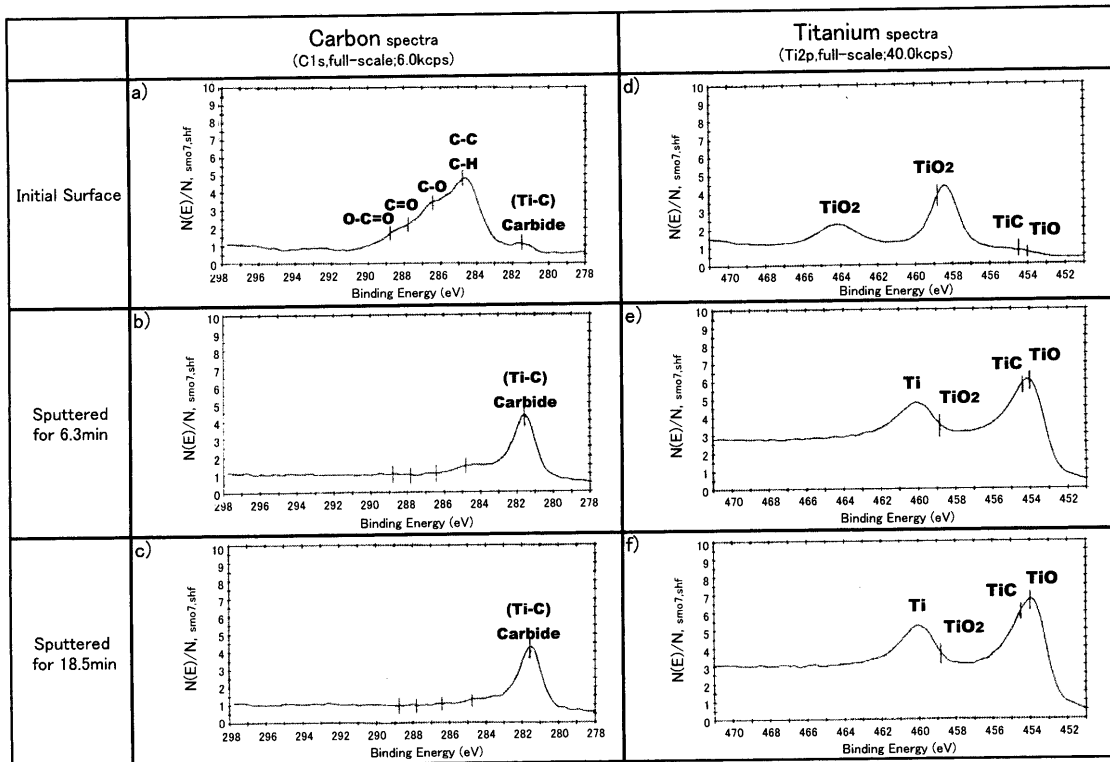


Fig. 5. XPS spectrographs of as cold rolled titanium surface.

Table 2. Relative concentrations of C, O and Ti with XPS, and existence ratios of metal Ti, TiO and TiC on as cold rolled titanium sheet.

	Relative concentration (at%)			Existence ratio # (%)		
	C	O	Ti	Metal Ti	TiO	TiC
Sputtered for 6.3min	14	33	53	11.3	62.3	26.4
Sputtered for 18.5min	13	28	59	30.5	47.5	22.0

#; These ratios were calculated from concentrations of C, O and Ti, assuming that titanium exists as metal Ti, TiO and TiC on as cold rolled titanium surface.

を同条件でスパッタリングしたときのスパッタリング速度から換算した深さのことである。

Table 2にXPSで測定したスパッタリング後表面のC, O, Tiの相対濃度(at%)を示す。加えて、これらの元素が金属Ti, TiO, TiCの三相のみを構成していると仮定した場合の金属Ti, TiO, TiCの存在比率(%)も示す。具体的には、OはすべてTiOを、CはすべてTiCを構成していると仮定した。この仮定によって、XPSで分析したTi濃度からC濃度とO濃度を引いた値が金属Tiの量となることから、Table 2の金属Ti, TiO, TiCの存在比率を計算した(計算例を示す。6.3分スパッタした場合、上記仮定のもと金属Tiの量は $53-33-14=6$ となる。全Ti量に対する金属Tiの比率は $6/53 \times 100=11.3\%$ )。Table 2に示したように冷間圧延ままの表層のTiC存在比率、つまり上記仮定のもと計算した全Ti量(原子の数)に対するC量(原子の数)もしくはTiC量(分子の数)の割合は、約20%と見積もることができる。ただし、XPSと同一試料を用いた薄膜法X線回折測定ではTiCのピークは検出されなかった。

### 3.3 冷間圧延まま板の高温ガス放出特性

Fig. 6に冷間圧延まま板(洗浄・冷風乾燥済み)を真空中で昇温した際のガス放出特性を示す。Cを含むCOガスと $C_mH_n$ ガスは $100^\circ\text{C}$ から放出が始まり、約 $300^\circ\text{C}$ で放出量はピークとなり、以降減少し $500^\circ\text{C}$ まで放出が続き、 $500^\circ\text{C}$ 以上ではその放出量はわずかである。 $H_2O$ ガスの放出は $50^\circ\text{C}$ から始まり約 $120^\circ\text{C}$ をピークに以降減少して $500^\circ\text{C}$ まで続く。 $H_2$ ガスの放出は $150^\circ\text{C}$ から始まりいったん $320^\circ\text{C}$ 付近で小さなピークが観察されるが約 $600^\circ\text{C}$ で最大ピークとなり以降減少する。

### 3.4 真空焼鈍後の表面分析結果

Fig. 3に示したように、低温側の試料VBと高温側の試料VCで変色促進試験の色差が大きく変化している。この両者の変色促進試験前(真空焼鈍まま)の表面の薄膜法X線回折結果をFig. 7に、GDSで測定したCの深さ方向分布をFig. 8に示す。なおFig. 8では表面直下のC分布を比較するために深さ $1\mu\text{m}$ までのGDS結果を左側に、それよりも内部のC分布を比較するため深さ $6\mu\text{m}$ までのGDS結果を右側に示す。またFig. 8右図ではC分布の違いを分かりやすくするために縦軸のスケールを拡大している。

Fig. 7より、冷間圧延ままでは検出されなかったTiCのピークが真空焼鈍後には検出されることから、真空焼鈍によって結晶性のTiCが表面に形成されていることがわかる。Fig. 7にて(a)試料VBと(b)試料VCのTiCピークを比較すると、その強度は試料VBの方が強く、試料VCでは極めて弱い。またTi(102)面に対するTiC(200)面のピーク

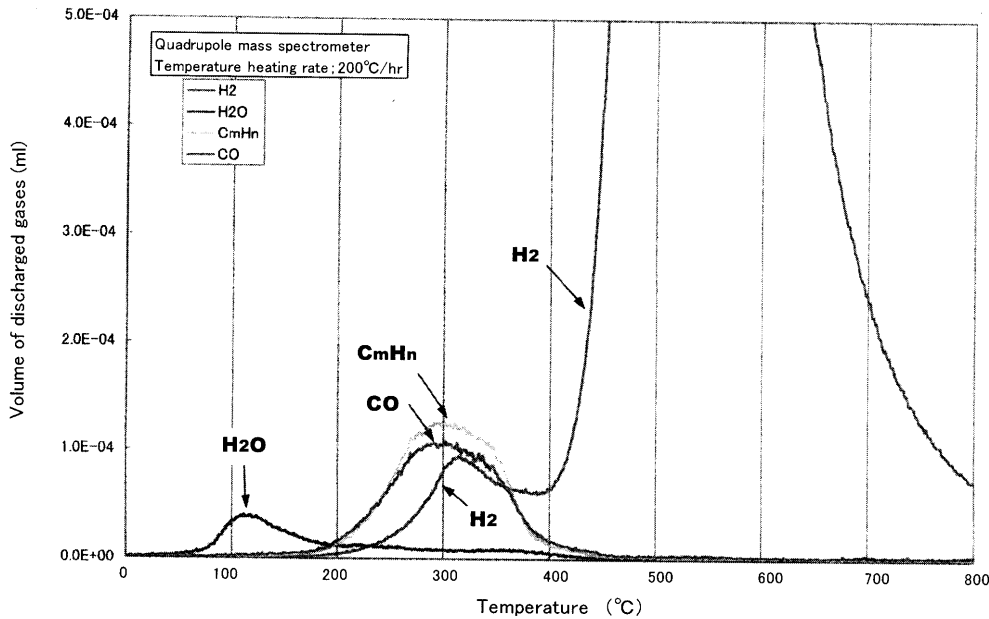
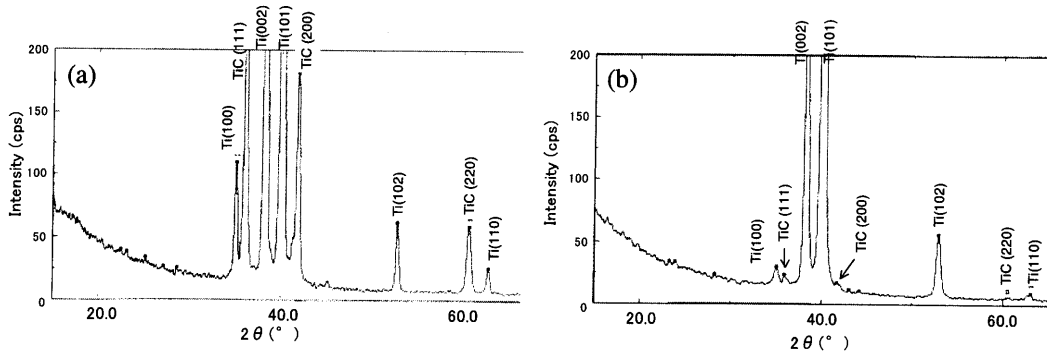


Fig. 6. Discharged gases from as cold rolled titanium surface during heating in vacuum.



a) sample VB, as-vacuum annealed.

b) sample VC, as-vacuum annealed.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of vacuum annealed titanium surfaces at 1 degree of X-ray incident angle. (a) Sample VB, (b) sample VC of as vacuum annealed.

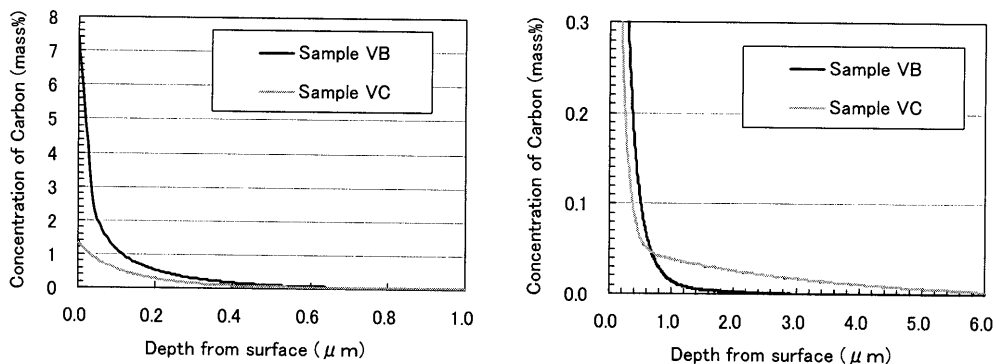


Fig. 8. Depth profile of carbon concentration with GDS of vacuum annealed titanium sheets.

強度比を比較しても、試料VBは2.9、試料VCは0.3と約10倍の違いがある。

Fig. 8より、C濃度は表面から深さ0.7 $\mu$ mまでは試料VB(濃い線)の方が高いが、それ以降の深さでは逆転し試料VC(薄い線)の方が高くなる。

### 3.5 変色促進試験後の表面分析結果

Fig. 3に示したように、低温側の試料VBと高温側の試料VCで色差が大きく変化していることから、この両者において変色促進試験後の表面を比較した。Fig. 9に薄膜法X線回折の結果を、Fig.10に板表面から深さ方向の酸素濃

度分布をGDSにて測定した結果を示す。

変色促進試験後の試料VB(色差が25と大きい)ではFig. 9の(a)よりTiCのピークの外に、強いTiO<sub>2</sub>のピークが検出されておりチタンの酸化物がチタン板表面に生成していることを示している。一方、Fig. 9の(b)より変色促進試験後の試料VC(色差が6と小さい)はTiO<sub>2</sub>およびTiOのピークがFig. 9の(a)に比べて非常に弱い。

Fig.10より、試料VB, VCとも真空焼鈍ま( Fig.10中の細点線)に比べて変色促進試験後( Fig.10中の太実線)には表面近傍の酸素濃度が増加している。変色促進試験に

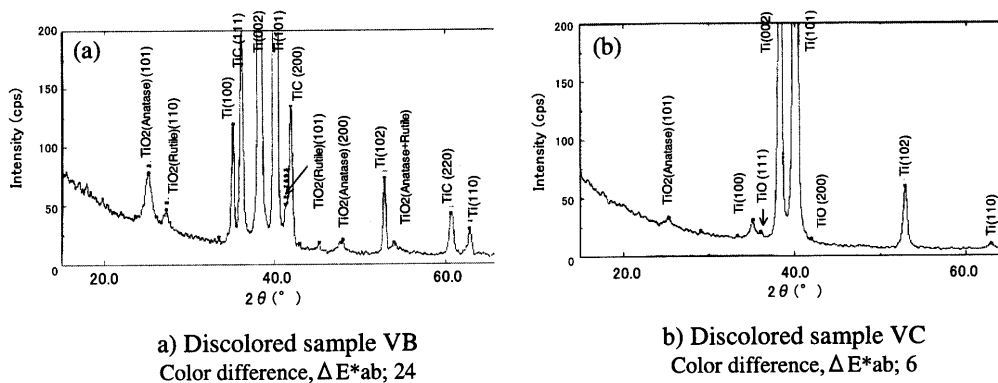


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of discolored titanium surfaces at 1 degree of X-ray incident angle. (a) Discolored sample VB, color difference,  $\Delta E^*ab$ ; 24 and (b) discolored sample VC after the accelerating discoloration test (pH 3.0,  $H_2SO_4$ , 60°C, 3 d).

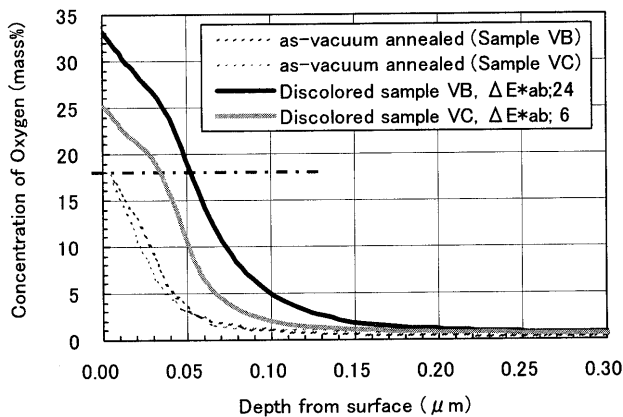


Fig. 10. Depth profiles of oxygen concentration with GDS on discolored surface after the accelerating discoloration test (pH 3.0,  $H_2SO_4$ , 60°C, 3 d).

よって真空焼鈍のままの最表面の酸素濃度以上に酸素濃度が高い深さ (Fig.10の横軸に平行な一点破線との交点), つまり真空焼鈍のまま表面に対して酸素濃度が増加した深さを比較すると, 変色促進試験後の色差が25と大きい試料VBでは約0.052  $\mu m$  (52 nm), 色差が6と小さい試料VCでは約0.035  $\mu m$  (35 nm)と, 変色促進試験の色差が大きい試料VBの方が深い。

## 4. 考察

### 4.1 真空焼鈍条件による耐変色性の変化とTiCの関係

Fig. 3に示したように低温側の試料VBと高温側の試料VCで変色促進試験の色差が大きく変化している。この両者の真空焼鈍のまま表面を比較すると, Fig. 7とFig. 8に示したように色差が大きかった試料VBの方 (真空焼鈍温度が低い方) が表面下のC濃度が約5倍高く薄膜法X線回折のTiCピーク強度が明らかに強い。一方, 色差が小さかった試料VC (真空焼鈍温度が高い方) は表層C濃度が低くTiCのピーク強度も低い。この薄膜法X線回折のTiCピーク強度と色差の関係は前報<sup>7)</sup>とも一致する。

本研究の真空焼鈍温度に対応する550~700°CはTiの再結晶温度域であることから, TiとCはともに拡散する。故に, 真空焼鈍によってTiCは非晶質な状態から結晶質へと変化するとともに, 新たにTiとCが反応して形成される

TiCも結晶質であると考えられる。したがって, 真空焼鈍後の板では薄膜法X線回折測定で検出されるTiCピーク強度は表層のTiC存在量を概ね反映していると考えられる。つまり, TiCのピーク強度が強いほどTiCが多く存在していることを示唆している。

薄膜法X線回折のTiCピーク強度の大小がTiC存在量の大小に対応していると考えれば, 真空焼鈍温度によってTiC存在量に変化して耐変色性に影響している考察できる。

次に, 変色促進試験後の表面を比較すると, 色差が25と大きかった表面 (試料VB) には,  $TiO_2$ が形成されており (Fig. 9の(a)), 真空焼鈍のままよりも酸素濃度が増加した層が厚さ約52 nm形成されている (Fig.10)。これらのことから, 変色促進試験によって表面に $TiO_2$ が生成して酸化皮膜が形成されたと推定される。文献<sup>7)</sup>などで数十nm厚さの酸化皮膜によって干渉色が生じることが知られていることから, 本試験の変色も前報他<sup>6,7)</sup>同様に酸化皮膜厚さの増加による干渉色と考えられる。

また前報<sup>7)</sup>では, 変色した表面を観察した結果, 微細な酸化物が析出したような様相を呈していることから, TiCより溶出したチタンイオンが加水分解によって $TiO_2$ となりチタン表面に析出する変色モデルを提案している。

上述のようにTiCの存在が耐変色性に大きく影響することから, CとTiとの反応に強く影響している“冷間圧延”と“真空焼鈍”でのCの挙動について, 以降の4.2項と4.3項で各々考察する。

### 4.2 冷間圧延後の表面の炭素

まず, 薄膜法X線回折測定の検出能について検討する。真空焼鈍後の板では表層のCがすべて結晶性のTiCを形成していると仮定すると, Fig. 8のGDS結果からC量の少ない試料VCの表層におけるTiC存在比率 (詳細は後述) を見積もると, 深さ20 nm (0.02  $\mu m$ )で約4%, 深さ50 nm (0.05  $\mu m$ )で約3%となる。Fig.11にGDSで測定した試料VCのTiの深さ方向分布を示す。上記のTiC存在比率は全Ti量 (原子の数) に対するC量の割合 (原子の数) であり, 各深さのC濃度 (mass%)をFig. 8から, Ti濃度 (mass%)をFig.11から求め, これらを各原子量で割ることによって原

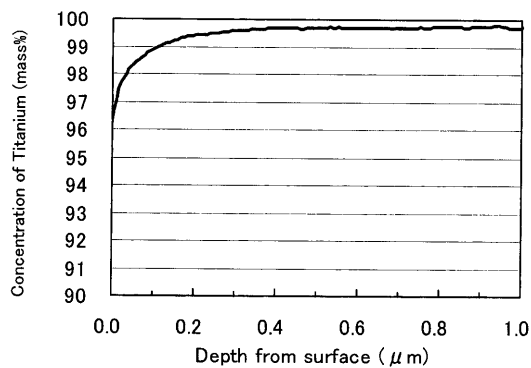


Fig. 11. Depth profile of titanium concentration with GDS of sample VC, vacuum annealed titanium sheet.

子数に相当する全Ti量とC量に変換して求めた値である。ちなみに試料VCの深さ20nmと50nmのC濃度は各々1.0と0.8mass%、Ti濃度は各々97.8と98.4mass%であった。この計算はTable 2に示したXPSの結果から求めた冷間圧延まま表面のTiC存在比率の計算方法と同様である。以降、TiC存在比率の値は、上述のようにCがすべてTiCとして存在すると仮定したとき全Ti量（原子の数）に対するC量（原子の数）の割合として定義したものである。試料VCはFig. 7に示したように薄膜法X線回折測定によってTiCが検出されていることから、上記で定義したTiC存在比率が3~4%であれば、十分に薄膜法X線回折によって検出可能であると見積もることができる。

これに対して、Fig. 5のXPSの結果より、冷間圧延後のチタン板表面には冷間圧延潤滑油の成分の他にTiCが存在している。しかし、薄膜法X線回折では検出されなかったことから、TiCの量が非常に少ないか、あるいは結晶性が弱いことが考えられる。Table 2に示したように上記で定義したTiC存在比率は約20%であることから、このTiCが結晶性を有していれば上述のように薄膜法X線回折測定にて十分に検出できるレベルである。したがって、冷間圧延まま表面にはTiCが非晶質な状態で存在していると考えられる。

また上述のように洗浄後に表面を分析してもCが検出されることは、冷間圧延後にアルカリやアセトンなどの溶剤によってチタン板を洗浄してもCは容易には除去できないことを示唆している。

白石ら<sup>12)</sup>は工業用純チタンにおいて冷間圧延時の界面上昇温度を摩擦と加工発熱による界面上昇温度の和として計算している。その結果、圧下率約10~15%、圧延速度約80~90m/min、摩擦係数約0.16~0.2で、界面上昇温度は約100~220°Cになる。加えてロールバイト間は高圧力状態にあり一種のメカニカルミリングに類似した状態が冷間圧延油とチタン板の間で発生していると考えられる。また100~200°Cにおける炭化物の標準生成自由エネルギー<sup>13)</sup>を比較すると、Fe<sub>3</sub>Cが約10kJであるのに対して、TiCは-180kJとマイナスの値であり、Tiは炭化物を形成しやす

い傾向にある。しかしながら、界面温度が100~200°CとCが拡散するには温度が低いことから、上述のように冷間圧延で形成されるTiCは結晶性が弱いと考えられる。

#### 4.3 真空焼鈍によるTiC抑制機構

上述のように、真空焼鈍温度を高くすることによって表層のTiC存在量（C量）が減少し、そのことが耐変色性を高めていると考えられる。本項では、どのような機構でTiCの生成が抑制されたかを考察する。

Ti-Cの二元系平衡状態図<sup>14)</sup>よりTi中のC固溶限は0.5~1at% (0.12~0.25mass%)と非常に小さいことから、表面にCが存在すれば軽元素であるCは焼鈍時に拡散してTiCが形成される。真空焼鈍時に表面のCを減少させる方法として、Cを外へ蒸発させるかチタン板の内部へ拡散させるかの二通りが考えられる。

Fig. 6に示したガス放出特性から、Cを含むCOガスとC<sub>m</sub>H<sub>n</sub>ガスは主に100~500°Cで発生する。これに対して、本研究の真空焼鈍温度は550°C以上であり、Cを含むガスが放出される温度域からは外れている。また本研究の真空焼鈍時の昇温速度は約180~230°C/hであり、ガス放出特性を評価した昇温速度200°C/hと大きな差はない。ガス放出挙動への昇温速度180~230°C/hの影響は評価していないが、ガス放出のピーク位置が左右に移動する可能性はあるものの大きく変化するとは考えにくい。Fig. 6のガス放出特性では真空焼鈍温度域でガス放出特性に明確な変化は把握できなかったが550°C以上でもCを含むガス放出はゼロになっていないことから、Cを含むガスの放出曲線の下部面積がCの総放出量に相当すると仮定すると、温度が高いほどCの総放出量は増すことになる。またFig. 8のGDSのC分布を試料VBと試料VCで比較すると、曲線の下部面積が各試料表層の総C量に相当すると仮定すると、試料VCの方が総C量は少ない（Fig. 8左図）。試料VBとVCは同一の冷間圧延まま板を用いたことから冷延ままの状態では表層の総C量に差はなかったとするならば、真空焼鈍時に外部に蒸発したC量は高温側で焼鈍した試料VCの方が多かったと考えられる。

冷間圧延まま板を真空中で加熱することによってCを含むガスが放出されるが、温度が高まるとCはTiとも反応するため、すべてのCがガスとなって蒸発するとは考えにくく、500°Cを超えた温度でも必ずCは表面に存在していると推測される。

Fig. 8に示したようにC濃度は、表面直下から深さ0.7μmまでは薄膜法X線回折のTiCピークが強かった（TiC存在量が多かった）試料VBが上位にあるが、深さが約0.7μmを超えると薄膜法X線回折のTiCピークが弱かった（TiC存在量が少なかった）試料VCの方が上位となりCが深く侵入している。GDSの結果より、C濃度が低下して母材のC濃度である0.005mass%に達した深さを求めた（Fig. 8参照）。その値をTable 3に示す。試料VB、試料VCで

Table 3. Depth of carbon rich layer on vacuum annealed titanium surface.

Sample code	Depth of carbon rich layer* ( $\mu\text{m}$ )
VB	2.4
VC	5.4

#; The depth at which carbon concentration decreases from titanium surface and reaches to 0.005mass% with GDS .005mass% is the same as carbon concentration of base metal.

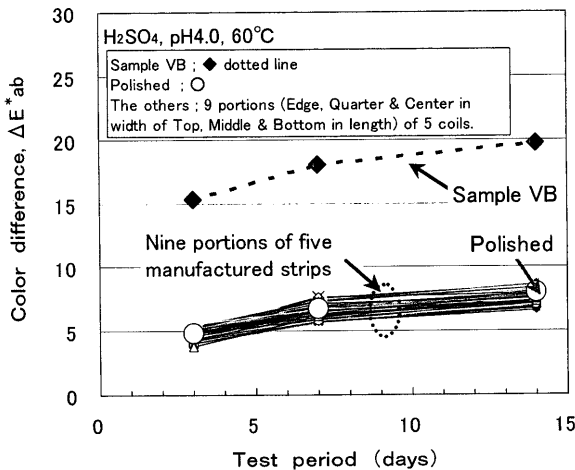


Fig. 12. Color difference of several manufactured titanium coils after the accelerating discoloration test (pH 4.0,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60°C, 3~14 d).

各々 2.4  $\mu\text{m}$ , 5.4  $\mu\text{m}$  であり、焼鈍温度が高い試料 VC の方が 2.25 倍の深さまで C が侵入している。Ti 中の C の拡散を活性化エネルギー  $Q$  (文献<sup>15)</sup>より 180 kJ/mol) を用いて拡散係数のルート ( $\sqrt{D}$ ) を比較すると、試料 VB (600°C) に対して試料 VC (650°C) が約 2 倍となり、上記の Table 3 の結果とも対応する。

以上より、真空焼鈍温度を高めることによって、表面近傍の C は外部真空中へより多く蒸発するとともにチタン板内部へとより深く拡散する。それに伴い表層の C 濃度が低下し TiC の生成が抑制されたものと考えられる。

#### 4.4 耐変色性改善の工業的安定性

実機にて真空焼鈍およびスキンプラス圧延を実施した 5 個のコイル各部位の変色促進試験結果を Fig.12 に示す。なお、実大気環境の酸性雨に近い条件で耐変色性を評価するため、pH 4.0 で 14 日間と長期間の変色促進試験を実施した。真空焼鈍はチタン板をコイル状に巻いた状態でバッチ処理されるため大きなコイルでは部位によって熱履歴に差が生じることが予測されたが、耐変色性はコイルの部位およびロット間 (5 コイルの各 9 箇所、合計 45 箇所) で均一であり、比較材である研磨板 (Fig.12 の大きな ○ 印) と同等の低い色差に安定している。

## 5. 結言

チタン板表面の TiC が外装建築物の変色要因となることから、工業用純チタン JIS1 種板の真空焼鈍仕上げにおいて、

真空焼鈍温度の耐変色性に及ぼす影響を変色促進試験にて評価した。さらに冷間圧延と真空焼鈍による C の量や存在状態の変化を XPS, GDS, 薄膜法 X 線回折測定にて解析して、TiC の生成および抑制機構を検討した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 変色促進試験の色差は、650~700°C の真空焼鈍温度域を選択することによって、これよりも低い温度域である 550~600°C の場合に比べて、三分の一以下に減少する。

(2) 真空焼鈍温度が低く変色促進試験の色差が大きい表面では C 量が多く TiC が多く生成している。一方、真空焼鈍温度が高く色差が小さい表面では C 量は少なく TiC 存在量は僅かである。この TiC 存在量と変色の相関は前報他<sup>6,7)</sup>の結果と同様である。

(3) 冷間圧延のままの表面では非晶質と考えられる TiC が存在しており、アルカリやアセトンで洗浄しても表面に残存しているため、その後の真空焼鈍で結晶性の TiC が生成される。

(4) 真空焼鈍温度を高めることによって、表面近傍の C は外部真空中へより多く蒸発するとともにチタン板内部へとより深く拡散する。その結果、表層の C 濃度が低下し TiC の生成が抑制されることが考えられる。

(5) 数トン規模のコイル (ロールダル仕上げ) を用いて、650~700°C の真空焼鈍温度を選択することによる耐変色性の安定性を実機試験で確認した。コイルの部位およびロット間でもその特性は安定しており、変色促進試験後の色差は表面を研磨したチタンと同等である。また、この耐変色性は真空焼鈍後に防眩性を高めるためのロールダル仕上げ (スキンプラス圧延) を施しても変わらない。

## 文 献

- 1) M.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto and K.Kimura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1336.
- 2) M.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto and K.Kimura: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1337.
- 3) K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto, M.Kaneko, J.Tamenari and K.Tokuno: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1338.
- 4) K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto, M.Kaneko, J.Tamenari and K.Tokuno: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1339.
- 5) K.Ashihara: *Res. Dev. Kobe Steel Eng. Rep.*, **49** (1999) No. 3, 61.
- 6) Y.Kuno, K.Takasawa, N.Hara and K.Sugimoto: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 199.
- 7) K.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto, K.Tokuno and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 833.
- 8) K.Muraoka, M.Fukuda, T.Kuwayama, H.Tobita and H.Harada: *TITANIUM JAPAN*, **43** (1995), 239.
- 9) 光吉裕広, 滝 千博: 日本でチタンの研究開発はどこまで進んでいるのか, 日本鉄鋼協会, 東京, (1993), 225.
- 10) K.Takahashi: *TITANIUM JAPAN*, **50** (2002), 303.
- 11) 第4次酸性雨対策調査取りまとめ, 酸性雨対策検討会編, 環境省, 東京, (2002).
- 12) T.Shiraishi, Y.Haraguchi and T.Ichimoto: *Nippon Steel Tech. Rep.*, **85** (2002), 54.
- 13) 改訂3版 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1995), 99.
- 14) J.L.Murray: *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, AMS International, Metals Park, Ohio, (1987), 47.
- 15) E.A.Brandes: *Smithells Metals Reference Book*, 6th ed., Butterworth, London, (1983), 13.