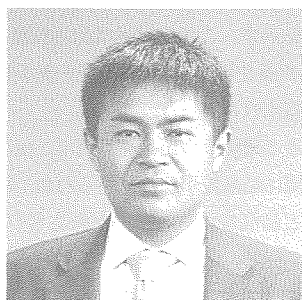
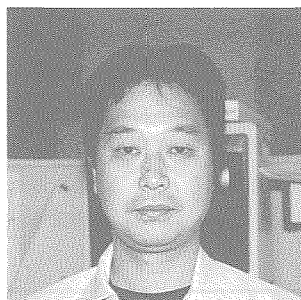


硝ふっ酸酸洗によるチタン表面の形態変化

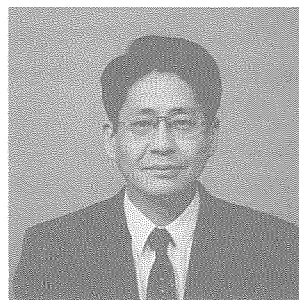
Change of Morphology of Titanium Surface by Pickling in Nitric-Hydrofluoric Acid Solutions



高 橋 一 浩^{*(1)}
Kazuhiro TAKAHASHI



松 橋 亮^{*(2)}
Ryou MATSUHASHI



高 山 勇^{*(3)}
Isamu TAKAYAMA

抄 録

チタン用途の拡大に伴い表面肌への要求も多様化してきており、そのなかで建築物の屋根や壁は景観上及び意匠性から防眩性が求められている。チタンの表面調整方法として硝ふっ酸水溶液による溶削に着目し、表面形態、光沢度及び白色度に及ぼす硝ふっ酸水溶液組成(濃度、他金属)の影響を検討した。その結果、ふっ酸濃度一定の場合、硝酸濃度が低いと表面に結晶粒単位の凹凸が形成され粗度が高まるため光沢度が低下し白色度が高まる。一方、硝酸やFeを主成分とするステンレス鋼成分の濃度が高まると表面は平滑になり光沢度が高まる。これは硝酸とステンレス鋼成分はともにチタンの溶解速度の異方性を抑制する作用があるためと考えられる。

Abstract

With expanding use of titanium various qualities have been demanded for the product surfaces. Above all, from a viewpoint of landscapes and designs dull finishes to reduce dazzling are required for roofs and walls of buildings. Authors have noticed dissolving product surfaces by nitric-hydrofluoric acid solutions to obtain dull surfaces and examined the effects of the solution composition (concentrations and metal contaminants) on surface morphologies, glossiness and whiteness. In the case of constant hydrofluoric acid concentrations, the glossiness decreases and the whiteness increases as nitric acid concentration is lower because roughness increases due to unevenness formation that is the same size with grains. In opposition with increasing nitric acid concentration and iron contaminant from stainless steels the surfaces of titanium products become smooth and therefore their glosses increase. These effects are thought to be due to depressing the anisotropy of titanium solution velocity by both nitric acid and contaminants from stainless steels.

1. 緒 言

チタンは優れた耐食性と高比強度(軽量)を生かし、建築物、大型二輪車のマフラー、マグカップなど様々な民生品に適用されており、これに伴い表面肌への要求もまた多様化してきている。そのなかで大面積で使用される建築物の屋根や壁においては、景観上及び意匠性の観点から防眩性(光沢が低く、まぶしくないこと)とその均一性が求められている¹⁻⁵⁾。防眩性を向上させるためには光を乱反射する微細な凹凸の形成が有効であり、表面形態を調整する方法として、冷間圧延のロール目を転写させたり、プラストを投射するなど

のメカニカルな手法と酸洗などにより表面を溶解するケミカルな手法がある¹⁻⁵⁾。チタンを溶解する手段として硝ふっ酸水溶液(硝酸とふっ酸の混合水溶液)による酸洗が最も一般的であり、その溶解反応や腐食速度に関する研究例⁶⁾は多いものの表面形態の変化に関しては詳細な報告が少ない⁵⁾。

本報ではチタンの硝ふっ酸浸漬による表面形態、光沢度及び白色度の変化を中心に、硝ふっ酸水溶液組成(濃度、他金属)の影響について検討した結果を報告する。

^{*(1)} 光技術研究部 主任研究員
山口県光市島田3434 ☎743-8510 ☎(0833)71-5108

^{*(2)} 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博

^{*(3)} ステンレス事業部 光製鐵所 生産管理部 マネジャー

2. 実験方法

工業用純チタンJIS1種の冷間圧延・焼鈍板を、種々条件にて硝ふっ酸水溶液に浸漬し、その表面形態を光学顕微鏡にて観察するとともに、表面粗度及び防眩性の指標となる光沢度Gs45と白色度(明度)L*を調査した。Gs45は日本電色工業製デジタル変角光沢度計VG-1Dを用いてJIS Z 8741の方法4で測定した値であり、入射角と受光角ともに45°の場合の反射率に相当し鏡面の光沢度が1 000%である。L*はJIS Z 8729のL*a*b*表色系のうち明度つまり白さを示す値であり、ミノルタ社製色彩色差計CR-200bを用いて光源Cで測定した。白い紙のL*は95前後である。ここでGs45が小さいほど光沢が低く、L*が大きいほど白色色調であることを示しており、肉眼で受ける印象と一致する。またチタン板の溶剤量は浸漬した前後の重量変化から求めた。

3. 実験結果

3.1 硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度の影響

写真1に硝ふっ酸水溶液中のふっ酸濃度を45g/lと一定にして硝酸濃度を变化させた場合の浸漬時間による表面形態の変化(光学顕微鏡写真)を示す。また写真2に(a)硝酸濃度が20g/lと低い場合、(b)硝酸濃度が142g/lと高い場合、(c)オーステナイト系ステンレス鋼SUS304の硝ふっ酸水溶液浸漬後の表面の光学顕微鏡写真と粗さのプロフィールを示す。ここで試料は結晶粒径約21 μm (結晶粒度GSNが約8.5)で表面を#600研磨した純チタン板を使用し、硝ふっ酸水溶液の温度は45℃であった。

写真1の右側ほど硝酸濃度が高く下側ほど浸漬時間が長い条件であり、浸漬の初期に結晶粒が明瞭にあらわれ、浸漬が進むにつれ硝酸濃度が低いほど結晶粒単位の凹凸が際立ち(写真1の左下、又は

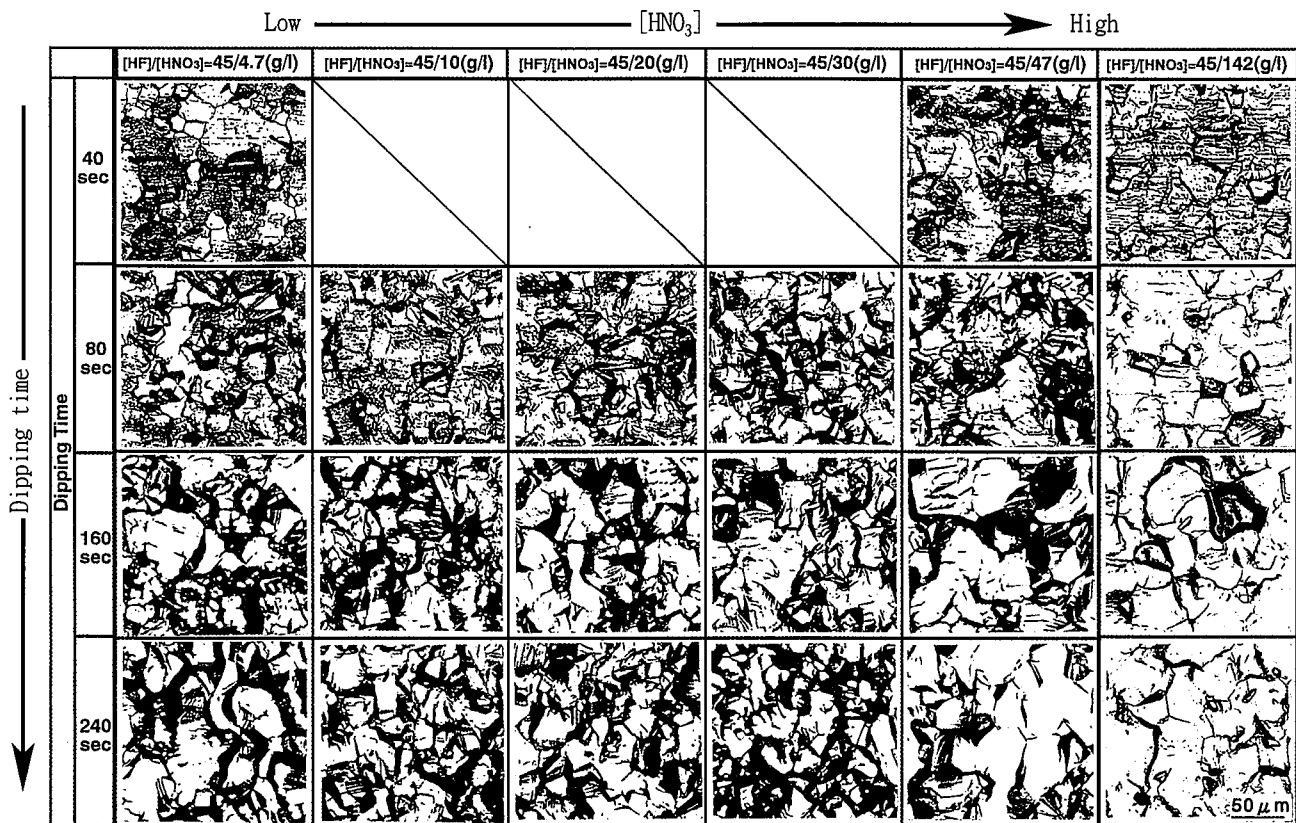
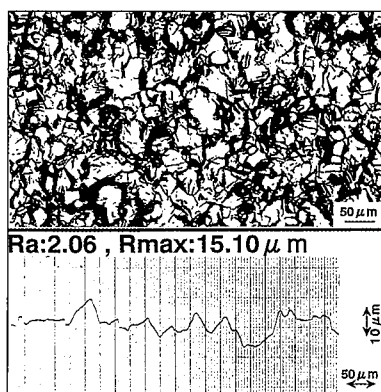
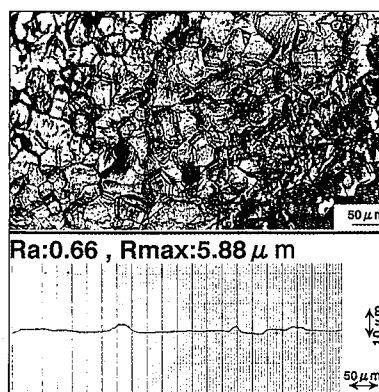


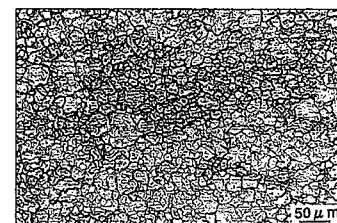
写真1 硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度を变化させた場合の浸漬時間による表面形態の変化(光学顕微鏡写真の比較)



(a) 硝ふっ酸浸漬後のチタン
(ふっ酸濃度45g/l, 硝酸濃度20g/l)



(b) 硝ふっ酸浸漬後のチタン
(ふっ酸濃度45g/l, 硝酸濃度142g/l)



(c) 硝ふっ酸浸漬後のステンレス鋼
SUS304 (18Cr-8Ni)

写真2 表面の光学顕微鏡写真及び粗さプロフィール(硝酸濃度の影響)

写真2の(a)), 逆に硝酸濃度が高い方は比較的平滑である(写真1の右下, 又は写真2の(b)). また写真2の(c)に示すようにオーステナイト系ステンレス鋼SUS304は硝ふっ酸水溶液浸漬により粒界が優先的に溶解されており, チタンの表面形態とは明らかに異なっている。

図1に種々硝酸濃度の硝ふっ酸水溶液に浸漬した場合の溶剤量(板の片面のみ)による(a)表面粗度Raと(b)光沢度Gs45の変化を示す。図1の(a)より硝ふっ酸水溶液浸漬による溶剤量が増えるにしたがって, 表面粗度Raは硝酸濃度が高い142g/lの場合にはほとんど変化せず, 硝酸濃度が低い場合には著しく増加し, 20~30 μ mの溶剤(45℃約160秒の浸漬)でRaは約2.0 μ mにもなり, 写真1及び写真2の表面形態の特徴と対応している。これに対して光沢度

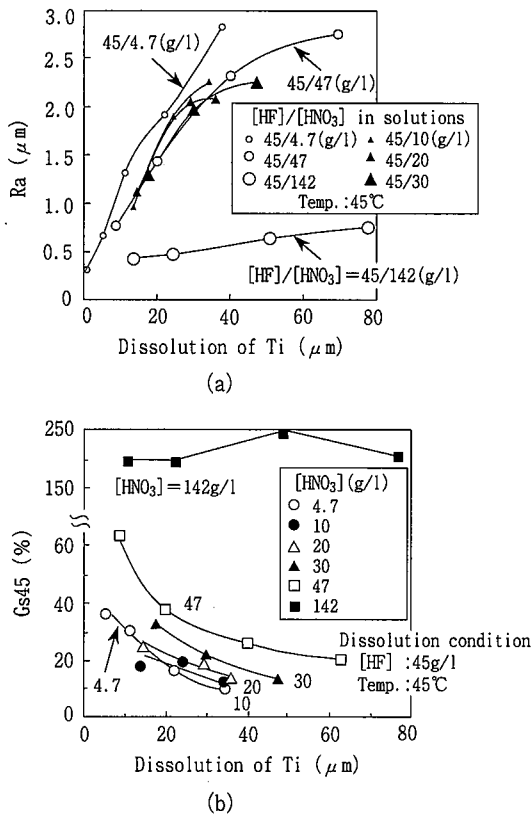


図1 種々硝酸濃度の硝ふっ酸水溶液に浸漬した場合の溶剤量によるチタンの(a)表面粗度Raと(b)光沢度Gs45の変化

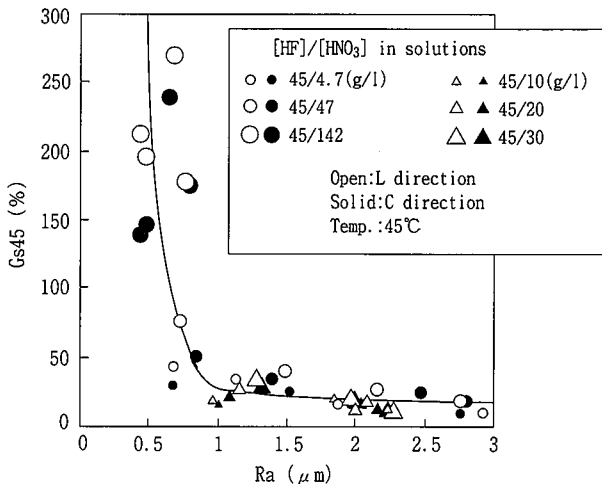


図2 種々硝酸濃度の硝ふっ酸水溶液にて溶剤したチタン表面の粗度Raと光沢度Gs45の関係

Gs45は, 図1の(b)より硝酸濃度が高い142g/lの場合には200~250%の高位に安定しほとんど変化せず, 硝酸濃度が低い場合には著しく低下し, 20~30 μ mの溶剤(45℃約160秒の浸漬)でGs45は20~40%の低い光沢になる。RaとGs45は図2に示す関係にありRaが大き(表面が荒れる)ほどGs45は低下する。

このようにチタンの表面形態は硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度により大きく変化しており, 図3に示すように硝酸濃度が低い場合(47g/l以下)にはGs45は低く安定しているが, L^* は硝酸濃度が10~47g/lの間では74~76と高いものの4.7g/lと低くなりすぎると茶色の汚れが発生し L^* が66に低下する。硝酸濃度が高い場合(142g/l)にはGs45は200%超と高く L^* は約69と低い。従って, 硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度を下げることにより表面に結晶粒単位の凹凸が形成され光沢度Gs45が低く白色度 L^* が高い表面肌が得られる。

3.2 硝ふっ酸水溶液中のステンレス鋼成分の影響

チタンは硝ふっ酸酸洗ラインをステンレス鋼と共有する場合が多く, 硝ふっ酸水溶液中にはFe, Ni, Crなどのステンレス鋼成分が存在する。そのため硝酸及びふっ酸の組成以外にステンレス鋼成分の影響を把握する必要がある。本報ではステンレス鋼成分を多量に溶解した硝ふっ酸水溶液を用いて混合調整し, ふっ酸濃度が45g/l一定の硝ふっ酸水溶液にてステンレス鋼成分濃度(濃度総和 $[Fe]+[Cr]+[Ni]=0.03\sim 21$ g/l, 濃度比 $[Fe]:[Cr]:[Ni]=10:2:1$)と硝酸濃度(0.5~30g/l)の影響を評価した。

図4にチタンの溶剤速度(片面溶剤量/分)に及ぼす硝ふっ酸水溶

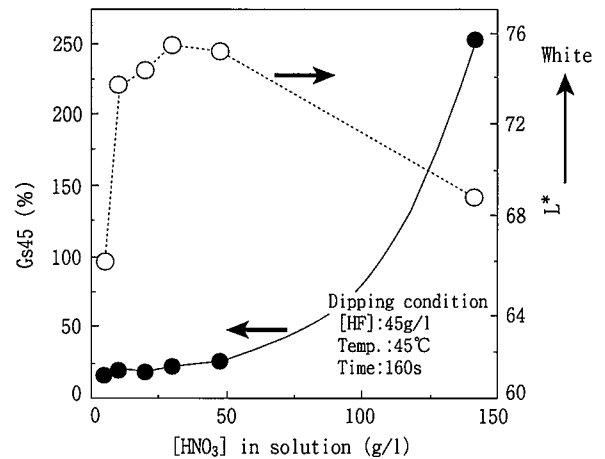


図3 溶剤後の光沢度Gs45と白色度 L^* に及ぼす硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度の影響

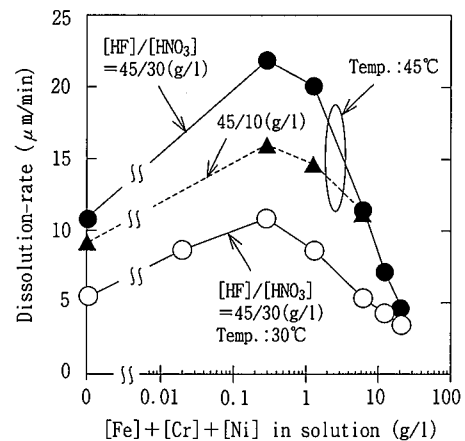


図4 チタンの溶剤速度に及ぼす硝ふっ酸水溶液中のステンレス鋼成分濃度($[Fe]+[Cr]+[Ni]$)の影響

液中のステンレス鋼成分濃度([Fe]+[Cr]+[Ni])の影響を示す。溶剤速度はFeを主とするステンレス鋼成分の増加に伴い0.3g/lまでは増加し2倍近くとなり、それ以降は徐々に減少し0.6g/lを越えるとステンレス鋼成分がない場合の溶剤速度よりも低下する。

次に写真3に表面形態(光学顕微鏡写真)に及ぼすステンレス鋼成

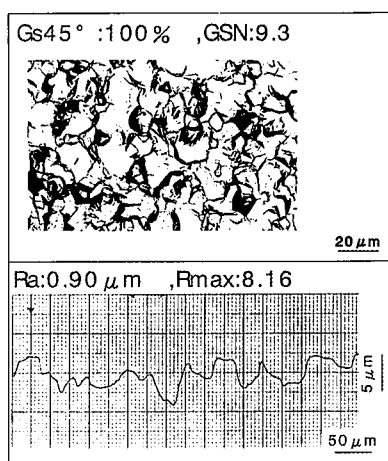
分と硝酸濃度の影響を示す。また写真4に硝ふっ酸水溶液中(ふっ酸濃度45g/lで硝酸濃度30g/l)のステンレス鋼成分濃度が(a)0.3g/lと低い場合と(b)21.0g/lと高い場合の浸漬後の光学顕微鏡写真と粗さのプロフィールを示す。これらは液の温度45℃で80秒間浸漬した後の表面である。

条件: HF=45(g/l), 液温: 45℃, 浸漬時間: 80s

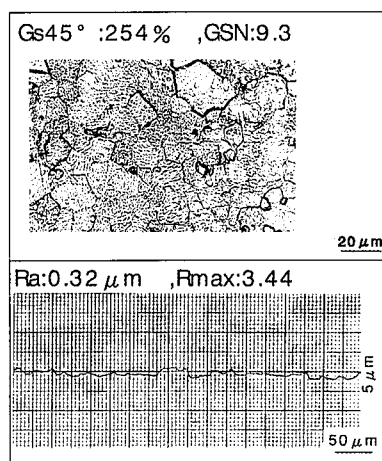
SUS 成分濃度 Fe, Cr, Ni (g/l)	液組成 HF/HNO ₃ (g/l)					粒度: No 9.3
	45/0.5	45/5	45/10	45/20	45/30	
21.0 (g/l)						
12.6 (g/l)						
6.3 (g/l)						
1.3 (g/l)						
0.3 (g/l)						

写真3 表面形態に及ぼす硝ふっ酸水溶液中のステンレス鋼成分([Fe]+[Cr]+[Ni])と硝酸濃度の影響(光学顕微鏡写真)

20 μm



(a) Dipping solution
HF : 45g/l
HNO₃ : 30g/l
[Fe]+[Cr]+[Ni]: 0.3g/l
Temp.: 45℃
Dipping time : 80s
Initial Gs45° : 475%



(b) Dipping solution
HF : 45g/l
HNO₃ : 30g/l
[Fe]+[Cr]+[Ni]: 21.0g/l
Temp.: 45℃
Dipping time : 80s
Initial Gs45° : 475%

写真4 表面の光学顕微鏡写真及び粗さプロフィール(ステンレス鋼成分濃度の影響)

硝ふっ酸水溶液中(ふっ酸濃度45g/l, 硝酸濃度30g/l)のステンレス鋼成分濃度([Fe]+[Cr]+[Ni])が(a)0.3g/lと(b)21.0g/lの場合

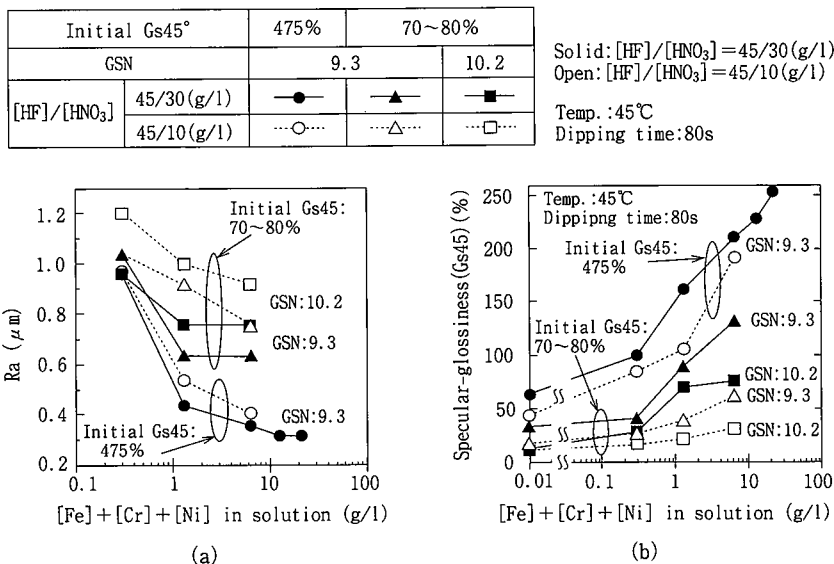


図5 溶剤後の(a)表面粗度Raと(b)光沢度Gs45に及ぼす硝ふっ酸水溶液中のステンレス鋼成分濃度([Fe]+[Cr]+[Ni])の影響(結晶粒度と初期光沢度の影響も含む)

写真3の右側ほど硝酸濃度が高く下側ほどステンレス鋼成分濃度が低い条件であり、写真1同様に浸漬により結晶粒が明瞭にあらわれ、硝酸濃度が低く且つステンレス鋼成分濃度が低いほど結晶粒単位の凹凸が際立ち(写真3の左下、又は写真4の(a))、その反対の条件では平滑になる(写真3の右上、又は写真4の(b))。

図5に(a)表面粗度Raと(b)光沢度Gs45に及ぼす硝ふっ酸水溶液中のステンレス鋼成分の影響を示す。図5は3水準のチタン板(結晶粒度GSNと初期光沢度Gs45が各々、GSN9.3で475%、GSN9.3で70~80%、GSN10.2で70~80%)を使用した結果であり、別報にて紹介する結晶粒径などの影響も包含している。

図5よりステンレス鋼成分濃度が上昇するにつれRaは低下し、その反対にGs45は増加しており、この場合も図2同様にRaが高いほどGs45が低くなる傾向がある。硝酸濃度が10g/l(図5の○△□印)と30g/l(図5の●▲■印)の両条件にて比較すると、硝酸濃度が低い方がRaが高くGs45が低くなっておりステンレス鋼成分の影響が緩和される方向にある。更に結晶粒度が大きいほど、つまり結晶粒径が小さいほど(図5の(b)の■□印)Gs45が低い(別報を参照)。従って硝ふっ酸水溶液中のステンレス鋼成分濃度が増加すると表面は平滑になり光沢度Gs45は増加するが、硝酸濃度を低下させることによりステンレス鋼成分による平滑化及び高光沢化の傾向は緩和される。

4. 考察

以上のように硝ふっ酸水溶液に浸漬した後の純チタンの表面形態は硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度とステンレス鋼成分濃度により変化しており、粗度Ra、光沢度Gs45、白色度L*の違いとして明確にとらえられる。図6に表面形態と光沢度(防眩性)において硝ふっ酸水溶液中の硝酸とステンレス鋼成分の影響を模式的に示す。チタンをふっ酸単独で溶解した場合には結晶方位に依存し溶解速度に異方性があるため結晶粒単位の凹凸が形成されるが、硝酸あるいはステンレス鋼成分の濃度が増加するにつれ溶解速度の異方性は低下し平滑な表面になると考えられる。

建築物で要求されている防眩性を高めるためには光を乱反射する微細な凹凸を形成し光沢度を下げる必要があることから、硝ふっ酸

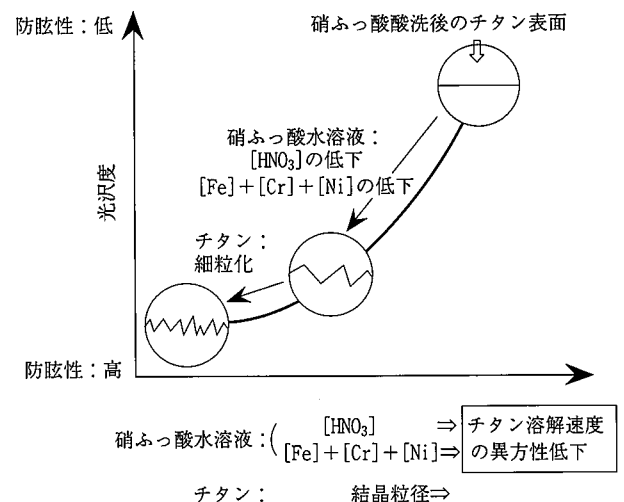


図6 チタンの表面形態と光沢度(防眩性)に及ぼす影響因子

水溶液中の硝酸濃度やステンレス鋼成分濃度が高い場合には表面は平滑で光沢度は高く防眩性が低い状態(図6の右上)になるが、硝酸濃度やステンレス鋼成分濃度を下げることにより表面に結晶粒単位の凹凸が形成されるため光沢度が低下し防眩性が高まる方向になる(図6の左下)。またチタンそのものの結晶粒を細かくすることにより単位長さ当たりの凹凸の数が増加し平滑な部分が減少するために光沢度は更に低下する。このように硝酸とステンレス鋼成分は、チタンの硝ふっ酸水溶液中の溶解現象に対して溶解速度の異方性を緩和させる作用があると考えられ、Feイオンが酸化性の酸である硝酸と同じく酸化剤としてチタンの腐食電位を貴側へシフトさせることから⁷⁾腐食電位との関連が推測される。

ステンレス鋼成分とチタンの溶解速度との関係(図4)においても、微量のFeイオンはカソード電流を高めチタンの腐食電位を貴側へシフトさせて、その結果チタンの溶解電流が高まり溶解速度が増加すると推測される。一方、ステンレス鋼成分による溶解速度の低下はチタンの表面にステンレス鋼成分イオンが吸着及び析出しチタンの溶出が抑制されるためと推測され、硝ふっ酸水溶液中に多量のCuイオンが存在するとチタンの表面にCuが析出しピットが形成さ

れる場合がある。

次に色調である白色度 L^* との関連を考察する。干渉色や物質色を除き表面形態にのみ着目すると、白さは可視光を散乱させることにより高まることから表面に可視光波長オーダー($1\mu\text{m}$ 以下)のランダムな凹凸が形成されると L^* は高くなる。従って、結晶粒単位の微細な凹凸であれば L^* は高まり極々微細な凹凸でも効果があることから急激に変化することはなく、硝酸濃度が高く表面が平滑な場合を除き L^* は高位に安定する(図3)。また硝酸濃度が非常に低い場合に発生する茶色の汚れは、酸化性の酸である硝酸が少ないため酸化力が不足し有色であるチタンが+2又は+3価⁷⁻⁹⁾のままの腐食生成物が発生するためと考えられる。

5. 結 言

工業用純チタンJIS1種の冷間圧延・焼鈍板の硝ふっ酸水溶液浸漬による表面形態の変化について、その形態と粗度、光沢度、白色度に及ぼす硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度とステンレス鋼成分(金属成分)の影響を中心に検討し、以下の結論を得た。

- (1) 硝ふっ酸水溶液中のふっ酸濃度が45g/lと一定のとき、硝酸濃度が47g/l以下と低い場合には表面に結晶粒単位の凹凸が顕著になり粗度が高まり、その結果、光沢度Gs45は20~40%と低く白色度 L^* は74~76と高くなる。一方、硝酸濃度が142g/lと高い場合には表面は平滑であり、光沢度Gs45は200%超と高く白色度 L^* は約69と低くなる。

- (2) 硝ふっ酸水溶液中のFeを主成分とするステンレス鋼成分濃度が高まると上記(1)の硝酸と同じように作用し、チタンの表面は平滑になり光沢度が高まる。
- (3) 酸化作用のある硝酸とステンレス鋼成分はチタンの溶解速度の異方性を低下させる作用があり、硝ふっ酸水溶液中の硝酸とステンレス鋼成分の濃度を下げることにより、表面に結晶粒単位の凹凸が形成されて光が乱反射されるため光沢度が低下し防眩性が高まる。
- (4) 白色度 L^* は可視光波長オーダー($1\mu\text{m}$ 以下)のランダムな凹凸により可視光が散乱されて高まることから、極微細な凹凸でも L^* を高める作用があり、硝酸濃度が高く表面が平滑な場合を除き比較的高位に安定する。

参考文献

- 1) 佐藤廣士:表面技術. 43 (11), 161(1992)
- 2) 守屋 進 ほか:CAMP-ISIJ. 7, 1338(1994)
- 3) 大八木亮太郎:チタン. 43 (1), 14(1995)
- 4) 屋敷貴司, 大山英人, 岡本明夫, 木田貴之:CAMP-ISIJ. 9, 1507(1996)
- 5) 石井満男, 木下和宏, 木村欽一:チタン. 48 (2), 106(2000)
- 6) 例えば Sutter, E. M. M. et al.:Corrosion Science. 30 (4/5), 461(1990)
- 7) Cobb, J. R., Uhlig, H. H.:Journal of the Electrochemical Society. 99, 13 (1952)
- 8) Schemets, J., Van Muylder, J., Pourbaix, M.:Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 1966, p.213
- 9) 草道英武 ほか:金属チタンとその応用. 初版, 東京, 日刊工業新聞社, 1992, p.33