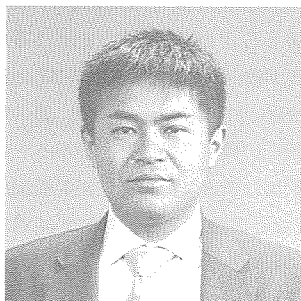


チタン酸洗肌の光沢度と白色度に及ぼす結晶粒径と元肌の影響

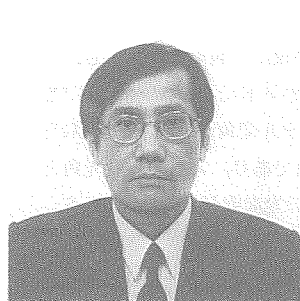
Effect of Grain Size and Initial Surface Condition on Glossiness and Whiteness of the Pickled Titanium Surface



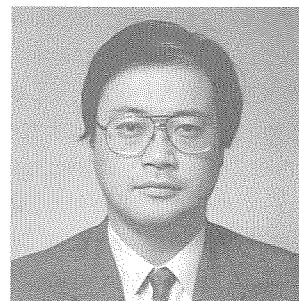
高橋 一 浩^{*(1)}
Kazuhiro TAKAHASHI



山 崎 達 夫^{*(2)}
Tatsuo YAMAZAKI



西 嶋 知 裕^{*(3)}
Tomohiro NISHIJIMA



清 水 寛 史^{*(3)}
Hiroshi SHIMIZU

抄 録

チタンは高耐食性から建築物の屋根や壁に使用されており防眩性が求められている。凹凸を形成し防眩性を向上する方法として硝ふっ酸水溶液による溶剤が知られている。チタンの結晶粒径と元肌の違いが溶剤後の光沢度と白色度にどう影響するかを検討した。その結果、結晶粒径が小さいほど溶剤にて形成される結晶粒単位の凹凸は微細で光沢度は低くなる。光沢度への元肌の影響は結晶粒径によって異なり、粗粒の場合、溶剤にて形成される凹凸と元肌が同等であるため光沢度はほとんど変化しない。一方、細粒の場合、溶剤にて形成される緻密な凹凸の方が光沢にとって支配的になる。また白色度は短時間の浸漬で急増し元肌による違いはない。

Abstract

Titanium has been applied to roofs and walls of buildings due to its high corrosion resistance and dull finishes to reduce dazzling are demanded to the application. The dissolution of product surfaces by the nitric-hydrofluoric acid solutions is known as the way to improve the surface finish for reducing dazzling. The authors have investigated the effects of the grain size and initial surface conditions on the glossiness and the whiteness of the dissolved titanium surface. Consequently with decreasing grain sizes the unevenness of the surfaces becomes fine and the glossiness decreases because the unevenness with the same size as that of grains is formed. The effects of the initial surface conditions on the glossiness are different according to the grain sizes. In the case of coarse grains the glossiness remains constant because the unevenness of the dissolved surfaces is nearly equal to initial one. But in the case of fine grains fine unevenness by dissolving plays a dominant role in glossiness. The whiteness increases sharply by short dipping in the mixed acid regardless of initial surface conditions.

1. 緒 言

チタンは耐食性に優れていることから、海浜地域や火山地域などの厳しい環境下にある建築物の屋根や壁に使用されている。チタンを採用する理由として、高耐食性からくる長期メンテナンス費用を考慮した経済的効果の他、意匠性とチタンイメージがあげられており、特に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)が求められている¹⁻⁵⁾。防眩性は一般的に光沢度と白色度

(明度)によって評価されており、光沢度が低く白色度が高い方がよい傾向にある。微細な凹凸を形成し防眩性を向上する方法として硝ふっ酸水溶液(硝酸とふっ酸の混合水溶液)による溶剤が知られており、硝ふっ酸水溶液の酸濃度や金属成分濃度、チタンの結晶粒径や酸化スケールの影響が報告されている⁶⁻⁸⁾。本報では、チタンの結晶粒径と元肌(硝ふっ酸水溶液にて溶剤する前の表面肌)の違いが溶剤後の光沢度と白色度にどのように影響するのかを報告する。

^{*(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)} ステンレス事業部 光製鐵所 生産管理部 マネジャー

^{*(3)} チタン事業部 マネジャー

2. 実験方法

まず結晶粒径の影響をみるため、種々結晶粒径(結晶粒度GSN)の工業用純チタンJIS 1種の冷間圧延・焼鈍板を用い表面を#600に仕上げた後、種々条件にて硝ふっ酸水溶液に浸漬した。

次に結晶粒径及び表面の光沢度と粗度が異なる純チタン板4種類(表1の(a)低光沢・粗粒, (b)高光沢・粗粒, (c)低光沢・細粒, (d)高光沢・細粒)を種々条件にて硝ふっ酸水溶液に浸漬した。ここで表面の光沢度と粗度はダルロールにて純チタン焼鈍板を軽く冷間圧延しロール目を転写させて調整した。

それぞれ浸漬後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*が大きいほど白い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。

3. 実験結果

3.1 結晶粒径(結晶粒度GSN)の影響

表面を#600に仕上げたチタン板をふっ酸濃度45g/l一定で硝酸濃度10~30g/lの硝ふっ酸水溶液に浸漬した結果を示す。結晶粒径(結晶粒度GSN)と硝ふっ酸水溶液浸漬後の光沢度Gs45の関係は、

表1 供試純チタン板4種類((a)低光沢・粗粒, (b)高光沢・粗粒, (c)低光沢・細粒, (d)高光沢・細粒)の硝ふっ酸水溶液浸漬前の光沢度Gs45, 白色度L*, 粗度Ra及び結晶粒度

	光沢度Gs45 (%)	白色度L*	粗度Ra (μm)	結晶粒度GSN
(a) 低光沢・粗粒	44	70.4	2.51	6
(b) 高光沢・粗粒	70	67.5	1.96	6
(c) 低光沢・細粒	50	71.8	2.45	9.5
(d) 高光沢・細粒	87	69.0	1.58	9.5

注: 表面の光沢度と粗度はダルロールによる軽冷間圧延により調整
結晶粗度は焼鈍温度と時間により調整
品種は全て工業用純チタンJIS 1種

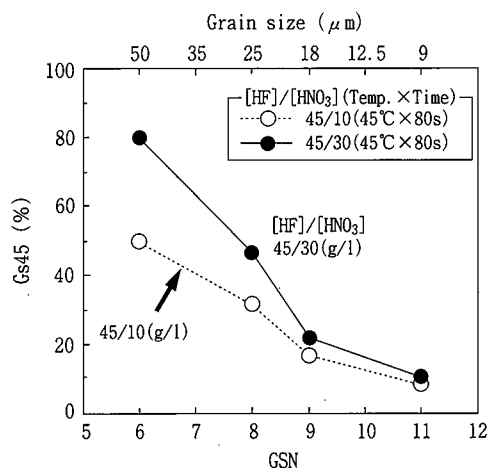


図1 チタンの結晶粒径(結晶粒度GSN)と硝ふっ酸水溶液浸漬後の光沢度Gs45の関係

図1に示すようにGSNが大きい(結晶粒径が小さい)ほどGs45は小さくなる。また硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度によるGs45の差⁶⁾はGSNが大きく(結晶粒径が小さく)なるにつれ狭まりGSNが9以上ではほとんどなくなる。

図2に示すように硝ふっ酸水溶液浸漬後の表面粗度Raと光沢度Gs45の関係は結晶粒径が9 μmと21 μmの場合で異なる線が引け、9 μmの方はRaが1.0 μm幅で振れているがGs45は約10%と安定している。21 μmの方はRaが大きいほどGs45は低くなる。ここで用いている硝ふっ酸水溶液は硝酸濃度が低く溶剤により結晶粒単位の凹凸を形成する組成であることから⁶⁾、その表面は写真1に示すような形態であり、両者を同倍率で比較すると結晶粒径が9 μmと小さい方(写真1の(b))が凹凸が浅く緻密であり、粗さプロフィールから単位長さ当たりの凹凸の数が多いことが分かる。従って、硝ふっ酸水溶液浸漬後の光沢度はチタンの結晶粒径を微細にすることにより低くなり、液組成などの酸洗条件に対して鈍感になる。

3.2 酸洗前の表面肌(元肌)の影響

結晶粒径に加えて元肌の影響を比較するため、表1の4種類((a)低光沢・粗粒, (b)高光沢・粗粒, (c)低光沢・細粒, (d)高光沢・細粒)のチタン板をふっ酸濃度20g/l一定で硝酸濃度20~100g/lの硝ふっ酸水溶液に45℃にて浸漬した結果を示す。ここで硝ふっ酸水溶液中でのチタンの溶剂量は浸漬時間40秒当たり片面約5 μmであった。

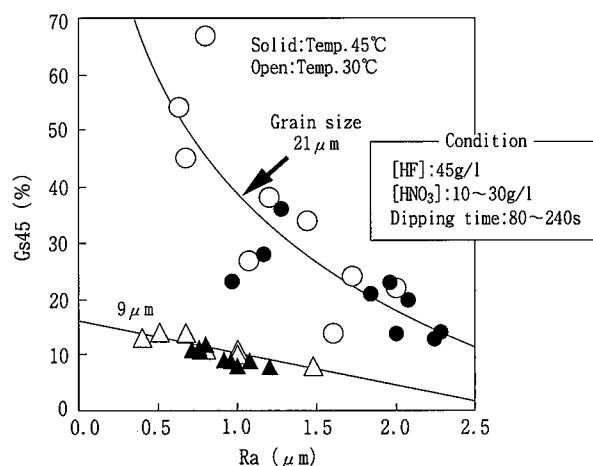


図2 硝ふっ酸水溶液浸漬後の表面粗度Raと光沢度Gs45の関係(結晶粒径が9 μmと21 μmの場合)

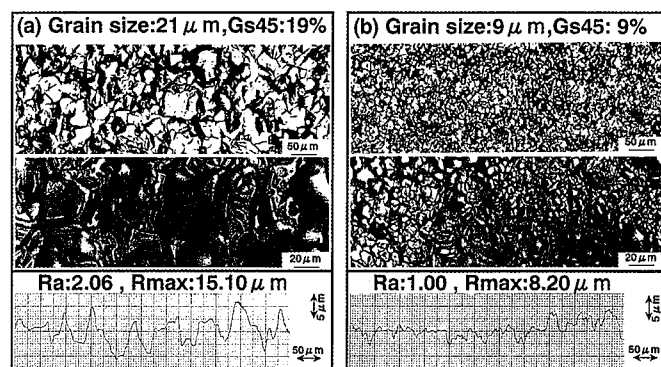


写真1 結晶粒径が(a)21 μmと(b)9 μmの場合の硝ふっ酸水溶液浸漬後の表面の光学顕微鏡写真と粗さプロフィール(結晶粒径の影響)

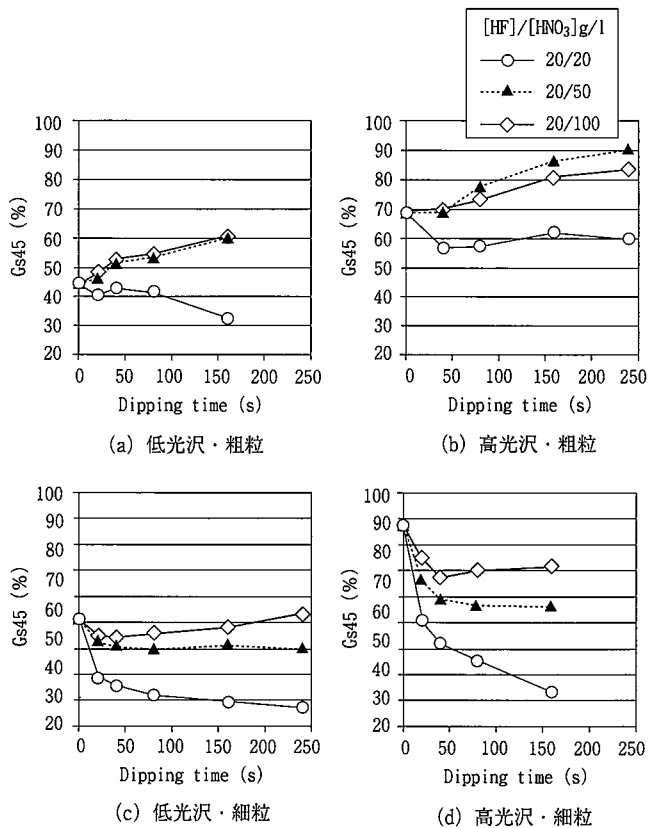


図3 チタン板(表1の4種類)の硝ふっ酸水溶液中の浸漬時間による光沢度Gs45の変化

4種類の板の光沢度Gs45は硝ふっ酸水溶液への浸漬により図3のように変化する。いずれのチタン板においても硝酸濃度によりGs45の変化は異なっており、粗粒な場合(図3の(a)(b))には硝酸濃度が20g/lと低いと低下し、50g/lあるいは100g/lと高いと増加するものの、その変化量はわずかに10ポイントと小さい。

一方、細粒の場合(図3の(c)(d))には硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度の影響を受け、硝酸濃度が20g/lと低いとGs45は初期の値に関わらず約20%まで低下し、初期のGs45が50%と低い場合には約30ポイント、87%と高い場合には約65ポイントも変化している。硝酸濃度が50g/l又は100g/lと高いと初期の光沢度によって挙動が異なっており、低光沢の場合(図3の(c))にはGs45は40~50%と初期値からほとんど変化しないが、高光沢の場合(図3の(d))には各々55%又は70%へ低下する。

次に4種類の板について白色度L*の変化を図4に示す。4種類いずれも初期の光沢度や白色度及び結晶粒径や硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度によらず浸漬時間20~40秒でL*は75~77に増加する。それ以降浸漬時間が80秒以上になると硝酸濃度が20g/lと低い場合にはほとんど変化せず、硝酸濃度が50g/l、100g/lと高い場合には徐々に減少する傾向にあり、わずかではあるが1~2ポイント低くなる。

従って、光沢度は粗粒の場合(GSN6)には硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度の影響は小さく初期の光沢度から大きく変化することがなく、逆に細粒の場合(GSN9.5)には硝酸濃度の影響が大きく硝酸濃度が20g/lと低い場合に著しく低下する。また白色度は初期の表面肌や結晶粒径による違いがほとんどなく、硝ふっ酸水溶液浸漬によりいずれもL*は約74以上と高位に安定する。

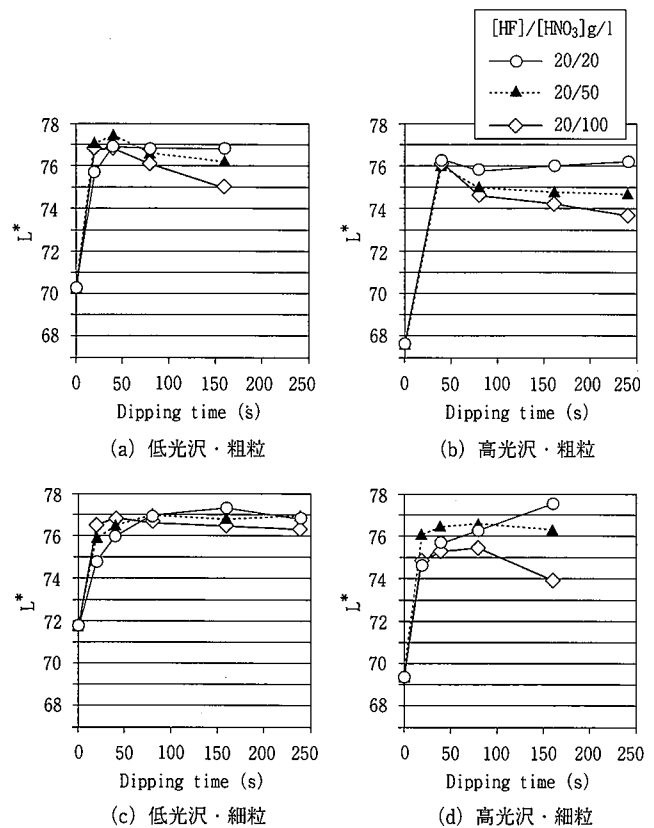


図4 チタン板(表1の4種類)の硝ふっ酸水溶液中の浸漬時間による白色度L*の変化

4. 考 察

結晶粒径の影響だけを考察すると、硝ふっ酸水溶液の溶剤により形成される凹凸はチタンの溶解速度の異方性により生じると考えられ⁹⁾、一つ一つの結晶粒毎にその粒径に対応するサイズの凹凸が形成されることから、結晶粒径が小さくなると少ない溶剤量でも一つの結晶粒が溶剤されてなくなるため凹凸は浅く微細になり、凹凸形成への溶解速度の異方性の寄与が目立たなくなる(図1)。その結果、同じRaでも全く異なる表面プロファイルとなり、結晶粒径が小さいほど小さなRaでも凹凸が緻密になるため平滑な部分がほとんどなくなり(写真1)、光が乱反射されて光沢度は低位に安定する方向になる(図1)。

これに対して元肌の光沢度の違いを複合すると、溶剤後の光沢度は“元肌にあるダルロール目を転写させた凹凸”と“硝ふっ酸水溶液浸漬により形成される結晶粒単位の凹凸”の双方により決まると考えられる。図5に示すように上記4種類の表面粗度Raは(a)粗粒の場合と(b)細粒の場合ともに硝ふっ酸水溶液浸漬によってほとんど変わっておらず、それに対して表面粗度Raと光沢度Gs45の関係をみると、図6のように(a)粗粒の場合にはバンド状ではあるがRaが大きいほどGs45は低くなる傾向があるが、(b)細粒の場合には同じRaでもGs45は硝酸濃度によって広範囲に分散しておりRaと相関がないことが分かる。

従って、表面プロファイルは硝ふっ酸水溶液浸漬により粗粒の場合には元肌から大きく変化することなく、細粒の場合には液組成(硝酸濃度)に依存して異なる形態に変化することが予想される。ミクロな表面形態を比較するために写真2の(a)(b)及び写真3の(c)(d)に表面の光学顕微鏡写真と粗さのプロファイルを示す。硝ふっ酸水

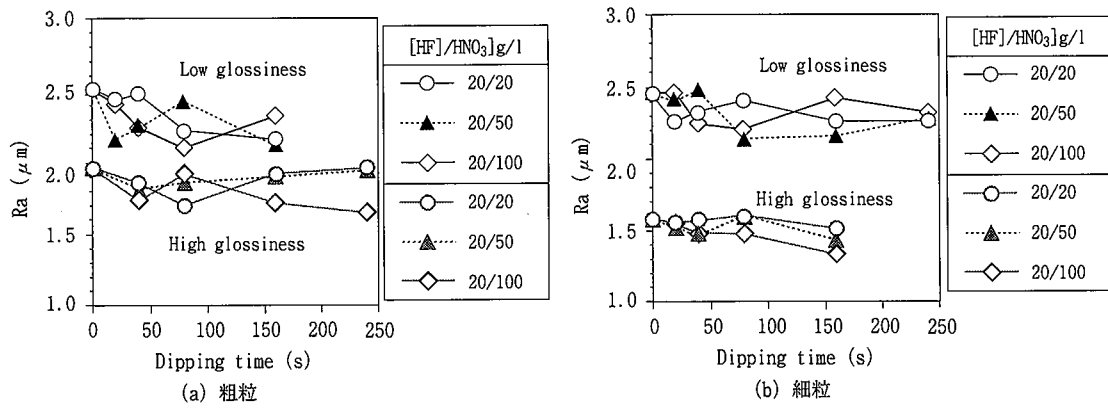


図5 チタン板の硝ふっ酸水溶液中の浸漬時間による表面粗度 R_a の変化

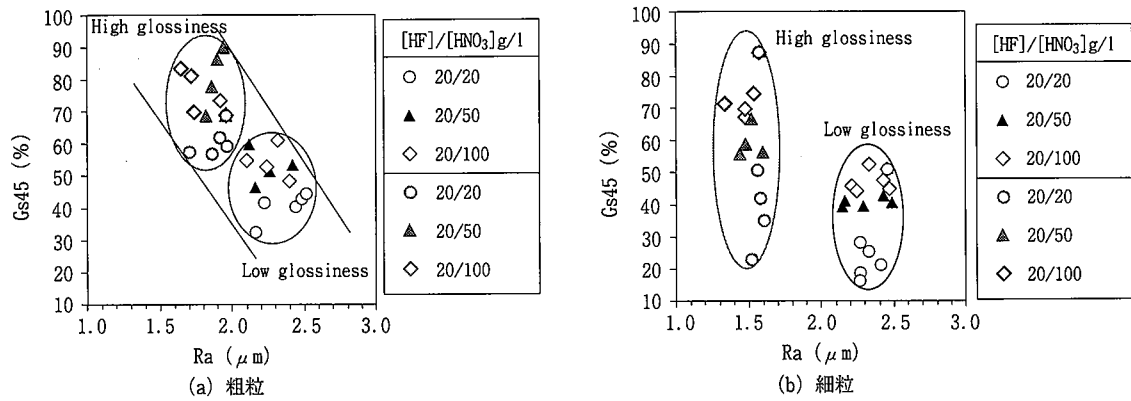


図6 チタン板の硝ふっ酸水溶液浸漬後の表面粗度 R_a と光沢度 G_{s45} の関係

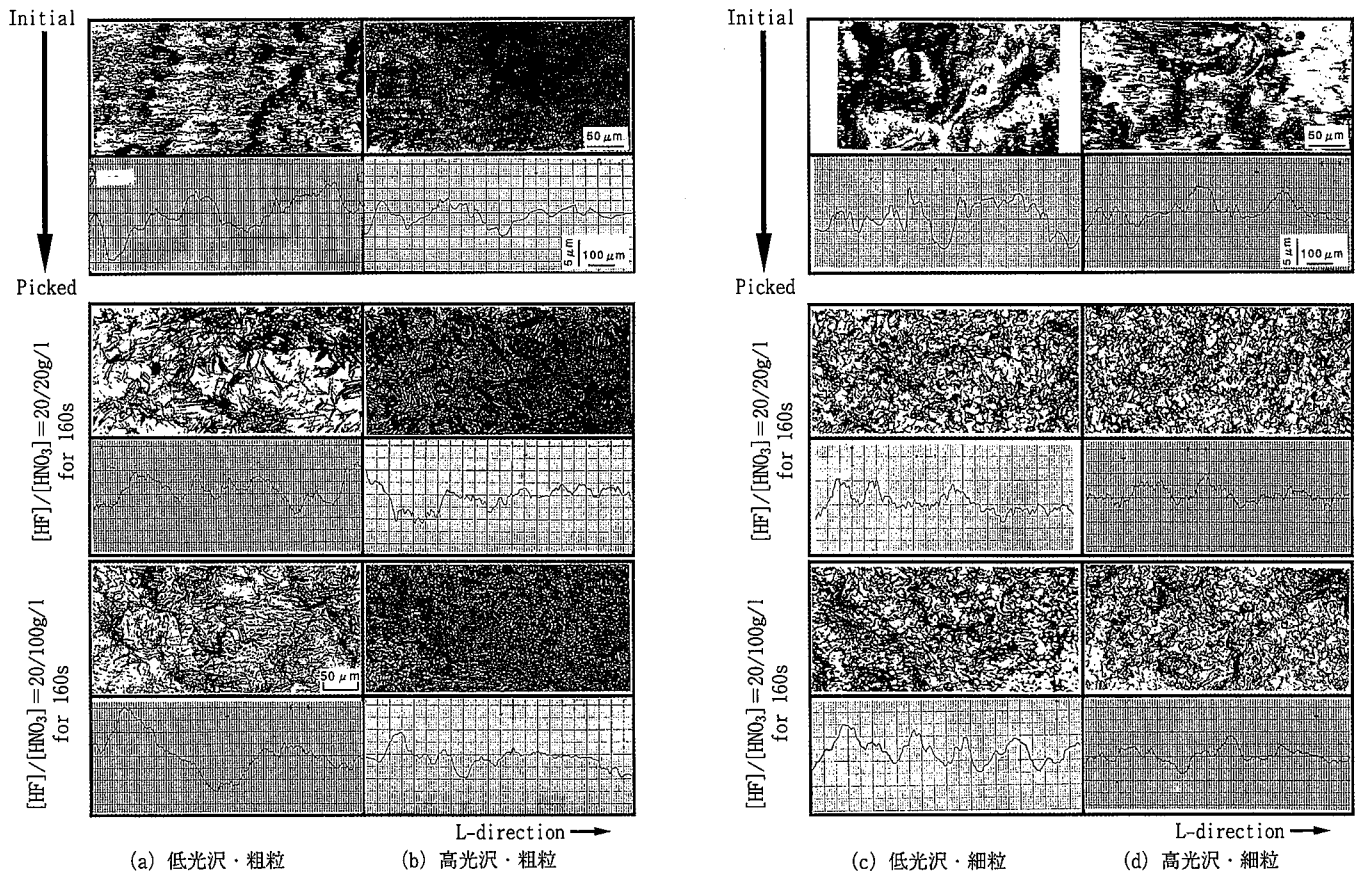


写真2 粗粒(表1の(a)低光沢, (b)高光沢)チタン板の硝ふっ酸水溶液浸漬による表面形態(光学顕微鏡写真及び粗さプロフィール)の変化

写真3 細粒(表1の(c)低光沢, (d)高光沢)チタン板の硝ふっ酸水溶液浸漬による表面形態(光学顕微鏡写真及び粗さプロフィール)の変化

溶液浸漬によりいずれも結晶粒単位の凹凸が形成されており、粗粒である写真2の(a)(b)では硝ふっ酸水溶液浸漬により形成される凹凸は結晶粒の大きさに対応して粗く、元肌の粗い凹凸とそのピッチが同程度であることから光沢度へはほとんど影響せず、溶剤後の光沢度(粗さ)は元肌の光沢度(ダルロール目が転写された大きな凹凸)から大きく変化しないと考えられる(図3の(a)(b))。

一方、細粒である写真3の(c)(d)は凹凸が非常に緻密であり、粗さプロフィールから粗い凹凸の上にピッチの細かな微細な凹凸が分布していることが分かる(特に硝酸濃度が20g/lと低い場合にその傾向が顕著である)。その結果、細粒の場合には元肌の粗い凹凸よりも溶剤により形成される結晶粒単位の緻密な凹凸の方が光沢度にとって支配的となり、図3の(c)(d)のように光沢度が大きく低下する現象を引起こすと考えられる。

最後に、もう一つの指標である白色度について考察する。比較的短い浸漬時間でも極微細な凹凸が形成されており、この凹凸は浅く光沢度にはほとんど影響しないが可視光の波長域を散乱させるには十分であり、そのために白色度は急激に増加すると考えらる。加えてダルロールを用いた冷間圧延により表面に付着した圧延油が、溶剤により除去されることも白色度増加の一因と推測される。また硝酸濃度が50g/l又は100g/lと高い場合には溶剤の進行に伴い液組成の影響⁶⁾があらわれ、表面が徐々に平滑になるために白色度も徐々に減少する傾向になると推測される。

5. 結 言

工業用純チタンJIS 1種において、硝ふっ酸水溶液浸漬後の表面形態に及ぼす結晶粒径と元肌(浸漬前の表面肌)の影響について、防眩性の指標である光沢度と白色度を中心に検討し、以下の結論を得た。

(1) 初期表面を#600で仕上げた場合、結晶粒径が小さい(結晶粒度

GSNが大きい)ほど硝ふっ酸水溶液浸漬後の光沢度Gs45は低く、GSNが9以上になると硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度によるGs45の差がほとんどなくなる。

- (2) 硝ふっ酸水溶液浸漬により結晶粒単位の凹凸が形成されることから、結晶粒径が小さくなるにつれ、その凹凸は浅く微細になり平滑な部分が減少するため光が乱反射されて光沢度が低下する。また凹凸はチタンの溶解速度の異方性に起因すると考えられることから、結晶粒径が小さい場合には少ない溶剤量でも一つの結晶粒が溶剤されてなくなるため凹凸形成への異方性の寄与が目立たなくなると考えられる。
- (3) 光沢度への元肌(低光沢、高光沢)の影響は結晶粒径によって異なる。粗粒の場合にはほとんど影響せず、元肌の凹凸と溶剤で形成される結晶粒単位の凹凸が同程度のサイズであるため光沢度Gs45は溶剤により10ポイント程度しか変化しない。一方、細粒の場合には元肌の粗い凹凸よりも溶剤により形成される結晶粒単位の緻密な凹凸の方が光沢度にとって支配的となる。
- (4) 白色度へは元肌は影響せず、結晶粒径や硝ふっ酸水溶液中の硝酸濃度によらず短時間の浸漬で白色度L*は74以上に急激に増加し白さを増す。これは、わずかな溶剤にて形成される浅く微細な凹凸でも可視光波長を散乱させるには十分なためである。

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) 石井満男, 山崎達夫, 高山 勇:CAMP-ISIJ, 10, 645(1997)
- 5) 石井満男, 木下和宏, 木村欽一:チタン, 48 (2), 106(2000)
- 6) 高橋一浩, 高山 勇, 松橋 亮:CAMP-ISIJ, 9, 1506(1996)
- 7) 屋敷貴司, 大山英人, 岡本明夫, 木田貴之:CAMP-ISIJ, 9, 1507(1996)
- 8) 高橋一浩, 高山 勇, 松橋 亮:CAMP-ISIJ, 10, 1334(1997)