

明 細 書

発明の名称：チタン材およびチタン材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン材およびチタン材の製造方法に関する。本願は、2020年9月16日に、日本に出願された特願2020-155144号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 建築物の壁や屋根等の建材に使用されるチタン材（建材用チタン材）は、チタンそのものの色である銀色を呈している未発色材と、陽極酸化により表面にある程度の厚さの酸化膜を付与することで赤や青などの干渉色を呈し、意匠性を付与した発色材に大別される。

[0003] チタン材は、その優れた耐食性から塩分の付着する海浜地区においても建材に用いられている。チタン材が建材に使用され始めてから20年以上経過するが、これまで問題となる腐食を発生した報告例は無い。未発色材、発色材の何れも優れた耐食性を示す。

[0004] 未発色材、発色材とも、大気等に長期間曝露されると変色が生じる場合がある。この変色は、pH4.5以下の酸性環境、例えば、酸性雨等により、チタン材の表面の酸化皮膜が数十nm程度の厚さまで増加することによって生じる干渉色であることが明らかになっている。このような数十nm程度の酸化皮膜は、チタンの耐食性を損なうものではない。しかし、建築物の壁や屋根等の外観が重要視される部位等では、酸化皮膜の厚さの増大による干渉色が生じにくいチタン材、特に未発色材が求められており、このようなチタン材の開発が進められている。

[0005] 例えば、特許文献1には、最表面から100nmの深さの範囲における平均の炭素濃度が14原子%以下であり、かつ、最表面に12～40nmの厚さの酸化膜を有することを特徴とする大気環境中において変色を生じにくいチタン材が開示されている。

- [0006] 特許文献2には、表面の酸化皮膜中におけるふっ素量が7原子%以下であることを特徴とする変色を生じにくいチタン材が開示されている。
- [0007] 特許文献3には、チタン表面に形成された酸化物皮膜のうち、チタン表面から3 nmまでの範囲に存在する酸化物皮膜において、チタン酸化物の組成を TiO_x とする場合に x が0.8～1.8の範囲内にあり、かつ前記酸化物皮膜の密度が 4.2 g/cm^3 以上であることを特徴とする、大気環境中において変色を生じにくいチタン材が開示されている。特許文献3に開示されたチタン材は、チタン表面を硝酸とふっ酸の混合溶液にて処理した後に、硝酸溶液にて処理する方法等により製造される。
- [0008] 特許文献4には、建材として用いられる純チタン材であって、不純物元素としてのFeが0.08質量%以下、Nbが0.02質量%以下、Coが0.02質量%以下に抑制されていることを特徴とする建材用純チタン材が開示されている。特許文献4に開示されたチタン材は、最終工程において酸洗処理に続き大気中や真空中で $130\sim 280^\circ\text{C}$ で所定時間の加熱を実施して製造される。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：日本国特開2002-12962号公報
特許文献2：日本国特開2002-47589号公報
特許文献3：日本国特開2005-154882号公報
特許文献4：日本国特開2004-300569号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 未発色材は、干渉色が生じない高い耐候性が求められる。さらに、近年では、大気環境の変化による気温上昇の下、前記よりも更に厳しいpH3.0以下の酸性環境においても変色が生じにくいチタン材が求められている。
- [0011] 特許文献1～4では、耐候性の評価を以下のようにしている。pH3～4

の硫酸水溶液に 60℃で数日間浸漬して、その浸漬前後の色差で、耐候性の評価をしている。そして、その色差は、pH3の硫酸水溶液に 60℃で7日間または14日間浸漬したときの色差が3～7以下、pH4の硫酸水溶液に 60℃で3日間浸漬したときの色差が5未満さらには1未満と記載されている。しかしながら、上記の耐候性の評価では高温の環境下での使用を十分に反映できない。また、特許文献1～4に記載されたチタン材に対し、80℃、pH4の硫酸水溶液に4日間浸漬した場合、浸漬前後の色差は約15以上であり、従来のチタン材は、より高温の条件では、十分な耐候性を有していない。

[0012] すなわち、厳しい酸性環境における耐候性を実現することは従来のチタン材では困難であった。

[0013] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、耐候性に優れるチタン材、および同チタン材の効率的な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、チタン材上に形成される表面酸化皮膜と耐候性の関係について詳細に検討した結果、表面酸化皮膜に特定の元素が含有される場合に、耐候性が優れることを見出した。そして、本発明者らは、表面酸化皮膜の元素含有量は、硝酸を用いた洗浄工程により制御可能であることを見出した。さらに、最終工程にて上記洗浄工程を実施することで、酸性環境における耐候性が得られることを新たに知見した。本発明者らは、得られた知見を基にさらなる検討を行った結果、本発明に至った。

[0015] 上記知見に基づき完成された本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] 本発明の一態様に係るチタン材は、X線光電子分光法で表面の化学組成を分析したとき、上記表面の組成として、Zn：0.1原子%以上、および、Ca：0.5原子%以上、を含有し、かつ、表面酸化皮膜の組成として、C：20.0原子%以下、および、F：5.0原子%以下であることを特徴とする。

[2] 上記[1]に記載のチタン材は、上記表面酸化皮膜の厚さが、5～20nmであってもよい。

[0016] [3] また、本発明の別の態様に係るチタン材の製造方法は、チタン素材を洗浄する洗浄工程、を有し、上記洗浄工程は、亜鉛塩：Zn換算で0.00030～0.65000質量%、カルシウム塩：Ca換算で0.00060～0.40000質量%、HF：1.0～6.0質量%、および、HNO₃：4.0～10.0質量%、を含有し、温度が40～60℃の水溶液に、上記チタン素材を1.0分以上浸漬する浸漬処理と、上記水溶液から引き上げた上記チタン素材を水洗する水洗処理と、を含む。

[4] 上記[3]に記載のチタン材の製造方法では、上記亜鉛塩：Zn換算で0.00030～0.00100質量%、上記カルシウム塩：Ca換算で0.00060～0.00108質量%、であってもよい。

[5] 上記[3]または[4]に記載のチタン材の製造方法では、上記亜鉛塩がZnCl₂であってもよい。

[6] 上記[3]または[4]に記載のチタン材の製造方法では、上記カルシウム塩がCaCl₂であってもよい。

[7] 上記[5]に記載のチタン材の製造方法では、上記カルシウム塩がCaCl₂であってもよい。

[8] 上記[3]または[4]に記載のチタン材の製造方法では、上記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で300～900℃に加熱する加熱工程を更に有してもよい。

[9] 上記[5]に記載のチタン材の製造方法では、上記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で300～900℃に加熱する加熱工程を更に有してもよい。

[10] 上記[6]に記載のチタン材の製造方法では、上記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で300～900℃に加熱する加熱工程を更に有してもよい。

[11] 上記[7]に記載のチタン材の製造方法では、上記洗浄工程後のチ

タン素材を不活性雰囲気下で300～900℃に加熱する加熱工程を更に有してもよい。

発明の効果

[0017] 以上説明したように、本発明によれば、耐候性に優れるチタン材、および同チタン材の効率的な製造方法を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、説明は、以下の順序で行う。

＜1. チタン材＞

＜2. チタン材の製造方法＞

[0019] なお、以下に記載する「～」を挟んで記載される数値限定範囲には、下限値及び上限値がその範囲に含まれる。「未満」、「超」と示す数値には、その値が数値範囲に含まれない。

[0020] ＜1. チタン材＞

本実施形態に係るチタン材は、チタンバルク材（チタン基材）と、チタンバルク材の表面に配された表面酸化皮膜と、を備える。本実施形態に係るチタン材を、以下に、詳細に説明する。

[0021] 本実施形態のチタン材におけるチタンバルク材は、純チタンまたはチタン合金の何れかよりなる。チタンバルク材は、例えば、Ti含有量が70質量％以上の純チタンまたはチタン合金である。

[0022] 純チタンには、例えば、JIS規格の1種～4種、およびこれらに対応するASTM規格のGrade 1～4で規定される工業用純チタンを含む。すなわち、本実施形態で対象とする工業用純チタンは、質量％で、C：0.1％以下、H：0.015％以下、O：0.4％以下、N：0.07％以下、Fe：0.5％以下、残部がTiおよび不純物からなる。なお、建築物では、JIS1種やそれと同等であるASTMGr. 1で規定される工業用純チタンまたはその同等材が主に使用されている。

[0023] チタン合金としては、 α 型チタン合金、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金または β 型チ

タン合金が挙げられる。

- [0024] α 型チタン合金としては、例えば高耐食性合金（JIS規格の11種～13種、17種、19種～22種、およびASTM規格のGrade 7、11、13、14、17、30、31で規定されるチタン合金やさらに種々の元素を少量含有させたチタン合金）、Ti-0.5Cu、Ti-1.0Cu、Ti-1.0Cu-0.5Nb、Ti-1.0Cu-1.0Sn-0.3Si-0.25Nb、Ti-0.05～0.2Pdなどがある。
- [0025] $\alpha + \beta$ 型チタン合金としては、例えば、Ti-3Al-2.5V、Ti-5Al-1Fe、Ti-6Al-4Vなどがある。
- [0026] β 型チタン合金としては、例えば、Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn、Ti-8V-3Al-6Cr-4Mo-4Zr、Ti-13V-11Cr-3Al、Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn、Ti-20V-4Al-1Sn、Ti-22V-4Alなどがある。
- [0027] 本実施形態に係るチタン材では、X線光電子分光法で当該チタン材の表面の化学組成を分析したとき、当該表面の組成として、Zn：0.1原子%以上、および、Ca：0.5原子%以上、であり、かつ表面酸化皮膜の組成として、C：20.0原子%以下、および、F：5.0原子%以下、である。
- [0028] [X線光電子分光法で表面の化学組成を分析したとき、表面の組成として、Zn：0.1原子%以上、Ca：0.5原子%以上]

本実施形態に係るチタン材では、X線光電子分光法で当該チタン材の表面の化学組成を分析したとき、表面のZn含有量は、0.1原子%以上であり、Ca含有量は、0.5原子%以上である。チタン材の表面のZnおよびCaは、チタン材の耐候性を向上させる。その機構については必ずしも明らかではないが、本発明者らは、ZnおよびCaのインヒビター効果、酸素欠損補修効果もしくはバイポーラ膜効果のいずれかまたは複数の効果によると推察している。インヒビター効果は、チタン材表面のZnおよびCaが酸性雨環境中で優先的に溶解することでチタンの溶解を抑制することにより表面酸化皮膜の成長を抑制する効果である。酸素欠損補修効果は、表面酸化皮膜を

構成する TiO_2 の Ti^{4+} のサイトに Zn^{2+} および Ca^{2+} がドーピングされることにより、酸素欠損を補修した結果、チタンの溶出が抑制されて、表面酸化皮膜の成長を抑制する効果である。バイポーラ膜効果は、 TiO_2 と半導体特性が異なる酸化物(ZnO 、 CaO)が析出し、表面酸化皮膜の表面に付着した酸性溶液からの電子の移動を妨げ、表面酸化皮膜の成長を抑制する効果である。

X線光電子分光法でチタン材の表面の化学組成を分析したとき、チタン材の表面の Zn 含有量が、0.1原子%以上であり、 Ca 含有量が、0.5原子%以上であれば、上記効果のいずれかまたは複数の効果により、チタン材の耐候性が向上する。 Zn 含有量は、好ましくは、0.1原子%以上、0.2原子%以上であり、より好ましくは、0.3原子%以上である。 Ca 含有量は、好ましくは、0.5原子%以上、0.6原子%以上であり、より好ましくは、0.7原子%以上である。更に言えば、 Zn 含有量は1.0原子%以下、 Ca 含有量は1.5原子%以下が好ましく、 Zn 含有量および Ca 含有量がこれらの値より高くなると、上記効果が飽和する傾向を示す。 Zn 含有量は、より好ましくは、0.9原子%以下である。 Ca 含有量は、より好ましくは、1.4原子%以下、更に好ましくは1.3原子%以下である。

[0029] [C: 20.0原子%以下、F: 5.0原子%以下]

表面酸化皮膜におけるC含有量およびF含有量は、それぞれ20.0原子%以下および5.0原子%以下である。表面酸化皮膜のC含有量およびF含有量が多いと、変色が生じやすい。これは、炭素やフッ素またはこれらの化合物がチタン基材の溶出を抑制する表面酸化皮膜の作用を低下させてチタンが溶出しやすくなること、または表面酸化皮膜中にチタンとの化合物として存在し、その化合物が溶解しやすいことが要因となり、表面酸化皮膜が成長するためである。ここで表面酸化皮膜中の炭素およびフッ素は単独で存在する他に、チタンおよび水素、酸素などとの化合物として存在している可能性がある。C含有量が20.0原子%以下およびF含有量が5.0原子%以下であれば、上記チタン材のチタンの溶出および表面酸化皮膜の成長が抑制さ

れる。好ましくは、C含有量は、18.0原子%以下、15.0原子%以下、または6.0原子%以下である。F含有量は、4.9原子%以下、4.8原子%以下、4.5原子%以下、または4.0原子%以下である。

表面酸化皮膜のC含有量およびF含有量は、少ない方が好ましいが、製造上、実質的には、C含有量は0.5原子%以上であり、F含有量は1.0原子%以上である。より好ましくは、C含有量は1.0原子%以上である。F含有量は、より好ましくは、2.0原子%以上である。

[0030] [表面酸化皮膜の厚さ：5～20nm]

表面酸化皮膜の厚さは、例えば100nm以下とすることができるが、より好ましくは、80nm以下であり、更に5nm以上、20nm以下であることが好ましい。表面酸化皮膜の厚さが20nm以下であれば、表面酸化皮膜による干渉色の発生を抑制することが可能である。表面酸化皮膜の厚さは、より好ましくは、18nm以下であり、更に好ましくは12nm以下である。

一方、表面酸化皮膜の厚さの下限は、5nm以上であることが好ましい。表面酸化皮膜の厚さが5nm以上であれば、チタン材に含まれるTiの溶出が抑制され、より高い耐候性が得られる。表面酸化皮膜の厚さは、より好ましくは、6nm以上である。

また、ここで、表面酸化皮膜の厚さは、表面酸化皮膜の表面から酸素濃度が最高濃度とベース濃度との中間濃度となる位置までを言う。なお、ベース濃度とは、スパッタリングを行いながらチタン材の表面から深さ方向にXPS分析を行い、酸素濃度が5原子%以下の範囲で酸素濃度曲線がフラットになった範囲での平均酸素濃度をいう。ここでいうフラットとは、後述するXPS分析により測定される酸素濃度の定量値を最大5点以上含む、ある任意の深さ範囲にて近似直線の傾きが絶対値で0.002以下である箇所を言う。上記近似直線の式は最小二乗法にて算出する。

[0031] Zn含有量およびCa含有量、表面酸化皮膜のF含有量およびC含有量、ならびに表面酸化皮膜の厚さは、アセトンに浸漬して超音波洗浄を行った後

のチタン材について、XPSにより得た表面から深さ方向における組成分布より求めることができる。超音波洗浄時間は、例えば、30秒以上であればよい。Zn含有量およびCa含有量の測定では、XPSで定性分析により存在元素を特定した後に各元素の定量分析値を求め、Zn含有量とCa含有量とする。ここで言うZn含有量とCa含有量は、スパッタリングを実施していない状態での試料の表面から深さが8nm以下の範囲のそれぞれの含有量をいう。深さ方向の組成分析はSiO₂換算にてスパッタリング深さ2nmごとに各元素の定量分析を行い、チタン材の表面から酸素濃度がベース濃度となる深さまで、F含有量、C含有量およびO含有量を求める。表面酸化皮膜の厚さは、酸素濃度が5原子%以下の範囲で酸素濃度曲線がフラットになっているベースラインが得られる深さまでXPS分析を行い、O含有量が最大値に対して半減する位置でのスパッタリング時間を求め、SiO₂換算のスパッタリング速度と上記スパッタリング時間を掛けた値とする。SiO₂換算のスパッタリング速度とは、あらかじめエリプソメーターを用いて厚さを測定したSiO₂膜を用いて、同一測定条件で求めたときのスパッタリング速度である。なお、通常、ベースラインは表面から50nmの位置まで分析すれば得られるが、チタン材の表面状態によっては、表面から100nmの位置まで分析することでベースラインが得られることがある。

[0032] 上記の方法で測定した表面酸化皮膜中の最大ふっ素濃度を表面酸化皮膜中のF含有量とする。また、チタン材の表面は有機物付着の影響を受けている場合があるため、深さ方向に対して濃度がほぼ単調に減少している炭素については、チタン材の表面近傍で酸素濃度が低下している部分を付着有機物の影響と考え、表面酸化皮膜において、酸素濃度が極大となる深さ以降における炭素濃度の最大値をC含有量とする。

[0033] 本実施形態に係るチタン材の形状は、特段制限されず、板、コイル、または条などである。ここまで、本実施形態に係るチタン材を説明した。

[0034] [白色度]

近年では意匠性の観点から、未発色材の中でも白色度の高い材料が求めら

れている。白色度の高い表面を有するチタン材を効率的に得る方法として、硝酸を用いた硝酸酸洗等の酸洗仕上げがある。酸洗により、チタン表面に微細な凹凸が形成され、この微細な凹凸により乱反射が起こり、チタン材の白色度が高まると考えられている。高い白色度を得るためには、酸洗後に圧延や熱処理を行わず、酸洗肌のままのチタン材を製品とする必要がある。しかしながら、酸洗肌のままのチタン材は、大気環境中に長期間曝露されると、変色が生じる場合がある。これは、酸洗後に形成される酸化皮膜に酸素欠損を多く含んでいるため、大気環境でのＴｉイオンの溶出を防げないためであると考えられる。

[0035] すなわち、上記の一般的な酸洗仕上げでは、白色度を高めることはできるものの、酸性環境での変色が顕在化する。このため、厳しい酸性環境における耐候性と白色度の両立を実現することは従来のチタン材では困難であった。

[0036] 本発明者らは、最終工程にて上記硝酸を用いた浸漬処理を含む洗浄工程を実施することで、酸性環境における耐候性ととも白色度を両立するチタン材を提供できることを見出した。

[0037] 更に、チタン材は、その表面の白色度 L^* が70以上であることが好ましい。これにより、耐候性ととも、意匠性の観点からの望ましい高い白色度を両立できる。ただし、白色度が高すぎる場合、微細な表面凹凸が過剰に形成されたことで、海塩粒子や汚染物の粒子が付着し、腐食の起点となる可能性が高まり、耐食性が劣化する可能性もある。このため、 L^* は90以下が好ましい。更に、好ましくは、 L^* は80以下である。なお、この白色度は後述する洗浄工程により達成しやすくなる。

[0038] 白色度は、例えば、以下の方法で測定する。すなわち、JIS Z8730:2009に従って、ミノルタ（株）製色彩色差計CR-200bを用いて光源Cにて L^* を測定し、白色度を評価する。

[0039] <2. チタン材の製造方法>

本実施形態に係るチタン材の製造方法では、洗浄工程がチタン材の製造工

程における最後の工程として実施される。本実施形態に係るチタン材の製造方法では、例えば、鑄塊工程、熱間圧延工程、冷間圧延工程、焼鈍工程、および調質圧延・引張矯正工程が順次実施された後、洗浄工程が実施される。また、例えば、洗浄工程は、調質圧延・引張矯正工程が省かれる場合には、焼鈍工程の後に行われる。洗浄工程以外の上記工程は、公知の方法で行うことができる。

- [0040] 例えば、鑄塊工程では、スポンジチタンや合金元素を添加するための母合金等を原料として、真空アーク溶解法や電子ビーム溶解法またはプラズマ溶解法等のハース溶解法等の各種溶解法により、上記の成分を有する純チタンまたはチタン合金のインゴットを作製する。次に、得られたインゴットを必要に応じて分塊、熱間鍛造して鑄塊とする。
- [0041] 熱間圧延工程では、例えば、鑄塊を、 $600\sim 850^{\circ}\text{C}$ に加熱し、変態点以下の温度で圧延を行えばよい。圧下率は、最終製品の特性に応じて定めればよい。加熱温度は、 $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ が好ましい。加熱温度の下限は変形抵抗の観点から 700°C 以上が好ましい。加熱温度の上限は、熱間圧延後のチタン素材の酸化皮膜の厚さを薄くすることができ、熱間圧延後のデスケールを穏やかな条件で行うことが可能となるため、 850°C 以下が好ましい。
- [0042] 冷間圧延工程では、所望の厚さや特性が得られる条件で、熱間圧延後のチタン素材を圧延すればよい。複数回の冷間圧延パスを行う場合は、冷間圧延パスの間にそのチタン素材を焼鈍してもよい。
- [0043] 冷間圧延工程後の焼鈍工程では、例えば、冷間圧延工程で付着した潤滑油などの不純物をアルカリ洗浄ラインで除去したうえで、このチタン素材を不活性雰囲気下で焼鈍してもよい。また、例えば、冷間圧延工程後のチタン素材に対し、大気焼鈍、ソルトバスデスケール、酸洗を順次行ってもよい。
- [0044] 調質圧延・引張矯正工程は、例えば、焼鈍工程後のチタン素材の形状矯正を目的として、適宜実施すればよい。
- [0045] 洗浄工程では、亜鉛塩：Zn換算で $0.00030\sim 0.65000$ 質量

％、カルシウム塩：Ca換算で0.00060～0.40000質量％、HF：1.0～6.0質量％、および、 HNO_3 ：4.0～10.0質量％、を含有し、温度が40～60℃の水溶液に、チタン素材を1.0分以上浸漬する浸漬処理と、前記水溶液から引き上げたチタン素材を水洗する水洗処理と、を含む。

[0046] 更に好ましくは、洗浄工程では、亜鉛塩：Zn換算で0.00030～0.00100質量％、カルシウム塩：Ca換算で0.00060～0.00108質量％、HF：1.0～6.0質量％、および、 HNO_3 ：4.0～10.0質量％、を含有し、温度が40～60℃の水溶液に、チタン素材を1.0分以上浸漬する浸漬処理と、前記水溶液から引き上げたチタン素材を水洗する水洗処理と、を含む。

[0047] 浸漬処理で用いる水溶液は、亜鉛塩をZn換算で0.00030～0.65000質量％含有する。亜鉛塩としては、例えば、 ZnCl_2 、 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnCO_3 が挙げられる。なかでも、水への溶解度が最も高いため、 ZnCl_2 が好ましい。

[0048] 亜鉛塩の含有量は、Zn換算で0.00030～0.65000質量％である。亜鉛塩の含有量が、Zn換算で0.00030質量％未満であると、最終製品であるチタン材の表面に、表面酸化皮膜の成長を抑制することができない程度の亜鉛酸化物が形成されない。よって、耐候性が不良となる。

亜鉛塩の溶解度及び表面酸化皮膜を安定的に製造する観点から亜鉛塩の上限値は、Zn換算で0.65000質量％以下である。

亜鉛塩の含有量は、好ましくは、Zn換算で0.00150質量％以下であるが、亜鉛塩の含有量がZn換算で0.00100質量％超であると、耐候性が良好であるものの、表面酸化皮膜に形成した亜鉛酸化物が凝集する場合がある。凝集した亜鉛酸化物により、チタン材表面が不均一になるため、チタン材表面に色彩ムラが生じ、意匠性が問題となり、建材では使用できない場合がある。亜鉛塩の含有量がZn換算で0.00100質量％以下であれば、色彩ムラを抑制することができる。よって、亜鉛塩の含有量は、更に

好ましくは、Zn換算で0.00100質量%以下、0.00080質量%以下である。亜鉛塩の含有量は、好ましくは、Zn換算で0.00060質量%以上である。

[0049] 浸漬処理で用いる水溶液は、カルシウム塩をCa換算で0.00060～0.40000質量%含有する。カルシウム塩としては、例えば、 CaCl_2 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCO_3 が挙げられる。なかでも、水への溶解度が高く、潮解性が低いため、 CaCl_2 が好ましい。

[0050] カルシウム塩の含有量は、Ca換算で0.00060～0.40000質量%である。カルシウム塩の含有量が、Ca換算で0.00060質量%未満であると、最終製品であるチタン材の表面に、表面酸化皮膜の成長を抑制することができる程度のカルシウム酸化物が形成されない。よって、耐候性が不良となる。

一方、カルシウム塩の溶解度及び表面酸化皮膜を安定的に製造する観点からカルシウム塩の上限値は、0.40000質量%以下である。カルシウム塩の含有量は、Ca換算で、0.00200質量%以下であってもよい。また、カルシウム塩の含有量がCa換算で0.00108質量%超であると、亜鉛酸化物と同様にカルシウム酸化物が凝集する場合がある。凝集したカルシウム酸化物により、チタン材表面が不均一になるため、チタン材表面に色彩ムラが生じ、意匠性が問題となる場合がある。カルシウム塩の含有量がCa換算で0.00108質量%以下であれば、色彩ムラを抑制することができる。よって、カルシウム塩の含有量は、Ca換算で、好ましくは、0.00108質量%以下であり、より好ましくは、0.00100質量%以下である。また、カルシウム塩の含有量は、好ましくは、Ca換算で、0.00072質量%以上である。なお、チタン材の表面に凝集した亜鉛酸化物およびカルシウム酸化物が存在する領域では、XPSによりO濃度が高く検出される。そのため、亜鉛酸化物およびカルシウム酸化物が凝集している場合は、上記方法で求めた表面酸化皮膜の厚さの値が大きくなる。

[0051] 浸漬処理で用いる水溶液は、HF：1.0～6.0質量%および HNO_3 ：

4. 0～10.0質量%、を含有する。洗浄工程で用いる水溶液がHF：1.0～6.0質量%およびHNO₃：4.0～10.0質量%を含有すれば、チタン材の表面に微細な凹凸が形成される。好ましくは、HF含有量は、5.0質量%以下である。HNO₃含有量は、好ましくは、8.0質量%以下である。また、HF含有量は、好ましくは、1.5質量%以上である。HNO₃含有量は、好ましくは、4.5質量%以上である。

[0052] 水溶液の温度は、40～60℃である。水溶液温度が40℃未満であると、チタン材が不均一に酸洗され、チタン材表面の色彩ムラになる場合がある。一方、水溶液温度が60℃超であると、HNO₃のヒュームが発生してしまい、製造設備に悪影響を及ぼす。よって、水溶液の温度は、40～60℃である。水溶液の温度は、好ましくは、50℃以下である。

[0053] 浸漬時間は、1.0分以上である。浸漬時間が1.0分以上であれば、チタン材の表面に色彩ムラなく微細な凹凸が形成される。一方、浸漬時間の上限は、特段制限されないが、2.0分以下であることが好ましい。浸漬時間が2.0分以下であれば、連続ラインの生産性を維持したまま、処理を行うことができる。

[0054] 上記浸漬処理により、水溶液中のZn²⁺およびCa²⁺がチタン素材の表面に吸着する。

[0055] 浸漬処理後、チタン素材を水洗する。水洗方法は、特段制限されず、水洗浴浸漬やスプレー洗浄等を用いて水洗すればよい。水洗により、チタン素材表面の過剰な水溶液が除去されるとともにチタン素材の表面に表面酸化皮膜が形成される。このとき、チタン素材の表面に吸着していたZn²⁺およびCa²⁺の酸化物が形成される。

[0056] 洗浄工程を経て、本実施形態に係るチタン材が製造されるが、表面酸化皮膜のF含有量をより一層低減するため、必要に応じて、洗浄工程後のチタン素材を、不活性雰囲気下で300～900℃に加熱することが好ましい。洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で300～900℃に加熱することで、表面酸化皮膜中に取り込まれているふっ化チタン酸イオンが加熱により

分解され、Fを表面酸化皮膜外に排出し、表面酸化皮膜中のF含有量を低減することが可能となる。不活性雰囲気は、例えば、真空雰囲気、アルゴン雰囲気、またはヘリウム雰囲気等である。

[0057] なお、ここで言う真空雰囲気は、真空度が $7.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ Paである雰囲気を言う。また、アルゴン雰囲気とは、90体積%以上のアルゴンを含有する雰囲気のことを言い、ヘリウム雰囲気とは、90体積%以上のヘリウムを含有する雰囲気のことを言う。

[0058] 加熱時間は、0.5～10.0（時間）であることが好ましい。加熱時間が上記範囲であれば、浸漬処理時に取り込まれる表面酸化皮膜中のふっ化チタン酸が十分に分解される。加熱時間の下限は、より好ましくは、1.0時間であり、加熱時間の上限は、より好ましくは、5.0時間である。

[0059] 上記の洗浄工程を経て製造されたチタン材について、XPSにより、当該チタン材表面の定性分析および定量分析を行った結果の一例を示す。表1は、本実施形態に係るチタン材の表面のXPSによる定量分析結果の一例および一般のチタン材表面のXPSによる定量分析結果の一例である。なお、表1中の「－」は、検出限界以下であったことを示す。

[0060] [表1]

元素	本発明材	従来材
Ca(原子%)	0.7	0.2
Zn(原子%)	0.3	－

[0061] 表1に示すように、本実施形態に係るチタン材ではZn含有量が0.3原子%、Ca含有量が0.7原子%であり、従来材に比べて増加していた。

以上、本実施形態に係るチタン材の製造方法について説明した。

実施例

[0062] 以下に、実施例を示しながら、本発明の実施形態について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明のあくまでも一例であって、本発明が、下記の例に限定されるものではない。

[0063] （実施例1）

表 2 に示す品種のチタン冷延板（チタン基材）を製造し、この冷延板から種々のサイズのサンプルを複数切り出し、表 2 に示した条件で浸漬処理を実施した。表 2 に、浸漬処理条件を示す。続いて、浸漬処理後の冷延板を以下の方法で水洗した。すなわち、室温（25℃）の水洗浴に浸漬処理後冷延板を 1 分間浸漬させることで、表面の酸洗液を除去した。

表 2 の No. 1 は、洗浄工程を実施しなかった例（冷延焼鈍ままの例）であり、No. 2 は、洗浄工程における浸漬処理で用いた水溶液に亜鉛塩およびカルシウム塩を含有させなかった例である。なお、表 2 のチタン素材品種の項目に示した CP 1 は、工業用純チタン JIS 1 種を示し、CP 2 は、工業用純チタン JIS 2 種を示し、CP 3 は、工業用純チタン JIS 3 種を示す。なお、表 2 中の下線が引かれた条件は、本発明の範囲外の条件であることを示す。

[0064]

[表2]

No.	チタン 基材	亜鉛塩		カルシウム塩		HF	HNO ₃	温度 (°C)	時間 (分)	洗浄工程後 不活性雰囲気 焼鈍	備考
		種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)	含有量 (質量%)				
1	CP1	二	二	二	二	二	二	二	二	—	比較例
2	CP1	二	二	二	二	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
3	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
4	CP1	Zn(NO ₃) ₂	0.00092	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
5	CP1	ZnCl ₂	0.00096	Ca(NO ₃) ₂	0.00098	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
6	CP1	ZnCl ₂	0.00048	CaCl ₂	0.00072	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
7	CP1	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
8	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	<u>0.00036</u>	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
9	CP1	ZnCl ₂	0.00129	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
10	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00163	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
11	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	1.0	4.0	40	1.0	—	本発明例
12	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	6.0	10	40	1.0	—	本発明例
13	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	<u>0.5</u>	<u>3.0</u>	40	1.0	—	比較例
14	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	<u>8.0</u>	<u>12</u>	40	1.0	—	比較例
15	CP1	ZnCO ₃	0.00104	CaCO ₃	0.00120	1.0	4.0	40	1.0	—	本発明例
16	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	60	1.0	—	本発明例
17	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	<u>30</u>	1.0	—	比較例
18	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	<u>0.5</u>	—	比較例
19	CP1	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	Ar, 500°C, 1.0h	本発明例
20	CP2	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
21	CP3	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
22	Ti-1Cu	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
23	Ti-3Al-2.5V	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
24	Ti-5Al-1Fe	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
25	Ti-0.05Pd	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
26	Ti-0.15Pd	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
27	Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	ZnCl ₂	0.00096	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	本発明例
28	CP2	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
29	CP3	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
30	Ti-1Cu	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
31	Ti-3Al-2.5V	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
32	Ti-5Al-1Fe	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
33	Ti-0.05Pd	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
34	Ti-0.15Pd	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例
35	Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	ZnCl ₂	<u>0.00024</u>	CaCl ₂	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	—	比較例

[0065] 水洗後、アセトンに浸漬して60秒超音波洗浄した後のサンプル表面をXPSにて表面組成定性分析、定量分析、深さ方向分析を行った。XPSによる分析条件は、以下のとおりとした。

装置：アルバック・ファイ製VersaProbeIII

X線源：mono-AlK α (h ν : 1486.6 eV)

ビーム径：200 μ m Φ (≒分析領域)

検出深さ：2～8 nm

スパッタ条件：Ar⁺、スパッタレート2.0 nm/min. (SiO₂換算値)

SiO₂換算値とは、あらかじめエリプソメーターを用いて厚さを測定したSiO₂膜を用いて、同一測定条件で求めたときのスパッタリング速度である。

[0066] (色彩ムラ)

チタン材表面の色彩ムラを評価するために、200 mmL×300 mmw×0.3 mm t の水洗処理後のサンプルにてJIS Z 8730:2009に従って、L*、a*、b*をサンプル中心部1点とサンプル角部4点で表裏面で各5点、計10点測定し、各測定点同士の色差 ΔE^*_{ab} を評価基準とした。色差の測定は、JIS Z 8730:2009に準拠して求められる各測定点の明度L*および色度a*、b*を用い、各測定点同士のこれらの差 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* から、

$$\text{色差 } \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

に従って求めた。なお、色差の測定には、ミノルタ（株）製色彩色差計CR-200bを用いて光源Cにて実施した。具体的には、各測定点同士の色差 ΔE^*_{ab} の最大値が5以下であるサンプルを評価結果が良好（OK）であると判断し、色差 ΔE^*_{ab} の最大値が5超のサンプルを評価結果が不良（NG）であると判断した。

[0067] (耐候性)

水洗処理をしたサンプルより、50 mmL×25 mmw×0.3 mm t を切り出し、変色促進試験を実施した。変色促進試験は、pH3の硫酸水溶液に80℃で4日間浸漬した。変色促進試験前後のチタン材表面のL* a* b*を測定して、変色促進試験前後の色差 ΔE^*_{ab} を求めた。色差の測定および算

出は、上記と同様であるとした。サンプルの中心部1点と角部4点について表裏面で測定し、計10点の平均で求められた色差 ΔE^*ab を耐候性の評価に用いた。

視覚を通じて変色が認識される色差 ΔE^*ab の閾値が8.0であるため、変色促進試験前後の色差 ΔE^*ab が8.0未満である場合を耐候性が良好（OK）であると判断し、変色促進試験前後の色差 ΔE^*ab が8.0以上である場合を耐候性が不良（NG）であると判断した。

[0068]（白色度）

更に、水洗後のサンプルについて、JIS Z 8730：2009に従って、 L^* 、 a^* 、 b^* を測定し、洗浄工程前の L^* と比較して白色度を評価した。白色度の測定位置は、上記と同様にサンプルの中心部1点と角部4点について表裏面で測定し、計10点の平均で求められた L^* を白色度の評価に用いた。

洗浄処工程処理前のサンプルの L^* （白色度）が65程度であったことから、洗浄処工程処理前のサンプルと比較して、視覚を通じて明らかに差異を認識できる程度の白色度を評価基準とした。具体的には、 L^* が70以上のサンプルを評価結果が良好（OK）であると判断し、 L^* が70未満のサンプルを評価結果が不良（NG）であると判断した。結果を表3に示す。なお、表3中の「－」は、検出限界以下であったことを示す。また、表3中のXPS分析及び表面酸化皮膜の項目において下線が引かれた条件は、本発明の範囲外の条件であることを示し、同表中の耐候性、色彩ムラ、及び白色度の項目において下線が引かれた数値は、評価結果がNGであった数値を示している。

[0069]

[表3]

No.	XPS分析		表面酸化皮膜			耐候性		色彩ムラ		白色度		備考
	Zn含有量 (原子%)	Ca含有量 (原子%)	C含有量 (原子%)	F含有量 (原子%)	厚さ (nm)	色差 ΔE*ab	評価結果	色差 ΔE*ab	評価結果	L*	評価結果	
1	—	—	22.8	8.1	9	20.0	NG	0	OK	65	NG	比較例
2	—	0.3	3.1	3.0	10	15.3	NG	1.2	OK	74	OK	比較例
3	0.3	0.7	3.1	5.0	11	6.8	OK	1.5	OK	74	OK	本発明例
4	0.3	0.8	3.2	4.8	10	7.0	OK	1.3	OK	75	OK	本発明例
5	0.3	0.7	3.1	4.9	9	7.1	OK	1.1	OK	77	OK	本発明例
6	0.2	0.8	2.5	4.9	11	7.0	OK	0.9	OK	74	OK	本発明例
7	—	0.7	3.1	4.8	10	14.0	NG	1.1	OK	75	OK	比較例
8	0.3	0.1	2.8	4.5	9	15.0	NG	1.2	OK	76	OK	比較例
9	1.0	0.8	3.1	4.7	21	6.5	OK	7.6	NG	62	NG	本発明例
10	0.4	1.5	3.0	4.9	22	5.7	OK	9.8	NG	61	NG	本発明例
11	0.3	0.8	2.1	5.0	10	7.5	OK	0.8	OK	73	OK	本発明例
12	0.4	0.8	3.3	5.0	9	7.8	OK	1.8	OK	75	OK	本発明例
13	0.1	0.4	5.5	1.0	10	18.0	NG	1.2	OK	68	NG	比較例
14	0.5	1.0	0.5	23.4	9	25.4	NG	1.5	OK	73	OK	比較例
15	0.9	1.3	15.6	4.5	10	7.9	OK	1.4	OK	65	NG	本発明例
16	0.4	0.8	3.2	5.0	11	7.3	OK	1.0	OK	75	OK	本発明例
17	0.3	0.9	23.4	7.5	15	21.3	NG	15.1	NG	54	NG	比較例
18	0.2	0.5	24.3	8.2	16	19.8	NG	18.0	NG	55	NG	比較例
19	0.3	0.7	1.5	2.5	12	4.1	OK	0.7	OK	74	OK	本発明例
20	0.4	0.6	2.0	5.0	10	6.5	OK	1.1	OK	74	OK	本発明例
21	0.5	0.5	3.5	4.8	11	7.1	OK	1.5	OK	74	OK	本発明例
22	0.6	0.8	5.0	3.0	10	6.5	OK	1.4	OK	75	OK	本発明例
23	0.5	0.7	6.0	4.0	10	7.1	OK	1.2	OK	76	OK	本発明例
24	0.6	0.7	3.0	4.5	11	7.5	OK	1.3	OK	74	OK	本発明例
25	0.3	0.8	4.0	3.0	10	4.2	OK	1.6	OK	73	OK	本発明例
26	0.4	0.5	4.5	3.0	10	3.0	OK	1.8	OK	75	OK	本発明例
27	0.3	0.5	4.2	3.1	9	5.5	OK	1.4	OK	72	OK	本発明例
28	—	0.8	2.5	4.8	10	15.1	NG	0.8	OK	76	OK	比較例
29	—	0.5	3.5	4.9	10	16.0	NG	0.9	OK	75	OK	比較例
30	—	0.8	5.4	3.5	10	15.5	NG	1.1	OK	73	OK	比較例
31	—	0.7	7.0	4.1	10	17.4	NG	1.3	OK	75	OK	比較例
32	—	0.8	5.0	3.5	11	18.0	NG	1.2	OK	74	OK	比較例
33	—	1.0	4.0	4.5	10	14.0	NG	1.5	OK	76	OK	比較例
34	—	0.9	4.0	3.2	10	13.8	NG	1.4	OK	75	OK	比較例
35	—	0.8	5.6	4.8	9	16.7	NG	1.6	OK	72	OK	比較例

[0070] 表2、3に示すように、XPS法でチタン材の表面の化学組成を分析したときに、Zn：0.1原子%以上、および、Ca：0.5原子%以上、であり、かつ、表面酸化皮膜の組成として、C：20.0原子%以下、および、F：5.0原子%以下であるチタン材は、耐候性が良好であった。さらに、

表面酸化皮膜の厚さが、5～20 nmであるサンプルは、色彩ムラおよび白色度L*の評価結果も良好であった。

[0071] 以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

請求の範囲

- [請求項1] X線光電子分光法で表面の化学組成を分析したとき、表面の組成として、
Zn : 0.1 原子%以上、および、
Ca : 0.5 原子%以上、を含有し、
かつ、表面酸化皮膜の組成として、
C : 20.0 原子%以下、および、
F : 5.0 原子%以下、であることを特徴とする、チタン材。
- [請求項2] 前記表面酸化皮膜の厚さが、5～20 nmである、請求項1に記載のチタン材。
- [請求項3] チタン素材を洗浄する洗浄工程、を有し、
前記洗浄工程は、
亜鉛塩 : Zn 換算で0.00030～0.65000質量%、
カルシウム塩 : Ca 換算で0.00060～0.40000質量%、
HF : 1.0～6.0質量%、および、
HNO₃ : 4.0～10.0質量%、を含有し、温度が40～60℃の水溶液に、前記チタン素材を1.0分以上浸漬する浸漬処理と、
前記水溶液から引き上げた前記チタン素材を水洗する水洗処理と、を含む、チタン材の製造方法。
- [請求項4] 前記亜鉛塩 : Zn 換算で0.00030～0.00100質量%、
前記カルシウム塩 : Ca 換算で0.00060～0.00108質量%、
である、請求項3に記載のチタン材の製造方法。
- [請求項5] 前記亜鉛塩がZnCl₂である、請求項3または4に記載のチタン材の製造方法。
- [請求項6] 前記カルシウム塩がCaCl₂である、請求項3または4に記載の

チタン材の製造方法。

- [請求項7] 前記カルシウム塩が CaCl_2 である、請求項5に記載のチタン材の製造方法。
- [請求項8] 前記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で $300 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱する加熱工程を更に有する、請求項3または4に記載のチタン材の製造方法。
- [請求項9] 前記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で $300 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱する加熱工程を更に有する、請求項5に記載のチタン材の製造方法。
- [請求項10] 前記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で $300 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱する加熱工程を更に有する、請求項6に記載のチタン材の製造方法。
- [請求項11] 前記洗浄工程後のチタン素材を不活性雰囲気下で $300 \sim 900^\circ\text{C}$ に加熱する加熱工程を更に有する、請求項7に記載のチタン材の製造方法。