

# 表面結晶構造を制御したチタンシート被覆複合材料の開発

Development of Steels Coating by a Titanium Sheet on Layered Selective Oxides For Improvement of Corrosion Protection and Imparting Functionality

玉井博康

Hiroyasu Tamai

機械素材研究所 無機材料科

チタンから直接誘導される酸化生成物に着目し、保護膜や機能膜として利用する処理方法について検討した。大気雰囲気での加熱処理および陽極酸化処理を適宜選択することで、ルチル型/アナターゼ型酸化チタン膜が形成可能である。塩酸浸漬試験、水や熔融ハンダとの接触角測定の結果、それぞれ耐食性の向上や超親水性の発現が確認された。腐食環境下で使用される装置部材への適用を図るため、環境遮断性を十分確保したチタンシートの鉄鋼材料への被覆方法について検討したところ、熱間等方加圧による固相接合は有効であった。

Treatment methods have been considered in which oxide films that are self-formed on titanium surfaces are applied for protection and imparting functional films. A rutile type titanium dioxide and an anatase type can be formed selectively on titanium surfaces using oxidation heating in air and anodic electrolytic oxidation, respectively. Articles that are excellent in the properties of anticorrosion and wettability provided by these surface treatments are observed in a hydrochloric acid immersion test and contact angle measurement. Furthermore, it was investigated how to cover steels by titanium sheets having excellent environment shieldability in order to expand an application of titanium sheets having excellent environmental shieldability for steel reaction vessels and devices. A hot isotropic pressing was effective for solid-state diffusion bonding of titanium and steel.

## 1. はじめに

チタンの耐食性は、実用金属材料の中で最も高く、大気中では白金等の貴金属に匹敵し、軽量で機械的特性に優れている。しかし、素材コスト(材料単価)に難点があり、汎用的なステンレス鋼のそれと比べて一桁程度高く、これまでその利用については原子力や航空宇宙等の分野に限られていた。

近年、地球温暖化防止の観点から LCA (Life Cycle Assessment) コストに関係する部材の軽量化や長寿命化、耐久性向上に繋がる材料利用技術の関心が高まっている。特に、県西部地域に集積する食品加工関連、製紙パルプ、環境リサイクル関連の企業、また、県東部地域に集積する電子デバイス組立関連の企業では、製造工程で使用する多くの装置部材や反

応容器が、酸やアルカリ、塩水、あるいはハンダ等の熔融金属といった過酷環境に晒されている。従って、部材寿命が総じて短く、製造コストに影響するという課題を抱えている。このため、チタンを各種の装置部材に適用する技術は重要なテーマと考えられる。一方では、チタンの素材コストに見合うための、より付加価値の高い利用方法や、加工やメンテナンスコストを含めたトータルでのコスト低減に繋がる技術開発も必要である。

チタンの耐食性は、自発的に形成される不働態酸化膜に起因する。また、チタン酸化物の主な結晶相として、熱力学的に安定な高温相のルチル型  $\text{TiO}_2$  と低温相のアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  があり、特にアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  は光触媒効果による高い親水性や防汚性

等が知られている<sup>1), 2)</sup>。

なお、耐食性向上のため装置部材を安価な鉄鋼材料からチタンに全面置換することは素材コストの観点から不利である。CVD (Chemical Vapor Deposition) 等の防食コーティングもあるが、外部環境を完全に遮断できる緻密で欠陥のない被膜形成は容易ではない<sup>3)</sup>。

本研究では、チタンから直接誘導される酸化生成物に着目し、強固な保護膜としての利用の他、機能膜として作用するための簡便な表面改質方法について検討した。環境遮断に十分な厚さをもったチタンシートによる鉄鋼材料の物理的被覆についても検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材料

試験片として、シート状の純チタン (100×100×1 mm、純度：99.5%) を用い、20×20 mm の寸法に切り出し、鏡面研磨したものを使用した。チタンシートで被覆する金属には、一般構造用圧延鋼 (SS400 相当品) を切り出し、鏡面研磨したものを使用した。

### 2.2 表面酸化処理

チタンシートの表面酸化処理として、大気酸化処理、電気化学的な陽極酸化処理について比較検討を行った<sup>4)</sup>。

大気酸化処理は、温度 500 ~ 1100 °C、1 h の条件で、電気炉中で加熱処理を行った。

陽極酸化処理は、直流安定化電源を用い、0.1mass% 硫酸水溶液中で、印加電圧 10 ~ 90 V、電流 2 ~ 5 A、2 h の条件で行った。引き続き、400 °C、4 h、電気炉中でアニール処理を行った。

### 2.3 チタンシートで被覆したクラッド鋼材の試作

熱間等方加圧装置 (HIP : (株)神戸製鋼所製 Dr-HIP) を用い、チタンシートと SS 材の固相接合を行った。試料を軟鋼カプセルに収め、真空脱気を行い密封した後、100 MPa の等方加圧下で、900 °C、

1 h、処理を行った。比較のため、窒素雰囲気中の電気炉中で、チタンシートと SS 材を重ね合わせた試料に錘を乗せ、0.01 MPa の一軸加圧下で、900 °C、1 h 処理を行った。

## 2.4 評価

走査型電子顕微鏡 (SEM : (株)日立ハイテクノロジーズ製 S-3500、20 kV) を用い、試料表面および断面の観察を行った。X線回折装置 (XRD : (株)リガク製 Ultima IV、Cu-K $\alpha$ 、40 kV、40 mA) を用い、生成物の同定を行った。チタン酸化膜の膜厚測定は、SEM およびグロー放電発光分光分析装置 (GDS : (株)堀場製作所製 JY-RF5000) を用いて行った。

試料表面の濡れ性を調べるため、蒸留水を滴下しその接触角を測定した。なお、大気酸化処理試料については、Sn-Ag-Cu 系の鉛フリーハンダを適量試料表面に乗せ、電気炉中で加熱溶解し、冷却固化したものの接触角も測定した。

耐食性の評価については、2~10mass% の塩酸水溶液 50 ml を入れたテフロン製密閉容器 (容量 100 ml) に試料を浸し、90 °C、24 h の条件で浸漬試験を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 チタンシートの表面酸化処理

図 1 に温度 500 ~ 1100 °C の電気炉中で加熱処理した試料の X 線回折プロファイルを示す。表 1 に処理温度と膜厚の関係、処理後の試料外観等をまとめて示す。大気酸化処理では、700 °C 以上の試料にルチル型 TiO<sub>2</sub> に対応する回折ピークが認められた。処理温度の増加に伴い、ルチル型 TiO<sub>2</sub> のピーク強度は増大し、膜厚は概ね放物線則に従う増加傾向を示していた。

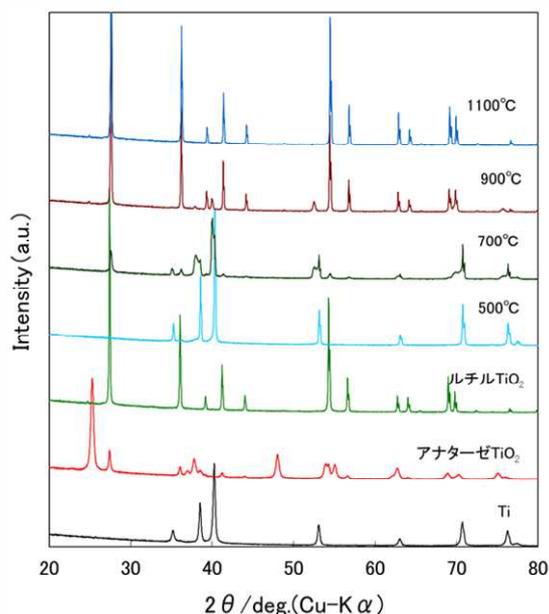


図1 大気酸化処理試料のX線回折プロファイル

試料表面の色調は、干渉色である青紫色、青色から灰白色、白色へと変化した。900℃以上の試料については、皮膜の一部欠落や剥離を生じていた。これは残留熱応力に起因したものと考えられる。

表1 大気酸化処理結果

処理温度 (°C)	膜厚 (μm)	皮膜の色	剥離の有無
500	0.3	青紫	無し
700	1.3	青	無し
900	4.2	灰色	一部欠落
1100	10.5	白色	剥離有り

図2に印加電圧10~90Vで陽極酸化処理した後、400℃でアニール処理した試料のX線回折プロファイルを示す。表2に処理条件と膜厚の関係、処理後の試料外観等をまとめて示す。陽極酸化処理を施したいずれの試料にもチタン基板の回折ピークが認められた。一方、大気酸化処理で生じていたルチル型TiO<sub>2</sub>に対応する回折ピークは認められなかった。印加電圧50V以上で、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>に対応する回折ピークが認められ、印加電圧の増加とアニール処理による結晶性の向上により、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>のピーク強度は増大した。図3に示すとおり、試料

表面の色調は膜厚の薄さを反映し干渉色を呈した。

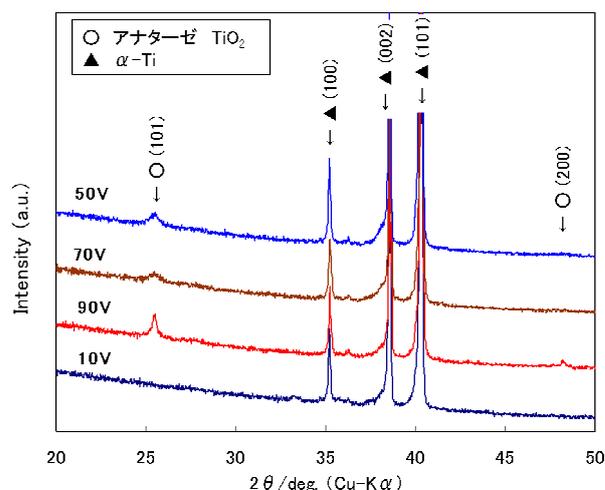


図2 陽極酸化処理試料のX線回折プロファイル

表2 陽極酸化処理結果

印可電圧 (V)	膜厚 (μm)	皮膜の色	剥離の有無
10	0.1以下	青紫	無し
50	0.1以下	赤紫	無し
70	0.1	緑色	無し
90	0.2	赤紫~灰色	無し

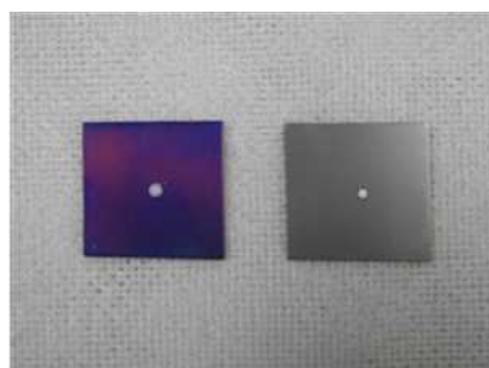


図3 酸化処理後の試料外観

(左: 500℃、1h、大気酸化処理、膜厚0.3μm、右: 90V、2h、陽極酸化処理、膜厚0.2μm、\*試料中央の円はGDS測定によるスパッタリング痕)

### 3.2 接触角測定結果

大気酸化処理によりルチル型TiO<sub>2</sub>酸化膜を形成し剥離のなかった試料について、蒸留水と鉛フリーハンダの接触角測定結果を表3に、液滴の外観を図4にそれぞれ示す。蒸留水液滴の接触角は60~65°

に対し、鉛フリーハンダの場合は  $120 \sim 130^\circ$  であった。ルチル型  $\text{TiO}_2$  酸化膜の用途として、熔融金属拡散によるエロージョン対策が求められる、はじき特性の良好な鉛フリーハンダ槽等への応用が期待できる<sup>5)</sup>。

表3 大気酸化処理試料の接触角測定結果

処理温度(°C)	接触角(deg.)	
	蒸留水	鉛フリーハンダ
未処理	64.8	120.7
500	60.4	129.6
700	63.6	121.5
900	60.8	127.3

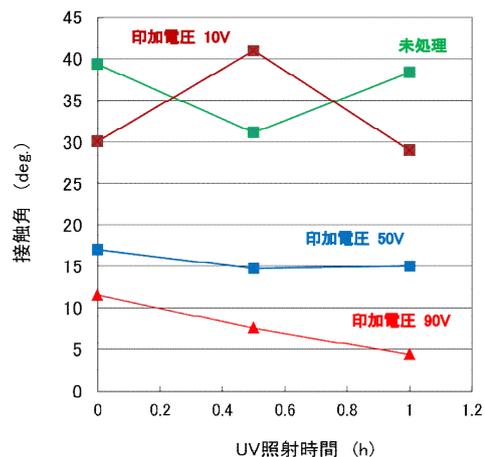


図5 陽極酸化処理試料のUV照射時間と接触角の関係



図4 大気酸化処理試料表面の液滴の様子

図5に陽極酸化処理を施した試料について、紫外線(UV)照射時間と接触角の関係を、図6に液滴の外観をそれぞれ示す。未処理および電圧10Vを印加した試料表面と液滴の接触角は  $30 \sim 40^\circ$  となりほとんど差異は認められなかった。電圧50V以上で印加しアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  が形成された試料では、UV照射時間の伴い接触角の低下が認められた。電圧を90V印加した試料については、UV照射時間1hで接触角が  $5^\circ$  以下となり、超親水性を発現した。

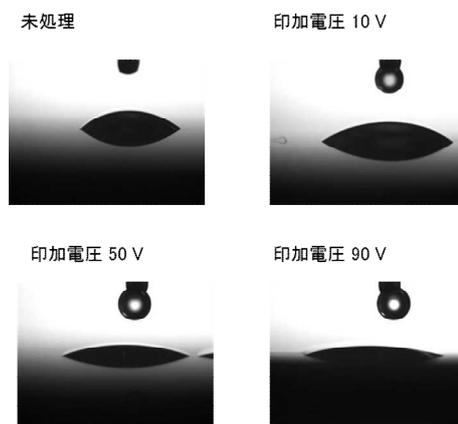


図6 陽極酸化処理試料表面の液滴の様子 (UV照射1h)

### 3.3 浸漬試験結果

図7に塩酸浸漬結果を示す。塩酸濃度を  $2 \sim 10\text{mass}\%$  に変化させ、密閉容器中で  $90^\circ\text{C}$ 、24h浸漬した試料の重量は減少した。塩酸濃度が  $2\text{mass}\%$  の場合、溶解に伴う各試料の腐食速度は、未処理のチタン試料(a)で  $0.12 \text{ mm/year}$ 、大気酸化試料(b)で  $0.09 \text{ mm/year}$ 、陽極酸化試料(c)で  $0.07 \text{ mm/year}$  に換算される。純チタンは高温・高濃度の非酸化性の酸(例えば塩酸等)によって腐食するが、大気酸化処理また陽極酸化処理による酸化膜形成により腐食を抑制された。

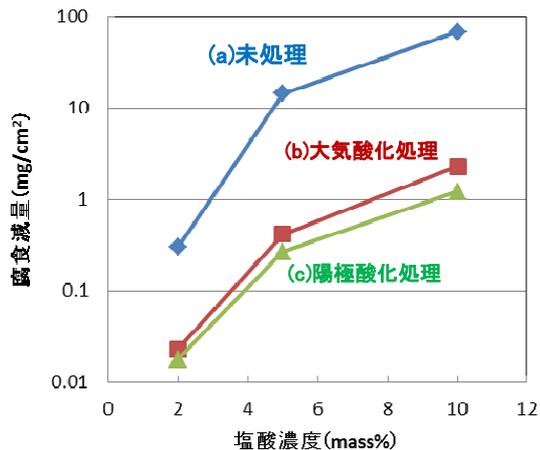


図7 塩酸浸漬試験結果 (90°C、24h 浸漬、(a)未処理、(b)大気酸化処理：500 °C、1 h、膜厚 0.3 μm、(c)陽極酸化処理：90 V、膜厚 0.2 μm、)

### 3.4 チタンシートで被覆したクラッド鋼材の試作

処理条件が 900 °C、1 h のとき、加圧形態 (①等方加圧 or ②一軸加圧)、加圧力 (①100 MPa or ②0.01 MPa) に依ることなく、いずれの場合も Ti 材と SS 材の固相接合は可能であった。ただし、観察試料を切り出す際に一部剥離を生じており、特に試料②では剥離が顕著であった。図8に示すとおり、試料①、②いずれも接合界面に 20 ~ 30 μm 厚の化合物層の形成が認められた。金属である Ti 材あるいは SS 材に比べて脆弱な金属間化合物 TiFe が界面に形成され、冷却過程で引張応力が作用して、亀裂や剥離を生じたものと推測される。

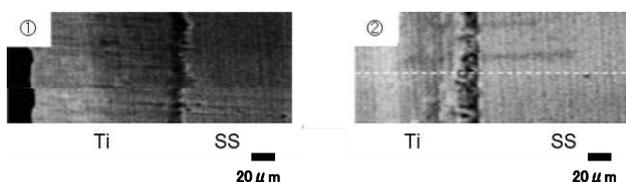


図8 固相接合試料の界面

(①HIP 100 MPa、②電気炉 0.01 MPa: 900 °C、1 h)

## 4. おわりに

大気雰囲気での加熱処理および陽極酸化処理を任意に適用することで、チタン表面にルチル型/アナターゼ型酸化チタン膜を選択的に形成できる。これらの表面酸化処理を施したチタンシートについて、塩酸浸漬試験、水や溶融はんだとの接触角測定の結果、耐食性の向上や超親水性の発現が認められた。さらに、チタンシートの鉄鋼材料への被覆について検討した結果、HIP による固相接合が有効であった。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して行った。

## 文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238, p.37-38 (1972).
- 2) 安保正一, 埴田博史他, 最新光触媒技術, エヌ・ティー・エス, (2000).
- 3) 門 哲男, 真壁遼治, 望月昭一, 中島貞夫, 荒木道郎, 防食技術, 36, p.551 (1987).
- 4) 佐藤廣士, 山口英俊, 実用表面改質技術総覧, 産業技術サービスセンター, p.271-279 (1997).
- 5) 河野英一, 鉛フリーはんだをめぐる最近の技術課題と解決展望, 工業材料, 55(3), p.44-49(2007).