

Studies on the relationship between surface structures and properties of commercially pure titanium sheet-Controlling the reactions of O, N and C with Ti on sheet surface,tribological properties and discoloration behaviors in acid environment

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/45437">http://hdl.handle.net/2297/45437</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



# 学位論文要旨

## 学位論文題名

チタン板の表面構造と特性に関する研究

－酸素、窒素および炭素の制御と摩擦および酸性環境下での変色挙動について－

*Studies on the relationship between surface structures and properties of commercially pure titanium sheet*

*- Controlling the reactions of O, N and C with Ti on sheet surface,*

*tribological properties and discoloration behaviors in acid environment -*

金沢大学大学院自然科学研究科

専攻：機械科学専攻 次世代鉄鋼総合科学（連携講座）

学籍番号：1524032005

氏 名：高橋一浩

## 学位論文要約 (Summary)

The purposes of this study were to elucidate the surface products which form by the reaction of O, N and C with Ti through manufacturing processes of commercially pure titanium sheet such as hot-rolling, cold-rolling and annealing as well as practical servicing in various environments. The fundamental knowledge was exploited to control tribological properties and discoloration behaviors in acid environment and to finally show the basic guidelines to obtain the practically useful surface structures. This dissertation consists of the following four contents. The first concerns the effect of formation of oxide scale ( $\text{TiO}_2$ ) on the tribological properties between roll and Ti during hot-rolling. The second concerns to independently make clear the contributing factors to the cold press formability from the viewpoints of the surface nitride layer ( $\text{TiN}, \text{Ti}_2\text{N}$ ) lowering the friction coefficient and the microstructure of Ti. Then, the third concerns to elucidate the formation mechanism of TiC on the surface during cold-rolling and annealing, leading to the discoloration in atmosphere acid environment. The countermeasure to reduce TiC was proposed. The fourth concerns the development of the separator material for fuel cell based on the former knowledge, and the suitable surface structure to obtain both lower contact resistance and stability against sulfuric acid solution was suggested. Finally, the application examples of this study and the future perspectives are described.

### 1. はじめに (背景, 目的および構成)

チタン板の表面には、加熱、圧延、焼鈍などの製造工程における環境・雰囲気と熱履歴に応じて様々なチタン化合物が形成される (Fig.1). また、その特性には各々、利点と欠点がある。表面のチタン化合物によって、実用的な品質や性能が大きく左右されることから、活性なチタンと容易に反応する軽元素の O, N, C と Ti との化合物形成反応を適切に制御することは、きわめて重要な研究課題である。

本研究では、チタン板の製造工程における O, N, C と Ti との反応過程で生じる表面生成物を詳細に解明し、その知見に基づいて摩擦挙動や酸性環境中での変色挙動を制御し、実用的に有用な表面構造を得るための基本指針を提示することを目的としている。

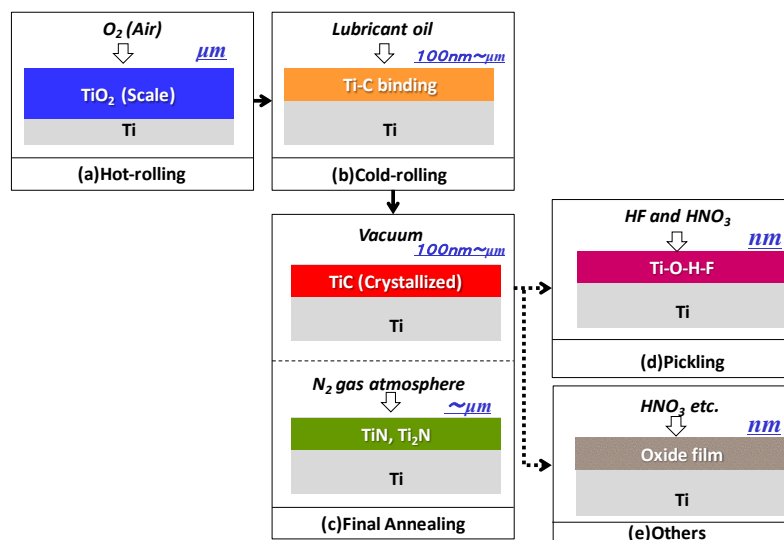


Fig.1. Surface structures through several manufacturing processes of titanium sheets; (a) hot-rolling, (b) cold-rolling, (c) final annealing in vacuum or nitrogen gas atmosphere, (d) pickling in nitric-hydrofluoric acid solution and others.

本学位論文は以下の4つの研究内容からなる。第一は、熱間圧延時のロールとチタンとの摩擦挙動に及ぼす酸化スケール ( $\text{TiO}_2$ ) 生成と摩擦係数への影響に関する研究である。第二は、工具との摩擦係数低減効果がある表面窒化層 ( $\text{TiN}, \text{Ti}_2\text{N}$ ) と内質の金属組織のプレス成形性への寄与を分離・評価し、窒素ガス中焼鈍プロセスの構築を目指した研究である。次いで、第三は、大気酸性環境中の変色因子である  $\text{TiC}$  の冷間圧延、焼鈍における形成機構の解明とその制御条件の提示を目的とした研究である。第四は、これまでの知見に基づき、固体高分子型燃料電池用セパレータ材料の開発を目的に、チタン系導電物質である  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$  などを活用した接触抵抗の低下とセパレータ使用環境下での耐硫酸性安定化の両立を提案した研究である。

最後に、これらの研究開発成果の実適用例と今後の工業的展開および将来展望について述べる。

## 2. 純チタンとハイス鋼の熱間摩擦挙動

### —酸化スケールおよびその再生による潤滑効果—

純チタンとロールを模擬したハイス鋼を用いた転動式熱間摩擦試験を行い、熱間圧延時にロールと接触している純チタン表面における摩擦挙動を解明し、焼付き防止対策を検討した。特に、酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) からなるスケールの潤滑効果に着目した。摩擦係数はチタンの表面温度が低いほど大きく、 $650^\circ\text{C}$ では $850^\circ\text{C}$ の約2倍にもなる (Fig.2)。これは、酸化チタンからなるスケール潤滑の効果を示唆しており、摩擦係数の低下量 ( $\Delta\mu$ ) が高温ほど大きいことから (Fig.3)、初期のスケール以外に熱間圧延中のスケール形成が潤滑に大きく寄与することを明らかとした。OのTi中への拡散から潤滑効果を発揮するスケール再生厚みを考察した。実機では熱間圧延の温度低下にともない焼き付きや被さり状の表面欠陥が顕在化する場合があり、圧延温度がスケール潤滑効果と密接に関係していることが示唆され、チタン板の表面品質確保には圧延温度の適正な管理が重要であると考えた。

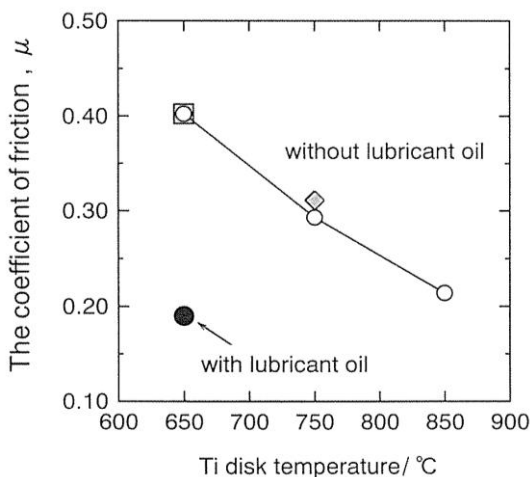


Fig.2. Effects of temperature and lubricant oil on the coefficient of friction,  $\mu$ .

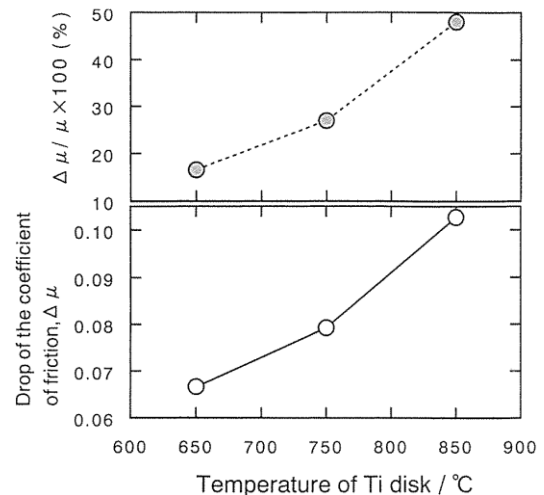


Fig.3. Drop of the coefficient of friction,  $\Delta\mu / \mu$ , and  $\Delta\mu / \mu \times 100$  during hot rolling and sliding without lubricant oil.

### 3. 窒素ガス中で焼鈍した工業用純チタン板のプレス成形性に及ぼす表面窒化層と金属組織の影響

焼鈍中に形成される窒化層の活用に着目した。純チタンの冷間圧延板を用いて、窒素ガス中で焼鈍温度を 700~860°C 変化させた場合のプレス成形性に及ぼす表面窒化層と金属組織（結晶粒径など）の影響を分離して評価した。窒化層は、最表面は  $Ti_2N$  と  $TiN$  のチタン窒化物層、その下は窒素が富化した  $\alpha$  相から成り、焼鈍温度が高いほど窒化物層の厚みとその内の窒素濃度が高まる (Fig.4 と Fig.5)。結晶粒径は、810°C で極大となり、830°C を超えると第二相として  $\beta$  相が生成して主相である  $\alpha$  相の粒成長を抑制するために低下する。プレス成形性の指標であるエリクセン値は、810~820°C で最大となり、高温側においては  $\alpha$  相の粒界に硬質な Fe 濃化領域が分布した金属組織が形成されるため、結晶粒径の減少から推測される以上にエリクセン値が低下する (Fig.6)。

エリクセン値は、いずれの焼鈍温度でも真空中に比べて窒素ガス中で焼鈍した板の方が高く、表面窒化層の潤滑効果は明瞭である。しかし、その効果は焼鈍温度 810~830°C (30 秒保持) で最大となる。表面窒化層の形成による潤滑性向上の正の効果と表面窒化層の硬質化および厚膜化による微細割れ発生の負の効果のバランスが、焼鈍温度 810~830°C でプレス成形性を最良にしたと考えた。

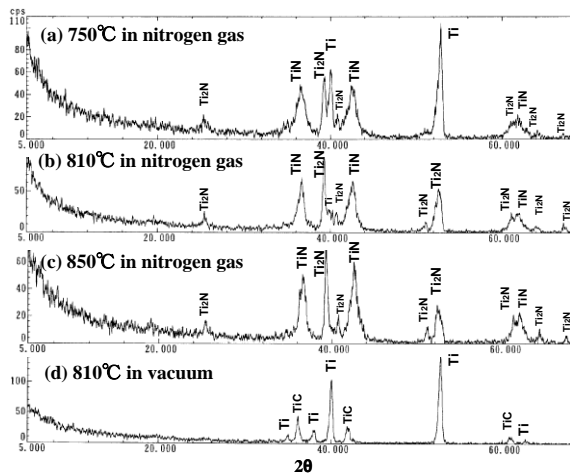


Fig.4. X-ray diffraction patterns of titanium sheet surfaces annealed at 750°C, 810°C, 850°C in nitrogen gas and 810°C in vacuum.

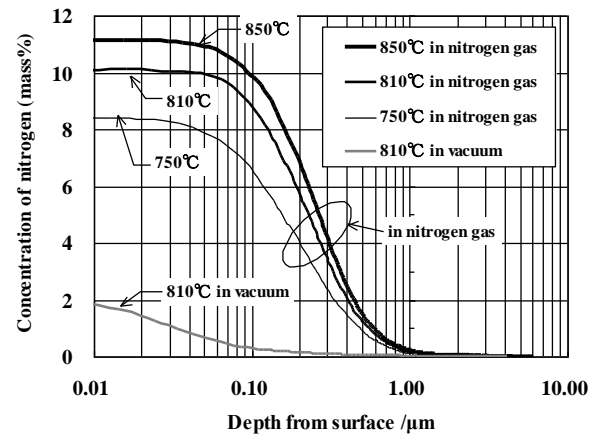


Fig.5. Distributions of nitrogen concentration as a function of distance from titanium sheet surfaces annealed at 750°C, 810°C, 850°C in nitrogen gas and 810°C in vacuum.

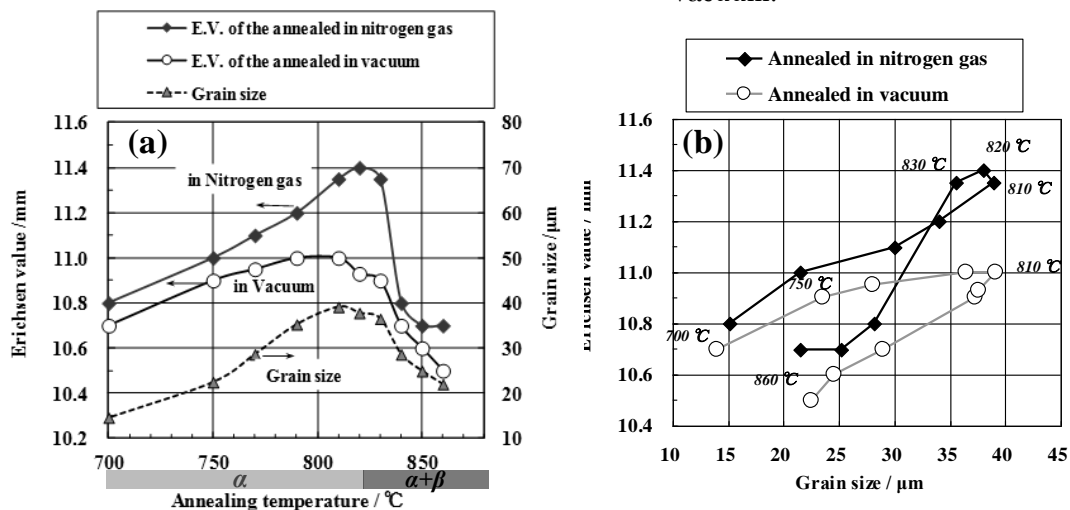


Fig.6. (a) Influence of annealing temperature in nitrogen gas or vacuum on Erichsen value and grain size, and (b) relationship between Erichsen value and grain size.

#### 4. 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 —TiCの形成機構とその制御—

純チタン冷間圧延・焼鈍板表面へのTiC形成機構について、冷間圧延後のCの存在状態や真空焼鈍時のCの挙動から考察し、耐変色性を改善するためのTiCの生成および抑制機構と改善策を検討した。冷間圧延まま表面には既に非晶質のTiCが形成しており、一般的な洗浄では残存するために、その後の真空焼鈍で結晶性のTiCが生成される。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より深く拡散する。その結果、表面直下のC濃度が低下しTiCの生成量が抑制され、耐変色性も高まる(Fig.7)。数トン規模のコイルでその効果を実証した(Fig.8の(c))。なお、変色は、表面のTiCが酸性雨によって溶出して生成されるチタンイオンが加水分解反応によってTiO<sub>2</sub>となり、板表面に析出し酸化皮膜厚みが成長した結果、干渉色を生じるためである。

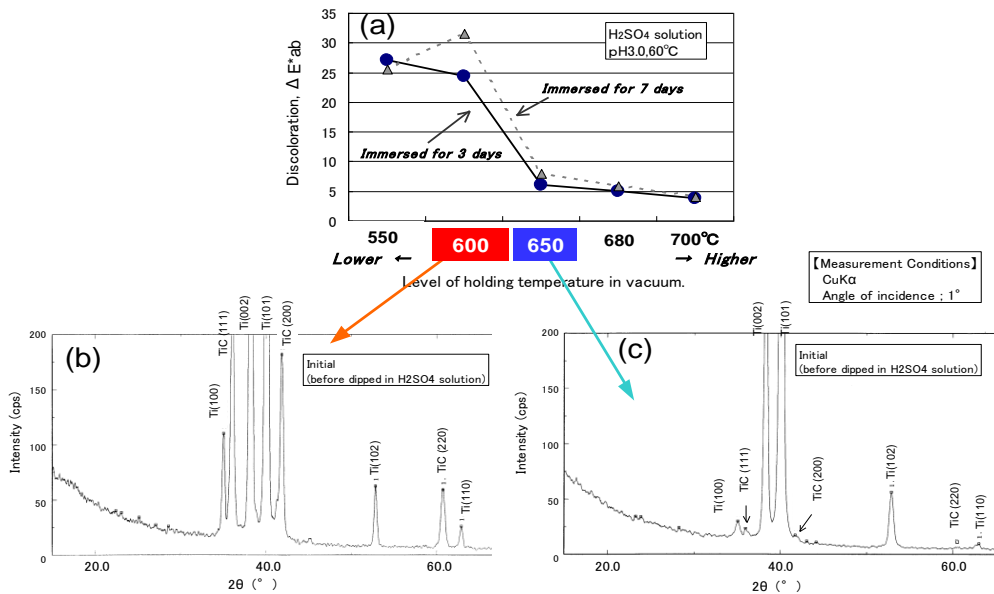


Fig.7. (a) Effect of vacuum annealing temperatures on color difference after the accelerating discoloration test (pH3.0,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 60°C, 3 and 7 days) .

X-ray diffraction patterns of vacuum annealed titanium surfaces at 1 degree of x-ray

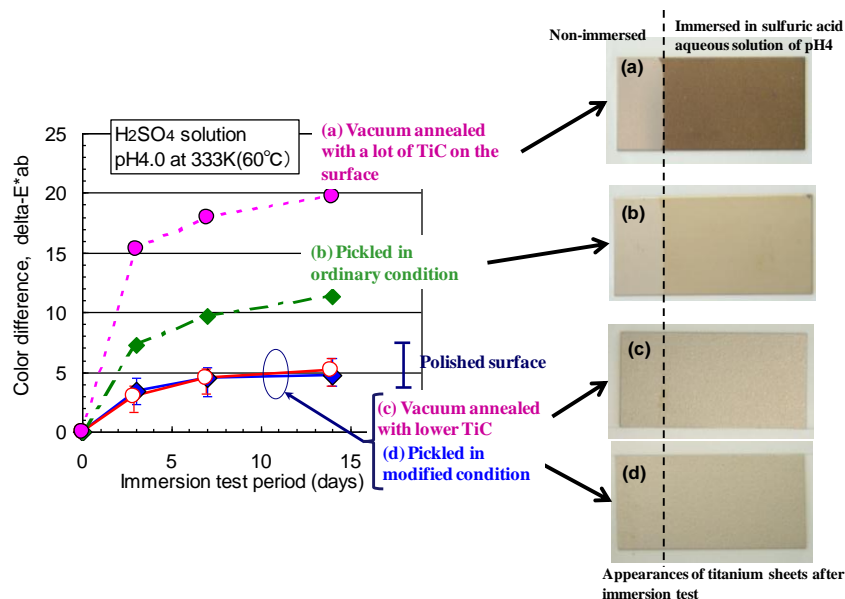


Fig.8. Changes in color difference with time during immersion test of titanium sheets with various surface structure finished by pickling or vacuum annealing.

## 5. チタン表面への炭化物、窒化物生成による接触抵抗の低下効果と耐硫酸性安定化技術

第4項の知見をもとに表面にTiCを、また第3項の知見をもとに表面にTi-N (Ti<sub>2</sub>N, TiN)を形成した層構造を有するチタン板を作製し、初期の接触電気抵抗および固体燃料電池 (PEFC) の硫酸環境を模擬した曝露試験 (pH4の硫酸水溶液, 80°C, 4日間浸漬)を行った後の接触抵抗の変化と変色の関係性を評価した。チタン系導電性物質であるTiCやTiN, Ti<sub>2</sub>Nの表面への生成によって、初期の接触抵抗が10 (mΩ・cm<sup>2</sup>)未満に低下するが、曝露試験後は100 (mΩ・cm<sup>2</sup>)以上に増加する (Fig.9の試料C-ArA)。著しい変色を伴っており、第4章の変色機構と同様に、表面のTiCが溶解し生成したTi<sup>4+</sup>が加水分解反応によってTiO<sub>2</sub>を生成し、表面に析出するためである。このTiO<sub>2</sub>の表面への析出が接触抵抗の増大と変色を引き起こしている。なお、事前に硝酸ふっ酸処理した場合 (Fig.9の試料P)には、初期の接触抵抗も約60 (mΩ・cm<sup>2</sup>)と高い。

さらに、TiC生成表面 (試料C-ArA)に別途開発した硝酸を用いた不動態皮膜安定化技術 (硝酸浸漬処理)をPEFCの使用環境である曝露試験の前に適用する検討を行った。そして、耐酸性環境性の向上効果と表面構造との関係について詳細な検討を加えた。硝酸浸漬処理を施すと、曝露試験を行っても接触抵抗はほとんど増加せずに10 (mΩ・cm<sup>2</sup>)未満と低い状態を維持できる (Fig.9の試料C-ND)。硝酸浸漬処理によって、TiCが減少してTiO<sub>2</sub>が生成されており (Fig.10)、断面TEM観察により一部溶け残ったTiCを安定な酸化チタンで覆った表面構造に変化することを明らかとした (Fig.11)。すなわち、硝酸によってTiCが溶解し生成したTiイオンが、硝酸の酸化力によってTiO<sub>2</sub>などのチタン酸化物となり、チタン表面に析出し、酸化皮膜が形成される機構を推定した。一方では、硝酸浸漬処理後のXPSによる最表面 (深さ約5nm)分析からはTiCは検出されず、TiO<sub>2</sub>を主とする酸化皮膜内に導電性を有するTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO, Tiが分布した皮膜構造が形成されることも予想された。導電性を担保できる機構は現状では必ずしも明確でないが、このような層構造とそれともなうトンネル効果が原因と推察され、詳細は今後の課題である。

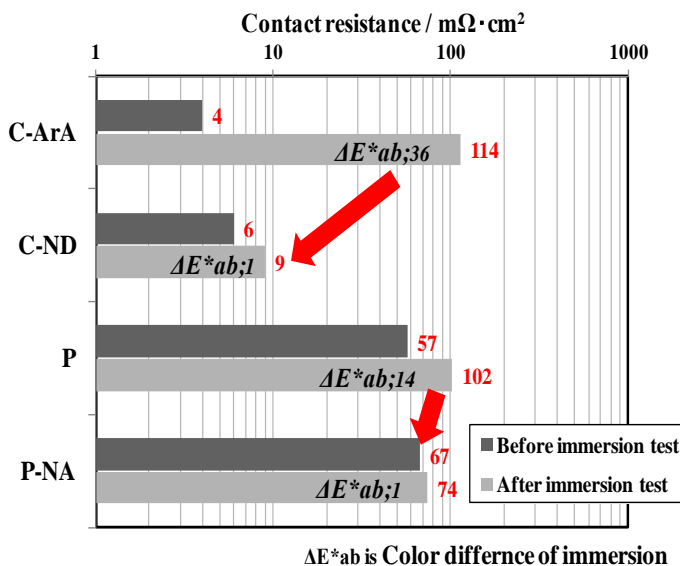


Fig.9. Changes of contact resistance and color difference after the immersion test.

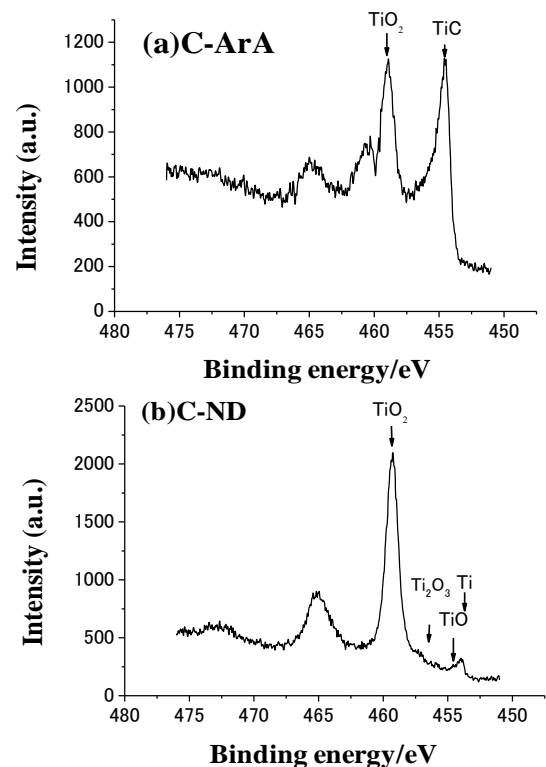


Fig.10. XPS Ti 2p spectrographs of titanium sheet surfaces of the specimens (a)C-ArA and (b)C-ND before the immersion test.

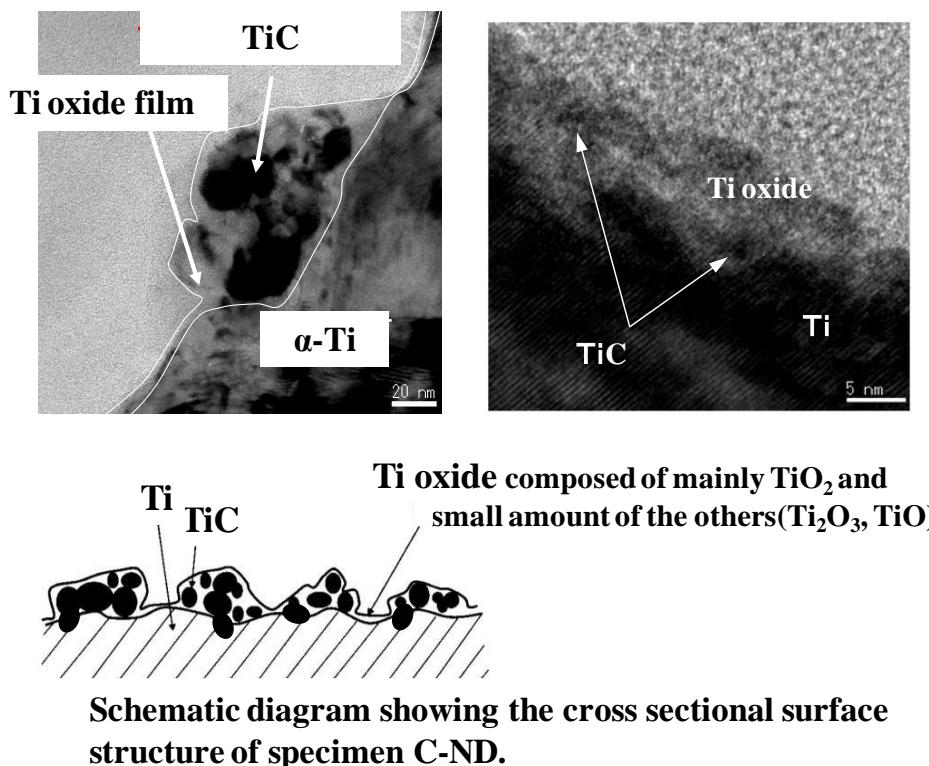


Fig.11. Cross-sectional TEM images of specimen C-ND showing surface structure with interface between Ti, TiC and Ti oxide before the immersion test.

## 6. おわりに

以上のように、本学位論文においてはチタン化合物として、ミクロンオーダーの  $\text{TiO}_2$  層から、サブミクロンオーダーの  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$  層、そしてナノメートルオーダーの  $\text{TiC}$  粒や  $\text{TiO}_2$  皮膜を研究対象とした。研究成果は、高品質製品の製造安定化と高機能特性の付与など、実用的な諸課題に多く適用されている。その例として、表面欠陥を抑制するための熱間圧延条件の改善、板式熱交換器 (PHE) など向けの高成形性チタン板、優れた耐変色性を有する建材用チタン板などがあげられる。この  $\text{TiC}$  を抑制した建材用チタン板は、大型の公共建築材として大分石油ドームの屋根材、浅草寺の屋根材 (従来の瓦の代替) や鬼瓦などに適用され、海外では、中国国家大劇院 (北京) をはじめ杭州、合肥での大劇院の屋根・外壁にも使われた。加えて、羽田空港 D 滑走路におけるメンテナンスフリーのニーズから、厳しい腐食環境に晒される栈橋構造に約 1,000 トンが採用された。ライフサイクルコストや省資源の観点から、超長期にわたるメンテナンスフリーやインフラの長寿命化の実現にも寄与している。さらに、 $\text{CO}_2$  ゼロエミッションを目指す燃料電池車の長寿命化のニーズに対して、本研究成果の実適用が期待できる。

最後に、将来への展望を述べて、学位論文の結びとしたい。本研究における表面構造制御に関する一貫した知見をさらに深化・発展させるとともに、金属組織制御研究と融合させることにより、表面および内部の構造をナノ～ミクロンのマルチスケールで自在に制御したマクロ特性に優れた製品の創出につなげていきたい。



## 学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

チタン板の表面構造と特性に関する研究 - 酸素、窒素および炭素の制御と摩擦および酸性環境下での変色挙動について -

2. 論文提出者 (1) 所属 機械科学 専攻

(2) 氏名 高橋 一浩

3. 審査結果の要旨（600～650字）

当該学位論文に関し、平成28年1月29日に第1回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文および関連資料について詳細に審査した。同日に口頭発表の後、第2回学位論文審査委員会を開催し、慎重に協議の結果、以下の通り合格と判定した。

本論文は、工業用純Ti板の加熱、圧延や焼鈍などの製造工程、および使用環境におけるO、N、CとTiとの反応過程で生じる表面生成物を詳細に解析し、その知見に基づいて摩擦挙動や酸性環境中での変色挙動を制御し、実用的に有用な表面構造を得るための基本指針を提示することを目的としている。具体的には、1)熱間圧延時のロールとTiとの摩擦挙動に及ぼす酸化スケール(TiO<sub>2</sub>)生成と摩擦係数、およびその制御に関する研究、2)摩擦係数低減効果のある表面窒化層(TiN、Ti<sub>2</sub>N)とバルク金属組織のプレス成形性への寄与を分離・評価し、窒素ガス中焼鈍プロセスの構築を目指した研究、3)大気酸性環境中でのTi板の変色因子(TiC)の冷間圧延、焼鈍における形成機構を解明し、その制御条件を提示した研究、4)以上の知見を固体燃料電池用セパレータ材料の開発に応用し、チタン系導電物質(TiC)を活用した接触抵抗の低下とセパレータ使用環境下での耐硫酸性安定化の両立を提案した研究を行い、成果の一部は実用に供されている。

以上のように、本論文はTi板の表面構造と特性に関して貴重な多くの知見を提示するものであり、学術的にも工業的にも価値が高く、博士(工学)の学位に十分値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判定 (いずれかに○印) 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士(工学)