



(10) 授权公告号 CN 116133765 B

(45) 授权公告日 2025.04.15

(21) 申请号 202180062490.6

(22) 申请日 2021.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 116133765 A

(43) 申请公布日 2023.05.16

(30) 优先权数据  
2020-155144 2020.09.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2023.03.13

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/033742 2021.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/059672 JA 2022.03.24

(73) 专利权人 日本制铁株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 松本实菜美 高桥一浩

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.  
C23C 22/34 (2006.01)  
C23C 22/82 (2006.01)  
C22C 14/00 (2006.01)  
B21B 3/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2002047589 A, 2002.02.15  
JP H08158063 A, 1996.06.18

审查员 闫佳伟

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

钛材及钛材的制造方法

(57) 摘要

该钛材的特征在于,通过X射线光电子能谱法对表面的化学组成进行分析时,作为表面的组成含有Zn:0.1原子%以上、和Ca:0.5原子%以上,且作为表面氧化覆膜的组成,C:20.0原子%以下、和F:5.0原子%以下。

1. 一种钛材,其特征在於,通过X射线光电子能谱法对表面的化学组成进行分析时,作为表面的组成含有

Zn:0.1原子%以上且1.0原子%以下、和

Ca:0.5原子%以上且1.5原子%以下,

且作为表面氧化覆膜的组成,

C:20.0原子%以下、和

F:5.0原子%以下。

2. 根据权利要求1所述的钛材,其中,所述表面氧化覆膜的厚度为5~20nm。

3. 一种钛材的制造方法,其具备清洗钛坯料的清洗工序,

所述清洗工序包括:

浸渍处理,将所述钛坯料在温度为40~60°C的水溶液中浸渍1.0分钟以上,所述水溶液含有

锌盐:以Zn换算为0.00030~0.65000质量%、

钙盐:以Ca换算为0.00060~0.40000质量%、

HF:1.0~6.0质量%、和

HNO<sub>3</sub>:4.0~10.0质量%;以及

水洗处理,对从所述水溶液中取出的所述钛坯料进行水洗。

4. 根据权利要求3所述的钛材的制造方法,其中,

所述锌盐:以Zn换算为0.00030~0.00100质量%、

所述钙盐:以Ca换算为0.00060~0.00108质量%。

5. 根据权利要求3或4所述的钛材的制造方法,其中,所述锌盐为ZnCl<sub>2</sub>。

6. 根据权利要求3或4所述的钛材的制造方法,其中,所述钙盐为CaCl<sub>2</sub>。

7. 根据权利要求5所述的钛材的制造方法,其中,所述钙盐为CaCl<sub>2</sub>。

8. 根据权利要求3或4所述的钛材的制造方法,其还具备将所述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

9. 根据权利要求5所述的钛材的制造方法,其还具备将所述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

10. 根据权利要求6所述的钛材的制造方法,其还具备将所述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

11. 根据权利要求7所述的钛材的制造方法,其还具备将所述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

## 钛材及钛材的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钛材及钛材的制造方法。本申请根据2020年9月16日在日本申请的特愿2020-155144号要求优先权,并将其内容援用于此。

### 背景技术

[0002] 建筑物的墙壁或屋顶等建材中使用的钛材(建材用钛材)大致分为:呈现作为钛本身的颜色的银色的未发色材料;以及通过阳极氧化在表面赋予一定厚度的氧化膜而呈现红色或蓝色等干涉色,赋予设计性的发色材料。

[0003] 钛材由于其优异的耐腐蚀性,在有盐分附着的海滨地区也被用于建材。钛材从开始用于建材已经过去了20年以上,但至今没有报告例报告发生了成问题的腐蚀。未发色材料、发色材料均显示优异的耐腐蚀性。

[0004] 未发色材料、发色材料长期暴露于大气等中时,均存在发生变色的情况。明确了该变色属于由于pH4.5以下的酸性环境、例如酸雨等导致钛材的表面的氧化覆膜增加至几十nm程度的厚度而产生的干涉色。这种几十nm程度的氧化覆膜不会损害钛的耐腐蚀性。但是,在建筑物的墙壁或屋顶等重视外观的部位等,要求不易产生由氧化覆膜的厚度的增加引起的干涉色的钛材、特别是未发色材料,正在进行这种钛材的开发。

[0005] 例如,专利文献1中公开了一种在大气环境中不易发生变色的钛材,其特征在于,从最表面起深度100nm的范围内的平均碳浓度为14原子%以下,并在最表面具有12~40nm的厚度的氧化膜。

[0006] 专利文献2公开了一种不易发生变色的钛材,其特征在于,表面的氧化覆膜中的氟量为7原子%以下。

[0007] 专利文献3公开了一种在大气环境中不易发生变色的钛材,其特征在于,形成于钛表面的氧化物覆膜中,在从钛表面起至3nm为止的范围存在的氧化物覆膜中,将钛氧化物的组成设为 $TiO_x$ 时,x在0.8~1.8的范围内,且所述氧化物覆膜的密度为 $4.2g/cm^3$ 以上。专利文献3公开的钛材是通过在用硝酸和氢氟酸的混合溶液处理钛表面后,用硝酸溶液处理的方法等来制造的。

[0008] 专利文献4公开了一种建材用纯钛材,其特征在于,其是用作建材的纯钛材,作为杂质元素的Fe被抑制在0.08质量%以下、Nb被抑制在0.02质量%以下、Co被抑制在0.02质量%以下。专利文献4公开的钛材是在最终工序中接着酸洗处理而实施在大气中或真空中、130~280℃下规定时间的加热来制造的。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2002-12962号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2002-47589号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2005-154882号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2004-300569号公报

## 发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 要求未发色材料具有不产生干涉色的高的耐候性。进一步地,近年来,随着大气环境的变化导致气温上升,要求一种即使在比上述更严苛的pH3.0以下的酸性环境中也不易发生变色的钛材。

[0017] 专利文献1~4中,耐候性的评价如下。在pH3~4的硫酸水溶液中以60°C浸渍几天,根据其浸渍前后的色差,进行耐候性的评价。并且记载了,对于其色差,在pH3的硫酸水溶液中以60°C浸渍7天或14天时的色差为3~7以下,在pH4的硫酸水溶液中以60°C浸渍3天时的色差小于5、进一步地小于1。但是,上述耐候性的评价无法充分反映在高温的环境下的使用。另外,对于专利文献1~4中记载的钛材,在80°C、pH4的硫酸水溶液中浸渍4天时,浸渍前后的色差为约15以上,现有的钛材在更高温的条件下不具有充分的耐候性。

[0018] 即,实现在严苛的酸性环境中的耐候性对于现有的钛材而言是困难的。

[0019] 本发明是鉴于上述问题而完成的,本发明的目的在于,提供一种耐候性优异的钛材及该钛材的高效的制造方法。

[0020] 用于解决问题的方案

[0021] 本发明人等对形成于钛材上的表面氧化覆膜与耐候性的关系进行了详细研究,结果发现,在表面氧化覆膜中含有特定的元素的情况下,耐候性优异。并且,本发明人等发现,表面氧化覆膜的元素含量可以通过使用硝酸-氢氟酸的清洗工序来控制。进一步地,新发现通过在最终工序中实施上述清洗工序,可以得到酸性环境中的耐候性。本发明人等基于得到的见解进行了进一步的研究,结果完成了本发明。

[0022] 基于上述见解而完成的本发明的要旨如下。

[0023] [1]本发明的一个实施方式涉及的钛材的特征在于,通过X射线光电子能谱法对表面的化学组成进行分析时,作为上述表面的组成含有Zn:0.1原子%以上、和Ca:0.5原子%以上,且作为表面氧化覆膜的组成,C:20.0原子%以下、和F:5.0原子%以下。

[0024] [2]根据上述[1]所述的钛材,其中,上述表面氧化覆膜的厚度可以为5~20nm。

[0025] [3]另外,本发明的另外的实施方式涉及的钛材的制造方法具备清洗钛坯料的清洗工序,上述清洗工序包括:浸渍处理,将上述钛坯料在温度为40~60°C的水溶液中浸渍1.0分钟以上,所述水溶液含有锌盐:以Zn换算为0.00030~0.65000质量%、钙盐:以Ca换算为0.00060~0.40000质量%、HF:1.0~6.0质量%、和HNO<sub>3</sub>:4.0~10.0质量%;以及水洗处理,对从上述水溶液中取出的上述钛坯料进行水洗。

[0026] [4]上述[3]所述的钛材的制造方法中,可以是上述锌盐:以Zn换算为0.00030~0.00100质量%、上述钙盐:以Ca换算为0.00060~0.00108质量%。

[0027] [5]上述[3]或[4]所述的钛材的制造方法中,上述锌盐可以为ZnCl<sub>2</sub>。

[0028] [6]上述[3]或[4]所述的钛材的制造方法中,上述钙盐可以为CaCl<sub>2</sub>。

[0029] [7]上述[5]所述的钛材的制造方法中,上述钙盐可以为CaCl<sub>2</sub>。

[0030] [8]上述[3]或[4]所述的钛材的制造方法中,还可以具备将上述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

[0031] [9]上述[5]所述的钛材的制造方法中,还可以具备将上述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

[0032] [10]上述[6]所述的钛材的制造方法中,还可以具备将上述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

[0033] [11]上述[7]所述的钛材的制造方法中,还可以具备将上述清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900°C的加热工序。

[0034] 发明的效果

[0035] 如上所述,根据本发明,可以提供一种耐候性优异的钛材及该钛材的高效的制造方法。

### 具体实施方式

[0036] 以下,对本发明的优选的实施方式详细进行说明。其中,说明按照如下顺序进行。

[0037] <1.钛材>

[0038] <2.钛材的制造方法>

[0039] 需要说明的是,下述记载的包含“~”的数值限定范围中,该范围包括下限值和上限值。以“小于”、“大于”表示的数值中,该数值不包括在数值范围内。

[0040] <1.钛材>

[0041] 本实施方式涉及的钛材具备钛主体材料(钛基材)、和配置在钛主体材料的表面的表面氧化覆膜。以下,详细说明本实施方式涉及的钛材。

[0042] 本实施方式的钛材中的钛主体材料任选由纯钛或钛合金构成。钛主体材料例如是Ti含量为70质量%以上的纯钛或钛合金。

[0043] 纯钛例如包括JIS标准的1级~4级、以及与之对应的ASTM标准的Grade1~4所规定的工业用纯钛。即,本实施方式中,作为对象的工业用纯钛以质量%计为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、余量包含Ti和杂质。需要说明的是,建筑物中,主要使用JIS1级或与其同等的ASTMGr.1所规定的工业用纯钛或其同等材料。

[0044] 作为钛合金,可列举出 $\alpha$ 型钛合金、 $\alpha+\beta$ 型钛合金或 $\beta$ 型钛合金。

[0045] 作为 $\alpha$ 型钛合金,例如包括高耐腐蚀性合金(JIS标准的11级~13级、17级、19级~22级、以及ASTM标准的Grade7、11、13、14、17、30、31所规定的钛合金或进一步含有少量各种元素的钛合金)、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等。

[0046] 作为 $\alpha+\beta$ 型钛合金,例如包括Ti-3Al-2.5V、Ti-5Al-1Fe、Ti-6Al-4V等。

[0047] 作为 $\beta$ 型钛合金,例如包括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等。

[0048] 本实施方式涉及的钛材中,通过X射线光电子能谱法对该钛材的表面的化学组成进行分析时,作为该表面的组成,Zn:0.1原子%以上、和Ca:0.5原子%以上,且作为表面氧化覆膜的组成,C:20.0原子%以下、和F:5.0原子%以下。

[0049] [通过X射线光电子能谱法对表面的化学组成进行分析时,作为表面的组成,Zn:0.1原子%以上、Ca:0.5原子%以上]

[0050] 本实施方式涉及的钛材中,通过X射线光电子能谱法对该钛材的表面的化学组成进行分析时,表面的Zn含量为0.1原子%以上、Ca含量为0.5原子%以上。钛材的表面的Zn和Ca提高钛材的耐候性。虽然其机制还不太清楚,但本发明人等推测其是由Zn和Ca的抑制剂

效应、氧缺损修补效应或双极膜效应中的任一个或多个效应带来的。抑制剂效应是通过使钛材表面的Zn和Ca在酸雨环境中优先溶解来抑制钛的溶解,从而抑制表面氧化覆膜的生长的效应。氧缺损修补效应是通过向构成表面氧化覆膜的TiO<sub>2</sub>的Ti<sup>4+</sup>的位点掺杂Zn<sup>2+</sup>和Ca<sup>2+</sup>,修补氧缺损,其结果,抑制钛的溶出,抑制表面氧化覆膜的生长的效应。双极膜效应是与TiO<sub>2</sub>具有不同的半导体特性的氧化物(ZnO、CaO)析出,阻碍来自附着于表面氧化覆膜的表面的酸性溶液的电子的移动,抑制表面氧化覆膜的生长的效应。

[0051] 通过X射线光电子能谱法对钛材的表面的化学组成进行分析时,若钛材的表面的Zn含量为0.1原子%以上、Ca含量为0.5原子%以上,则通过上述效应中的任一个或多个效应,钛材的耐候性提高。Zn含量优选为0.1原子%以上、0.2原子%以上,更优选为0.3原子%以上。Ca含量优选为0.5原子%以上、0.6原子%以上,更优选为0.7原子%以上。进一步地,优选Zn含量为1.0原子%以下、Ca含量为1.5原子%以下,Zn含量和Ca含量高于这些值时,上述效应显示饱和的倾向。Zn含量更优选为0.9原子%以下。Ca含量更优选为1.4原子%以下,进一步优选为1.3原子%以下。

[0052] [C:20.0原子%以下、F:5.0原子%以下]

[0053] 表面氧化覆膜中的C含量和F含量分别为20.0原子%以下和5.0原子%以下。表面氧化覆膜的C含量和F含量多时,容易发生变色。这是因为,碳或氟或它们的化合物降低抑制钛基材的溶出的表面氧化覆膜的作用,使钛变得容易溶出,或者在表面氧化覆膜中以与钛的化合物形式存在,该化合物易于溶解,由此导致表面氧化覆膜生长。此处,表面氧化覆膜中的碳和氟除单独存在以外,也存在以与钛和氢、氧等的化合物形式存在的可能性。若C含量为20.0原子%以下以及F含量为5.0原子%以下,则可以抑制上述钛材的钛的溶出和表面氧化覆膜的生长。优选C含量为18.0原子%以下、15.0原子%以下、或6.0原子%以下。F含量为4.9原子%以下、4.8原子%以下、4.5原子%以下、或4.0原子%以下。

[0054] 表面氧化覆膜的C含量和F含量优选少,但在制造上,实质上C含量为0.5原子%以上、F含量为1.0原子%以上。更优选C原子为1.0原子%以上。F含量更优选为2.0原子%以上。

[0055] [表面氧化覆膜的厚度:5~20nm]

[0056] 表面氧化覆膜的厚度例如可以设为100nm以下,但更优选为80nm以下,进一步优选为5nm以上且20nm以下。若表面氧化覆膜的厚度为20nm以下,则可以抑制由表面氧化覆膜导致的干涉色的产生。表面氧化覆膜的厚度更优选为18nm以下,进一步优选为12nm以下。

[0057] 另一方面,表面氧化覆膜的厚度的下限优选为5nm以上。若表面氧化覆膜的厚度为5nm以上,则可以抑制钛材中所含的Ti的溶出,可以得到更高的耐候性。表面氧化覆膜的厚度更优选为6nm以上。

[0058] 另外,此处,表面氧化覆膜的厚度是指从表面氧化覆膜的表面起至氧浓度为最高浓度和基础浓度的中间浓度的位置为止。需要说明的是,基础浓度是指,一边进行溅射一边从钛材的表面起沿深度方向进行XPS分析,在氧浓度为5原子%以下的范围氧浓度曲线变平坦的范围内的平均氧浓度。此处所说的平坦是指最多含有5点以上通过后述的XPS分析测定的氧浓度的定量值、在某任意的深度范围近似直线的斜率以绝对值计为0.002以下的部位。上述近似直线的式子通过最小二乘法算出。

[0059] Zn含量和Ca含量、表面氧化覆膜的F含量和C含量、以及表面氧化覆膜的厚度可以

通过对浸渍于丙酮进行超声波清洗后的钛材,根据通过XPS得到的从表面起深度方向上的组成分布来求出。超声波清洗时间例如为30秒以上即可。Zn含量和Ca含量的测定中,在通过XPS进行定性分析确定存在元素后,求出各元素的定量分析值,将其作为Zn含量和Ca含量。此处所说的Zn含量和Ca含量是指未实施溅射的状态下的从试样的表面起深度为8nm以下的范围的各自的含量。深度方向的组成分析以SiO<sub>2</sub>换算计,每隔2nm溅射深度进行各元素的定量分析,从钛材的表面起至氧浓度达到基础浓度的深度为止,求出F含量、C含量和O含量。表面氧化覆膜的厚度设为如下的值,进行XPS分析直至可以得到在氧浓度为5原子%以下的范围氧浓度曲线变平坦的基线的深度为止,求出O含量相对于最大值减半的位置处的溅射时间,将以SiO<sub>2</sub>换算的溅射速度与上述溅射时间相乘。以SiO<sub>2</sub>换算的溅射速度是指采用事先使用椭圆计测定了厚度的SiO<sub>2</sub>膜以相同测定条件求出时的溅射速度。需要说明的是,通常,基线只要分析到距表面50nm的位置就可以得到,但根据钛材的表面状态,有时需要通过分析到距表面100nm的位置才可以得到基线。

[0060] 将通过上述的方法测定的表面氧化覆膜中的最大氟浓度作为表面氧化覆膜中的F含量。另外,由于钛材的表面有时会受到有机物附着的影响,因此,对于浓度相对于深度方向大致单调减少的碳,将在钛材的表面附近氧浓度降低的部分认为是附着有机物的影响,将表面氧化覆膜中氧浓度达到极大值的深度以后的碳浓度的最大值作为C含量。

[0061] 本实施方式涉及的钛材的形状没有特别限制,可以是板、卷或条等。至此,对本实施方式涉及的钛材进行了说明。

[0062] [白色度]

[0063] 近年来,从设计性的角度出发,未发色材料中,也要求白色度高的材料。作为高效地得到具有白色度高的表面的钛材的方法,包括使用硝酸-氢氟酸的硝酸-氢氟酸酸洗等酸洗精加工。认为通过酸洗,在钛表面形成微细的凹凸,由于该微细的凹凸而发生漫反射,从而钛材的白色度提高。为了得到高的白色度,需要将在酸洗后不进行轧制或热处理而维持酸洗表面的钛材制成产品。但是,若维持酸洗表面的钛材长期暴露于大气环境中,有时会发生变色。认为这是由于在酸洗后形成的氧化覆膜中包含大量的氧缺损,因此无法防止Ti离子在大气环境中的溶出。

[0064] 即,上述的常规酸洗精加工中,虽然可以提高白色度,但在酸性环境中的变色显著。因此,实现在严苛的酸性环境中的耐候性与白色度的兼顾对于现有的钛材而言是困难的。

[0065] 本发明人等发现,通过在最终工序中实施包含上述使用硝酸-氢氟酸的浸渍处理的清洗工序,可以提供兼顾在酸性环境中的耐候性与白色度的钛材。

[0066] 进而,钛材的表面的白色度L\*优选为70以上。由此,可以兼顾耐候性、和从设计性的角度出发优选的高的白色度。不过,白色度过高时,由于微细的表面凹凸过多形成,海盐颗粒或污染物的颗粒附着,成为腐蚀起点的可能性变高,还存在耐腐蚀性劣化的可能性。因此,L\*优选为90以下。进而,优选L\*为80以下。需要说明的是,通过后述的清洗工序,容易达到该白色度。

[0067] 白色度例如通过下述的方法测定。即,根据JIS Z8730:2009,使用KONICAMINOLTA制色彩色差计CR-200b采用光源C测定L\*,评价白色度。

[0068] <2. 钛材的制造方法>

[0069] 本实施方式涉及的钛材的制造方法中,清洗工序作为钛材的制造工序中的最后的工序实施。本实施方式涉及的钛材的制造方法中,例如,依次实施铸坯工序、热轧工序、冷轧工序、退火工序、和调质轧制/拉伸矫直工序后,实施清洗工序。另外,例如,在省略了调质轧制/拉伸矫直工序的情况下,清洗工序在退火工序后进行。除了清洗工序以外的上述工序可以通过公知的方法进行。

[0070] 例如,在铸坯工序中,以海绵钛或用于添加合金元素的母合金等作为原料,通过真空电弧熔炼法、电子束熔炼法或等离子体熔炼法等炉熔炼法等各种熔炼法,制作具有上述成分的纯钛或钛合金的铸锭。接着,根据需要将所得到的铸锭分块,热锻成铸坯。

[0071] 在热轧工序中,例如,将铸坯加热至 $600\sim 850^{\circ}\text{C}$ ,在相变点以下的温度进行轧制即可。压下率根据最终产品的特性确定即可。加热温度优选为 $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ 。从变形阻力的角度出发,加热温度的下限优选 $700^{\circ}\text{C}$ 以上。对于加热温度的上限,由于可以使热轧后的钛坯料的氧化覆膜的厚度变薄,可以在温和的条件下进行热轧后的去氧化皮,因此优选为 $850^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0072] 在冷轧工序中,在可以得到期望的厚度或特性的条件下对热轧后的钛坯料进行轧制即可。在进行多次冷轧道次的情况下,也可以在冷轧道次之间对该钛坯料进行退火。

[0073] 在冷轧工序后的退火工序中,例如,也可以在碱清洗线上除去在冷轧工序中附着的润滑油等杂质后,在非活性气氛下对该钛坯料进行退火。另外,例如,也可以对冷轧工序后的钛坯料依次进行大气退火、盐浴去氧化皮、酸洗。

[0074] 调质轧制/拉伸矫直工序例如以退火工序后的钛坯料的形状矫正为目的,适当实施即可。

[0075] 清洗工序包括:浸渍处理,将钛坯料在温度为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的水溶液中浸渍1.0分钟以上,所述水溶液含有锌盐:以Zn换算为 $0.00030\sim 0.65000$ 质量%、钙盐:以Ca换算为 $0.00060\sim 0.40000$ 质量%、HF: $1.0\sim 6.0$ 质量%、和 $\text{HNO}_3$ : $4.0\sim 10.0$ 质量%;以及水洗处理,对从所述水溶液中取出的钛坯料进行水洗。

[0076] 更优选的是,清洗工序包括:浸渍处理,将钛坯料在温度为 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 的水溶液中浸渍1.0分钟以上,所述水溶液含有锌盐:以Zn换算为 $0.00030\sim 0.00100$ 质量%、钙盐:以Ca换算为 $0.00060\sim 0.00108$ 质量%、HF: $1.0\sim 6.0$ 质量%、和 $\text{HNO}_3$ : $4.0\sim 10.0$ 质量%;以及水洗处理,对从所述水溶液中取出的钛坯料进行水洗。

[0077] 浸渍处理中使用的水溶液含有以Zn换算为 $0.00030\sim 0.65000$ 质量%的锌盐。作为锌盐,例如可列举出 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{ZnCO}_3$ 。其中,由于在水中的溶解度最高,因此优选 $\text{ZnCl}_2$ 。

[0078] 锌盐的含量以Zn换算为 $0.00030\sim 0.65000$ 质量%。锌盐的含量以Zn换算小于 $0.00030$ 质量%时,在作为最终产品的钛材的表面不会形成可以抑制表面氧化覆膜的生长的程度的锌氧化物。因此,耐候性变得不良。

[0079] 从锌盐的溶解度和稳定地制造表面氧化覆膜的角度出发,锌盐的上限值以Zn换算为 $0.65000$ 质量%以下。

[0080] 锌盐的含量优选以Zn换算为 $0.00150$ 质量%以下,锌盐的含量以Zn换算大于 $0.00100$ 质量%时,耐候性虽然良好,但有时形成在表面氧化覆膜上的锌氧化物会发生聚集。由于聚集的锌氧化物,钛材表面变得不均匀,因此有时在钛材表面产生色彩不均,设计

性成为问题,无法在建材中使用。若锌盐的含量以Zn换算为0.00100质量%以下,则可以抑制色彩不均。因此,锌盐的含量更优选以Zn换算为0.00100质量%以下、0.00080质量%以下。锌盐的含量优选以Zn换算为0.00060质量%以上。

[0081] 浸渍处理中使用的水溶液含有以Ca换算为0.00060~0.40000质量%的钙盐。作为钙盐,例如可列举出 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 。其中,由于在水中的溶解度高,潮解性低,因此优选 $\text{CaCl}_2$ 。

[0082] 钙盐的含量以Ca换算为0.00060~0.40000质量%。钙盐的含量以Ca换算小于0.00060质量%时,在作为最终产品的钛材的表面不会形成可以抑制表面氧化覆膜的生长的程度的钙氧化物。因此,耐候性变得不良。

[0083] 另一方面,从钙盐的溶解度和稳定地制造表面氧化覆膜的角度出发,钙盐的上限值为0.40000质量%以下。钙盐的含量可以以Ca换算为0.00200质量%以下。另外,钙盐的含量以Ca换算大于0.00108质量%时,与锌氧化物同样地,有时钙氧化物会发生聚集。由于聚集的钙氧化物,钛材表面变得不均匀,因此有时在钛材表面产生色彩不均,设计性成为问题。若钙盐的含量以Ca换算为0.00108质量%以下,则可以抑制色彩不均。因此,钙盐的含量以Ca换算优选为0.00108质量%以下,更优选为0.00100质量%以下。另外,钙盐的含量优选以Ca换算为0.00072质量%以上。需要说明的是,在钛材的表面聚集的锌氧化物和钙氧化物存在的区域中,通过XPS,可以检测出高的O浓度。因此,在锌氧化物和钙氧化物聚集的情况下,通过上述方法求出的表面氧化覆膜的厚度的值变大。

[0084] 浸渍处理中使用的水溶液含有 $\text{HF}$ :1.0~6.0质量%和 $\text{HNO}_3$ :4.0~10.0质量%。若清洗工序中使用的水溶液含有 $\text{HF}$ :1.0~6.0质量%和 $\text{HNO}_3$ :4.0~10.0质量%,则在钛材的表面形成微细的凹凸。优选 $\text{HF}$ 含量为5.0质量%以下。 $\text{HNO}_3$ 含量优选为8.0质量%以下。另外, $\text{HF}$ 含量优选为1.5质量%以上。 $\text{HNO}_3$ 含量优选为4.5质量%以上。

[0085] 水溶液的温度为40~60℃。水溶液温度小于40℃时,钛材被酸洗得不均匀,有时出现钛材表面的色彩不均。另一方面,水溶液温度大于60℃时,会产生 $\text{HNO}_3$ 的烟雾,对制造设备产生不良影响。因此,水溶液的温度为40~60℃。水溶液的温度优选为50℃以下。

[0086] 浸渍时间为1.0分钟以上。若浸渍时间为1.0分钟以上,则在钛材的表面会形成微细的凹凸,而没有色彩不均。另一方面,浸渍时间的上限没有特别限制,优选为2.0分钟以下。若浸渍时间为2.0分钟以下,则可以在维持连续生产线的生产率的状态下进行处理。

[0087] 通过上述浸渍处理,水溶液中的 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 吸附于钛坯料的表面。

[0088] 浸渍处理后,对钛坯料进行水洗。水洗方法没有特别限制,采用水洗浴浸渍或喷雾清洗等进行水洗即可。通过水洗,可以除去钛坯料表面的过多的水溶液,同时在钛坯料的表面形成表面氧化覆膜。此时,可以形成吸附于钛坯料的表面的 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 的氧化物。

[0089] 经过清洗工序,可以制造本实施方式涉及的钛材,但为了进一步降低表面氧化覆膜的F含量,优选根据需要将清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900℃。通过将清洗工序后的钛坯料在非活性气氛下加热至300~900℃,表面氧化覆膜中混入的氟钛酸根离子通过加热被分解,将F排出至表面氧化覆膜外,可以降低表面氧化覆膜中的F含量。非活性气氛例如为真空气氛、氩气气氛、或氮气气氛等。

[0090] 需要说明的是,此处所说的真空气氛是指真空度为 $7.0 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-2}$ pa的气氛。另外,氩气气氛是指含有90体积%以上的氩气的气氛,氮气气氛是指含有90体积%以上

的氦气的气氛。

[0091] 加热时间优选为0.5~10.0(小时)。若加热时间为上述范围,则浸渍处理时混入表面氧化覆膜中的氟钛酸可以被充分分解。加热时间的下限更优选为1.0小时,加热时间的上限更优选为5.0小时。

[0092] 对于经过上述清洗工序制造的钛材,示出通过XPS对该钛材表面进行定性分析和定量分析的结果的一例。表1是本实施方式涉及的钛材的表面的基于XPS的定量分析结果的一例和一般的钛材表面的基于XPS的定量分析结果的一例。需要说明的是,表1中的“-”表示为检测极限以下。

[0093] [表1]

元素	本发明材料	现有材料
Ca(原子%)	0.7	0.2
Zn(原子%)	0.3	-

[0095] 如表1所示,在本实施方式涉及的钛材中,Zn含量为0.3原子%,Ca含量为0.7原子%,与现有材料相比有所增加。

[0096] 以上对本实施方式涉及的钛材的制造方法进行了说明。

[0097] 实施例

[0098] 下面,通过实施例对本发明的实施方式进行具体说明。需要说明的是,下述所示的实施例仅是本发明的一例而已,本发明并不限于下述的例子。

[0099] (实施例1)

[0100] 制造表2所示品种的钛冷轧板(钛基材),从该冷轧板切出多个各种尺寸样品,在表2所示的条件下实施浸渍处理。表2中示出了浸渍处理条件。接着,按照下述的方法对浸渍处理后的冷轧板进行水洗。即,将浸渍处理后冷轧板在室温(25°C)的水洗浴中浸渍1分钟,除去表面的酸洗液。

[0101] 表2的No.1是未实施清洗工序的例子(维持冷轧退火的例子),No.2是清洗工序中的浸渍处理中使用的水溶液中不含锌盐和钙盐的例子。需要说明的是,表2的钛坯料品种列中所示的CP1表示工业用纯钛JIS1级,CP2表示工业用纯钛JIS2级,CP3表示工业用纯钛JIS3级。需要说明的是,表2中带下划线的条件表示在本发明的范围外的条件。

[0102] [表2]

[0103]

No.	钛基材	锌盐		钙盐		HF含量(质量%)	HNO <sub>3</sub> 含量(质量%)	温度(°C)	时间(分钟)	清洗工序后非活性气氛退火	备注
		种类	含量(质量%)	种类	含量(质量%)						
1	CP1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比较例
2	CP1	-	-	-	-	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
3	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
4	CP1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.00092	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
5	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.00098	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
6	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00048	CaCl <sub>2</sub>	0.00072	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
7	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
8	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	<u>0.00036</u>	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
9	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00129	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
10	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00163	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
11	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	1.0	4.0	40	1.0	-	本发明例
12	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	6.0	10	40	1.0	-	本发明例
13	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	<u>0.5</u>	<u>3.0</u>	40	1.0	-	比较例
14	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	<u>8.0</u>	<u>12</u>	40	1.0	-	比较例
15	CP1	ZnCO <sub>3</sub>	0.00104	CaCO <sub>3</sub>	0.00120	1.0	4.0	40	1.0	-	本发明例
16	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	60	1.0	-	本发明例
17	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	<u>30</u>	1.0	-	比较例
18	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	<u>0.5</u>	-	比较例
19	CP1	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	Ar, 500°C, 1.0h	本发明例
20	CP2	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
21	CP3	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
22	Ti-1Cu	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
23	Ti-3Al-2.5V	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
24	Ti-5Al-1Fe	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
25	Ti-0.05Pd	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
26	Ti-0.15Pd	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
27	Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	ZnCl <sub>2</sub>	0.00096	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	本发明例
28	CP2	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
29	CP3	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
30	Ti-1Cu	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
31	Ti-3Al-2.5V	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
32	Ti-5Al-1Fe	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
33	Ti-0.05Pd	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
34	Ti-0.15Pd	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例
35	Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	ZnCl <sub>2</sub>	<u>0.00024</u>	CaCl <sub>2</sub>	0.00108	2.0	4.5	40	1.0	-	比较例

[0104] 对于水洗后、浸渍在丙酮中超声波清洗60秒后的样品表面,采用XPS进行表面组成定性分析、定量分析、深度方向分析。基于XPS的分析条件如下。

[0105] 装置:ULVAC-PHI, Inc. 制VersaProbeIII

[0106] X射线源:mono-AlK $\alpha$  (hv:1486.6eV)

[0107] 光束直径:200 $\mu$ m $\Phi$  (=分析区域)

[0108] 检测深度:2~8nm

[0109] 溅射条件:Ar<sup>+</sup>, 溅射速率2.0nm/min. (SiO<sub>2</sub>换算值)

[0110] SiO<sub>2</sub>换算值是指采用事先使用椭圆计测定了厚度的SiO<sub>2</sub>膜以相同测定条件求出时的溅射速度。

[0111] (色彩不均)

[0112] 为了评价钛材表面的色彩不均,在200mmL×300mmw×0.3mmt的水洗处理后的样品上,根据JIS Z8730:2009,在样品中心部1点和样品角部4点的正反面测定各5点、共计10点的 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ,以各测定点彼此的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 作为评价基准。色差的测定使用根据JIS Z8730:2009求出的各测定点的明度 $L^*$ 和色度 $a^*$ 、 $b^*$ ,根据各测定点彼此的这些差 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ ,通过下式求出。

$$[0113] \quad \text{色差 } \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[0114] 需要说明的是,色差的测定使用KONICAMINOLTA制色彩色差计CR-200b,采用光源C实施。具体而言,将各测定点彼此的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 的最大值为5以下的样品判断为评价结果良好(OK),色差 $\Delta E^*_{ab}$ 的最大值大于5的样品判断为评价结果不良(NG)。

[0115] (耐候性)

[0116] 从进行了水洗处理的样品切出50mmL×25mmw×0.3mmt,实施变色加速试验。变色加速试验在pH3的硫酸水溶液中以80°C浸渍4天。测定变色加速试验前后的钛材表面的 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ,求出变色加速试验前后的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 。色差的测定和计算与上述相同。将对样品的中心部1点和角部4点的正反面进行测定,以共计10点的平均值求出的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 用于耐候性的评价。

[0117] 由于通过视觉识别变色的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 的阈值为8.0,因此,将变色加速试验前后的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 小于8.0的情况判断为耐候性良好(OK),变色加速试验前后的色差 $\Delta E^*_{ab}$ 为8.0以上的情况判断为耐候性不良(NG)。

[0118] (白色度)

[0119] 进而,针对水洗后的样品,根据JIS Z8730:2009,测定 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ,与清洗工序前的 $L^*$ 相比,评价白色度。白色度的测定位置与上述相同,对样品的中心部1点和角部4点的正反面进行测定,以共计10点的平均值求出的 $L^*$ 用于白色度的评价。

[0120] 由于清洗处工序处理前的样品的 $L^*$ (白色度)为65左右,因此,将通过视觉能够明显识别出与清洗处工序处理前的样品相比有差异的程度的白色度作为评价基准。具体而言,将 $L^*$ 为70以上的样品判断为评价结果良好(OK), $L^*$ 小于70的样品判断为评价结果不良(NG)。将结果示于表3中。需要说明的是,表3中的“-”表示为检测极限以下。另外,表3中的XPS分析和表面氧化覆膜列中,带下划线的条件表示在本发明的范围外的条件,该表中的耐候性、色彩不均和白色度列中,带下划线的数值表示评价结果为NG的数值。

[0121] [表3]

[0122]

No.	XPS分析			表面氧化覆膜			耐候性		色彩不均		白度		备注
	Zn含量 (原子%)	Ca含量 (原子%)	C含量 (原子%)	F含量 (原子%)	厚度 (nm)	色差 $\Delta E^*ab$	评价结果	色差 $\Delta E^*ab$	评价结果	L*	评价结果		
1	—	—	22.8	8.1	9	20.0	NG	0	OK	65	NG	比较例	
2	—	0.3	3.1	3.0	10	15.3	NG	1.2	OK	74	OK	比较例	
3	0.3	0.7	3.1	5.0	11	6.8	OK	1.5	OK	74	OK	本发明例	
4	0.3	0.8	3.2	4.8	10	7.0	OK	1.3	OK	75	OK	本发明例	
5	0.3	0.7	3.1	4.9	9	7.1	OK	1.1	OK	77	OK	本发明例	
6	0.2	0.8	2.5	4.9	11	7.0	OK	0.9	OK	74	OK	本发明例	
7	—	0.7	3.1	4.8	10	14.0	NG	1.1	OK	75	OK	比较例	
8	0.3	0.1	2.8	4.5	9	15.0	NG	1.2	OK	76	OK	比较例	
9	1.0	0.8	3.1	4.7	21	6.5	OK	7.6	NG	62	NG	本发明例	
10	0.4	1.5	3.0	4.9	22	5.7	OK	9.8	NG	61	NG	本发明例	
11	0.3	0.8	2.1	5.0	10	7.5	OK	0.8	OK	73	OK	本发明例	
12	0.4	0.8	3.3	5.0	9	7.8	OK	1.8	OK	75	OK	本发明例	
13	0.1	0.4	5.5	1.0	10	18.0	NG	1.2	OK	68	NG	比较例	
14	0.5	1.0	0.5	23.4	9	25.4	NG	1.5	OK	73	OK	比较例	
15	0.9	1.3	15.6	4.5	10	7.9	OK	1.4	OK	65	NG	本发明例	
16	0.4	0.8	3.2	5.0	11	7.3	OK	1.0	OK	75	OK	本发明例	
17	0.3	0.9	23.4	7.5	15	21.3	NG	15.1	NG	54	NG	比较例	
18	0.2	0.5	24.3	8.2	16	19.8	NG	18.0	NG	55	NG	比较例	
19	0.3	0.7	1.5	2.5	12	4.1	OK	0.7	OK	74	OK	本发明例	
20	0.4	0.6	2.0	5.0	10	6.5	OK	1.1	OK	74	OK	本发明例	
21	0.5	0.5	3.5	4.8	11	7.1	OK	1.5	OK	74	OK	本发明例	
22	0.6	0.8	5.0	3.0	10	6.5	OK	1.4	OK	75	OK	本发明例	
23	0.5	0.7	6.0	4.0	10	7.1	OK	1.2	OK	76	OK	本发明例	
24	0.6	0.7	3.0	4.5	11	7.5	OK	1.3	OK	74	OK	本发明例	
25	0.3	0.8	4.0	3.0	10	4.2	OK	1.6	OK	73	OK	本发明例	
26	0.4	0.5	4.5	3.0	10	3.0	OK	1.8	OK	75	OK	本发明例	
27	0.3	0.5	4.2	3.1	9	5.5	OK	1.4	OK	72	OK	本发明例	
28	—	0.8	2.5	4.8	10	15.1	NG	0.8	OK	76	OK	比较例	
29	—	0.5	3.5	4.9	10	16.0	NG	0.9	OK	75	OK	比较例	
30	—	0.8	5.4	3.5	10	15.5	NG	1.1	OK	73	OK	比较例	
31	—	0.7	7.0	4.1	10	17.4	NG	1.3	OK	75	OK	比较例	
32	—	0.8	5.0	3.5	11	18.0	NG	1.2	OK	74	OK	比较例	
33	—	1.0	4.0	4.5	10	14.0	NG	1.5	OK	76	OK	比较例	
34	—	0.9	4.0	3.2	10	13.8	NG	1.4	OK	75	OK	比较例	
35	—	0.8	5.6	4.8	9	16.7	NG	1.6	OK	72	OK	比较例	

[0123] 如表2、3所示,通过XPS法对钛材的表面的化学组成进行分析时,Zn:0.1原子%以上、和Ca:0.5原子%以上,且作为表面氧化覆膜的组成,C:20.0原子%以下、和F:5.0原子%以下的钛材的耐候性良好。进一步地,表面氧化覆膜的厚度为5~20nm的样品的色彩不均和白度L\*的评价结果均良好。

[0124] 以上,对本发明的优选实施方式进行了详细说明,但本发明并不限于这些例子。只要是具有本发明所属技术领域的普通知识的人,显然能够在权利要求书中所记载的技术思想的范畴内想到各种变形例或修正例,这些当然也应该理解为属于本发明的技术范围。