

連携記事

変色しにくいチタン建材の開発

Development of Titanium Sheet with Excellent Discoloration Resistance for Architectural Material

井阪正則
Masanori Isaka

新日鐵住金(株)
チタン・特殊ステンレス技術部
チタン商品技術室 主査

1 緒言

チタンは、高比強度、高耐食を初めとする多くの優れた特性より、航空機、自動車、医療等、幅広い分野に適用されている。これらの優れた特性は、建築分野においても耐震性の改善や、メンテナンス負荷の低減、独自の意匠性へと活かされ、現在は屋根、壁等の外装材として、伝統建築から恒久、一般建築に至るまで、世界中で適用されている。

今までに、外装材に使用されたチタン板に孔食やすきま腐食等の局部腐食が発生した例は報告されていないが、長期間曝露されたチタン板の表面が暗い金色に変わる事例が報告されている。このような変色は外装材としての防食機能を損なうものではないものの、意匠性を損なう場合があるため、チタンの建築分野への普及に向けた大きな課題であった。

本稿では、この大気環境中におけるチタン板の変色機構を解明し、変色しにくい建材用チタンを開発した内容^{1,5)}について紹介する。

2 チタン板の変色機構の解明

図1に開発前のチタン板を沖縄で5年間曝露した結果を示す。変色したチタン板(図1(b))には、孔食やすきま腐食は認められないが、チタン表面の酸化層の厚みがごく僅かであるが増加している(数十nm以上)ことが確認され、変色は光の干渉作用によって生じていることが判明した。

変色は、海浜地区のみでなく内陸部でも発生しており、また同一建築物の中でも変色の進行が異なることが確認されたことから、海塩粒子以外の環境因子及び材料因子の関与が考えられた。そこで、表1に示すこれら環境及び材料因子が変色に及ぼす影響について調査を行った。その結果、後述のとおり、環境因子としては酸性雨が、材料因子としては表層の炭化チタン(TiC)が関与していることを特定した。

2.1 変色に及ぼす環境因子の影響

環境因子として、海塩粒子、紫外線、及び酸性雨の影響について調査を行った。海塩粒子の影響については、人工海水を用いた乾湿繰り返し試験(以下、CCT試験)を適用し、人工海水噴霧工程(4h、308K)→乾燥工程(2h、333K)→湿润工程(RH=95%以上、2h、323K)を1サイクルとして、60サイクルまで実施した。紫外線(UV)の影響については、ガラス製の密閉容器中に30ccの人工海水を入れ、容器中に板面の上部より主波長が365nmのUVを照射した状態で温度333Kの恒温槽内に保持し確認を行った。また酸性雨の影響については、硫酸及び水酸化ナトリウムによって溶液のpHを調整

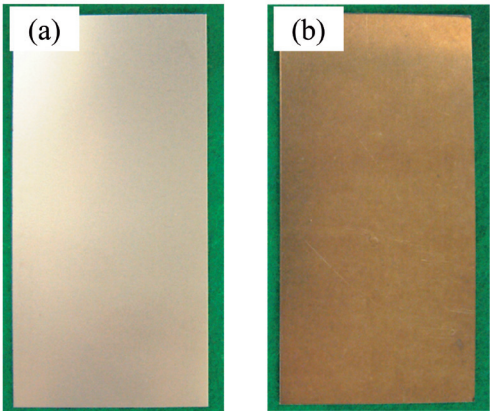


図1 大気曝露前のチタン板(a)と沖縄で5年間曝露した後のチタン板(b)

表1 環境因子及び材料因子の調査要因

環境因子	材料因子
海塩粒子	表層TiC
紫外線	
酸性雨	

した 333K の水溶液中への浸漬試験を行った。なお、試験前後の変色の評価は、 $L^*a^*b^*$ 表色系における色差 (ΔE^*_{ab}) を用いた。

$$\Delta E^*_{ab} = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (1)$$

ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* ：試験前後の L^* 、 a^* 、 b^* の差異

図2に CCT 試験における試験前後の色差と試験サイクル数の関係を示す。試験前後の色差は、40 サイクル以降においても、約2以下と極めて小さく、色彩の変化は全く確認出来ないレベルであった。

図3には、変色に及ぼす UV 照射の影響を調査した結果を示す。試験前後の色差は UV 照射の有無に関らず、非常に小さい値であり、変色は全く確認されなかった。

図4に硫酸を用いて pH を 3 から 7 に変化させた 333K の溶液中に 14 日間浸漬し、試験前後の色差を測定した結果を示す。色差は、試験溶液の pH が約 4.5 を下回ると大きく増加し、チタン表面が金色に変色した。なお、本試験は、333K と高温であるため、pH3 の硫酸溶液中において純チタン板を浸漬し、酸化皮膜の成長速度の温度依存性を評価した。図5に結果を示す。酸化皮膜の成長速度は、アレニウスプロットに従っており、333K での浸漬試験は、実際のチタン外装材表面の雨水がかかるような温度（外気温度）での反応を促進して

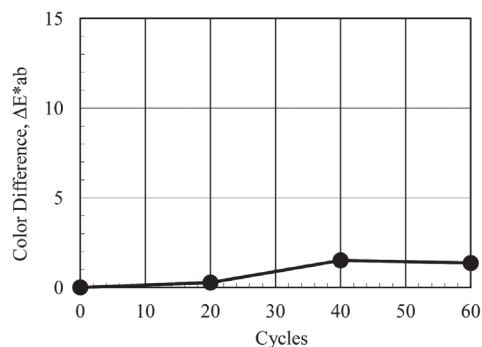


図2 CCT試験の結果（海塩粒子の影響）⁴⁾

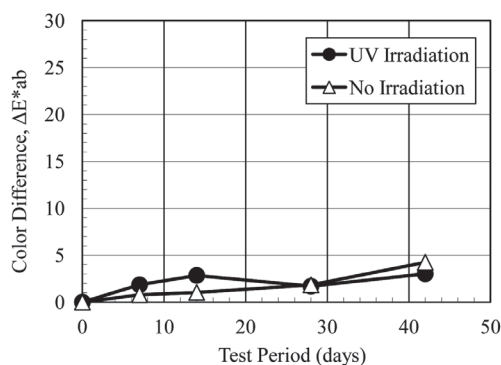


図3 UV照射の結果⁴⁾

いるものであり、チタンの変色は酸性雨によって進行するものと推測された。環境省が発表している日本の降水の年平均 pH は 4.5～5.2 (1993 年～2012 年)⁶⁾ であり、pH4.5 以下の酸性雨が降る可能性は日本全国で考えられる。

2.2 変色に及ぼす材料因子の影響

以上の結果より、大気環境中におけるチタンの変色を促進する環境因子は、酸性雨であると推定されたため、pH3 又は 4 の硫酸溶液中での浸漬によって、変色に及ぼす材料因子の影響を検討した。

図6に開発前のチタン板とその表面を #600 エメリー紙で研磨したチタン板を pH4、333K の希硫酸溶液中で浸漬した結果を示す。研磨していないものと比較して研磨材は、明らかに耐変色性が向上している。

これらの試験片について表面 X 線回折 (XRD) を行った。一例として、図7に開発前の研磨していない試験片の表面 X 線回折結果を示す。Ti のピークに加え、TiC のピークが検出された。さらに、図8に TiC の析出量（同一条件下での X 線回折によって測定された TiC の積分強度）と変色の関係を示すが、TiC の析出量が多いほど変色しやすいことが判明した。以上より、チタン板の変色は、表面の TiC の生成が深く関係

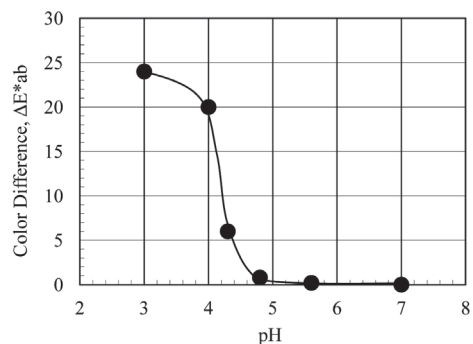


図4 チタンの変色に及ぼす試験溶液の pH の影響（試験条件：333K、14 日間）⁴⁾

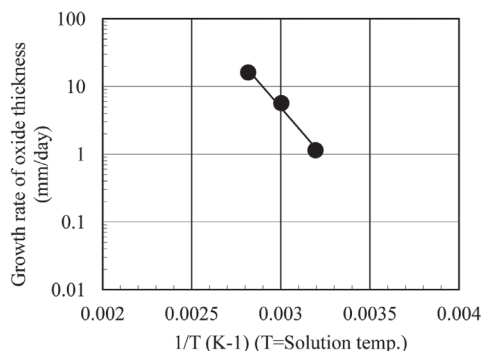


図5 酸化皮膜の成長速度と温度の関係⁴⁾

していることが示唆された。

更に酸性雨がチタン板表面に存在するTiCに与える影響を特定するため、pH3の硫酸溶液中におけるチタン（硝酸溶液で酸洗後、# 600の湿式研磨実施）及びTiCのアノード分極挙動を調査した。アノード分極曲線を図9に示す。333KのpH3の硫酸溶液中（非脱気）におけるチタン板の自然電位は約100mV (vs. SSE) であり、この電位付近では、TiCはチタンと比較して1桁以上大きな速度で溶解することが分かる。

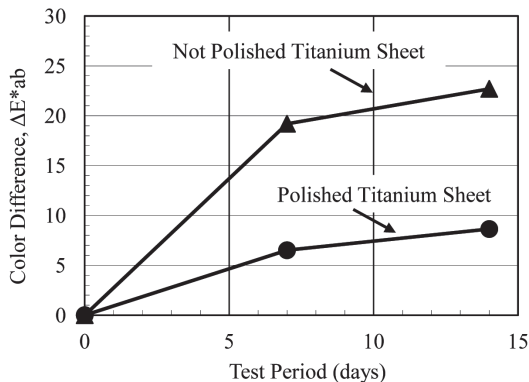


図6 開発前のチタン板と研磨したチタン板の希硫酸溶液 (pH4, 333K) 浸漬試験結果⁴⁾

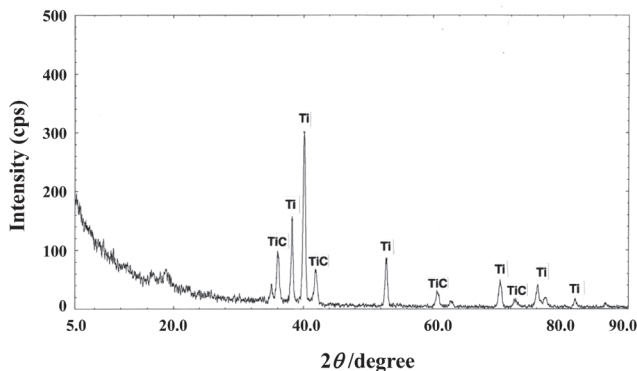


図7 開発前の研磨していないチタン板の表面X線回折結果⁴⁾

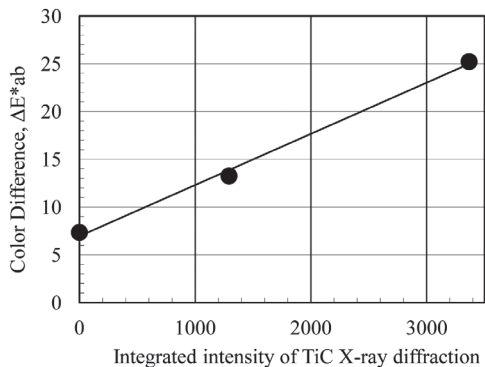


図8 チタン板の変色に及ぼすチタン表面のTiCの影響⁵⁾

これまでに得られた結果を基に、大気環境中におけるチタンの変色機構を推定した。その模式図を図10に示す。チタン板表面にTiCが存在する場合、酸性雨によってTiCは容易に溶解する。ここで、溶出したTiイオンがチタン表面に加水分解によって多孔質のTiO₂あるいはTiO₂·nH₂Oとして生成し、干渉色を呈するものと考えられる。

図11に屋外環境で使用され、変色したチタン板の走査型電子顕微鏡写真を示す。チタン板の表面には、極めて微細な酸化物が生成しており、上記モデルを検証する観察結果になっている。

以上の結果より、大気環境中においてチタンの耐変色性を向上させるためには、チタン表面層でのTiCの生成を抑制することが不可欠であることを特定した。実製造プロセスにおけるTiCの発生源としては、冷間圧延工程での圧延油が関与すると考えられることから、適正な冷間圧延条件、冷間圧延後の洗浄条件及び真空焼鈍条件でチタン板を製造することが耐変色性向上に重要である。

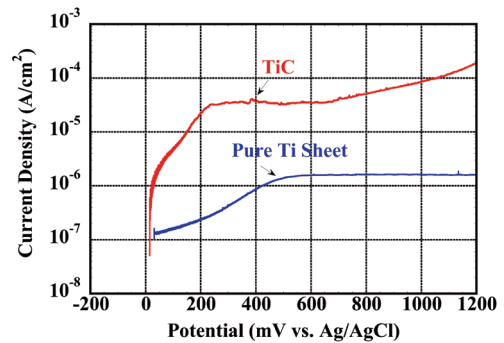


図9 チタン及びTiCのアノード分極曲線⁴⁾

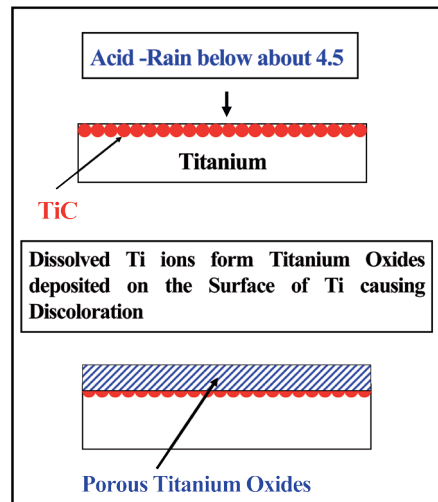


図10 チタン板の変色機構の模式図⁴⁾

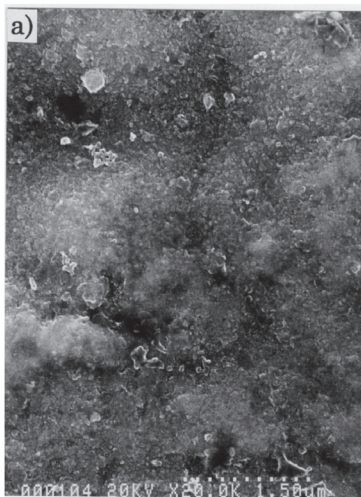


図11 大気曝露で変色したチタン板の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察結果⁴⁾

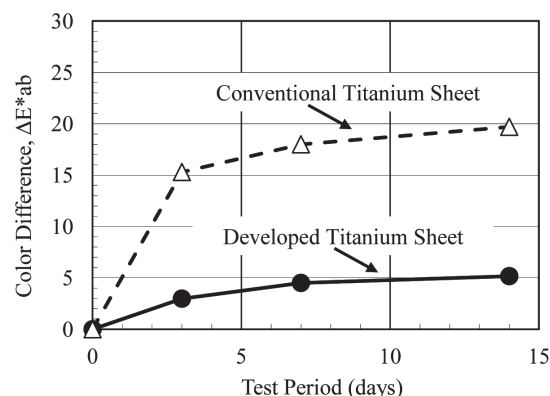


図12 従来材と開発材それぞれの希硫酸溶液 (pH4, 333K) 浸漬試験結果⁵⁾

3 変色しにくい建材用チタンの開発

図12にTiCの生成を抑制する開発条件で製造したチタン板をpH4、333Kの希硫酸溶液中に浸漬した結果を示す。開発材は、従来のチタン板と比較し耐変色性が向上したことが分かる。

本開発材を初めて適用した物件が、2001年竣工した大分銀行ドームであるが、2016年で15年経過しており、6月に変色の調査を実施した。図13に、調査時の大分銀行ドーム外観写真を示す。屋根の複数箇所を観察・調査した結果、色調変化は極めて小さく、美しくかつ健全な表面を保っていることを確認している。



図13 大分銀行ドームの外観写真 (2016年6月撮影, 銀色部分がチタン製屋根)

4 結言

チタン板の変色には、環境因子としてはpH4.5以下の酸性雨が、材料因子としては表面に残存するTiCが関与することが明らかとなった。また、変色機構は、酸性雨によってチタン板表面のTiCが溶解し、溶出したチタンイオンが加水分解することにより多孔質なTiO₂として析出し、光の干渉作用に起因すると考えられる。

この機構に基づき開発された、TiCの生成を抑制する方法で製造したチタン板は、希硫酸溶液中への浸漬試験において優れた耐変色性を示し、実環境においても期待される耐変色性を示すことが確認できた。

チタンの有する優れた耐食性に加え、開発された変色しにくいチタン板は、建築物での使用において、長期間の意匠性の維持に貢献できる材料であり、今後も適用例が増えていくものと期待している。

参考文献

- 1) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 木村欽一: CAMP-ISIJ, 14 (2001), 1336.
- 2) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 木村欽一: CAMP-ISIJ, 14 (2001), 1337.
- 3) M.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto, K.Tokuno and K.Kimura: 15th International Corrosion Congress, Granada (Spain), September, (2002)
- 4) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 徳野清則, 木村欽一: 鉄と鋼, 89 (2003) 8, 833.
- 5) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 徳野清則, 武藤泉: まてりあ, 43 (2004) 1, 61.
- 6) 例えば, 環境省: 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書 (平成20~24年度), (2014)

(2016年7月4日受付)