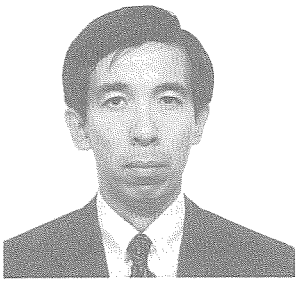
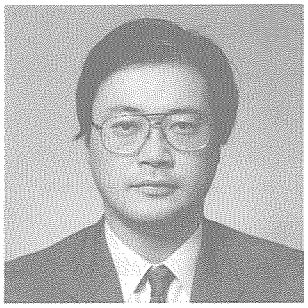
UDC 669.295:691.72.024

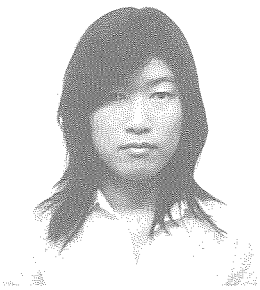
# 日本家屋に調和するアルミナブラストチタン材

## Alumina Blast Titanium for Japanese Traditional Architectures

紀 平 寛*(1)
Hiroshi KIHIRA


正 木 基 身*(2)
Motomi MASAKI


清 水 寛 史*(3)
Hiroshi SHIMIZU


田 籠 直 子*(4)
Naoko TAGOMORI

### 抄 録

近年，酸性雨による文化財の被害が議論されている。旧来より文化財として指定されている日本家屋の屋根には，瓦，柿，檜の皮などの材料と，金属としては銅の使用が認められているが，銅屋根の腐食による穴あき現象による雨漏りが問題となることがある。そこで，銅屋根の穴あき現象の解明を行い，対策技術としてのチタン材の適用法について検討した。その結果，日本家屋に適用できるアルミナブラストチタン材が開発された。

### Abstract

**Together with natural materials such as a persimmon, the skin of a Japanese cypress, and ceramic tiles called kawara, only copper use is admitted to the traditional cultural Japanese housings as metallic material. Recently, the damage of the cultural properties due to the acid rain is discussed, among which leak due to the corrosion hole occurred on copper roof on classical Japanese houses causes various damages in cultural assets. The elucidation of these phenomena was done, and examinations about the suitable usage of titanium material as a countermeasure were carried out. As a result, corrosion resistant aluminum oxide blasted titanium, which can be harmonized with the Japanese houses, was developed.**

## 1. 緒 言

環境問題への関心の高まりの一つとして，酸性雨による文化財の被害が議論されている。旧来より文化財として指定されている日本家屋の屋根には，瓦，柿，檜の皮などの材料と，金属としては銅の使用が認められている。その中で，銅屋根の腐食による穴あき現象が問題となったことがあった。そこで，京都府田辺町の一休寺，京都市南区の城南宮，京都市東山区の西翁院，京都市右京区の光悦寺，奈良県奈良市の大安寺，東京都新宿区の薬王院の協力を得て，銅屋根の穴あき現象の解明と対策技術としてのチタン材の適用法について検討を行った。本報では既報[1-4]記載の一連の活動で得た知見要点の解説と，日本家屋材用に開発したアルミナブラストチタンの適用事例を紹介する。

## 2. 日本家屋銅屋根腐食の実態

昭和天皇御大典の式典に使用された建物の一部(江庵)が京都府田辺町の一休寺に下賜され現存している。軒先4尺は銅一文字葺き，それより上は瓦葺きで，青銅色になっている0.3mm厚の銅板には何の腐食も見られない。環境がマイルドな時期に安定な緑青が生成された屋根のため，苔や樹木への影響もない。しかしながら台風により一部瓦を取り替えた箇所の下の銅板が赤黒くなって腐食した。昭和42年に一休寺に茶室を江庵と同様の屋根工法で建てたところ平成元年に雨漏りが起きた。調査すると屋根の銅板に無数の穴があいていた。同じことが京都市右京区の光悦寺でも発生した。建設後16年にして0.5mm厚の銅板が貫通した(写真1参照)。他のいくつかの寺社でも，腐食で溶出した銅イオンによるかどうかは定かでないが，集められた雨水の流路となる樋下などにおいて苔が赤く枯れる

*(1) 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主幹研究員 Ph.D
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 ☎0439-80-2284

*(2) チタン事業部 技術グループ マネジャー

*(3) チタン事業部 第二営業グループ マネジャー

*(4) (株)日鉄技術情報センター 富津支所 知的財産グループ 主任部員

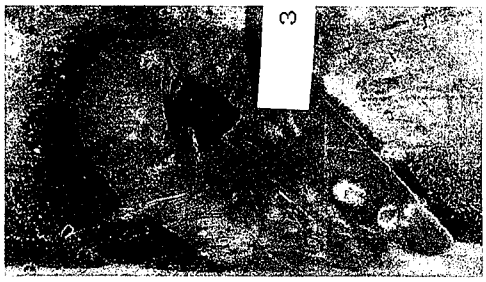


写真１　銅製谷樋に発生した腐食貫通孔

現象も生じた[1]。

2.1　腐食銅屋根の事例解析

一休寺茶室屋根の谷樋に17年供用され，激しい穴あきが起きた銅板を回収し，その分析を行った。写真２に示す外観と瓦屋根の立体配置を見比べると，穴あきは瓦屋根の凹部から雨だれが落下衝突する位置に発生していたことが分かった。穴あき部周辺の減肉部の断面顕微鏡観察では，金属組織に変形が生じておらず，虫食い状に表面の欠損が発生していることから，化学的作用（腐食）によりこの現象が発生したものと原因推定した。この谷樋の付着物は，外観的に黒色沈着物（A），黄色沈着物（B），青緑色沈着物（C）が表側に分布し，赤色沈着物（D），黒色沈着物（E）が裏側に分布していた。

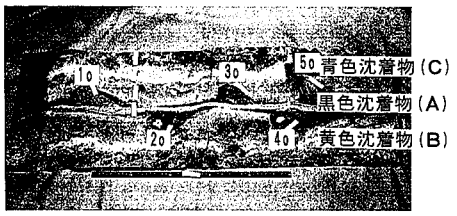
これらをカッターナイフで削り落とし，粉末状にしてX線回折法，赤外線分光法，定性発光分光分析法により分析した結果を表１に示す。この表より，沈着物は大別して銅の腐食生成物と，建築素材由来と思われる砂状物質（$Al_2O_3$，$SiO_2$）があり，前者は更に塩基性硫酸銅と酸化第一銅に分類できることが分かった。一般に，銅は表面第一層に酸化第一銅（$Cu_2O$）が形成され，その外側に空気中の炭酸ガスとの反応により塩基性炭酸銅の沈殿皮膜を形成するといわれていたが，実際にはむしろ大気中の亜硫酸ガスの影響を受け，塩基性硫酸銅が形成していたことが分かった。

近年の国内調査でも屋外の銅製品に形成するのは，塩基性炭酸銅ではなく塩基性硫酸銅が主であるとする報告[5,6]が多いが，この分析結果はその傾向に合致するものであった。これらの事例解析結果から銅屋根の穴あき現象は，近年の大気汚染により降雨の水質が変化したことに影響を受け，雨だれ落下部で腐食の進行が予想を上回る速度で進行したために起きたと推定された。

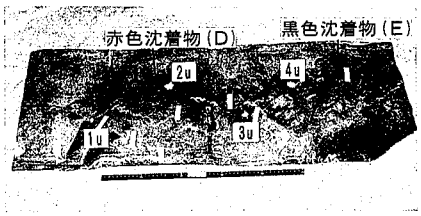
2.2　実降雨の採取と分析

上述の推定を実証するためには，一般に酸性雨と言われているが，銅はイオン化傾向が水素イオンより低いため酸性になっただけで腐食が加速することはない，という物理化学基本事項との整合性を検証していく必要がある。そこでまずはじめに，実際の降雨を採取分析して雨水がどの程度汚染されているのか調査することとした。雨水調査地点は上述の協力寺社であり，京都地区の位置は図１に示す通りである。調査期間は，春期：1993年４月から５月末，冬期：1993年12月である。採取装置及び方法は，堀場製作所製雨水分取器（レインゴーランドAR-8）を用いて，その取り扱い説明書の指示事項に従った。この方法によると，降雨開始から１mm毎に７mmまでを１mmずつフラクション採取できる。表２に示す通り，村野[7]はこれらイオンの主たる発生原因についてまとめている。

そこで，採取した雨水はフラクション毎にpH，導電率（E.C.）の測定を行い，液体クロマトグラフィーにより硫酸イオン，硝酸イオン，塩化物イオン，アンモニアイオン，カルシウムイオン，マグネ




表側




裏側

（1~5o、1~5u：雨垂れ部位（数字は表裏で対応））

写真２　穴あきが起きた銅製谷樋の一部

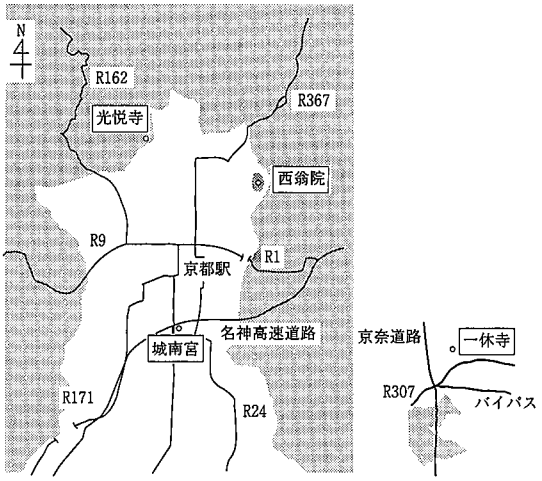



図１　雨水採取地点

表１　腐食した銅屋根の付着物分析結果

| | | 同定された化学種 | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | X線回折 | 赤外線分光 | 定性発光 | 判定化合物 |
| 表 | A黒色沈着物 | $Cu_4SO_4(OH)_6$, $Cu_2O$ | $CuSO_4 \cdot nH_2O$ (?) | Cu≫S>Si>P>Al (S/Cu比=0.006) | $Cu_2O$, $Cu_4SO_4(OH)_6$ |
| | B黄色沈着物 | $SiO_2$, $CuHPO_3 \cdot 2H_2O$*, $Cu_2O$ | $SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ | Si≫Al>Cu≫Fe>K | $SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$, $Cu_2O$ |
| | C青色沈着物 | $Cu_4SO_4(OH)_6$, $Cu_2O$ | $CuSO_4 \cdot nH_2O$ (?) | Cu≫S≫Si>Al>Fe (S/Cu比=0.033) | $Cu_4SO_4(OH)_6$, $Cu_2O$ |
| 裏 | D赤色沈着物 | $Cu_2O$ | $Cu_2O$, $CaCO_3$ | Cu≫Ca>Si>Al>S | $Cu_2O$, $CaCO_3$ |
| | E黒色沈着物 | $Cu_2O$ | $Cu_2O$, $CaCO_3$ | Cu≫Ca≫Si>Al>Fe | $Cu_2O$, $CaCO_3$ |

*定性発光分析にてPがほとんど検出されていないので，主たる化合物ではないと判断した。

表２　酸性雨成分と発生原因

| イオン | 発生原因 |
|---|---|
| $SO_4^{2-}$ | 主に化石燃料の燃焼，一部海塩粒子，火山 |
| $NO_3^-$ | ディーゼル車排気ガス |
| $Cl^-$ | 海塩粒子，塩化ビニル燃焼，凍結防止材(冬季)，火山 |
| $NH_4^+$ | 自動車排気ガス，肥料，家畜排泄物 |
| $Ca^{2+}$ | [酸性雨中和成分，植物生態系栄養]砂塵，凍結防止材，海塩粒子 |
| $Mg^{2+}$ | 大部分海塩粒子 |
| $K^+$ | 植物体に多く含まれる成分 |
| $Na^+$ | 海塩粒子 |

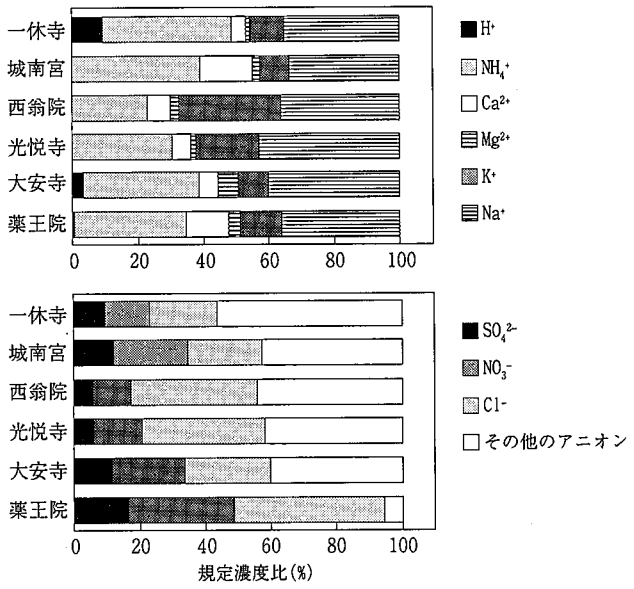



図２　採取雨水の規定濃度構成比

シウムイオン，カリウムイオン，ナトリウムイオンの定量分析を行った。

採取した雨水のフラクション毎の汚染度は，降雨初期に高く終期になるにつれ清浄となっていく傾向がどの観測においても見られた[1,2]。春期と冬期を比較すると，冬期のほうがpHが5.5以下となるいわゆる酸性雨領域に入る出現頻度は高かった[1,2]。また，京都盆地平野部よりも山際の地域の方が初期降雨の汚染度が高く，一見周囲の環境条件とは整合しない結果を得たが，汚染大気の動きなどを考えるとリーズナブルな結果と[1,2]と言えよう。

採取した降雨全量について，構成するアニオン種とカチオン種の規定濃度比を示すデータを図２に示した。この図よりカチオン種としてはアンモニアとナトリウムが大きく，アニオン種としては塩化物イオン，硝酸イオン，硫酸イオンが大きな割合を占めることが分かる。またアニオン種で大きな割合が出ているその他のアニオンの主構成成分は大気中からの炭酸イオンに帰着できると推定される。この規定濃度比から，塩化ナトリウムなど海塩由来の成分は地形と海からの距離により決まるものなので，近年の人間活動により降雨の汚染度が高まったとするならば，化石燃料燃焼ガス由来の硫酸イオンによる酸性化と，三元触媒搭載により$NO_x$排出量が低減した反面，アンモニアとして放出[8]されるようになったことに起因したアルカリ化の両者が拮抗しつつ降雨組成が高濃度化したと考えることができよう。

## 3.雨だれ腐食の再現

上述した雨水採取・分析結果を参考にしながら模擬酸性雨，汚染雨液を調整し，表３に示す条件で，図３に示すような模擬雨だれ滴下装置により腐食が進行するのか否かを確認する実験を行った。液滴の滴下速度は一分間で１mlとし，試験片には0.4mm厚，50mm角の純銅板(JIS H 3100)を用いた。結論から先に述べると，大気開放の蒸留水(炭酸ガスが溶け込むためpH＝5.6)の滴下ではほとんど腐食が起こらず，模擬酸性雨や模擬中性汚染雨の滴下では82日の試験後，滴下液落下衝突部を中心として減肉が起きていたことを確認した。

表３　雨だれ腐食再現試験条件一覧

(M＝mol/L)

| No. | 溶液 組成 | pH | ρ(μS/cm) | 滴下速度 (滴/min) | 滴下高さ (cm) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 蒸留水 | 5.6 | | 20 (1ml/min) | 15 |
| 2 模擬酸性雨 | $(NH_4)_2SO_4$ 160μM<br>$H_2SO_4$ 127μM<br>$NaNO_3$ 164μM<br>NaCl 189μM | 3.4 | 200 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 3 模擬酸性雨 | $H_2SO_4$ 27μM<br>$HNO_3$ 19μM<br>HCl 75μM | 4.1 | 40 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 4 模擬酸性雨 低滴下高さ | $H_2SO_4$ 27μM<br>$HNO_3$ 19μM<br>HCl 75μM | 4.1 | 40 | 20 (1ml/min) | 1 |
| 5 模擬酸性雨 塩濃度2倍 (vs. No.3) | $H_2SO_4$ 27μM<br>$HNO_3$ 19μM<br>HCl 75μM<br>$Na_2SO_4$ 27μM<br>$NaNO_3$ 19μM<br>NaCl 75μM | 3.8 | 79 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 6 模擬中性雨 | $Na_2SO_4$ 127μM<br>$NaNO_3$ 150μM<br>NaCl 76μM | 5.8 | 60 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 7 模擬中性雨 塩濃度10倍 (vs. No.6) | $Na_2SO_4$ 1.27mM<br>$NaNO_3$ 1.50 mM<br>NaCl 0.76 mM | 5.7 | 620 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 8 模擬中性雨 | $(NH_4)_2SO_4$ 127μM<br>$NaNO_3$ 150μM<br>NaCl 76μM | 5.9 | 68 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 9 模擬中性雨 塩濃度10倍 (vs. No.8) | $(NH_4)_2SO_4$ 1.27mM<br>$NaNO_3$ 1.50mM<br>NaCl 0.76mM | 5.7 | 590 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 10 模擬中性雨 | $(NH_4)_2SO_3$ 127μM<br>$NaNO_3$ 150μM<br>NaCl 76μM | 7.6 | 65 | 20 (1ml/min) | 15 |
| 11 模擬中性雨 塩濃度10倍 (vs. No.10) | $(NH_4)_2SO_3$ 1.27mM<br>$NaNO_3$ 1.50mM<br>NaCl 0.76mM | 7.9 | 600 | 20 (1ml/min) | 15 |

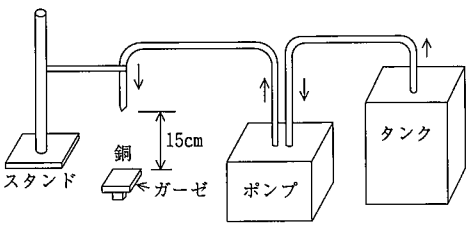



図３　雨だれ腐食再現装置

表3 No.2の模擬酸性雨を用いて実験した結果得た試験片の表面変化のマクロな様子を典型例として写真3に，銅表面のミクロな形態変化を写真4に示す。一連の実験の中で見いだした現象としては，低pH系の模擬酸性雨の場合，液滴落下衝突部を中心とした半径20mm程度の円周線上で腐食減肉が大きくなっていたのに対し，中性pH系の模擬汚染雨の場合，液滴衝突部において減肉が大きくなっていた点である。腐食形態の違いは銅表面に形成する腐食生成物の沈殿皮膜の溶解度に関係している。すなわち，低pH系の模擬酸性雨滴下実験の場合は腐食生成物の沈殿皮膜が形成されにくいため酸素供給が起こりやすい液膜外周部で腐食が速くなるのに対し，腐食生成物の沈着が起こりやすい中性環境では液流速の速い液滴衝突部で腐食生成物皮膜が流体力学的に除去されるために，そこでの保護性が失われ中心点近傍の腐食が進行すると考えた。つまり，滴下汚染雨による腐食の駆動力は雨水中の溶存酸素の還元反応であり，流速やpHの低下は腐食生成物の沈着で形成される保護皮膜の除去に大きな影響を与えるという考え方が成立し，図4に示す模式のような腐食形態となるのであろう。

なお，蒸留水や低汚染度の中性雨模擬液においては減肉は小さかった。このことは，液滴中のイオン濃度の高まりにより銅の腐食生成物が溶解度の低い酸化物系のものから溶解度の高い塩基性硫酸塩系，塩基性塩化物塩系に変化したためと考えられる。

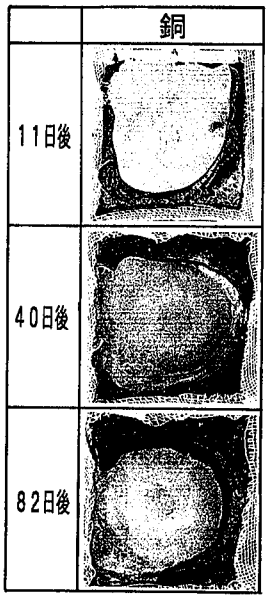



写真3　雨だれ腐食再現試験をした銅表面のマクロ写真

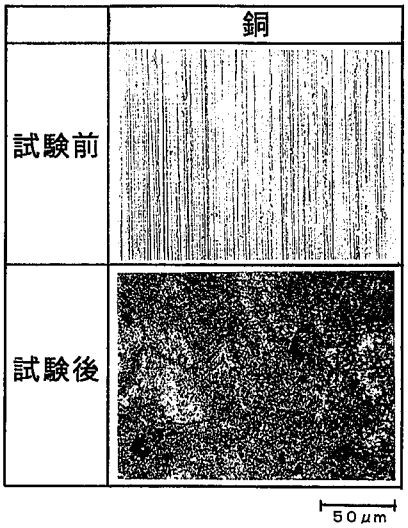



写真4　雨だれ腐食試験前後の表面形態変化

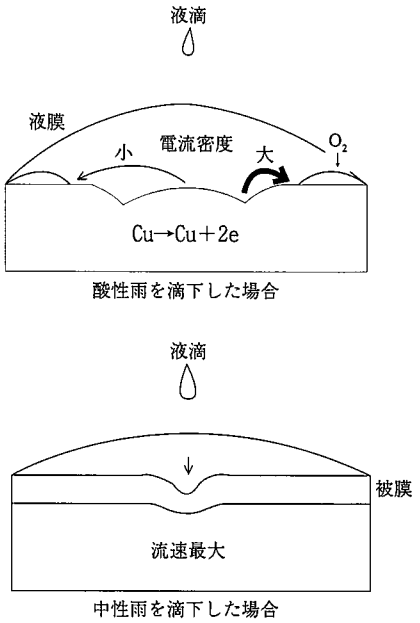



図4　雨だれ腐食再現実験で得た腐食形態差異の原因

## 4.　日本家屋用屋根材としてのチタン

これまで文化財級の日本家屋の屋根材には金属として銅のみ適用が許されていた中，近年の大気汚染の影響を受けて緑青色にならないばかりか，穴あき腐食まで起きてしまうことが明らかとなるにつれ，その代替材料開発ニーズが高まってきた。伝統的日本家屋は職人が手作業で屋根を葺くためその加工も銅並にできなくてはならないが，チタンで屋根部材を実試作したところ加工上の問題はないことが確認された。次の課題は日本家屋には光る材料を使わないのが鉄則，という点にあった。冷間圧延したチタン板は金属光沢を持つためそのまま適用すると景観上の問題が生ずる。

そこで種々条件でアルミナブラストを施したところ，いぶし瓦のような色調の表面ができあがった。いぶし瓦は降雨時に微妙に色調

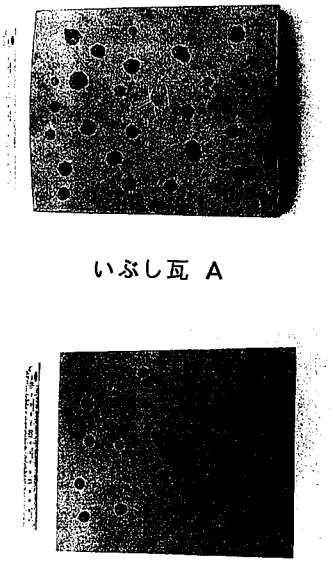



写真5　水滴を滴下したいぶし瓦及びアルミナブラストチタンの表面

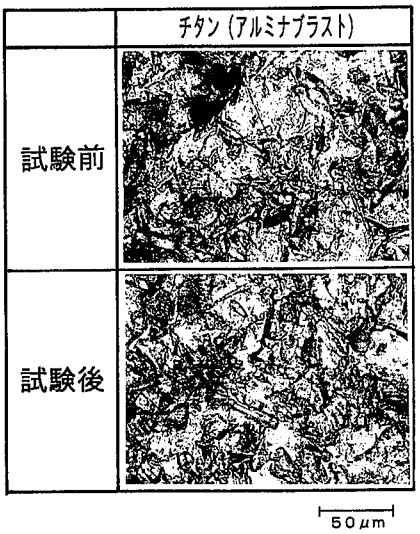



写真６　雨だれ腐食試験前後のアルミナブラストチタンのミクロ表面形態

が変化することが伝統的に珍重されているという。そこでアルミナブラストチタンに水滴を付けてみたところ，写真５の通りいぶし瓦と同様の色調変化を示し，日本家屋用の屋根，壁材として景観的な違和感はないと評価された。最後に長期耐久性が課題となったが，原理的にチタン材表面は強固な不働態皮膜で覆われるためpH２以下の酸性環境とならない限り事実上腐食は起きない。

そのことを実証するために前述の酸性雨滴下腐食試験をアルミナブラストチタンに対し行ってみた。結果の典型例は写真６に示す通りで，アルミナブラストチタンは試験前後で全くミクロ表面形態に変化が生じず，この程度の酸性雨に対して完璧な耐食性を示すことが理解される。なおこの写真に示す結果を得るための雨だれ腐食再現条件は表３中最も低pHのNo.2の条件であり，期間は先般の通り銅に明らかなミクロ表面形態変化がみられた82日間である。

## 5.　アルミナブラストチタンの適用事例

銅屋根の腐食に直面した伝統的日本建築の屋根材開発へ向け上述の活動を展開し，アルミナブラストチタンを開発した。加工性，耐食性，いぶし瓦に似た色調といった特徴故にこれまで多くの物件に適用されている。当初は茶室や神社仏閣など日本家屋に適用されていたこの材料も，現在では東京九段下の昭和館，上野の平成館など大きな建造物の屋根や壁にまで適用が広がっている（写真７～９参照）。なお，このアルミナブラストチタン建材には商品化後も腐食起因の問題が1件も発生しておらず，きわめて信頼性の高い製品と位置づけられる。

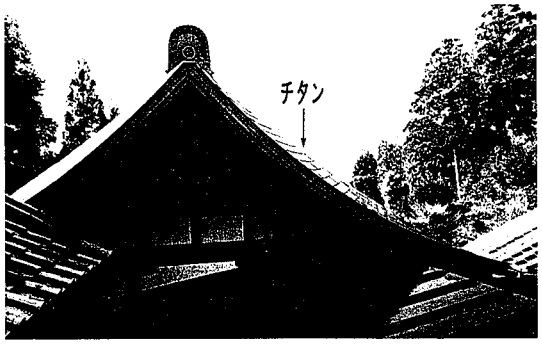



写真７　アルミナブラストチタンの仏閣への適用例

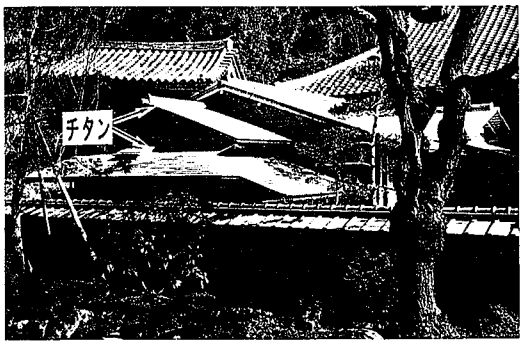



写真８　アルミナブラストチタンの茶室への適用例

写真９　アルミナブラストチタンの現代建築への適用例

## 6.　結言

数寄屋研究所から，伝統的日本家屋にて使われてきた銅屋根に発生した穴あき現象について相談を受けたことに緒を発し，日本家屋用建材としてのチタン材開発の可能性を見いだしてから，文献1)から4)に報告した一連の研究活動を行い，建材用アルミナブラストチタンの開発を行った。湿度が高く，飛来塩分の多い我が国の大気環境において，酸性雨や汚染雨が降ったとしても完璧と言える耐食性を有し，しかも金属とは思えない燻し瓦のような景観性能を有するアルミナブラストチタンは，建築分野における超長期耐久化ニーズに応え，維持管理も含めたライフサイクルコスト低減に寄与し，100％リサイクルも可能で，しかも日本の景観に調和する材料といえる。環境調和型の建築用材料として今後とも様々なアプリケーションを検討されると幸いである。

## 謝辞

本報に記した研究開発は，数寄屋研究所の木下孝一棟梁，文化環境計画研究所の中村利則先生のご指導を得て，参照文献1)～4)の連名者により行われた。

### 参照文献

1) 田籠直子，木下孝一，中村利則，添田精一，高橋康雄，地野茂，紀平寛，上田全紀：日本建築の屋根材について．数寄屋研究所，文化環境計画研究所，新日本製鐵株式会社，1995年１月
2) 田籠直子，紀平寛，木下孝一，中村利則，添田精一：腐食防食'94．B-302，201(1994)
3) 紀平寛，松橋亮，添田精一，田籠直子，木下孝一，中村利則：第42回腐食防食討論会，A-107，23(1995)
4) 紀平寛，田籠直子，木下孝一，中村利則：第45回材料と環境討論会，D-207，387(1998)
5) 江本義理：大気汚染による金属材料の腐食測定指針．環境庁，1988，p.169
6) 古明地哲人：材料と環境．41,118(1992)
7) 村野健太郎：酸性雨と酸性霧．裳華堂，1993
8) 加藤謙治　ほか：腐食防食93．A-103，(1993)