

# 防食材料としてのチタン及びその合金

## Titanium and Its Alloys as Key Materials for Corrosion Protection Engineering

石井 満 男<sup>\*(1)</sup>  
Mitsuo ISHII

金子 道 郎<sup>\*(2)</sup>  
Michio KANEKO

小 田 高 士<sup>\*(3)</sup>  
Takashi ODA

### 抄 録

チタン及びその合金の耐食性を概説し、その上で防食材料としてのチタン及びその合金類の適用事例を新日鉄技報第375号“チタン特集号”から4編の論文を引用して紹介した。また、ごく最近の防食材料としての適用例を写真で紹介した。

### Abstract

This paper describes corrosion resistance of titanium and its alloys by introducing a review paper cited from ASM International, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, and four examples of practical applications of titanium materials in corrosion protection engineering, which were taken from papers appeared in Shinnittetsu Giho No.375 (in Japanese) and Nippon Steel Technical Report No.85 (in English). Finally, very recent examples depicting that titanium and its alloys are key materials for corrosion protection engineering are given.

## 1. 結 言

本報では、チタン及びその合金の耐食性をASM InternationalのMaterials Properties Handbook: Titanium Alloysから引用して概説する。次いで防食材料としてのチタン及びその合金類の適用事例を新日鉄技報第375号“チタン特集号”から4編の論文を引用して紹介する。最後にごく最近の防食材料としての適用例を写真を用いて説明したい。

## 2. チタン及びその合金の耐食性<sup>1)</sup>

### 2.1 序論

チタンとその合金は保護的な酸化皮膜の生成が自然に起こりかつ安定である弱還元性から高酸化性環境での利用に適している。チタンは海洋及び工業地帯での大気腐食に優れた耐食性を示す。チタンとその合金は260℃までの硫化水素ガス炭酸ガスに対して耐食性を示す。

一方、高温、高濃度、低pHの塩化物はチタンを腐食する。中温度あるいは高濃度の塩酸、磷酸、硫酸の溶液も損傷を与える。一般に、全ての還元性の酸溶液は腐食抑制剤(インヒビター)を含まなければチタンを腐食する。無水赤色発煙硝酸と90%過酸化水素水などの強力な酸化剤もチタンを腐食する。弗化ナトリウム、弗化水素の様なイオン化する弗化物はチタン表面を活性化し急激な腐食を起こす。乾燥塩素ガスは特に有害である。

水溶性の弗化物を含むものを除く殆どの酸溶液は少量の酸化剤と重金属イオンの存在で腐食を抑制できるので、チタンは塩酸、硫酸

等のある種の(普通ならば腐食性の)工業溶液中で使用できる。赤色発煙硝酸と塩素ガスによる腐食は少量の水によって抑制できる。

チタン合金での主要腐食問題は隙間腐食であり、腐食性媒体が事実上淀んでいるような箇所で起きる。チタンの耐食性の一般的な特性比較を図1に示す。

### 2.2 保護性酸化皮膜

チタン合金の優れた耐食性は、化学的に安定した、高い密着性を有する、連続的な保護性の酸化皮膜が材料表面上に生成することによる。金属チタン自体は極めて活性で酸素と極めて高い親和性を有するので、金属の新生面が大気や湿分に曝された時にこの有益な表面酸化皮膜が自然にかつ直ちに生成する。事実、損傷した酸化皮膜

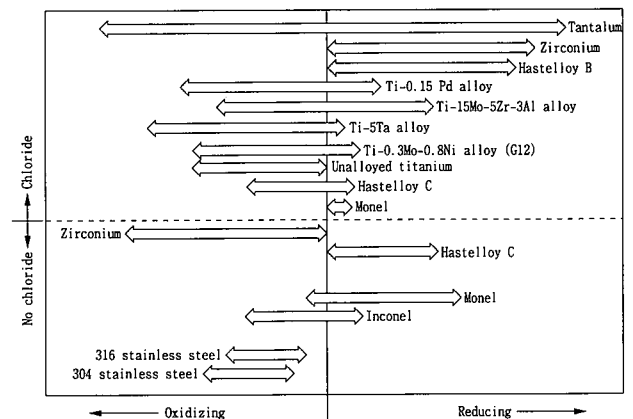


図1 種々の金属の耐食性範囲<sup>1)</sup>

Materials Properties Handbook; Titanium Alloys, ASM International, Materials Park, OH 44073-0002; Corrosion, pages 1065-1077

<sup>\*(1)</sup> チタン事業部 マネジャー  
東京都千代田区大手町2-6-3 ☎100-8071 ☎(03)3275-7336

<sup>\*(2)</sup> 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博

<sup>\*(3)</sup> チタン事業部 部長 工博

は少量の水或は水蒸気が環境にあれば直ちに再生する。

### 2.3 合金組成の効果

チタン合金の酸化皮膜の性質は少量の合金元素の存在では変化しない。即ち、ほとんどの工業用の合金元素の少量添加( $<2\sim 3\%$ )あるいは合金不純物程度では不働態環境でのチタンの基本耐食性に殆ど影響しない。通常は腐食速度が小さい環境では、侵入型元素(C, O, N)とFeの少量の変動では全ての種類の純チタンでほぼ同じような耐食性を示す。しかし激しい全面腐食を示す様な活性な条件ではある種の合金元素は腐食を加速する。例えば、FeとS量を増加すると腐食速度が $0.13\text{mm}/\text{年}$ を超える。合金組成のわずかな変動はチタンの不働態が限界にある時、あるいは金属が完全に活性状態である時のみ重要である。

一方、還元性の環境では少量のNi, Pdの添加がチタン合金の耐食性の強化に非常に効果的である。少量のPd添加は高温の塩化物水溶液中での耐隙間腐食性を非常に増加させる。種々の工業用チタン合金の全面腐食及び隙間腐食に及ぼす合金元素の影響は還元性の酸水溶液媒体中で調べられてきた。V, 特にMo( $\geq 4\%$ )添加は耐食性を増すがAl量の増加は有害である。

### 2.4 製品形状と溶接の影響

純チタンとTi-6Al-4Vのような( $\alpha + \beta$ )合金の溶接部と鋳造品は一般に母材又は展伸材と類似の耐食性を示す。ただし、腐食速度が $0.1\text{mm}/\text{年}$ を超えるような活性状態では溶接部の腐食が母材よりも促進される場合があるため注意を要する。

### 2.5 全面腐食

全面腐食は露出面が比較的均一に侵食される点が特徴である。チタンが完全に不働態条件にある時の腐食速度は $0.04\text{mm}/\text{年}$ より遥かに低く、通常、設計者によって許容される最大腐食速度である $0.3\text{mm}/\text{年}$ に較べ十分小さい。

### 2.6 耐全面腐食性の強化

合金の電位を貴(正)方向にシフトさせると安定な酸化皮膜の生成を促し、厳しい還元性雰囲気でのチタンの耐食性の限界を凌駕できる。例えば、1)陽極酸化又は加熱酸化で表面酸化皮膜を厚くする、2)陽極防食または貴な材料とカップリングして表面酸化皮膜を維持する、3)貴金属コーティング、4)ある種の元素で合金化する、5)酸化剤(腐食抑制剤)を加えて酸化皮膜の安定化を図る、などがある。  
(1)合金化：貴金属(例えばPd), Ni, Moを合金化し或は貴金属(あるいはその酸化物)で被覆すると、合金表面に水素過電圧の低いサイトが供給され、カソード復極を容易にし、合金の電位を不働態化が可能な貴の方向(正)へシフトさせる。ある種の貴金属では比較的低濃度(0.1重量%程度)で還元性酸中での耐食性を十分に広げうる。有効な合金元素として貴金属( $\geq 0.05\%$  Pd), Ni( $\geq 0.5\%$ )及びMo( $\geq 4\%$ )がある。

(2)大気酸化：チタンを大気中で $600\sim 800^\circ\text{C}$ で2~10分間加熱すると保護的な酸化皮膜ができる。生成したルチル型 $\text{TiO}_2$ は電解水素チャージあるいは水素ガスの吸収に対する抵抗性並びに希薄な還元性酸に対する耐食性を改善する。

### 2.7 特定環境中での全面腐食性

(1)水と海水：チタンとその合金は飲料水、天然水、 $315^\circ\text{C}$ を超える温度までの蒸気に対し完全な耐食性を示す。

(2)酸性媒体：チタン合金は酸性媒体や酸化性酸に対し広い範囲の温度と濃度で一般に高い耐食性を持つ。例えばクロム酸、硝酸、過塩素酸、次亜塩素酸及びこれらの塩がある。

(3)還元性酸：還元性酸媒体中でのチタン合金の耐食性はチタン合金の組成に加えて酸の濃度、温度、共存元素、酸の濃度に敏感である。純粋な(汚染の無い)還元性酸溶液の温度と濃度が限界値を超えると保護性酸化皮膜が壊れ、激しい全面腐食が起きる。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、沃化水素酸、弗酸、磷酸、スルファミン酸、トリクロロ酢酸がある。

(4)塩：チタン合金は沸点を超える温度でもpH3~11の全ての塩溶液に対し実用上高い耐食性を示す。

(5)アルカリ媒体：チタン合金は、Na, K, Ca, Mgの水酸化物及びアンモニア水を含むアルカリ媒体に対し高い耐食性を示す。

(6)有機化合物：チタン合金はアルコール、ケトン、エーテル、アルデヒド、炭化水素等の殆どの有機化合物に高い耐食性を示す。

### 2.8 隙間腐食

チタン合金は高温( $>70^\circ\text{C}$ )の塩化物、臭化物、沃化物、沸化物、あるいは硫酸塩含有溶液に曝された狭い隙間で局所的な侵食を受けることがある。隙間は流体中の堆積物やスケール、金属-金属継手(例：下手な溶接継手設計、管-管板継手)、ガスケット-金属フランジ継手、密封継手等に由来する。チタン合金は隙間腐食に対してステンレス鋼、Ni合金に較べ優れた耐食性を示すが、狭い隙間が高温の塩化物、臭化物、沃化物、硫酸塩の水溶液中にある時は隙間腐食を考慮しなければならない。

### 2.9 孔食

孔食は隙間が無い状態で暴露された金属表面に起きる局所的侵食と定義される。金属の電位が、ある環境での金属酸化皮膜の陽極破壊電位を越えた時に起こる。金属の陽極破壊(孔食)電位がその環境での腐食電位に等しいか低い時に孔食が起きる。チタンの保護性酸化皮膜によって陽極破壊(孔食)電位が高い( $>1\text{V}$ )のでチタン合金では孔食は一般には問題とならない。

### 2.10 ガルバニック(異種金属接触)腐食

チタンと異種金属とのカップリングは、通常チタンの腐食を加速しない。チタンが激しく腐食し不働態化できない還元性環境は例外である。通常の不働態化条件ではより貴な(正の)腐食電位を示す材料より恩恵を受ける。すなわち、黒鉛や貴金属(Pt, Pd, Ru, Ir, Au)がチタンにカップリングするとより貴な電位でのチタンの酸化皮膜が安定化しチタンを陽極防食する。通常の不働態化条件でのチタンの腐食電位は極めて貴であるが、不働態化状態でのステンレス鋼或いはNi合金の値に近く、これらの工業的合金の間の僅かな電位差では不働態化状態が続く限りガルバニック作用は無視できて良好な適合性を示す。

### 2.11 エロージョンコロージョン

これは腐食とエロージョンによる表面の機械的損傷の組合わせで起きる加速的な金属の劣化現象と定義される。この腐食は流速、衝突角度と局所的な乱流、衝突或いは空洞化が起きる場所に依存する。流体中の懸濁固体は摩耗を引き起こし金属の損傷を劇的に加速する。通常の不働態化環境では頑強な $\text{TiO}_2$ がエロージョンコロージョンに対する極上の抵抗障壁になる。このため、チタン合金は $30\text{m/s}$ の水あるいは海水の流れに良く耐えうる。

## 3. 耐食性チタン合金TICOREXの特性と使用例<sup>2)</sup>

塩化物イオンを含む高温水溶液中において、チタン上に微細な隙間が存在すると隙間腐食が発生する。非酸化性酸(HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ など)水溶液中において、そのpHが低い場合には全面腐食が発生す

る。このような腐食環境下では、純チタンより耐食性を増したTi-0.15%Pdが使用される場合があるが、高価なPdを合金化することから価格が純チタンの2倍以上となる。チタンに0.05%のRuと0.5%のNiを添加することにより、安価でTi-0.15%Pdとほぼ同等な耐食性を有するチタン合金(TICOREX)が開発されている。

### 3.1 RuとNiの耐食性に与える効果

TICOREXの典型的なマイクロ組織は粒径20 $\mu$ m程度の等軸結晶粒と粒界及び粒内の微細析出物から成る。この材料のX線回折を行なうと、 $\alpha$ -Tiの回折ピークと同時に、 $2\theta=41.3^\circ$ に $\alpha$ -Tiでは説明できないピークが観察される。これはTi<sub>2</sub>Niの(511)面及び(333)面の回折ピークと一致することから、TICOREXではTi<sub>2</sub>Niが $\alpha$ -Ti中に析出していることが分かった。次いでRuの存在形態を確認するため、EPMAによるRu及びNiの定量マッピング分析を実施した。

Niは偏在しており素地の $\alpha$ -Tiからは検出されない。Niの存在位置は明らかにマイクロ組織で確認された析出物の位置に対応しており20%以上のNi濃度を示す。Ruは素地からも一部検出されるが、その多くがNiと同様に析出物が存在する位置に濃縮している。Ruの添加濃度0.05%に対し最も高濃度な所で約1.2%Ruに達しており添加濃度の20倍以上にも濃縮している。即ちRuは主に析出したTi<sub>2</sub>Ni中に存在する(以下Ruが濃縮しているTi<sub>2</sub>NiをTi<sub>2</sub>Ni-Ruと略記)。RuはPdと同類の白金族であり、水素発生過電圧を低下させる役目を負うと同時にTi<sub>2</sub>Ni中に濃縮しその効果を高めると考えられる。

### 3.2 TICOREXの全面腐食性

TICOREXと各種金属材料(純チタン、Ti-0.15%Pd、Hastelloy-C、18-8ステンレス鋼)の塩酸水溶液及び硫酸水溶液中での耐食性を比較した。TICOREXは純チタンより格段に優れた耐全面腐食性を有し、Ti-0.15%Pdとほぼ同等な耐食性を有することが分かった。これはTi<sub>2</sub>Ni-Ruが $\alpha$ -Tiマトリックス中に均等に析出したことが寄与している。次にTICOREXを600 $^\circ$ C、700 $^\circ$ C、820 $^\circ$ C及び900 $^\circ$ C $\times$ 1時間の各種温度で熱処理した後急冷した供試材を用いた。600 $^\circ$ Cと700 $^\circ$ Cでは $\alpha$ 域、820 $^\circ$ Cでは $\alpha+\beta$ 域、900 $^\circ$ Cでは $\beta$ 域での熱処理となる。腐食試験片は表面観察ができるようにバフ研磨まで行なった。これを沸騰5%塩酸水溶液中に24時間浸漬した後取り出し、腐食面のSEM観察を行なった。また、組織と腐食速度の関係を知るため各供試材の腐食速度を求めた。

600 $^\circ$ C焼鈍材では2~3 $\mu$ m程度のピットが腐食面に観察され、700 $^\circ$ C焼鈍材ではピットが観察されると同時に結晶粒界も観察された。820 $^\circ$ C焼鈍材は粒内ピットと同時に激しく腐食した結晶粒界が認められた。900 $^\circ$ C焼鈍材では針状模様を呈した。焼鈍温度と腐食速度の関係は、600 $^\circ$ C及び700 $^\circ$ C焼鈍材は同程度の腐食速度を示す。820 $^\circ$ C焼鈍材の腐食速度は600 $^\circ$ C~700 $^\circ$ C焼鈍材の腐食速度より大きい。900 $^\circ$ C焼鈍材は更に腐食速度が増大し耐食性が劣る。これは熱処理温度によりTi<sub>2</sub>Ni-Ruの析出状態が異なり腐食速度が変化することに由来する。ただし、いずれの熱処理材でも純チタンの腐食速度に比べれば格段に低い腐食速度を有し、良好な耐食性を有していることに変わりないことに留意されたい。

### 3.3 TICOREXの隙間腐食性

TICOREXの耐隙間腐食性を加速試験により評価すると、純チタンやGrade12(Ti-0.8%Ni-0.3%Mo)より優れ、Ti-0.15%Pdと同等の耐隙間腐食性を有する。チタンの耐隙間腐食発生機構は種々の説があるが、おおよそは、隙間内部のpHの低下及び塩素イオン濃度の上昇により腐食が発生する。つまり見かけ上前記塩酸水溶液の全

面腐食と類似した環境となる。実際、隙間腐食初期のチタンの腐食面を観察するとピット状より様な腐食面を呈する。その意味では、TICOREXの優れた耐隙間腐食性は前記全面腐食同様Ti<sub>2</sub>Ni-Ruの析出による電気化学的な効果であると言える。

### 3.4 TICOREXの種類と機械的性質

TICOREXはASTMで3種類(Grade13, Grade14, Grade15)、JISで3種類(21種, 22種, 23種)ある。Ni及びRu濃度はいずれの種類でも同じで耐食性は変わらないが、O及びFe含有量が異なりこれにより機械的性質を変化させている。21種はO、Fe含有量を抑え、強度を低くし延性を持たせ加工性を重要視する分野に使用される。一方、23種はO及びFeを添加し高強度化している。22種はその中間で適度な加工性と強度を有する。

### 3.5 TICOREXの使用例

#### 3.5.1 ソーダプラント

ソーダプラントでは食塩を電気分解して水酸化ナトリウム及び塩素ガスを得る。従来は水銀を用いアマルガム化する製法が採用されていたが、公害問題より隔膜法が採用された。しかし本方法では純度の高い水酸化ナトリウムを得ることが難しく、イオン交換膜法が台頭した。ゴム製ガスケットとイオン交換膜を支える枠との間に隙間が形成される。このような高温高塩素イオン雰囲気では純チタンは隙間腐食が発生するためTICOREXが採用された。板厚2.5mmで角パイプに加工されるため、曲げ性が考慮されGrade13が使用されている。

#### 3.5.2 製塩プラント

塩を得るには岩塩から精製する方法もあるが、国内では殆ど海水から得ている。海水中の水分を加熱蒸発させるために熱交換器が必要となる。従来は銅合金チューブ製シェルとチューブ型熱交換器が使用されたが、全面腐食が発生し定期的にチューブを交換する必要があった。本熱交換器では純チタンを使用すると管内及び管板に塩が付着し、その塩と純チタンの間で隙間腐食が発生する可能性がありTICOREXが採用された。使用材料は42.7mm径 $\times$ 0.7mm厚 $\times$ 7450mm長のTICOREX管約1130本及び鋼/TICOREX(50+4mm)のロールクラッド板である。

#### 3.5.3 石油プラント

原油を精製する常圧蒸留塔の上部から出てくるガスを冷却液化するエアフィンクーラータイプの熱交換器に、TICOREXの管(38.1mm径 $\times$ 0.7mm厚 $\times$ 9052mm長)及びクラッド板(4mm TICOREX+32mm鋼)が使用された。

## 4. 日本家屋に調和するアルミナプラストチタン材<sup>3)</sup>

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、右京区の光悦寺、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。

### 4.1 日本家屋銅屋根腐食の実態と対策

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分析を行った。外観と瓦屋根の立体配置から、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。穴あ

き部周辺の減肉部の断面顕微鏡観察では、金属組織に変形が無いが、虫食い状の表面欠損が発生しており、化学的作用(腐食)によりこの現象が発生したものと推定した。この谷樋の付着物は、外観的に黒色、黄色、青緑色の沈着物が表側に、赤色、黒色の沈着物が裏側に分布していた。

これらをX線回折法、赤外線分光法、定性発光分光分析法で分析した。沈着物は銅の腐食生成物と建築素材由来と思われる砂状物質( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ )から成り、前者は塩基性硫酸銅と酸化第一銅に分類できた。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、実際には大気中の亜硫酸ガスの影響を受け、塩基性硫酸銅が生成していたことが分かった。このこと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て、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した。

#### 4.2 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り、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。チタンで屋根部材を実試作し加工上の問題はないことを確認したが、チタンの冷間圧延製品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。“日本家屋には光る材料を使わないのが鉄則”だからである。種々条件でチタンにアルミナプラスト(以下ABと略す)を施したところ、いぶし瓦のような色調の表面ができた。いぶし瓦は降雨時に微妙に色調が変化することが伝統的に珍重されている。

そこでこのABチタン材に水滴を付けてみたところ、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動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。そこで模擬酸性雨(pH=3.4)滴下による雨だれ腐食再現試験をABチタン材に対し行った。本材は試験前後で全くマイクロ表面形態に変化が無く、この程度の酸性雨に対して完璧な耐食性を示すことを実証できた。尚、試験期間は銅において明瞭なマイクロ表面形態変化が起きる82日間とした。

#### 4.3 アルミナプラストチタン材の適用例

上述のように、銅屋根の腐食に直面した伝統的日本建築の屋根材としてABチタン材を開発した。加工性、耐食性、いぶし瓦に似た意匠性を評価されこれまで多くの物件に適用されてきている。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は、現在では東京九段下の昭和館、上野の国立博物館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。なお、このABチタン材は商品化後も腐食起因の問題が1件も発生しておらず、極めて信頼性の高い製品と位置づけられる。

### 5. チタンクラッド鋼によるメガフロート長期防食法<sup>4)</sup>

#### 5.1 メガフロートに関する研究

メガフロートとは大規模な浮体構造物で、その規模は一辺が数kmにも及ぶ。用途として空港、ヘリポート、発電所等の重要な社

会インフラストラクチャーとして利用が検討されている。浮体はその構造特性から水深によるコスト影響が僅かで、環境への影響も小さく、工場での分割製造が可能で工期が短縮できる等の優れた特性を持っており、更に耐震性が良いことも注目すべき特徴である。

この浮体実現に向けて1995年に造船、鉄鋼を中心としたメガフロート技術研究組合が設立され、“数km規模、100年耐用の超大型浮体式海洋構造物(メガフロート)”に関する研究が行われた。フェーズI開発(1995~1997年度)では浮体設計に関する理論的研究と各種要素実験を行いつつ実海域において部分浮体を結合し、300m×60m×2mの大型浮体モデルを完成させる実証実験が行われた。フェーズII開発(1998~2000年度)では、500ha規模の洋上施工技術の確立と上載機能保証技術の確立に関する研究の継続と共に、最終的に1000m×60m×3mの大型浮体モデルの施工実験、航空機による離発着実験が行われた。長期耐用技術の研究はフェーズI開発の中で行われ、100年耐用の防食システムの仕様検討、浮体飛沫部への各種耐食金属の適用性研究、浮体を長期間維持管理するための各種モニタリング技術、水中補修技術等の研究開発が行われた。

#### 5.2 浮体構造物の底面側面の防食システム

メガフロート技術研究組合が提案する浮体構造物の防食システムは、浮体完成後はドック入り等によるメンテナンスが不可能となること、浮体構造物自体が重要な社会インフラストラクチャーとなることなどを考慮して100年耐用の仕様とされた。海上大気部はメンテナンスが容易な塗装、飛沫帯近傍は将来にわたるメンテナンスフリーを志向した耐食金属被覆とした。そして海中部は、コスト、信頼性ともに優れた電気防食を基本としている。

#### 5.3 チタンクラッド鋼板ライニング施工技術の実証

実証実験では、工場で製造した100m×20m規模の9個の部分浮体を実海域の洋上で溶接結合し、300m×60mの大型浮体構造物を実現させた。この浮体構造物の高さは2mである(5000m規模の大規模浮体では5m程度と考えられている)。

このメガフロートでは、側壁部の飛沫帯にTTB(東京湾横断道路橋脚)と同様にチタンクラッド鋼板(厚さ5mm:チタン1mm+鋼4mm)の防食ライニングが検討されている。工場でのライニング溶接技術は既にTTBにて実証済みで、チタンの耐食性には問題がないことからライニングは側壁全体には行わず、洋上接合部の左右2mのみを工場ライニングとした。

洋上でのチタンクラッド鋼板ライニング工事は、サイドチャンバー内のドライ環境でTIG溶接にて実施した。試験は1995年にドック内に浮体を浮かした静水中で、1996年に実海域にて実施した。実海域試験当日の天候条件は風雨、波浪ともに激しかったが、チャンバーは大型浮体に固定されているため動揺は小さく、その構造からも防風はほぼ完全であり、溶接作業への影響は僅かで全く問題はなかった。溶接部は外観検査、浸透探傷検査、リークテストともに良好であった。

#### 5.4 立て向きチタンカバーの自動溶接機の開発

乾ドック内でブロックを溶接接合しユニットを組み立てる時、洋上でユニット本体を溶接接合し浮体を組み立てる時(チャンバー内作業)には、2m(将来的には5m)の立て向き溶接作業となる。この立て向き溶接の工期短縮と、溶接の信頼性確保(洋上では動揺を考慮して)のために自動溶接機の開発を行なった。基礎試験では外観検査、浸透探傷検査、断面観察を行ない良好な結果を得た。1996年度には最大波浪条件(洋上での工事実施が限界とされる有義

波高50cm, 周期6.5s)を想定した人工的な上下動揺条件下で自動溶接の施工試験を実施し、溶接速度を15.5cm/min程度に設定すれば欠陥なく良好に溶接できることを確認した。

### 5.5 洋上での補修工法の開発

大規模浮体は防波堤により囲まれた静穏域に設置されるため大型船の衝突は考えられないが、流木等の浮遊物や、維持管理調査目的の小型船舶、釣り船等の衝突によるチタンクラッド鋼板の損傷の可能性がある。この場合の補修法はチャンバーを取り付けたドライ環境での施工が前提で、損傷の大きさに合わせて三つの方法(肉盛溶接、チタン板の当板溶接、チタンクラッド鋼板の部分取り換え)を開発している。

1996年の実証実験では、中程度の損傷を想定してチタン板の当板溶接による補修試験を実施した。試験は表面に人工損傷部を付けたチタンクラッド鋼板を事前に浮体側壁に取り付けておき、一定期間暴露した後にこれの補修を行った。補修試験で溶接作業は順調に完了した。なお、人工損傷部(鋼露出部)は直径150mmの円形で、円中心が水面レベルになるように取り付けられており、9か月間海水に暴露され、常時、貝及び藻類が付着する状況にあった。実験直前に測定された防食電位は-970mV.vs.SCEであった。ドライチャンバー内での外面観察では錆の発生は認められず、型取りによる腐食深さ測定でも、円形のどの位置においても明確な減肉の痕跡は認められなかった。したがって水面部においても電気防食効果が十分に発揮され、異種金属接触(チタン-鋼)腐食による腐食促進も防止できたものと思われる。

### 5.6 チタン箔シートによる防食施工試験

浮体側面の大気部塗装に代わる長期防食法を検討するためチタン箔シートによる防食施工試験を1997年に実施した。チタン箔シート(0.1mm)には、予め粘着加工したブチルゴム(0.7mm)を貼り付けておき、現地で剥離シートを剥がしローラーで押しつけながらライニングした。一枚のチタン箔シートの大きさは540mm×180mmで、互いに重畳させて施工した。平坦な面への施工は良好に実施できたが、複雑な形状を有する溶接部等においては、チタン箔シートの剛性が高く、追従性が悪く十分に密着させることが困難であった。施工後1.5か月の現地調査ではふくれや剥がれ等の変化は認められていない。本法は更に長期の耐久性を確認する必要があるが、コスト面では従来の重防食塗料と同等であり、大規模面積での施工法を確立することで浮体側面大気部への適用は十分可能であると判断された。

## 6. チタンカバー方式ペトロラタムライニング防食工法<sup>5)</sup>

### 6.1 ペトロラタムライニング工法

橋脚や埠頭などの基礎として使用される鋼管杭の防食方法としては、打設前に塗装や樹脂ライニングを施した被覆鋼管を使用する方法や打設後コンクリート等をライニングする後防食法、犠牲陽極や外部電源を適用した電気防食法、又それらを組合せた様々な防食方法が採用されてきている。これらの内、干満帯から飛沫帯における後防食の方法として、従来工法の中で比較的優れている工法にペトロラタムライニング工法(以下本工法)がある。

本工法は鋼管杭を素地調整し、ペトロラタムペーストを塗布、その上にペトロラタムテープ(ペトロラタムを不織布に含浸したもの)を巻き付ける。ペトロラタムは粘性のある物質であり、機械的強度は期待できない。海洋環境では、波浪の衝撃や流木などの浮遊物の

衝突などによりペトロラタムテープが破損するため、ペトロラタムテープ層の損傷を防ぐため保護カバーが必要となる。この保護カバー材料として従来法では主にFRP(ガラス繊維強化プラスチック)を使用している。

FRPは紫外線劣化を起こすことや浮遊物の衝撃で割れる等の問題があり、その防食寿命は20年位と言われている。そこでFRPの代わりにチタンを適用することでこの工法の長寿命化を図ると共に、工事コスト面で従来法並となる工法の開発を行ってきた。約17年前の1985年に波崎、名古屋、阿賀沖で試験施工して以来これらの鋼管杭の状況観察を継続的に行なうと共に、低コスト化のために工法改善と高強度オプション仕様等の開発を行った。

### 6.2 チタンカバー方式ペトロラタムライニング防食工法

本工法は従来法のペトロラタムライニング工法におけるFRPカバーの部分をチタンカバーに置き換えた工法で、後工程のカバー取り付け工程のみが異なる。チタンカバー板と鋼管との間のペトロラタムが絶縁体で、固定金具との間は防食パテで絶縁しているため、チタンカバー板は鋼管とは電氣的に独立した状態にあり、異種金属接触腐食や電気防食への影響を懸念する必要はない。

### 6.3 チタンカバー取り付け工法の種類

- (1)フランジ方式：FRPカバーと同様にフランジを成型し、ボルトナットで固定する方式である。フランジの成型費用が高いこと、作業に時間が掛かることでコスト的には割高である。
- (2)鞘管工法：嵌合による固定方法である。鞘管とカバー板のはげ折りで構成された鞘管方式が最も取り付けやすく、加工費も安価である。これを鞘管工法と呼ぶ。
- (3)水中溶接工法：水中での抵抗溶接法を採用し強度面で信頼性が高い固定方式である。現在、数箇所での試験を行なった結果、ほぼ実用化の目処が付いたところである。

### 6.4 各チタンカバー取り付け工法の概要

- (1)フランジ方式では予め両端に曲げ加工とボルト穴開け加工を施したチタンカバー板を準備する。フランジはチタン厚板またはフラットバーやアングルをチタンカバー板に溶接しておくか、カバー板を曲げただけにしておき、FRPのフラットバーやアングルで補強する。チタン板の大きさは鋼管杭の直径と防食部の高さによって決まるが、高さ方向に分割するので、幅は1000~1200mmの範囲で、重ねを100mm取って均等割りにする。板厚は作業性と材料入手性から0.7~0.5mmとする。
- (2)鞘管工法では予め両端にはげ折り加工を施したチタンカバー板とCチャンネルのように曲げ加工したチタン鞘管を準備する。板厚はカバー板0.6mm、鞘管1.5mmを使用することが多い。作業はペトロラタムテープを巻き付けた後、チタンカバー板を巻き付け、チタンカバー板の両端のはげ折り部に鞘管を上から又は下から差し込んで固定する。
- (3)溶接工法では切り板状のチタンカバー板を準備する。板厚は強度を要求される場所で採用されることになるので、当初からカバー板0.6mmを使用している。作業は(2)と同じくチタンカバー板を巻き付け、チタンカバー板の重なり部をスポット溶接機で溶接する。尚、溶接機はトランスからトーチまでの距離に制限があり課題を残している。

### 6.5 チタンカバー方式ペトロラタムライニング工法の防食性能

#### 6.5.1 名古屋製鐵所鋼管杭防食体の解体調査結果

1985年に名古屋製鐵所原料岸壁でフランジ方式で施工した防食

体を1995年に解体調査した。その結果は以下の通りである。

1)チタンカバーの一般部、フランジ部、溶接部とも損傷、異状は無かった。ふじつぼやほや等の付着物は手指で除去可能であった。ふじつぼの接着蛋白と思われる白い石灰質系の付着物もスクレーパーで除去可能で、軟らかい紙で拭くとチタンの金属光沢が現出した。2)ペトロラタムを塗布した緩衝層の発泡ウレタンシートは弾力性が若干低下したが、ほぼ健全な状況であった。ペトロラタムペーストの固化、変色などの変質及び流失は無かった。3)チタンシートの断面ミクロ組織観察では腐食等の異状は全く無かった。4)鋼管表面はタンニン酸鉄が生成したと見られる黒色を呈していたが、腐食が進行している時に見られる赤錆は全く生成が無かった。肉厚測定で腐食の進行は認められなかった。

#### 6.5.2 波崎防食体の外観調査結果

1985年に運輸省波崎海洋研究施設でフランジ方式で施工していた防食体を1999年に外観調査した。14年を経過していたが腐食も損傷も全くなく非常に健全な状態であった。

以上、施工後10年間の解体調査結果で鋼管の腐食が起こっていないこと、ペトロラタムに劣化が見られないこと、施工14年後の外観に腐食や損傷が全くないことから、本工法は30年以上の耐久性が十分であると推察された。

#### 6.6 工法選択の考え方

チタンカバー方式ペトロラタムライニング工法として3方式を開発した。施工現場の波浪条件が比較的緩やかな場合は一番安価な鞘管工法を選択する。鞘管工法には難しい波浪条件の場所では、施工現場に溶接機を持ち込める時は溶接工法を適用する。以上に当てはまらない場合、或は海外などで波浪条件がよく分からない場合はフランジ工法を適用する。

本工法はすでに20件の施工実績があるが、2001年に北海道開発局苫小牧港西工区北埠頭岸壁で本格採用された。

## 7. 結 言

チタンの耐食性とその特徴を生かした最近の製品開発及び用途開発について述べた。いずれも紙数の都合でダイジェスト版とならざるを得ず、そのために多くの図表の掲載を断念せざるを得なかった。本報を終わるに当たり、チタン建材及びチタンクラッド鋼の最新の適用例を紹介しておきたい(写真1~5)。第3章で紹介したアルミナプラスチチタン材が京都金閣寺茶室の屋根に採用された。現在工事中であり、写真を掲載できないのが残念である。

なお、本報を読まれて興味を持たれ、更に詳しい情報を入手されたい読者は是非とも原論文を参考にして戴くようお願いしたい。

## 8. 謝 辞

全面的に引用を御許可頂いたASM Internationalと概要を紹介した4論文の原著者に深く感謝する。

#### 参考文献

- 1) Craig, Bruce :Technical Note 2, Corrosion, Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. ASM International, p.1065
- 2) 滝千博, 坂爪孝郎, 高橋一浩, 進藤卓嗣, 金子道郎:新日鉄技報.(375), 73-77 (2001)
- 3) 紀平寛, 正木基身, 清水寛史, 田籠直子:新日鉄技報.(375), 89-93(2001)
- 4) 松岡和巳, 木下和宏, 鳥井正志:新日鉄技報.(375), 78-82(2001)
- 5) 木下和宏, 斉藤明宏, 土居一幸:新日鉄技報.(375), 83-88(2001)

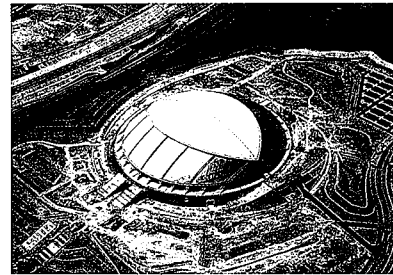


写真1 大分スタジアム(チタン建材)

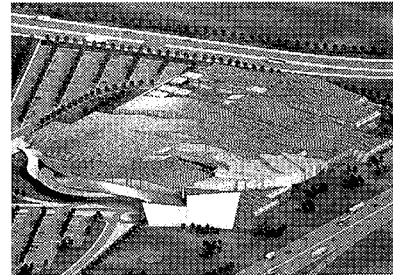


写真2 Malaga Convention Centre完成予想図(スペイン/チタン建材)

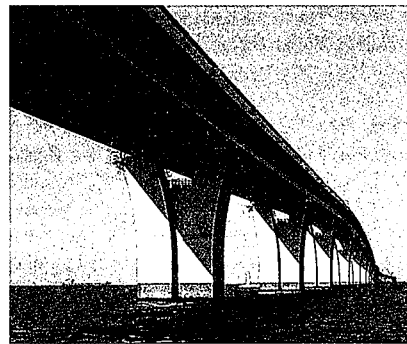


写真3 東京湾横断道路(TTB)橋脚(チタンクラッド鋼)

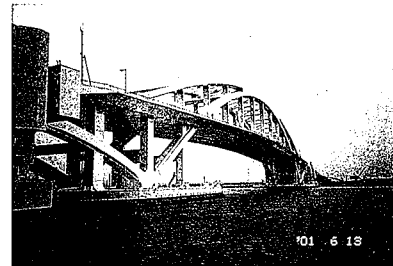


写真4 夢舞大橋ポンツーン(大阪市/チタンクラッド鋼)

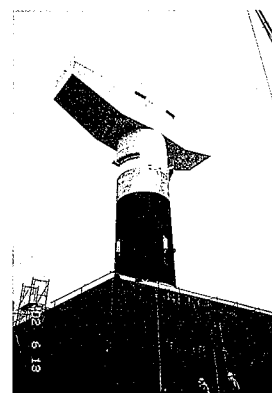


写真5 神戸空港連絡橋橋脚(チタンクラッド鋼)