

## 耐変色性に優れた建材用チタン板の開発とその適用例

## Development and Its Application of Titanium Sheet with Excellent Discoloration Resistance for Architectural Material

高橋 一 浩*	金子 道 郎	林 照 彦	爲 成 純 一
Kazuhiro TAKAHASHI	Michio KANEKO	Teruhiko HAYASHI	Junichi TAMENARI
徳野 清 則	木村 欽 一	武藤 泉	
Kiyonori TOKUNO	Kinichi KIMURA	Izumi MUTO	

## 抄 録

工業用純チタン板は、その優れた耐食性から建築物の屋根や壁に適用されて 20 年を超える。チタン板に孔食やすきま腐食等の腐食が発生した例は報告されていないが、大気環境中に長期間曝露された表面が変色した事例がある。この変色は、酸化チタンの皮膜が成長することによって生じる干渉色である。大気環境中の変色現象について、環境因子と材料因子を鋭意研究した結果を紹介した。pH4.5 以下の酸性雨環境が変色を引き起こす要因であり、これを簡便に評価する変色促進試験を開発した。この変色促進試験を用いて、真空焼鈍仕上げ材では TiC が、硝ふっ酸酸洗仕上げ材では F が、チタン表面に多く存在する場合に変色が促されることを明らかにした。その成果をもとに耐変色性に優れた建材用チタン板を開発した。

## Abstract

Commercially pure titanium sheets have been applied for roofs and walls for more than 20 years due to its high corrosion resistance. There has been no localized corrosion problems reported so far, however, discoloration has occurred in some cases. Discoloration of titanium is caused by growth of titanium oxide films on the surface causing interferential colors depending on thickness of the films. We investigated environmental and metallurgical factors on discoloration of titanium in atmospheric environments. Concerning environmental factors, acid rains of pH below 4.5 were found to cause discoloration of titanium. On the basis of experimental results above, we have developed an acceleration test for discoloration, immersion test in artificial acid rain. For metallurgical factor, it was revealed that both of TiC on the surface annealed in vacuum after cold rolled and fluorine on the surface pickled in nitric-hydrofluoric acid solutions largely enhance discoloration of titanium. Based on the mechanism of discoloration of titanium, we have developed titanium sheets with reducing TiC precipitation and fluorine in oxidation film, which have shown highly resistance to discoloration.

## 1. 緒 言

チタンはその優れた耐食性から、化学、電力、造水等のプラントや熱交換器、土木および建築物などへその適用分野を広げてきた。その耐食性に加えて、軽くて熱膨張が小さい特性が屋根、壁等の外装用素材に適している。腐食環境が厳しい海浜地区の建築物で工業用純チタン板（以降、チタン板）が用いられたのをはじめに、めっきやコーティングとは異なる金属チタン独特の色調や質感といった意匠性が評価されて、これまでに多くの建築物に適用されてき

た<sup>1-3)</sup>ほか。

今までに、屋根や壁等の外装に使用されたチタン板に孔食やすきま腐食等の腐食が発生した例は報告されていないが、大気環境中に長期間曝露されたチタン板の表面が暗い金色に変わった事例があり、後述する色差の程度で 10 を超えている。実際に変色した部位は、チタン表面の酸化チタン層の厚みがごく僅かではあるが増加（数十 nm 以上）しており、その結果生じる干渉色であることが分かった。つまり、チタンの酸化皮膜が成長することによる干渉色である<sup>4)10)</sup>。

\* 鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒 293-8511

このような変色は、屋根、壁材としてチタンの防食機能を損なうものではないが、建築物外装の意匠性を損なう場合があることから、著者らは、大気環境中における純チタン板の変色機構（環境因子、材料因子）を明らかにするとともに、その環境因子から簡便な変色促進試験を考案し、その成果をもとに耐変色性に優れた建材用チタン板を開発した。その結果を以下に概説するとともに適用事例を紹介する。

## 2. 変色促進因子の解明とその機構

現地調査の結果、変色状況は、建築物の立地場所によって異なるとともに、同じ建築物の隣り合ったチタン板の間でも明らかな差異があることから、環境因子（地域差）と材料因子の双方が考えられる。以下に、両因子の解明と変色が生じる機構について説明する。

### 2.1 環境因子の解明と変色促進試験の開発

環境因子として、酸性雨、飛来海塩粒子、紫外線の影響が考えられ、各々、pHを調整した水溶液への浸漬試験、人工海水をスプレーし湿潤、乾燥を繰り返す腐食サイクル試験（CCT）、人工海水を塗布した後に紫外線照射試験を行った。各々試験前後のチタン板表面の色調変化を $L^*a^*b^*$ 表色系における色差( $\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$ )によって評価した。色差が大きいほど変色したことを示し、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ は、各々、初期と試験後の $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ の値差である。

なお、詳細な各試験条件は以下の通りである。浸漬試験は、硫酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを3～7に調整した試験液に、チタン板を60℃で14日間浸漬した。CCTは、人工海水スプレーを55℃で4h、乾燥を60℃で2h、湿度100%を55℃で2hを、1サイクルとして、60サイクル実施した（この条件は、SUS304の曝露試験の、海浜地区に6、7年に相当）。紫外線照射試験は、純チタン板の表面に人工海水を0.4ml滴下した後、湿度100%、温度60℃に保持した状態で、主波長が365nmの紫外線を強度0.2mW/cm<sup>2</sup>で7日間照射した。

図1に、チタン板の浸漬前後の色差に及ぼす浸漬試験溶液のpHの影響を示す。試験溶液のpHが約4.5以下の酸性になると色差が急激に大きくなり、大気環境中と同様の変色が生じることがわかる。また、pH3.7とpH5.6の人工酸性雨に30℃で約70日間浸漬した場合にも、pH3.7では浸漬日数に伴い色差が増加し20を超えるレベルに達したが、pH5.6では色差は3未満と極めて小さく、同様の結果が得られた。変色が生じた表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)およびオージェ電子分光分析装置(AES)で観察した結果、実際に大気環境中で生じた変色表面同様に、いずれも酸化チタンが付着、堆積したような形態を成し酸化皮膜が成長していた<sup>11,12)</sup>。

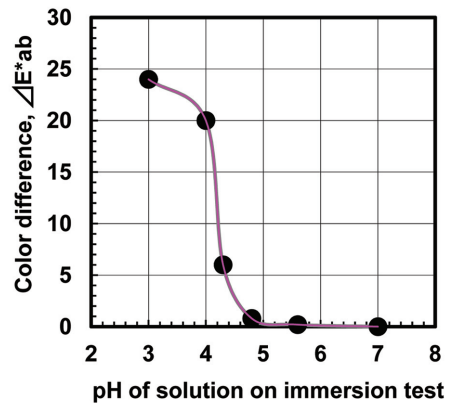


図1 チタン板の変色に及ぼす試験溶液 pH の影響  
(試験条件：60℃、14日間)

Effect of pH in solutions on discoloration of titanium sheets in immersion test at 60℃ for 14 days

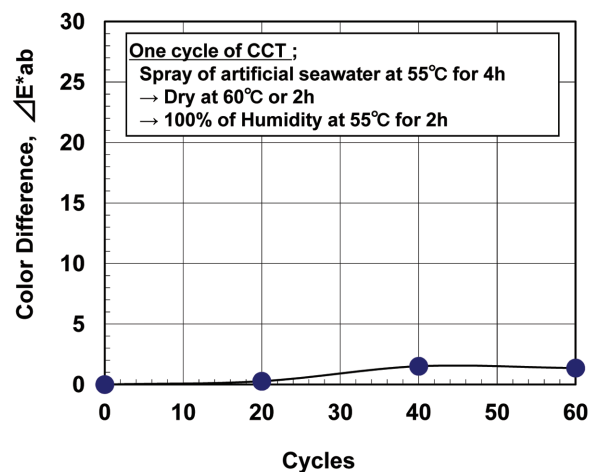


図2 腐食サイクル試験の結果  
(チタン板の変色に及ぼす飛来海塩粒子の影響)

Result of the cycle corrosion test evaluating the effects of air bone salts on discoloration of titanium sheets annealed in vacuum

一方、図2と図3に各々示すように、CCT（人工海水の湿乾サイクル）と紫外線照射では、チタン板の色差は2未満と目視では明確な変色が確認できないレベルにあり、チタン板の変色は促進されないことがわかる<sup>11,12)</sup>。なお、浸漬のみで変色が促進された60℃のpH3の硫酸水溶液に浸漬した状態（図1参照）で、紫外線を照射した場合（波長365nm、強度0.13mW/cm<sup>2</sup>）でも、その色差は増幅されることはなかった<sup>13)</sup>。

以上の結果より、チタン板の変色は、酸性雨あるいは酸性霧によって発生するとともに促進されると推定される。大気環境中で酸性雨等によってチタンが極微量溶解し、溶出したTiイオンが加水分解されて多孔質なTiO<sub>2</sub>（あるいはTiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>O）として析出し酸化皮膜が成長した結果、干渉作用によって変色する機構だと考えられる。

一般的な酸性雨の定義は、大気中のCO<sub>2</sub>が溶解した雨水が示すpH5.6より低い雨を示すが、日本の環境省が発表

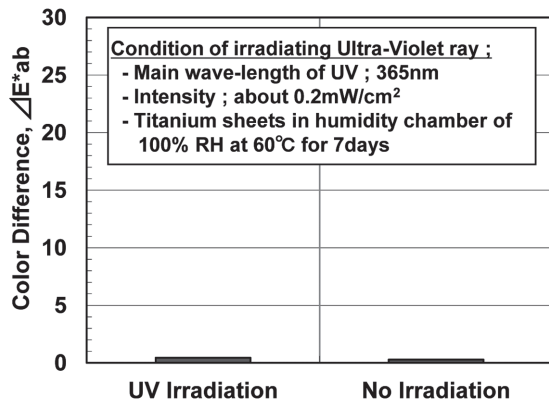


図3 チタン板の変色に及ぼす紫外線照射の影響  
(湿度 100%, 60°C, 7日間)

Effect of UV irradiation on discoloration of titanium sheets annealed in vacuum

している降水の年平均 pH は、1998～2000 年度で 4.72～4.90<sup>14)</sup>、2003～2007 年度で 4.51～4.95<sup>15)</sup> であり、pH が 4.5 以下の酸性雨は日本全国で起こり得ると考えられる。したがって、海浜地区、内陸部に関わらずチタンが変色する事例は、酸性雨を環境因子とすれば説明できる。

さらに、上記知見に基づき、簡便な変色促進試験として、硫酸によって pH3 あるいは 4 に調整した 60°C の希硫酸溶液中に浸漬し、その前後の色差を評価する方法を考案した<sup>11)</sup>。

## 2.2 材料因子の解明と変色発生機構

一般的なチタン板の製造方法は 2 種類に大別することができ、冷間圧延後に、アルカリ等で洗浄した後に真空中あるいは Ar 等の不活性ガス雰囲気中で焼鈍する真空焼鈍仕上げと、大気中で焼鈍した後に硝酸とふっ酸の混合水溶液(硝酸ふっ酸)で板表面を溶かす硝酸ふっ酸酸洗仕上げとがある。これら表面仕上げが異なるチタン板(工業用純チタン 1 種)について、前述の変色促進試験によって変色に及ぼす材料因子の影響を検討した。

### 2.2.1 真空焼鈍仕上げ材

真空焼鈍仕上げ材は、冷間圧延時の潤滑油(C含有)が表面に付着しているため真空焼鈍の入熱によって表面には TiC が形成されることが知られている<sup>16)</sup>。図4に、変色促進試験の色差に及ぼす真空焼鈍仕上げ材表面の TiC の影響を示す<sup>11-13)</sup>。図4より、チタン表面に TiC が多く形成されている場合に著しく変色が促進されることがわかる。

TiC が変色に関与する機構は、硫酸水溶液中のアノード分極の結果、TiC は金属 Ti の 10 倍以上も溶解することから<sup>11)</sup>、TiC が早期に溶出して Ti イオンとなり加水分解された酸化チタンが板表面に析出し酸化皮膜が成長するために生じる干渉色と考えられる。また本変色促進試験にて変色した表面は、大気曝露にて変色した表面同様に TiO<sub>2</sub> の析

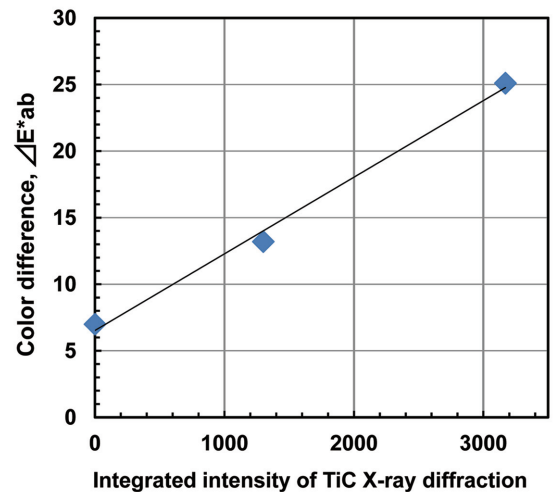


図4 チタン板の変色に及ぼすチタン表面の TiC の影響  
(試験片：真空焼鈍仕上げ材、変色促進試験：pH3 の硫酸 60°C, 7日間)

Effect of TiC on discoloration of titanium sheet annealed in vacuum (accelerated discoloration test: pH3, 60°C, 7days)

出付着物によって覆われていた<sup>11)</sup>。したがって、この TiC を低減することが真空焼鈍仕上げでは重要となる。

### 2.2.2 硝酸ふっ酸酸洗仕上げ材

酸洗仕上げ材は、焼鈍後の酸洗でチタン板の表面が溶かされるため、TiC が表面に形成されていたとしても除去されることになる。ふっ酸はチタンを効率的に溶かすことができることから、チタンを酸洗する際には必ずと言っていいほど酸液中に含まれており、工業的には硝酸ふっ酸が最も汎用である。

図5に硝酸ふっ酸酸洗したチタン板の変色促進試験後の色差と硝酸ふっ酸中の硝酸濃度の関係を、図6に硝酸ふっ酸洗まま表面(変色促進試験前)の X 線光電子分光分析(XPS)の結果を示す<sup>12, 17, 18)</sup>。なお、図6の(a)は色差が 5 程度と小さかった低硝酸濃度で酸洗した試料、(b)は色差が 15 を超えて大きかった高硝酸濃度で酸洗した試料であり、いずれも最表面(変色促進試験前)とアルゴン・スパッタリングした後の表面にて XPS を実施した。

図5より、硝酸濃度が高いほど変色促進試験の色差が顕著に増大している。色差が小さかった試料(図6(a))に対して、顕著に変色した試料(図6(b))でふっ素(以降 F)が明らかに多く検出される。また、変色促進試験の硫酸水溶液中にふっ化物イオンを約 2ppm 添加すると変色が促進されることから<sup>17)</sup>、ふっ化物イオンが変色に起因していると言える。

硝酸濃度が高い場合、硝酸は酸化性の酸であることから溶出した Ti イオンは T<sup>2+</sup>、T<sup>3+</sup>、TiO<sup>2+</sup> へと酸化進行し最終的には HTiF<sub>6</sub> (Ti+4 価) のような F を多く含む可溶性生成物<sup>19)</sup>として酸化皮膜中に取り込まれた結果と推定される。

Fが変色に関与する機構は、ふっ化物イオンがチタンと可溶性錯体を形成しやすいことから<sup>20)</sup>、酸性雨のような酸性溶液中でチタンの溶解速度を増加させるためと考えられ

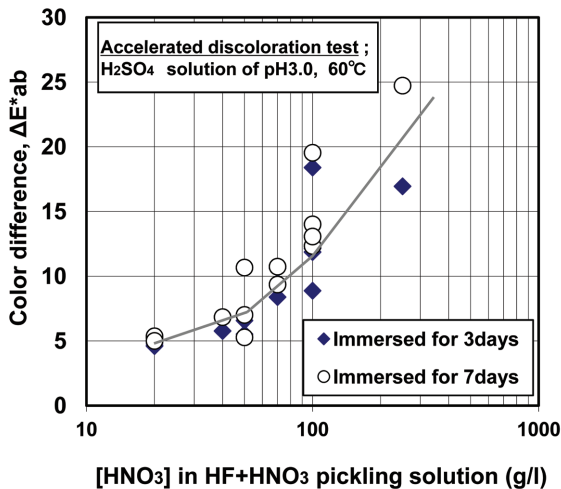


図5 硝ふっ酸酸洗したチタン板の変色に及ぼす酸洗液中の硝酸濃度の影響（変色促進試験：pH3, 60°C, 3日間と7日間）

Effect of nitric acid concentration in pickling solutions on discoloration of pickled in several nitric-titanium sheets nitric hydrofluoric acid solutions (accelerated discoloration test: pH3, 60°C, 3 and 7 days)

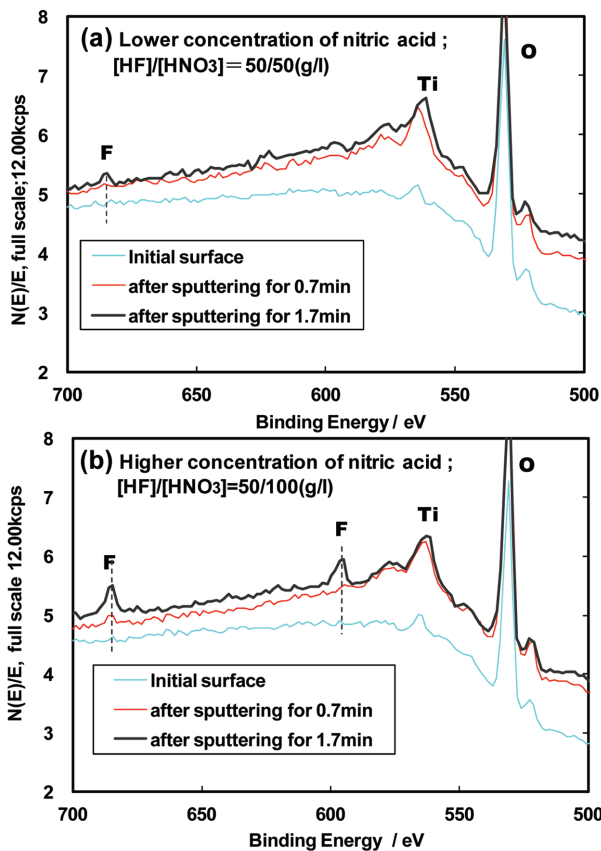


図6 硝ふっ酸酸洗まま表面のXPSプロファイル  
(a) 低い硝酸濃度 50g/l, (b) 高い硝酸濃度 100g/l  
Binding XPS profiles on surfaces of as-pickled titanium sheets in nitric-hydrofluoric acid solutions containing (a) 50g/l and (b) 100g/l of nitric acid

る。溶出したTiイオンは前述のように加水分解されて酸化チタンとなり板表面に析出し酸化皮膜を成長させる。したがって、酸化膜中に取り込まれるF (Fを多く含む生成物)を低減することが硝ふっ酸酸洗仕上げでは重要となる。

### 3. 開発したチタン板の耐変色性とその適用例

上述の結果をもとに、変色を促す材料因子である表面のTiCを低減した真空焼鈍仕上げ板と酸化皮膜中のFを低減した硝ふっ酸酸洗仕上げ材を開発し、実用化した。

図7に、これらのコイル製品の変色促進試験の結果を示す<sup>18, 21)</sup>。なお、図7の右側には、変色促進試験後の試験片の外観写真を示す。開発材である(c)(d)は、格段に安定した耐変色性を示すことが分かる。実際に沖縄県で長期曝露した結果も4年で色差1未満と、変色促進試験同様に良い耐変色性を示している<sup>22, 23)</sup>。

また、チタン建材では金属色以外に、特徴的な表面仕上げとして、陽極酸化処理によって酸化皮膜厚みを調整して様々な干渉色を得る発色仕上げが挙げられる。前記開発材を用いて陽極酸化処理した発色表面は、変色促進試験および沖縄県での曝露試験ともに安定した耐変色性が得られている<sup>22, 23)</sup>。

図8に、チタン板が屋根、壁に適用された建築物の例として、(a) 中国国家大劇院 (中国北京), (b) 杭州大劇院 (中国杭州), (c) 浅草寺 (チタン製瓦), (d) 九州国立博物館の外観写真を示す。なお、いずれも工業用純チタンが用いられている。(a) 中国国家大劇院と(b) 杭州大劇院は、ダルロールを用いてスキンパス圧延を施した金属色のロールダル仕上げが適用されており、他に、九州石油ドーム、台北アリーナなどが同じ表面仕上げである。(c) 浅草寺では、本堂と宝蔵門に日本瓦の質感に似せたプラスト仕上げのチタン製瓦が用いられており、軽量化による耐震性向上が図られている。同様のプラスト仕上げが、金閣寺の茶室、奈良国立博物館 (第2新館)、東京国立博物館 (平成館)にも用いられている。(d) 九州国立博物館にブルーの発色仕上げが適用されているほかに、スペインのマルケス・デ・リスカル社ワイナリーホテルのロゼカラーなどがあり、鮮やかな色彩が特徴的である。このように、建材用チタン板には様々な表面仕上げがあり、日本国内はもとより海外でも多くの適用実績がある<sup>21, 24)</sup>。

### 4. 結 言

大気環境中のチタンの変色現象について、環境因子と材料因子およびその機構の解明、簡便な変色促進試験の開発、耐変色性に優れた建材用チタン板の開発に取り組んできた。その結果を以下にまとめる。

飛来海塩粒子、紫外線では明確な変色は確認できず、pH4.5以下の酸性雨環境が変色を引き起こす。上記環境因子と変色表面の解析結果から、大気環境中で起きる変色は、

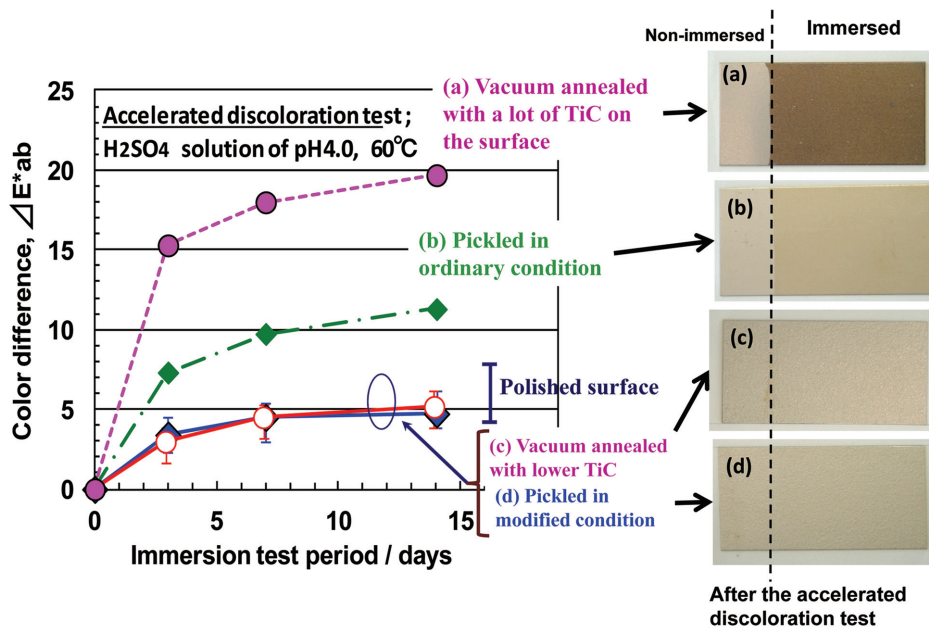


図7 真空焼鈍仕上げ材と硝ふっ酸酸洗仕上げ材の変色促進試験時の色差変化。(a)(b)(c)(d)は変色促進試験後の外観写真(変色促進試験条件: pH4, 60°Cの硫酸水溶液に浸漬)  
Changes of color difference of immersion test on titanium sheets pickled or vacuum annealed (accelerated discoloration test: pH4, 60°C)

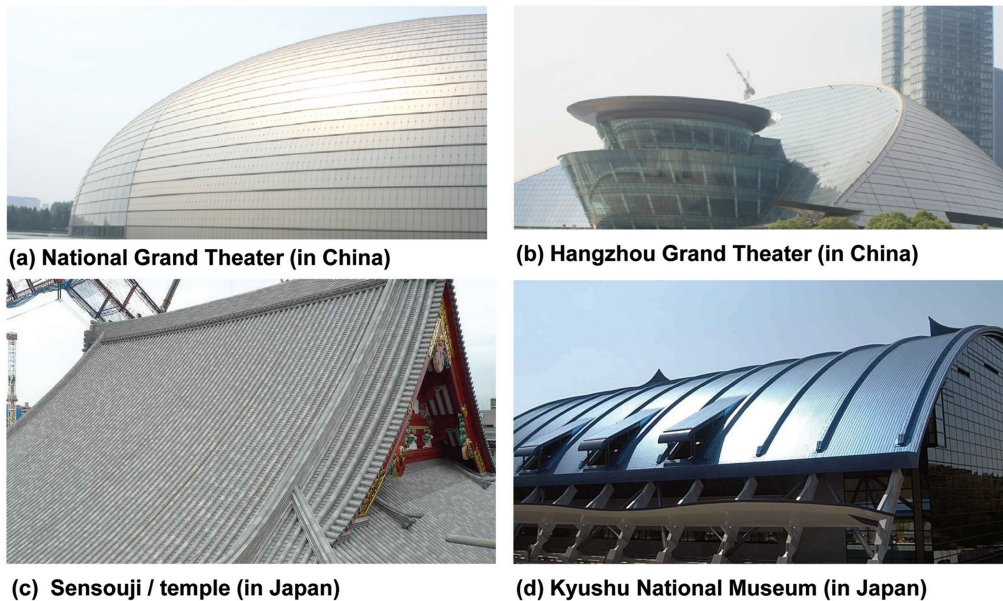


図8 建材用チタン板が適用された建築物の例  
Application examples of titanium sheets for architectural material

酸性雨等によってチタンが極微量溶解したTiイオンが酸化チタンとなって析出することで酸化皮膜が成長した結果生じる干渉色だと考えられる。

また酸性雨が環境因子であることから、pHを3あるいは4に調整した硫酸水溶液中に数日間浸漬した後の色差を評価する簡易な変色促進試験を開発した。

この変色促進試験にて、真空焼鈍仕上げ材ではTiCが、硝ふっ酸酸洗仕上げ材ではFが、チタン表面に多く存在する場合に変色が促される。この知見に基づき、表面のTiCとFを低減した耐変色性に優れた建材用チタン板を実用化

した。

日本はもとより欧米や中国などの海外でも、様々な表面仕上げのチタン板が建築物に適用されて多くの使用実績がある。優れた耐食性と本研究の成果である耐変色性、さらには意匠性に富む表面仕上げから、本建材用チタン板は長寿命且つ軽量な材料として今後も成長が期待できる。

参考文献

- 1) 屋敷貴司, 山本喜孝: 金属. 67, 151 (1997)
- 2) 石井満男, 木下和宏, 木村欽一: チタン. 48, 106 (2000)

- 3) 木村欽一：表面技術. 51, 803 (2000)
- 4) 高澤幸樹, 赤尾昇, 原信義, 杉本克久：CAMP-ISIJ. 14, 1260 (2001)
- 5) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 木村欽一：CAMP-ISIJ. 14, 1336 (2001)
- 6) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 木村欽一：CAMP-ISIJ. 14, 1337 (2001)
- 7) 高橋一浩, 金子道郎, 林照彦, 武藤泉, 爲成純一, 徳野清則：CAMP-ISIJ. 14, 1338 (2001)
- 8) 高橋一浩, 金子道郎, 林照彦, 武藤泉, 爲成純一, 徳野清則：CAMP-ISIJ. 14, 1339 (2001)
- 9) Yashiki, T., Miyamoto, Y., Yamamoto, Y., Okamoto, Y., Yoshikawa, E., Yanagisawa, K.: Ti-2003 Science and Technology. Hamburg, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004, p. 3103
- 10) Pelayo, P., Cano, P., Vaquero, M.: Ti-2003 Science and Technology. Hamburg, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004, p. 3111
- 11) 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, 833 (2003)
- 12) 高橋一浩：軽金属, 55 (12), 637 (2005)
- 13) Kaneko, M., Takahashi, K., Hayashi, T., Tokuno, K., Moto, I., Tamenari, J.: 15th International Corrosion Congress. Paper No.26, Granada, Spain, 2002
- 14) 酸性雨対策検討会編：第4次酸性雨対策調査取りまとめ. 東京, 環境省, 2002
- 15) 酸性雨対策検討会編：酸性雨長期モニタリング報告書. 東京, 環境省, 2009
- 16) 光吉裕広, 滝千博, 新良貴健, 作山秀夫：CAMP-ISIJ. 2, 1320 (1989)
- 17) Takahashi, K., Kaneko, M., Hayashi, T., Tamenari, J., Shimizu, H.: Ti-2003 Science and Technology. Hamburg, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004, p. 3117
- 18) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 徳野清則, 武藤泉, あたりあ. 43 (2), 61 (2004)
- 19) Ciavatta, L., Pirozzi, A.: Polyhedron. 2 (8), 769 (1983)
- 20) 佐藤教男：金属のアノード溶解シンポジウム. 日本金属学会 第II分科会. 1979, p. 19
- 21) 高橋一浩：チタン. 61 (2), 120 (2013)
- 22) Kaneko, M., Takahashi, K., Hayashi, T., Tokuno, K., Tamenari, J.: Xi'an International Titanium Conference. China, 2005-10
- 23) Kaneko, M., Takahashi, K., Hayashi, T., Tokuno, K., Tamenari, J.: Materials Performance. February, 2006, p. 38
- 24) 高橋一浩：チタン. 50 (4), 303 (2012)



高橋一浩 Kazuhiro TAKAHASHI  
鉄鋼研究所 チタン・特殊ステンレス研究部  
主幹研究員  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



徳野清則 Kiyonori TOKUNO  
チタン・特殊ステンレス事業部 チタン技術部  
主幹



金子道郎 Michio KANEKO  
鉄鋼研究所 厚板・形鋼研究部  
上席主幹研究員 博士(工学)



木村欽一 Kinichi KIMURA  
チタン・特殊ステンレス事業部 チタン技術部  
チタン技術・管理室長



林照彦 Teruhiko HAYASHI  
チタン・特殊ステンレス事業部 光製造部  
主幹



武藤泉 Izumi MUTO  
現 東北大学大学院工学研究科 准教授  
博士(工学)



爲成純一 Junichi TAMENARI  
チタン・特殊ステンレス事業部 光製造部  
チタン技術室長