

チタン建材の商品開発と適用実績・展望

Development, Its Application and Overview of Titanium Products for Architecture

山口博幸* 金子道郎 松本実菜美
Hiroyuki YAMAGUCHI Michio KANEKO Minami MATSUMOTO

抄 録

1946年に工業生産を開始したチタンは、意匠性と高耐久性を兼ね備えた建築材料として、海浜地区等の厳しい腐食環境を始めとして恒久建築物（博物館、美術館、神社仏閣等）へ採用されてきた。建築材料としてのチタン普及に際して、日本製鉄(株)は酸性雨によるチタンの変色メカニズムを解明し対策材を開発するとともに、加飾メーカーとも連携することで多様な意匠メニューの開発にも注力してきた。日本製鉄におけるチタン建材の商品開発と適用実績・展望について紹介した。

Abstract

Titanium industrial production began in around 1946. It has been adopted as the construction materials which had the high durability and design characteristics from the severe corrosion environment of beach districts in permanency to a building (museum, art museum, Shinto shrine Buddhist temple). Nippon Steel Corporation elucidated discoloration mechanism of titanium caused by the acid rain and developed measures materials and made efforts in the development of various design menus by cooperating with the decoration maker. As a result, titanium has been spread for construction materials, we introduced product development and the application results, the prospects of titanium building materials in the iron manufacture in Japan.

1. 緒 言

チタンには、“軽量”“高強度”“高耐食性”等の優れた特長がある。チタンの比重は鉄の約60%と軽量であり、高比強度（引張強度／密度）と高耐食性を活かして、航空機、化学・電力、海水淡水化プラント分野等で“緑の下を支える”素材として活用されてきた。建築分野での適用は1970年代から開始し、意匠性と高耐久性を兼ね備えた建築材料として、海浜地区等の厳しい腐食環境を始めとして恒久建築物（博物館、美術館、神社仏閣等）へと普及¹⁻³⁾はかしてきた。これまでに、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、大気環境中に一定期間暴露されたチタン表面が茶色に変色する事例が報告されている。変色は、チタン表面の酸化チタン層の厚みのごく僅かに増大した結果（数10nm以上）、干渉作用によって生じるものであることが分かった⁴⁾¹⁰⁾。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、日本製鉄(株)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、その成果をもとに耐変色性の優れた建材用チタンの開発に成功し、国内外に多くの実績を積み上げている。また、この過程で建築家からの強い意匠要望に応える形で、加飾メーカーと共に意匠開発にも注力し、意匠性に富むチタン製品を開発してきた。本報では、これらの商品開発の内容を概説するとともに適用実績、今後の展望を紹介する。

2. 耐変色性の優れたチタン建材の開発

2.1 変色促進因子の解明とその機構

建築分野での適用開始後、1990年代に入り、それまでに建設された一部のチタン屋根が銀色から茶色に変色する現象が確認され、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、同一の建築物で施工されたチタン板の中でも変色の状況に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た。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。

* チタン事業部 チタン技術部 チタン商品技術室 自動車・建材課長 東京都千代田区丸の内2-6-1 〒100-8071

環境因子としては、酸性雨、飛来海塩粒子、紫外線の影響が考えられ、各因子の影響を評価する目的で、① pH を調整した水溶液への浸漬試験、②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)、③人工海水を塗布した後に紫外線照射試験を行い、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によって評価した。

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

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増大した。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^{11,12)}。

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分かる^{11,12)}。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 365 nm, 強度 0.13 mW/cm²) でも、その色差は増幅されることはなかった¹³⁾。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および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 TiO₂ (あるいは TiO₂·nH₂O) 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 CO₂ が溶解した雨

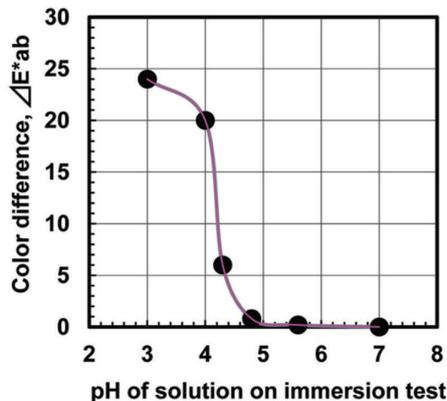


図 1 チタン板の変色に及ぼす試験溶液 pH の影響 (試験条件: 60℃, 14 日間)
Effect of pH in solutions on discoloration of titanium sheets in immersion test at 60℃ for 14 days

水が示す pH5.6 より低い雨を示すが、日本の環境省が発表している国内各地の降水の年平均 pH は、2013～2017 年度で 4.58～5.16 あり¹⁴⁾、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。

次に、材料因子の解明と変色発生機構を検討した。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。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加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¹⁵⁾。図 4 に、変色促進試験の色差に及ぼす真空焼鈍仕上

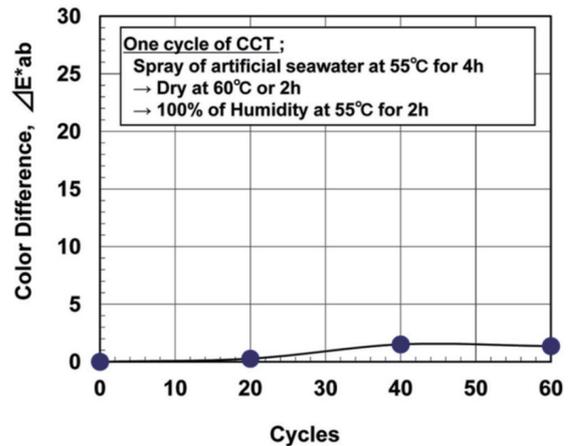


図 2 腐食サイクル試験の結果 (チタン板の変色に及ぼす飛来海塩粒子の影響)

Result of the cycle corrosion test evaluating the effects of air bone salts on discoloration of titanium sheets annealed in vacuum sheets in immersion test at 60℃ for 14 days

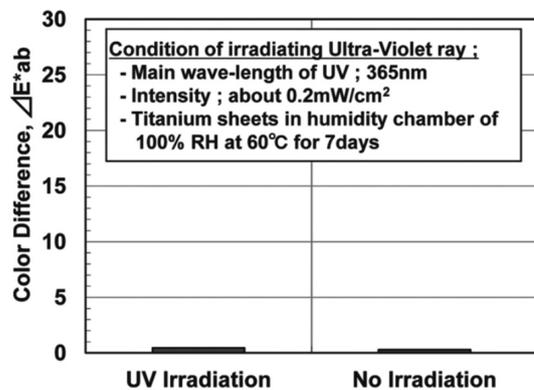


図 3 チタン板の変色に及ぼす紫外線照射の影響 (湿度 100%, 60℃, 7 日間)
Effect of UV irradiation on discoloration of titanium sheets annealed in vacuum

げ材表面のTiCの影響を示す¹¹⁻¹³。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分かる。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¹¹、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TiO₂の析出付着物によって覆われていた¹¹。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。

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概ね酸液中に含まれており、工業的には硝ふっ酸が最も汎用である。

図5に硝ふっ酸酸洗したチタン板の変色促進試験後の色差と硝ふっ酸中の硝酸濃度の関係を、図6に硝ふっ酸酸洗まま表面(変色促進試験前)のX線光電子分光分析(XPS)の結果を示す^{12, 16, 17}。

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ている。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¹⁸、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T²⁺、Ti³⁺、TiO²⁺へと酸化進行し最終的にはHTiF₆⁻(Ti+4価)のようなFを多く含む可溶性生成物¹⁸として酸化皮膜中に取り込まれた結果と

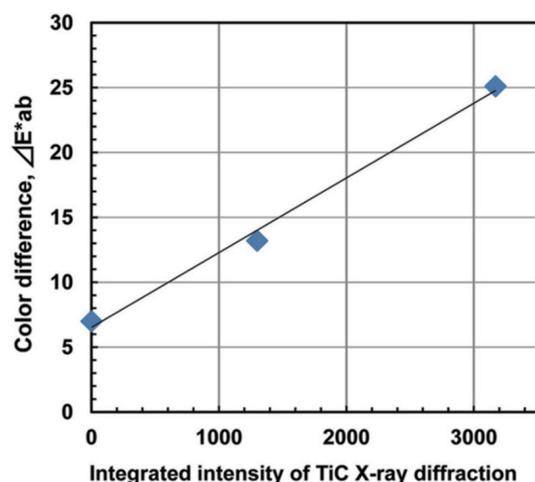


図4 チタン板の変色に及ぼすチタン表面のTiCの影響
(試験片：真空焼鈍仕上げ材，変色促進試験：pH3の硫酸60°C，7日間)

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

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¹⁹、酸性雨

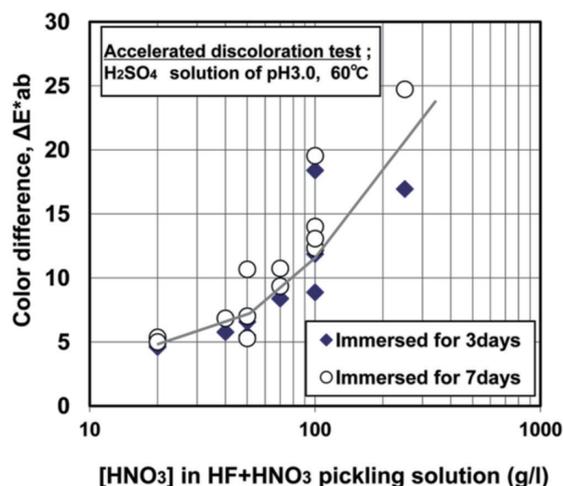


図5 硝ふっ酸酸洗したチタン板の変色に及ぼす酸洗液中の硝酸濃度の影響(変色促進試験：pH3，60°C，3日間と7日間)

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)

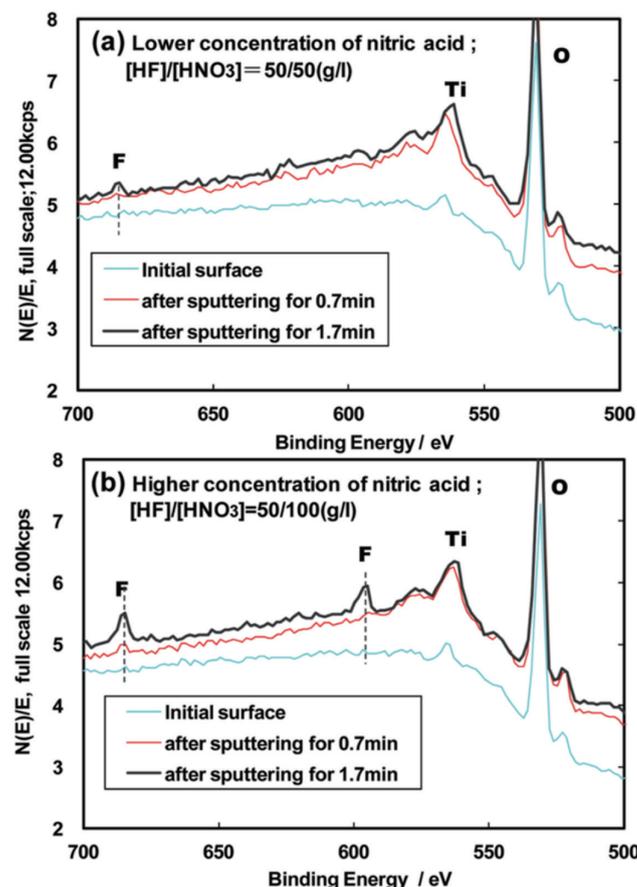


図6 硝ふっ酸酸洗まま表面のXPSプロファイル
(a)低い硝酸濃度50g/l，(b)高い硝酸濃度100g/l
Binding XPS profiles on surfaces of as-pickled titanium sheets in nitric-hydrofluoric acid solutions containing (a) 50g/l and (b)100g/l of nitric acid

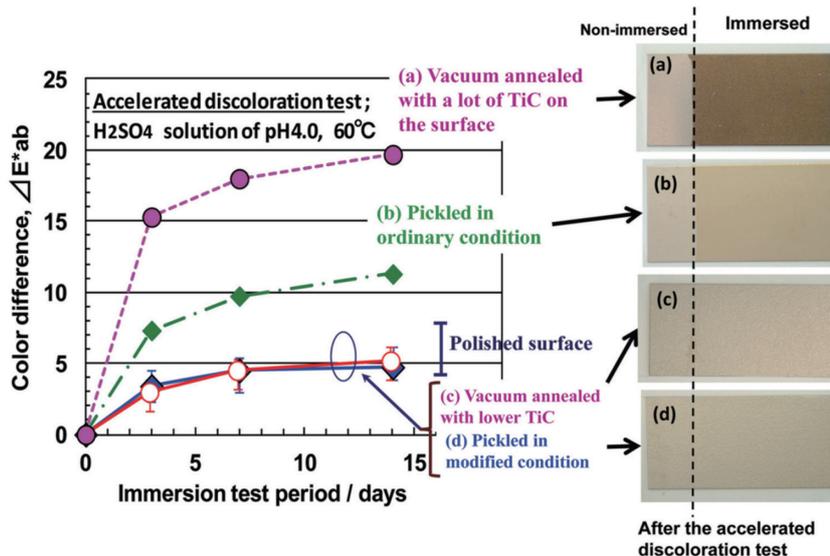


図7 真空焼鈍仕上げ材と硝ふっ酸酸洗仕上げ材の変色促進試験時の色差変化

(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)

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、酸化皮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。

2.2 耐変色性の優れたチタン建材の開発と耐変色性能

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^{17,20)}。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^{21,22)}。また、開発材は2001年に大分スポーツ公園総合競技場の屋根に採用され、竣工から15年が経過した2016年に、チタン屋根の色調経年変化の調査を実施し、色調変化は極めて小さく、美しくかつ健全なチタン表面を保った状態(図8)を確認しており、日本製鉄開発材の良



図8 竣工から15年が経過した大分スポーツ公園総合競技場 Oita Sports Park's stadium where 15 years passed from completion

好な耐変色性能を実証した。

3. チタン建材の意匠メニューの開発

3.1 表面仕上げ(テクスチャー)の開発

代表的な表面仕上げとしては、ロールダル仕上げ(図9(a))がある。これは、調質圧延時に表面に凹凸を付加したダルロールを用いることでチタン表面にロールの凹凸を転写させた仕上げで、金属色調と防眩性を兼ね備えた仕上げである。大面積をカバーする数量を、ロット(コイル)間の色調ばらつきを低減して生産する技術を開発している。ま

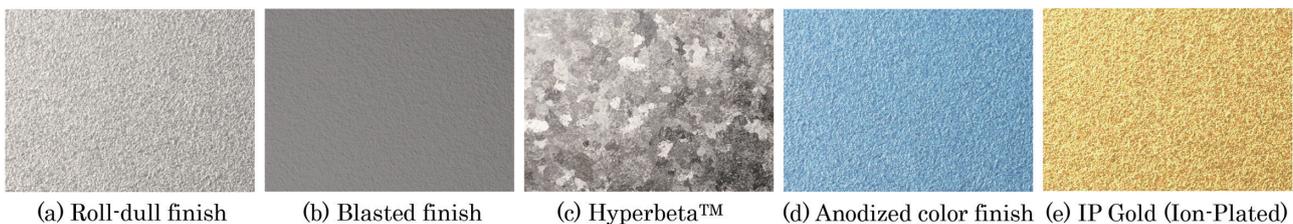


図9 豊富な表面意匠メニュー例
Wealth of color variations (colors and finishes)

た、より光沢を抑えた表面仕上げとして、ブラスト仕上げ(図9(b))がある。これは、チタン表面にアルミナ等のブラスト粒を投射する仕上げで、伝統建築にも相応しい“落ち着いた風合い”が特長である。

また、チタンの結晶粒を粗大化させ、“結晶粒模様”を発現させた Hyperbeta® (図9(c))も新たに開発している。

3.2 多彩な色調の開発(発色, イオンプレーティング)

チタンは、表面に緻密で強固な酸化皮膜を形成することで優れた耐食性能を発揮するが、この無色透明な酸化皮膜を陽極酸化法等により、その厚みを変化させ、光の干渉現象を利用することで様々な色を発現させることが可能である。この発色チタン(図9(d))の色は塗装の色とは異なり、チタンの形状、光の角度、強さによって、色のグラデーションが発生し、“自然らしさ”を感じさせる特長がある。日本製鉄は、(株)東陽理化学研究所と連携して、発色チタン建材を安定供給できる品質管理体制を構築し、均一な色調、良好な皮膜密着性、耐変色性能を有する発色チタン製品を開発した。

また、PVDの一つであるイオンプレーティング法によるIP Goldチタン(図9(e))を東洋ステンレス研磨工業(株)と開発した。これは真空中でチタン表面に窒化チタン系の薄膜を堆積させた製品で本物の金のような輝きと高い耐久性を持った製品である。

4. チタン建材の適用状況・実績

建築素材としてチタンを世界で初めて採用したのは日本であり、1973年に早吸日女神社の屋根材(大分県、約50m²)としての適用が歴史の第一歩である。日本製鉄のチタンは、馬天小学校の屋根材(1985年竣工、沖縄県、約200m²)からスタートし、上述した変色問題の解明、対策材の開発や表面意匠等の技術開発を進め、国内外で700件以上の実績を積み重ねている。また、2017年には、意匠チタンブランド・TranTixxii®(トランティックシー、図10)を立上げ、パートナーおよび顧客と共に建築分野での採用拡大に加え、新たな用途、分野への適用拡大も推し進めており、伝統建築、現代建築における適用状況・実績を以下、紹介する。

4.1 伝統建築

伝統建築分野では、檜皮、こけらといった伝統的な屋根材料の入手が年々難しくなるとともに、良質のものが得られにくく、その耐用年数が短期化していた。さらに、金属屋根材として重用されてきた銅も、酸性雨の影響等により黒ずんで腐食が発生する等、寿命が短期化していく傾向にあった。こうした時代背景のもと、より高耐久な素材であるチタンが建築物を維持、管理する施主からも強く要望されている。



図10 TranTixxii®(トランティックシー)ブランドマーク
Brand mark of TranTixxii™, designing titanium

浅草寺本堂(図11(a))は1958年に竣工、築後約50年が経過し、粘土瓦の老朽化が進んできたため、2010年にチタン瓦へ葺き替えている。粘土瓦からチタン瓦へ変更するメリットは以下三点である。一点目は、屋根全体の質量が約930トンから180トン(約1/5)に軽減、耐震性能が向上すること。二点目は、チタン瓦は下地にビス留めされているため、地震や台風による落下リスクが極めて小さいこと。三点目は、チタンの高耐久、高耐食性能によって、メンテナンス負荷の軽減に寄与することである。さらに、意匠も粘土瓦と遜色なく、伝統建築の姿かたちはそのままに、安心、安全な日本のランドマークとして生まれ変わっている。

文化財への適用事例の一つとして、鶴戸神宮(宮崎県日南市)住吉神社(図11(b))は、銅からチタンへ2018年に屋根の改修を実施した。鶴戸神宮を含む鶴戸地区一帯は国の名勝に指定されており、名勝内の建築物へチタンが採用された初めての事例である。鶴戸神宮は、日向灘に面した厳しい塩害地域で、銅製屋根の場合25~30年毎に屋根改修を行う必要があった。そこで、チタンの塩害に強く維持管理費用の軽減に貢献する点と伝統建築に相応しい緑青発色の外観が評価され、チタンでの改修が行われた。

また、チタン素材に研磨とイオンプレーティングで加飾したチタン製六葉(図11(c))が広島県呉市にある高尾神社の拝殿と本殿に初めて採用された。一般的には、社寺建築金物は、銅製もしくは銅に金めっきや金箔装飾を施したものが使用されているが、環境変化による酸性雨の影響などで、退色等の経年劣化を防ぐことが困難な状況の中で、日本製鉄のチタン製品の意匠と優れた耐食性を伝統建築分野でも高く評価いただき、社寺建築の格調を高める建築金物としての普及も始まっている。

4.2 現代建築

現代建築分野では、高耐久かつ意匠性が求められる建物、例えば、博物館、美術館等へチタンの適用が進んでいる。九州国立博物館(2004年竣工)では、菊竹清訓氏の設計で玄界灘をイメージした特徴的な屋根に青色に発色したチタンが採用されており、チタンの低熱膨張の特長を活かして、全長180mの屋根を120mと60mの2本のコイルをつないで長尺施工を実現させることで、施工負荷の軽減だけでなく、雨漏りのリスク低減にも寄与している。

また、2020年に竣工した青森県の弘前れんが倉庫美術館(図12(a))は、金色に輝く発色チタンが屋根材として



(a) Sensoji/temple (in Japan)



(b) Udojingu Sumiyoshi shrine (in Japan)



(c) Tradition architecture hardware (in Japan)

図 11 建材用チタン板が適用された伝統建築物の例
Traditional application examples of titanium sheets for architectural material

採用された。この建物は明治・大正期に建設され、りんごを原料とするシードル（りんご酒）を生産する工場として活用されてきたが、今回リノベーション事業として改修工事を実施し、新たに美術館として誕生させた。この美術館は世界的に有名な建築家・田根剛氏が設計し、金色に輝く屋根の美術館は、新たな街のシンボルとなっている。

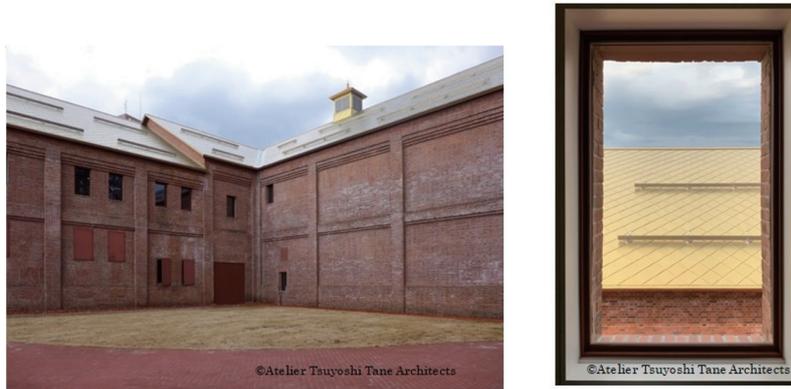
海外においても、中国の国家大劇院（2007年、図12(b)）やフランスのM6B2 Tower of Biodiversity(2016年、図12(c)）等で実績を積み重ねている。M6B2 Tower of Biodiversityはパリ郊外にあるレジデンシャルビルで外装材にHyperbeta®（緑発色）が採用され、光の色、角度によって異なる色に見える発色チタンの特長が活かされたプロジェクトの一つである。

5. まとめと今後の展望

チタン建材は長期耐久性と意匠性を兼ね備えた建築材料として国内外の建築物に採用され、また日本製鉄はチタン建材のリーディングカンパニーとして変色問題の解決や意匠メニューの開発に注力し、建築材料としてのチタンの普及に貢献してきた。今後、地球規模での“持続可能な社会”の実現に向け、超高耐久性、環境・生態との良好な親和性を持つチタンが貢献できる場面は確実に増加すると期待しており、建築加工・施工会社や加飾メーカーとも連携しながら、新工法・商品への採用や新たな意匠メニューの開発に取り組んでいく所存である。

参考文献

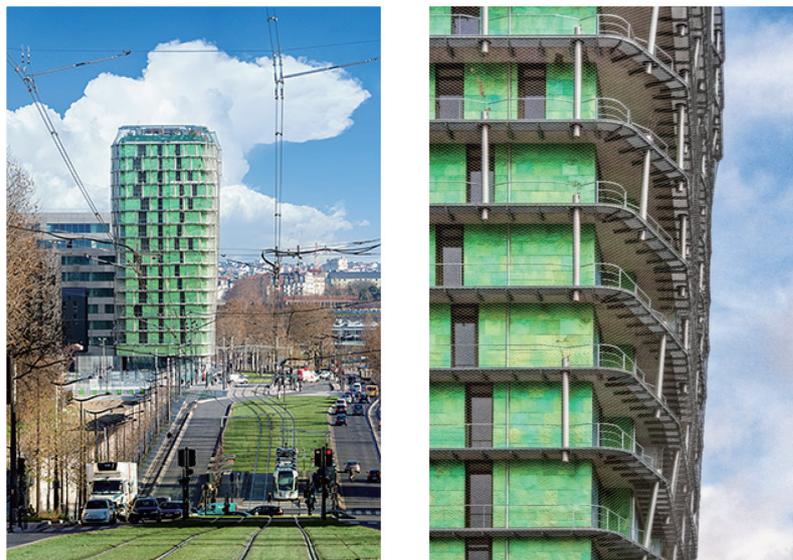
- 1) 屋敷貴司, 山本喜孝: 金属. 67, 151 (1997)
- 2) 石井満男, 木下和宏, 木村欽一: チタン. 48, 106 (2000)
- 3) 木村欽一: 表面技術. 51, 803 (2000)
- 4) 高澤幸樹, 赤尾昇, 原信義, 杉本克久: CAMP-ISIJ. 14, 1260 (2001)
- 5) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 木村欽一: CAMP-ISIJ. 14, 1336 (2001)
- 6) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 武藤泉, 木村欽一: CAMP-ISIJ. 14, 1337 (2001)
- 7) 高橋一浩, 金子道郎, 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) 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25～29年度), 2019年3月



(a) Hirosaki Museum of Contemporary Art (in Japan)



(b) National Grand Theater (in China)



(c) M6B2 Tower of Biodiversity (in France)

図 12 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

- 15) 光吉裕広, 滝千博, 新良貴健, 作山秀夫: CAMP-ISIJ. 2, 1320 (1989)
- 16) Takahashi, K., Kaneko, M., Hayashi, T., Tamenari, J., Shimizu, H.: Ti-2003 Science and Technology. Hamburg, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004, p.3117
- 17) 金子道郎, 高橋一浩, 林照彦, 徳野清則, 武藤泉: までりあ. 43 (2), 61 (2004)
- 18) Ciavatta, L., Pirozzi, A.: Polyhedron. 2 (8), 769 (1983)
- 19) 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
- 20) 高橋一浩: チタン. 61 (2), 120 (2013)
- 21) Kaneko, M., Takahashi, K., Hayashi, T., Tokuno, K., Tamenari, J.: Xi'an International Titanium Conference, China, 2005-10
- 22) Kaneko, M., Takahashi, K., Hayashi, T., Tokuno, K., Tamenari, J.: Materials Performance. 45 (2), 38 (2006)



山口博幸 Hiroyuki YAMAGUCHI
チタン事業部 チタン技術部
チタン商品技術室 自動車・建材課長
東京都千代田区丸の内2-6-1 〒100-8071



松本実菜美 Minami MATSUMOTO
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
チタン・ステンレス研究室



金子道郎 Michio KANEKO
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
主席研究員 博士(工学)