

# 大気環境中におけるチタンの変色に及ぼす環境 および材料因子の影響

金子 道郎\*・高橋 一浩\*<sup>2</sup>・林 照彦\*<sup>2</sup>・武藤 泉\*<sup>2</sup>・徳野 清則\*<sup>3</sup>・木村 欽一\*<sup>3</sup>

Environmental and Metallurgical Factors Affecting Discoloration of Titanium Sheets in Atmospheric Environments

Michio KANEKO, Kazuhiro TAKAHASHI, Teruhiko HAYASHI, Izumi MUTO, Kiyonori TOKUNO and Kinichi KIMURA

**Synopsis :** Effects of air bone salts, ultra violet (UV) irradiation, acid rain, impurity elements and TiC precipitated in surface layers of titanium on discoloration of titanium sheets were investigated to clarify the mechanism of discoloration of titanium in atmospheric environments. Air bone salts and UV irradiation did not enhance discoloration of titanium, but synthetic acid rain below pH 4.5 induced discoloration. The discoloration was largely enhanced by precipitation of TiC in surface layers of titanium sheets. It is considered that dissolved  $Ti^{4+}$  from TiC by acid rain would deposit on titanium surface, inducing interferential color. Resistance to discoloration evaluated in accelerated discoloration tests was found to be remarkably improved by decreasing precipitation of TiC in surface layers of titanium sheets.

**Key words :** titanium; discoloration; acid rain; titanium carbide; atmospheric corrosion.

## 1. 序論

チタン板あるいは管は、その優れた耐食性を活かして、化学プラント、熱交換器、食品工業等で使用されている。また、近年、チタン板は、汎用ステンレス鋼が孔食を発生する海浜地区の屋根あるいは壁材としても適用されるようになって来ている。今までに、外装材に使用されたチタン板に孔食、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、Fig. 1に示すように、長期間暴露されたチタン板の表面が暗い金色に変わるケースが報告されている。変色は、チタン表面の酸化チタン層の厚みが、ごく僅かであるが増加した結果(数十nm以上)、干渉作用によって生じるものであり、屋根材としてのチタンの防食機能を損なうものではない。ただし、変色は、チタン外装材の意匠性を損なう場合が考えられる。

ステンレス鋼の大気腐食では、海塩粒子が腐食に極めて大きな影響を与えることが知られている<sup>1)</sup>。一方、チタン外装材の変色は、海浜地区のみで発生しているわけではなく、海塩粒子の影響の少ない内陸部でも発生しており、チタンの変色が海塩粒子によるとは考えにくい。チタンの建材用途への適用は比較的最近であることから、変色に関する研究は必ずしも十分に行われているとは言い難く、その発生機構はまだに不明な点が多い。

本研究では、大気環境中におけるチタンの変色機構を明

らかにすることを目的として、チタンの変色に及ぼす環境因子として、海塩粒子、紫外線照射(以下、UVと略す)および酸性雨の影響を検討すると共に、チタン中の不純物元素である酸素と鉄の影響およびチタン表面層でのTiCの析出の影響を検討した。

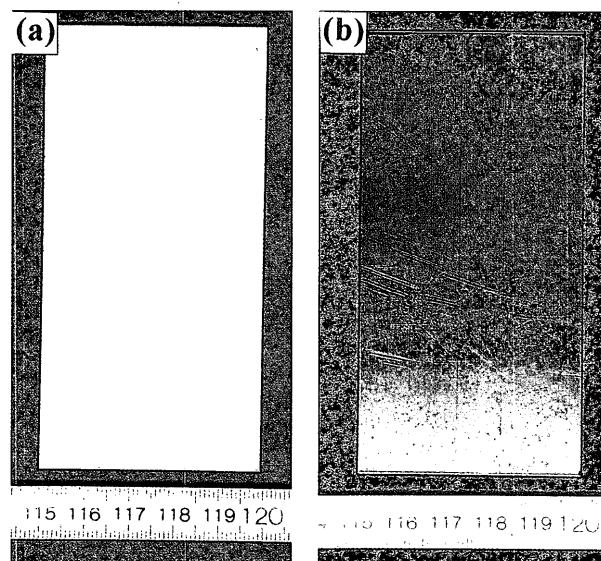


Fig. 1. Photographs of Ti sheets (a) not exposed and (b) exposed for 8 years in a country.

平成 15 年 2 月 28 日 受付 平成 15 年 5 月 20 日 受理 (Received on Feb. 28, 2003; Accepted on May 20, 2003)

\* 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

\* 2 新日本製鐵(株) 光技術研究部 (Hikari Technical Research Lab., Nippon Steel Corp.)

\* 3 新日本製鐵(株) チタン事業部 (Titanium Division, Nippon Steel Corp.)

Table 1. Chemical composition of specimens tested (mass%).

Specimen	O	N	C	Fe	H	Ti
Grade 1 and gold colored Ti sheets	0.0473	0.0033	0.0069	0.014	0.0021	Bal.
Ti-O1	0.031	0.004	0.004	0.011	0.0037	Bal.
Ti-O2	0.087	0.004	0.005	0.035	0.0038	Bal.
Ti-O3	0.15	0.004	0.006	0.014	0.0039	Bal.
Ti-O4	0.23	0.004	0.005	0.007	0.004	Bal.
Ti-O5	0.27	0.004	0.007	0.008	0.0028	Bal.
Ti-O6	0.3	0.005	0.007	0.008	0.0029	Bal.
Ti-O7	0.43	0.008	0.006	0.001	0.0047	Bal.
Ti-Fe1	0.0048	0.004	0.008	0.012	0.001	Bal.
Ti-Fe2	0.0047	0.006	0.007	0.044	0.0007	Bal.
Ti-Fe3	0.053	0.007	0.008	0.094	0.0004	Bal.
Ti-Fe4	0.046	0.006	0.008	0.208	0.0008	Bal.
Ti-Fe5	0.054	0.006	0.005	0.42	0.0019	Bal.

## 2. 実験方法

冷間圧延後、真空焼鈍を行った工業用第1種の純チタン板と、さらに陽極酸化により金色に発色したチタン板および不純物元素としての鉄および酸素の影響を検討するため、鉄および酸素濃度を变化させたチタン材を溶解し、鍛造、熱間圧延後、冷間圧延し、真空焼鈍したチタン板を供試材として用いた。供試材の化学成分を Table 1 に示す。酸素あるいは鉄濃度を变化させた供試材では、屋外用途として使用される工業用純チタンの Grade 1 の成分規格範囲を十分満足させるように、酸素については、0.43 質量%まで、また、鉄濃度については、0.42 質量%まで变化させた。板厚は、いずれも 0.4 mm で、腐食試験用として主に 150×75×0.4 mm および 50×25×0.4 mm 寸法の試験片を機械加工により作製した。前者の試験片は、人工海水を用いた乾湿繰り返し試験に用い、後者は、酸性雨中での浸漬試験ならびに UV 照射試験に供した。

いずれの試験においても変色の程度は、JIS Z8729 (1994) に基づき、下式に示す試験前後の色差を用いて評価した。

$$\text{色差}(\Delta E) = \{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2\}^{(1/2)} \dots \dots (1)$$

$L_1^*, a_1^*, b_1^*$  は、試験前の測定値、

$L_2^*, a_2^*, b_2^*$  は試験後の測定値

人工海水を用いた乾湿繰り返し試験は、以下の試験サイクル条件で行った。

人工海水噴霧工程 (4 h, 308K) → 乾燥工程 (2 h, 333K) → 湿潤工程 (RH=95% 以上, 2 h, 323K)

上記のサイクル条件を 1 サイクルとし、60 サイクルまで試験を実施した。供試材は、工業用純チタン板であり、試験片をエタノール中で超音波洗浄した後、CCT 試験に供した。

UV 照射の影響を調べる実験では、ガラス製の密閉容器中に 30 cc の人工海水を入れ、溶液中に板面を上にして 25×50×0.4 mm の試験片を浸漬し、その上部より主波長が 365 nm の UV を照射した状態で温度 333K の恒温槽内に保持した。なお、試験は、42 日間継続し、約 7 日ごとに照射

面の色彩測定を行い、変色に及ぼす UV 照射の影響を検討した。UV の照射強度は、測定波長 350 nm において約 0.2 mW/cm<sup>2</sup> であった (照射強度の測定は、上記温度、湿度条件で、測定器のセンサー部分に同一のガラス容器の蓋をかぶせた状態で行った)。なお、2002 年 10 月 16 日 (晴れ) に 3 階建ての当研究所の屋上 (千葉県、富津市) で測定した太陽光の 350 nm の紫外線強度は、0.2 mW/cm<sup>2</sup> であり、上記実験での照射強度とほぼ同様であった。試験に用いた供試材は、50×25×0.4 mm 寸法の純チタン板で、試験前、エタノール中で超音波洗浄を行った。なお、比較試験として、UV 照射をせずに、人工海水中で浸漬試験を実施した。試験溶液、試験片寸法等は、同一とした。

変色に及ぼす酸性雨の影響を調べる実験では、大気中の CO<sub>2</sub> が溶解した雨水を模擬した pH 5.6 の溶液と硫酸によって pH を 3.7 に調製した模擬酸性雨の 2 種類を準備し、密閉容器中にそれぞれ、50 cc の試験溶液を入れ、その中に試験片を浸漬し、303K の試験温度で実験を行った。本試験では、陽極酸化法によって金色に発色した 50×25×0.4 mm の寸法のチタン板を用いた。なお、試験溶液は、実際の雨水の測定結果<sup>2)</sup>に基づいて組成を調整しており、pH 5.6 の雨水は、127 μM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、150 μM NaNO<sub>3</sub> および 76 μM NaCl を含む。pH 3.7 の模擬酸性雨は、160 μM (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、127 μM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、164 μM NaNO<sub>3</sub> および 189 μM NaCl を含む。また、上記浸漬試験に加えて、硫酸および水酸化ナトリウムによって溶液の pH を 3 から 7 に变化させた溶液中での浸漬試験を行った。試験温度は 333K で、試験期間は、最長 2 週間である。試験片寸法、溶液量は、上述の実験条件と同様である。

また、変色に及ぼすチタン表面層に存在する TiC の影響を検討するため、pH 3 の硫酸溶液中 (測定温度: 333K) において、市販の TiC (純度 99% 以上) のアノード分極測定を行った。掃印速度は、20 mV/min. で、測定中、アルゴンガスを吹込み、溶液を脱気した。なお、試験片の仕上げは、#600 番のエメリー紙を用いた湿式研磨である。

チタン表面の分析は、主に表面 X 線回折、オージェ電子分光分析装置 (以下 AES と略記する) および X 線光電子分光分析装置 (以下、XPS と略記する) を用いた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 CCT試験および変色に及ぼす紫外線照射の影響

CCT試験における試験片の試験前後の色差と試験サイクル数の関係をFig. 2に示す。CCT試験は、最長で60サイクルまで実施したが、試験前後の色差は、40サイクル以降、約2以下と極めて低く、60サイクル終了後の試験片と未試験の試験片表面とを比較しても肉眼では、色彩変化は全く確認できないレベルであった。本試験結果より、チタンの変色に及ぼす海塩粒子の影響は、極めて小さいものと思われたので、次にUV照射の影響を検討した。

Fig. 3は、変色に及ぼすUV照射の影響を検討した結果を示す。試験温度333Kの人工海水中に試験片を浸漬し、UV照射の有無の影響を最長で42日間評価したが、試験前後の色差は、UV照射の有無に関わらず、非常に小さい値であり、Fig. 1に示した写真のようにチタン表面が金色に変色することは全く観察されなかった。以上、チタンの変色に及ぼす塩化物およびUV照射の影響を検討したが、これらの環境因子によってチタンの変色が促進されることはなかった。以下に、酸性雨の影響について、検討を行った結果について述べる。

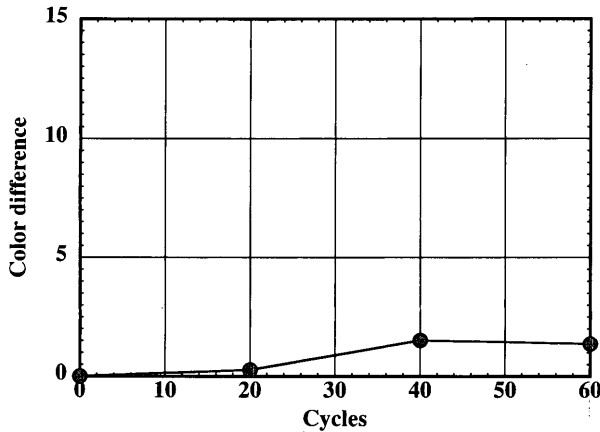


Fig. 2. CCT results of pure Ti sheets.

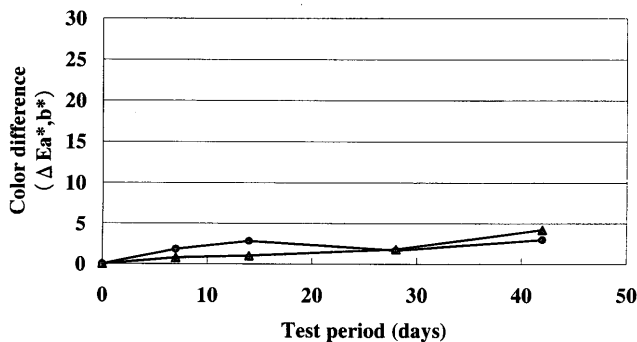


Fig. 3. Effect of UV irradiation on discoloration of pure Ti sheets in artificial sea water at 333K: solid circle and triangle shows UV irradiation and no UV irradiation respectively.

#### 3.2 変色に及ぼす人工酸性雨の影響

酸性雨の影響を調べる実験では、金色の発色チタンを供試材として、pH 5.6の模擬雨水とpH 3.7の模擬酸性雨中で浸漬試験を実施した。試験結果をFig. 4に示す。試験開始後、約30日の期間は、いずれの溶液中においても、試験前後の色差は非常に低い値であったのに対して、それを超えるあたりから、実験結果は大きく異なった。すなわち、pH 3.7の模擬酸性雨中では、試験時間と共に色差は大幅に増加し、約70日後では、35近い色差となり、試験後の試料表面は、紫色に変化した。一方、pH 5.6の溶液中では、色差は長期間の試験後も低い値のみであり、試験後の目視観察でも、変色は識別できなかった。pH 3.7の模擬酸性雨中での浸漬試験において、紫に変色した試験片については、試験後酸化チタン層の厚みをAESで測定したところ、試験前に比較して、明らかに厚みが増加していることが観察された。チタンの変色に酸性雨が大きな影響を及ぼすことが判明したので、さらに、変色に及ぼす試験溶液のpHの影響を詳細に検討した。

Fig. 5は、pHを3から7に変化させた333Kの溶液中に、真空焼鈍材を2週間浸漬し、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以下となると大きく増加し、Fig. 1に示した写真と同様に、チタン表面が

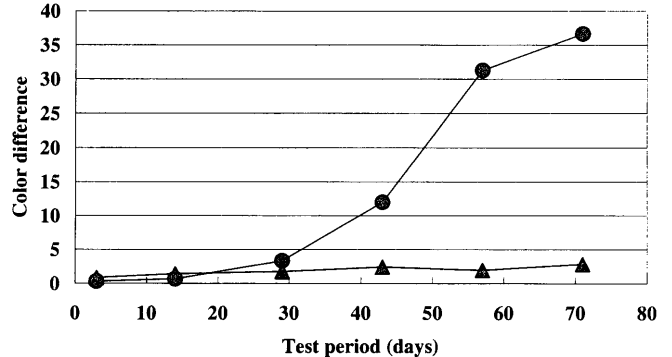


Fig. 4. Effect of solution pH of artificial rain on discoloration of gold colored Ti sheets: solid circle and triangle indicate artificially acid rain of pH 3.7 and artificial rain of pH 5.6 respectively.

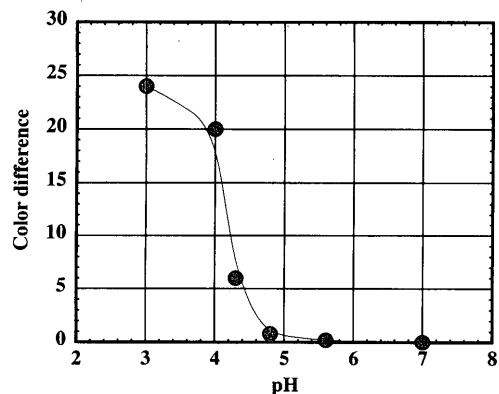


Fig. 5. Effect of solution pH on discoloration of pure Ti sheets in immersion tests at 333K for 14 d.

金色に変色した。なお、本実験は、試験温度を333Kで実施しており、Fig. 4に示した実験結果の試験温度である303Kより高温であるため、pH 3の硫酸溶液中において、純チタン板を用いて酸化チタン層の成長速度の温度依存性を評価した。Fig. 6に試験結果を示す。酸化チタン層の厚みは、AESを用い、以下の手順で推定した。まず、アルゴンイオンを用いてチタン表面より深さ方向にスパッタリングしながら、チタン、酸素濃度を測定し、酸素濃度が表面付近の濃度と比較して、約半分に低下したスパッタリング時間を求めた、続いて、エリプソメーターによって厚みの測定されたSiO<sub>2</sub>標準試料を用いて、スパッタリング速度を求め、この値と上述の酸素濃度が半減する時間との乗を見掛けの酸化チタン層の厚みとした。なお、Fig. 6の縦軸は、試験後の酸化チタン層の厚みから、試験に用いなかった真空焼鈍材の酸化チタン層の厚みの差を示す。Fig. 6より明らかなように、酸化チタン層の膜厚の成長速度は、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いるものであり、チタンの変色は、酸性雨によって変色が進行するものと推定される。

### 3.3 変色に及ぼす材料因子の影響

以上述べた実験結果より、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、酸性雨であると考えられるため、pH 3あるいは4の硫酸溶液中での浸漬試験によって、変色に及ぼす材料因子の影響を検討した（硝酸あるいは、硝酸と硫酸の混酸を用いた実験でも、同様な結果が得られたため、以下の検討では、硫酸を用いて、pH 3あるいは4に調整した溶液を用いた）。

Fig. 7は、純チタン板と純チタン板の表面を#600のエメリー紙で研磨したものを333KのpH 4の硫酸中で浸漬試験した結果を示す。Fig. 7より明らかなように、研磨材は、研磨していないものと比較して、明らかに耐変色性が向上することが判明した。研磨材を再度、真空焼鈍し、同様な変色試験に供した場合、耐変色性は、さらに向上したことから、単に表面仕上げの違いが変色に影響しているのではないと考えられたため、これらの試験片について表面X線回折測定を行った。その結果、いずれの試料とも金属チタンのピークに加えて、TiCのピークが観察され、そのピーク高さは、耐変色性の優劣と同様に、純チタン板、研磨材、研磨後、再度、真空焼鈍したチタン板の順に、低下することが観察された。一例として、Fig. 8に、研磨していない試験片（変色しやすい）の表面X線分析結果を示すが、明らかにTiCのピークが検出されていることが分かる。なお、XPSを用いて、深さ方向のTiCの分布を調べたところ、チタンの表面層のみ（1 $\mu$ m未満の範囲）にTiCが形成されていることが観察された。Fig. 7に示した変色試験結果と表面層におけるTiCの析出量の関係より、チタンの変色は、表面層のTiCの形成が深く関係しているものと推定され

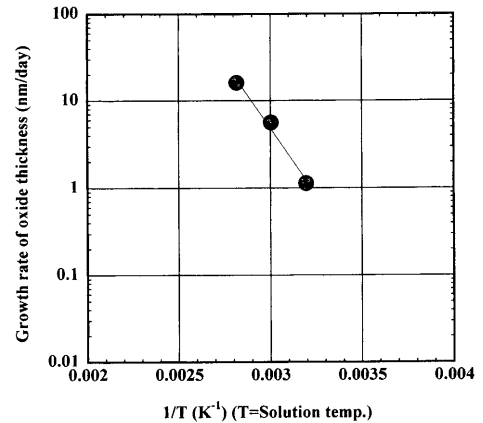


Fig. 6. Effect of test temperature on growth rate of titanium oxides on pure Ti sheets immersed in sulfuric acid of pH 3.

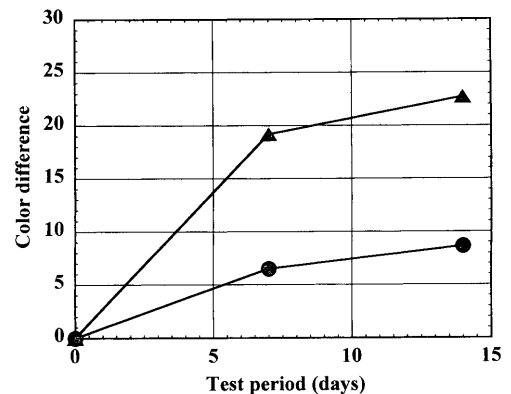


Fig. 7. Effect of surface finish on color difference of pure Ti sheets in sulfuric acid of pH 4 at 333K: solid circle and triangle indicate Ti sheet polished by #600 grid paper and Ti sheets not polished respectively.

る。そこで、TiCの影響を明確にするため、真空焼鈍材表面を哨フッ酸溶液中で酸洗し、数10 $\mu$ m溶解させた後、#600の湿式研磨を施したチタン板（寸法：50 $\times$ 25 $\times$ 0.4 mm）の半分の領域をアルミ фольで被覆した状態で、炭素蒸着を行い、続いて、真空焼鈍を行った。表面X線回折測定によって、炭素蒸着を行った領域にTiCが形成されていることを確認した後に、333KのpH 3の硫酸溶液中で2週間の浸漬試験を実施した。その結果をFig. 9に示すが、炭素蒸着を行い、その後の真空焼鈍によって表面層にTiCを形成させた領域は、アルミ фольで被覆した領域と比較して、極めて変色しやすいことが判明した。

以上、チタン表面におけるTiC形成がチタンの変色を促進することが判明したため、pH 3の硫酸溶液中におけるチタン（哨フッ酸溶液中で酸洗した後、#600の湿式研磨を行った）およびTiCのアノード分極曲線を測定した。測定結果をFig. 10に示す。Fig. 10より明らかなようにTiCは、チタン板と比較して、遙かに大きな速度で溶解することが明らかとなった。333KのpH 3の硫酸溶液中（非脱気）におけるチタン板の自然電位は、約100 mV (vs. SSE)であり、

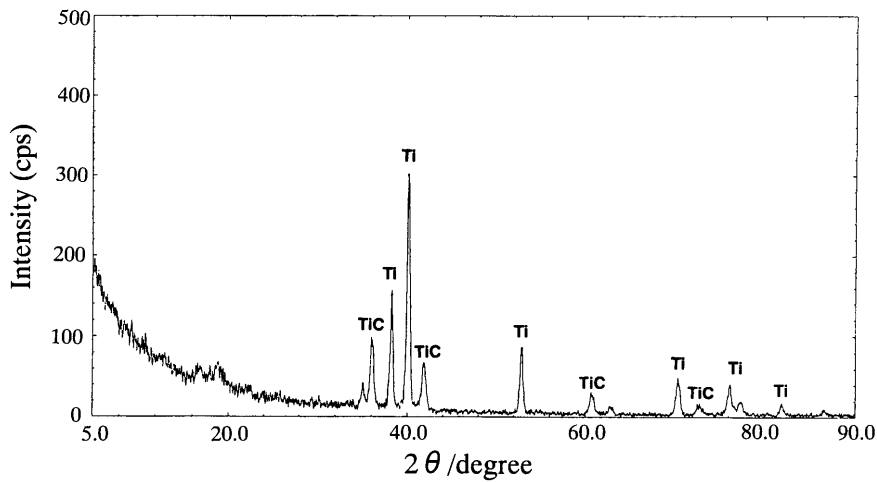


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of pure Ti sheet.

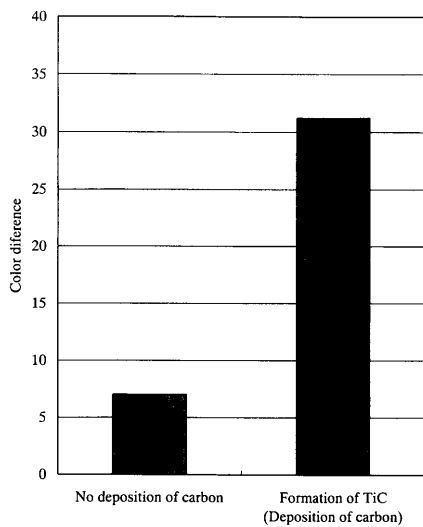


Fig. 9. Effect of TiC on discoloration of Ti sheets evaluated by discoloration test.

Table 2. Color difference of Ti sheets with oxygen or iron contents changed.

Specimen	Color difference
Ti-O1	11.2
Ti-O2	10.3
Ti-O3	10.6
Ti-O4	11.9
Ti-O5	10.6
Ti-O6	11.1
Ti-O7	11.3
Ti-Fe1	10.4
Ti-Fe2	10.4
Ti-Fe3	11.7
Ti-Fe4	10.7
Ti-Fe5	10.3

影響を及ぼすことが報告されている鉄<sup>3)</sup>と工業用第1種の純チタンの成分範囲の規格内で濃度範囲が大きい酸素について検討した。チタン中の酸素濃度を0.031%から0.43%に変化させたチタン板および鉄濃度を0.012%から0.42%と変化させたチタン板を、pH 3および4の303Kの硫酸溶液中で浸漬試験を実施した。Table 2は、pH 3の333Kの硫酸溶液中に2週間浸漬試験した時の試験前後の色差の測定結果を示すが、試験前後の色差は、チタン中の酸素、鉄濃度に影響されず、低い値を示すことが判明した。なお、試験片の表面については、TiCの影響を除くために研磨を行い、最終、#600のエメリー紙による湿式研磨によって仕上げた。

以上述べたように、チタンの変色に及ぼす環境因子および材料因子として、酸性雨およびチタン表面に析出したTiCの影響が極めて大きいことが明らかとなった。

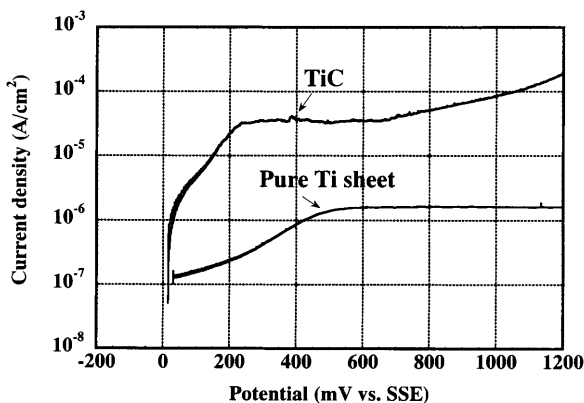


Fig. 10. Anodic polarization curves of pure Ti sheets pickled and polished, and TiC in sulfuric acid of pH 3 at 333K.

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。

不純物元素の影響を調べる実験では、チタンの耐食性に

#### 4. 考察

ステンレス鋼の大気腐食においては、海洋より飛来する海塩粒子の付着が、腐食の促進因子であることは、良く知られている<sup>1)</sup>。一方、チタンは、ステンレス鋼と比較して塩化物に対する耐食性が、遙かに優れることが知られてい

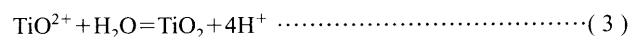
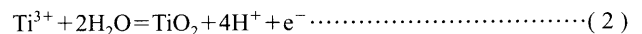
るが、このことは、Fig. 2に示した人工海水を用いたCCT試験において、チタンが変色を全く発生しない実験結果と合致するものと考えられる。本実験条件における60サイクルは、SUS304鋼の海浜地区での数年の暴露に相当すると考えられる厳しい促進試験であることから<sup>4)</sup>、本試験において、純チタン板に変色が全く発生しない実験結果は、大気環境中におけるチタンの変色に対する海塩粒子の影響は、小さいものと考えられる。なお、外装用チタン板の変色は、海塩粒子の影響が強い海浜地区でのみ発生しているわけではなく、内陸部の都市、田園でも発生しており、本実験結果は、実際の変色発生の傾向とも合致するものと考えられる。

チタンの優れた耐食性は、チタン表面の不動態皮膜によっており、不動態皮膜は主として、TiO<sub>2</sub>から構成されていると考えられている<sup>5-7)</sup>。TiO<sub>2</sub>は、一般的に、n型半導体であり、そのバンドギャップは、結晶構造によって異なり、アナターゼ型では、3.0eV、ルチル型では、3.2eVと報告されている<sup>8)</sup>。したがって、約400nm以下の波長の紫外線が照射された場合、ホールと電子対が形成され、空間電荷層の曲がりによって、ホールは表面側、電子は内側に移動するものと考えられる。ホールは酸化力が強いので、各種のラジカルを生成させ、チタンの変色に影響を与える可能性が考えられる。しかしながら、Fig. 3に示したように、人工海水中において、日中の紫外線強度と、ほぼ同様なUVを42日間照射続けても、変色は照射材、非照射材とも全く促進されなかったことから、チタンの変色へのUV照射の影響も小さいものと考えられる。第1に、チタン表面の不動態皮膜の厚みは、極めて薄いため、UV照射によって生成する電子とホール対の形成速度が小さく、変色に影響を与えなかったことが考えられる。第2に、紫外線照射によって形成された電子は、金属チタン側へ移動し、チタンの溶解反応を抑制した可能性が考えられる<sup>9)</sup>。

変色に及ぼす環境因子の影響として、Fig. 4, 5に示したように、酸性雨の影響が極めて大きいことが判明した。Fig. 5より、試験溶液のpHが約4.5以下となると、試験前後の色差が急激に上昇する、すなわち顕著な変色を発生することが分かる。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pH 5.6より低い雨を示すが、環境省<sup>10)</sup>が発表しているわが国の降水の平均pHは、4.7~4.9(調査期間は、平成10年~12年、平成5年から9年もほぼ同様な平均pH)であり、pHが4.5以下の酸性雨が降る可能性は、日本全国で考えられる。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、酸性雨が環境因子とすれば、良く説明できる。ただし、Fig. 6に示したように、チタン表面の酸化膜の成長速度には、試験温度の影響が極めて強いので、酸性雨のpHだけではなく、降水時の気温が変色に大きく影響するものと考えられる。したがって、酸性雨のpHが低く、かつ、平均気温の高い地

域が、最も変色が進行しやすい地域と考えられる。

次に酸性雨中におけるチタン表面の酸化膜の成長機構について考察する。佐藤は、pH 2~4の塩酸溶液中における高温(100°C以上)での浸漬試験において、チタン表面の酸化膜厚みは、溶液のpHの低い方が厚いことを観察しており、これは、チタンより溶出したチタンイオンが加水分解によって酸化チタンを形成すると推定している<sup>7)</sup>。一方、本実験では、酸性雨中におけるチタンの変色は、佐藤の研究のような高温の浸漬試験ではなく、Fig. 4に示したように、常温のpH 3.7の酸性溶液中で発生しており、しかも、Fig. 7, 9に示したようにチタン表面層にTiCが形成される場合に著しく促進されており、酸性雨とチタン表面でのTiCの析出とが変色発生の原因となっていると思われる。滝らは、実機製造された真空焼鈍材のチタン板の表面層にTi(C,N)が形成されていることを報告しており<sup>11)</sup>、このようなチタン材は、塩酸のような非酸化性溶液中におけるチタンの耐食性を向上させることを見いだしている。かかる実験結果は、本研究結果と相反するものであるが、滝らの研究結果は、チタンの不動態が維持できない塩酸溶液中での試験であり、基本的にチタンの不動態が維持される溶存酸素を含むpH 3, 4付近の硫酸溶液中での浸漬試験と異なる環境であり、耐食性に及ぼすTi(C,N)あるいはTiCの影響が異なることが考えられる。すなわち、チタンの不動態皮膜が維持される酸化性の環境においては、チタン含有量の低いTiC層は、チタン素地に比較して、耐食性に劣るため、素地よりも速い溶解速度を示すものと考えられる。すなわち、チタンの変色は、酸性雨によってチタン表面に存在するTiCが容易に溶解し、溶出したチタンイオンがチタン表面に加水分解によって多孔質のTiO<sub>2</sub>あるいはTiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>Oとして析出し、干渉色を呈するものと考えられる。なお、酸性雨中において、TiCの耐食性が素地のチタンより劣ることは、Fig. 10に示したように、TiCのpH 3, 333Kの硫酸溶液中におけるアノード電流密度が、チタンと比較して遙かに高い値を示す結果から支持されるものと思われる。本研究では、溶出したチタンイオンが、いかなる過程を経て加水分解反応によって、TiO<sub>2</sub>として析出するか明らかにすることはできなかったが、たとえば、下記の(2)あるいは(3)<sup>12)</sup>式の反応によって、溶出チタンイオンが、加水分解によりTiO<sub>2</sub>を形成するとし、腐食電位を0.1V(vs. SSE)と仮定すると、(2)式よりpH 3で平衡するTi<sup>3+</sup>濃度は、約10<sup>-28</sup>Mであり、また、(3)式よりpH 3では、平衡するTiO<sup>2+</sup>濃度は、約10<sup>-21</sup>Mとなる。



実際に、加水分解反応を生じるには、上記チタンイオン濃度が、平衡濃度を超え、過飽和となる必要がある

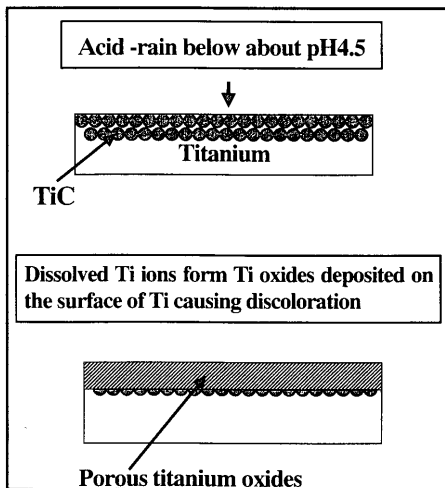


Fig. 11. Schematic diagram of discoloration of Ti in atmospheric environments.

と考えられるが、Fig.10に示したように、チタン表面にTiCが析出して、溶解速度が増加しているとする、十分、(2)、(3)式の反応により、TiO<sub>2</sub>をチタン表面に形成する可能性は十分、考えられる。

なお、TiCの構成元素である炭素についてであるが、硫酸を用いた変色試験後あるいは、実際の大气環境中で変色したチタン板表面のAES分析を行った結果では、酸化チタン層と同じ位置より検出される炭素濃度は、試験前、暴露前の状態と比較して、極めて低い濃度であることから、TiC中の炭素は、CO<sub>2</sub>あるいは炭酸として溶出しているものと推察される。Fig.11に、本研究より得られた大气環境中におけるチタンの変色機構の模式図を示す。チタン表面近傍のTiCの析出状態は、抽出レプリカ試料を用いた透過電子顕微鏡観察（以下TEM観察と略す）あるいは、断面TEM観察によると、数十nmの寸法の塊状のTiCが析出しており、Fig.11はこのような寸法のTiCが溶解し、数十nmの酸化チタン層を形成する様子を模式的に示すものである。Fig.12は、屋外環境で使用され暗い金色に変色したチタン板の走査型電子顕微鏡写真を示す。チタン表面形態は、極めて微細な酸化物が析出した様相を呈しており、TiCより溶出したチタンイオンが加水分解によってチタン表面に析出するモデルを支持する観察結果と考えられる。本試料の表面をXPS分析および表面X線回折を実施すると、XPS観察からは、TiO<sub>2</sub>に相当するピークが検出され、表面X線回折では、一部、アナターゼ型酸化チタンのピークが検出されている。

以上の検討結果より、大気環境中におけるチタンの耐変色性を向上させるには、チタン表面層でのTiCの形成を抑制することが不可欠となると考えられる。チタン表面でのTiCの形成は、冷間圧延工程での圧延油に起因すると考えられることから、圧延油を起因としたTiC形成を抑制した真空焼鈍仕上げのチタン板を実機製造し、かかる製造材の



Fig. 12. SEM microphotographs of discolored Ti roof exposed for 10 years.

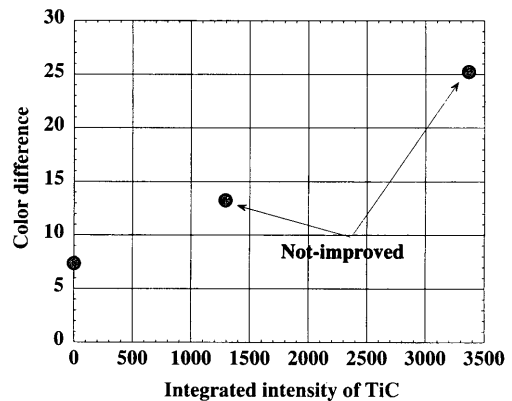


Fig. 13. Effect of TiC precipitates on discoloration of Ti sheets in sulfuric acid of pH 3 at 333K for 2 weeks.

耐変色性を pH 3 の硫酸溶液中における 2 週間の浸漬試験によって評価した。Fig.13 は、実機製造材の耐変色性とチタン板表面の TiC の析出量（同一条件下での薄膜 X 線回折法によって測定された TiC のピーク強度を用いた）との関係を示す。Fig.13 より明らかなように、TiC の析出を抑制することによって、チタン板の耐変色性を大幅に改善できることが分かる。なお、薄膜 X 線測定において、TiC の析出が観察されていないチタン板においても、試験後、約 7 程度の色差を示しているが、これは、極微量であるが、チタン表面によりチタンが溶解し、極薄い酸化チタン層を形成したことによると考えられる。

### 5. 結論

チタンの変色は、CCT 試験および UV 照射を行った人工

海水中での浸漬試験とも、全く発生せず、pHが約4.5以下の酸性溶液中での浸漬試験によって発生し、特にチタン表面にTiCが形成されている場合に、変色が著しく促進されることが明らかとなった。大気環境中におけるチタンの変色は、酸性雨によってチタン表面層のTiCの溶解が促進され、溶出したチタンイオンが多孔質なTiO<sub>2</sub>（あるいはTiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O）として析出し、干渉作用で変色するものと考えられる。

また、TiCの析出を抑制したチタン板は、酸性雨の影響を取り込んだ変色促進試験において、優れた耐変色性を示すことが確認された。

## 文 献

- 1) ステンレス鋼便覧, 第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 306.
- 2) N.Tagomori, H.Kihira, K.Kinoshita, T.Nakamura and S.Soeda: Proc. JSCE CORROSION'94, JSCE, Tokyo, (1994), 201.
- 3) W.R.Fischer: *Werkst. Korros.*, **12** (1961), 597.
- 4) I.Muto, E.Sato and S.Itou: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **42** (1993), 211.
- 5) J.Yahalom and J.Zahavi: *Electrochim. Acta*, **15** (1970), 1429.
- 6) C.K.Dyer and J.S.L.Leach: *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978), 1032.
- 7) 佐藤廣士:九州大学工学研究科博士論文, (1983).
- 8) 清野 学著:酸化チタン 物性と応用技術, 技報社, 東京, (1991), 66.
- 9) T.Imaoka, R.Fujisawa, A.Suda and S.Tsujikawa: *Corros. Eng. (Jpn.)*, **43** (1994), 482.
- 10) 第4次酸性雨対策調査取りまとめ, 酸性雨対策検討会編, 環境省, 東京, (2002).
- 11) Y.Mitsuyoshi, C.Taki, Y.Shinra and H.Sakuyama: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1320.
- 12) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Texas, (1974), 213.

1) ステンレス鋼便覧, 第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞